



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Esta tesis doctoral contiene un índice que enlaza a cada uno de los capítulos de la misma.

Existen asimismo botones de retorno al índice al principio y final de cada uno de los capítulos.

[Ir directamente al índice](#)

Para una correcta visualización del texto es necesaria la versión de [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriores

Aquesta tesi doctoral conté un índex que enllaça a cadascun dels capítols. Existeixen així mateix botons de retorn a l'índex al principi i final de cadascun dels capítols .

[Anar directament a l'índex](#)

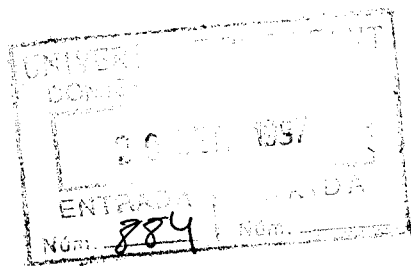
Per a una correcta visualització del text és necessària la versió d' [Adobe Acrobat Reader 7.0](#) o posteriors.



UNIVERSIDAD DE ALICANTE
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INORGÁNICA



UNIVERSIDAD DE ALICANTE
ADmisIÓN Y ABRESIVOS
QUÍMICA INORGÁNICA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**ADHESIVOS TERMOFUSIBLES EN BASE EVA:
MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES EN
FUNCIÓN DE LA COMPOSICIÓN**

TESIS DOCTORAL

M^a Luisa Barrueso Martínez

ALICANTE, 1997





José Miguel Martín Martínez, Catedrático de Química Inorgánica y responsable del Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

HAGO CONSTAR:

Que M^a Luisa Barrueso Martínez ha realizado en la Universidad de Alicante, bajo mi dirección, el trabajo titulado "**Adhesivos termofusibles en base EVA: Modificación de las propiedades en función de la composición**" para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Alicante, 25 de Septiembre de 1997.

Fdo. *José Miguel Martín Martínez*
Catedrático de Química Inorgánica
Universidad de Alicante.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Al Prof.^r José Miguel Martín Martínez por su dirección y consejos en el presente trabajo.

Al IMPIVA (Instituto de la mediana y pequeña industria Valenciana) por la concesión de un proyecto del Plan Tecnológico de la Comunidad Valenciana (Apartado de investigación precompetitiva) que ha permitido financiar este trabajo.

A COMPOSAN ADHESIVOS S.A. por financiar parte del proyecto, y al Sr. Luis Alcober Reynier por su colaboración en el desarrollo del proyecto.

A COMPOSAN ADHESIVOS S.A., REPSOL S.A., HERCULES B.V., ARIZONA CHEMICAL A.B., RICARDO MOLINA S.A y ELF ATOCHEM por el suministro de parte de las materias primas utilizadas en este trabajo.

Al grupo de Investigación Adhesion Assambage (Universidad de Burdeos I, Francia) por realizar las medidas de pesos moleculares.

A INESCOP (instituto del calzado) por su colaboración en el desarrollo del trabajo.

A mis compañeros del Laboratorio de Adhesión y Adhesivos de la Universidad de Alicante, de INESCOP y del departamento de Química Inorgánica por su paciencia y en concreto a Rosa Torregrosa por su ayuda en los *asuntos* informáticos.

A mis padres y tíos por aconsejarme y *simplemente* estar ahí en todo momento apoyando mis ilusiones y respetando mis decisiones.

A mis amigos por animarme a continuar y finalizar este trabajo, en especial Elisa, Chari, Pili, Ana, Conchi, Javi, Fina, Poli, Paqui, Isa, M^a Rosa, Estela.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

INDICE



I.- INTRODUCCIÓN.....	1
I.1- ANTECEDENTES.....	3
I.2- COMPOSICIÓN DE LOS ADHESIVOS TERMOFUSIBLES.....	6
I.2.1. POLÍMEROS.....	8
I.2.1.1. <u>Poliolefinas.....</u>	8
I.2.1.2. <u>Poliamidas.....</u>	8
I.2.1.3. <u>Cauchos termoplásticos.....</u>	9
I.2.1.4. <u>Poliésteres termoplásticos.....</u>	9
I.2.1.5. <u>Copolímeros de etileno.....</u>	9
I.2.1.6. <u>Poliuretanos reactivos.....</u>	15
I.2.2. RESINAS TACKIFICANTES.....	15
I.2.2.1. <u>Resinas de colofonia.....</u>	16
I.2.2.2. <u>Resinas fenólicas.....</u>	22
I.2.2.3. <u>Resinas de cumarona indeno.....</u>	23
I.2.2.4. <u>Resinas de hidrocarburo.....</u>	23
I.2.3. CERAS.....	27
I.2.4. ANTIOXIDANTES.....	28
I.2.5. CARGAS MINERALES.....	32
I.2.5.1. <u>Carbonato de calcio.....</u>	33
I.2.5.2. <u>Sílice.....</u>	35
I.3- PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS DE LOS ADHESIVOS TERMOFUSIBLES.....	38
I.3.1. CARACTERÍSTICAS DEL PROCESADO.....	39



I.3.2. TEMPERATURA DE REBLANDECIMIENTO.....	40
I.3.3. VISCOSIDAD EN FUNDIDO.....	40
I.3.4. TACK ("PEGAJOSIDAD").....	40
I.3.5. PROPIEDADES REOLÓGICAS.....	44
I.4- OBJETIVOS DEL TRABAJO.....	60
I.5- BIBLIOGRAFÍA.....	61
II.- MATERIALES Y MÉTODOS.....	67
II.1- MATERIALES.....	69
II.1.1. RESINAS TACKIFICANTES.....	69
II.1.1.1. <u>Punto de reblandecimiento</u>	69
II.1.1.2. <u>Pesos moleculares</u>	70
II.1.1.3. <u>Puntos de nube</u>	72
II.1.1.4. <u>Color</u>	73
II.1.2. COPOLÍMEROS DE ACETATO DE VINILO - ETILENO.....	75
II.1.3. CERAS.....	76
II.1.4. CARGAS INORGÁNICAS.....	76
II.1.4.1. <u>Carbonato cálcico</u>	77
II.1.4.2. <u>Silice pirógenica</u>	77
II.1.5. ANTIOXIDANTE.....	80
II.2- TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	82
II.2.1. PREPARACIÓN DE LOS ADHESIVOS TERMOFUSIBLES..	82
II.2.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	85



II.2.2.1. <u>Espectroscopía infrarroja con transformada de Furier</u>	85
II.2.2.2. <u>Medidas de ángulos de contacto</u>	86
II.2.2.3. <u>Viscosidad</u>	86
II.2.2.4. <u>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</u>	88
II.2.2.5. <u>Análisis reológico</u>	89
II.2.2.6. <u>Análisis térmico dinámico - mecánico (DMTA)</u>	90
II.2.2.7. <u>Dureza °Shore A</u>	90
II.2.2.8. <u>Ensayos de pelado en T</u>	90
II.2.2.9. <u>Medida del tack</u>	92
II.2.2.10. <u>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</u>	94
II.2.2.11. <u>Medida de pesos moleculares de resinas tackificantes</u>	94
II.3- BIBLIOGRAFÍA	95
III- CARACTERIZACIÓN DE LOS TACKIFICANTES. INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL TACKIFICANTE EN LAS PROPIEDADES DE LOS ADHESIVOS TERMOFUSIBLES	97
III.1- CARACTERIZACIÓN DE LAS RESINAS TACKIFICANTES	99
III.2- INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL TACKIFICANTE EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES EN BASE EVA	120
III.2.1. ESPECTROSCOPÍA IR	120
III.2.2. PROPIEDADES REOLÓGICAS	127
III.2.3. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	146
III.2.4. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	149
III.2.5. FOTOGRAFÍAS DE LOS ADHESIVOS	151



III.2.6. DUREZA.....	153
III.2.7. ÁNGULOS DE CONTACTO.....	154
III.2.8. TACK.....	155
III.2.9 ENSAYOS DE PELADO. MEDIDA DE LA ADHESIÓN.....	159
III.3- CONCLUSIONES.....	163
III.4- BIBLIOGRAFÍA.....	165
IV.-INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE TACKIFICANTE EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES...	167
IV.1- INTRODUCCIÓN.....	169
IV.2- INFLUENCIA DE LA PROPORCIÓN DE TACKIFICANTE EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES EN BASE EVA.....	169
IV.2.1. ESPECTROS IR.....	169
IV.2.2. VISCOSIDAD BROOKFIELD.....	173
IV.2.3. PROPIEDADES REOLÓGICAS.....	175
IV.2.4. DSC.....	187
IV.2.5. DUREZA.....	192
IV.2.6. ANGULOS DE CONTACTO.....	195
IV.2.7. TACK.....	197
IV.2.8. FUERZAS DE PELADO.....	200
IV.3- CONCLUSIONES.....	202
IV.4- BIBLIOGRAFÍA.....	204
V.- INFLUENCIA DEL TIPO DE EVA EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES.....	207
	209



V.1- INTRODUCCIÓN.....	209
V.2- CARACTERÍSTICAS DE LOS COPOLÍMEROS EVA.....	209
V.3- INFLUENCIA DE LA PROPORCIÓN DE ACETATO DE VINILO DE LOS COPOLÍMEROS EVA EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES.....	228
V.4- INFLUENCIA DEL ÍNDICE DE FLUIDEZ DE LOS COPOLÍMEROS EVA EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES.....	254
V.5- CONCLUSIONES.....	277
V.6- BIBLIOGRAFÍA.....	279
VI.-INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE UNA CERA PARAFÍNICA EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES.....	281
VI.1- INTRODUCCIÓN.....	283
VI.2- CARACTERIZACIÓN DE LOS ADHESIVOS.....	283
VI.3- CONCLUSIONES.....	314
VI.4- BIBLIOGRAFÍA.....	315
VII.- INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE CARGAS EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES.....	317
VII.1- INTRODUCCIÓN.....	319
VII.2- CARACTERIZACIÓN DE LOS ADHESIVOS.....	319
VII.3- CONCLUSIONES.....	351
VII.4- BIBLIOGRAFÍA.....	353
LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS.....	355
	357



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I.- INTRODUCCIÓN



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



I.1- ANTECEDENTES

En primer lugar se situará a los adhesivos termofusibles o "hotmelts" dentro de las familias de adhesivos. Los adhesivos termofusibles pertenecen al grupo de adhesivos sólidos y producen uniones mediante un proceso de fusión - solidificación. Son, en general, adhesivos termoplásticos.

Los adhesivos termofusibles han experimentado durante los últimos diez años una notable expansión [1], no solamente en volumen, sino también en medios de fabricación, aplicaciones y ventajas técnicas. En este estudio se han considerado exclusivamente los adhesivos termofusibles en base EVA (copolímero de etileno y acetato de vinilo).

A pesar del crecimiento en el uso industrial de estos adhesivos, no se han encontrado en las revisiones bibliográficas científicas y técnicas realizadas por nuestro grupo de investigación muchas referencias que traten con profundidad y rigor científico las distintas variables que influyen en las propiedades y comportamiento de los adhesivos termofusibles en base EVA.

Cabe destacar los estudios realizados por Marin, Vandermaesen y Komornicki [2 - 5] sobre las propiedades viscoelásticas de los adhesivos termofusibles en base EVA. En uno de estos estudios se ha estudiado la influencia del contenido en resina tackificante (que produce *tack* o pegajosidad) en las propiedades viscoelásticas de adhesivos termofusibles [2]. En otro estudio partiendo de una composición base constituida por EVA y una resina tackificante se ha variado el contenido en cera, estudiando las variaciones en las propiedades de los adhesivos [3]. Finalmente se ha desarrollado un modelo teórico para predecir el comportamiento termomecánico de estos adhesivos [4 5].

También se han realizado estudios sobre las propiedades de adhesión de los adhesivos termofusibles con otros polímeros base. Entre estos trabajos se encuentran los de C. Galán y C.A Sierra [6], en el que se estudia la influencia del contenido en estireno en copolímeros en bloque de estireno - butadieno (SBS) en sus propiedades adhesivas. F. Annighöfer [7] ha realizado estudios sobre adhesivos termofusibles en base poliamida y poliéster. R. Miller [8] realizó un estudio sobre adhesivos termofusibles en base poliolefina.

En muchos aspectos las formulaciones de los adhesivos termofusibles son parecidas a las de los adhesivos sensibles a la presión (por ejemplo, cintas adhesivas y de embalaje, "post - it", etc).

Respecto a los adhesivos sensibles a la presión (PSA), existe una bibliografía mucho más amplia que sobre los adhesivos termofusibles. Entre los distintos trabajos cabe citar los realizados por Hyun-Joong Kim y H. Mizumachi [9 - 13] en los que se considera la miscibilidad entre los componentes de un PSA acrílico (copolímero acrílico y resina tackificante), y la influencia de dicha miscibilidad en la adhesión (especialmente en las fuerzas de pelado) y en el "tack" (o pegajosidad).

Otros estudios sobre las propiedades viscoelásticas de los PSA fueron realizados por E.P Chang [14]. Los mecanismos de adhesión de los PSA han sido ampliamente estudiados por Brockmann y Hünther [15].

Finalmente comparando este tipo de adhesivo con los adhesivos convencionales en disolución y en base solvente, se pueden señalar distintas ventajas y limitaciones.

Las principales ventajas que presentan los adhesivos termofusibles frente a los adhesivos en disolución son [16]:

- La unión adhesiva se forma rápidamente.
- Son limpios y sencillos de manipular.
- Son adhesivos ecológicos. No contienen disolventes.
- Sirven para unir muchos tipos de materiales.
- La maquinaria necesaria para su aplicación es sencilla y de fácil mantenimiento.

En contrapartida, presentan varias limitaciones [17]:

- Algunos adhesivos termofusibles se degradan a la temperatura de aplicación cuando transcurre el tiempo.
- Pueden cristalizar a bajas temperaturas.
- Pueden ser sensibles a algunos disolventes.
- La unión adhesiva puede perder propiedades a elevadas temperaturas.

En la Figura I.1 se incluye la producción en kTm de adhesivos termofusibles distribuida por diferentes sectores desde 1989. Como se observa, se ha producido un



crecimiento continuo de producción en estos adhesivos, desde 1989, siendo el sector del embalaje el sector que más consume este tipo de adhesivo.

El campo de aplicación de los adhesivos termofusibles es muy extenso. A continuación se indican algunas de las áreas de aplicación donde se usan más frecuentemente, y dentro de ellas los principales productos en los que se emplean [1, 18].

Empaquetado:

- Sellado de cajas.
- Unión de cartón.
- Etiquetas y cintas.
- Sacas y bolsas.

Textiles:

- Etiquetas.
- Refuerzo de alfombras.
- Pegado de moquetas.
- Delantales.
- Hilván.

Encuadernación:

- Libros.
- Periódicos.
- Revistas.
- Calendarios.

Madera:

- Montaje de componentes ligeros.
- Decoración de tablonos.
- Encolado de aristas.

Automóvil:

- Paneles de las puertas.
- Pequeños componentes .
(accesorios decorativos).
- Instalación de moqueta.
- Controles electrónicos.

Construcción:

- Ventanas aislantes.
- Paneles aislantes (insonorización).

Otras aplicaciones:

- Toallas sanitarias.
- Pañales.
- Compresas.
- Utensilios de cocina.

Calzado:

- Contrafuertes.
- Punteras.

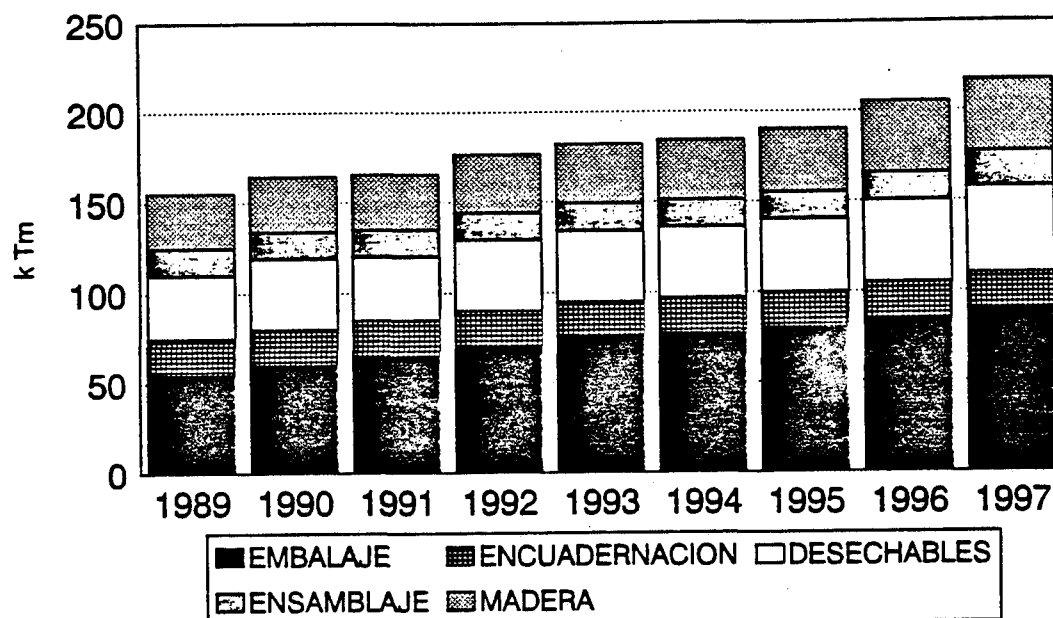


Figura I.1. Producción de adhesivos termofusibles por sectores industriales en los últimos años [1].

I.2- COMPOSICIÓN DE LOS ADHESIVOS TERMOFUSIBLES

Los adhesivos termofusibles son materiales termoplásticos que contienen 100% sólidos a temperatura ambiente. No contienen agua ni disolventes. Calentados por encima de su punto de fusión se convierten en líquidos, pudiéndose aplicar entonces sobre diferentes sustratos. Al enfriarse, solidifican, dando lugar a uniones de alta cohesión, resistentes a la separación y con buena elasticidad. En este proceso no ocurren cambios en la estructura química [19].

Los adhesivos termofusibles están compuestos fundamentalmente por tres componentes; polímeros, resinas o tackificantes y ceras (Figura I.2). Esta composición básica se puede modificar adicionando otros compuestos tales como cargas, plastificantes, etc. Además siempre se adiciona un antioxidante para mantener las propiedades del adhesivo termofusible durante un tiempo prolongado.

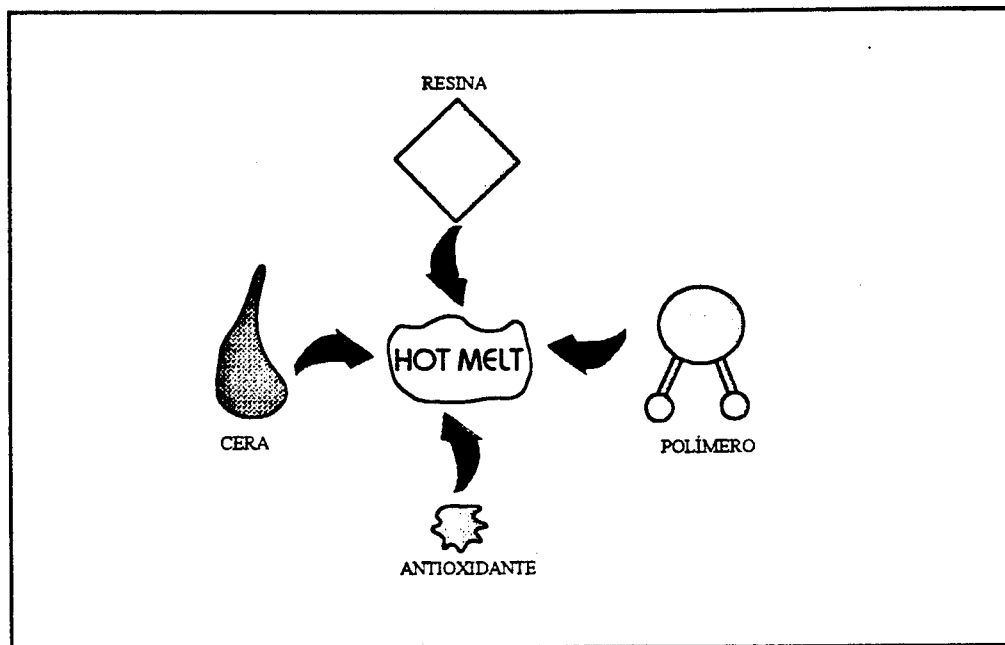


Figura I.2. Composición básica de un adhesivo termofusible o "Hotmelt".

Cada uno de los componentes básicos desempeña un papel fundamental en la estructura y propiedades de los adhesivos termofusibles [20].

- Los polímeros constituyen la espina dorsal del adhesivo, proporcionándole cohesión y flexibilidad.
- Las resinas mejoran la humectación (mojabilidad) de la superficie del sustrato que se quiere unir, así como la adhesión al mismo.
- Las ceras son el diluyente esencial del adhesivo, disminuyendo su viscosidad y facilitando su aplicación.

A continuación se analiza con más detalle cada uno de estos componentes.

I.2.1. POLIMEROS

Es el componente fundamental del adhesivo, ya que le confiere cohesión, parte de las propiedades de adhesión, tenacidad y flexibilidad.

Existen varios tipos de adhesivos termofusibles diferenciados por el tipo de polímero que contienen. En la Tabla I.1. se incluyen algunos de los polímeros más comúnmente utilizados. Los polímeros más empleados son los siguientes:

I.2.1.1. Poliolefinas

Los polímeros más empleados son: APAO (polialfaolefina amorfa); APP (polipropileno atáctico) y LDPE (polietileno de baja densidad) [8].

El polietileno de bajo peso molecular es más cristalino que los copolímeros de EVA con alto contenido en acetato de vinilo. Se emplea en la industria del embalaje y también para modificar las formulaciones basadas en EVA. El polipropileno atáctico (con diferentes pesos moleculares) se emplea tanto como polímero base como para modificar a los adhesivos termofusibles en base EVA.

I.2.1.2 Poliámidas

Las llamadas poliámidas flexibles se emplean en adhesivos termofusibles debido a sus buenas propiedades de cohesión, alta polaridad y buena adhesión. Aunque algunos adhesivos termofusibles de poliámidas presentan buena estabilidad térmica, se pueden degradar rápidamente a temperaturas de aplicación elevadas, las cuales suelen ser necesarias para conseguir un mojado superficial satisfactorio [7, 21].

La estructura química de las poliámidas difiere de la de los poliésteres en sus grupos funcionales (tipo amida (-RCO-NH₂) ó ester (R-COOR)). Como consecuencia de esta diferencia química los puntos de fusión de las poliámidas son mucho más altos debido a la presencia de enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares.



I.2.1.3. Cauchos termoplásticos

En los últimos años el uso de estos polímeros ha adquirido importancia sobre todo en la formulación de adhesivos sensibles a la presión [6, 22, 23].

Su empleo en adhesivos termofusibles se posibilita gracias a su estructura molecular en bloque, constituida por bloques poliestirénicos terminales uniendo un bloque central elastomérico. Estos bloques existen como fases separadas. Los bloques terminales de poliestireno forman, a temperatura ambiente, agregados discretos que se conocen con el nombre de dominios. Estos dominios proporcionan una estructura de red que imparte al adhesivo una alta fuerza cohesiva, y a temperaturas por encima de la T_g del poliestireno, se disocian permitiendo el flujo. Dependiendo de las características del bloque central elastomérico se distinguen diversos tipos de polímeros:

- Con bloque central de isopreno (SIS).
- Con bloque central de butadieno (SBS).
- Con bloque central de etileno-butileno (SEBS) o etileno-propileno (SEPS).

I.2.1.4. Poliésteres termoplásticos

Los poliésteres lineales saturados se emplean para la unión de materiales metálicos y plásticos, así como en la industria del calzado. Presentan viscosidades elevadas, por lo que estos polímeros se aplican a temperaturas superiores a 200 °C. Su precio es relativamente elevado, pero se utilizan debido a que presentan una buena resistencia a aceites, grasas, ácidos, agua y luz ultravioleta [7].

I.2.1.5. Copolímeros de etileno

Existe una extensa gama de estos copolímeros con diferente peso molecular, diferentes proporciones de monómeros, y diferentes grados de cohesión y viscosidad [24].

Algunos de los copolímeros más utilizados son los siguientes:

- EVA (Etilenvinilacetato o etileno acetato de vinilo)
- EBA (Etilenbutilacetato o etileno acetato de butilo)
- EMA (Etilenmetilacetato o etileno acetato de metilo)
- EEA (Etilenetilacetato o etileno acetato de etilo)

Copolimeros de etilen vinilacetato	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}}{\text{CH}} \right]_n \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_m$
Poliétileno	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$
Polipropileno (atáctico)	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} \right]_n$
Copolimeros de Estireno-Isopreno-Estireno	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}}{\text{CH}} \right]_n \left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} \right]_m \left[\text{CH} - \text{CH}_2 \right]_l \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}}$
Copolimeros de Estireno-Butadieno-Estireno	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}}{\text{CH}} \right]_n \left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_m \left[\text{CH} - \text{CH}_2 \right]_l \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}}$
Copolimeros de Etileno Acrílico	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{O}=\text{C}-\text{CXH}-\text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} \right]_n \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_m \quad \text{X} = \text{H or CH}_3$
Copolimeros de Acetato de polivinilo	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{R}_1-\text{C}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}}{\text{CH}} \right]_n \left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{O}-\text{C}-\text{R}_2 \\ \\ \text{O} \end{array}}{\text{CH}} \right]_m$
Cauchos Butílicos	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$
Poliuretanos	$\left[\text{R}_1 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{NH} - \text{R}_2 - \text{NH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} \right]_n$
Poliámidas	$\left[\text{NH} - \text{R}_1 - \text{NH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{R}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \right]_n$
Poliésteres	$\left[\text{O} - \text{R}_1 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{R}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \right]_n$
Poliésteramidas	$\left[\text{O} - \text{R}_1 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{R}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{NH} - \text{R}_3 - \text{NH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{R}_4 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \right]_n$

Tabla I.1. Tipos de polímeros utilizados con más frecuencia en adhesivos termofusibles.

Entre todos ellos los copolímeros en base EVA son los más empleados [25]. Este copolímero se obtiene mediante polimerización en emulsión. Esta reacción se produce siguiendo un mecanismo de adición de radicales libres para polimerizar el monómero en presencia de agua y estabilizantes.

El acetato de vinilo se caracteriza químicamente por poseer un doble enlace activo. Mientras que es un material bastante estable en condiciones habituales, sin embargo es reactivo en presencia de radicales libres. Esta adición simple produce otro radical libre, y la adición de una serie de los distintos monómeros produce el polímero (Figura I.3).

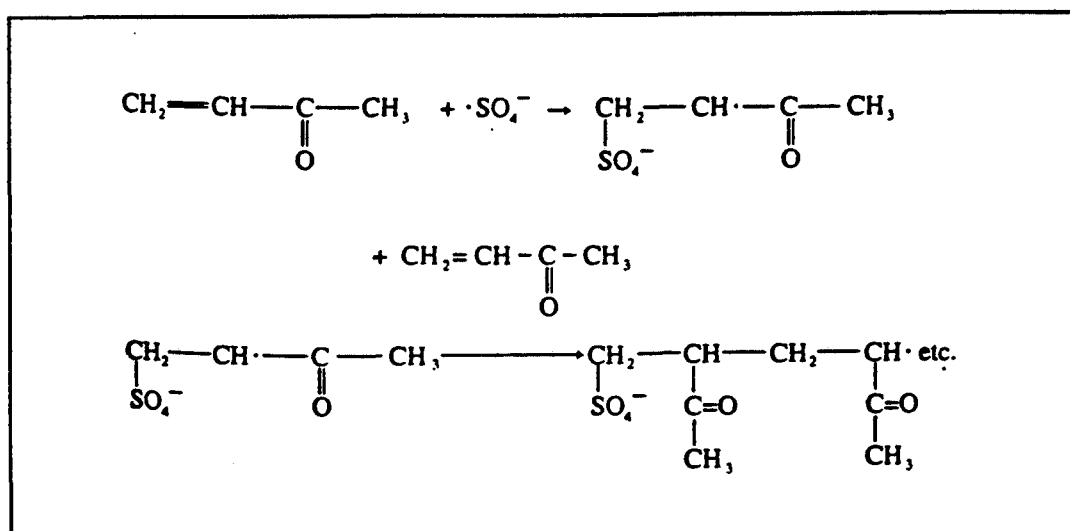


Figura I.3. Mecanismo de polimerización del acetato de vinilo.

La reacción tiene lugar en el seno del polímero o en las superficie de las partículas del polímero, más que en la solución. El peso molecular de los copolímeros EVA es elevado. El crecimiento de la cadena cesa cuando dos radicales libres coinciden, o bien, cuando se produce la reacción de transferencia con una molécula pequeña volátil.

El peso molecular del copolímero EVA se puede incrementar por adición de pequeñas cantidades de monómero con más de un doble enlace. De igual manera, se puede disminuir el peso molecular adicionando sustancias que contengan hidrógenos activos, como puede ser 1-dodecano-tiol.

La reacción de polimerización de acetato de vinilo y etileno es exotérmica, siendo la eliminación del calor producido uno de los principales problemas de la reacción. La presión del gas en la reacción determina la solubilidad en la fase líquida y en las partículas de polímero. La concentración de etileno en el punto de polimerización determina el contenido de etileno en el polímero final. La utilización de presiones elevadas en este sistema elimina el reflujo de acetato de vinilo, pero de esta manera se dificulta la eliminación de calor.

En la bibliografía se describen dos métodos diferentes para la producción de copolímeros de EVA (Etileno acetato de vinilo) a nivel industrial [26].

Proceso en serie (Batch Process):

Este proceso se realiza en un reactor al que se adiciona el estabilizante (alcohol de polivinilo) y una pequeña proporción del monómero. Comienza la agitación y al alcanzar la temperatura de 65°C se adiciona el generador de radicales libres (generalmente persulfato amónico), con lo que comienza la polimerización. Este agente estabiliza el número de partículas y su tamaño medio en la emulsión del polímero. Para conseguir la concentración deseada de polímero se adiciona acetato de vinilo con un iniciador adicional.

Loop Process:

En este caso una pequeña proporción de la mezcla de reacción se recircula, mientras que se adicionan monómero y alcohol de polivinilo en las proporciones correctas.

Una de las diferencias más significativas entre los dos procesos es el tiempo de residencia. En el primer proceso el alcohol de polivinilo está presente desde el principio de la reacción siendo el tiempo de residencia del orden de horas, mientras que en el segundo proceso el tiempo de residencia de los reactivos es del orden de 2-10 minutos. Otra diferencia importante reside en el tamaño y coste del equipo, siendo el Batch process mucho más caro.

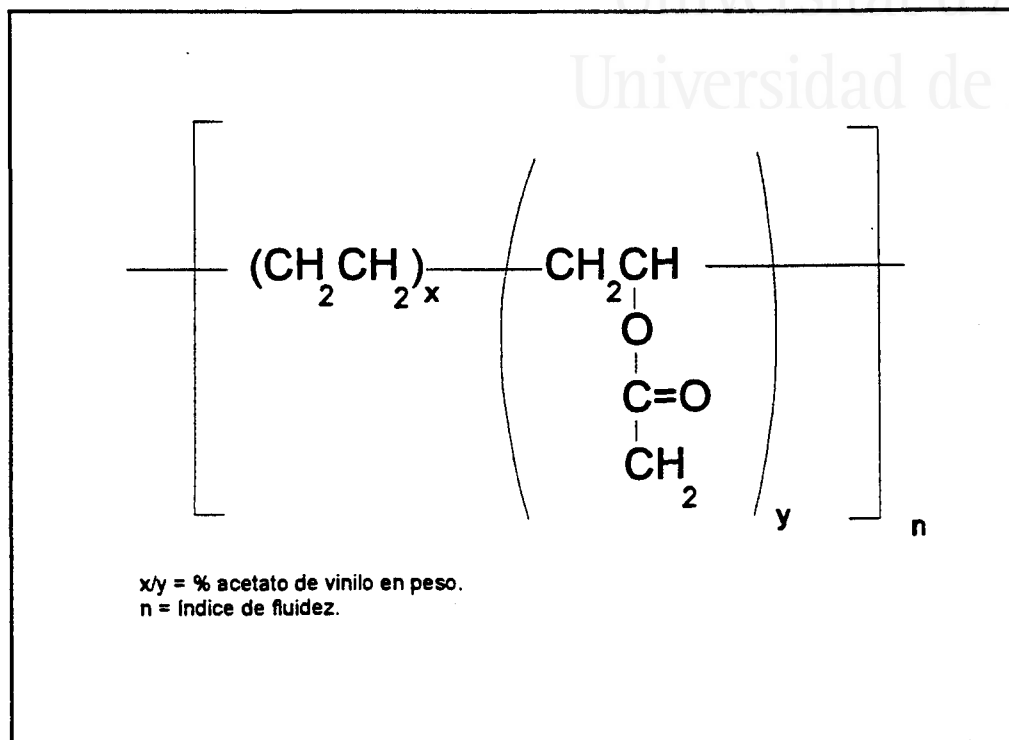


Figura I.4. Estructura básica del copolímero EVA

La naturaleza polar del grupo éster del acetato de vinilo proporciona al EVA un balance polar / no polar mejor que en los homopolímeros. Los copolímeros presentan mejor adhesión a una diversidad más amplia de superficies. También el copolímero EVA presenta una mejor compatibilidad con resinas tackificantes de polaridad intermedia.

El EVA es un copolímero constituido por regiones amorfas y cristalinas (Figura I.4). Esta estructura básica determina las propiedades de los adhesivos en base EVA. Las unidades de acetato de vinilo se encuentran distribuidas al azar a lo largo de la cadena del polímero, constituyendo la región amorfa; son blandas y contribuyen a las propiedades de tack y flexibilidad a bajas temperaturas. Los segmentos de polietileno constituyen la fase cristalina; estas estructuras son rígidas y contribuyen a mejorar la resistencia a la temperatura (Figura I.5).

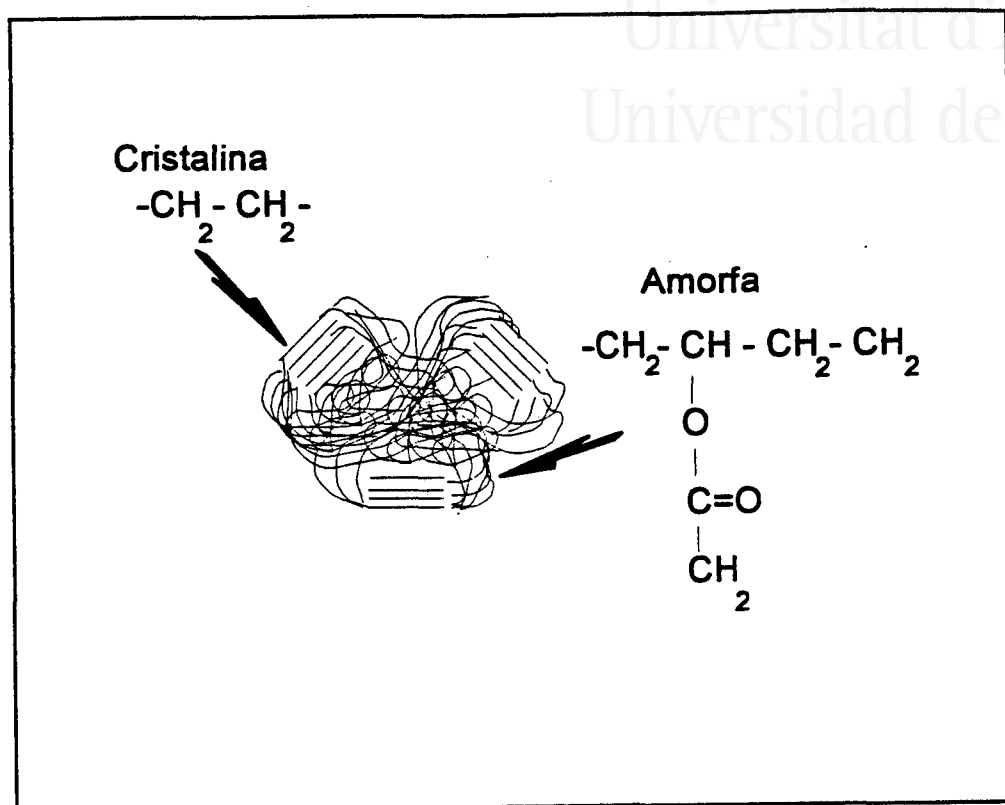


Figura I.5. Morfología del copolímero EVA

Para caracterizar un copolímero de EVA se utilizan básicamente dos parámetros: el porcentaje de acetato de vinilo (%VA) y el índice de fluidez (MFI) [27].

Variando el contenido en acetato de vinilo se modifica la cristalinidad de los copolímeros de EVA. Los copolímeros más empleados presentan una cantidad de acetato de vinilo que varía entre 10 y 40 % en peso. Al aumentar el contenido en acetato de vinilo, disminuye la cristalinidad del copolímero, lo que conlleva una disminución del punto de reblandecimiento del copolímero, y al mismo tiempo produce un incremento de su flexibilidad.

Los copolímeros de EVA más empleados para la preparación de adhesivos termofusibles presentan un contenido en acetato de vinilo (VA) que varía entre 18 y 28 % en peso. El más empleado es el del 28 % VA.



La segunda propiedad importante que caracteriza un copolímero de EVA es el índice de fluidez, parámetro que se encuentra relacionado con el peso molecular. El índice de fluidez se determina mediante la pesada de la cantidad de polímero fundido que cae por un husillo de dimensiones dadas durante un cierto tiempo. Por tanto, un índice de fluidez bajo indica altos pesos moleculares y altas viscosidades del copolímero. Cuando el copolímero EVA presenta un bajo índice de fluidez, se presentan altas fuerzas cohesivas y adecuada elasticidad, pero al mismo tiempo estos copolímeros son más difíciles de procesar.

Los copolímeros EVA con alto índice de fluidez son más flexibles a temperatura ambiente y presentan mejores características a bajas temperaturas.

I.1.2.6. Poliuretanos reactivos

Estos poliuretanos se preparan por condensación de diisocianatos y poliésteres que poseen grupos OH terminales reactivos [28 - 30].

Los adhesivos termofusibles de poliuretano reactivo presentan un comportamiento diferente al resto de los adhesivos termofusibles, debido a que tras el enfriamiento y la formación de la unión adhesiva se produce un proceso de curado que aumenta la fuerza cohesiva del polímero al transcurrir el tiempo, mientras que en un adhesivo termofusible tradicional las propiedades adhesivas permanecen constantes desde la realización de la unión adhesiva.

Este tipo de adhesivo combina las características de los adhesivos de poliuretano y de los adhesivos termofusibles, es decir combina el proceso de fusión - enfriamiento del macroglicol con la propiedad del isocianato de reaccionar con los macroglicoles para producir uretanos, mientras que en presencia de humedad o de agua se forman ureas.

I.2.2. RESINAS TACKIFICANTES

Otro de los componentes fundamentales de un adhesivo termofusible son las resinas [31], generalmente resinas tackificantes.

Para caracterizar una resina tackificante conviene considerar las siguientes propiedades:



- Grado de compatibilidad con el polímero base.
- Peso molecular y distribución de pesos moleculares.
- Punto de reblandecimiento.
- Grado de polaridad.
- Color.
- Estabilidad térmica.

Las resinas takificantes se incluyen en la formulación de los adhesivos termofusibles para proporcionar algunas de las siguientes prestaciones:

- Aumentar la adhesión del polímero a diversos sustratos.
- Mejorar el mojado de las superficies a ser unidas.
- Reducir la viscosidad del adhesivo.
- Aumentar el "hot tack".
- Aumentar el tiempo abierto.
- Aumentar el "set time".
- Mejorar la flexibilidad a bajas temperaturas.
- Reducir el "yield point".
- Modificar el color.

Las resinas tackificantes que se pueden incorporar a adhesivos termofusibles se pueden clasificar fundamentalmente en cuatro grupos: resinas fenólicas, resinas de hidrocarburo, resinas de cumarona-indeno y resinas derivadas de colofonia. Se analizarán a continuación cada uno de los diversos grupos.

1.2.2.1. Resinas de colofonia.

La colofonia es una resina que se obtiene de la trementina o de la madera de tocones de los pinos y contiene principalmente una fracción ácida con pequeñas cantidades de compuestos no ácidos [9, 32 - 34].

Su color varía del amarillo pálido al rojo más o menos oscuro, según la fuente de la colofonia y el método de recogerla y tratarla. Es translúcida, frágil a temperaturas ordinarias y tiene ligero olor. Es insoluble en agua, pero se disuelve bien en la mayoría



de las grasas y disolventes orgánicos, entre ellos alcoholes, éter, benceno y disulfuro de carbono.

La colofonia se usa a veces tal y como se extrae de los árboles, y se le denomina como colofonia sin modificar.

Se conocen tres procedimientos para obtener las resinas de colofonia:

Colofonia de goma (trementina): Su recogida es sencilla. Simplemente se realizan cortes superficiales en forma de V en los troncos de los árboles por los que emana la resina.

Colofonia de madera: Se obtiene a partir de las copas de los pinos trituradas mecánicamente y extraídas con disolventes. Un análisis aproximado de la composición del tocón de madera es: 19% colofonia, 4% esencia de trementina, 4% resina insoluble en gasolina, 23% agua, y 50% celulosa y lignina.

La operación de extracción de la colofonia de madera consta de varios pasos: 1) arrastre de los aceites con vapor; 2) eliminación de la humedad en exceso; 3) extracción de la resina con disolvente; 4) arrastre con vapor del disolvente residual en las astillas.

Este tipo de colofonia tiene color rojo oscuro. Actualmente se han desarrollado dos métodos para eliminar los componentes que dan este color. Estos métodos consisten en utilizar un adsorbente, como la tierra de batán, o bien emplear disolventes como el furfural. El segundo método es una extracción líquido-líquido en la que se usa un hidrocarburo alifático como disolvente de la colofonia clara refinada y el furfural como disolvente de los componentes de color fuerte. Esta operación permite obtener una gama de grados coloreados de colofonia clara, al variar la relación entre los dos disolventes.

Colofonia de tallo: Se obtiene a partir del aceite de resina (*tall oil*) un producto usado en la industria papelera. Las virutas de madera se cuecen en un medio alcalino aplicando presión y temperatura. La pulpa obtenida se filtra y lava, y la porción líquida, una vez concentrada, se acidifica para dar el aceite de resina crudo.

La fracción no resinosa está compuesta por: 1) hidrocarburos terpénicos monocíclicos (dipenteno, terpineno, terpinoleno y cimeno) y bicíclicos (α - pineno); 2) terpenos oxigenados y aceite volátil de pino (mezcla de terpenol, terpina, borneol y alcohol fenúlico).

Estas colofonias están compuestas aproximadamente por 90% ácidos resínicos y 10% materia no ácida. La fracción neutra de la colofonia está constituida por ésteres de ácidos resínicos y grasos. La fracción ácida de las resinas de colofonia es una mezcla de ácidos orgánicos (ácidos monocarboxílicos de alquil-hidrofenantrenos), los cuales se pueden clasificar en dos grupos distintos: ácidos abiéticos y ácidos pimáricos (Figura I.6).

La diferencia entre ambos grupos se debe a la sustitución del carbono 7, ya que los ácidos abiéticos presentan un grupo isopropilo, mientras que los ácidos pimáricos presentan un grupo vinilo o metilo. Por otra parte los dobles enlaces de los ácidos abiéticos están conjugados lo que los hace susceptibles de isomerización por el calor y de oxidación por acción del oxígeno atmosférico.

La reacción de oxidación con oxígeno atmosférico se produce por un mecanismo de radical libre en cadena, y se forman peróxidos y grupos hidroxilos. En algunos casos, el grupo metileno activo en el carbono 6 es atacado por el oxígeno y forma un hidroperóxido que se descompone y genera un hidroxilo en esa posición; en otros casos, el sistema de dobles enlaces reacciona con el oxígeno formando un peróxido, el cual por ruptura del enlace O - O da un glicol. Por ello, cuando se expone al aire la colofonia durante algún tiempo la superficie externa se oxida y resulta un producto de color mucho más oscuro.

Por estos motivos, las resinas de colofonia han de someterse a modificaciones químicas que las hagan más estables.

Las reacciones más empleadas para estabilizar las resinas de colofonia son las siguientes (Figura I.7):

- *Hidrogenación.*
- *Esterificación.*
- *Polimerización.*
- *Desproporcionación.*

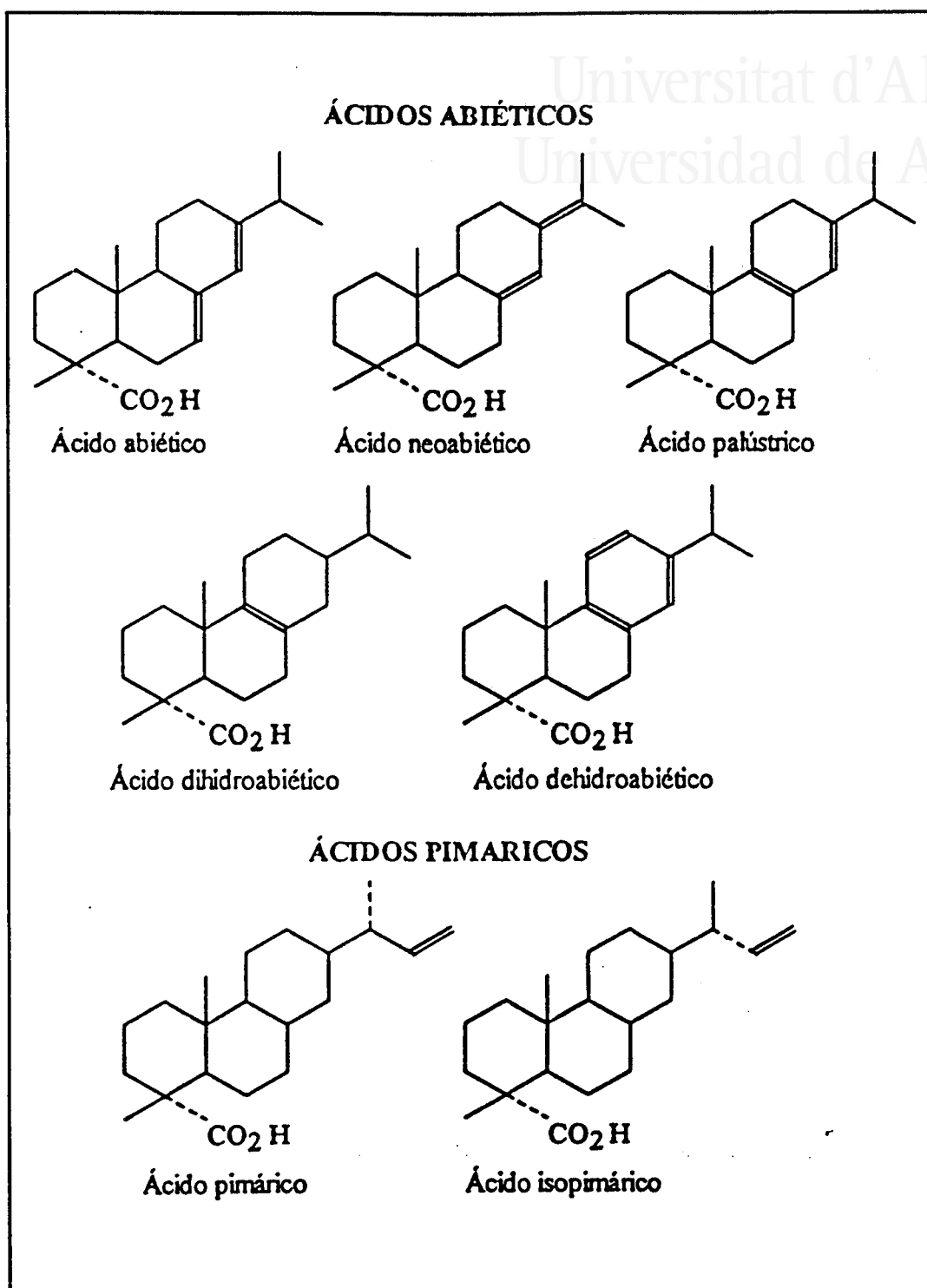


Figura I.6. Estructuras de algunos ácidos abiéticos y pimáricos en las colofonias.

Hidrogenación: La hidrogenación es uno de los métodos más empleados para reducir la susceptibilidad de la colofonia a ser oxidada por el aire. Puede tener lugar en varios grados, dependiendo del número de dobles enlaces involucrados en la reacción.

El primer doble enlace, activado por la conjugación, se hidrogena fácilmente, pero el segundo es resistente a la hidrogenación en las mismas condiciones. El doble enlace residual es así muy resistente a la oxidación al aire, por lo que se obtiene la estabilidad deseada aunque la hidrogenación no llegue a la etapa de formación de la especie dihidro.

Este tipo de hidrogenación se efectúa haciendo pasar colofonia fundida por un catalizador de níquel Raney a 125 atm y 230 °C durante 5 horas. En estas condiciones la mayoría de las colofonias refinadas se decoloran y dan un producto casi incoloro.

Esterificación: El grupo carboxílico de los ácidos abiéticos presenta un impedimento estérico que requiere temperaturas altas o condiciones enérgicas para conseguir la esterificación, pero al mismo tiempo es la causa de la gran estabilidad de los ésteres de colofonia frente a las reacciones de hidrólisis.

Para la esterificación se utilizan alcoholes polihídricos. Los alcoholes más empleados son el etilenglicol, el glicerol y el pentaeritritol.

La reacción de esterificación se realiza calentando la mezcla de colofonia y polioli a 250-300°C. También se emplean catalizadores de cinc y sus sales, para reducir el tiempo de reacción.

Polimerización: La colofonia polimerizada se obtiene por la acción de haluros alquilicos o metálicos de ácidos inorgánicos, a temperatura ambiente. El producto obtenido es un dímero heterogéneo de ácido diabiético.

Desproporciónación: Esta reacción consiste en eliminar dos átomos de hidrógeno de los ácidos de tipo abiético con dos dobles enlaces y reordenar el sistema de dobles enlaces formando un núcleo aromático, con la producción de ácido dehidroabiético. El hidrógeno extraído reacciona fácilmente con otros ácidos de tipo abiético que contienen dobles enlaces y se producen ácidos dihidroabiéticos y tetrahidroabiéticos estables.

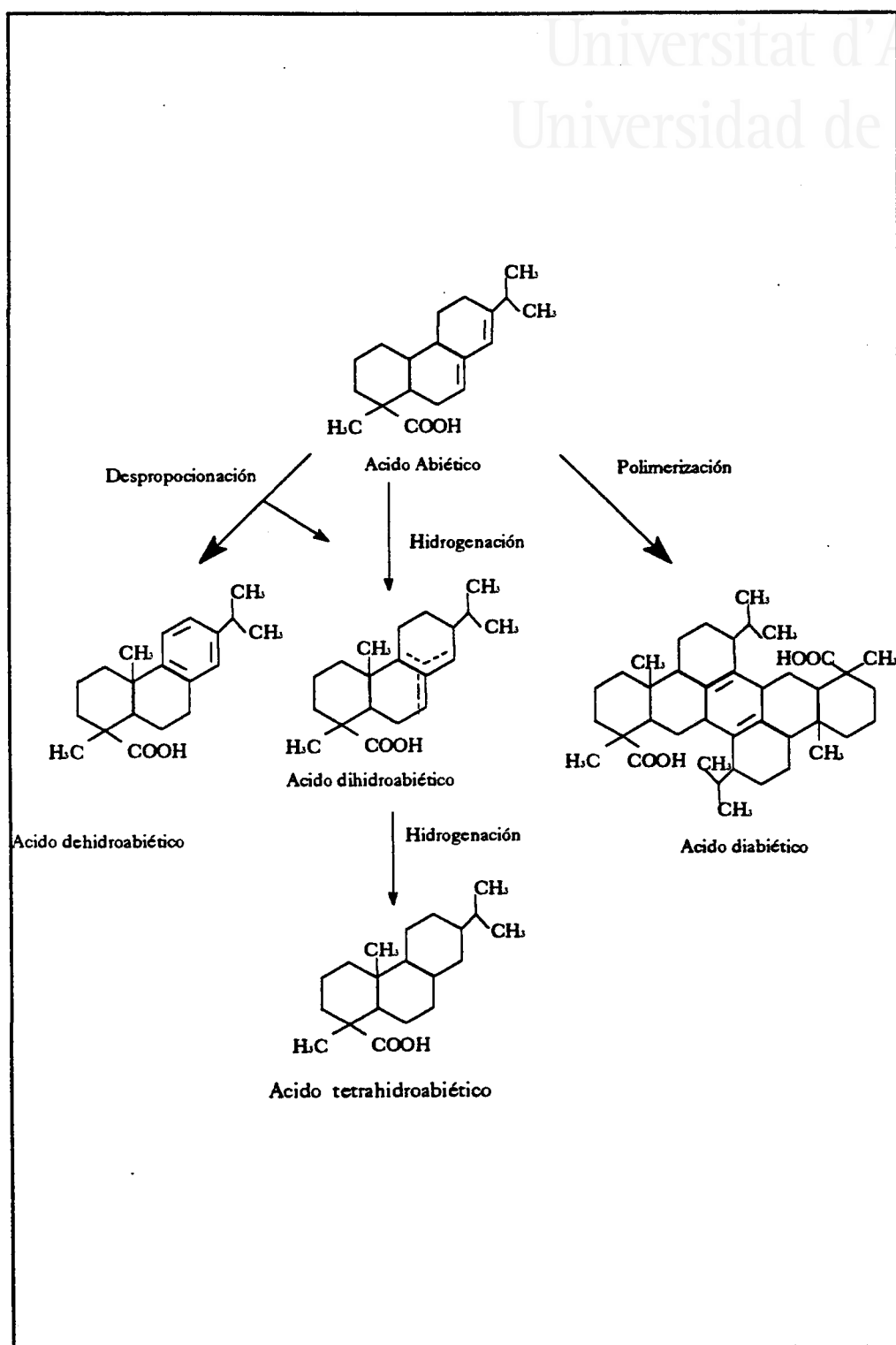


Figura I.7. Reacciones de modificación de las resinas de colofonia

La reacción se efectúa con ácidos inorgánicos y calentando a 270 °C. La velocidad de reacción aumenta si se emplean catalizadores (como yodo, azufre, ó selenio). Cuando la reacción se realiza a temperaturas más altas, por encima de 300 °C y con catalizador, se produce la deshidrogenación completa.

I.2.2.2. Resinas fenólicas

Este tipo de resinas se pueden subdividir en dos subgrupos: Resinas alquil fenólicas y resinas terpenofenólicas.

Resinas alquil fenólicas:

Las resinas alquil fenólicas termorreactivas son las más empleadas en la formulación de adhesivos de policloropreno. Se preparan mediante la reacción de un alquil fenol con un exceso de formaldehído (Figura I.8).

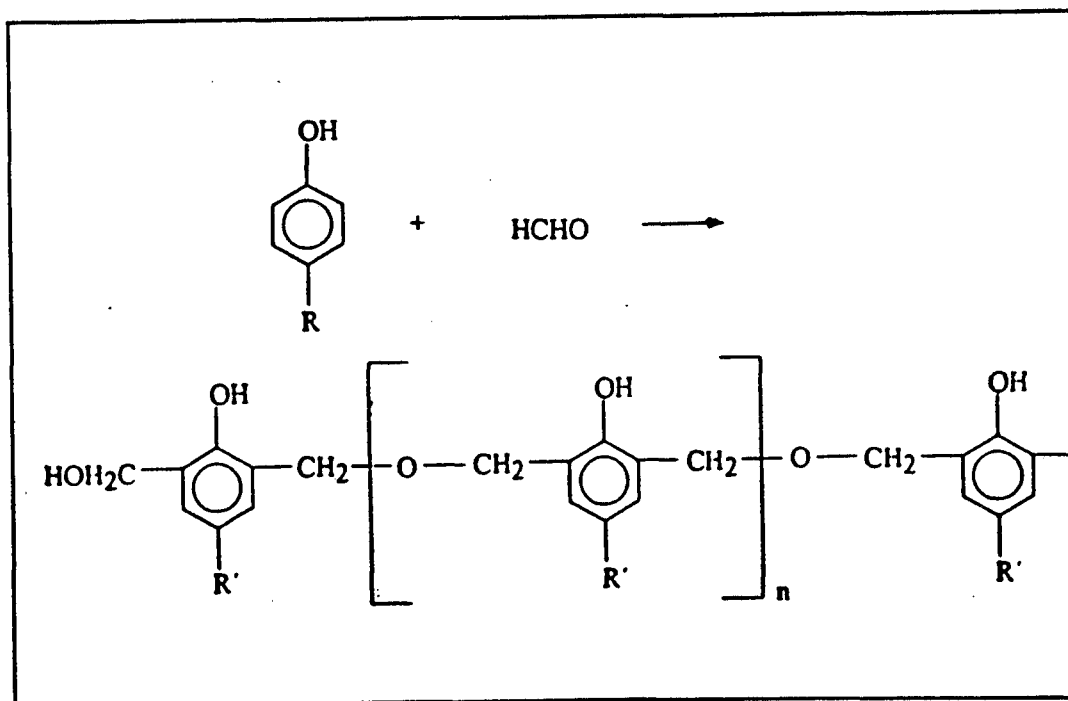


Figura I.8. Reacción de un alquil fenol con formaldehído para producir una resina alquil fenólica.



Resinas terpenofenólicas:

Son los productos de reacción de β -pineno y fenoles (Figura I.9). Las resinas terpenofenólicas se emplean principalmente en la formulación de adhesivos bicomponentes para la industria del calzado, por su facilidad de reacción con isocianatos.

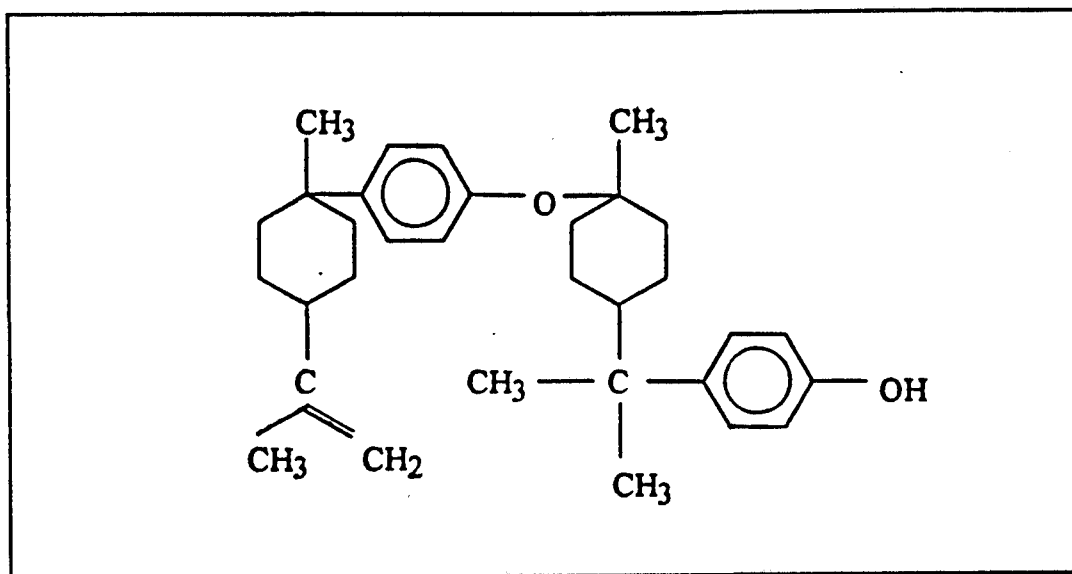


Figura I.9. Estructura básica de una resina terpenofenólica.

1.2.2.3. Resinas de cumarona indeno

Son polímeros termoplásticos, de peso molecular relativamente bajo, producidas por copolimerización catalítica de la cumarona, el indeno y sus metil derivados, estireno y dicitopentadieno (Figura I.10). Estos productos se encuentran en la fracción del alquitrán de hulla que destila por debajo de 200°C. Dependiendo de la forma en que se realice la polimerización, se obtiene una gama de resinas con diferente punto de reblandecimiento, lo cual permite su empleo en multitud de procesos industriales [35].

1.2.2.4. Resinas de hidrocarburos

Son polímeros derivados del petróleo, carbón y madera. Se clasifican como aromáticas C9, alifáticas C5 y diénicas (C5)₂.

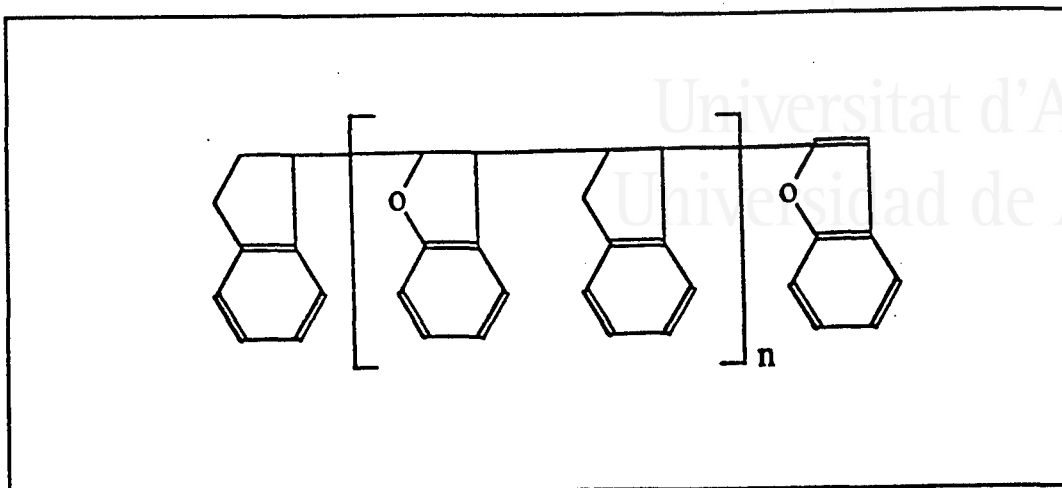


Figura I.10. Estructura básica de una resina de cumarona indeno.

Resinas de hidrocarburos aromáticas

Derivan de diversos monómeros, tales como indeno, estireno, metil indeno y metil estireno (Figura I.11). Los puntos de fusión de estas resinas oscilan entre 10°C y 150°C, y sus pesos moleculares varían con el punto de reblandecimiento, y oscilan entre 290 y 1150 daltons [36].

Estas resinas se utilizan como resinas tackificantes en adhesivos de contacto y en adhesivos para la construcción. También se emplean en la fabricación de tintas y en la formulación de muchos cauchos, donde actúan como plastificantes y tackificantes.

Resinas de hidrocarburos alifáticas

Proceden de las fracciones más ligeras del petróleo (C5) y los monómeros principales son *cis* y *trans*-piperileno, aunque pueden existir otros (Figura I.12).

Estas resinas tienen puntos de reblandecimiento entre 80 y 115°C, y los pesos moleculares de 1000 a 1500 daltons. Poseen buena estabilidad térmica y colores suaves. Son compatibles con las ceras parafínicas, polietileno de baja densidad y polipropileno amorfo. Se utilizan en formulaciones de adhesivos termofusibles, y en adhesivos sensibles a la presión.

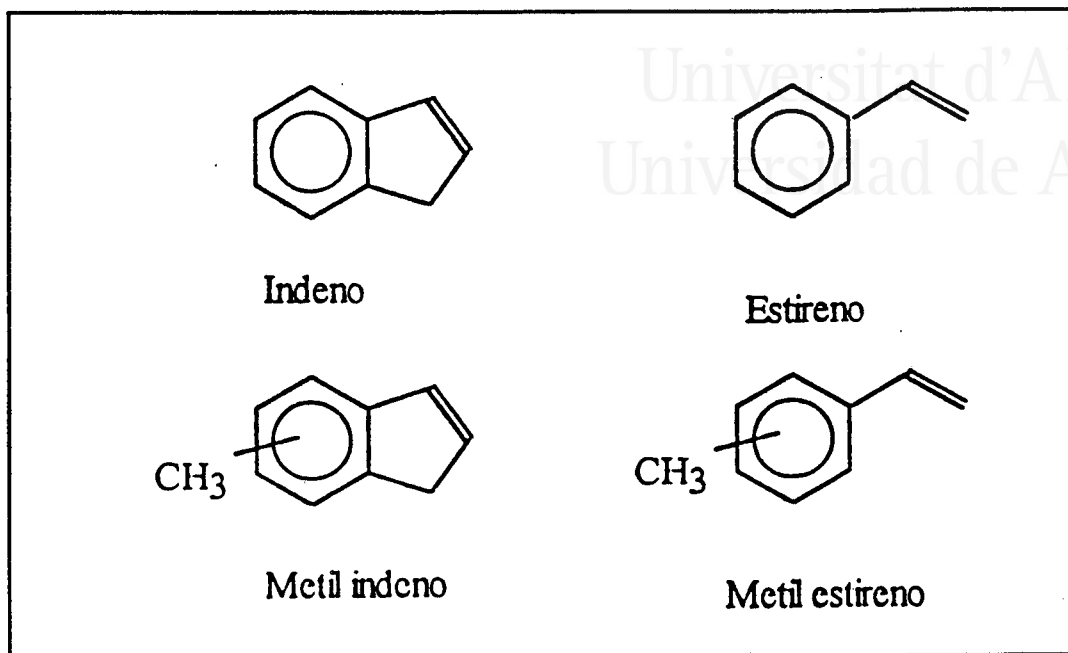


Figura I.11. Monómeros más frecuentes en las resinas de hidrocarburos aromáticas.

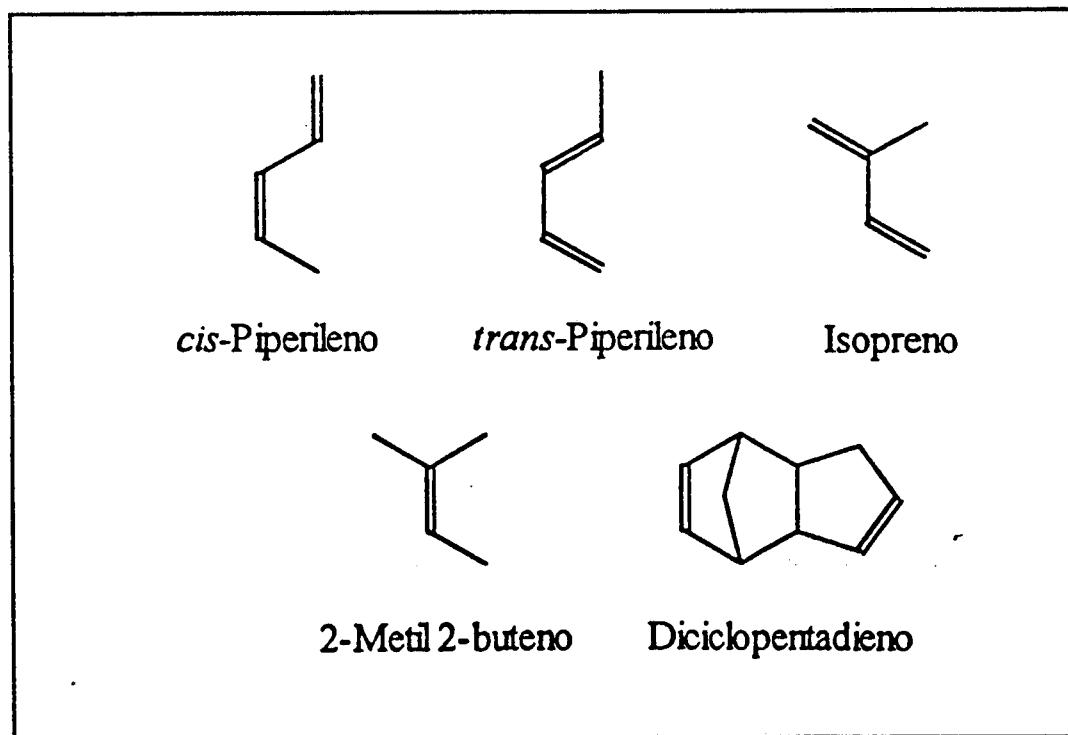


Figura I.12. Monómeros más frecuentes en las resinas de hidrocarburos alifáticas.

Resinas de hidrocarburos termorreactivas

Están constituidas por una mezcla de resinas aromáticas y alifáticas. En su composición se encuentran indeno, estireno, dicitopentadieno y algunos dímeros diénicos. Los pesos moleculares se encuentran entre 500 y 800 daltons, y los puntos de reblandecimiento varían entre 95 y 140°C.

Resinas de terpeno

Son resinas diénicas y los monómeros utilizados en su producción son dímeros de isopreno. Las resinas de terpeno se obtienen de la polimerización de las materias primas procedentes de la turpentina y de otras fuentes naturales. Los monómeros presentes en estas resinas son combinación de terpenos (α -pineno, β -pineno) y dipenteno o limoneno (Figura I.13). Los pesos moleculares se encuentran entre 300 y 2000 daltons y los puntos de reblandecimiento oscilan entre 10 y 140°C.

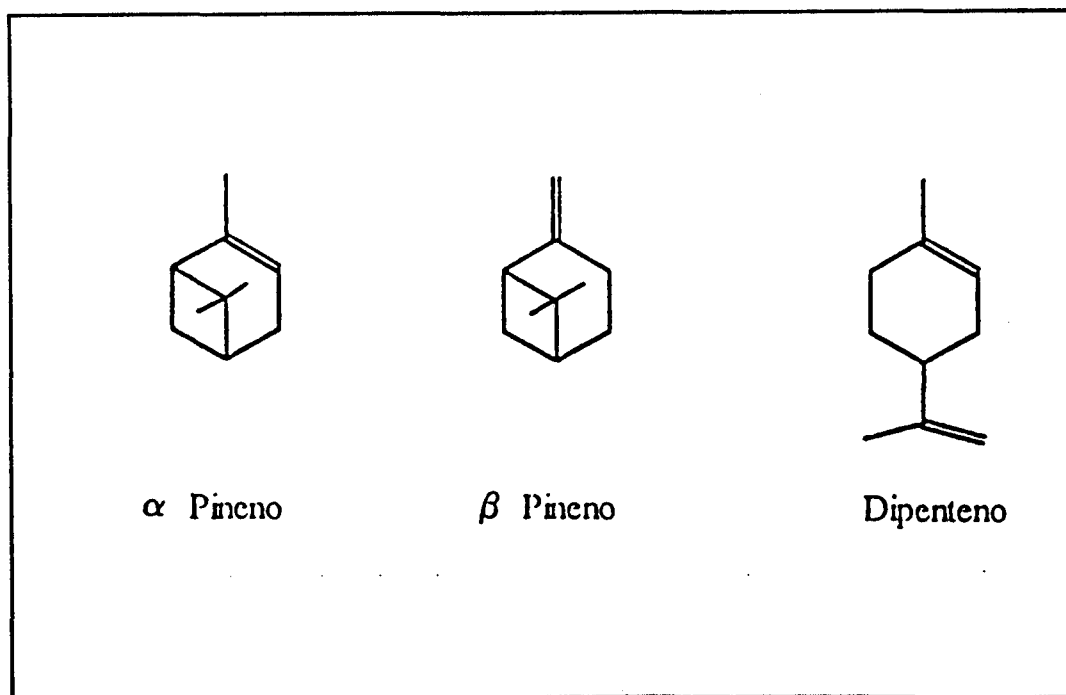


Figura I.13. Monómeros más frecuentes en las resinas de terpeno.



I.2.3. CERAS

Las ceras se clasifican en dos grupos: sintéticas y derivadas del petróleo [37].

Las ceras derivadas del petróleo son mezclas de hidrocarburos saturados. Dependiendo de la ruta empleada para separar el crudo se obtienen diferentes tipos de ceras: microcristalina, intermedia y parafínica [31, 38]

En las ceras parafínicas predominan los *n*-alcanos, la longitud de la cadena es de 18-40 átomos de carbono y el peso molecular medio es alto. El elevado grado de cristalinidad de las ceras parafínicas puede tener un efecto negativo en las propiedades de flexibilidad a bajas temperaturas de los polímeros a los que se incorporen.

Las ceras intermedias son esencialmente similares a las parafínicas, pero la longitud de cadena es cercana a los 60 átomos de carbono. El contenido en iso y ciclo alcanos también es superior, alcanzando el 50% respecto al total.

Por último, las ceras microcristalinas presentan proporciones de iso y ciclo alcanos del 90% con una longitud de cadena de 30 a 80 átomos de carbono. Estas ceras tienen una naturaleza menos cristalina que las ceras parafínicas. Los puntos de reblandecimiento de estas ceras son más altos, pero debido a su estructura y menor cristalinidad son más blandas que las ceras parafínicas de puntos de fusión comparables.

Los iso y ciclo alcanos producen puntos de fusión inferiores que los *n*-alcanos. Las ceras con elevado contenido en *n*-alcanos y altos puntos de fusión proporcionan productos con dureza muy alta.

Las ceras sintéticas se obtienen mediante el método de Fischer Tropsch o por polimerización de etileno o propileno. Pueden ser clasificadas como oxidadas, no oxidadas o saponificadas. Estas ceras presentan puntos de fusión más altos que las ceras parafínicas o microcristalinas. Se emplean para aumentar el punto de reblandecimiento de los adhesivos termofusibles. Incluso pequeñas cantidades de cera pueden ser suficientes para conseguir este propósito debido a que el punto de reblandecimiento de los adhesivos

termofusibles se encuentra muy cerca del punto de fusión de la cera. La adición de este tipo de ceras puede ejercer una influencia negativa en las propiedades de adhesión.

Las diferencias entre los distintos tipos de ceras son más marcadas a elevadas temperaturas.

La cera desempeña varios papeles en la formulación de adhesivos termofusibles [3]:

- Disminuye el coste.
- Actúa como disolvente del adhesivo fundido, reduciendo la viscosidad.
- Influye en el punto de fusión de adhesivo termofusible.
- Influye en el tiempo abierto.
- Controla el punto de reblandecimiento, la resistencia al calor y las propiedades a bajas temperaturas.
- Disminuye la adhesión específica.
- Influye en la dureza de adhesivo termofusible.

Cuando se adiciona una cera cristalina a un adhesivo termofusible en base EVA, la distribución de los dominios cristalinos del polímero se modifican debido a que ésta cocrystaliza. El efecto de la cera en la dureza y en el punto de reblandecimiento del adhesivo termofusible es mucho más importante que el de la resina.

El peso molecular de la cera afecta a todas las propiedades del adhesivo. El aumento del peso molecular de la cera mejora las características de adhesivo, hasta que la cera se hace incompatible con el resto de los componentes del adhesivo termofusible.

1.2.4. ANTIOXIDANTES

Un adhesivo termofusible incluye en su composición polímeros, resinas y ceras los cuales son susceptibles de sufrir degradación por el calor o por la luz UV. Este proceso de degradación se puede inhibir mediante el uso selectivo de antioxidantes [39, 40].

El mecanismo de autoxidación de polímeros se muestra en la Figura 1.14. Bajo la acción de varios factores (luz, calor...) se generan radicales de carbono libres, los

cuales reaccionan rápidamente con el oxígeno dando radicales peróxido; estos radicales en ausencia de antioxidantes se estabilizan captando radicales H[•] del polímero, formando hidroperóxidos, con lo que se generan nuevos radicales de carbono libres.

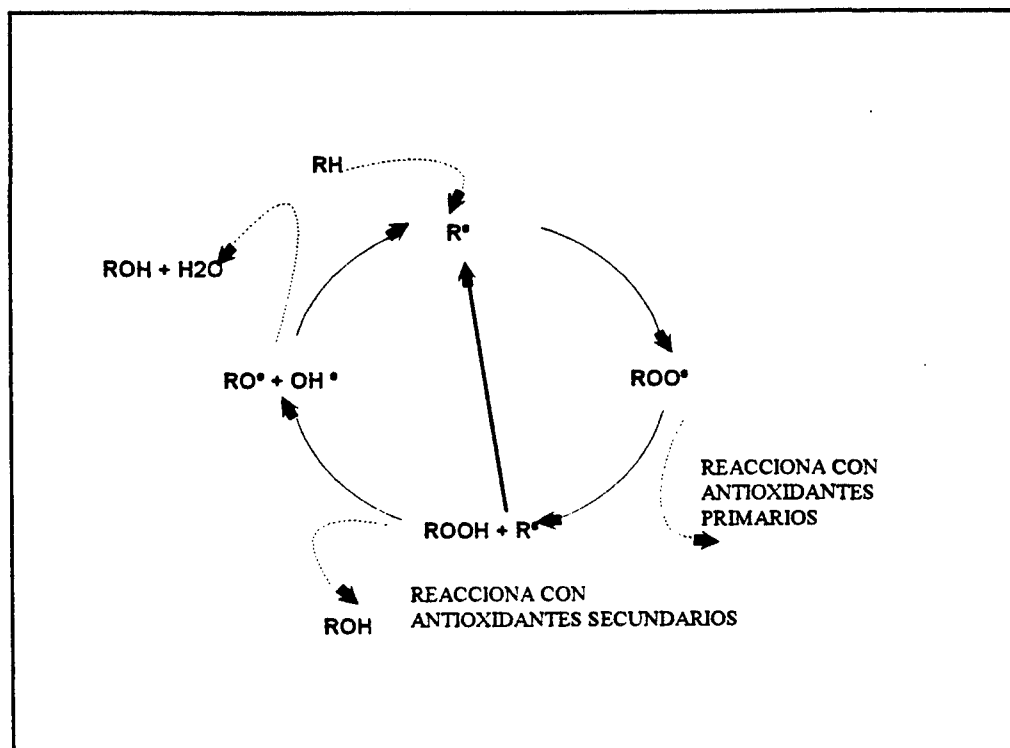


Figura I.14. Proceso de autooxidación y estabilización en polímeros.

Los hidroperóxidos son bastante estables a temperatura ambiente, pero sin embargo se descomponen bajo la influencia de metales pesados, luz o elevadas temperaturas. Como resultado, se generan radicales hidroxilo y alcoxi los cuales se estabilizan mediante radicales H[•] que toman del polímero, volviendo a generar radicales de carbono libres.

Los antioxidantes se pueden clasificar en dos grupos:

- Primarios: Reaccionan con los radicales peróxido en el primer ciclo de oxidación, para formar hidroperóxidos, pero no aparecen nuevos radicales libres de carbono. Estos radicales se estabilizan por resonancia (Figura I.15).

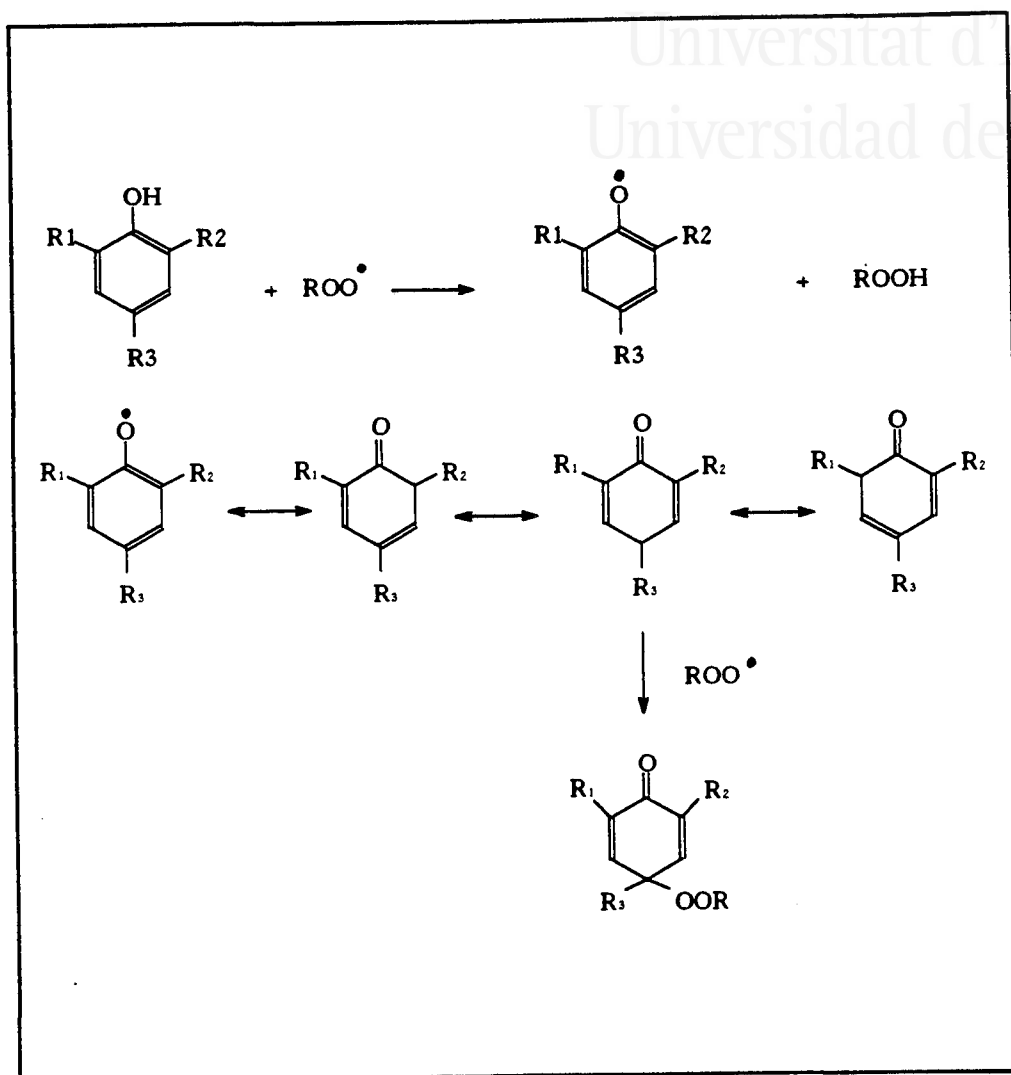


Figura I.15. Mecanismo de actuación de los antioxidantes primarios.

- Secundarios (fosfitos o tioéteres): Actúan descomponiendo los hidroperóxidos. Los fosfitos reducen el hidroperóxido a alcohol, y se convierten en fosfatos. Los tioéteres también dan alcoholes y sulfóxidos (Figura I.16).

En la Figura I.17. se incluyen las estructuras de algunos de los antioxidantes más habituales.

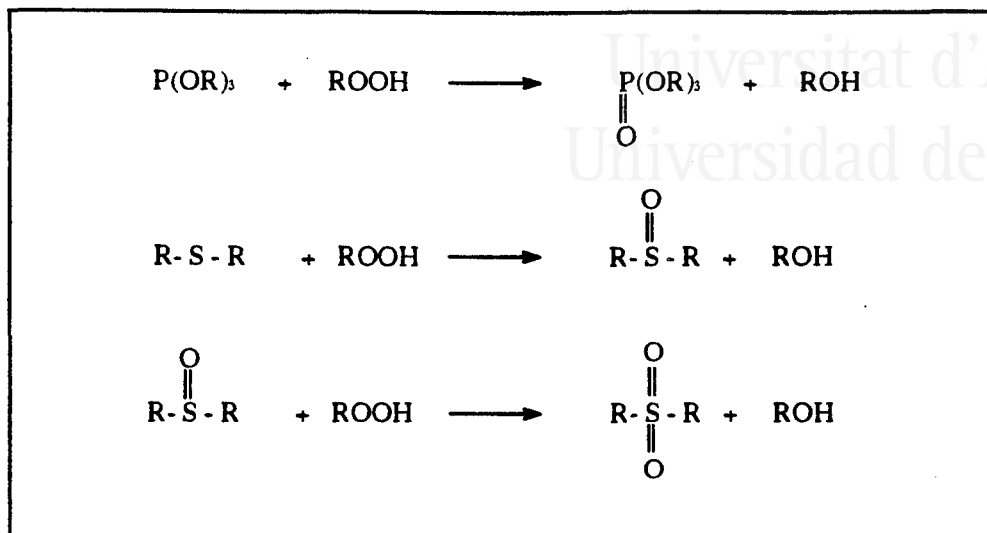


Figura I.16. Mecanismo de actuación de los antioxidantes secundarios.

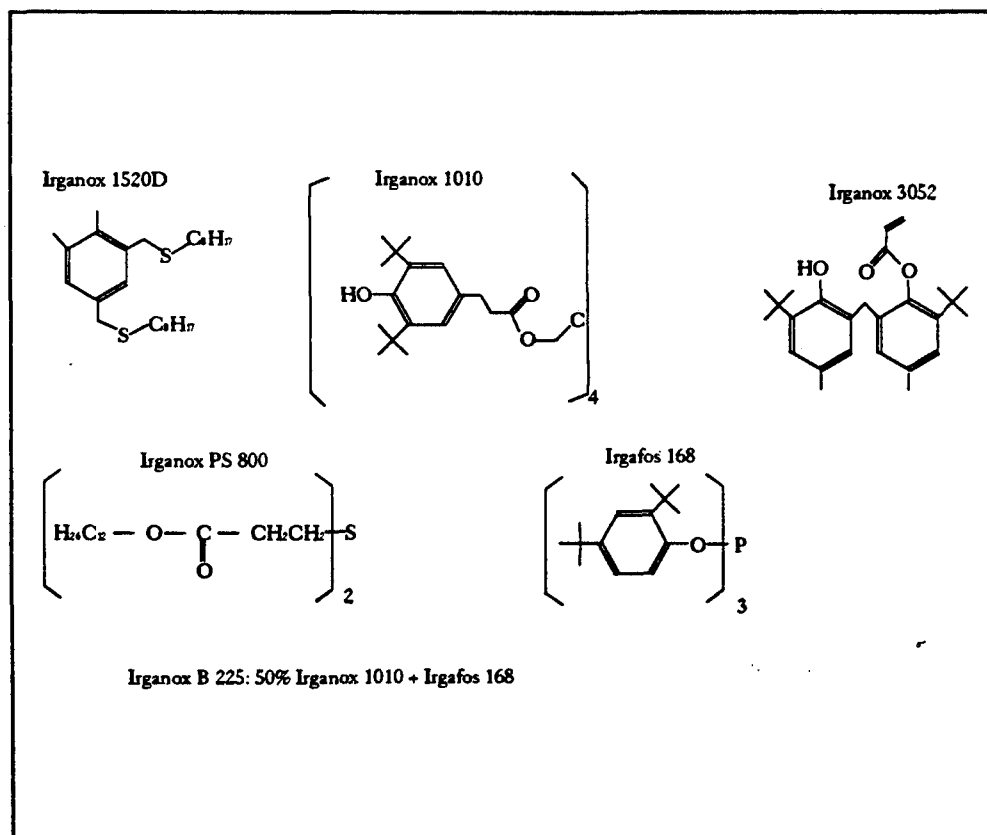


Figura I.17. Estructura de los antioxidantes más habituales.

1.2.5. CARGAS MINERALES

La composición básica de un adhesivo termofusible se puede modificar mediante la adición de otros componentes tales como las cargas minerales. Las cargas minerales son materiales sólidos o de estructura fibrosa, en general químicamente inertes, que se incorporan en la formulación de adhesivos para modificar sus propiedades y / o reducir el costo de fabricación. Las cargas minerales se pueden subdividir en inertes y activas. Las cargas minerales inertes reducen el costo, pero la adición de cantidades elevadas afectan a las propiedades del material, especialmente a propiedades mecánicas, resistencia y estabilidad frente a la temperatura. Las cargas minerales activas suelen ser relativamente caras y su misión es modificar las propiedades reológicas, mecánicas o la durabilidad de los materiales [41].

En la elección de una determinada carga para su empleo en un adhesivo hay que tener en cuenta los siguientes criterios [42]:

- 1- Tamaño de partícula máximo. La utilización de partículas gruesas produce problemas estéticos y disminuye las propiedades mecánicas del mismo. Por tanto son deseables tamaños de partículas inferiores a 1 - 2 μ m.
- 2- Distribución y tamaño medio de partículas. La distribución de tamaños determina el grado de aglomeración de las partículas de carga mineral. Por tanto, la distribución de tamaños afecta a la cantidad de carga mineral que se puede adicionar a un adhesivo para conseguir unas adecuadas propiedades reológicas. La determinación de tamaños de partículas se realiza habitualmente mediante métodos de sedimentación (ASTM D3360).

En general cuanto menor sea el tamaño medio de partícula de la carga mineral, las propiedades físicas y el aspecto del adhesivo son mejores. No obstante, si el tamaño medio de partícula es muy pequeño no se consigue una buena dispersión de la carga en el adhesivo.

- 3- Color. Se determina y se expresa como el porcentaje de luz reflejada a una longitud de onda dada en una superficie lisa de material. El material que se usa como referencia es el MgO.



4- Capacidad de dispersión de la carga mineral. Una carga mineral debe dispersarse con facilidad y uniformemente, pues de no ser así se obtienen pobres propiedades físicas. Conviene evitar tamaños excesivamente pequeños de las cargas.

5- Precio. Normalmente la adición de cargas se suele emplear como un método para reducir el precio del adhesivo.

La adición de cargas minerales a adhesivos producen algunos de los siguientes efectos:

- Aumenta la pegajosidad ("tack") del adhesivo.
- Incrementa la fuerza de adhesión, especialmente la fuerza inicial.
- Controla la viscosidad del adhesivo.
- Aumentan y mejoran las propiedades de cohesión del adhesivo en la unión adhesiva.
- Reduce la degradación de los adhesivos por la humedad.
- Mejoran las propiedades aislantes del adhesivo.

Las cargas minerales se pueden clasificar en cuatro grandes grupos:

- Sulfatos de metales alcalino-térreos.
- Carbonato de calcio.
- Sílices
- Silicatos.

Las cargas empleadas en el presente estudio han sido sílice y carbonato de calcio, por lo que a continuación se incluye un resumen de sus principales características.

1.2.5.1. Carbonato de calcio

Existe una gran variedad de formas de CaCO_3 que se pueden utilizar como cargas de adhesivos. Se pueden clasificar en dos grandes grupos [42]:

1- *Minerales de CaCO₃*

Son materiales baratos procedentes de minerales que existen en grandes cantidades en la naturaleza. La energía necesaria para su procesado (molido, tamizado y clasificación por tamaños de partículas) es relativamente pequeña. Sus principales características, que justifican su empleo como aditivo de adhesivos, son: ausencia de agua de cristalización, buena resistencia a la temperatura, elevada pureza, excelente color y relativamente poco duros

Las variedades más importantes de CaCO₃ son:

- **Creta:** Procede de depósitos marinos de microorganismos fósiles de tipo foraminífero y coccolítico. Son partículas pulverulentas blancas que se caracterizan por su gran blancura, su pequeño tamaño de partícula (0.2-10 μm) y su forma redondeada (diámetro de 4-8 μm).
- **Calcita, mármol y calizas.** Las calizas proceden de foraminíferos sedimentados que posteriormente estuvieron sometidos a temperatura y presión. Tanto la calcita como el mármol son variedades cristalinas de caliza y presentan mayor dureza.
- **Dolomita.** Son calizas que contienen alrededor del 45 % en peso de MgCO₃.

2- *CaCO₃ precipitado*

Existen dos fuentes para obtener este producto:

- Precipitación controlada de sales de Ca⁺².
- Subproducto de plantas depuradoras de agua.

En ambos casos se obtiene un CaCO₃ con pequeño tamaño de partícula (menor de 1 μm), por lo que se suele tratar para evitar la formación de aglomerados y así facilitar su dispersión en adhesivos. Puesto que el tratamiento se realiza durante el proceso de precipitación, estas cargas tienen la ventaja de no requerir tratamientos adicionales. Además presentan otras ventajas: alta pureza, color blanco y control adecuado del tamaño de partícula.



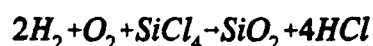
1.2.5.2. Sílice

La sílice constituye el 60 % de la corteza terrestre, siendo el compuesto más común de la tierra. La sílice se encuentra en la naturaleza en varias formas tanto cristalinas como amorfas. En la Tabla I. 2 se recogen las principales variedades, así como las aplicaciones más importantes.

La forma de sílice más abundante es el α - cuarzo. Otras formas de cuarzo mucho menos cristalinas son la calcedonia, el ágata o el jaspe. Modificaciones de la sílice mucho menos abundantes son la tridimita, la cristobalita y tierra de diatomeas. Además de estas formas que existen en la naturaleza, el hombre ha conseguido preparar otras variedades de sílice.

El método de preparación de las sílices pirogénicas a nivel industrial fue introducido en 1941 por H. Kloepper, y se patentó en 1944 con el nombre comercial de AEROSIL [43]. El desarrollo de la tecnología de la reacción en llama y del tratamiento químico posterior, ha hecho posible la producción de numerosas sílices pirogénicas de tipo AEROSIL, consiguiéndose una gran variedad de propiedades y aplicaciones.

El método de preparación consiste en pasar una corriente de cloro en caliente sobre un lecho de arena de sílice y carbón. Se forma SiCl_4 que se mezcla con hidrógeno y aire en la cámara de combustión, donde se produce la hidrólisis del SiCl_4 .



Los productos de la reacción, los gases de combustión y la sílice ultrafina ($< 100 \mu\text{m}$) pasan a una cámara independiente donde se separa la sílice mediante centrifugación y posterior filtración. El HCl residual en la sílice se elimina mediante arrastre en contracorriente con vapor de agua caliente. Las partículas de sílice obtenidas mediante este proceso son de una elevada pureza ($> 99.8 \%$), y muy uniformes en cuanto a forma y tamaño; son partículas esféricas con un diámetro medio comprendido entre 7 y 40 nm, y superficies específicas de 50 a 380 m^2/g .

El tamaño de partícula, la superficie específica y la estructura superficial se determinan por las variables experimentales durante el proceso de preparación: concentración de SiCl_4 , temperatura de la llama, concentración de gases inertes, duración del tratamiento, etc.

Tabla I.2. Tipos de sílice y sus aplicaciones como cargas a adhesivos.

TIPO DE SÍLICE	DESCRIPCIÓN	PRINCIPALES APLICACIONES
Amorfa	Sílice natural de tamaño de partícula muy pequeño. Es blanda y poco densa.	Material abrasivo en jabones. Carga de relleno en materiales compuestos poliméricos.
Cristalina	Sílice natural obtenida mediante molturado de arena.	Carga semireforzante en recubrimientos, sellantes y adhesivos.
Tierra de Diatomeas	Sílice natural formada por sedimentos fósiles de plantas.	Pinturas (reducción del brillo), plásticos (agente antiapelmazante) y papel (carga de relleno).
Precipitada	Sílice sintética obtenida al tratar silicato sódico con ácidos.	Carga reforzante en cauchos.
Pirogénica	Sílice sintética no porosa obtenida por hidrólisis de SiCl_4 bajo llama de $\text{O}_2 - \text{N}_2$.	Sistemas poliméricos, papel, productos farmacéuticos y de cosmética. Agente antiapelmazante, reforzante, material de relleno y modificador reológico.
Aerogel	Sílice sintética obtenida por reacción de silicato sódico o potásico con ácido sulfúrico.	Recubrimientos (reducción del brillo), sistemas líquidos (agente reológico).



Las sílices pirogénicas presentan grupos siloxano y silanol en su superficie. Los grupos siloxano son responsables del carácter elevadamente inerte de la sílice, mientras que los grupos silanol prestan a la sílice propiedades hidrófilas. Los grupos silanol superficiales que aparecen en la sílice son principalmente de cuatro tipos. Los grupos silanol aislados sólo se encuentran en la superficie de las partículas de sílice tratadas a elevadas temperaturas [44]. En la sílice tratada a temperaturas más bajas aparecen otros grupos silanol formando puentes de hidrógeno.

Los grupos silanol aislados son muy difíciles de eliminar mediante tratamiento térmico, pero son sensibles a la deuteración y adsorción. Los átomos de hidrógeno de los grupos silanol que se encuentran formando puentes de hidrógeno, son menos susceptibles a la deuteración o adsorción que los grupos silanol aislados.

Debido a su pequeño tamaño las partículas primarias de la sílice tienen una considerable tendencia a formar redes tridimensionales por formación de enlaces de hidrógeno entre grupos silanol de partículas adyacentes. Esta estructura se destruye mediante una agitación vigorosa, pero se recupera al volver el sistema al estado de reposo inicial. Se trata por tanto de un proceso reversible (Figura I.18).

Los grupos silanol existentes en la superficie de la sílice pirogénica hidrófila se pueden modificar químicamente empleando halosilanos, alcoxisilanos, silazanos, siloxanos, etc. [45], obteniéndose sílices pirogénicas hidrófobas. El proceso de fabricación de este tipo de sílice es similar al de la sílice hidrófila, pero tras el filtrado, la sílice pirogénica hidrófila se hace reaccionar con un silano en un reactor de lecho fluidizado que alcanza 400° C. Como resultado de este proceso el 70 % de los grupos silanol iniciales se unen al silano, formándose grupos Si-R, que proporcionan características hidrófobas.

Las sílices pirogénicas hidrófilas se han empleado para mejorar la viscosidad, la tixotropía y la estabilidad de los adhesivos con el tiempo. Recientemente las sílices de naturaleza hidrófoba están sustituyendo a las hidrófilas porque presentan mayor resistencia a la humedad, y mejor estabilidad de la suspensión de cargas a elevadas temperaturas y con el tiempo.

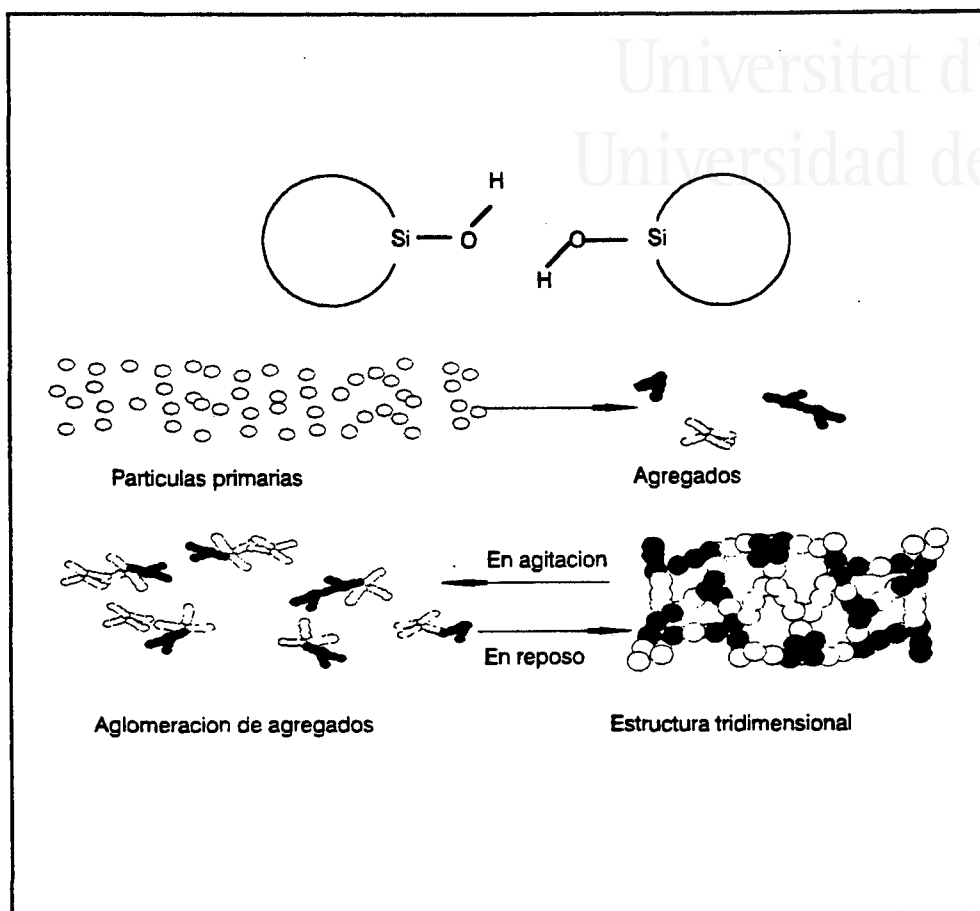


Figura I.18. Esquema de la formación de agregados de partículas de sílice pirogénica.

I.3- PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS DE LOS ADHESIVOS TERMOFUSIBLES

Las características más relevantes de los adhesivos termofusibles son las características de procesamiento, la temperatura de reblandecimiento, la viscosidad en fundido, el tack y las propiedades reológicas, entre otras. Estas características se analizarán brevemente en los apartados siguientes.



I.3.1. CARACTERÍSTICAS DE PROCESADO

Los adhesivos termofusibles al aplicarse en estado líquido mojan la superficie del sustrato o sustatos a unir, desarrollando un buen sellado una vez que alcanzan el estado sólido. La rapidez con que alcanzan el estado sólido, proporciona una idea de la velocidad relativa de trabajo ("set time") del producto [46].

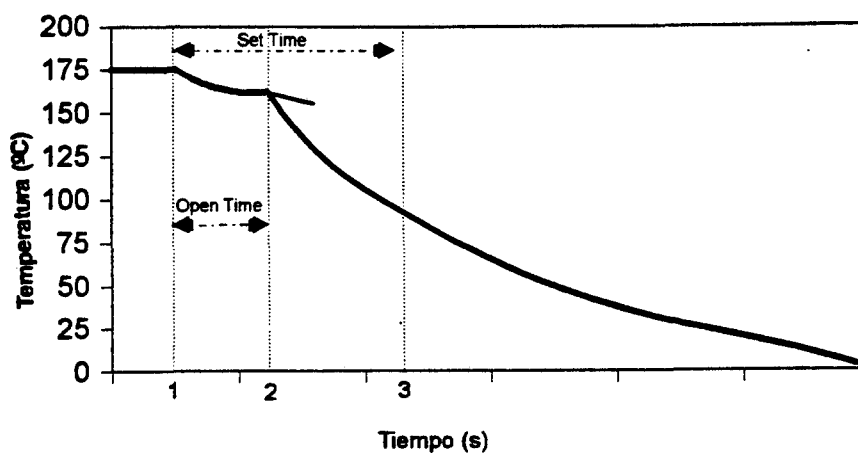


Figura I.19. Curva característica de procesamiento de un adhesivo termofusible.

Como medida de las características de procesamiento (Figura I.19) se considera principalmente la magnitud de dos tiempos:

Tiempo abierto ("open time") [1, 19]: Se puede definir como el intervalo de tiempo tras la aplicación del adhesivo a una superficie durante el cual se puede unir con eficacia a una segunda superficie. La magnitud del tiempo abierto depende de la composición del adhesivo termofusible, de la temperatura de aplicación, y del volumen o masa aplicada por unidad de superficie, entre otros factores.

Tiempo de fraguado ("set time") [19, 20]: Es el tiempo en que el adhesivo aún estando semilíquido, desarrolla suficiente fuerza para hacerse resistente a la separación.

1.3.2. TEMPERATURA DE REBLANDECIMIENTO

También se denomina temperatura de anillo y bola [19] debido al procedimiento utilizado más habitualmente para su medida (ASTM E-28). Es la temperatura a la que las fuerzas internas en el adhesivo se han debilitado lo suficiente para permitir que una bola de acero de un peso determinado atraviese el adhesivo termofusible que rellena un aro también de acero, estando sumergidos ambos en un baño de glicerina.

1.3.3. VISCOSIDAD EN FUNDIDO

La viscosidad del adhesivo medida a temperaturas elevadas (170°C) indica la facilidad o dificultad de aplicación del adhesivo termofusible.

1.3.4. TACK ("PEGAJOSIDAD")

Esta propiedad se denomina también "*quick stick*", adhesión inicial y pegajosidad. Se puede considerar como la adhesión que se produce en un corto intervalo de tiempo y empleando reducida presión sobre un sustrato dado. El *tack* es, por tanto, una medida de la adhesión inmediata diferente de la adhesión final, ya que para que se produzca la unión óptima entre el adhesivo y una superficie es necesario un tiempo más prolongado [47, 48].

El *tack* se describe como un fenómeno indirecto observado cuando rápidamente se forman enlaces y rápidamente se rompen. No es simplemente una propiedad del material, sino una respuesta de la superficie y de las propiedades químicas del adhesivo al ponerlo en contacto con otro material. En términos prácticos, el *tack* se define de acuerdo con el método usado para medirlo.

En la bibliografía aparecen recogidos diferentes métodos para medir el *tack*. Algunos de ellos se encuentran normalizados (ASTM) o descritos por el "Pressure Sensitive Tape Council" (PSTC) [49 - 54]

**"Finger Tack":**

Este método es el más sencillo de todos pero al mismo tiempo el más complicado de cuantificar. Consiste en realizar una pequeña presión con el dedo sobre la superficie de adhesivo y tras retirarlo intentar "cuantificar" relativamente la dificultad encontrada a la separación [55 - 58].

"Rolling ball tack" (Norma PSTC-6):

Consiste en dejar rodar una bola de acero inoxidable (11 mm de diámetro) desde la parte superior de un plano inclinado (con ángulo definido) (Figura I.20). En la base de la rampa se extiende una película homogénea de adhesivo. La distancia recorrida por la bola (tras caer por el plano inclinado) sobre la superficie de adhesivo es inversamente proporcional al valor del tack. Es decir, cuanto mayor sea la distancia recorrida menor es el tack [59].

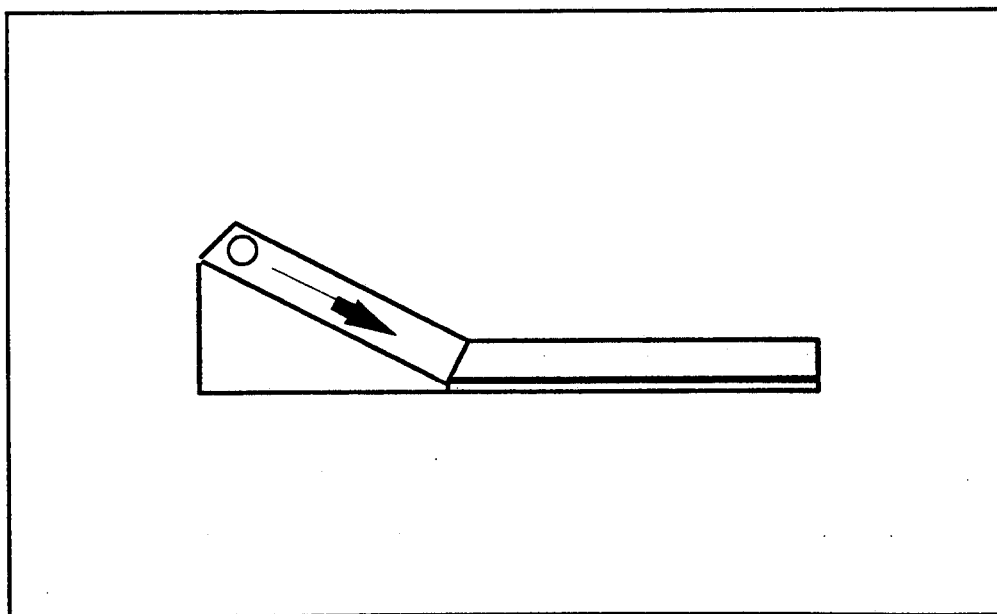


Figura I.20. Método del "Rolling Ball Tack".

"Probe tack":

Este test pretende cuantificar el ensayo "Finger Tack". Consiste en poner en contacto el extremo de una sonda con el adhesivo, aplicando una presión muy pequeña durante un tiempo muy corto. Posteriormente se retira la sonda a una velocidad fija. La fuerza de separación se considera como el valor del tack. Existe un sistema comercializado denominado *Poliken Test Probe* que puede medir tanto la fuerza de unión como la de separación del adhesivo.

Pelado 180° (Norma PSTC-1):

Este ensayo consiste en formar un bucle de 180° con una película de adhesivo y ponerla en contacto con una lámina de aluminio de dimensiones determinadas (Figura I.21). La resistencia a la separación de ambas superficies se denomina tack.

"Quick stick": (Norma PSTC-5):

Es un método que consiste en poner en contacto una película de adhesivo sobre una lámina de aluminio sin ejercer presión, simplemente por acción de su peso (Figura I.22). A continuación se realiza una separación mediante un ensayo de pelado a 90°.

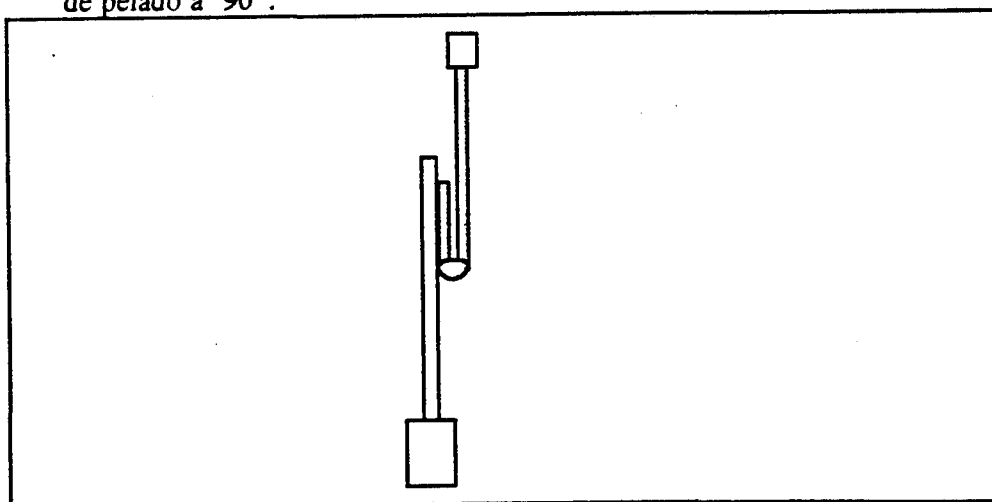


Figura I.21. Medida del *tack* mediante pelado a 180°.

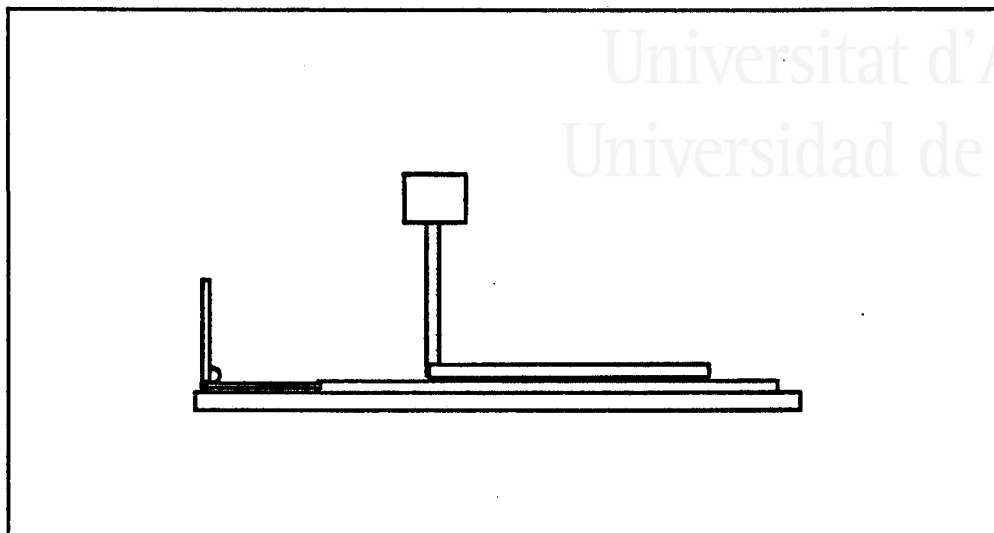


Figura I.22. Método de medida del *tack* usando el procedimiento de "quick stick".

Adhesión a 178° (Norma PSTC-7):

Consiste en adherir una película de adhesivo a una lámina de aluminio de tal manera que cubra la mitad de su longitud. En el extremo opuesto se cuelga un peso de 1 Kg y se deja colgado libremente (Figura I.23).

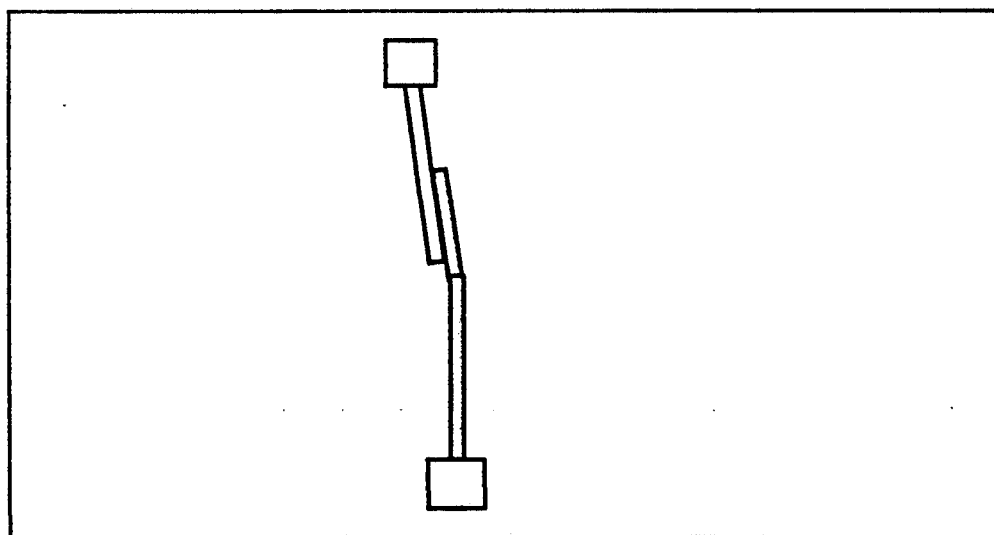


Figura I.23. Método de medida del *tack* usando el procedimiento de adhesión a 178°.

1.3.5. PROPIEDADES REOLÓGICAS

Se puede definir reología como la ciencia que estudia la deformación y el flujo de los materiales, combinando la mecánica de sólidos y la de fluidos.

De manera general, los materiales se pueden clasificar como sólidos y como fluidos. Sin embargo, los polímeros son materiales que se pueden comportar como sólidos o fluidos, según las condiciones de trabajo. Así, para estudiar un polímero se deben combinar los modelos teóricos existentes para los sólidos y los fluidos puros [60].

1- Sólidos ideales: Se consideran materiales elásticos, es decir, materiales que cuando son sometidos a un esfuerzo σ almacenan la energía suministrada y son capaces de devolverla completamente con posterioridad conservando sus propiedades. El modelo reológico empleado para caracterizarlos fue propuesto por Hooke.

$$\sigma = E\gamma$$

donde γ es la deformación producida por el esfuerzo σ , y E es el módulo de Young.

2- Fluidos ideales: Se consideran materiales viscosos, es decir que, cuando son sometidos a un esfuerzo no almacenan la energía que se les suministra, sino que la disipan, por lo cual no pueden volver a su estado inicial una vez cesa el esfuerzo. Su comportamiento reológico viene definido por el modelo de Newton.

$$\sigma = \eta \times (d\gamma/dt) = \eta \dot{\gamma}$$

donde $\dot{\gamma}$ es la velocidad de la deformación y η es la viscosidad.

3- Materiales viscoelásticos: Estos materiales se pueden comportar como fluidos o como sólidos, según las condiciones a las que se les someta. Se han descrito diversos modelos para definir este tipo de materiales, tales como los modelos de Maxwell y de Kevin-Voight.

I. Introducción

Una de las técnicas más empleadas para caracterizar el comportamiento reológico de los materiales viscoelásticos consiste en la imposición de una pequeña deformación cíclica continuada a la muestra. Debido al carácter viscoelástico de los materiales poliméricos, si la fuerza de la tensión que produce la deformación es muy alta, las cadenas moleculares no tienen tiempo suficiente de relajarse y por lo tanto se crea una diferencia de fase entre la tensión total aplicada (σ) y la deformación que se produce en el mismo (γ).

La tensión cíclica, aplicada a la muestra, puede describirse mediante una ecuación del tipo:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \operatorname{sen} \omega t$$

donde σ_0 es la amplitud máxima, w es la frecuencia de oscilación y t es el tiempo de la deformación.

La correspondiente ecuación para la deformación del material será:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \operatorname{sen}(\omega t - \delta)$$

donde γ_0 es la amplitud máxima de la deformación y δ es la diferencia de fase entre la tensión aplicada y la deformación producida.

Las propiedades mecánico-dinámicas se describen en términos de un módulo complejo G^* :

$$G^* = \frac{\sigma}{\gamma} = G' + iG''$$

donde G' es el módulo de almacenamiento o elástico, que es una medida de la energía que puede ser recuperada tras la deformación producida en el material, y G'' es el módulo de pérdidas, o viscoso, que está relacionado con la energía disipada por el material viscoelástico.

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

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

La diferencia de fase, δ , viene dada por la relación entre G' y G'' , mediante la llamada tangente de pérdidas ($\tan \delta$). El ángulo de desfase puede oscilar desde 0° (sólido puro, comportamiento elástico) a 90° (fluido puro, comportamiento viscoso) (Figura I.24).

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

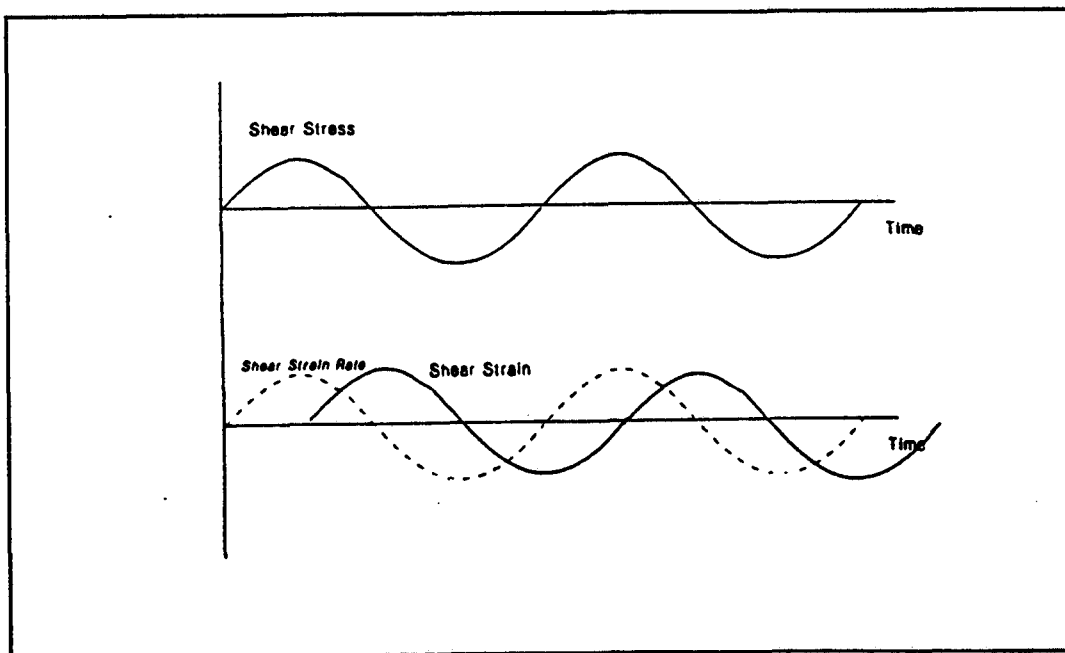


Figura I.24. Respuesta al esfuerzo de un material viscoelástico.

I. Introducción

En la práctica, existen diferentes tipos de deformación que se pueden aplicar a las muestras, tales como tensión, flexión, cizalla ó torsión.

El comportamiento mecánico de los adhesivos termofusibles se encuentra fuertemente influenciado por las propiedades reológicas de la formulación adhesiva [4].

Básicamente se pueden realizar tres tipos de ensayos reológicos oscilatorios: Termomecánico, de frecuencia y de creep.

1- Análisis Termomecánico:

Este tipo de ensayo consiste en realizar barridos de temperatura en la muestra, manteniendo constante la frecuencia y la deformación.

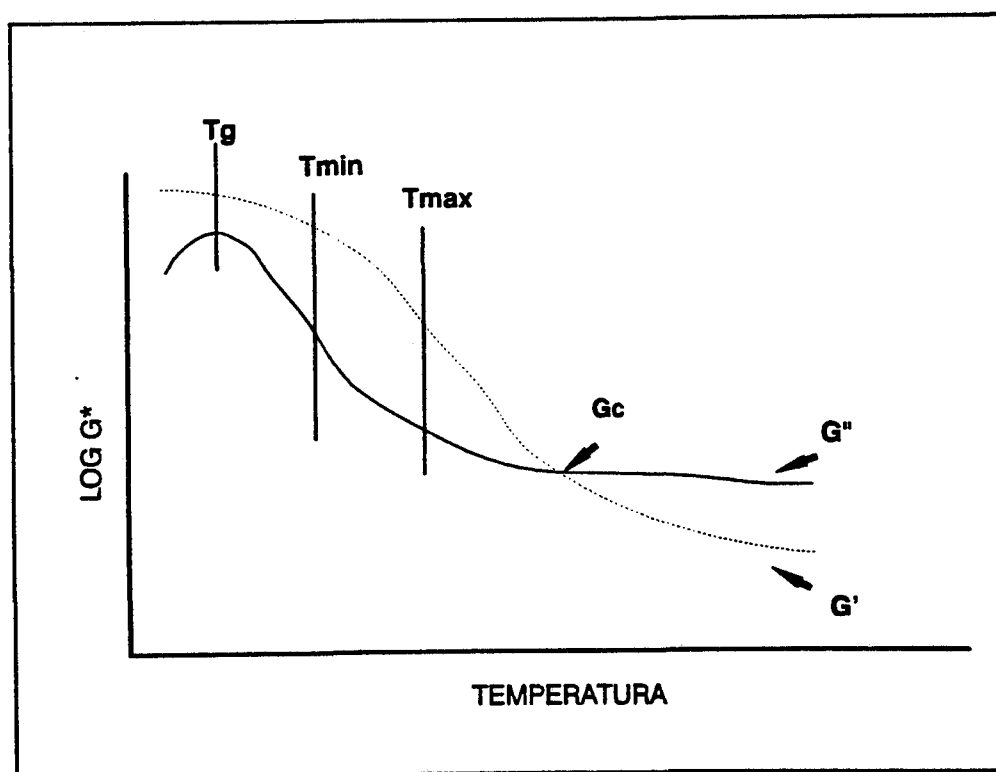


Figura I.25. Variación del módulo de almacenamiento y de pérdidas con la temperatura.

La evolución habitual de los módulos G' y G'' se describe en la Figura I.25. Existe un punto interesante en esta representación que corresponde a la transición entre el estado fundido ($G' < G''$) y el estado sólido ($G' > G''$), en el que $G' = G'' = G_c$. Este punto G_c se define como el punto de cohesión de la formulación, el cual determina la transición de un sólido viscoelástico a un líquido viscoelástico y se podría relacionar con el punto de gel en un proceso de entrecruzamiento [4]. Este punto viene determinado por tres parámetros: T_c (temperatura de cohesión), G_c (módulo de cohesión) y $d(\log G_c) / dT$.

2- Ensayos de Creep

Es otra forma de caracterizar el comportamiento líquido- sólido de adhesivos. La función de creep $\{ J(t) \}$ se determina en un reómetro de esfuerzo controlado midiendo la complianza o creep (deformación por unidad de stress) (Figura I.26).

Según el modelo de Voigt, la complianza viene definida por:

$$J(t) = J_0 + \sum J_i e^{-t/\tau_i} + t/\eta_0$$

donde J_0 es la complianza instantánea, que corresponde a la componente elástica, J_i es la complianza elástica retardada, τ_i es el tiempo de retardo, y t/η_0 es la componente viscosa.

3- Barridos de Frecuencia

Estos ensayos consisten en realizar barridos de frecuencia manteniendo constante la temperatura y la deformación.

La variación tipificada de los módulos en función de la frecuencia para un polímero se representa en la Figura I.26. Existen tres zonas, caracterizadas por los valores de frecuencia.

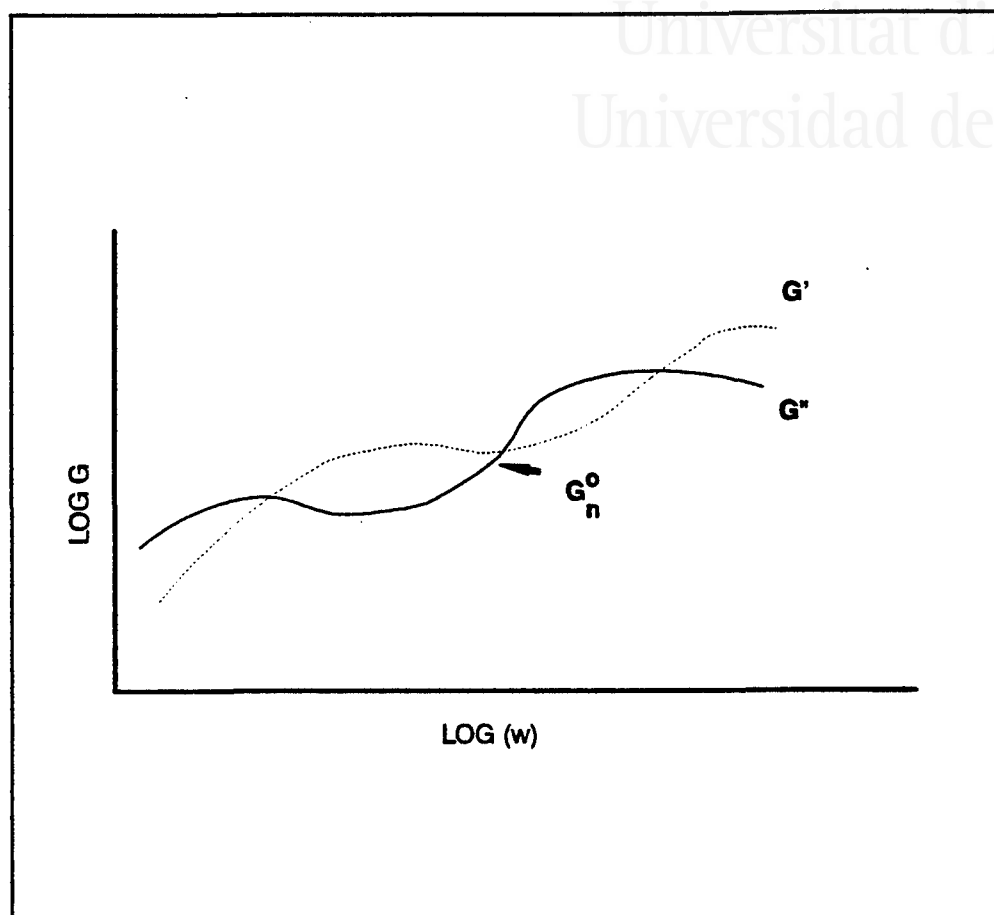


Figura I.26. Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia.

En la zona de bajas frecuencias se determinan tres parámetros:

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega}$$

$$J_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{(G''(\omega))^2}$$

$$\tau_0 = \eta_0 J_0$$



En la zona de frecuencias intermedias o zona del plateau se determina:

$$G_N^0 = RT/M_e$$

donde M_e es el grado de entrecruzamiento del polímero, R es la constante de los gases y T es la temperatura en grados Kelvin.

La zona de altas frecuencias no suele ser útil para la cuantificación de los parámetros reológicos.

En la bibliografía, se han encontrado diversos estudios relacionados con las propiedades viscoelásticas de mezclas polímeros / resinas en adhesivos PSA y termofusibles [2, 5, 61 - 63].

Basándose en determinaciones viscoelásticas Ph. Vandermaesen y G. Marin [5] han desarrollado modelos para cuantificar el comportamiento viscoelástico y termomecánico de varias formulaciones de adhesivos termofusibles constituidos por un polímero base (EVA ó EBA), una resina tackificante y una cera microcristalina. Este modelo tiene en cuenta la naturaleza y la distribución de pesos moleculares del polímero, las temperaturas de transición vítrea del polímero y de la resina, y la cristalinidad de la cera.

Para las mezclas binarias (polímero / resina) monodispersas o polidispersas los autores mencionados desarrollan diferentes ecuaciones para calcular valores de la complianza (J^*) en función de la frecuencia.

En el caso de las formulaciones completas que se comportan como mezclas semicristalinas, con una parte amorfa (EVA ó EBA / resina) y una parte cristalina (PE / cera), hay que tener en cuenta que la fase cristalina incrementa el módulo en la zona de frecuencias intermedias por lo que se incorpora este factor al modelo reológico. El modelo reológico propuesto permite calcular los valores de viscosidad, temperatura de transición vítrea y módulo elástico de las formulaciones con unos buenos resultados.

Los mismos autores [2] han establecido que la adición de pequeñas cantidades de resina al polímero tiene dos efectos; por una parte provoca el hinchamiento de las fibras poliméricas (efecto topológico) y por otra parte incrementa el valor de la T_g (efecto termodinámico), debido a que la resina actúa como antiplastificante.

J. B. Clauss y S. G. Chu han realizado interesantes trabajos en PSA (mezclas caucho - resina) [61 - 63] en los que estudiaron la influencia de la estructura de la resina, su peso molecular y concentración en el adhesivo en la compatibilidad. La compatibilidad de las mezclas caucho - resina se determinó mediante los parámetros viscoelásticos $\tan \delta$ y G' , empleado un ensayo termomecánico. En estos sistemas binarios la compatibilidad se identifica por un desplazamiento del pico de $\tan \delta$ a temperaturas superiores y por la disminución del módulo G' en la zona plateau. Un sistema incompatible se identifica por un mínimo desplazamiento del pico de $\tan \delta$ y la aparición de un segundo pico, así como por el aumento del módulo G' en la zona plateau.

La compatibilidad se favorece en sistemas caucho - resina con parecida polaridad. Así, una resina de poliestireno aromática es incompatible con un caucho natural alifático, pero compatible con un caucho de estireno butadieno (parcialmente aromático). Otro tipo de resina, tal como la resina de polivinilciclohexano cicloalifática, es compatible con un caucho alifático pero incompatible con otro aromático (Figuras I.27 y I.28).

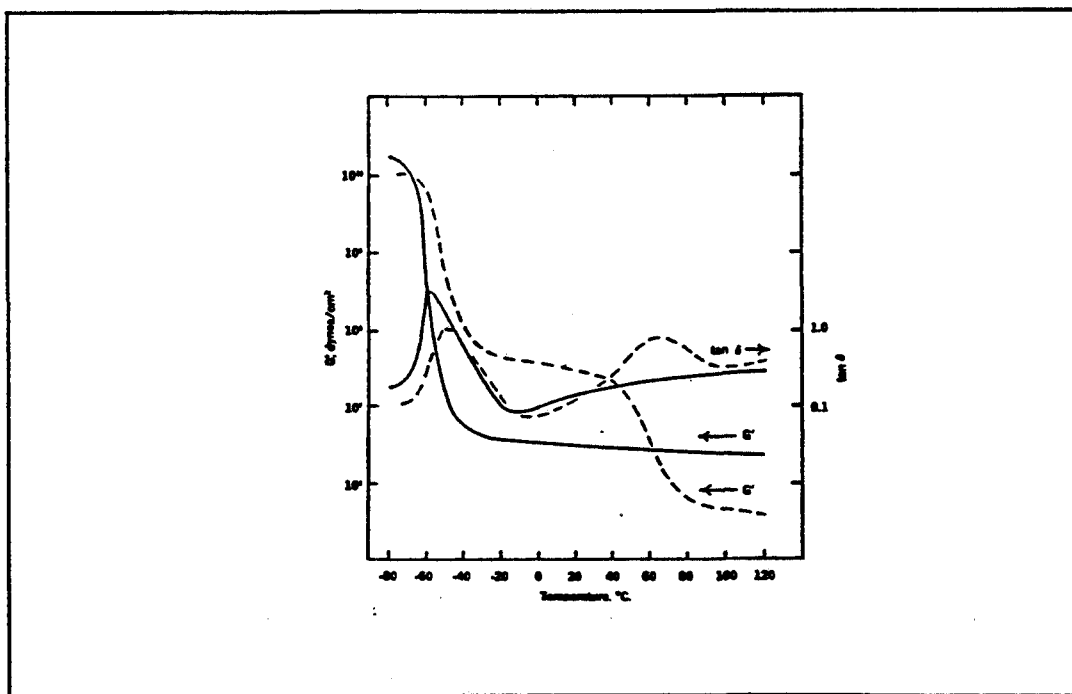


Figura I.27. Variación de G' y $\tan \delta$ con la temperatura para una mezcla 1:1 de caucho natural con una resina de poliestireno [61]. La línea continua corresponde al caucho sin la resina de poliestireno.

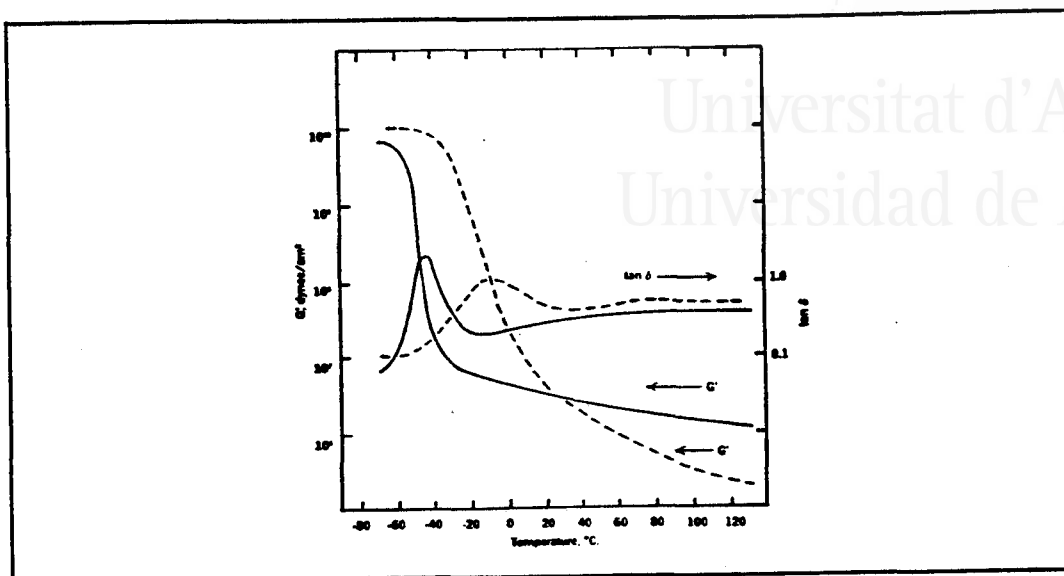


Figura I.28. Variación de G' y $\tan \delta$ con la temperatura para una mezcla 1:1 de estireno - butadieno - estireno con una resina de poliestireno [61]. La línea continúa corresponde al caucho sin la resina de poliestireno.

La compatibilidad de resinas de bajo peso molecular con un elastómero depende del peso molecular de la resina. En las muestras que se estudiaron en la referencia [2] la incompatibilidad se producía cuando el peso molecular era superior a 1000 y se producía incompatibilidad incluso con resinas que se esperaba que fueran compatibles considerando su polaridad. Por otra parte, en resinas que se espera incompatibilidad, se observa un cierto grado de compatibilidad, si presentan un bajo peso molecular.

Finalmente la cantidad de resina también influye en la compatibilidad. En los sistemas estudiados [2] el incremento en la proporción de resina origina sistemas compatibles hasta que se alcanza una concentración característica de cada mezcla en la que aparecen dos fases.

La compatibilidad en PSA, ha sido estudiada por C. Galán y C.A. Sierra [6]. Realizando barridos de temperatura se determina el máximo de $\tan \delta$, el cual está relacionado con el proceso de separación de las uniones y E' (25°C) el cual está relacionado con el proceso de formación de la unión adhesiva, por lo que ha de ser suficientemente pequeño para que el adhesivo moje y produzca un buen contacto

interfacial en un corto tiempo. En este estudio el polímero empleado fue SBS combinado con tres resinas y tres aceites de diferente composición parafínica-naftalénica.

En los sistemas binarios SBS / resina la compatibilidad se refleja mediante un aumento de la temperatura a la que aparece el máximo de $\tan \delta$ y la disminución del módulo E' (25° C). Los picos de $\tan \delta$ más intensos y estrechos corresponden a niveles más altos de compatibilidad con la fase butadiénica. La resina incompatible presenta dos picos en $\tan \delta$ y el valor de E' (25°C) es mayor que en los otros casos. Los valores de tack obtenidos se encuentran relacionados con estas características. Así, la mezcla más compatible con E' (25°C) más bajo es la que origina valores de tack más elevados.

En la referencia [6] también se ha realizado un estudio de la influencia del tipo de aceite en una formulación base constituida por SBS y una resina. Los resultados obtenidos muestran un desplazamiento en la $\tan \delta$ pero sin variar la intensidad del pico. La formulación que presenta una temperatura en el máximo de $\tan \delta$ más positiva es la que produce valores de tack más elevados.

H-J. Kim y H. Mizumachi [9 - 13] consideran la compatibilidad en PSAs formados por un copolímero acrílico (Butilacrilato/ácido acrílico) (BA/AA) y una resina tackificante. La miscibilidad de las mezclas se identifica a través de la determinación de la temperatura de transición vítrea mediante DSC y DMTA. Una mezcla miscible presenta una sola T_g intermedia entre las dos T_g de los componentes por separado, mientras que un sistema incompatible presenta dos T_g debidas a cada uno de sus componentes. Otra forma de determinar la miscibilidad es mediante diagramas de fases. Estos diagramas se realizan a partir de la observación a diferentes temperaturas del color de las películas de adhesivo. Las películas pueden ser opacas o transparentes dependiendo en cada caso de la temperatura o de la composición. Los diagramas de fases obtenidos se clasifican en cuatro grupos: miscible, LCST (Temperatura crítica inferior), UCST (Temperatura crítica superior), e inmisible. Las propiedades viscoelásticas se determinaron mediante barridos de temperatura.

Según los resultados obtenidos [9 - 13] a partir de los diagramas de fases y DSC, la miscibilidad de las mezclas disminuye al aumentar el % AA del copolímero (BB/AA). Los datos viscoelásticos también confirman estos resultados ya que al aumentar el % AA en el copolímero se produce un desplazamiento del pico de $\tan \delta$ y del máximo de G'' a temperaturas superiores, aumentando también el módulo G' en la zona plateau (Figuras I.29 y I.30).

Al aumentar la proporción de resina en la mezcla, el sistema se hace más incompatible, apareciendo dos Tg y haciéndose la película opaca. El análisis de las propiedades termodinámicas permite distinguir dos sistemas: uno compatible en el que la adición de resina produce el desplazamiento de $\tan \delta$, el máximo de G'' y la disminución de G' en la región plateau; y otro incompatible que se identifica por la presencia de dos picos en $\tan \delta$ y por la existencia de dos pendiente en las curvas del módulo de almacenamiento.

Los resultados obtenidos sobre miscibilidad de polímeros / resinas se ha intentado correlacionar con las propiedades de tack [13] y fuerzas de pelado [10] de estos sistemas.

Las fuerzas de pelado [10] se han medido en función de la temperatura. Normalmente la fuerza de pelado es pequeña a bajas temperaturas y aumenta gradualmente al aumentar la temperatura hasta alcanzar un máximo, a partir del cual disminuye. En el caso de sistemas miscibles, la adición de resina tackificante provoca la modificación de las propiedades de la mezcla originando el desplazamiento de Tg a temperaturas superiores y al mismo tiempo el máximo valor de las fuerzas de pelado se obtiene a temperaturas superiores. Con las mezclas inmiscibles no se produce un desplazamiento del valor máximo de las fuerzas de pelado al variar la temperatura.

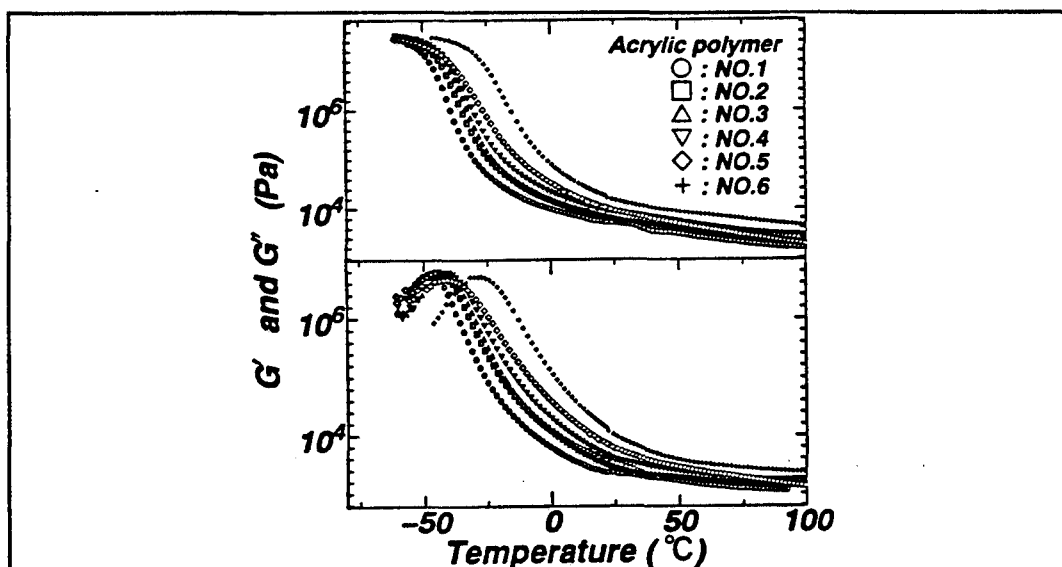


Figura I.29. Variación de G' y G'' con la temperatura para una mezcla de copolímeros acrílicos (BA / AA). N^o1=100/0; N^o2=97/3; N^o3=95/5; N^o4=93/7; N^o5=90/10; N^o6=85/15 [9].

Por otra parte, se ha estudiado la variación del tack en PSAs con la velocidad de separación y la temperatura para un tiempo y presión de contacto constantes [13]. Midiendo el tack en función de la velocidad de separación se obtiene una curva con un máximo (V pico). El fallo cohesivo ocurre a una velocidad de separación inferior a V pico y el fallo interfacial se produce con velocidades de separación superiores a V pico ($V > V_{\text{pico}}$). Cuando $V < V_{\text{pico}}$, el valor del tack sólo depende de las propiedades mecánicas del PSA, mientras que cuando $V > V_{\text{pico}}$, el tack también depende de las propiedades químicas de la superficie del adhesivo y del sustrato.

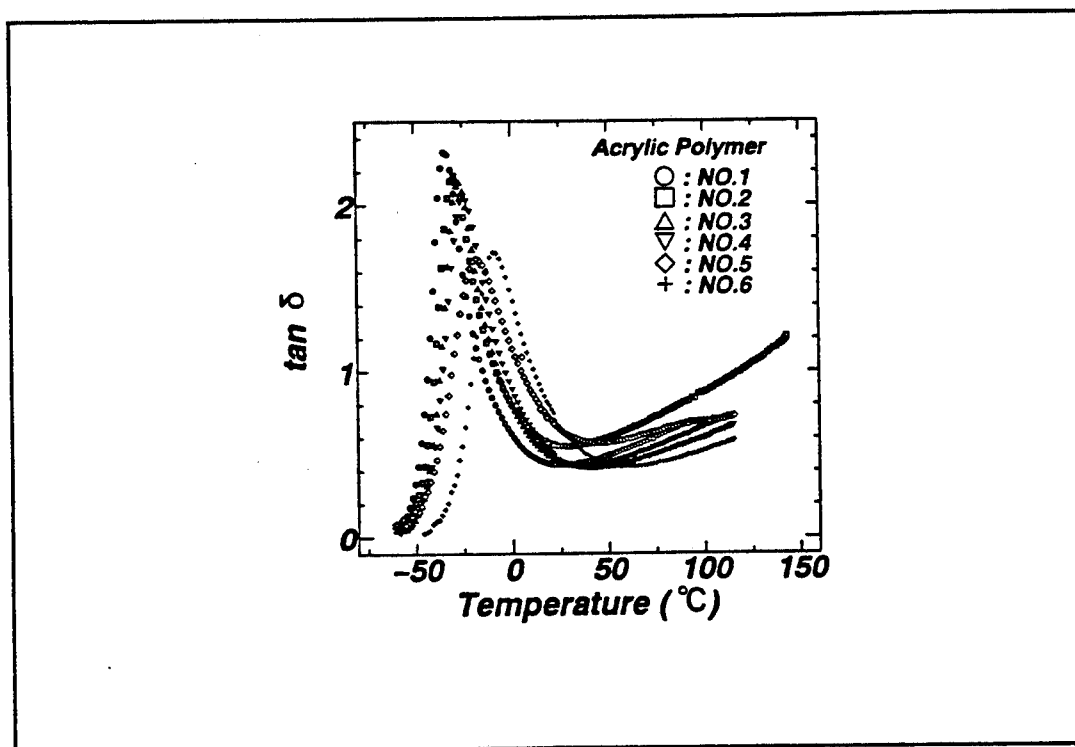


Figura I.30. Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para una mezcla de copolímeros acrílicos (BA / AA). N^o1=100/0; N^o2=97/3; N^o3=95/5; N^o4=93/7; N^o5=90/10; N^o6=85/15 [9].

Para un sistema inmiscible la adición de la resina origina un desplazamiento del pico hacia velocidades inferiores y una disminución de la intensidad de dicho pico, y por tanto la adición de resina al PSA produce una modificación de las propiedades viscoelásticas y de la tensión superficial del PSA. Además en un sistema inmiscible, la adición de resina origina una disminución del máximo valor del tack.

La influencia de la cera en sistemas polímero / resina ha sido analizada por varios autores. Entre los estudios más relevantes se encuentra el de Tse [64] en el que adiciona cera a una mezcla EVA - resina. Los efectos observados son un aumento del pico de $\tan \delta$ correspondiente a la fase EVA y una disminución del pico correspondiente a la resina. También la adición de la cera afecta a los valores de E' y E'' a elevadas temperaturas.

W. J. Honiball [38] estudió la compatibilidad entre EVA, resina tackificante y cera mediante la determinación de los puntos de nube de mezclas binarias. Cuando el punto de nube de una mezcla es superior al de los componentes por separado, indica que uno de los componentes está influenciado por el otro y forzado a cristalizar separadamente (sistema incompatible). Por el contrario, un punto de nube inferior al de los componentes por separado sugiere que uno de dichos componentes solubiliza al otro e indica un sistema compatible.

Las ceras son normalmente más cristalinas que los EVAs y son sólo compatibles con la parte dura (cristalina) correspondiente al etileno. Los EVAs con elevado contenido en VA presentan un mayor carácter amorfo y polar, originando la disminución de la compatibilidad con las ceras.

En mezclas terciarias formadas por una proporción fija de resina / EVA y diferente tipo de cera, la cera favorece la compatibilidad ya que actúa como cosolubilizante de la resina y el EVA. Cuanto mayor sea el peso molecular de la cera el adhesivo es más resistente, hasta que la cera deja de ser compatible y se produce la separación de fases.

A la hora de analizar las propiedades de un PSA hay que considerar el denominado criterio Dahlquist. El criterio Dahlquist permite la determinación de la extensión del contacto establecido en la formación del enlace a escala microscópica [47]. Consiste en la determinación de la complianza en 1 segundo $D(1)$ y establece que su valor debe ser superior a 10^{-7} cm²/ dina para obtener prestaciones adecuadas. Cuando la complianza es menor de 10^{-7} cm²/ dina se produce una pérdida de tack como resultado de la limitación del contacto.

$D(1)$ no es fácilmente medible, y se ha intentado calcular por interpolación a partir de medidas de creep [47]. Para tiempos no superiores a 10 segundos, J se mide directamente en el modo de tensión. Para valores de $D(t)$ a $t < 0.1$ segundos la complianza $J(t)$ se calcula aplicando la aproximación de Riande y Markovitz.

$$J(\tau) \approx ((J'(w))^2 + (J''(w))^2)^{1/2} \approx w^{-1}$$

donde $J'(w)$ y $J''(w)$ son las componentes elástica y viscosa de la complianza y w es la frecuencia.

Un criterio similar al de Dahlquist se ha postulado para copolímeros en bloque, considerando las variaciones del módulo de almacenamiento a 25 °C y 35 Hz [65]:

$$G'(35 \text{ Hz}) < 4 \cdot 10^6 \text{ dina / cm}^2$$

A partir de una serie de deducciones, se ha determinado el valor G' en el mínimo de las curvas de $\tan \delta$, el cual viene dado por la ecuación [66]:

$$G'(\tan \delta) (\text{min}) = v_2^2 (\rho / M_e) R T (1 + 2.5c + 14.1c^2)$$

donde v_2 es la fracción en volumen de polímero, c es la fracción en volumen del copolímero en bloque, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, ρ es la densidad y M_e es grado de entrecruzamiento del polímero.

Los factores que influyen en la fuerza del enlace adhesivo en PSAs han sido estudiados por Tse [67]. Por una parte influye la adhesión intrínseca (fuerzas de Van der Waals, electrostáticas, enlaces de hidrógeno,...), y por otra parte la reología del adhesivo. Tse intenta desarrollar un modelo que incluya los efectos termodinámicos y reológicos. Este modelo describe la fuerza de fractura (P) como:

$$P = P_0 B D$$

donde P_0 es el término correspondiente a la adhesión intrínseca, D está relacionado con el proceso de separación de la unión adhesiva y B es un término relacionado con el proceso de unión.

Si el módulo en el plateau de las curvas viscoelásticas es inferior a un cierto valor descrito según el criterio Dahlquist, el PSA es menos elástico y por tanto tiene suficiente viscosidad para mojar la superficie del sustrato. Por tanto D es la contribución reológica en el proceso de separación de las uniones. Esto representa la energía perdida o disipada por el adhesivo. La energía disipada es la cantidad de energía adsorbida por el adhesivo para mantener la energía mecánica que es transferida desde la interfase a la zona interfacial.

Bajo condiciones de P_0 y B constantes, cuanto más alta sea la energía disipada, mayor es la fuerza del enlace. Existe por tanto una relación entre el término D y el módulo de pérdidas.

A partir de determinaciones de la energía superficial de PSA mediante ángulos de contacto se ha determinado que P_0 presenta un valor muy pequeño y permanece casi constante al variar la concentración de tackificante.

Por otra parte se ha establecido, que si el módulo en el plateau de las curvas viscoelásticas, el cual se ha elegido como parámetro de enlace sigue el criterio Dalquist, B es una constante para un PSA dado. Además, para cada PSA, el tack medido es una función del $\log(G')$, pero dependiendo del tipo de ensayo realizado los valores varían.

Basándose en estos planteamientos, la reología puede usarse para el diseño de adhesivos de una forma sistemática. Los pasos a seguir son: 1) Obtención de las curvas master de G' y G'' a 27°C mediante la aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura para el polímero elegido. El módulo en el plateau y del pico del módulo de pérdidas se determinan a partir de las curvas master de G' y G'' . Con estos datos se puede localizar la posición del polímero en la Figura I.31. 2) Elección de una resina compatible basándose en consideraciones termodinámicas. 3) Caracterizar la reología del polímero combinado con el tackificante y con aceite. Se determinan el módulo plateau y la posición del pico del módulo de pérdidas para cada uno de los componentes. Con estos parámetros se construye la aproximación "mapping" (Figura I.31). Finalmente esta figura se puede completar añadiendo el eje correspondiente a la adhesión intrínseca interfacial (P_0). Por tanto, se obtiene una representación tridimensional.

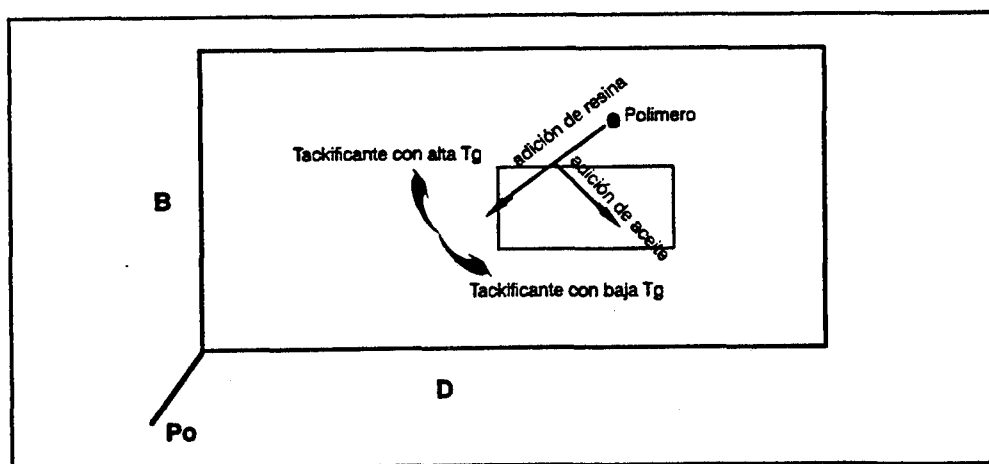


Figura I.31. Aproximación "mapping" para el diseño de PSA [67].

E. P. Chang [14] desarrolla el concepto de ventana viscoelástica con el propósito de identificar los tipos de PSA sin necesidad de construir una curva master. Esta ventana se construye a partir de los valores de G' y G'' a frecuencias de 10^{-2} y 10^2 rad/s. Estas frecuencias se han elegido porque 10^2 corresponde a la frecuencia de separación habitual en la unión adhesiva, mientras que 10^{-2} corresponde al creep. Según el cuadrante en que se encuentre el PSA en la ventana, presentan diferentes propiedades. Si a esta ventana se le adiciona la línea de referencia correspondiente al criterio Dahlquist se puede predecir si el contacto será eficiente (PSA) o no (no PSA).

De la misma manera usando la diagonal $\tan \delta = 1$ se puede determinar si el material es más elástico o viscoso. Si es elástico $\tan \delta < 1$ y se encuentra en el cuadrante superior izquierdo, el adhesivo presenta una adecuada movilidad. Por contra, si es viscoso entonces $\tan \delta > 1$, y se encuentra en el cuadrante inferior derecho, presentándose un fallo de cohesión en el adhesivo (Figura I.32 y I.33).

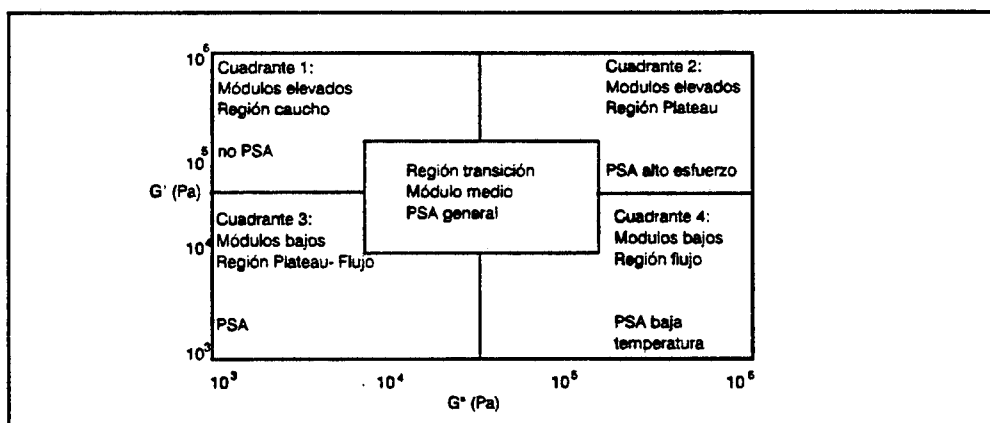


Figura I.32. Ventana viscoelástica de PSA [14].

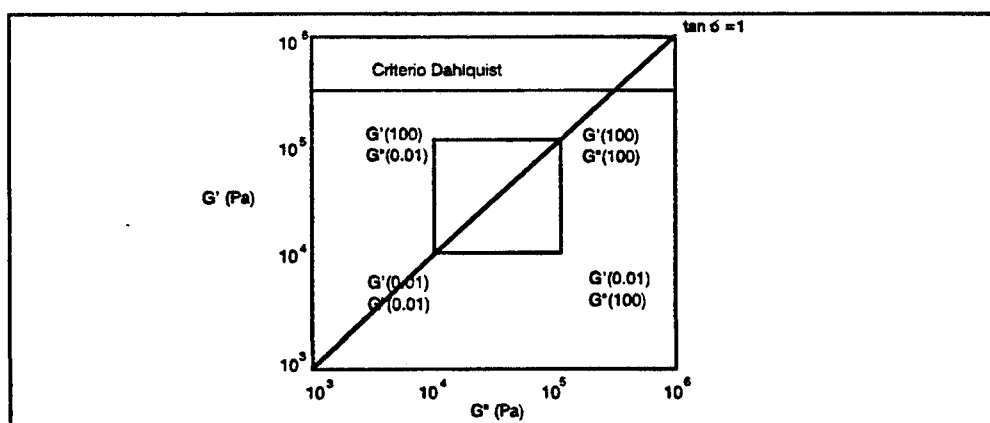


Figura I.33. Relación de la ventana viscoelástica con el criterio Dahlquist y $\tan \delta$ [14].

I.4- OBJETIVOS DEL TRABAJO

Teniendo en cuenta los escasos estudios básicos efectuados en adhesivos termofusibles en base EVA, el objetivo general del presente trabajo consiste en estudiar la variación en las propiedades de adhesivos de diferente formulación, utilizando diferentes técnicas experimentales. Se ha prestado especial atención a las propiedades reológicas y dinámico mecánicas de los adhesivos, analizándose la compatibilidad entre los diversos componentes de las formulaciones.

De manera concreta, se han considerado diversas variables experimentales que afectan a las propiedades de los adhesivos, siendo los objetivos específicos del estudio los que se indican a continuación. Además se incluye el capítulo donde se analiza cada variable experimental.

- Contenido en resina tackificante: Capítulo III.
- Naturaleza de la resina tackificante: Capítulo IV.
- Variación del tipo de EVA (diferencias del contenido en acetato de vinilo y / o índice de fluidez): Capítulo V.
- Adición de cera: Capítulo VI.
- Adición de cargas: Capítulo VII.

I.5- BIBLIOGRAFIA

- [1] A. J. Kettleborough, *"Advances in adhesives"*. Capítulo 7. "Hot Melt - Principles and Applications". Croda Adh. Newark. p 221 (1991).
 - [2] G. Marin, Ph. Vandermaesen. *"Rheological properties of hotmelt adhesives: a model for describing the effects of resin content"*. Journal of Adhesion **35**, 23 (1991).
 - [3] J. Komornicki, M. Bourrel, G. Marin. *"Rheological investigation as a support to EVA based hot melt adhesives formulations illustrated through influence of wax content"*. Journal of Adhesion Science and Technology **4**, 214 (1991).
 - [4] J. Komornicki, M. Bourrel, G. Marin. "Thermal and viscoelastic properties of EVA based hotmelt adhesives: relationship to peel behaviour". Journal of Adhesion Science and Technology, **6**, 293 (1992).
 - [5] Ph. Vandermaesen G. Marin. *"A physical model to predict the thermomechanical behaviour of hotmelt adhesives"*. Journal of Adhesion **43**, 1 (1993).
 - [6] C. Galán, C.A. Sierra. *"Adhesivos termofusibles sensibles a la presión basados en copolímeros estireno-butadieno-estireno. Efecto de la composición en las propiedades"*. Boletín técnico de Repsol Química (Madrid).
 - [7] F. Annighöfer. *"Reactive Hot melt on the basis of polyester and polyamide"*. Journal of Adhesion **22**, 109 (1987).
 - [8] R. Miller. *"Using Amorphous Polyolefins in hot melt sealant formulations"*. Adhesive Age, **26** (Abril, 1994).
 - [9] H-J. Kim. *"Miscibility and performance of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives"*. Tesis Doctoral. Universidad de Tokio. (Marzo, 1995).
 - [10] H-J. Kim, H. Mizumachi. *"Miscibility and peel strength of acrylic pressure sensitive adhesives: acrylic copolymer tackifier resin system"*. Journal of Applied Polymer Science **56**, 201 (1995).
-

- [11] H-J. Kim, H. Mizumachi. "Miscibility between components of acrylic pressure sensitive adhesives: phase diagrams of poly(butylacrylate-co-acrylic acid) and esterified rosins". *Journal of Applied Polymer Science* **57**, 175 (1995).
- [12] S. Narus, H-J. Kim. "Miscibility and PSA performance of acrylic copolymer and tackifier resin system". *Journal of Adhesion* **47**, 165 (1994).
- [13] H-J. Kim, H. Mizumachi. "Miscibility and probe tack of acrylic pressure sensitive adhesives acrylic copolymer tackifier resin system". *Journal of Adhesion* **49**, 113 (1995).
- [14] E.P.Chang. "Viscoelastic properties of pressure sensitive adhesives". 18th Annual Meeting. The Adhesion Society. Hilton Head, Carolina del Sur (USA) p. 303 (1994).
- [15] W. Brockmann, R. Hünther. "Adhesion mechanisms of pressure sensitive adhesives". *Int. J. Adhesion and Adhesives* **16**, 81 (1996).
- [16] R. D. Dexheimer, L. R. Vertnik. "Hot melt Adhesives". Capítulo "Adhesives in Manufacturing". G.L. Scheneberger (Ed). Marcel Dekker. New York (1983)
- [17] R.T. Agger. "The current situation for hot melt adhesives". Capítulo 7. Bostik Limited. Leicester. England.
- [18] O. Lacoste. "Europe: Industrial Adhesives Market trends". European Industrial Adhesives Conference. Bruselas. Conferencia 1.3. (Abril, 1995).
- [19] M. A. de Santiago. "Adhesivos termofusibles". *Comercio e industria de la Madera* **72**, 28 (Marzo -Abril, 1994).
- [20] P.J. Astle. "Why hot melt adhesives". Hytak Limited. ASE (1986).
- [21] M.F.Tse. "Semistructural hotmelt Adhesives based on crosslinkable functionalized Polyolefines". *Journal of Adhesion* **50**, 215 (1995).
- [22] C. Parodi, S. Giordano, S. Vitalini. "Styrenic block copolymers for diapers Hotmelt adhesives". *Adhesion '93*. Universidad de York (Reino Unido). p 288 (Septiembre, 1993).
-

- [23] C. Parodi, S. Giordano, S. Vitalini. *"Styrenic diene copolymers for diapers Hotmelt adhesives"*. 1^o Hotmelt Symposium in Pôrt Jérômè (Francia). p. 78. (Noviembre, 1993).
- [24] M. Audenaert, P. Borg, J. Lebez, J. M. Pierrot. *"Ethylene copolymers based polymers for Hotmelt adhesives"*. 1^o Hotmelt Symposium in Pôrt Jérômè (France). p. 126. (Noviembre, 1993).
- [25] E. F. Eastman. *"Ethylene copolymers: Improved performance for an old molecule"*. Adhesive Age. 32 (Septiembre, 1983).
- [26] A. Pizzi, K.L. Mittal. *"Handbook of Adhesive Technology"*. Marcel Dekker. Nueva York (1995).
- [27] J. Simons. *"Hercules Resins In Eva Hot melt"*. Chemist Adhesives Technology Department. Hercules B.V. Midelburg. (Mayo, 1993).
- [28] D. K. Hillshafer, A.B. Goel. *"Performance edge with crosslinkable Hot melts"*. Seminar Proceedings, Atlanta Georgia (USA) (23-30 Octubre, 1991).
- [29] J. W. Nowicki. *"Reactive Hotmelt polyurethane adhesives"*. Adhesion, 10 (1991).
- [30] Ch. W. Unic. *"PURs for bookbinding industry"*. European Adhesives and Sealant, 16 (Marzo, 1994).
- [31] I. Skeist. *"Handbook of adhesives"*. 3^a Edition. Van Nostrand Reinhold. Nueva York (1990).
- [32] D.F. Zinkel, J Russell (Ed). *"Naval Stores, Production, Chemical, Utilization"*. Pulp Chemicals Association. Nueva York (1989).
- [33] *"Selection Guide for Hercules Rosin-Derived Resins for adhesives"*. Boletín Técnico N^o 25.027-E1. Hercules.
- [34] *"Rosin Resins Selection Guide"*. Boletín Técnico N^o 25.032-E1. Hercules
- [35] *"Resinas de cumarona indeno"*. Boletín Técnico de Industria Químicas del Nalón. Asturias.
-

- [36] P. Badie. "Aromatic Hydrocarbon resin for EVA hot melts". Adhesive Age, 57 (Febrero, 1995).
- [37] M. Huntley. "How petroleum-based waxes affect hot melt performance". Adhesive Age, 28 (Noviembre, 1991).
- [38] W. J. Honiball. "Specialty wax improves performance of EVA hotmelt adhesives". Adhesive Age, 21 (Mayo, 1994).
- [39] M. Clauss. "Stabilization of hotmets. Influence of co-stabilizers". European Industrial Adhesives Conference 1995. Bruselas. p. 31 (Abril, 1995).
- [40] J.M. Martín Martínez. "Adhesión de polímeros y elastómeros mediante adhesivos de contacto". Laboratorio de Adhesión y Adhesivos. Secretariado de Publicaciones. Universidad de Alicante (1993).
- [41] T. G. Maciá Agulló. "Adición de sílice a adhesivos de poliuretano en base solvente". Tesis doctoral. Universidad de Alicante. (1995)
- [42] J.M. Martín Martínez. I Jornadas Técnicas Nacionales de Adhesión. San Sebastián. INASMET - CIDEMCO. (1993)
- [43] Degussa A.G Technical Bulletin Pigments 870242. Degussa (1994).
- [44] L.H. Little, A.V. Kiselev, V.I. Lygin. "Infrared spectra of adsorbed species" Academic Press. Londres. (1966).
- [45] Degussa A.G. Technical Bulletin Pigments. 6, (1990).
- [46] "Curso de Adhesivos" Universidad Carlos III de Madrid. (1995).
- [47] D. Satas "Handbook of PSA technology". 2ª Edición. Van Nostrand Reinhold. Nueva York (1989).
- [48] C. De Walt. "Factors in Tackification. A look at the mechanism of tackification and suggestions for designing new resins". Adhesive Age, 38 (Marzo, 1970).
-

- [49] S. G. Chu, L-H. Lee (ed) *"Dynamic Mechanical Properties of Pressure-Sensitive Adhesives"*. Capítulo 5. "Adhesives Bonding". Plenum Press. New York (1984).
- [50] E. H. Andrews, T.A. Khan. *"Desing of pressure- sensitive adhesives"*. Journal of Applied Polymer Science **41**, 595 (1990).
- [51] M. Brogly, M. Nardin, J. Schultz, J. Komornicki, M. Bourrel. *"Influence on tack of interfacial and rheological properties of hotmelt adhesives"*. Euradh '92. Karlsruhe (Alemania). p. 104 (1992).
- [52] H. Mizumachi, Y. Hatano. *"Rheological study on tack of pressure-sensitive adhesives"*. Journal of Adhesion **21**, 251 (1987).
- [53] G. Kraus, K.W. Rollman, R.A. Gray. *"Tack and viscoelasticity of block copolymer based adhesives"*. Journal of Adhesion **10**, 221 (1979).
- [54] A. Zosel. *"The tack of polymers and its relation to molecular structure"*. 19th Annual Meeting. The Adhesion Society. Myrtle Beach, Carolina del Sur (USA). p 350 (1996)
- [55] C.Creton; L Leibler. *"How does tack depend on contact time and contact pressure?"*. 19th Annual Meeting. The Adhesion Society. Myrtle Beach, Carolina del Sur (USA). p. 346 (1995).
- [56] K. Kamagata, T. Saito. *"The methods of measuring tackiness of P.S.A. Tapes"*. Journal of Adhesion, **2**, 279 (1970).
- [57] G. R. Hamed, G.D. Roberts. *"Mechanism of tack of contact adhesives"*. 16th Annual Meeting 1993. The Adhesion Society. Williamsburg, Carolina del Norte (USA). p 424 (1993).
- [58] D. Satas. *"Tack in adhesives bond making"*. 19th Annual Meeting. The Adhesion Society. Myrtle Beach, Carolina del Sur (USA). p. 353 (1995).
- [59] *"Test Methods for pressure sensitive adhesives"*. 6^a edición. Pressure-Sensitive Tape Council. Itaca. Illinois (USA) (1985)
-

- [60] A. Heritage. *"Getting the most from your Bohlin C.S. Rheometer"*. Bohlin Instruments Love Lane, Cirencester Glos, Reino Unido (1992).
- [61] J.B. Class, S.G. Chu. *"The viscoelastic properties of rubber - resin blends. I. The effect of resin structure"*. Journal of Applied Polymer Science **30**, 805 (1985).
- [62] J.B. Class, S.G. Chu. *"The viscoelastic properties of rubber - resin blends. II. The effect of resin molecular weight"*. Journal of Applied Polymer Science **30**, 815 (1985).
- [63] J.B. Class, S.G. Chu. *"The viscoelastic properties of rubber - resin blends. III. The effect of resin concentration"*. Journal of Applied Polymer Science **30**, 825 (1985).
- [64] M. F. Tse. *"Adhesion and failure mechanisms of a model hotmelt adhesive bonded to polypropylene"*. European Industrial Adhesive Conference. Bruselas. Capítulo 24 (Abril, 1995).
- [65] G. Krauss, F.B. Jones, O.L. Marrs, K.L. Rollmann. *"Morphology and viscoelastic behaviour of styrene diene block copolymers in pressure sensitive adhesives"*. Journal of Adhesion **8**, 235 (1997).
- [66] G. Krauss, K.L. Rollmann. *"The entanglement plateau in the dynamic modulus of rubbery styrene dyene block copolymers. Significance to pressure sensitive adhesive formulations"*. Journal of Applied Polymer Science **21**, 3311 (1977).
- [67] M. F. Tse. *"Pressure sensitive adhesives based on vector SIS polymers I. Rheological model and adhesive desing pathways"*. Journal of Adhesion **56**, 79 (1996).
-



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II.- MATERIALES Y MÉTODOS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II.1- MATERIALES

II.1.1 RESINAS TACKIFICANTES

Las resinas tackificantes empleadas para la realización del presente trabajo han sido suministradas por Hercules B.V. (Rijswijk, Países Bajos) y Arizona Chemical AB (Sandarne, Suiza). Algunas de las características de estas resinas se encuentran en la Tabla II.1.

Tabla II.1. Algunas características de las resinas tackificantes usadas en este trabajo.

Resina tackificante	Características químicas	Color ^(e)	Punto de reblandecimiento (°C) ^(e)
H	Colofonia hidrogenada	< 1 ^(a)	75
E	Tall oil	ww ^(b)	75
G	Ester de glicerol	1.5 ^(c)	90
P	Ester de pentaeritritol	1.5 ^(c)	105
T1	Politerpeno	6 ^(d)	112-118
T2	Politerpeno	3 ^(d)	100
O	Olefínica	13 ^(d)	101

(a) Escala Gardner, 50% en tolueno; (b) US rosin standars; (c) Escala Gardner 63, 1:1 en tolueno; (d) Escala Gardner ASTM D1544-86; (e) Datos suministrados por Hercules B.V y Arizona Chemical AB.

II.1.1.1. Punto de reblandecimiento [1]

El método utilizado para su determinación ha sido el punto de anillo y bola. Se define como la temperatura a la que una bola de acero de peso y diámetro conocidos, atraviesa un anillo relleno con resina (Norma ASTM E-28).

II.1.1.2. Pesos moleculares [2]

El peso molecular y la distribución de pesos moleculares de una resina tiene una gran influencia en su compatibilidad con otros polímeros. En general, una resina con una química sinérgica hacia un polímero podría ser compatible con ese polímero solamente cuando el peso molecular no fuera muy alto y la distribución de pesos moleculares no fuese demasiado ancha.

Para la determinación de pesos moleculares se ha utilizado la técnica de Cromatografía de permeación en gel (GPC). Este método cromatográfico permite determinar el peso molecular y la distribución de pesos moleculares por comparación de las muestras con un polímero de peso molecular bien caracterizado. Este método utiliza una columna delgada de metal rellena de un gel con un volumen y una distribución de tamaños de poros determinados. La resina se inyecta en forma de solución en la columna y se permite la difusión a través del gel. A medida que la resina se va difundiendo, las moléculas grandes atraviesan rápidamente la columna, mientras que las moléculas pequeñas quedan atrapadas en los poros de las partículas del gel, emergiendo de la columna después que las moléculas grandes.

Los pesos moleculares de los polímeros se expresan mediante tres parámetros:

Promedio de pesos moleculares en número (M_n):

$$M_n = \frac{\sum N_i \times M_i}{\sum N_i} = \sum \chi_i M_i$$

donde $\chi_i = N_i/N_t$, que es la fracción en número de la especie de peso molecular M_i , y $N_t = \sum_i N_i$, corresponde al número total de especies ($N_i =$ número de especies de peso molecular M_i).

Promedio de pesos moleculares en peso (M_w):

$$M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \sum W_i M_i$$

II. Materiales y Métodos

donde $W_i = w_i / w_t$, que es la fracción en peso de la especie de peso molecular M_i , y $\sum w_i = w_t$, corresponde al peso total de la muestra ($w_i =$ peso molecular de las especies de peso molecular M_i).

En los métodos usuales de fraccionamiento de un polímero, lo que se obtiene es el peso de cada fracción, por lo que es conveniente expresar M_n en función de las fracciones en peso, w_i . Esto se puede realizar teniendo en cuenta que $W_i = N_i M_i$, por lo que:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum \frac{w_i}{M_i} M_i}{\sum \frac{w_i}{M_i}} = \left[\frac{\sum w_i / M_i}{\sum w_i} \right]^{-1} = \left[\sum w_i / M_i \right]^{-1}$$

Promedio de peso molecular M_z :

$$M_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

Existe otro promedio que se obtiene por medidas de viscosidades en disolución, el cual se denomina promedio viscoso y viene definido por:

$$M_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{a+1}}{\sum N_i M_i^a} \right]^{1/a}$$

donde a es un parámetro comprendido entre 0.5 y 1.

Para un polímero polimolecular, el valor relativo de cada uno de los promedios es generalmente como sigue (Figura II.1):

$$M_n < M_v < M_w < M_z$$

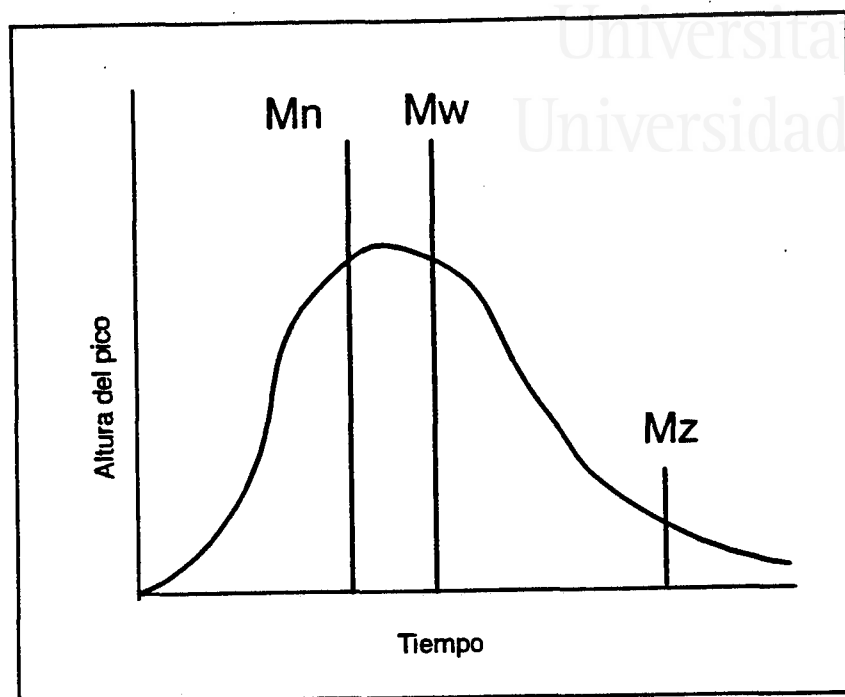


Figura II.1. Distribución general de pesos moleculares en polímeros.

II.1.1.3. Puntos de nube [3]

Es un método cualitativo para determinar la compatibilidad de resinas tackificantes con otros polímeros que permite catalogarlas como alifáticas o aromáticas; polares o no polares; etc. En la actualidad, Hercules BV utiliza tres mezclas de disolventes para obtener puntos de nube de resinas:

MMAp: (1:2) metilciclohexano / anilina

DACP: (1:1) xileno / 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona

HMDA: mezcla de disolventes muy polares

Este método consiste en disolver un peso determinado de la resina en cada una de estas mezclas de disolventes a temperatura relativamente alta, dejando posteriormente

enfriar la disolución. La temperatura a la cual la resina empieza a formar una fase diferenciada en el seno de la disolución constituye el punto de nube.

A efectos prácticos, los tres puntos de nube aportan la siguiente información:

MMA: Es una medida del carácter aromático de la resina. Cuanto menor sea el valor de MMA, mayor carácter aromático tendrá la resina. Normalmente las resinas tackificantes con valores bajos de MMA proporcionan adhesivos con tack adecuado.

DACP: Determina la polaridad de la resina, debido a la naturaleza altamente polar del sistema de disolventes. Debido a que la adhesión específica está relacionada con la polaridad de la resina, el punto de nube DACP se puede utilizar como una medida de la adhesión específica. Cuanto menor sea el valor de DACP mejor será la adhesión específica de la resina. Sin embargo, existen resinas tackificantes altamente polares, tales como los ésteres de colofonia y las resinas tackificantes de hidrocarburos aromáticas, que proporcionan puntos de nube por debajo de -100°C , temperatura por debajo de la cual es difícil realizar medidas con precisión. Cuando se alcanzan -30°C , la mezcla de disolventes alcanza su punto de nube interfiriendo en la determinación del valor correspondiente a la resina.

HMDA: Para solventar esta limitación se ha introducido una modificación de éste método, y utilizando la mezcla HMDA. La mezcla disolvente utilizada para éste propósito está constituida de tal forma que incluso las resinas tackificantes de elevada polaridad, tales como los ésteres de colofonia proporcionan puntos de nube en un rango de temperaturas que permite su reproducción en el laboratorio. El punto de nube HMDA proporciona valores en un rango de temperaturas de -40 a 80°C , diferenciando resinas tackificantes muy polares entre sí. El punto de nube HMDA aumenta cuando existe esterificación o un alto grado de hidrogenación en las resinas tackificantes.

II.1.1.4. Color

El color es otra de las propiedades características de una resina. En la Tabla II.1 se dan los valores correspondientes a las resinas tackificantes utilizadas. Como se puede apreciar los métodos para determinar el color de las resinas tackificantes son muy variados. En la bibliografía pueden encontrarse métodos tan distintos como la determinación con dicromato ($\text{mg} / 1,000 \text{ ml H}_2\text{SO}_4$; Gardner (Norma ASTM D 1544-80); Hunterlab (Norma ASTM E 450); ASDA (Norma R-25-4a); y iodo ($\text{mg} / 100 \text{ ml}$

H₂O), entre otros. Todos estos métodos proporcionan valores que se correlacionan entre sí; en la Figura II.2 se muestran algunas equivalencias entre los diferentes métodos.

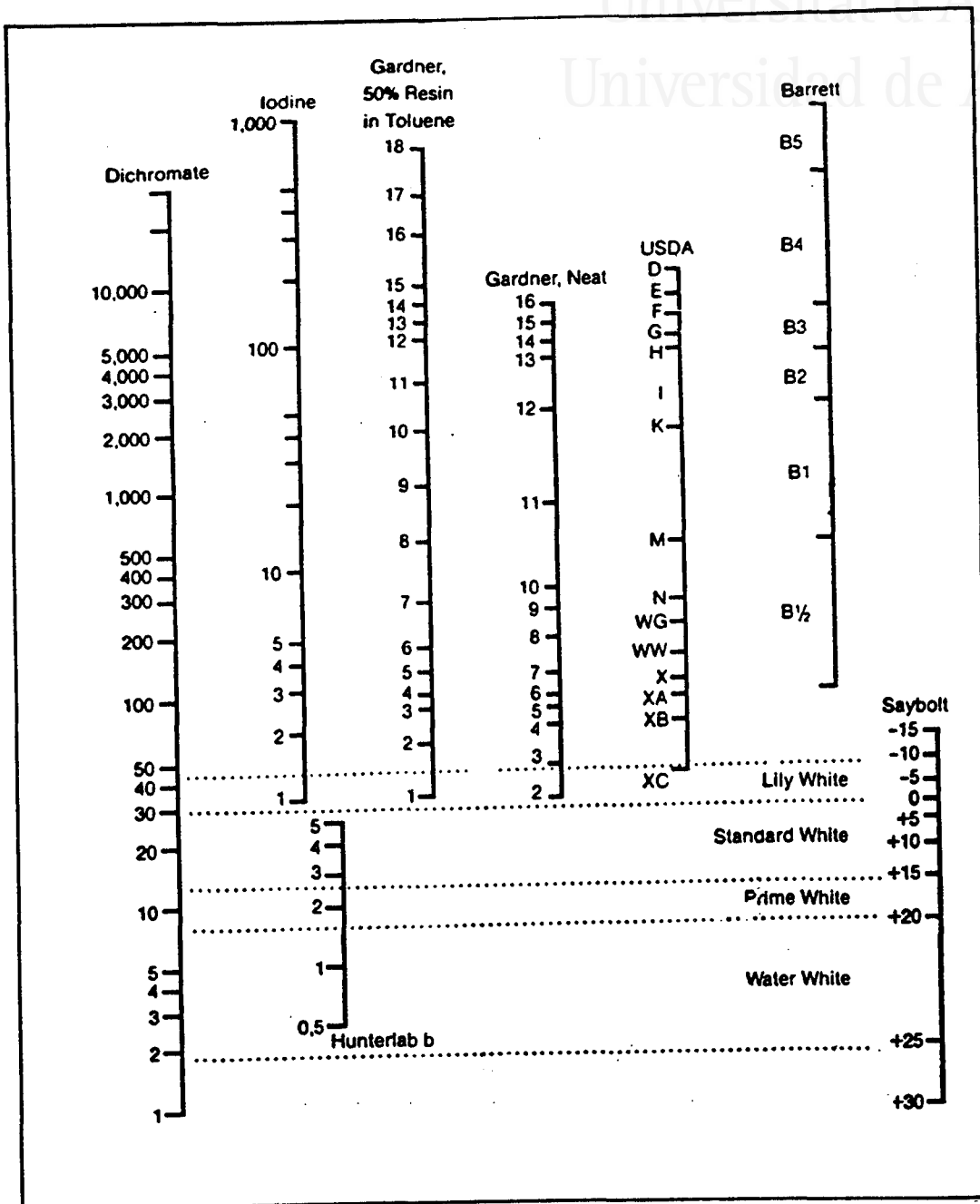


Figura II.2. Correlaciones entre varias escalas de colores utilizadas en la caracterización de resinas tackificantes.

II.1.2. COPOLIMEROS DE ACETATO DE VINILO-ETILENO.

En el presente trabajo se utilizaron copolímeros de etileno y de vinilacetato con diferentes porcentajes de acetato de vinilo y distintos índices de fluidez. Los copolímeros de etileno y acetato de vinilo han sido suministrados por ELF ATOCHEM España S.A (Madrid) y REPSOL QUÍMICA (Madrid)

En la Tabla II.2. se incluyen algunas de las principales características de los copolímeros empleados en este estudio.

Tabla II.2. Algunas características de los copolímeros de etileno y de acetato de vinilo (EVA) utilizados en este estudio [7].

Nomen-clatura	VA / MFI	VA (%)	MFI (g/10min)	Punto de reblandecimiento (°C)	Dureza (°Shore A)	Densidad (g / cm ³)
A2	18/150	17-19	135-175	100	84	0.93
A3	18/500	17-19	450-550	89	-	-
B1	28/40	27-29	35-45	110	76	0.95
B2	28/150	27-29	135-175	90	70	0.95
B3	28/400	27-29	350-450	85	-	-
C1	33/45	32-34	38-48	107	64	0.96
D1	40/55	38-41	48-62	100	50	0.96

1. Contenido en acetato de vinilo (% VA) [4, 5]: En la bibliografía se han publicado diferentes métodos para determinar el contenido en acetato de vinilo de los copolímeros de EVA (etileno - acetato de vinilo). Entre ellos se encuentran el análisis termogravimétrico, pirólisis, espectrometría infrarroja y RMN de ¹H. Los resultados obtenidos con las diferentes técnicas suelen ser comparables y proporcionan el % peso de VA en el copolímero.

2. Índice de fluidez (MFI) (Norma DIN 53735) [6]: El índice de fluidez en los materiales termoplásticos se determina mediante un ensayo que se realiza a bajas velocidades de cizalla. Una muestra homogénea se funde en el interior del cilindro calefactado de un viscosímetro hasta alcanzar una temperatura definida y tras un tiempo de residencia predefinido se obliga al fundido a pasar a presión por una boquilla. La temperatura de ensayo depende del tipo de polímero (150, 190, 200, 220, 230, 235, 275, 300 °C) y la presión ejercida por la pesa usada está descrita por la Norma DIN 53735 (0.325, 1.20, 2.16, 3.80, 5.0, 10.0, 21.6 kg).

El índice de fluidez se determina a partir de la masa M (en g) del macarrón que fluye por la boquilla del reómetro o viscosímetro en un tiempo definido t.

Un peso molecular promedio elevado de un copolímero EVA se traduce en índices de fluidez bajos, es decir viscosidad elevada.

3. Punto de reblandecimiento: En la Tabla II.2. se incluyen los valores obtenidos mediante el método del anillo y bola en los diferentes EVAs usados en este estudio.

II.1.3. CERAS

La cera adicionada en la formulación de los adhesivos es del tipo microcristalino hidrogenada. Sus características más importantes se incluyen en la Tabla II.3. La cera ha sido suministrada por SASOL Chem.(representada en España por Iberceras S.A. Madrid)

II.1.4. CARGAS INORGÁNICAS

El empleo de cargas en la formulación de adhesivos termofusibles se efectúa con el fin de rebajar costes, pero al mismo tiempo estas cargas influyen en las características del adhesivo [8]. A los adhesivos termofusibles preparados en este estudio se les han añadido distintas cantidades de dos cargas diferentes: carbonato cálcico y sílice.

Tabla II.3. Características de la cera empleada en este estudio en la elaboración de los adhesivos termofusibles. Datos experimentales suministrados por Sasol.

Propiedad	Valor característico
Color (ASTM D500)	1-2
Punto de fusión (ASTM D127)	78-82 °C
Penetración a 25°C (ASTM D1321)	19-27 mm
Viscosidad a 100°C (ASTM D445)	14-16 mPa.s
Contenido en aceite (ASTM D721)	2.5% peso

II.1.4.1. Carbonato cálcico.

Se ha usado un carbonato de calcio suministrado por Reverté S.A. (Belhei, Tarragona). Algunas de las características de éste carbonato de calcio se incluyen en la Tabla II.4.

II.1.4.2. Sílice pirogénica

La sílice amorfa pirogénica es una carga que cada día se emplea más en las formulaciones de adhesivos, ya que en cantidades apropiadas, puede modificar y controlar la reología de los adhesivos [9].

En este estudio se ha empleado una sílice pirogénica hidrófila (*Aerosil 200*), suministrada por Degussa AG (Hannau, Alemania). Algunas características de esta sílice se incluyen en la Tabla II.5.

Las sílices pirogénicas se obtienen por hidrólisis del SiCl_4 a temperatura muy elevada, por lo que poseen un tamaño de partícula extraordinariamente pequeño (del orden de nanómetros).

Tabla II.4. Características del carbonato de calcio empleado como carga en la formulación de algunos adhesivos termofusibles [10].

Componente	Porcentaje en peso (%)
CaCO ₃	99.1
MgO	0.5
Al ₂ O ₃	0.1
Fe ₂ O ₃	0.04
SiO ₂	0.08
Propiedad	Valor cuantitativo
Humedad	0.2 %
Pérdida al fuego	43.3 %
Solubilidad en HCl	0.1 %
pH en solución acuosa	9
Dureza	3 mohs
Peso específico	2.7 g/cm ³
Densidad aparente sin compactar	0.53 g/cm ³
Densidad aparente compactada	1.25 g/cm ³
Diámetro medio de partícula	2.5 μm
Superficie específica	3.3 m ² /g

Tabla II.5. Características de la sílice pirogénica empleada en la preparación de algunos adhesivos termofusibles [11].

Propiedad	Valor característico
Superficie específica (N ₂ , BET)	300 m ² /g
Tamaño medio de las partículas	12 nm
Densidad aparente:	
normal	50 g/l
compactada	120 g/l
Pérdida por secado (2h a 105 °C)	< 1.5%
Pérdida por calcinación (2h 1000°C)	< 2%
pH en dispersión acuosa 4%	3.6-4.3
SiO ₂	> 99.8
Al ₂ O ₃	< 0.05
Fe ₂ O ₃	< 0.003
TiO ₂	< 0.03

II.1.5. ANTIOXIDANTE

Como ya se ha comentado con anterioridad, es necesario incluir antioxidantes en la formulación de los adhesivos termofusibles con el fin de evitar posibles degradaciones debidas al calor o a la luz [12].

El antioxidante empleado en las formulaciones de adhesivos de este trabajo ha sido *Irganox-1010*, Pentaeritritil-tetrakis (3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenol) propionato), proporcionado por CIBA - GEIGY, el cual es un antioxidante fenólico. La estructura química del *Irganox 1010* se incluye en la Figura II.3. y alguna de sus propiedades se han incluido en la Tabla II.6.

Tabla II.6. Algunas propiedades físicas del antioxidante *Irganox 1010* [13].

Propiedad	Valor característico
Aspecto	Polvo blanco amarillento
Rango de puntos de fusión	110-125 °C
Peso molecular	1178 daltons
Disolvente	Solubilidad (20°C) g/100 g solución
Acetona	47
Benceno	56
Cloroformo	71
Acetato de etilo	46
Metanol	1
Hexano	0.3
Agua	< 0.01

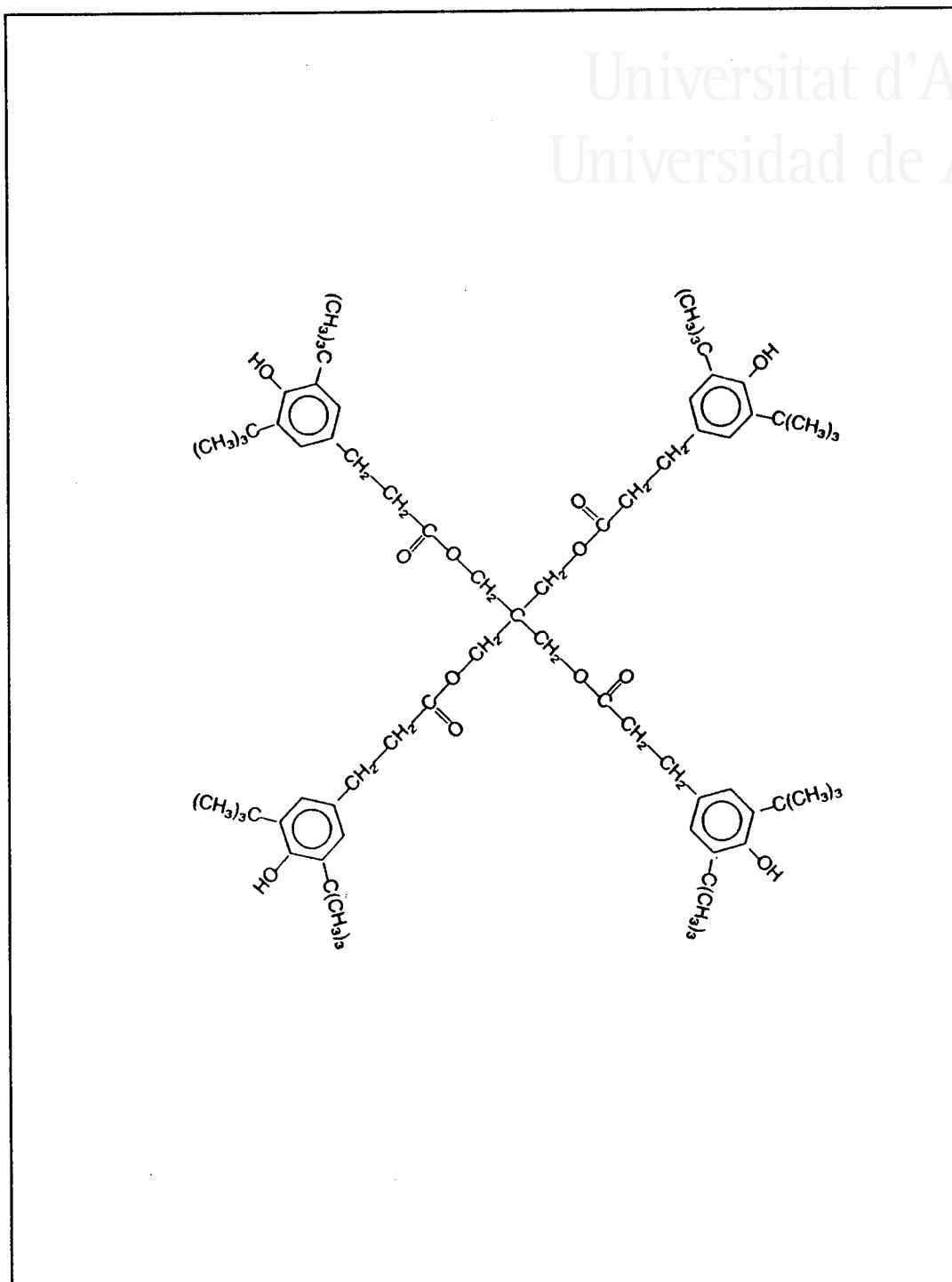


Figura II.3. Estructura química del antioxidante Irganox 1010.

II.2- TECNICAS EXPERIMENTALES

II.2.1. PREPARACIÓN DE LOS ADHESIVOS TERMOFUSIBLES

Un adhesivo termofusible es un material con 100% sólidos constituido por una mezcla íntima de varios componentes, sin que exista entre ellos reacción química. Ante esta breve definición la preparación de un adhesivo termofusible puede parecer un proceso sencillo. En realidad lo es, ya que no es necesario utilizar reactores complejos ni realizar complicadas manipulaciones o procesos, pero en la sencillez del proceso radica la dificultad del mismo.

En la elaboración de los adhesivos se ha empleado el siguiente material de laboratorio:

- Cristalizador de vidrio pirex con diámetro de 11.5 cm.
- Agitador *Heidolph* RZR 2000.
- Varilla en forma de media luna: Diámetro= 9 cm; Ancho=3 cm.
- Placa calefactora Jata.
- Termopar *Crison thermometer* 620/3 sonda Pt-100 precisión B.

En primer lugar, debido a la dificultad que suponía limpiar el material de vidrio utilizado, se ha forrado el cristalizador con papel de aluminio de tal manera que tras la elaboración del adhesivo se pueda separar fácilmente del cristalizador.

Se precalienta el cristalizador a una temperatura entre 120 y 130 °C: cuando se alcanza esta temperatura se adiciona en primer lugar la resina, ya que a esta temperatura funden. Al mismo tiempo que se añade la resina, se incorpora el antioxidante.

A continuación, cuando la resina está totalmente fundida se adiciona el copolímero EVA. La temperatura se ha ido aumentando gradualmente y se mantiene entre 170 y 180 °C. Es importante mantener esta temperatura, ya que si la temperatura fuera más baja los componentes no estarían suficientemente fluidos para que la mezcla fuera homogénea; también una temperatura muy elevada podría producir la degradación de los componentes del adhesivo.

En el momento en que se mezclan todos los componentes se conecta la varilla agitadora. La agitación se mantiene durante 50 min a 170 - 180 °C, y a 60 rpm para que la mezcla final sea lo más homogénea posible.

En el caso de mezclas terciarias (que incluyen cera en su composición), es la cera el primer componente que se adiciona, ya que es el que tiene un punto de fusión más bajo y da a la mezcla una mayor fluidez desde el principio.

Transcurridos los 50 min de agitación de la mezcla se vierte el adhesivo sobre una alfombrilla de silicona. Cuando el adhesivo termofusible se ha enfriado, lo que supone aproximadamente una hora, se retira fácilmente de la alfombrilla y se guarda para realizar posteriores ensayos.

Con una pequeña porción de muestra fundida se elaboraron películas delgadas que se utilizaron para realizar medidas de ángulos de contacto y análisis dinámico térmico mecánico. El material fundido se deposita sobre papel siliconado y empleando una prensa de dos platos hidráulicos marca Mover se prensa durante 10 segundos bajo una presión de 0.8 MPa.

En los adhesivos termofusibles fabricados se ha variado el tipo y contenido de resina tackificante, y el tipo de copolímero EVA. También se ha analizado la influencia de la adición de cera y cargas inorgánicas (sílice y carbonato de calcio) en las propiedades de los adhesivos.

En la Tabla II.7 se recogen las distintas formulaciones preparadas en este trabajo que incluyen diferentes proporciones de resina tackificante, tipos de copolímeros EVA, cera, cargas (sílice, carbonato de calcio) y antioxidantes. Estas formulaciones se analizarán en los capítulos que siguen en el presente trabajo.

Tabla II.7.a. Proporciones de resina tackificante, EVA y antioxidante utilizados para analizar la influencia del tipo de copolímero EVA en los adhesivos termofusibles.

Resina (ppc)	EVA ^(a) (ppc)	Irganox 1010 (ppc)
100	100	1

^(a) Los tipos de copolímeros de EVA empleados se encuentran recogidos en la Tabla II.2.

Tabla II.7.b. Proporciones de resina tackificante, EVA y antioxidante utilizados para analizar la influencia de la proporción de resina tackificante en los adhesivos termofusibles.

Resina ^(b) (ppc)	EVA (ppc)	Irganox1010 (ppc)
50	100	1
100	100	1
170	100	1

^(b) Las resinas tackificantes empleadas estén recogidas en la Tabla II.1.

Tabla II.7.c. Proporciones de resina tackificante, EVA, cera y antioxidante utilizados para analizar la influencia de adición de cera en los adhesivos termofusibles.

Resina (ppc)	EVA (ppc)	Cera (ppc)	Irganox1010 (ppc)
170	100	70	1

Tabla II.7.d. Proporciones de resina tackificante, EVA, antioxidante y sílice pirogénica usados en la formulación de adhesivos termofusibles.

Resina (ppc)	EVA (ppc)	Sílice (ppc)	Irganox1010 (ppc)
50	100	5	1
50	100	10	1
50	100	15	1

Tabla II.7.e. Proporciones de resina tackificante, EVA, antioxidante y carbonato de calcio usados en la formulación de adhesivos termofusibles.

Resina (ppc)	EVA (ppc)	Carbonato de calcio (ppc)	Irganox1010 (ppc)
50	100	5	1

II.2.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

En el presente trabajo se han empleado distintas técnicas experimentales para caracterizar tanto los componentes de partida como los adhesivos termofusibles preparados en este trabajo.

A continuación se describen las técnicas y métodos experimentales empleados en este trabajo.

II.2.2.1. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica permite analizar la radiación que se transmite o que se refleja sobre una superficie. Se han empleado dos dispositivos diferentes; el dispositivo de ATR (reflexión total atenuada) que se utiliza para muestras opacas, y el de transmisión, para las muestras que no son totalmente opacas a la radiación. El equipo utilizado ha sido un espectrómetro Nicolet FTIR 205.

Para determinar los espectros IR de las resinas tackificantes se empleó el método de transmisión con un ángulo incidente de 45°C y una relación señal/ruido de 0.04% a 2000 cm⁻¹. La muestra se disolvió en tolueno en una proporción del 4% y la disolución se depositó sobre un cristal de KBr, dejando evaporar el disolvente. El número de barridos empleados para realizar el espectro fue 200.

Los espectros IR de los adhesivos y de los copolímeros de EVA se realizaron con el dispositivo de ATR empleando un cristal de KRS-5 (bromo - yoduro de talio). El número de barridos empleado fue 200.

II.2.2.2. Medidas de ángulos de contacto

Con esta técnica se estudia la afinidad que posee un líquido por la superficie de un sólido, es decir la capacidad que posee para mojar la superficie de ese sólido. Este valor está relacionado con la energía superficial del adhesivo.

Las películas de adhesivos previamente preparadas por fusión y prensado se colocan sobre un pequeño portaobjetos y se introducen en la cámara termostaticada a 25°C de un goniómetro RAMÉ HART modelo 100. La cámara del goniómetro se satura previamente con el mismo disolvente con el que se van a realizar las medidas de los ángulos de contacto. En este trabajo se ha usado agua bidestilada y desionizada como líquido patrón para medir los ángulos de contacto.

Se deposita sobre la muestra una gota de 2 μ l de agua, mediante una microjeringa de vidrio Hamilton. Se mide el ángulo de contacto inicial y transcurridos 15 min. Se realizaron estudios previos para determinar el tiempo en el que se alcanzaba el equilibrio de expansión de la gota en la superficie, el cual fue muy rápido, siendo 15 min un tiempo conveniente.

Las medidas de ángulos de contacto se realizaron sobre tres películas diferentes de cada muestra de adhesivo. Para que un ángulo se considerase válido la diferencia entre los valores medidos había de ser inferior a 2 grados.

II.2.2.3. Viscosidad

La viscosidad de los adhesivos termofusibles fundidos se determinó con un viscosímetro *Brookfield modelo RV DV-I* acoplado a un sistema Thermosel, el cual permite trabajar con muestras sólidas a temperatura ambiente por aplicación constante de calor para mantenerlas líquidas. (Figura II.4).

Las medidas se han realizado empleando el vástago SC4-21 y a las temperaturas de 170 y 180°C.

Las medidas se realizaron siguiendo el siguiente procedimiento experimental. Se introduce la muestra en el recipiente cilíndrico del termosel, y cuando está totalmente fundido se introduce el vástago y se empieza a medir comenzando por la velocidad más pequeña; se va aumentando la velocidad hasta que el viscosímetro se sale de escala. Las

velocidades empleadas han sido 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 20, 50 y 100 rpm. Para obtener la viscosidad en mPa.s se multiplica el valor obtenido en el viscosímetro por un factor de conversión que se encuentra recogido en tablas adecuadas.

La viscosidad se tomó como la media de los valores obtenidos para cada velocidad de rotación del viscosímetro.

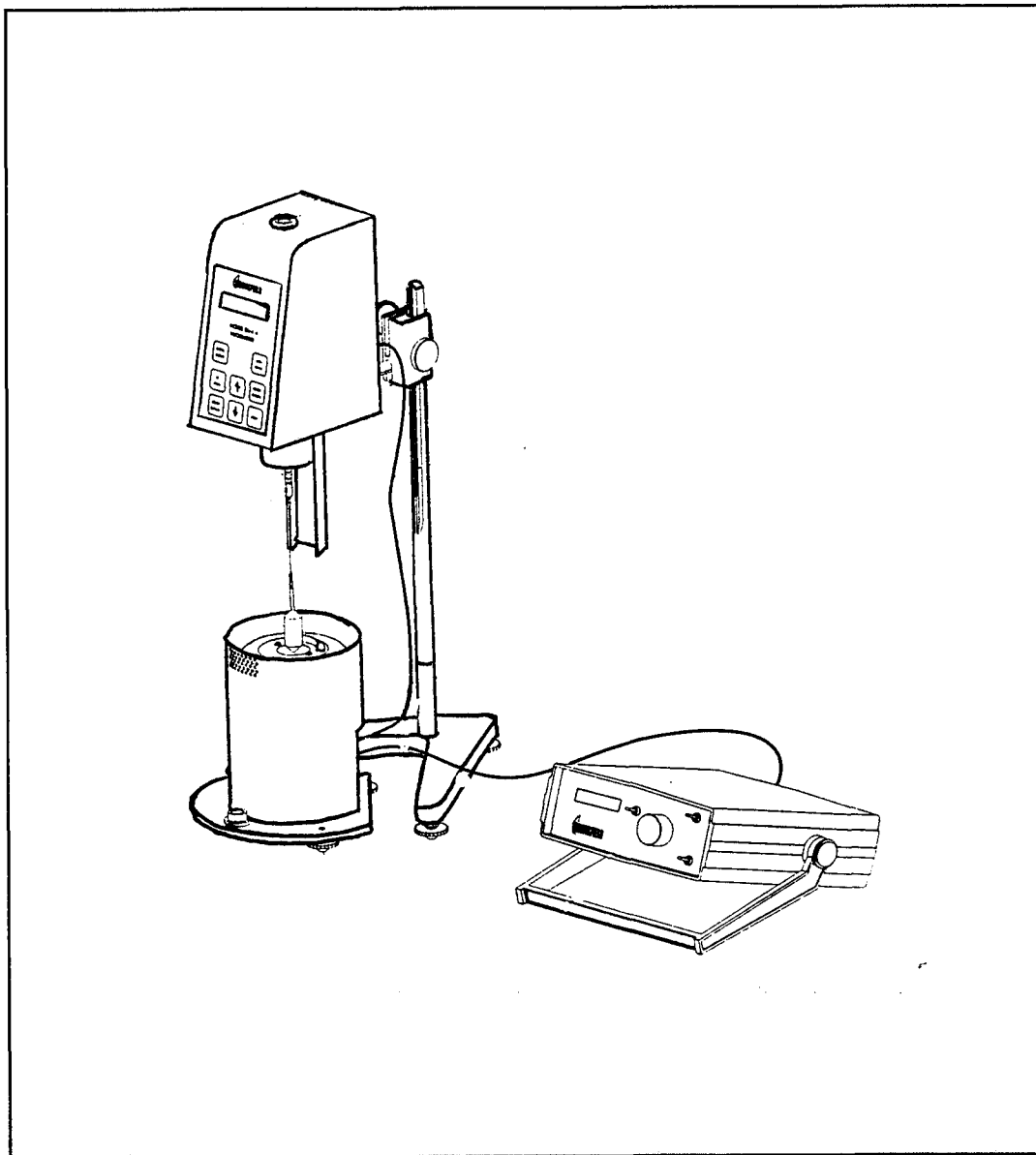


Figura II.4. Viscosímetro Brookfield con dispositivo Thermosel.

II.2.2.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica permite determinar los cambios de energía que experimenta una sustancia al someterla a una variación de temperatura, ya que los cambios físicos o químicos que puede sufrir un polímero van acompañados de cambios energéticos. Con la técnica de DSC se mide directamente el flujo de calor que tiene lugar en la muestra y en la referencia. El equipo tiene un sensor para la medida de la temperatura y una resistencia de calentamiento, independiente para cada uno de los comportamientos. Esta técnica permite un análisis de tipo cuantitativo (Figura II.5).

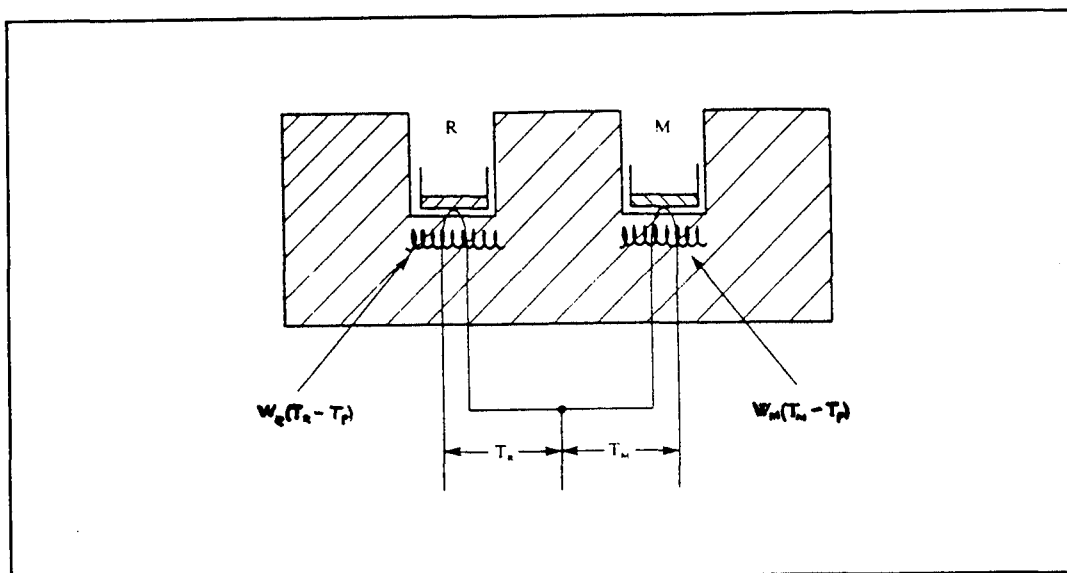


Figura II.5. Esquema de un aparato de DSC.

Con esta técnica se han determinado las temperaturas de transición vítrea, las temperaturas de fusión y las variaciones de entalpía durante los procesos de transición vítrea y de fusión. El equipo utilizado en este estudio ha sido *Rheometric Scientific DSC PLUS V vsn 5.41*.

Las resinas tackificantes se caracterizan mediante DSC realizando tres barridos de temperatura consecutivos: En el primero se aumenta la temperatura desde -50 a 180°C , a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a continuación la resina tackificante se enfrió bruscamente hasta -50°C ; en el tercer barrido de temperatura consecutivo se volvió a aumentar la temperatura hasta 180°C a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Este



II. Materiales y Métodos

ciclo de calentamiento - enfriamiento - calentamiento se realiza para eliminar el historial térmico de la resina tackificante y homogeneizar las condiciones del ensayo. Los pesos utilizados de las muestras oscilan entre 5 y 10 mg.

Los copolímeros de etileno y acetato de vinilo se caracterizaron de forma similar, pero sólo se realizó un proceso de calentamiento desde -100 a 180°C a una velocidad de 10°C/min.

Por último, para los adhesivos termofusibles se utilizó un único ciclo de calentamiento en el intervalo de temperaturas entre -50 a 180°C y una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

II.2.2.5. Análisis reológico

Las propiedades reológicas de las resinas tackificantes, copolímeros EVA y adhesivos termofusibles se determinaron en un Reómetro *Bohlin CS-50*, empleando una geometría plato-plato, con un plato superior de 20 mm de diámetro [14].

El rango de temperaturas empleado fue de 110 a 25 °C con una velocidad de enfriamiento de 5°C/min y una frecuencia de 1 Hz. La distancia entre platos "gap" se mantuvo constante a 0.4 mm. La deformación por unidad de longitud (target strain) se mantuvo fija a 10^{-3} para los adhesivos y copolímeros de EVA, mientras que se usó 10^{-4} para las resinas tackificantes. El esfuerzo aplicado se regula automáticamente por el aparato.

Antes de comenzar a trabajar con este sistema se ajusta el cero mecánico, para lo que se calienta el plato a una temperatura intermedia del barrido de temperaturas que se va a emplear, se hace girar libremente el plato superior y se baja el brazo del eje; el plato puede girar libremente o pararse bruscamente. En el momento en que el plato se detiene lentamente estaría ajustado el cero mecánico.

La cantidad de muestra utilizada en cada ensayo viene determinada por el "gap" fijado previamente. La forma de operar con este sistema fue la siguiente: Una pequeña porción de muestra se coloca sobre el plato inferior el cual se encuentra lo suficientemente caliente para fundir la muestra (110°C). Cuando la muestra está totalmente fundida se baja el brazo del eje, la cantidad de muestra que rebosa por el exterior del plato superior se retira, siendo por tanto la cantidad de muestra empleada en

cada ensayo la misma. A continuación se produce el descenso de la temperatura hasta 25 °C. Siempre se ha operado introduciendo una deformación cíclica (método oscilatorio) en el material.

II.2.2.6. Análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA)

El equipo empleado en este estudio es un *Rheometric Scientific DMTA Mk III*. Con este sistema se caracterizaron tanto los adhesivos termofusibles como los copolímeros EVA. Las resinas tackificantes no se pudieron caracterizar con este sistema debido a la fragilidad de las películas.

Las condiciones experimentales empleadas fueron; Rango de temperatura = -50 a 20°C; frecuencia = 1Hz; amplitud de oscilación = 0.4 mm. Las dimensiones de las probetas empleadas fueron 14 x 1 x 20 mm. El sistema de medida utilizado es "bending" (flexión) en disposición horizontal (Figura II.6). Debido a que a temperaturas superiores a 35 °C, los adhesivos comienzan a fluir y debido a la disposición horizontal del cabezal, no es conveniente superar dicha temperatura con el fin de evitar problemas de contaminación del aparato.

II.2.2.7. Dureza °Shore A

Los ensayos se realizaron siguiendo la norma UNE - 53130 y ISO 868. Las películas empleadas deben tener un espesor mínimo de 6 mm y un radio mínimo de 6mm.

II.2.2.8. Ensayos de pelado en T

Con este ensayo se cuantifica la adhesión en uniones adhesivas realizadas con los adhesivos termofusibles. Como sustrato para realizar dichas uniones se ha empleado un caucho sintético vulcanizado de estireno - butadieno (denominado R1), cuya composición se incluye en la Tabla II.8.

Debido a la naturaleza de los adhesivos termofusibles, sólidos a temperatura ambiente y líquidos por encima de su punto de fusión, se presentaron algunas restricciones a la hora de realizar la unión adhesiva. El método empleado consistió en calentar superficialmente las probetas de caucho a una temperatura de 100°C usando radiación

infrarroja (reactivador del tipo Flash USM durante 10 segundos. A continuación se extendió el adhesivo fundido sobre una de las probetas de caucho aun caliente, depositándose inmediatamente la otra encima. Se prensó durante 10 segundos bajo una presión de 0.8 MPa en una prensa hidráulica de dos platos marca Muver.

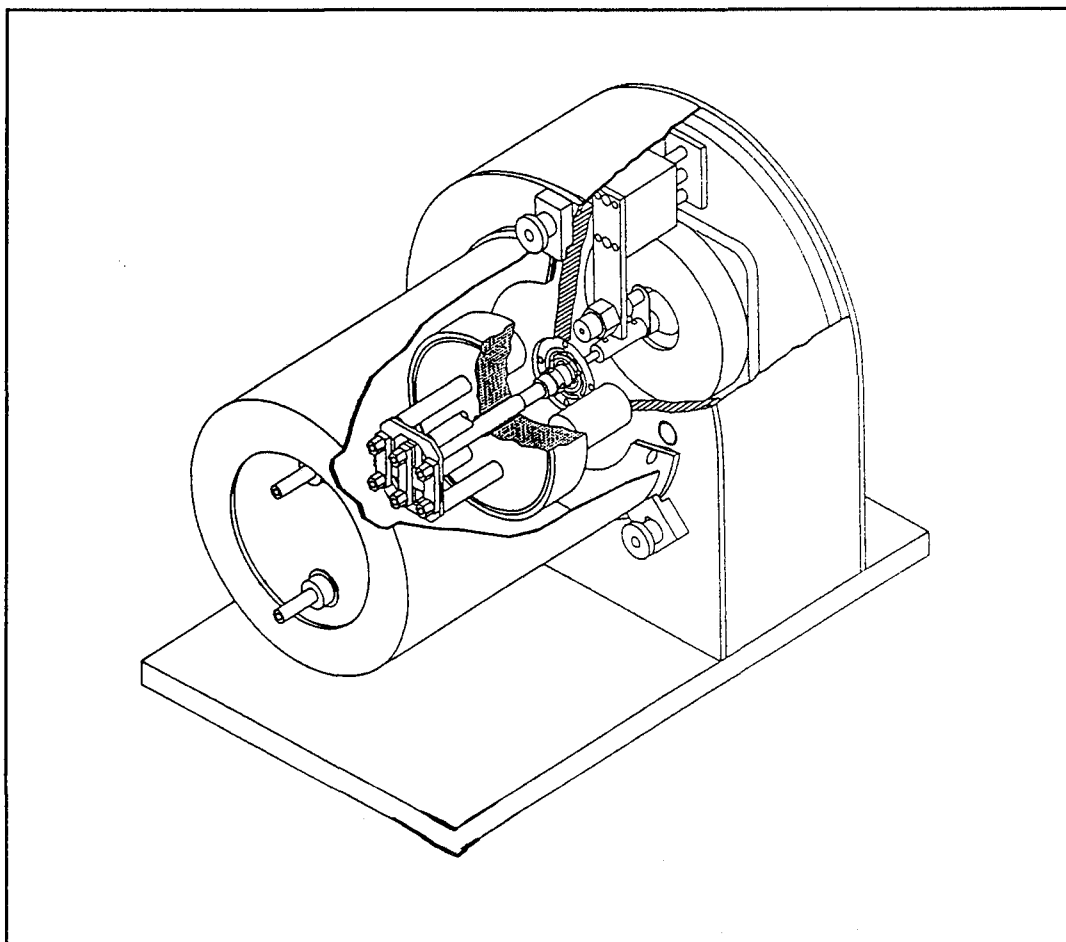


Figura II.6. Esquema del cabezal "bending" del sistema DMTA empleado en este estudio.

La adhesión se midió como resistencia a la separación de las uniones adhesivas, empleándose ensayos de pelado en T (Figura II.7). Los ensayos de pelado se realizaron en una máquina de ensayo *Adamel L'Homargy DY-32*, usando una velocidad de separación de las mordazas de 100 mm/min.

Se realizó un estudio de la evolución de las fuerzas de pelado obtenidas con el tiempo desde la realización de la unión. Como no se observaron variaciones importantes entre 30 min y 72 horas, se tomaron 30 min como tiempo para evaluar la resistencia a la separación de la unión adhesiva.

Tabla II.8. Formulación del caucho R1 utilizado para la realización de uniones adhesivas.

Componente	Porcentaje ^(a) (ppc)
SBR 1502	65.0
SBR1904	35.0
Negro de Carbón	23.0
Acido silícico precipitado	25.0
Resina de cumarona- indeno (85 °C)	3.5
Azufre	1.8
N-ciclohexil-benzofenol-sulfamida	1.1
Disulfuro de tetrametil tiuram	0.2
Acido esteárico	0.8
Oxido de zinc	3.8
Polietilenglicol (Pm 4000)	1.1
Antioxidante fenólico	0.8

(a) Porcentaje con respecto a 100 partes de caucho (ppc)

II.2.2.9. Medida del tack

El *tack* es una propiedad del adhesivo relacionada con la adhesión inicial y se puede definir como la formación del enlace entre el adhesivo y el sustrato en un corto intervalo de tiempo y por aplicación de una pequeña presión.

Como ya se ha indicado anteriormente, en la bibliografía aparecen recogidos varios métodos para determinar el *tack*. En este estudio, el *tack* se midió mediante el método "Finger Test", así como mediante un ensayo de pelado. Este procedimiento consiste en calentar superficialmente probetas delgadas de caucho R1 (dimensiones 150 x 30 x 0.6 mm) previamente limpiadas con MEK (metil etil cetona), a una temperatura de 100°C, usando radiación infrarroja (reactivador tipo Flash USM) durante 10 segundos. A continuación se extiende el adhesivo fundido sobre una de las probetas y se deposita la otra encima sin ejercer presión, y transcurridos 30 segundos se realiza el ensayo de pelado en T, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado anterior. La fuerza necesaria para separar las probetas se ha considerado como valor del *tack*.

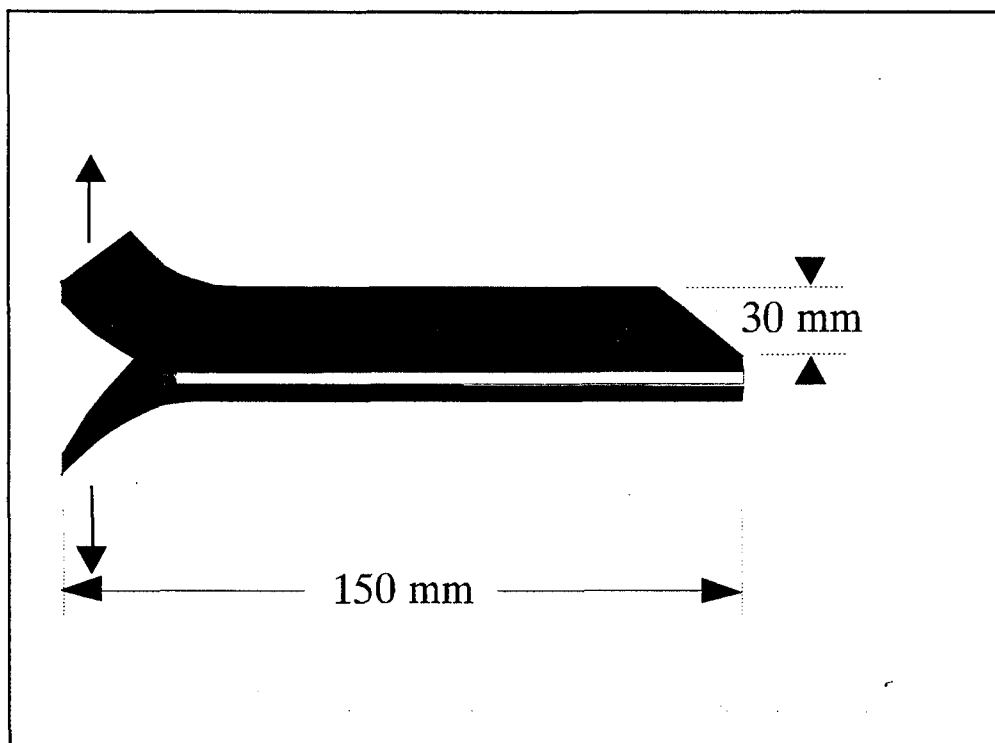


Figura II.7. Probeta utilizada en la realización de los ensayos de pelado en T de las uniones adhesivas.

II.2.2.10. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra, y la superficie a observar es barrida por dicho haz [2]. El registro de rastreo sincronizado es emitido directamente hacia el tubo de rayos catódicos y la intensidad de movimiento o rastreo se controla mediante la señal emitida de electrones secundarios.

El resultado es un imagen que se puede observar en la pantalla de rayos catódicos. Las señales más importantes se producen por electrones secundarios, cuya energía de excitación varía entre 3 y 5 eV, y por electrones primarios dispersados con energías de hasta 50 eV. Los electrones secundarios reflejados serán función del ángulo de incidencia de los electrones y de los canales de contraste y de los campos magnéticos y electrostáticos próximos a la superficie. Con la técnica de microscopía electrónica de barrido se puede conseguir una resolución máxima de 10 nm. No es necesario trabajar con secciones delgadas, ya que se examina directamente la superficie de la muestra, pero si es necesario que la superficie a observar sea conductora, por lo que esta se recubre generalmente con una capa delgada de un material conductor (oro, platino, cobre o aluminio).

El equipo empleado en este trabajo es un microscopio electrónico de barrido *JEOL SEM JMS 840*. Se ha utilizado para analizar la existencia de separación morfológica de fases en mezclas EVA - resina tackificante.

II.2.2.11. Medida de pesos moleculares de resinas tackificantes

Se utilizó un dispositivo experimental compuesto por una bomba peristáltica *Varian 9001* con un flujo de 0,5 ml / min y una presión de 80 atm, un detector ultravioleta de Spectra series *UV150* y un detector de índice de refracción *Varian RI-4*. El cromatógrafo estaba dotado de cuatro columnas *TSK-HXL 1000-2000-3000-4000* rellenas de poli(estireno-divinilbenceno). Todas las muestras (50 mg) fueron disueltas en tetrahidrofurano (THF, 2ml) y posteriormente filtradas con un filtro de membrana para eliminar tamaños de partículas mayores a los permitidos por las columnas. Estos ensayos se han realizado en los laboratorios del GROUPE ADHESION - ASSEMBLAGE de la Universidad de Burdeos I (Francia)

II.3- BIBLIOGRAFIA

- [1] M. A. de Santiago. "Adhesivos termofusibles". Comercio e industria de la madera **72**, 28 (Marzo -Abril, 1994)
 - [2] M.A Llorente Uceta, A. Horta Zubiaga. "Técnicas de caracterización de polímeros". Universidad de Educación a Distancia. Facultad de Ciencias (1991).
 - [3] C. Donker, J. Simons. "Various characterization methods for the selection of resins in HMA and HMPSA". 1^o Hotmelt Symposium. Pôrt- Jérômè, Francia. p.86 (Noviembre, 1993).
 - [4] Z. Wenwei, Z. Xiaoguang, L. Yu, Z. Yuefang. "Determination of the vinyl acetate content in ethylene-vinyl acetate copolymers by thermogravimetric analysis". Polymer Communications PC/93/0966 (1996).
 - [5] R.J. Koopmans, R. Dommissie, R. Van der Linden. "Quantitative Measurements of vinyl acetate content in high pressure ethylene vinyl acetate copolymers". Journal of Adhesion **15**, 117 (1983).
 - [6] H. Hellerich, H. Harsch. "Guía de materiales plásticos. Propiedades, ensayos y parámetros". Hanser. Barcelona.
 - [7] Boletín técnico de Repsol. "Resinas EVA Alcudia". Repsol Química. (Enero, 1995); Boletín técnico Evatane "Copolímeros EVA" (1995).
 - [8] J.M. Martín Martínez. "Adhesión de polímeros y elastómeros mediante adhesivos de contacto". Laboratorio de Adhesión y Adhesivos. Secretariado de Publicaciones. Universidad de Alicante (1993).
 - [9] T.G. Maciá Agulló. "Adición de sílice a adhesivos de poliuretano en base solvente". Tesis doctoral. Universidad de Alicante (1995).
 - [10] Carbonato - 5. Hoja técnica Reverté S.A.
 - [11] Degussa S. A. Boletín técnico n^o11. (1982).
-

- [12] M. Clauss. *"Stabilization of hotmets. Influence of co-stabilizers"*. European Industrial Adhesives Conference 1995. Bruselas. p. 31 (Abril, 1995).
- [13] *"Irganox 1010"*. Boletín técnico Ciba Geigy.
- [14] A. Heritage. *"Getting the most from your Bohlin C.S. Rheometer"*. Bohlin Instruments. Love lane. Cincester Glos. Reino Unido (1992).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.- CARACTERIZACIÓN DE RESINAS TACKIFICANTES. INFLUENCIA DEL TACKIFICANTE EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.1- CARACTERIZACIÓN DE LAS RESINAS TACKIFICANTES

En el presente trabajo se han empleado 7 resinas tackificantes diferentes las cuales se incluyen en la Tabla III.1. La elección de estos tackificantes se ha realizado teniendo en cuenta su distinta naturaleza química y los diferentes valores de índice de acidez, punto de reblandecimiento y peso molecular.

Tabla III.1. Resinas tackificantes empleadas en el presente trabajo.

Resina tackificante	Características
H	Colofonia hidrogenada
E	Tall oil
G	Ester de glicerol
P	Ester de pentaeritritol
T1	Politerpeno
T2	Politerpeno
O	Olefinica

Las técnicas experimentales empleadas para su caracterización han sido: espectroscopía IR; medida de pesos moleculares, medida del índice de acidez; reómetro de esfuerzo controlado (determinación de propiedades viscoelásticas); determinación del punto de reblandecimiento y medida de ángulos de contacto. Estas técnicas se han descrito en el Capítulo II de este trabajo.

La naturaleza química de los tackificantes se ha determinado mediante espectroscopía I.R y medidas del índice de acidez. Los siete tackificantes estudiados se pueden agrupar según su procedencia y naturaleza química en cuatro grupos: dos tackificantes de colofonia ácidos (H y E); dos colofonias esterificadas con diferente alcohol, glicerol (G) y pentaeritritol (P); dos politerpenos (T1 y T2), y una resina olefínica (O).

En la Figura III.1 se muestran los espectros IR de las tackificantes H y E. La asignación de las bandas es la siguiente [1 , 2]:

- 3500 cm^{-1} : Banda de tensión O - H de ácidos carboxílicos
- 3061 cm^{-1} : Banda de tensión de anillos aromáticos
- 2869, 2929 cm^{-1} : Bandas de tensión - C - H
- 2529, 2657 cm^{-1} : Bandas de tensión de O - H
- 1695 cm^{-1} : Banda de tensión C =O de ácidos aromáticos
- 1461 cm^{-1} : Banda de flexión asimétrica del grupo metilo y metileno
- 1381 cm^{-1} : Banda de flexión simétrica del grupo metilo y metileno
- 1240 cm^{-1} : Banda de tensión del grupo C - O de ésteres
- 1171, 1124 cm^{-1} : Bandas de tensión de grupos C - O
- 1250, 950 cm^{-1} : Varias bandas de intensidad variable de vibración y de deformación en el plano de anillos aromáticos.
- 770 - 696 cm^{-1} : Bandas de vibración deformación fuera del plano de anillos aromáticos diferentemente sustituidos.

Estas dos tackificantes son bastante similares desde el punto de vista químico y esencialmente se diferencian en la banda a 3500 cm^{-1} correspondiente al grupo O-H. Esta banda está más marcada en el tackificante H lo cual se encuentra en concordancia con los valores de índice de acidez (expresado en mg KOH) proporcionados por Arizona Chemical: 165 mg KOH para la tackificante H y 158 mg KOH para la tackificante E.

En la Figura III.2. se muestran los correspondientes espectros IR para las resinas tackificantes G y P. La asignación de las bandas de los espectros IR para las tackificantes G y P es la siguiente:

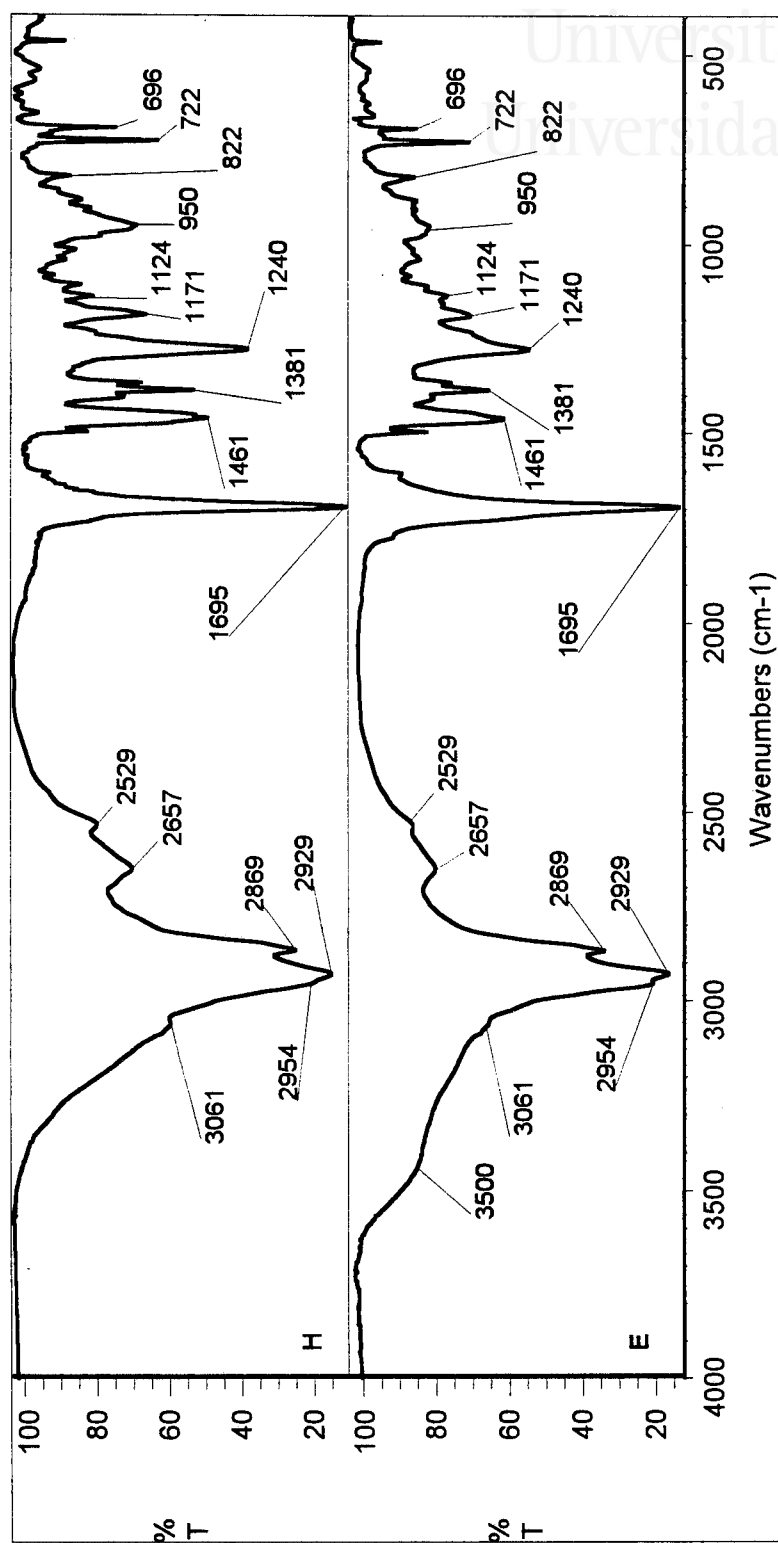


Figura III.1.1. Espectros IR de las resinas tackificantes H y E.

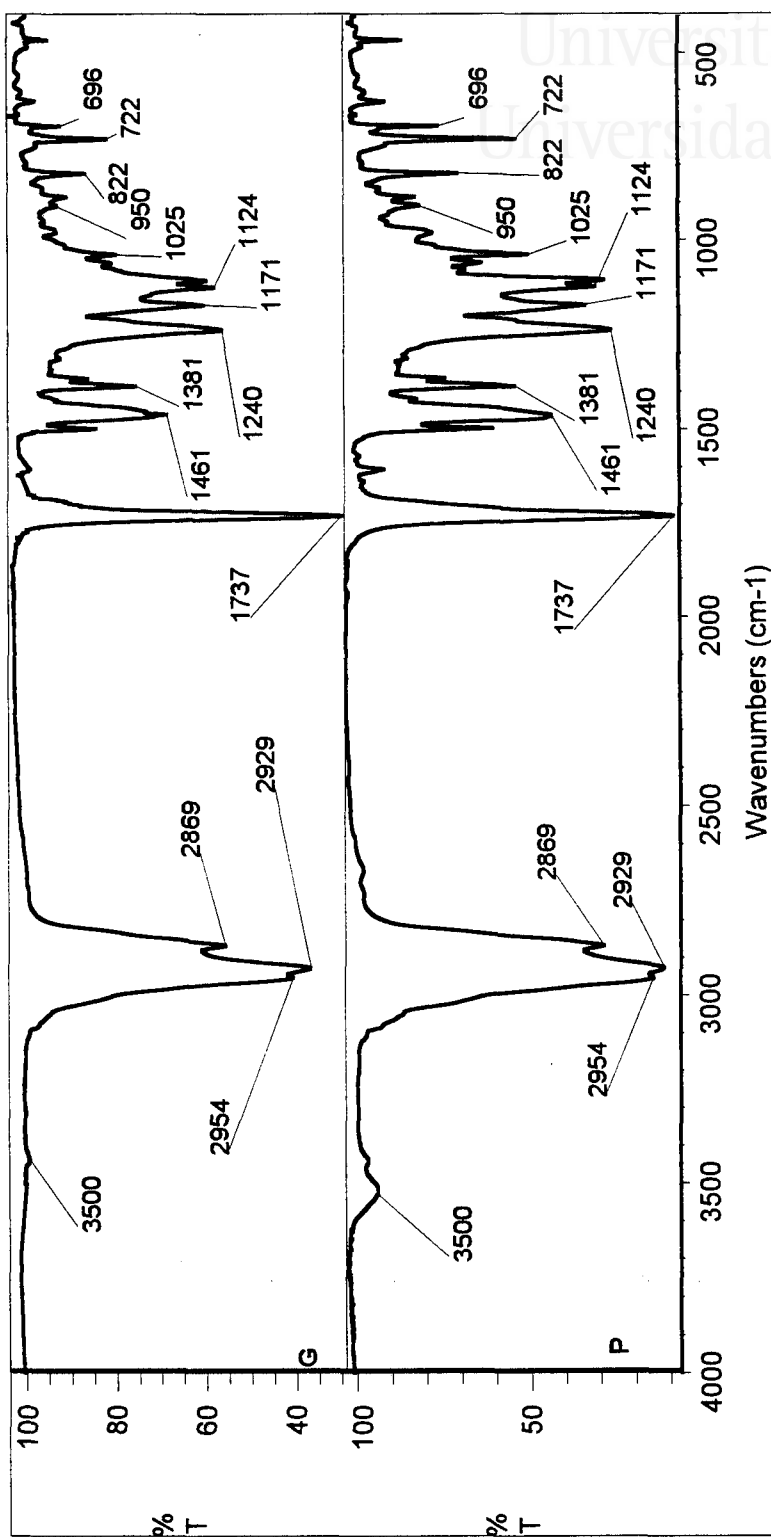


Figura III.2. Espectros IR de las resinas tackificantes G y P.



- 3500 cm^{-1} : Banda de tensión O - H de ácidos carboxílicos
- 2869, 2929, 2954 cm^{-1} : Bandas de tensión - C - H
- 1737 cm^{-1} : Banda de tensión C =O de ésteres
- 1461 cm^{-1} : Banda de flexión asimétrica de grupos metilo y metileno
- 1381 cm^{-1} : Banda de flexión simétrica de grupos metilo y metileno
- 1240 cm^{-1} : Banda de tensión del grupo C- O de ésteres
- 1124, 1171 cm^{-1} : Banda de tensión del grupo C - O
- 950 - 1250 cm^{-1} : Varias bandas de intensidad variable de vibración - deformación en el plano de anillos aromáticos.
- 696, 722 cm^{-1} : Bandas de vibración de deformación fuera del plano de anillos aromáticos diferentemente sustituidos.

Las diferencia entre los espectros IR de los dos tackificantes G y P reside en el índice de acidez siendo mayor en el caso de la tackificante P, lo cual concuerda con el índice de acidez suministrado por Arizona Chemical: 6 mg KOH para la resina tackificante P y 4 mg KOH para la resina tackificante G. Tanto los espectros IR como los valores de índice de fluidez muestran que la reacción de esterificación de las colofonias produce la eliminación de la mayoría de los grupos ácidos carboxílicos, apareciendo o intensificándose las bandas típicas de ésteres (1240, 1737 cm^{-1}).

En la Figura III.3 se presentan los espectros IR correspondientes a los tackificantes T1 y T2, y en la Figura III.4 se presenta el espectro IR correspondiente al tackificante O. Estas resinas tackificantes proceden de hidrocarburos, por lo que carecen de grupos polares y ácidos. Las bandas características de los tres tackificantes se enumeran a continuación:

- 3041 cm^{-1} : Bandas de tensión de anillos aromáticos
- 2869, 2954 cm^{-1} : Bandas de tensión - C - H
- 2000 - 1600 cm^{-1} : Varias bandas débiles combinadas de anillos aromáticos
- 1454, 1495, 1605 cm^{-1} : Tres bandas de tensión de anillos aromáticos
- 1381 cm^{-1} : Banda de flexión simétrica del grupo metilo
- 950 - 1250 cm^{-1} : Varias bandas de intensidad variable de vibración de deformación en el plano de anillos aromáticos.
- 696 -722 cm^{-1} : Bandas de vibración de deformación fuera del plano de anillos aromáticos diferentemente sustituidos.

Los espectros IR de los tackificantes T1, T2 y O son bastantes similares entre sí.

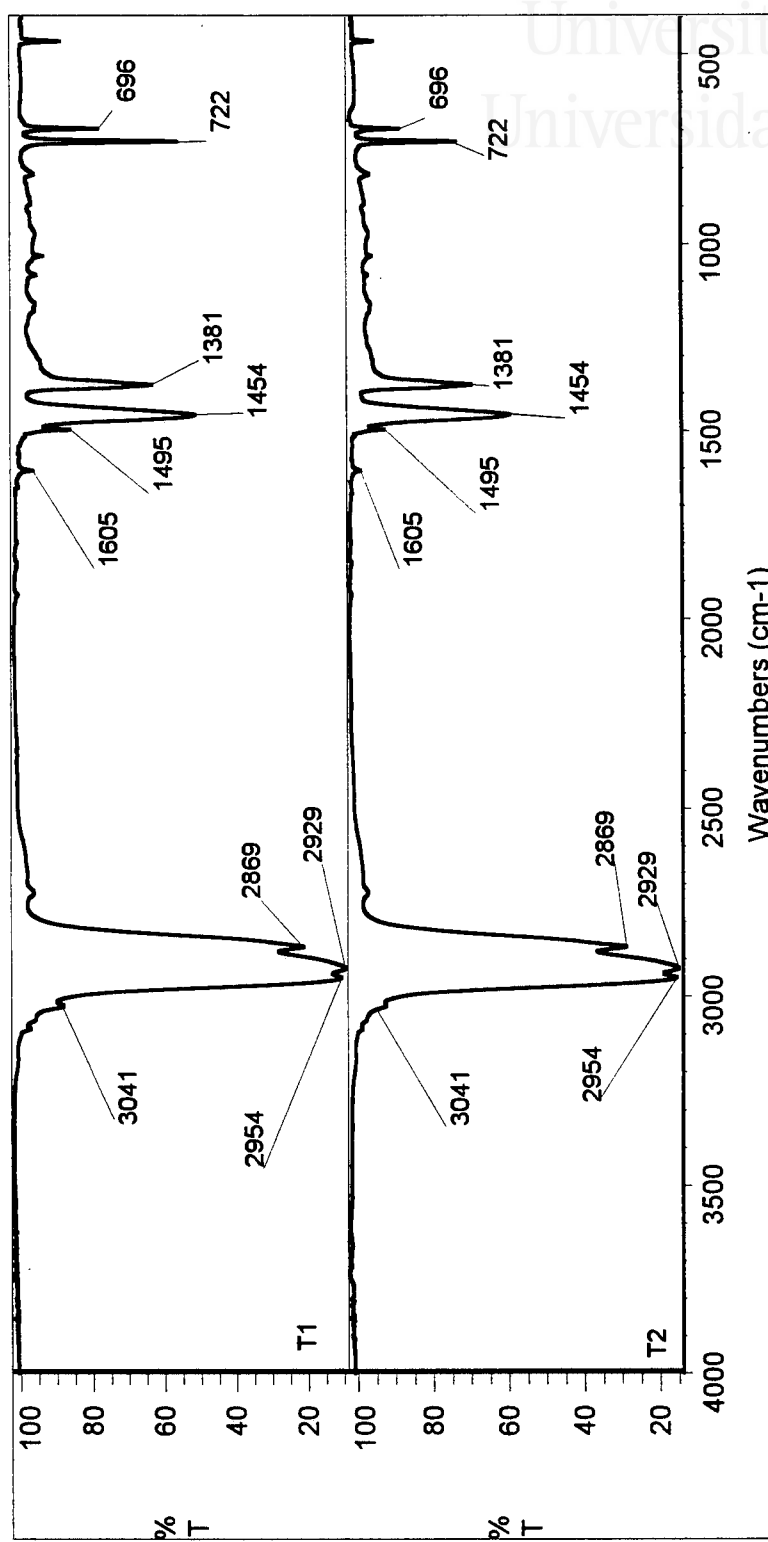


Figura III.3. Espectros IR de las resinas tackificantes T1 y T2.

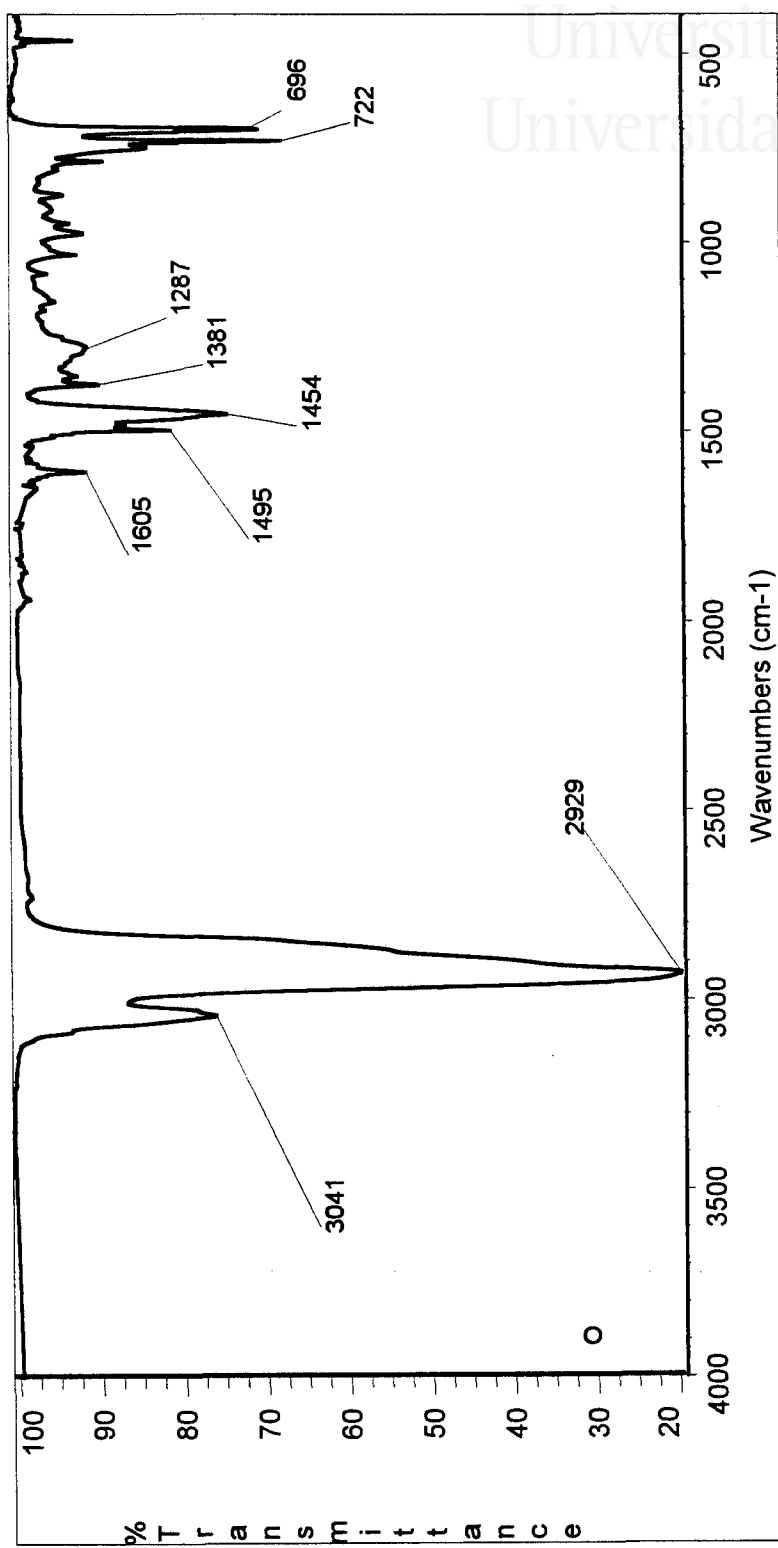


Figura III.4. Espectro IR de la resina tackificante O.

En la Tabla III.2 se presentan los pesos moleculares (M_n , M_w , M_z) y el índice de polidispersidad (P) de los tackificantes utilizados en el presente trabajo, determinados experimentalmente mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). En esta misma tabla se incluyen también los datos proporcionados por las casas comerciales. En general casos los resultados obtenidos experimentalmente y los datos de las casas comerciales presentan órdenes de magnitud similares. En general, los pesos moleculares de los tackificantes son pequeños, indicando la existencia de una estructura química relativamente poco extendida. Los pesos moleculares de las colofonias son pequeños (307 - 466 daltons) y presentan una distribución estrecha de pesos moleculares (ya que poseen un índice de polidispersidad cercano a 1) y el valor de M_z es cercano al de M_n y M_w . El proceso de esterificación de las colofonias produce un aumento del peso molecular, tanto más marcado cuanto mayor es la formulación del glicol (3 OH en el glicerol - tackificante G -, y 5 OH en el pentaeritritol - tackificante P). En cualquier caso, el índice de polidispersidad no aumenta y M_z presenta valores cercanos a M_n y M_w , lo que muestra que el proceso de esterificación ha sido bastante homogéneo y completo (no hay exceso de glicol sin reaccionar).

Tabla III.2. Pesos moleculares de los tackificantes empleados en este trabajo.

Resina tackificante	Mn		Mw		Mz (b)	P	
	(a)	(b)	(a)	(b)		(a)	(b)
H	307	-	323	-	-	1.05	-
E	385	327	466	368	441	1.21	1.12
G	56	778	711	849	954	1.25	1.09
P	817	1032	967	1176	1362	1.18	1.14
T1	563	701	989	1212	-	1.75	1.73
T2	529	500	933	1000	1800	1.76	2.00
O	478	-	117		-	2.44	-

(a) Valores suministrados por GROUPE ADHÉSION - ASSEMBLAGE (Burdeos, Francia).

(b) ARIZONA CHEMICAL (Sandarne, Suiza).

En lo que respecta a las resinas de hidrocarburos T1 y T2, sus pesos moleculares son muy similares entre sí, y mayores que los correspondientes a las resinas de colofonia. Por otra parte, el índice de polidispersidad es cercano a 2 y Mz es relativamente alto, indicando la existencia de dominios moleculares con diferente peso molecular. Este comportamiento es aún más marcado en el tackificante O, cuyo Mw e índice de polidispersidad son relativamente altos (comparados tanto con Mn como con los valores de los demás tackificantes). En consecuencia, las propiedades impartidas por este tackificante a los adhesivos termofusibles serán presumiblemente diferentes al resto.

Las propiedades viscoelásticas de las resinas tackificantes se han determinado empleando un reómetro de esfuerzo controlado. Las condiciones experimentales empleadas en los ensayos han sido las siguientes: Rango de temperaturas: 110 a 25 °C; velocidad de enfriamiento: 5°C / min; frecuencia: 1 Hz. La distancia entre platos ("gap") se mantuvo constante durante el experimento en 0.4 mm. La deformación por unidad de longitud ("target strain") se mantuvo en 10⁻⁴. Los parámetros experimentales que se han determinado han sido G' (módulo elástico), G'' (módulo viscoso) y δ (ángulo de desfase).

En la Figura III.5, III.6 y III.7 se presentan las variaciones de G', G'' y δ con la temperatura para las siete resinas tackificantes. Las curvas de variación de G' con la temperatura (Figura III.5) de las diferentes resinas tackificantes muestran evoluciones similares entre sí. Para temperaturas bajas (25 - 40 °C) no se producen variaciones de G' al aumentar la temperatura, manteniendo los tackificantes unos valores de módulos altos (10⁶ - 10⁷ Pa). A una temperatura dada (que es función de cada tackificante) se produce un brusco descenso del módulo en un corto rango de temperatura (alrededor de 20°C) debido a que se sobrepasa la temperatura de transición vítrea (T_g) del tackificante y, al mismo tiempo, se produce un importante desorden estructural. Para temperaturas superiores a 90 - 100 °C no se producen importantes variaciones de G', el cual se mantiene en valores inferiores a 10⁴ Pa. El descenso en G' tras la transición vítrea es más marcado en las colofonias y ésteres de colofonia que en las resinas derivadas de hidrocarburo. Entre éstas, la resina O es particular debido a que el descenso de G' después de producirse la transición vítrea es menos acusado que en el resto de tackificantes, y, además, el módulo se mantiene con valores altos a temperaturas superiores a 100°C (lo que puede estar relacionado con los valores altos de Mw e índice de polidispersidad). La temperatura de transición vítrea de las resinas tackificantes disminuye en el orden:

$$T1 > T2 > P > O \approx G > E \approx H$$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

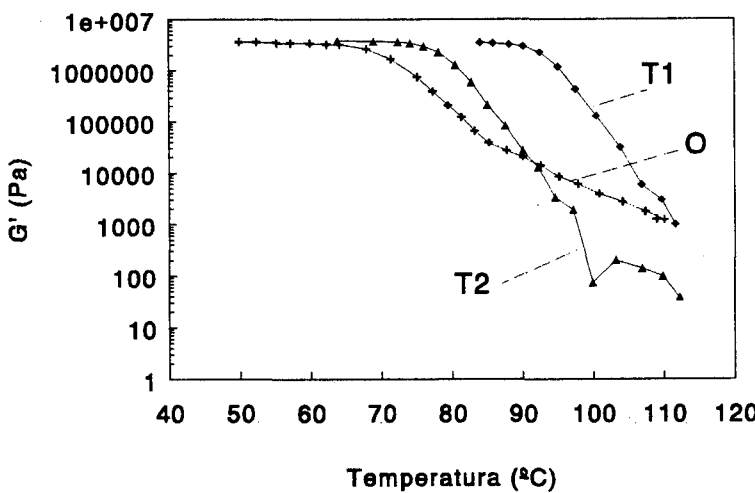
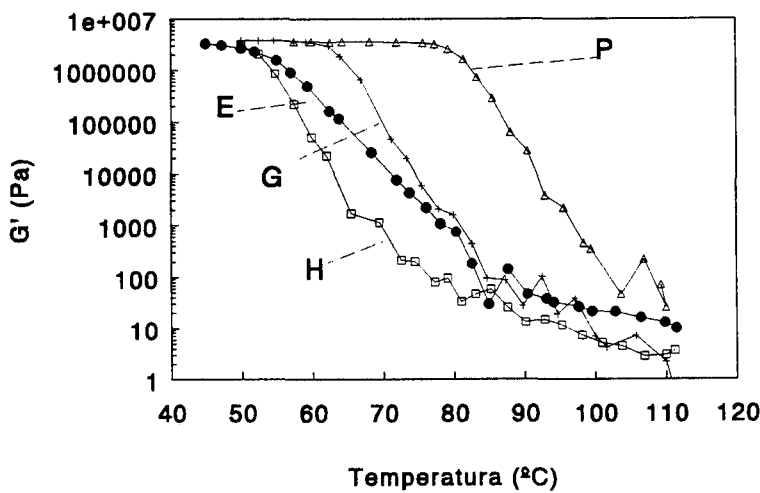


Figura III.5. Variación del módulo de almacenamiento G' con la temperatura para las resinas tackificantes.

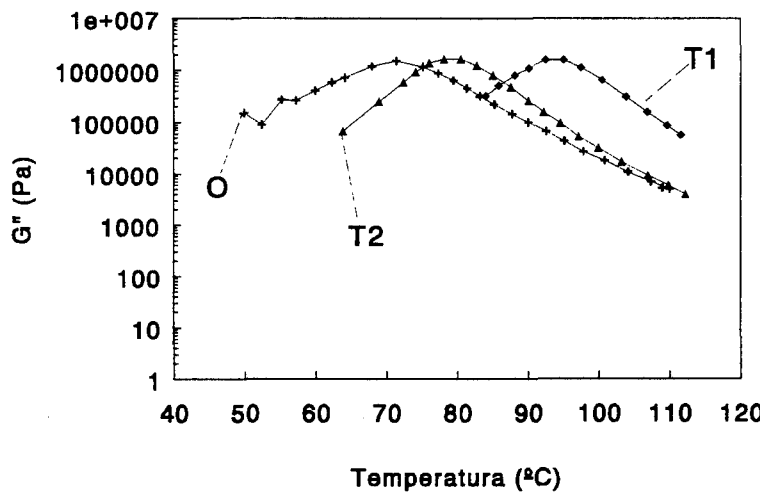
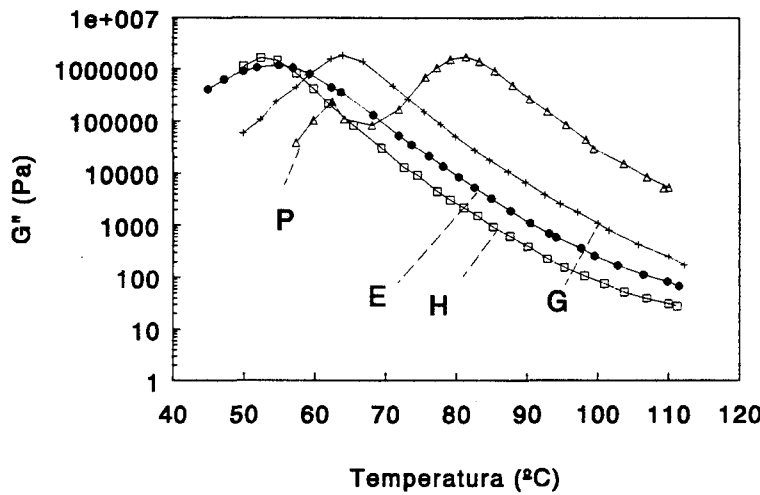


Figura III.6. Variación del módulo de pérdidas G'' con la temperatura para las resinas tackificantes.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

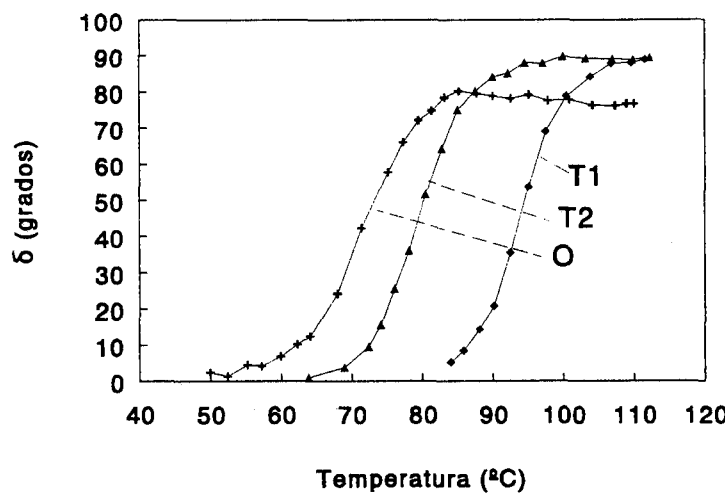
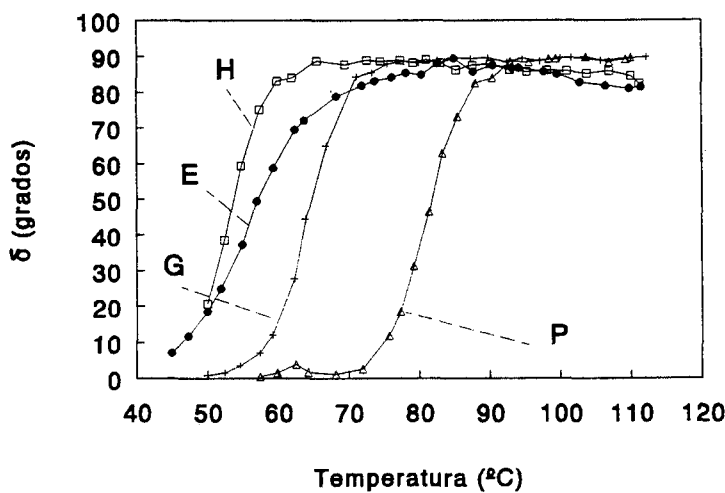


Figura III.7. Variación del ángulo de desfase con la temperatura para las resinas tackificantes.

De acuerdo con esta secuencia, los mayores valores de Tg corresponden a las resinas tackificantes de hidrocarburos, seguidas por los ésteres de colofonia, y las colofonias presentan los valores más pequeños. Esta tendencia concuerda con las variaciones de polaridad de los tackificantes, de manera que los tackificantes más polares son los que presentan menor Tg. El tackificante P presenta mayor Tg que el G, indicando que la esterificación con pentaeritrol (con 4 grupos OH reactivos) produce una estructura más desordenada que la esterificación con glicerol (con tres grupos OH activos).

Las curvas de variación de G" con la temperatura (Figura III.6) muestran una evolución diferente a las de G'. Al aumentar la temperatura se produce un aumento del módulo hasta que se alcanza la Tg, coincidiendo con el máximo de módulo. Tras producirse la transición vítrea se produce un descenso continuo del módulo, el cual es más marcado en las colofonias y en el éster de colofonia G. Las resinas de hidrocarburo presentan (tras la transición vítrea) mayores módulos que las demás. Por otra parte, el orden de valores de Tg (Tabla III.3) es parecido al obtenido en las curvas de G' con la temperatura, aunque las resinas tackificantes T2 y P presentan valores de Tg similares (en las curvas de G"). En la Tabla III.3 se observa que los módulos máximos de G" son del mismo orden de magnitud ($1.2 - 1.9 \cdot 10^6$).

Tabla III.3. Valores de Tg y G" (máximo) y de δ y Tg (en el punto de inflexión) para los tackificantes estudiados.

Resina tackificante	G" (max) (Pa)	Tg (G") (°C)	δ (infl) (grados)	Tg (δ) (°C)
H	$1.7 \cdot 10^6$	52.4	44	53.5
E	$1.2 \cdot 10^6$	54.9	43	56.0
G	$1.9 \cdot 10^6$	63.9	47	64.0
P	$1.8 \cdot 10^6$	81.3	42	80.5
T1	$1.6 \cdot 10^6$	92.4	43	93.5
T2	$1.7 \cdot 10^6$	78.1	45	79.5
O	$1.5 \cdot 10^6$	71.4	42	73.0

Si se superponen las curvas de G' y G'' para cada resina tackificante (ver ejemplo que se incluye en la Figura III.8) se produce el cruce de las mismas a una temperatura a partir de la cual G'' es superior a G' , es decir en este punto de cruce se produce un cambio en las propiedades, pasándose de una estructura elástica, que almacena toda la energía aplicada, a una viscosa, en la que se disipa toda la energía cuando se aplica un esfuerzo. Este punto se denomina en la bibliografía como punto de gel [4]. Las temperaturas y los módulos en los puntos de corte de G' y G'' se incluyen en las Tabla III.4.

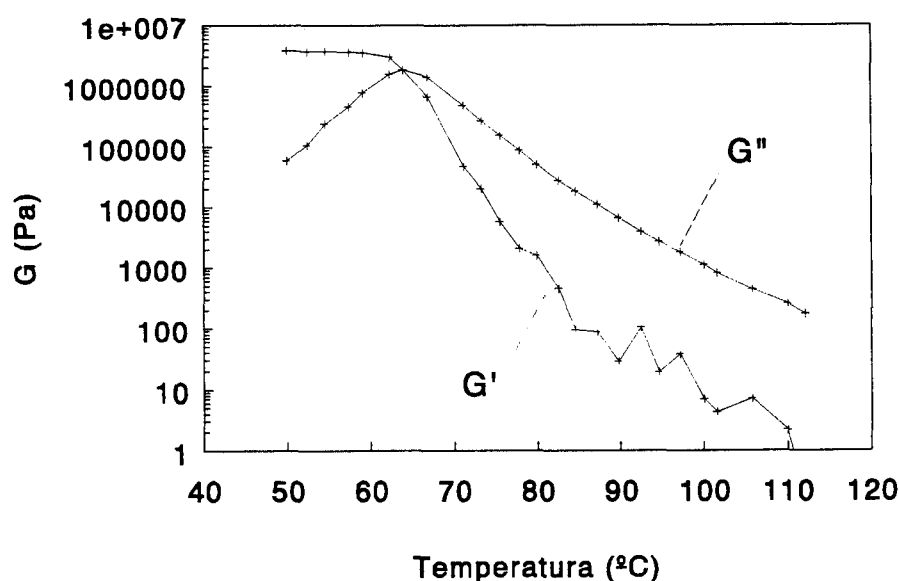


Figura III.8. Evolución de las curvas G' y G'' con la temperatura para la resina tackificante G.

Los tackificantes estudiados se pueden clasificar, a la vista de los resultados reológicos, en dos grupos; el primero formado por los tackificantes de colofonia y los derivados de colofonia, y el segundo formado por los tackificantes derivados de resinas de hidrocarburos. El primer grupo de tackificantes presenta una disminución de los módulos G' y G'' más rápida al aumentar la temperatura que las curvas correspondientes a los tackificantes de hidrocarburos, presentando, por tanto, valores de la temperatura

correspondientes al punto de cruce de G' y G'' inferiores a los del segundo grupo de tackificantes. El valor del módulo en el punto de corte es del mismo orden ($1.1 - 1.8 \cdot 10^6$ Pa) para todos los tackificantes (Tabla III.4) y es concordante con el valor de G'' en el máximo de las curvas reológicas (Tabla III.3).

Tabla III.4. Punto de corte de las curvas de evolución de G' y G'' con la temperatura para las resinas tackificantes.

Resina tackificante	Módulo en el punto de corte (Pa)	T (°C)
H	$1.6 \cdot 10^6$	53.5
E	$1.1 \cdot 10^6$	55.9
G	$1.8 \cdot 10^6$	63.9
P	$1.8 \cdot 10^6$	80.2
T1	$1.6 \cdot 10^6$	93.7
T2	$1.7 \cdot 10^6$	79.2
O	$1.4 \cdot 10^6$	73.2

Comparando los tackificantes entre sí, se observa que T1 es el tackificante que presenta el comportamiento más elástico, ya que la temperatura a partir de la cual G' (módulo de almacenamiento) es inferior a G'' (módulo de pérdidas) es la más elevada de todas (93.7°C) (Tabla III.4). Por el contrario, H es el tackificante con el comportamiento viscoso más acusado ya que desde una temperatura más baja (53.5°C) el módulo de pérdidas es el más elevado. Los demás tackificantes presentan comportamientos intermedios entre estos dos casos extremos.

Una comparación de los valores de la temperatura correspondiente al máximo de G'' (Tabla III.3) con los valores de temperatura obtenidos en el punto de corte de G' y G'' (Tabla III.4) muestran valores muy similares. Esta concordancia de valores se debe

a que en los tackificantes estudiados, cuando se produce la transición vítrea, la estructura se modifica simultáneamente y se produce una pérdida brusca de propiedades.

Otra manera de comparar las propiedades reológicas de las resinas tackificantes es el factor de pérdidas (δ), el cual considera simultáneamente las variaciones de G' y G'' . Las curvas de la Figura III.8 muestran que al aumentar la temperatura se produce un aumento de δ hasta que se produce una inflexión en dichas curvas (que corresponden a la transición vítrea); un incremento posterior de temperatura produce un aumento de δ hasta que se produce una saturación para $\delta = 90^\circ$. Las mismas pautas indicadas en la disminución de las curvas G' y G'' pueden ser aplicadas a δ . Los valores de T_g y δ en el punto de inflexión se han incluido en la Tabla III.3. Por una parte, los valores de δ corresponden a $42 - 47^\circ$, los cuales equivalen a un valor de $\tan \delta$ cercano a 1, indicando que en ese punto $G' = G''$ ($\tan \delta$ se define como el cociente de G'' / G'). Por otro lado, los valores de T_g disminuyen en el orden:

$$T1 > T2 \approx G > O > G > E \approx H$$

Este orden concuerda con el obtenido en las curvas de G' y G'' , y además cuantitativamente los valores de T_g obtenidos en el máximo de las curvas de G'' , en el punto de corte de las curvas G' y G'' , y en el punto de inflexión de δ , son similares.

Un parámetro habitualmente utilizado en la industria de los tackificantes es el punto de reblandecimiento, el cual permite conocer la temperatura a la cual se empiezan a producir los cambios reológicos en los mismos. En la Tabla III.5 se incluyen los puntos de reblandecimiento (determinados mediante el método de anillo y bola) proporcionados por las casas comerciales Hercules B.V. (Rijswijk, Países Bajos) y Arizona Chemical AB (Sandarne, Suiza).

En la Figura III.9 se representan las temperaturas en el cruce de G' y G'' frente a los puntos de reblandecimiento de cada uno de los tackificantes. La representación se ajusta bien a una línea recta de pendiente 0.7, lo que indica que estos parámetros se encuentran relacionados entre sí, porque ambos determinan aunque de forma diferente, la temperatura a la que se produce un cambio en propiedades pasando de un estado elástico a otro viscoso. Los valores del punto de reblandecimiento determinados mediante el método de anillo y bola poseen una importante imprecisión en las medidas, ya que para que el anillo de tackificante sea deformado por la bola de acero, el tackificante debe estar en un estado extremadamente fluido. Por tanto, en este estudio se propone el uso de la

reología de esfuerzo controlado como una manera más precisa de determinar el punto de reblandecimiento de tackificantes.

Tabla III.5. Puntos de reblandecimiento de las resinas tackificantes.

Resina tackificante	Punto de reblandecimiento (°C)
H	75
E	75
G	90
P	100
T1	115
T2	100
O	101

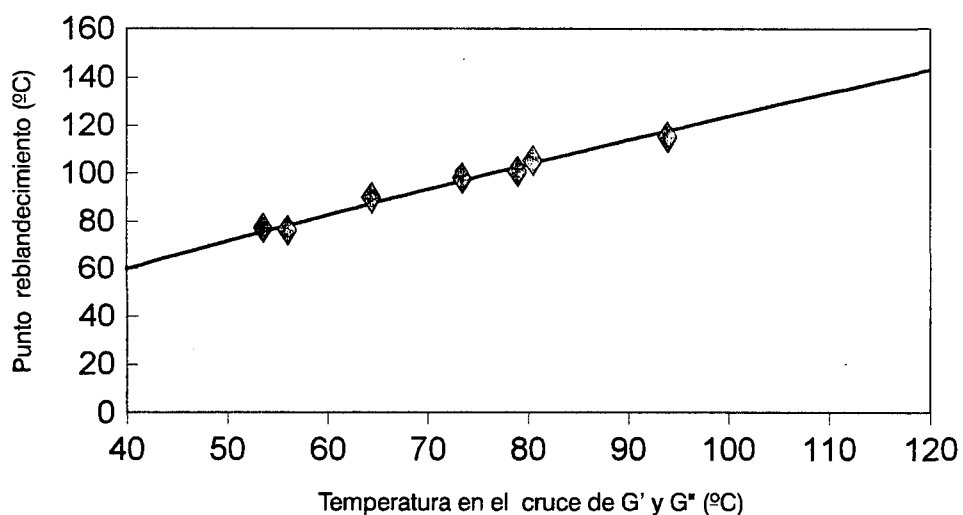


Figura III.9. Relación entre la temperaturas en el cruce de G' y G'' y el punto de reblandecimiento de las resinas tackificantes.

Las propiedades térmicas de los tackificantes se han determinado mediante DSC. Esta técnica es, probablemente, la más utilizada en la bibliografía para determinar las temperaturas de transición vítrea (T_g) de polímeros [5]. Los tackificantes se han caracterizado mediante DSC realizando tres barridos consecutivos de temperatura: En el primero se aumentó la temperatura de -50 a 180°C , a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$; a continuación la muestra se enfrió bruscamente hasta -50°C ; en el tercer barrido se volvió a aumentar la temperatura de la muestra desde -50°C a 180°C a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. En la Figura III.10 se incluyen las curvas de DSC obtenidas para el tackificante P, las cuales son representativas del resto de las resinas tackificantes estudiadas. La curva a) corresponde al primer barrido de calentamiento y la curva b) corresponde al segundo barrido de calentamiento. Las temperaturas de transición vítrea se han determinado mediante trazado manual para ambos barridos siguiendo el procedimiento de la tangente en el punto de inflexión. Durante el primer barrido se produce simultáneamente la transición vítrea y un pico endotérmico que parece corresponder al reblandecimiento del tackificante [6]. Mediante un enfriamiento brusco se evita el reordenamiento morfológico del tackificante, de manera que un barrido de calentamiento inmediatamente posterior muestra únicamente la transición vítrea, la cual se puede medir con bastante precisión. De hecho, los valores de T_g determinados mediante DSC y proporcionados por las casas comerciales para los tackificantes G y P son 42 y 60°C , respectivamente, los cuales son más parecidos a los valores obtenidos experimentalmente en el segundo barrido de DSC (49 y 59°C , respectivamente).

En la Tabla III.6 se incluyen los datos experimentales de T_g obtenidos del análisis de las curvas de DSC de todos los tackificantes. Aunque en los tackificantes E, G, P y T1, los valores de T_g obtenidos en el primer calentamiento son algo superiores a los del segundo, en general existe un acuerdo aceptable entre ambos. Los valores de T_g oscilan entre 36 y 64°C . Aunque los valores de T_g (DSC) se han determinado mediante un procedimiento diferente al de las propiedades reológicas, los valores de T_g correspondientes al segundo barrido de DSC, están relacionados con la temperatura de cruce de G' y G'' en las curvas reológicas, tal y como como se muestra en la Figura III.11. La pendiente de la curva de dicha representación es 0.80 , por lo que las propiedades reológicas están relacionadas con la transición vítrea de los tackificantes. No obstante, las diferencias entre los valores se deben a la contribución debida al esfuerzo introducido en las muestras durante las medidas reológicas.

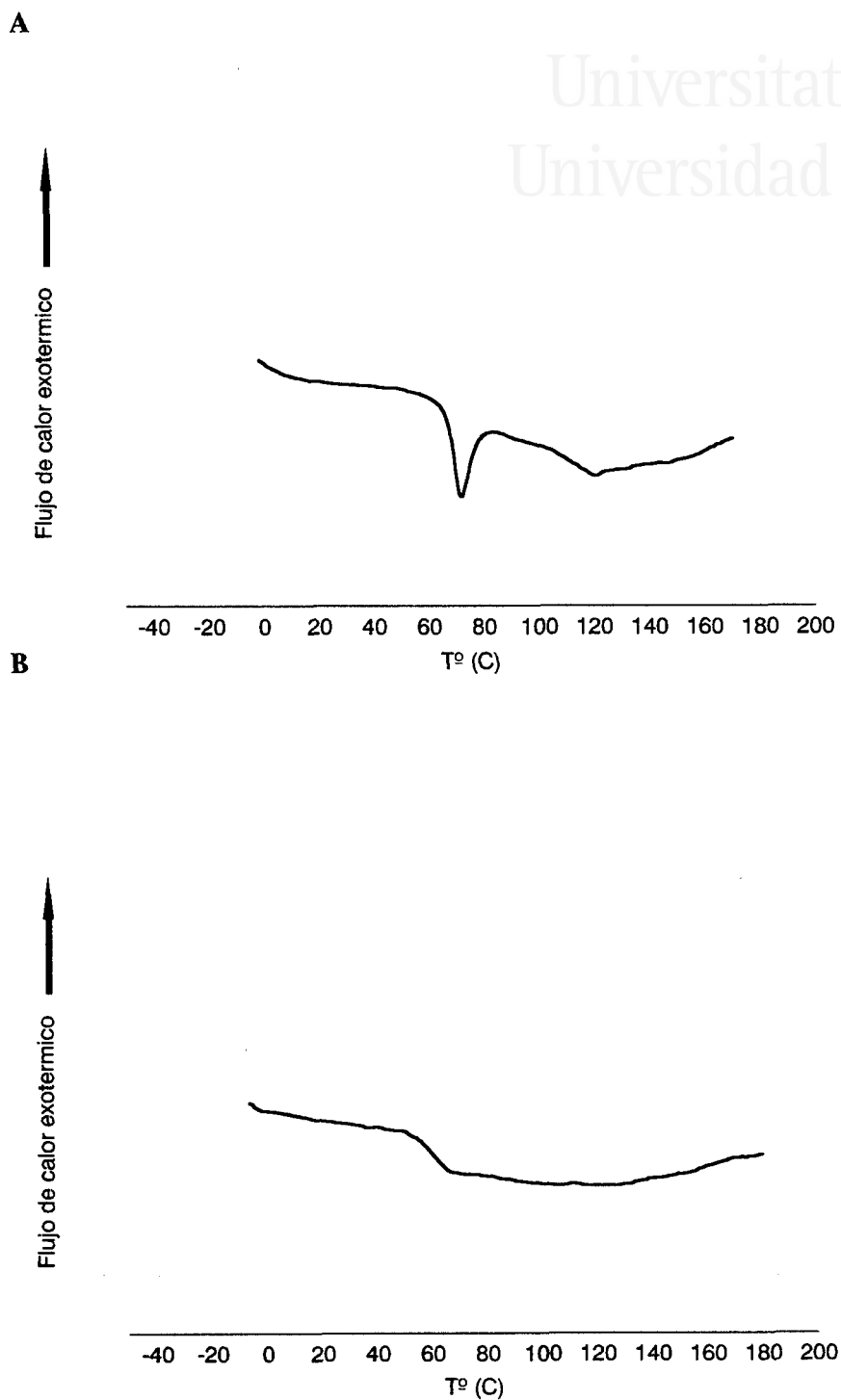


Figura III.10. Curvas de DSC para el tackificante P. a) primer calentamiento; b) segundo calentamiento.

Tabla III.6. Temperaturas de transición vítrea (Tg) (°C) de los tackificantes obtenidos en diferentes barridos en el aparato de DSC.

Resina tackificante	Tg (°C) 1º barrido	Tg (°C) 2º barrido
H	36	36
E	52	41
G	54	49
P	64	59
T1	75	64
T2	59	57
O	44	44

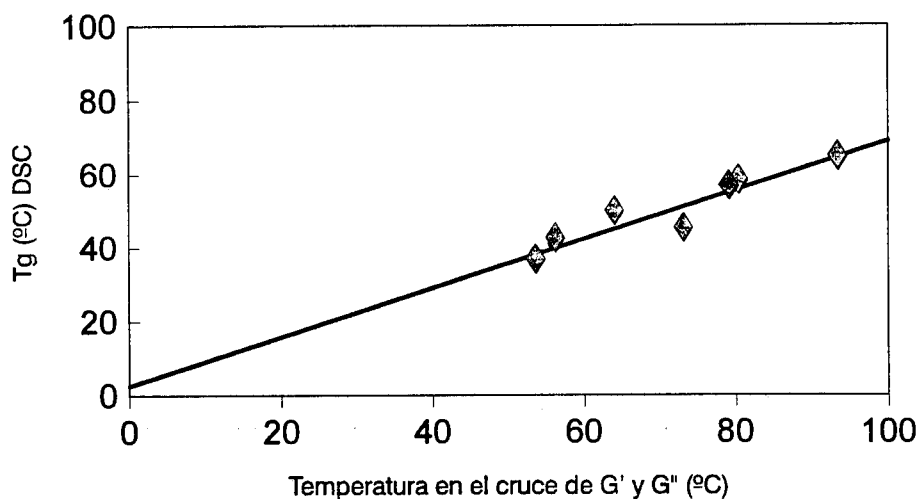


Figura III.11. Relación entre los valores de Tg obtenidos mediante DSC y la temperatura de cruce de G' y G'' en las curvas reológicas.

Una de las propiedades importantes en el proceso de adhesión de polímeros es la energía superficial. Una manera cómoda y precisa de determinarla es la medida de ángulos de contacto. En la Tabla III.7 se dan los ángulos de contacto (medidos con agua a 25°C) de las películas de tackificantes tanto iniciales y como de equilibrio (transcurridos 15 min desde que se deposita la gota en la superficie). Los ángulos de contacto iniciales y de equilibrio son muy similares en todos los tackificantes, indicando la ausencia de reestructuración superficial al transcurrir el tiempo y la estabilidad de la superficie [7]. Por otro lado, los valores oscilan entre los 70 y 90 grados, siendo mayores los ángulos de contacto correspondientes a los tackificantes que carecen de grupos polares (es decir, las resinas de hidrocarburo); en consecuencia los tackificantes T1 y T2 poseen menor energía superficial

Tabla III.7. Ángulos de contacto (agua, 25° C) iniciales y de equilibrio.

Resina tackificante	Angulo de contacto (grados)	
	Inicial	15 min
H	72	71
E	73	72
G	80	80
P	85	84
T1	93	90
T2	88	85
O	84	82

La esterificación de las colofonias reduce el número de grupo ácidos superficiales, lo que produce un aumento de los ángulos de contacto, independientemente del tipo de glicol usado. Por otra parte, las tres resinas de hidrocarburo tienen ángulos de contacto mayores y son excepcionalmente altos en el tackificante T1. Los valores de ángulos de contacto muestran que las energías superficiales de las resinas no son altas.

III.2- INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL TACKIFICANTE EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES EN BASE EVA.

Para estudiar la influencia de la naturaleza del tackificante en las propiedades de los adhesivos termofusibles, se han sintetizado adhesivos termofusibles (Serie B2100) empleando los siete tackificantes descritos en el apartado anterior y el copolímero de acetato de vinilo (B2). Las proporciones de los componentes empleadas en la formulación de los adhesivos han sido 100 ppc de tackificante / 100 ppc de EVA B2 / 1 ppc de antioxidante (ppc = partes por cien de EVA). La nomenclatura de los adhesivos que se ha utilizado en este trabajo consiste en la letra del tackificante, seguida de la abreviatura del copolímero EVA (B2) y del contenido en ppc de tackificante (100). Así, GB2100 corresponde al adhesivo que contiene 100 ppc del tackificante G y 100 ppc del copolímero EVA (B2).

El copolímero de acetato de vinilo (B2) empleado en este capítulo (suministrado por ELF ATOCHEM (Francia)) es uno de los más utilizados en la formulación de adhesivos termofusibles y presenta las siguientes características:

Contenido de VA: 27 - 29 %

MFI : 135 - 175 gr/10 min

Punto de reblandecimiento: 90° C

Las técnicas empleadas para caracterizar los adhesivos han sido las siguientes; espectroscopía IR, medida de la viscosidad, propiedades viscoelásticas (reómetro de esfuerzo controlado, DMTA), dureza, DSC, ángulos de contacto, tack, ensayos de pelado en T y microscopía electrónica de barido (SEM).

III.2.1. ESPECTROSCOPIA IR.

El copolímero de acetato de vinilo B2 presenta las siguientes bandas características (Figura III.12) [1, 2]:

- 2845, 2919 cm^{-1} : Bandas de tensión - C - H.
- 1737 cm^{-1} : Banda de tensión C =O de ésteres.
- 1471 cm^{-1} : Banda de flexión asimétrica del grupo metilo.



- 1369 cm^{-1} : Banda de flexión simétrica del grupo metilo.
- 1240 cm^{-1} : Banda de tensión del grupo C - O de ésteres.
- 1025 cm^{-1} : Banda de tensión de grupos C - O.
- 950 cm^{-1} : Banda de vibración de C =C.
- 722 cm^{-1} : Bandas de vibración del grupo metilo.
- 608 cm^{-1} : Bandas de vibración del grupo C -O.

En la Figura III.13 se incluyen los espectros IR correspondientes a los adhesivos que contienen los tackificantes de colofonía hidrogenados H y E. Comparando estos espectros IR con los de los tackificantes H y E (Figura III.1) y con el del copolímero B2 (Figura III.12) se pueden identificar picos característicos de ambos compuestos. Así aparece la banda a 1737 cm^{-1} correspondiente a la tensión del grupo C = O de ésteres, 1025 1240 y cm^{-1} de tensión de grupos C - O, y 608 cm^{-1} de vibración de grupos C - O características del copolímero B2. También se distinguen bandas correspondientes a los tackificantes: 3500 cm^{-1} (banda de tensión O - H de ácidos carboxílicos), 3061 cm^{-1} (banda de tensión de anillos aromáticos), 1695 cm^{-1} (banda de tensión C =O de ácidos aromáticos) y 1240 cm^{-1} (banda de tensión del grupo C - O de ésteres). Finalmente también aparecen bandas de grupos CH_2 y CH_3 (1381 cm^{-1} , 1461 cm^{-1} , 2845 cm^{-1} , 2919 cm^{-1}) que son características de ambos compuestos. No aparecen bandas nuevas, ni grandes cambios en intensidad respecto a las bandas ya existentes, por lo que parece que se produce una mezcla física del EVA y de los tackificantes. Esto es común a todos los adhesivos termofusibles estudiados de este capítulo.

En la Figura III.14 se incluyen los espectros IR correspondientes a los adhesivos que contienen los tackificantes G y P. En estos dos espectros no es fácil identificar picos correspondientes al tackificante o al copolímero B2 debido a que se trata de ésteres de colofonía que presentan las bandas correspondientes a la vibración y tensión del grupo C = O y C - O de ésteres, que son características tanto del tackificante como del copolímero de acetato de vinilo. No obstante las bandas a 1124 1171 cm^{-1} son características de la tensión de grupos C - O y la de 3500 cm^{-1} de tensión O - H del tackificante.

Los espectros IR de los adhesivos elaborados con los tackificantes T1, T2 y O se muestran en la Figuras III.15 y III.16. Los espectros IR de estos tackificantes son relativamente sencillos ya que los grupos funcionales existentes en su estructura corresponden a anillos aromáticos y cadenas hidrocarbonadas con dobles enlaces. Así las bandas correspondientes al copolímero B2 son fácilmente identificables: 1737 cm^{-1} (banda

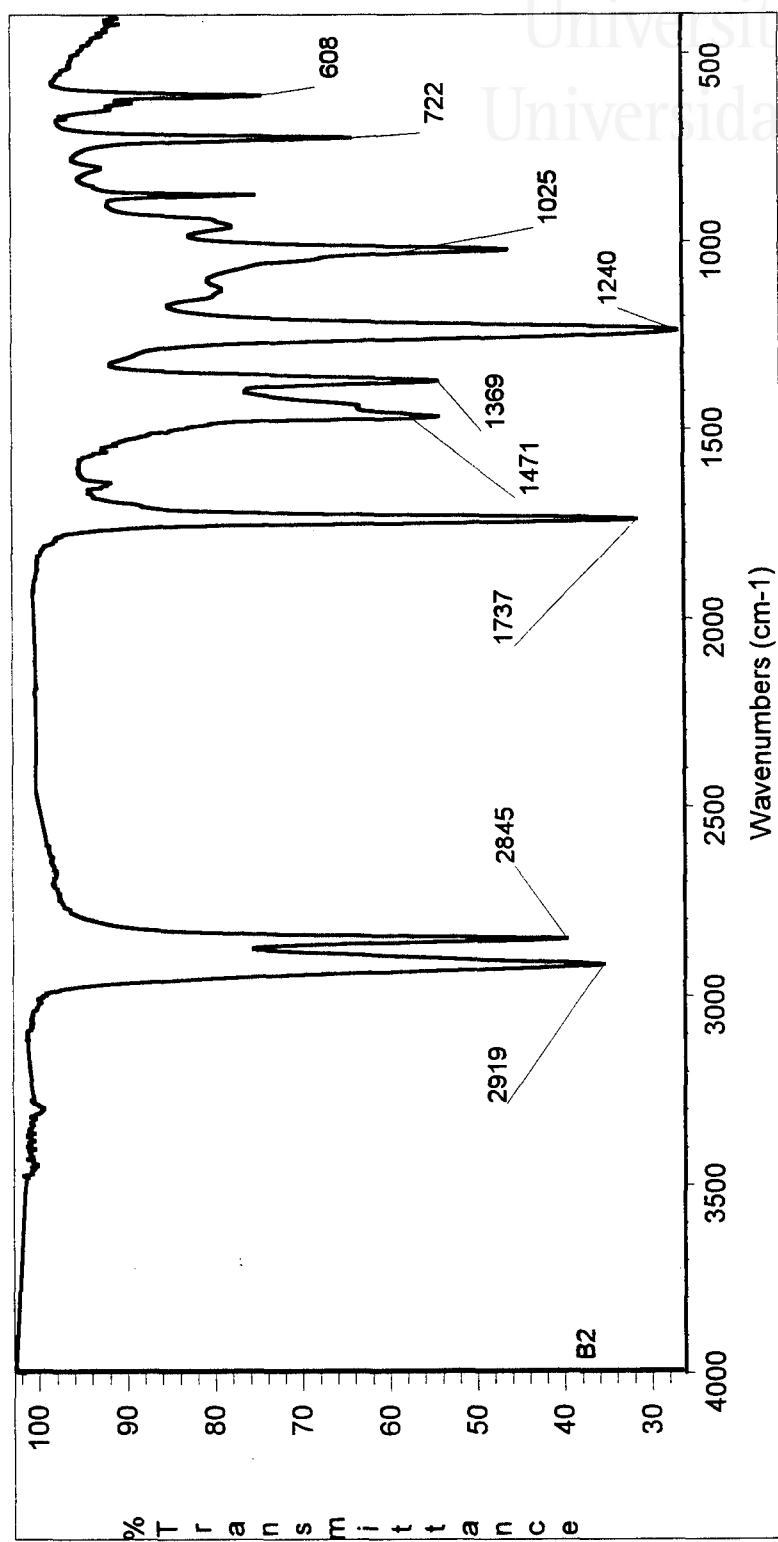


Figura III.12. Espectro IR del copolímero EVA B2.

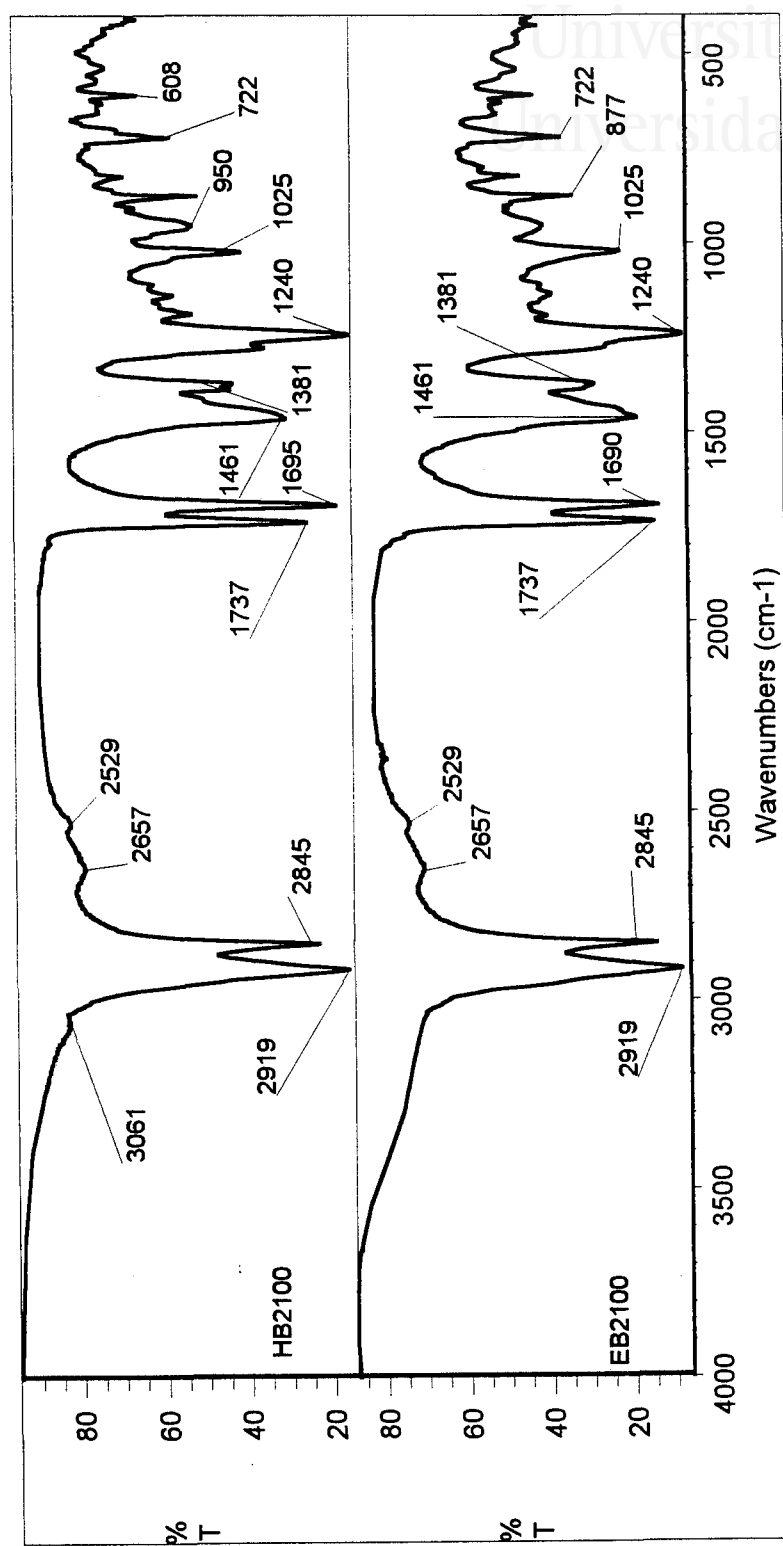


Figura III.13. Espectros IR de los adhesivos HB2100 y EB2100.

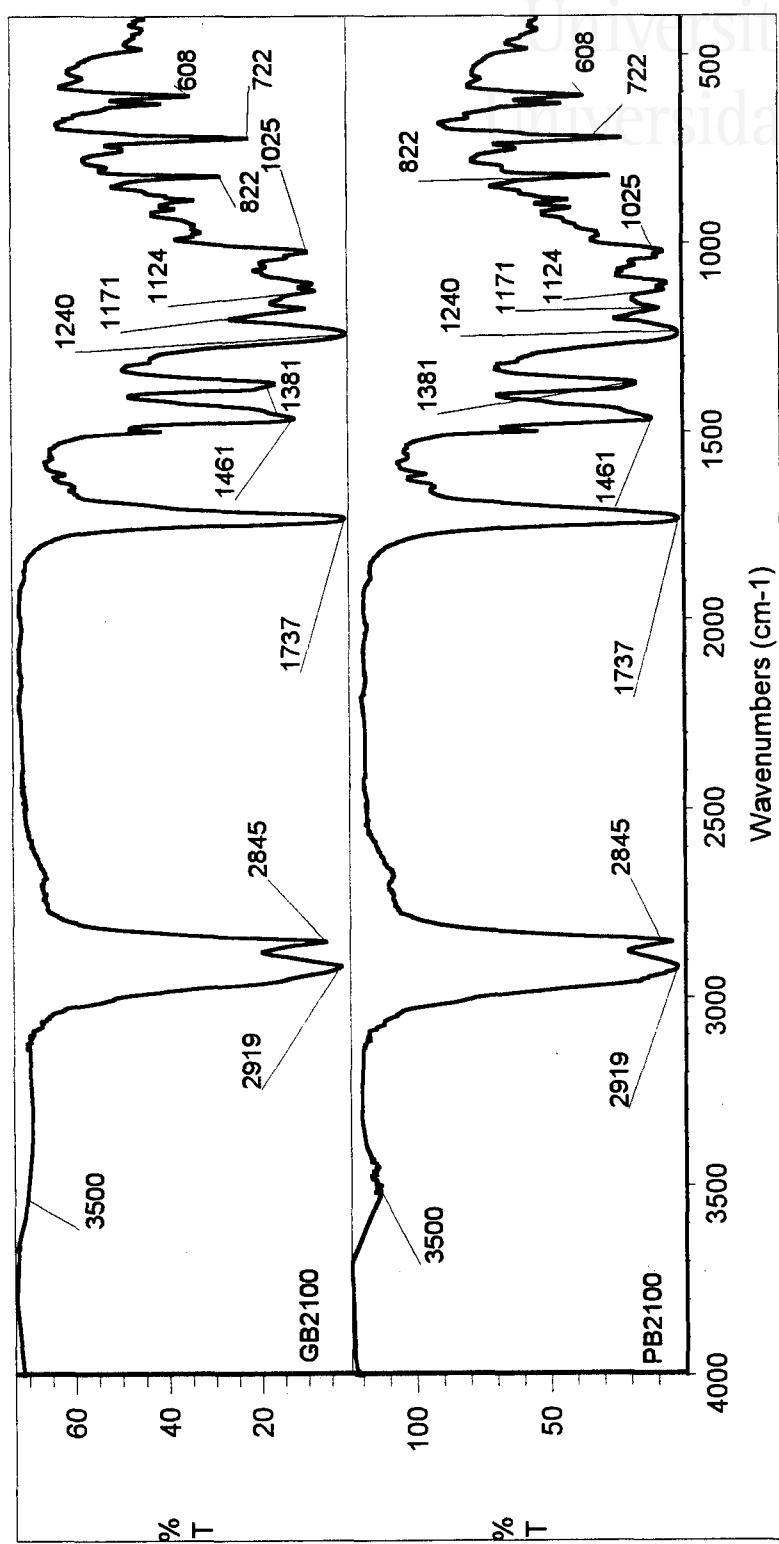


Figura III.14. Espectros IR de los adhesivos GB2100 y PB2100.

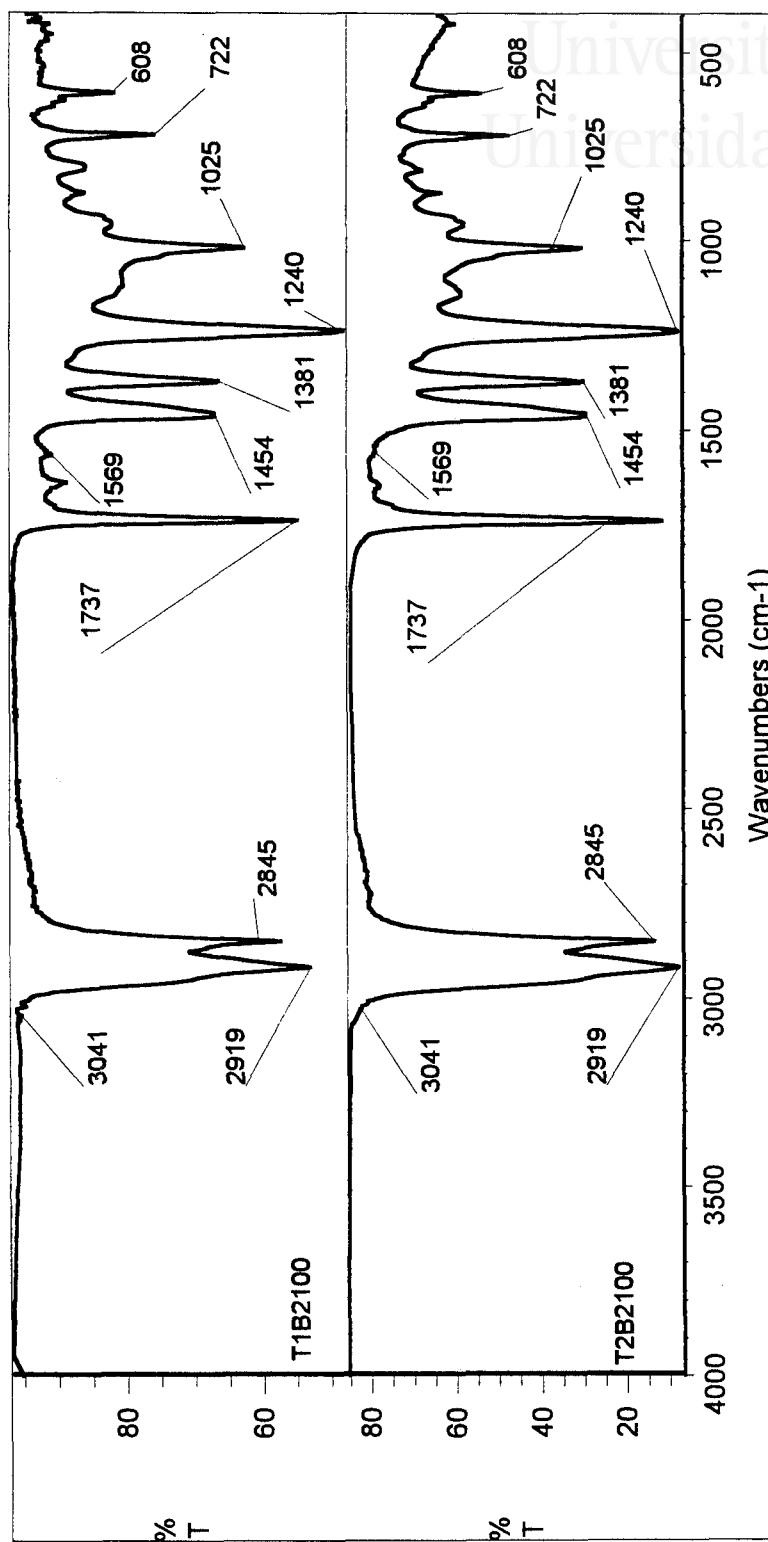


Figura III.15. Espectros IR de los adhesivos T1B2100 y T2B2100.

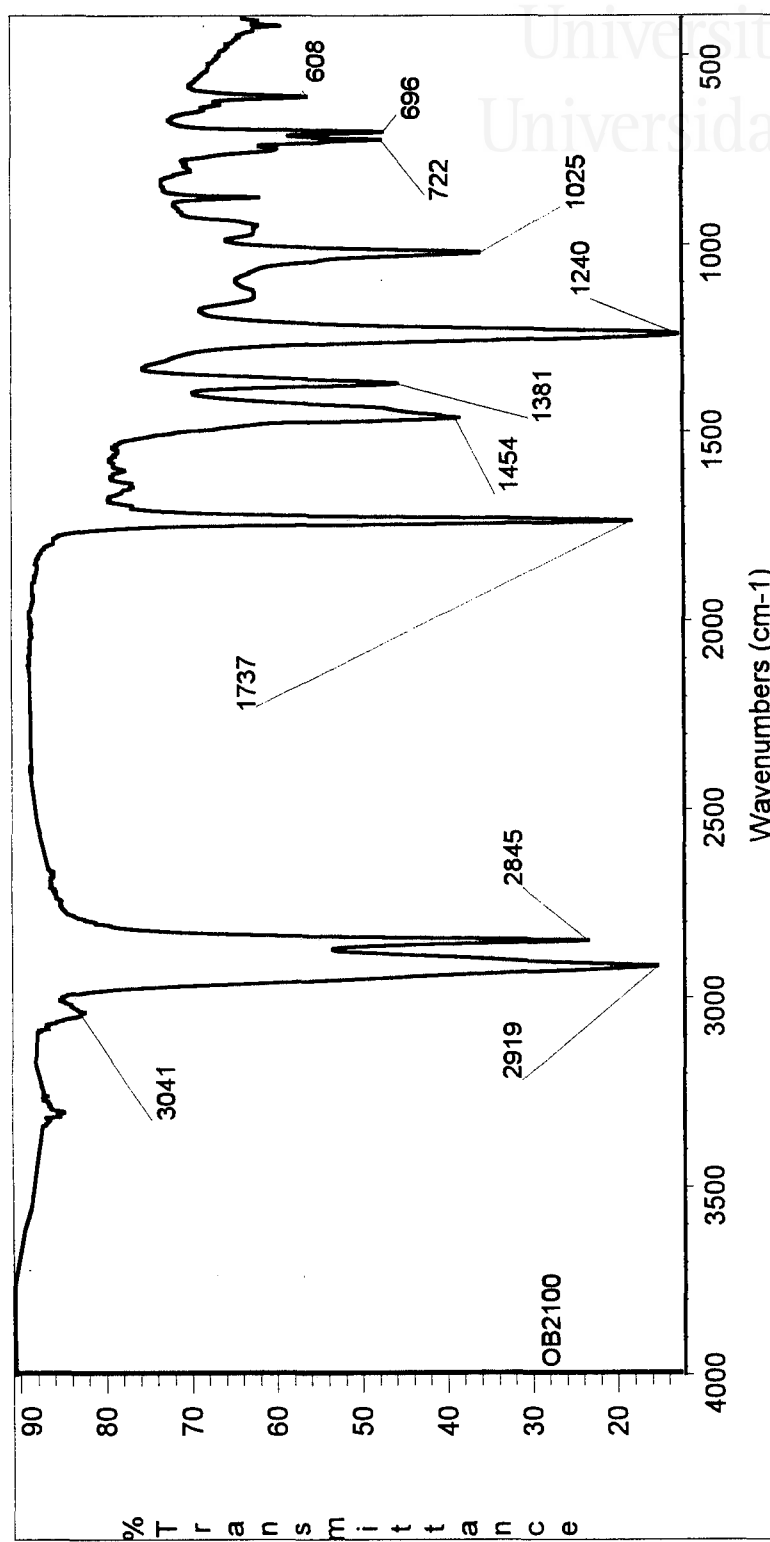


Figura III.16. Espectro IR del adhesivo OB2100.

de tensión del grupo C = O de ésteres), 1240 cm⁻¹ (banda de tensión de grupos C - O), 1025 cm⁻¹ (banda de tensión de grupos C - O) y 608 cm⁻¹ (banda de vibración de grupos C - O). Las bandas a 722 y 1454 cm⁻¹ corresponden al tackificante.

III.2.2. PROPIEDADES REOLÓGICAS

Una de las propiedades más importante de los adhesivos termofusibles son las propiedades reológicas. Entre ellas tanto la viscosidad como las propiedades viscoelásticas determinan la efectividad de los adhesivos termofusibles.

Las viscosidades de los adhesivos se han determinado a 180 ° C mediante un viscosímetro Brookfield acoplado a un dispositivo termosel. Puesto que la aplicación del adhesivo termofusible se realiza a una temperatura cercana a 180°C para asegurar que esté suficientemente fluido y proporcionar una mojabilidad adecuada de las superficies al ser unidas se seleccionó esta temperatura para realizar las medidas experimentales. Las viscosidades obtenidas se incluyen en la Figura III.17.

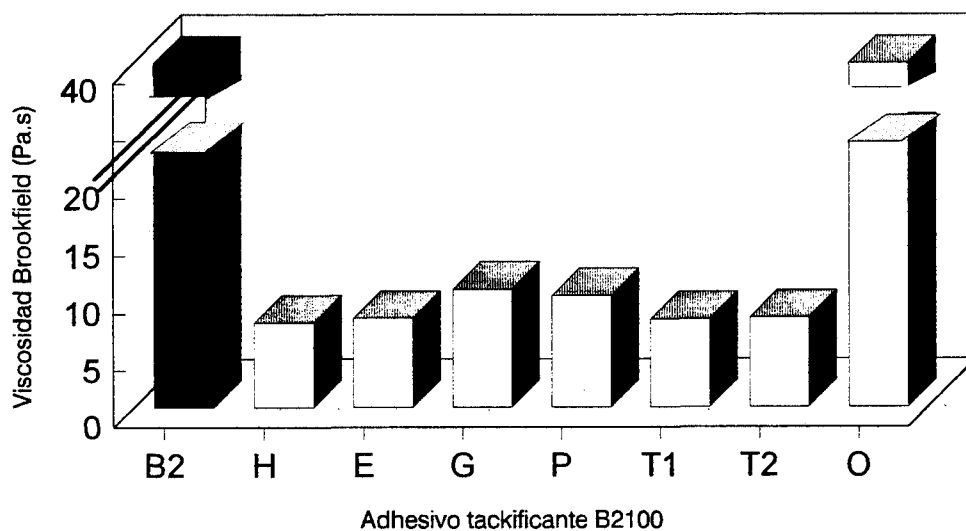


Figura III.17. Viscosidades Brookfield a 180 °C del copolímero EVA y de los diferentes adhesivos termofusibles tackificante B2100.

La viscosidad del copolímero B2 es superior al límite de detección del vástago empleado (es decir 10^5 cps = 10^2 Pa.s), por lo que no se ha podido determinar; lo mismo ha sucedido con el adhesivo OB2100. La adición del tackificante al copolímero produce una disminución de la viscosidad para cualquier tackificante (10 - 15 Pa.s). Esto se debe a que el tackificante interacciona con el copolímero de acetato de vinilo distanciando las cadenas poliméricas entre sí; es decir actúa como un disolvente del copolímero. El descenso de viscosidad es algo menos acusado en los adhesivos que contienen los tackificantes de ésteres de colofonia. En el caso del tackificante, su relativamente elevado peso molecular implica que actúe como diluyente del copolímero B2.

Se han empleado dos técnicas diferentes para caracterizar las propiedades reológicas y viscoelásticas de los adhesivos termofusibles (las cuales se relacionan con el grado de compatibilidad entre el copolímeros EVA y el tackificante): la reología de esfuerzo controlado y el análisis dinámico térmico mecánico (DMTA). Cuando dos polímeros son totalmente incompatibles entre sí, el comportamiento reológico de la mezcla corresponderá a los comportamientos individuales de cada polímero, mientras que si los dos polímeros son compatibles se produce un nuevo comportamiento reológico que es distinto al que presentan los dos polímeros por separado [5]. Esto supone cambios en los valores de T_g y de los módulos elástico y viscoso en los adhesivos termofusibles, cuando el copolímero EVA y el tackificante son parcial o totalmente miscibles.

Los ensayos realizados en los adhesivos mediante el reómetro de esfuerzo controlado Bohlin CS50 se han realizado en las siguientes condiciones experimentales: rango de temperaturas de 110 a 25 °C, una velocidad de enfriamiento de 5° C / min y una frecuencia de 1 Hz. La distancia entre los platos ("gap") se mantuvo constante a 0.4 mm, y la deformación por unidad de longitud ("target strain") se mantuvo en 10^{-3} . En las Figuras III.18 a III.20 se incluyen la variación de los módulos de almacenamiento (G'), módulos de pérdidas (G'') y δ (ángulo de desfase) frente a la temperatura para los diferentes adhesivos termofusibles. De acuerdo con las Figuras III.18 y 19, los módulos G' y G'' disminuyen al aumentar la temperatura. La forma de las curvas de variación de G' con la temperatura (Figura III.18) son similares en todos los adhesivos, produciéndose una transición vítrea a una temperatura inferior a 40 °C, y cuyo valor depende del tipo de tackificante. Los adhesivos PB2100 y OB2100 son los que presentan un valor de T_g mayor, mientras que los adhesivos T2B2100 y T1B2100 presentan valores de T_g inferiores a 35°C; el resto de los adhesivos presentan valores intermedios. Por otra parte, los módulos G' de los adhesivos (después de producirse la transición vítrea) son muy parecidos entre sí, salvo en los adhesivos PB2100 y OB2100 que presentan valores algo

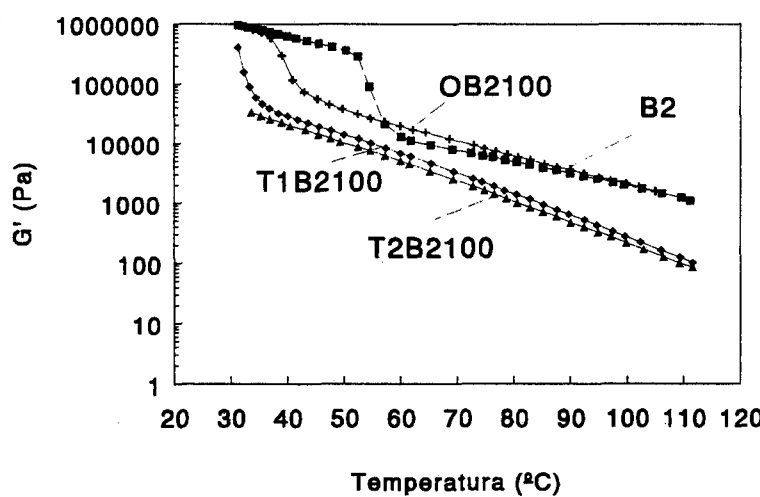
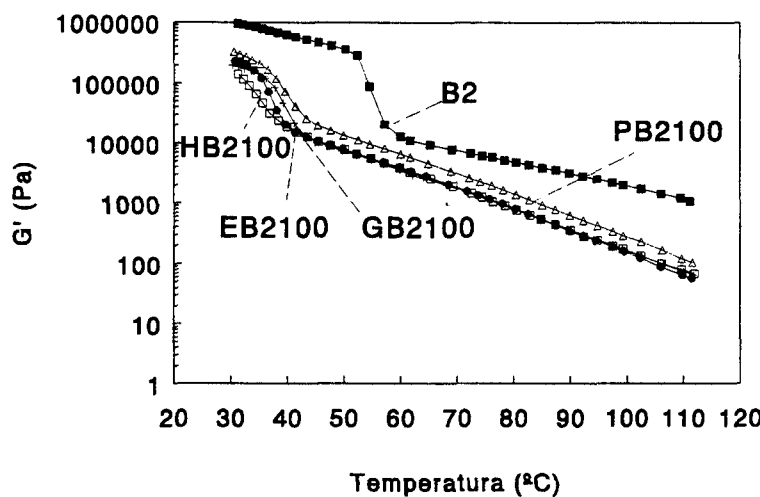


Figura III.18. Variación del módulo G' con la temperatura para los adhesivos termofusibles tackificantes B2100.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

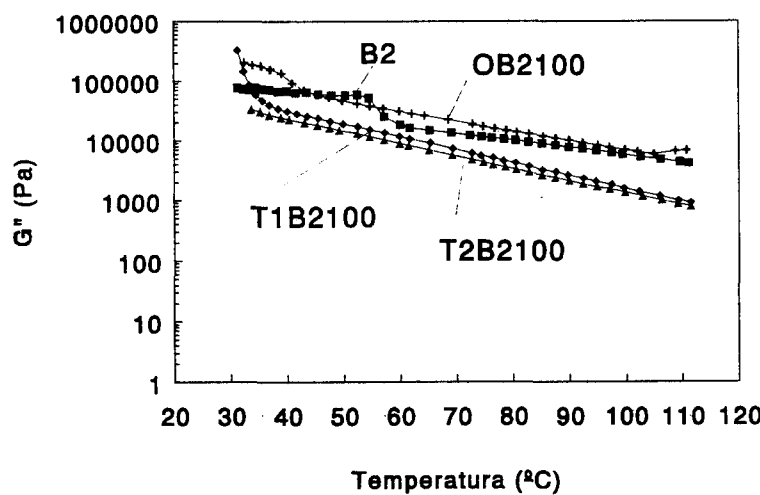
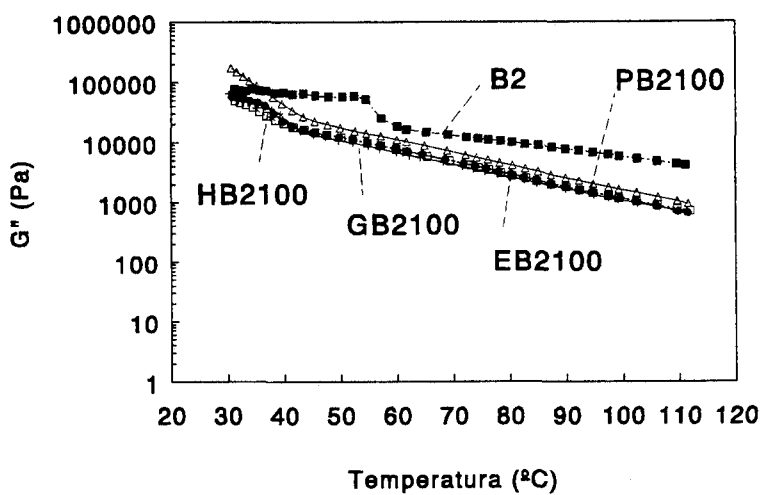


Figura III.19. Variación del módulo G'' con la temperatura para los adhesivos termofusibles tackificantes B2100.

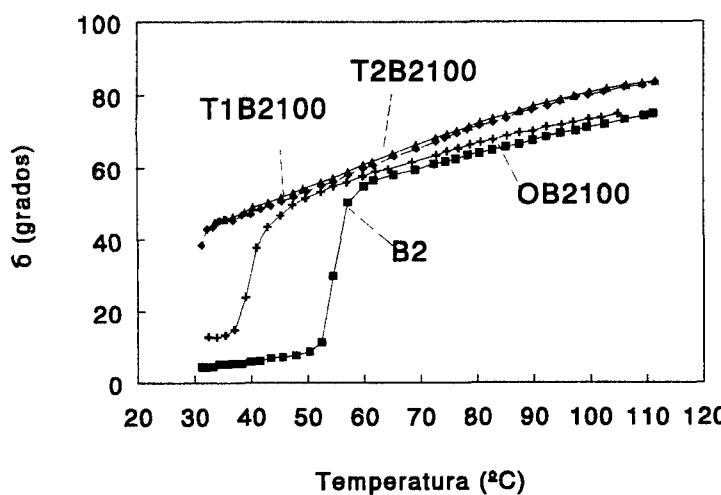
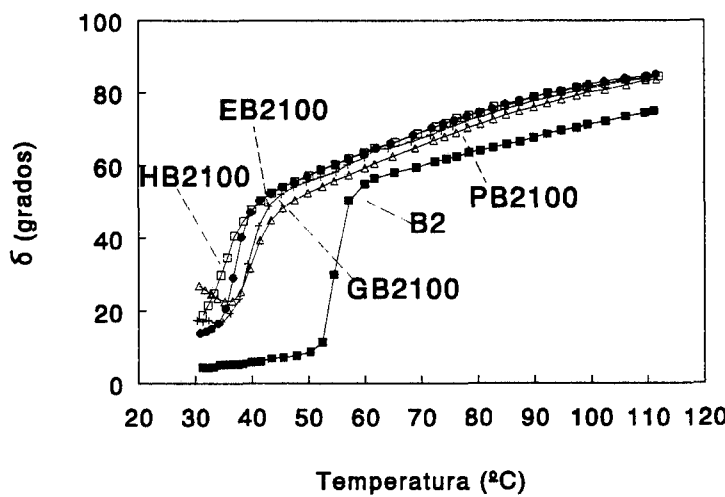


Figura III.20. Variación de δ con la temperatura para los adhesivos termofusibles tackificantes B2100.

superiores. En todos los adhesivos el módulo G' es menor y el valor de T_g es superior al del copolímero B2.

Respecto a las curvas de variación de G'' con la temperatura (Figura III.19) se observan pautas muy similares a las de las curvas de variación de G' con la temperatura, apareciendo una transición vítrea y presentando los adhesivos PB2100 y OB2100 propiedades cuantitativamente mayores que el resto de los adhesivos. Comparando con las curvas de los tackificantes (Figura III.6), se observa que la mezcla copolímero EVA - tackificante elimina el incremento del módulo G'' que se da en los tackificantes al aumentar la temperatura, antes de alcanzarse la transición vítrea. También, los módulos G'' de los adhesivos son inferiores a los del copolímero B2.

Las curvas de variación de δ con la temperatura (Figura III.20) muestran un incremento de δ al aumentar la temperatura, produciéndose un punto de inflexión entre 30 y 40 grados seguido de un incremento continuo de δ . Los adhesivos T1B2100 y T2B2100 presentan el punto de inflexión a una temperatura inferior a 25 °C, mientras que el resto de los adhesivos presentan este punto de inflexión a una temperatura entre 25 y 45 °C. Los valores de δ a temperaturas altas de todas las mezclas adhesivas son muy parecidos entre si. En todos los adhesivos los valores de δ son superiores a los del copolímero EVA y la temperatura en el punto de inflexión también disminuye en los adhesivos con respecto a los del copolímero B2.

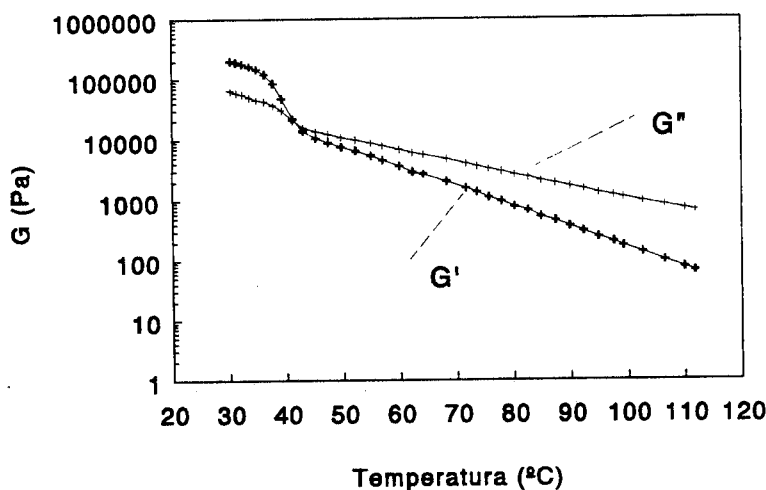


Figura III.21. Variación de G' y G'' con la temperatura para el adhesivo termofusible GB2100.

En la Figura III.21 se muestran las curvas de variación de G' y G'' con la temperatura para uno de los adhesivos termofusibles (tomado a modo de ejemplo típico). A temperaturas relativamente bajas, el módulo G' es mayor que G'' , pero a partir de una temperatura dada, característica de cada adhesivo, G' pasa a ser inferior a G'' lo que se traduce en un cambio de las propiedades del material. En la Tabla III.8 se incluyen los valores del módulo y de la temperatura en el cruce de las curvas de G' y G'' para el copolímero B2 y los distintos adhesivos.

Tabla III.8. Valores del módulo y de la temperatura en el punto de cruce de G' y G'' , de la temperatura y δ en el punto de inflexión de la curva para los adhesivos termofusibles tackificante B2100 y del copolímero B2.

Adhesivo	Módulo en el cruce (Pa)	T en el cruce (°C)	δ (inflexión (grados))	T en la inflexión (°C)
HB2100	2.4 10 ⁴	38.6	29.5	34.3
EB2100	2.5 10 ⁴	39.0	33.8	37.5
GB2100	1.7 10 ⁴	42.0	33.0	40.0
PB2100	2.7 10 ⁴	43.3	35.2	40.6
T1B2100	6.5 10 ⁴	34.0	-	-
T2B2100	3.4 10 ⁴	33.6	-	-
OB2100	6.5 10 ⁴	44.1	30.5	40.0
B2	4.0 10 ⁴	55.7	31.4	54.6

La temperatura en el punto de cruce de los módulos G' y G'' se desplaza en todos los adhesivos a una temperatura inferior a la temperatura de cruce de los módulos G' y G'' del copolímero B2. Para todos los adhesivos los valores de módulo en este punto son similares entre si y similares a los valores del copolímero EVA (del orden de 10⁺⁴ Pa).

Por su parte la temperatura en el punto de cruce en los adhesivos varía entre 33.6 y 44.1 °C. Dependiendo del tackificante utilizado se produce un mayor o menor desplazamiento de la temperatura en el cruce de los módulos G' y G'' hacia temperaturas

inferiores, lo que indica que existen diferentes grados de compatibilidad entre el copolímero y cada tackificante.

Para poder realizar una comparación adecuada de las variaciones de las propiedades reológicas existentes entre el copolímero B2, el tackificante y la mezcla de ambos, en las Figuras III.22 a III.24 se incluyen las curvas de variación de G' , G'' y δ con la temperatura para tres adhesivos (GB2100, T2B2100 y OB2100), los cuales son ejemplos representativos de las tendencias encontradas en todos los adhesivos estudiados.

En la Figura III.22 se presentan las curvas reológicas del adhesivo GB2100, la del tackificante G y la del copolímero B2. Se observa que la forma de las curvas reológicas del adhesivo GB2100 son más parecidas a las del copolímero B2 que a las del tackificante, lo que indica que el copolímero actúa como el esqueleto de la formulación, determinando las propiedades reológicas del adhesivo. Pero ambas curvas no son paralelas ya que la pendiente en la zona de temperaturas altas es más pronunciada en el caso del adhesivo que en el del copolímero, lo que significa que la adición del tackificante origina un debilitamiento de la estructura del copolímero.

En las curvas de variación de G' y G'' con la temperatura del adhesivo GB2100 (Figura III.2) se observa que los valores de T_g de la resina tackificante y del copolímero EVA son superiores a los del adhesivo. Además, los módulos del adhesivo GB2100 son inferiores a los del copolímero B2. Ambos hechos experimentales suponen que las características del copolímero y del tackificante se modifican al ser mezcladas, ya que se produce compatibilidad entre ambos. En las curvas correspondientes a δ (Figura III.22) se observa que el punto de inflexión de δ (Tabla III.8) se desplaza a temperaturas inferiores a la del copolímero y del tackificante cuando se mezclan. El desplazamiento de las curvas reológicas (tanto en T_g como en valores de módulos) del adhesivo GB2100 es relativamente pequeño y la temperatura en el cruce de las curvas de G' y G'' (42.1 °C) es ligeramente inferior al del copolímero EVA (55.7°C), y tanto la T_g como la temperatura en el punto de cruce coinciden bastante bien (al igual que sucede con los tackificantes, Figura III.5). Puesto que el valor de T_g del copolímero EVA obtenido a partir de las medidas reológicas corresponde al acetato de vinilo, los datos experimentales de la Figura III.22 indican que el tackificante G es muy compatible con los dominios de acetato de vinilo del copolímero EVA.

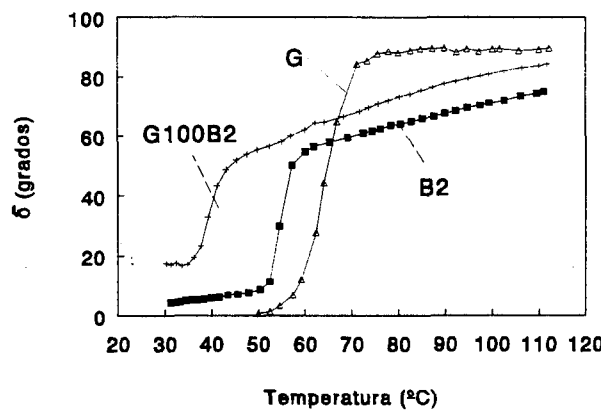
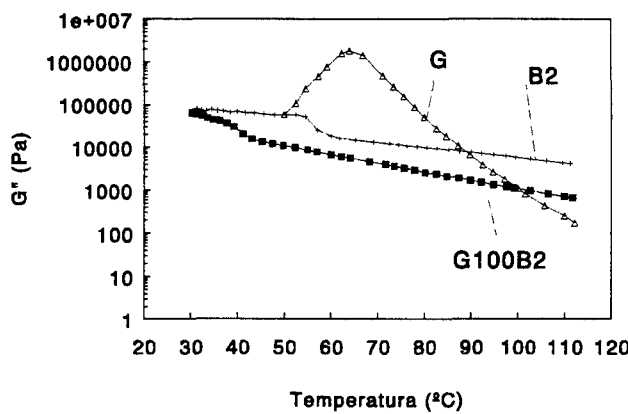
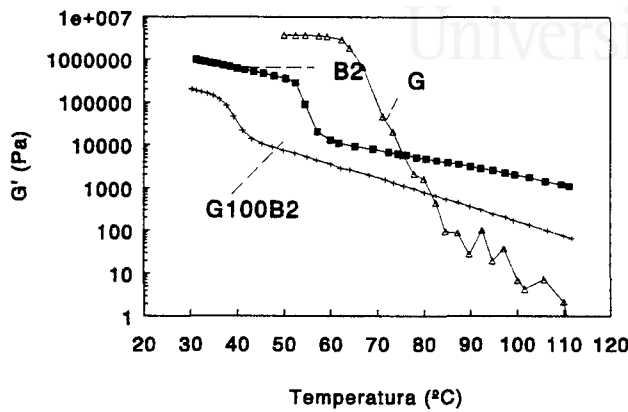


Figura III.22.

Variación de G' , G'' y δ con la temperatura para el copolímero B2, el tackificante G y el adhesivo GB2100

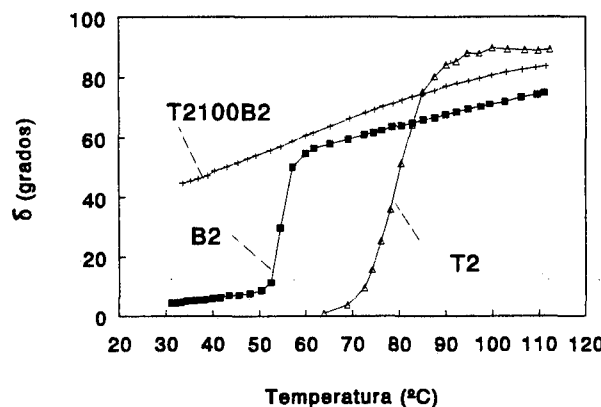
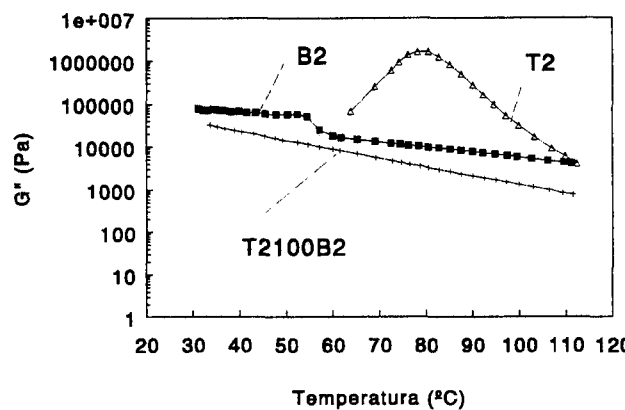
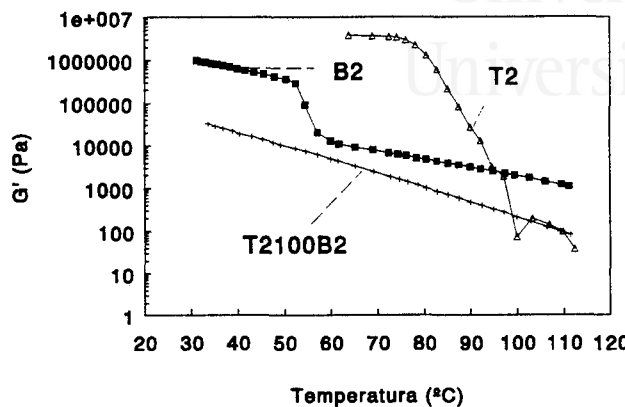


Figura III.23. Variación de G' , G'' y δ con la temperatura para el copolímero B2, el tackificante T2 y el adhesivo T2B2100



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

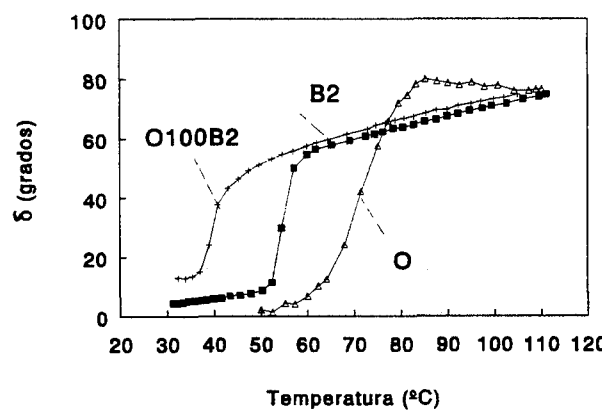
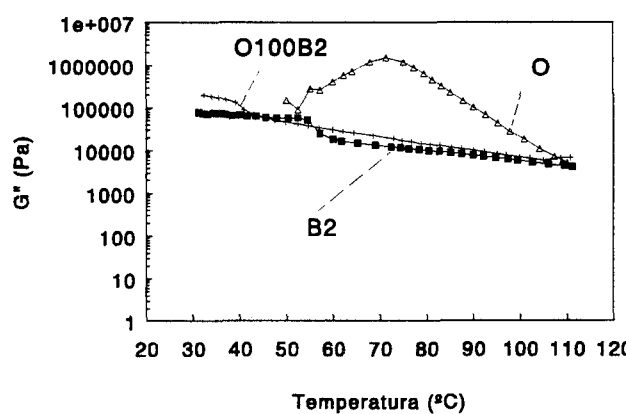
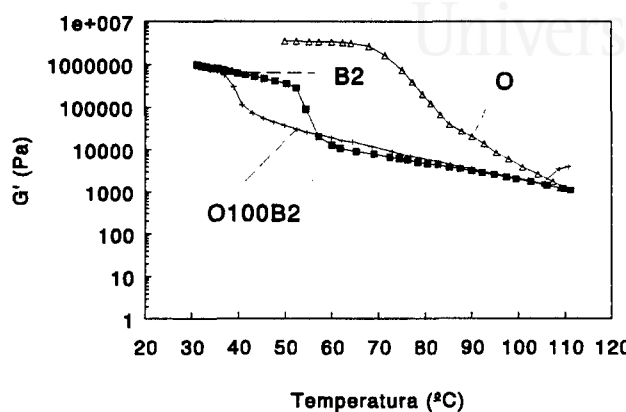


Figura III.24. Variación de G' , G'' y δ con la temperatura para el copolímero B2, el tackificante O y el adhesivo OB2100

Sin embargo, para el adhesivo T2B210 (Figura III.23) se observa un mayor desplazamiento de las curvas reológicas a temperaturas inferiores a 30°C y además el valor de temperatura correspondiente al cruce de los módulos G' y G'' es el más bajo de todos los adhesivos (33.6° C). Por lo tanto, este tackificante es muy compatible con los dominios de etileno del copolímero B2 y menos compatible con los dominios de acetato de vinilo. Lo mismo sucede en el caso del adhesivo T1B2100.

Por otra parte, el adhesivo OB2100 es un caso particular ya que presenta módulos muy altos y del orden de los valores del copolímero B2 (Figura III.24), lo que indica que la adición del tackificante O al copolímero B2 origina una estructura más resistente que la del propio copolímero. Estos resultados concuerdan con las determinaciones de los pesos moleculares del tackificante O y de la viscosidad Brookfield, ya que este adhesivo OB2100 presenta una viscosidad superior al resto de los adhesivos de la serie B2100 y comparable a la del copolímero B2.

En la Figura III.25 se incluyen las temperaturas en el cruce de G' y G'' para todos los adhesivos, comparándolas con las de los tackificantes y la del copolímero B2. Los datos experimentales de esta figura muestran que las colofonias y los ésteres de colofonia se comportan de manera similar, siendo compatibles con la fase de acetato de vinilo del copolímero. En el caso de las resinas de hidrocarburos, las diferencias entre las temperaturas de los tackificantes y los adhesivos es más marcada, indicando un mayor grado de compatibilidad con la fase de etileno (no polar) del copolímero B2.

Puesto que el reómetro de esfuerzo controlado existente en nuestro laboratorio no permite obtener resultados experimentales a temperaturas inferiores a 25°C, se ha utilizado la técnica de DMTA. Las condiciones experimentales empleadas en los ensayos con DMTA fueron las siguientes: rango de temperatura = - 50 a 20° C; frecuencia = 1Hz; amplitud de oscilación = 0.4 mm. Las dimensiones de las probetas empleadas fueron 14 x 1 x 20 mm. El sistema de medida utilizado fue "bending" (flexión) en disposición horizontal. La temperatura no se incrementó por encima de 20°C porque se producía un reblandecimiento de los adhesivos y las medidas experimentales obtenidas no eran reproducibles.

Las curvas obtenidas para la variación del módulo de almacenamiento (E'), módulo de pérdidas (E'') y $\tan \delta$ (factor de pérdidas) con la temperatura se incluyen en las Figuras III.26 a 28, respectivamente. En la Figura III.26 se incluye la evolución del módulo de almacenamiento con la temperatura, y se observa que a medida que aumenta la temperatura, el $\log E'$ disminuye. Las curvas del módulo de pérdidas (E'') (Figura

III.27) presenta un máximo y las de $\tan \delta$ (Figuras III.28) presentan también un máximo. En las curvas de E' , los tackificantes de resinas de hidrocarburo muestran módulos relativamente más altos a temperaturas superiores a 0°C , lo que los diferencia del resto de los tackificantes.

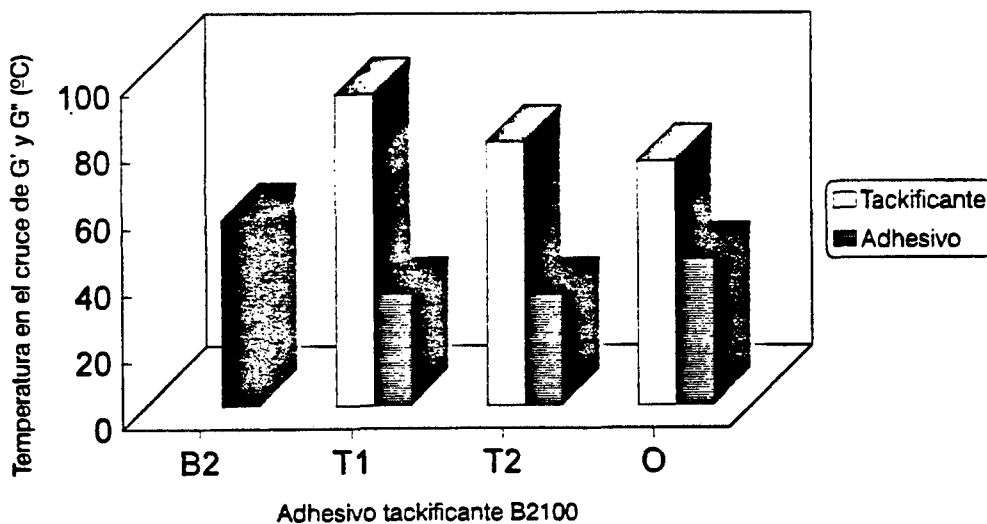
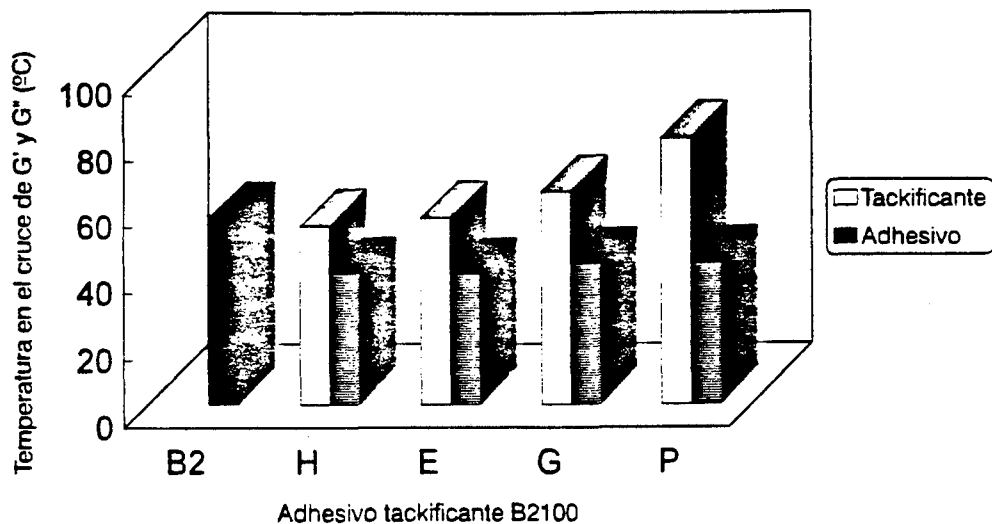


Figura III.25. Temperatura de cruce de los módulos G' y G'' para los adhesivos termofusibles tackificante B2100, los tackificantes y el copolímero B2.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

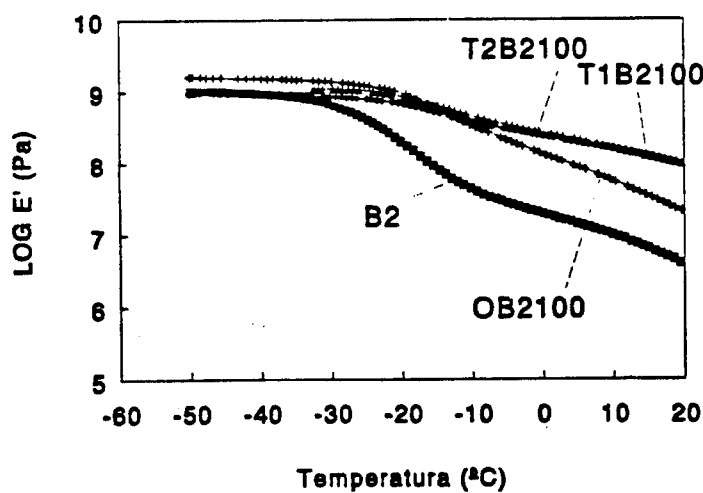
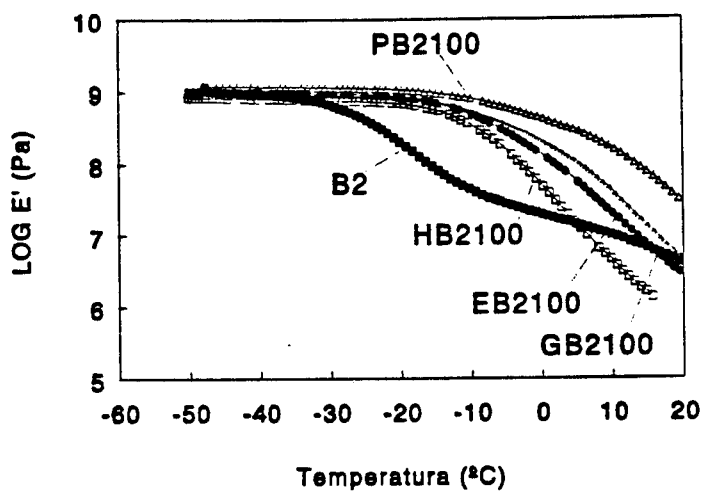


Figura III.26. Variación del módulo E' con la temperatura para los adhesivos termofusibles tackificantes B2100.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

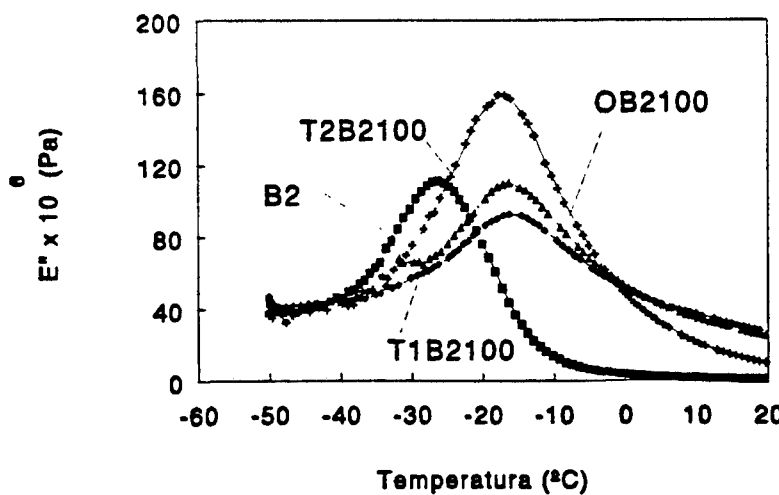
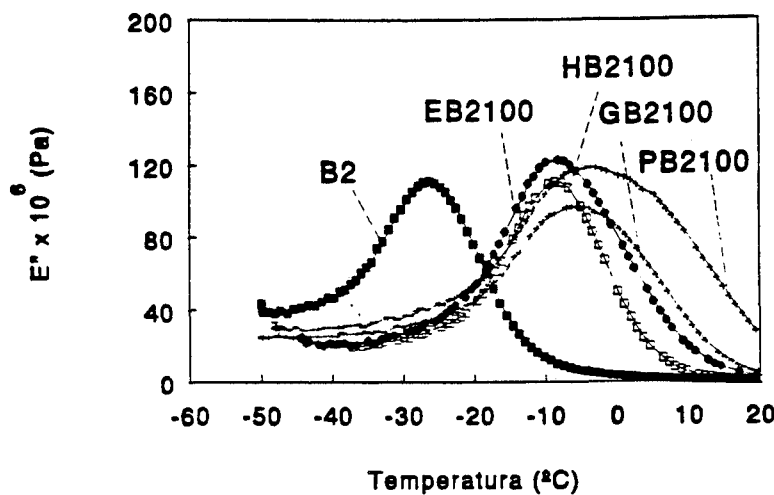


Figura III.27. Variación del módulo E' con la temperatura para los adhesivos termofusibles tackificante B2100.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

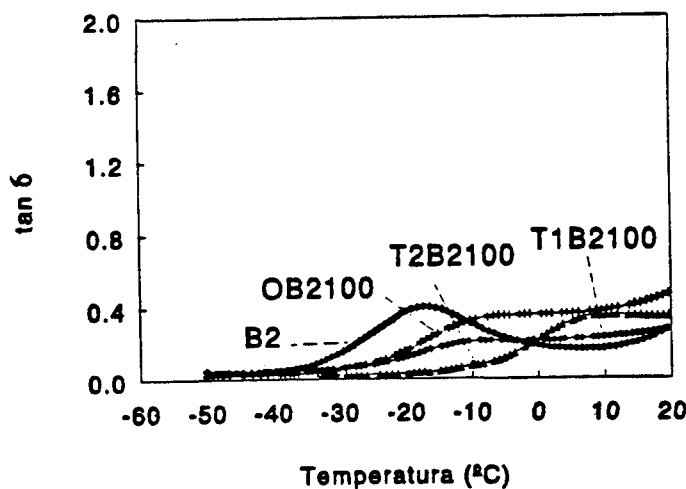
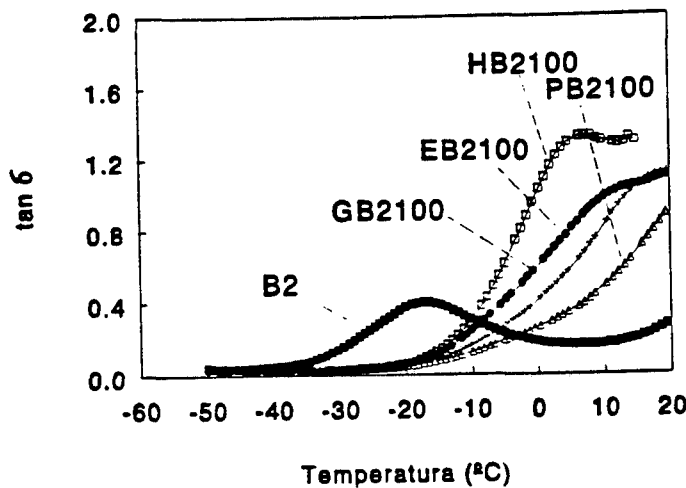


Figura III.28. Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos termofusibles tackificantes B2100.



Las curvas reológicas del copolímero EVA muestran una transición vítrea alrededor de -26°C (el valor depende del parámetro reológico que se considere), la cual corresponde a los dominios de etileno del copolímero B2.

La adición de tackificante al copolímero B2 produce el desplazamiento del máximo de E'' y del máximo de $\tan \delta$ a temperaturas superiores y además produce un aumento de los valores del módulo ($\log E'$) y de la temperatura (T_g) en el punto de inflexión. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en publicaciones previas sobre compatibilidad en sistemas binarios tackificante - caucho SBS realizados por J.B. Class y S.G. Chu [8 - 10].

Dependiendo del tackificante empleado, las variaciones de las propiedades reológicas son más o menos acusadas. Los tackificantes considerados en este estudio se pueden dividir en dos grupos; el primero se encuentra formado por los tackificantes de colofonia (H, E) y los ésteres de colofonia (G, P), y el segundo grupo está formado por los tackificantes de hidrocarburo (T1, T2, O). Los módulos E' y E'' no muestran importantes variaciones entre los adhesivos que contienen diferentes tackificantes por lo que únicamente se consideran variaciones en temperatura. El primer grupo presenta valores de temperatura (T_g) correspondientes al máximo de E'' (Tabla III.9), inflexión de E' (Tabla III.9) y $\tan \delta$ (Tabla III.10) más desplazados hacia valores más positivos que el segundo grupo, lo que indicaría una mayor compatibilidad de los tackificantes de colofonia y ésteres de colofonia con los dominios de acetato de vinilo del copolímero B2. La misma conclusión se obtiene a partir de las curvas de variación de propiedades reológicas obtenidas en el reómetro de esfuerzo controlado.

Los valores del máximo de $\tan \delta$ son bastante diferentes entre los dos grupos; el primer grupo (colofonias y ésteres de colofonia) presenta valores cercanos a 1.2 mientras que el segundo grupo (resinas de hidrocarburo) tiene valores próximos a 0.20 - 0.37, valor correspondiente al máximo de $\tan \delta$ del copolímero B2. Esto también proporciona información sobre la compatibilidad copolímero B2 - tackificante, ya que cuanto más estrecho e intenso es el pico de $\tan \delta$ con la temperatura más compatible es la mezcla [11].

Tabla III.9. Temperatura y módulos E'' (máximo) y E' (inflexión) en las curvas de DMTA para los adhesivos tackificantes B2100.

Adhesivo	E''(max)		E' (inflexión)	
	T°(C)	E'' (Pa)	T°(C)	E' (Pa)
HB2100	-8.7	1.1 10 ⁸	-6.1	2.2 10 ⁸
EB2100	-8.0	1.2 10 ⁸	-2.6	1.6 10 ⁸
GB2100	-4.6	9.0 10 ⁷	0.0	1.0 10 ⁷
PB2100	-2.9	1.2 10 ⁸	6.3	2.5 10 ⁸
T1B2100	-16.1	1.1 10 ⁸	-13.0	4.0 10 ⁸
T2B2100	-16.4	1.1 10 ⁸	-13.0	5.0 10 ⁸
OB2100	-17.8	1.6 10 ⁸	-13.4	5.0 10 ⁸
B2	-26.9	1.1 10 ⁸	-25.0	4.0 10 ⁸

Tabla III.10. Valores de tan δ y temperatura en el máximo de las curvas de DMTA para los adhesivos tackificantes B2100.

Adhesivo	T (°C)	tan δ
HB2100	6.4	1.30
EB2100	15.4	1.10
GB2100	20.0	1.12
PB2100	> 20.0	1.20
T1B2100	-9.5	0.20
T2B2100	-10.0	0.20
OB2100	-6.8	0.36
B2	-18.3	0.37

De acuerdo con trabajos previos [8 - 10] se puede relacionar la compatibilidad de las mezclas copolímero EVA - tackificante con la polaridad de ambos componentes, ya que la compatibilidad se produce en sistemas de parecida polaridad. Los tackificantes de colofonia esterificada son los más compatibles con los dominios de acetato de vinilo por presentar un grado de polaridad similar, mientras que los tackificantes de resinas de hidrocarburos son los menos compatibles con los dominios de acetato de vinilo del EVA por ser poco polares [12, 13]. Sin embargo, en los copolímeros EVA existen dominios polares (acetato de vinilo) y apolares (etileno), por lo que la compatibilidad es compleja. De hecho, los tackificantes de resina de hidrocarburo (esencialmente apolares) son incompatibles con los dominios de acetato de vinilo.

Las áreas bajo las curvas de E" frente a la temperatura son una medida indirecta de la cristalinidad de la mezcla. Los valores obtenidos se incluyen en la Tabla III.11. Cuanto más pequeña sea el área, más cristalino es el adhesivo. Los valores correspondientes al segundo grupo de tackificantes (T1, T2 y O) son los más pequeños y parecidos al área del copolímero EVA, y por tanto estos tackificantes son más compatibles con la fase cristalina del copolímero (etileno) y menos compatibles con la fase amorfa del copolímero (acetato de vinilo). Estos datos corroboran los resultados obtenidos anteriormente utilizando otros sistemas adhesivos [14].

Tabla III.11. Valores del área del pico en las curvas de variación de E" con la temperatura para los adhesivos tackificantes B2100.

Adhesivo	Area (Pa/°C)
HB2100	0.18
EB2100	0.35
GB2100	0.14
PB2100	0.15
T1B2100	0.08
T2B2100	0.03
OB2100	0.10
B2	0.08

III.2.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido permite estudiar las propiedades térmicas de polímeros en un amplio rango de temperaturas. Adicionalmente, en el caso de mezclas de polímeros es posible obtener información sobre el grado de compatibilidad de los mismos considerando las variaciones en las temperaturas de transición vítrea (T_g). Los valores de T_g para los adhesivos termofusibles estudiados en este capítulo se incluyen en la Tabla III.12. Las experiencias de DSC consistieron en un ciclo de calentamiento entre -100 a 180°C a una velocidad de $5^\circ\text{C} / \text{min}$. Algunas curvas experimentales representativas se incluyen en la Figura III.30.

Tabla III.12. Temperatura de transición vítrea (T_g) y entalpia de fusión (ΔH_m) determinados mediante DSC para los adhesivos tackificantes B2100.

Adhesivo	T_g ($^\circ\text{C}$)	ΔH_m (cal / g)
HB2100	-8.0	2.2
EB2100	-8.0	3.8
GB2100	-1.0	3.5
PB2100	-2.0	4.2
T1B2100	-18.0, 0.0	4.7
T2B2100	-23.0, 0.0	4.3
OB2100	-21.0, 2.0	1.7
B2	-20.0	9.6

De acuerdo con los resultados experimentales de la Figura III.29 y de la Tabla III.12, el copolímero B2 posee una transición vítrea a -20°C , que corresponde a los dominios de etileno, y otra transición alrededor de 60°C unida a un proceso de reblandecimiento (colapsamiento estructural) de los dominios de acetato de vinilo. La adición de un tackificante polar (colofonia, éster de colofonia) produce un desplazamiento en el valor de la T_g del copolímero B2, así como una reducción del valor del calor

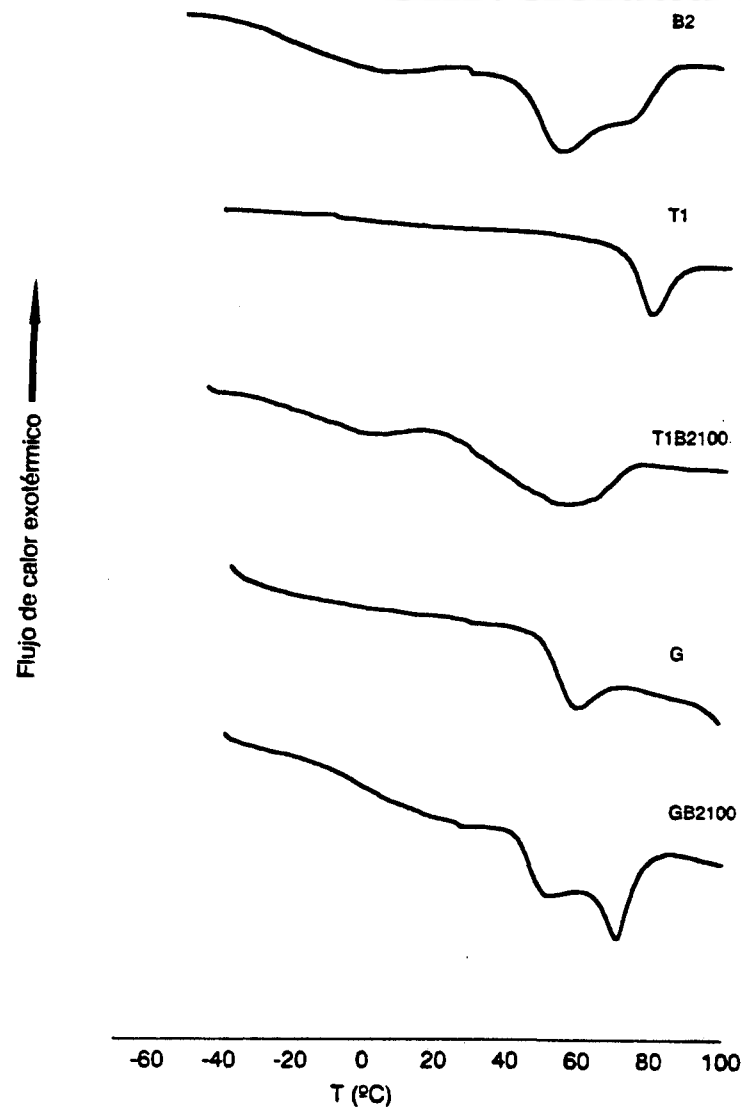
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura III.29. Curvas de DSC para el copolímero EVA B2, las resinas tackificantes (G y T1) y los adhesivos termofusibles (GB2100 y T1B2100).

implicado en la transición. El desplazamiento de T_g implica que la mezcla copolímero EVA - tackificante presente una sola T_g , intermedia entre los valores de T_g del copolímero y del tackificante, lo que se puede achacar a la existencia de compatibilidad entre ambos. Por tanto, los tackificantes de colofonia esterificada son los más compatibles con los dominios de acetato de vinilo del copolímero, ya que son los más polares e interaccionan mejor con esta parte polar del copolímero. Por otro lado, de acuerdo con los datos experimentales de la Figura III.29 y de la Tabla III.12, la adición de una resina de hidrocarburo no produce el desplazamiento de T_g con respecto a la del copolímero B2 y aparecen dos valores de T_g que pueden identificarse como correspondientes al copolímero y al tackificante. Por tanto, los tackificantes de resinas de hidrocarburo son apolares y son incompatibles con los dominios de acetato de vinilo [13].

En este capítulo se han obtenido los valores de T_g para cada adhesivo, empleando tanto DSC y DMTA. La manera de determinar los valores de T_g son diferentes, ya que en las experiencias de DMTA, las muestras se someten a esfuerzos mecánicos, lo que no sucede en DSC. Sin embargo, las T_g determinadas por DSC y por DMTA están correlacionadas aunque los valores cuantitativos obtenidos varían de una técnica a otra. La representación de la Figura III.30 muestra que los valores de T_g medidos con DMTA son algo menores (alrededor de 15°C) que los obtenidos con DSC. Esta representación es bastante lineal, e indica que las diferencias encontradas dependen de la técnica experimental utilizada y no de las características particulares de cada adhesivo.

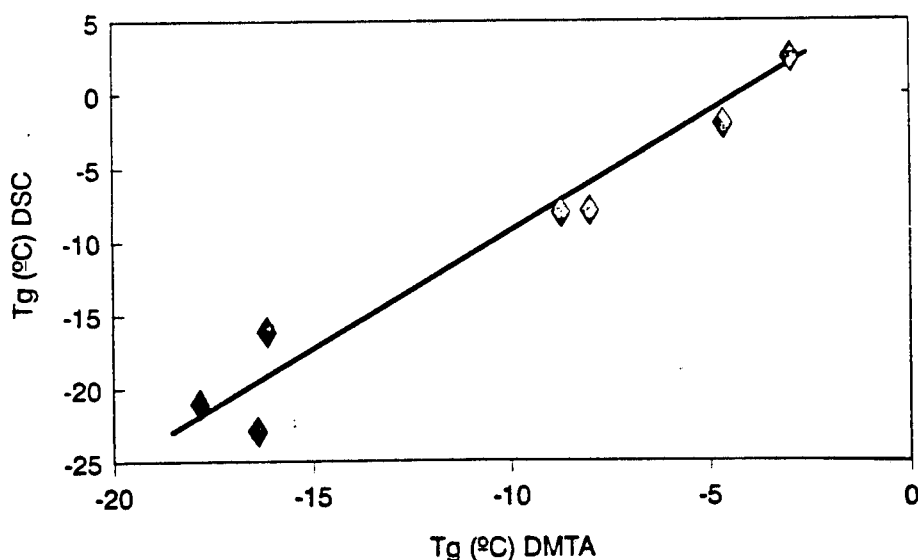


Figura III.30. Relación entre las temperaturas de transición vítreas determinadas mediante DSC y DMTA en los diferentes adhesivos.



Por tanto, tanto la reología de esfuerzo controlado como la técnica DMTA conducen a los mismos resultados en términos de propiedades reológicas y de compatibilidad entre polímeros (en este último caso, también existe un buen acuerdo con los resultados obtenidos con DSC).

II.2.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Mediante esta técnica se han obtenido fotografías de las películas de adhesivo. En el caso de los adhesivos que contienen tackificantes de colofonia y ésteres de colofonia, las películas presentan una gran homogeneidad, tal como se muestra en la Figura III.31 para el adhesivo PB2100 (tomado como ejemplo representativo de los adhesivos que contienen colofonias o ésteres de colofonia). La ausencia de dominios diferenciados de tackificante confirma la compatibilidad EVA - tackificante. Sin embargo, para el adhesivo OB2100 (Figura III.32) las microfotografías SEM muestran esferas de diferente tamaño, que corresponden al tackificante. Al aumentar la magnificación en el microscopio se observan esferas de tackificante embebidas en el seno del copolímero B2 (Figura III.32). En este caso (representativo de los tackificantes de resinas de hidrocarburo) se pone de manifiesto la incompatibilidad entre el copolímero EVA y los tackificantes. Por tanto, esta técnica confirma los resultados obtenidos mediante DSC, y DMTA.

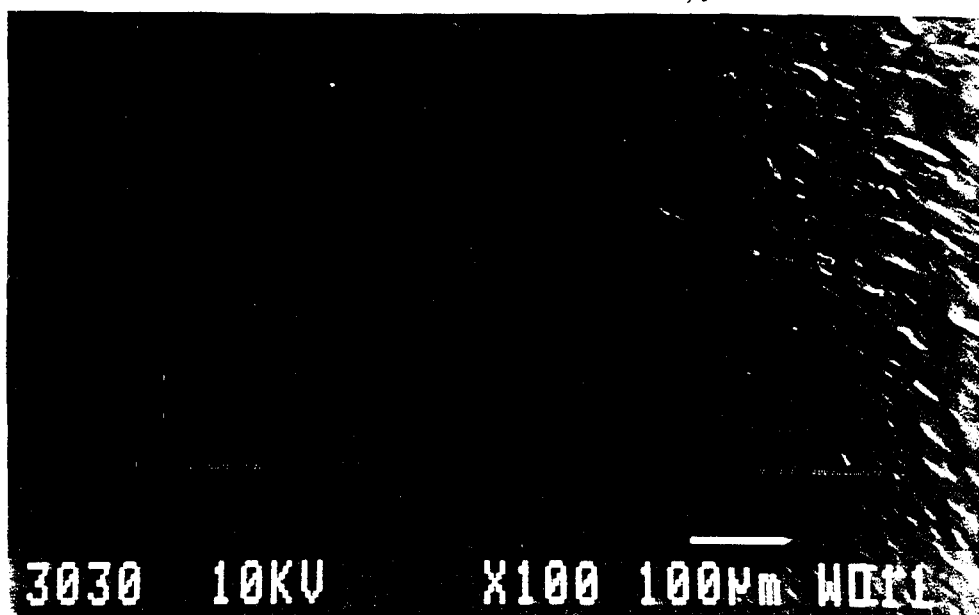


Figura III.31. Fotografía de microscopía electrónica de barrido del adhesivos PB2100 (x 100).

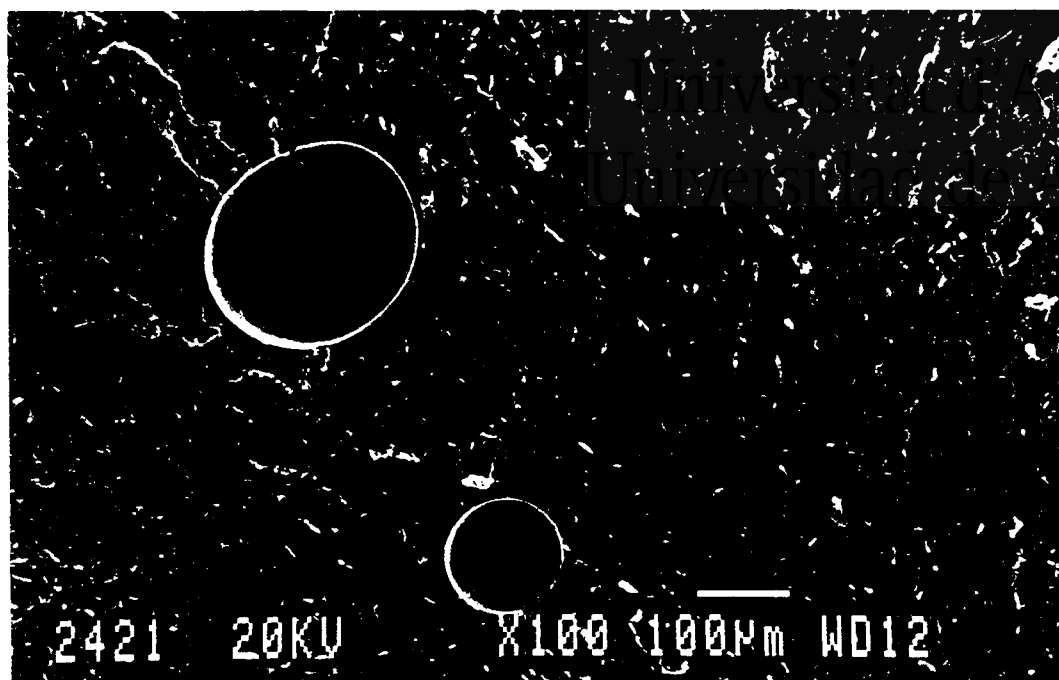


Figura III.32. Fotografía de microscopía electrónica de barido del adhesivos OB2100 (x 100 y x 1000).

II.2.5. FOTOGRAFÍAS DE LOS ADHESIVOS

Kim [12] ha indicado que la compatibilidad de mezclas SBS - tackificante puede relacionarse con el grado de opacidad de las películas de las mismas. Por esta razón, en este trabajo se han obtenido fotografías en color de los adhesivos tackificantes B2100 (Figura III.33 y III.34).

El color de cada película se encuentra determinado por el del tackificante que contiene. Dependiendo de si la resina tackificante es más amarilla o más anaranjada, el adhesivo presentará el mismo color (el copolímero EVA es blanco). Los adhesivos realizados con las resinas de colofonia presentan transparencia lo que es un indicativo de la compatibilidad de los componentes, mientras que los adhesivos que contienen resinas de hidrocarburo son más opacos, lo que indica un cierto grado de incompatibilidad. En el caso del adhesivo OB2100 a simple vista se puede apreciar la presencia de diversas zonas de opacidad, lo que se debe a su distribución de pesos moleculares.

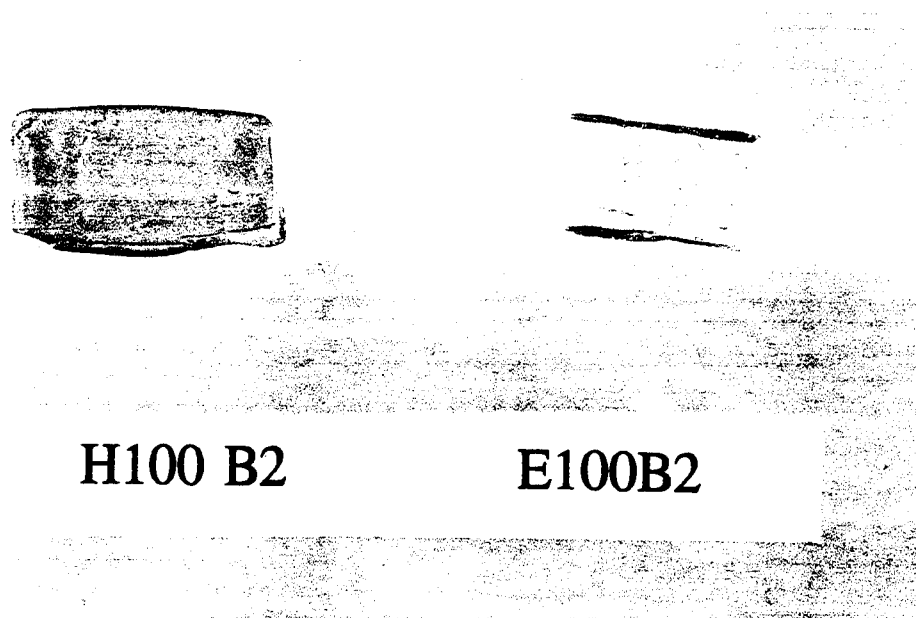


Figura III.33. Fotografía de los adhesivos tackificantes HB2100 y EB2100.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

G100B2

P100B2



T1100 B2

T2100B2

O100B2

Figura III.34. Fotografía de los adhesivos tackificantes GB2100, PB2100, T1B2100, T2B2100 y OB2100.

II.2.7. DUREZA

Una medida indirecta de las propiedades mecánicas de los adhesivos consiste en determinar su dureza. Los valores correspondientes a la dureza Shore A del copolímero B2 y de los adhesivos se incluyen en la Figura III.35. La adición de un tackificante al copolímero EVA origina en líneas generales un aumento de la dureza de las películas de los adhesivos. Solamente, los adhesivos preparados con colofonias presentan dureza algo inferior. Los tackificantes de resinas de hidrocarburo proporcionan los valores más importantes de dureza. Por otra parte, la dureza de los adhesivos se debe relacionar con las propiedades reológicas de los adhesivos. De hecho, de acuerdo con la Figura III.36 existe una relación entre la temperatura en el punto de corte de las curvas G' y G'' y la dureza. Cuanto mayor es la dureza del adhesivo, la temperatura se desplaza a valores más altos.

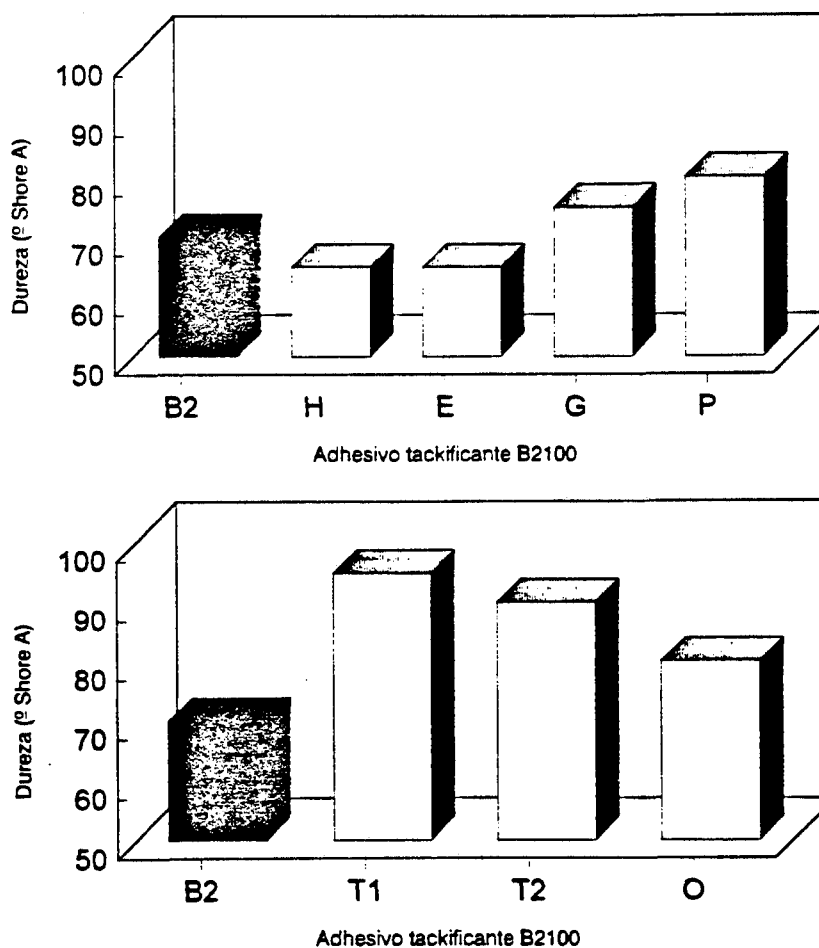


Figura III.35. Valores de dureza ° Shore A para los adhesivos B2100.

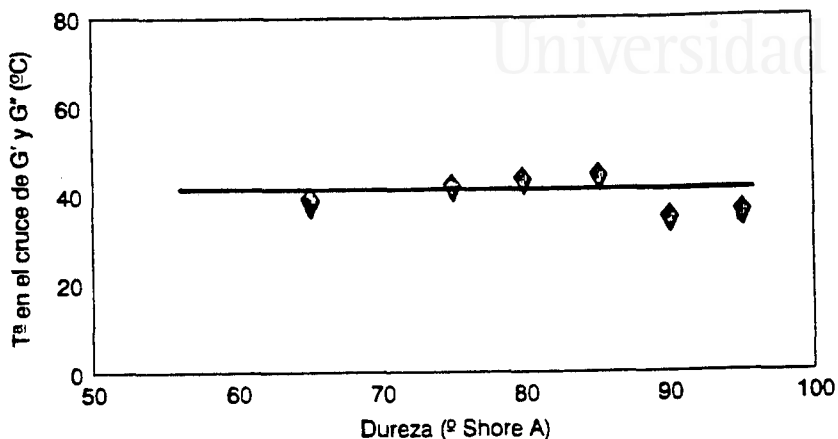


Figura III.36. Relación entre la temperaturas en el cruce de G' y G'' y la dureza °Shore A de los adhesivos termofusibles B2100.

III.2.7. ANGULOS DE CONTACTO

Una de las propiedades que influyen en la adhesión de los adhesivos termofusibles es la energía superficial de los mismos. En este trabajo se ha determinado dicha energía superficial mediante medidas de ángulos de contacto. Se ha usado agua (a 25 °C) y se han obtenido los ángulos de contacto iniciales y de equilibrio (transcurridos 15 minutos desde que se coloca la gota) de las películas de los adhesivos (Tabla III.13). En casi todos los adhesivos el ángulo de contacto disminuye ligeramente al transcurrir 15 minutos desde que se deposita la gota de agua. Los valores de los ángulos de contacto obtenidos para el grupo de adhesivos elaborados con los tackificantes de resinas de hidrocarburo (87 - 96 grados) son similares o algo mayores que el ángulo correspondiente al copolímero B2 (86 grados), mientras que los adhesivos elaborados con los tackificantes de colofonias y ésteres de colofonia presentan ángulos inferiores al del copolímero (74 - 78 grados). Esto se traduce en que los tackificantes de resinas de hidrocarburos, al ser apolares disminuyen la energía superficial del adhesivo, mientras que los de colofonia y de éster de colofonia aumentan la energía superficial, ya que son más polares. Comparando los ángulos de contacto de equilibrio de los adhesivos con los ángulos de contacto de equilibrio de las películas de los tackificantes (Tabla III.7), se observa que siempre se produce una disminución del ángulo de contacto, que es independiente del tipo de tackificante. Por tanto las propiedades superficiales de los adhesivos termofusibles no son tan sensibles como otras propiedades a la naturaleza química del tackificante.



Por otra parte, los valores de ángulos de contacto de los adhesivos (a 25°C) son relativamente elevados, indicando una reducida tendencia a unirse a un sustrato durante el proceso de unión. Esta es una de las razones que justifican que la aplicación de los adhesivos termofusibles se realice a alta temperatura (alrededor de 180°C).

Tabla III.13. Angulos de contacto (agua, 25°C) iniciales y de equilibrio de los adhesivos tackificantes B2100.

Adhesivo	Angulo de contacto (grados)	
	Inicial	15 min
HB2100	83	78
EB2100	76	74
GB2100	87	80
PB2100	85	78
T1B2100	98	96
T2B2100	92	87
OB2100	94	91
B2	87	86

III.2.8. TACK

Una propiedad deseable en los adhesivos termofusibles es una adecuada adhesión inicial, lo que implica que posean pegajosidad o "tack". En este capítulo se ha evaluado el tack de las películas de adhesivo mediante dos procedimientos: uno intuitivo y difícil de cuantificar (método *Finger test*) y otro método basado en la realización de un ensayo de pelado utilizando probetas de caucho vulcanizado de dimensiones 150 x 300 x 0.6 mm. Este método ha sido utilizado previamente en adhesivos de policloropreno que contenían resinas de hidrocarburo [6] y en otros PSA y adhesivos termofusibles [15 - 17].

En la Figura III.37 se incluyen los resultados obtenidos para el *tack* mediante el ensayo de pelado donde se comparan los resultados con los correspondientes al copolímero B2. En todos los casos, los fallos de la unión adhesiva se producen en el seno del adhesivo (fallo de cohesión del adhesivo), por lo que pueden considerarse como una medida adecuada del *tack*. La adición de colofonias al copolímero EVA produce un incremento de *tack*, mientras que la incorporación de resinas de hidrocarburo reduce el *tack* del copolímero EVA. La incorporación de los ésteres de colofonia no modifica el *tack* del copolímero EVA.

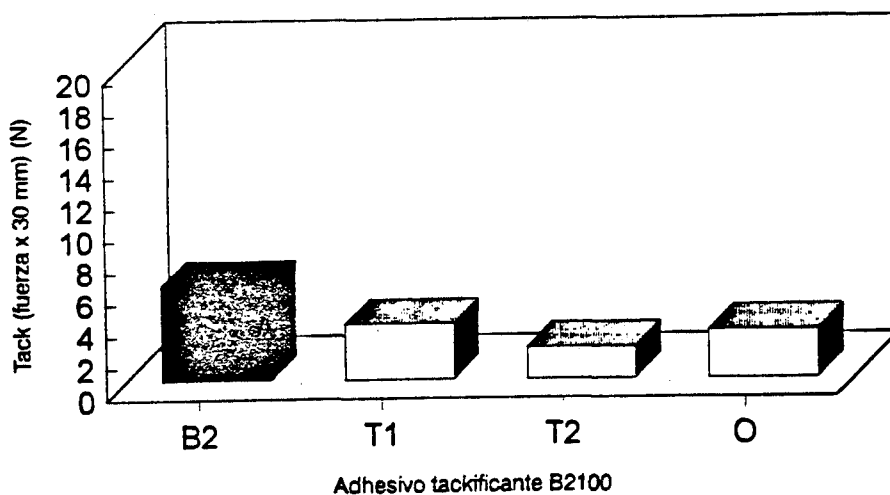
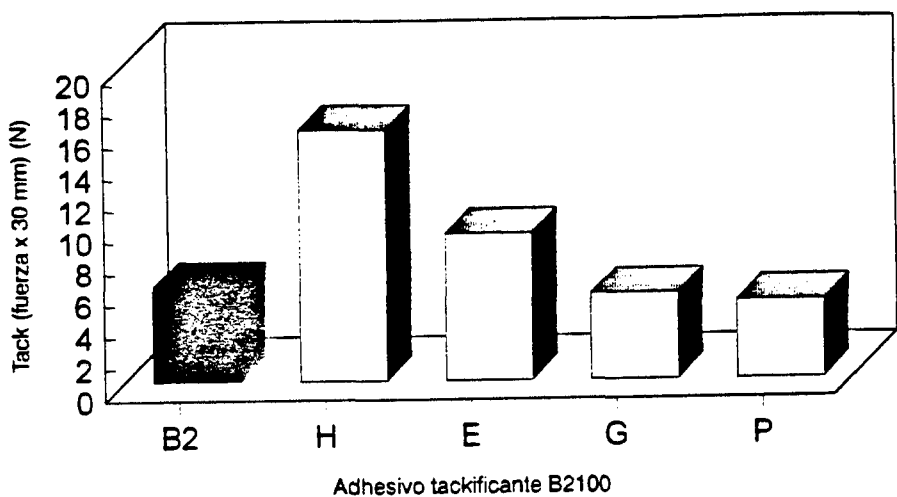


Figura III.37. Determinación del *tack* de las películas de adhesivo mediante un ensayo de pelado.

Sin embargo, la realización de esfuerzos de pelado en las uniones adhesivas produce una contribución adicional al *tack* que no puede ser fácilmente eliminada. Por esta razón se ha utilizado otro método de evaluación del *tack* que permite una determinación más simple aunque subjetiva (depende del operador que lo determina), pero válida con propósitos comparativos. En la Figura III.38 se muestran los resultados obtenidos mediante el método *Finger test*. El copolímero B2 no presenta *tack* cuando se determina por este método indicando la influencia de los esfuerzos de pelado en el test anteriormente descrito (ensayo de pelado) para dicho copolímero. De acuerdo con la Figura III.38, todos los tackificantes dotan de *tack* a los adhesivos el cual aumenta en el orden:

Resinas de hidrocarburo < Esteres de colofonia < Colofonias

Los valores de *tack* de los adhesivos obtenidos por ambos métodos se encuentran relacionados entre sí, siendo HB2100 el adhesivo que presenta según ambos métodos el *tack* más alto. En la Figura III.39 se han representado los valores de *tack* obtenidos por ambos métodos.

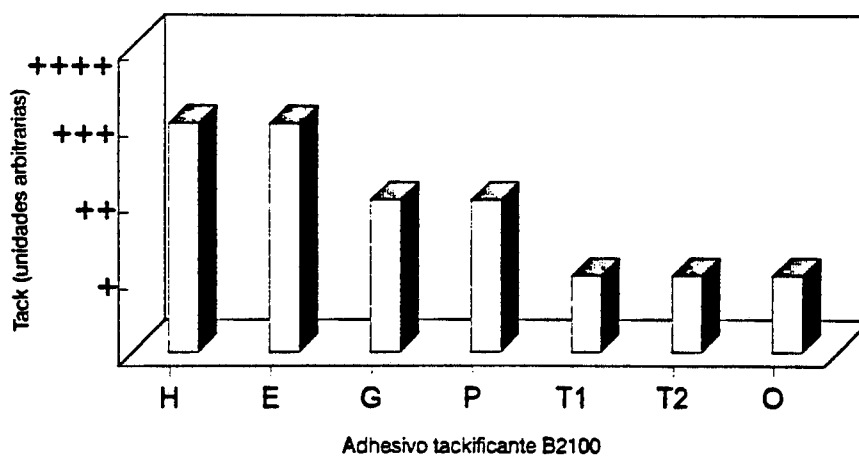


Figura III.38. Determinación del *tack* de las películas B2100 mediante el método de *Finger tack*.

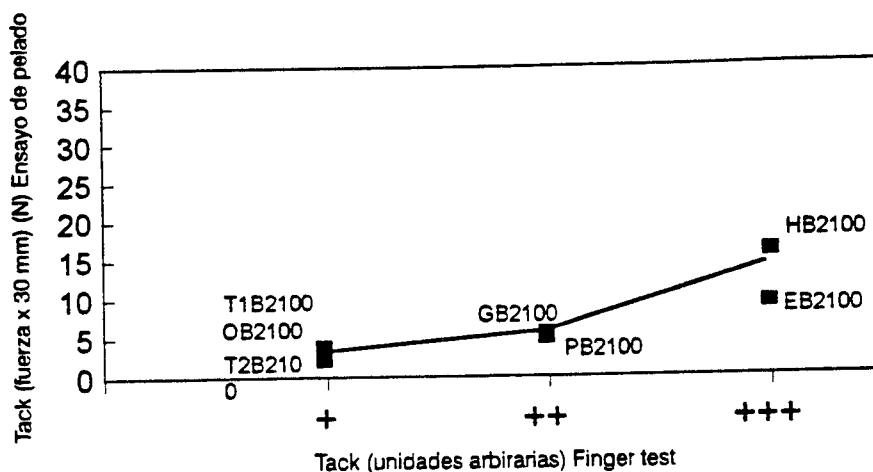


Figura III.39. Comparación de los valores de *tack* de los adhesivos determinados mediante los métodos *finger test* y ensayo de pelado en T.

El *tack* es una propiedad que considera en cierto modo la adhesión inmediata de un adhesivo con la superficie de otro material, si el tiempo de contacto es suficientemente corto y únicamente se aplica una pequeña presión. Por tanto, este proceso implica la creación de interacciones entre las superficies del adhesivo y del sustrato a ser unido. De acuerdo con Galán y Sierra [11], el *tack* de mezclas de caucho SBS y tackificantes está relacionado con los valores de E' a temperatura ambiente, ya que el módulo elástico se relaciona con los procesos de formación del enlace. Cuanto menor sea el valor de E' , más fácilmente se producirán las interacciones entre el adhesivo y la superficie y además en un corto tiempo; y por tanto, un menor valor de E' en el adhesivo se corresponderá con un mayor *tack*. Considerando las curvas de DMTA de variación de E' con la temperatura (Figuras III.27) se pueden obtener los valores de E' a 20 ° C. La ordenación de los valores de E' en los adhesivos podrá proporcionar un valor cuantitativo del *tack*. Los adhesivos (ordenados de menor a mayor *tack*) varían en el orden $H > E > G > O > P > T1 > T2$. Este orden concuerda bastante bien con los resultados obtenidos en las medidas experimentales del *tack* (Figuras III.37 y III.38).

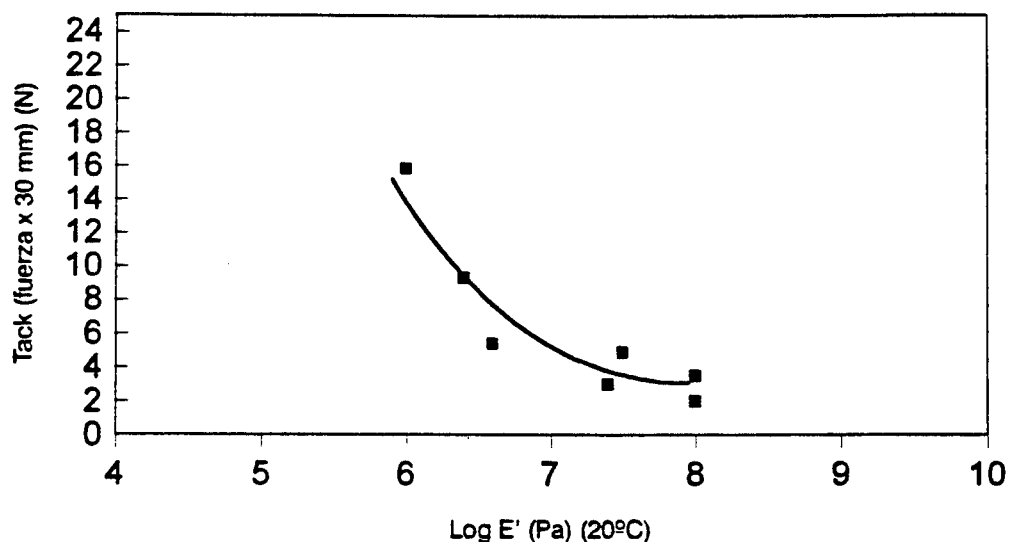


Figura III.40. Relación entre los valores de *tack* (ensayos de pelado) con los valores de $\log E'$ (20° C) de los adhesivos.

En la Figura III.40 se representa el *tack* obtenido en el ensayo de pelado frente a los valores de $\log E'$ (20° C) (obtenidos mediante medidas DMTA). Se observa que los adhesivos T1B2100 y T2B2100 son los que dan menores valores de *tack* y son los que presentan los valores de E' mayores; por el contrario, los adhesivos HB2100 y EB2100 son los que presentan el mayor valor de *tack* y el menor valor del módulo E' . En general, existe una relación exponencial entre el *tack* y el módulo de almacenamiento a 20°C. Esta relación es interesante porque permite cuantificar el *tack* a partir de medidas reológicas, las cuales son más simples y precisas que las medidas que se realizan habitualmente para evaluar el *tack*.

III.2.9. ENSAYOS DE PELADO. MEDIDA DE LA ADHESION

Las propiedades de adhesión de los adhesivos termofusibles se han determinado mediante ensayos de pelado en T de uniones realizadas con probetas idénticas de un caucho SBR. En la Figura III.41 se incluyen los resultados obtenidos. Las propiedades

de adhesión están determinadas entre otros factores por la compatibilidad o incompatibilidad de los adhesivos, sobre todo si el fallo de la unión se produce en el seno del adhesivo. El copolímero B2 presenta una fuerza de pelado de 4 kN/m y la ruptura se produce en la zona interfacial (fallo de adhesión). La adición de un tackificante a este copolímero aumenta en diferente magnitud las fuerzas de pelado debido a que el tackificante facilita el mojado del sustrato ya que reduce la viscosidad del copolímero y también reduce el valor del módulo elástico (E'). Estos dos factores facilitan que el fallo se produzca en todas las uniones en el seno del adhesivo (fallo de cohesión del adhesivo). Los adhesivos preparados con los tackificantes de resinas de hidrocarburos T1B2100 y T2B2100 son los que presentan los valores de fuerza de pelado mayores, mientras que los obtenidos con derivados de colofonia son los que presentan valores menores y más similares al valor del copolímero B2. No obstante, aunque cuantitativamente estas uniones adhesivas proporcionan valores similares que las realizadas con el adhesivo que carece de tackificante, la calidad de la adhesión es superior en las uniones realizadas con el adhesivo que contiene el tackificante ya que el fallo de la unión se produce en la zona más débil de la misma (en este caso, el adhesivo), lo que implica precisamente que en la interfase la adhesión es mayor en términos cuantitativos.

El proceso de separación de la unión mediante pelado puede relacionarse con el valor del módulo viscoso (G'' o E''), ya que éste está relacionado con los procesos de ruptura del enlace. En la Figura III.42 se incluye la variación de la fuerza de pelado en T con el módulo G'' (30° C) y en la Figura III.43 se incluye la variación de dicha fuerza de pelado con E'' (20 °C). Ambas figuras muestran tendencias similares, lo que indica que los valores de los módulos obtenidos mediante el reómetro de esfuerzo controlado y DMTA se encuentran relacionados entre sí. En líneas generales se observa que cuanto mayor es el valor del módulo viscoso mayor es la fuerza de pelado y por tanto mayor es la fuerza cohesiva del adhesivo. Los adhesivos T1B2100 y T2B2100 son los que presentan los valores más altos de fuerzas de pelado y los mayores valores tanto de G'' como de E'' .

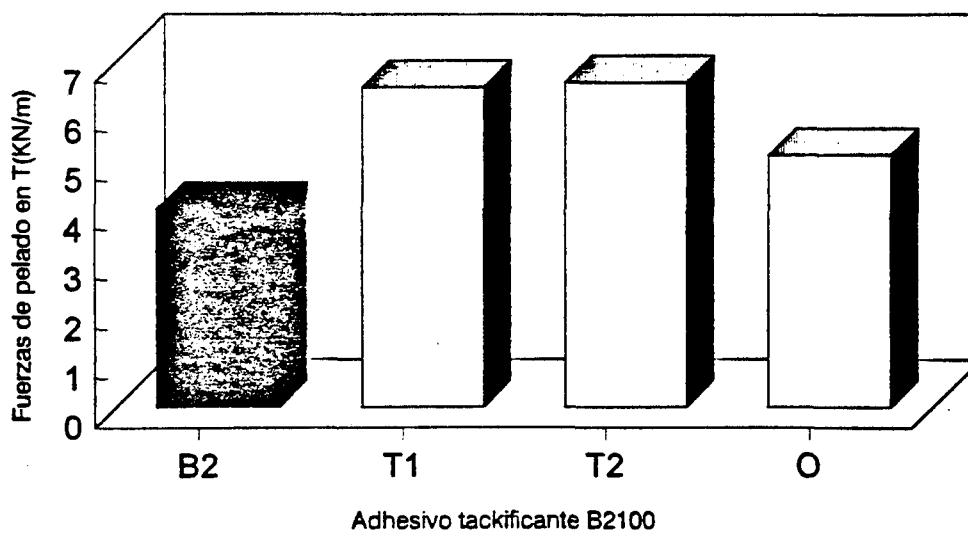
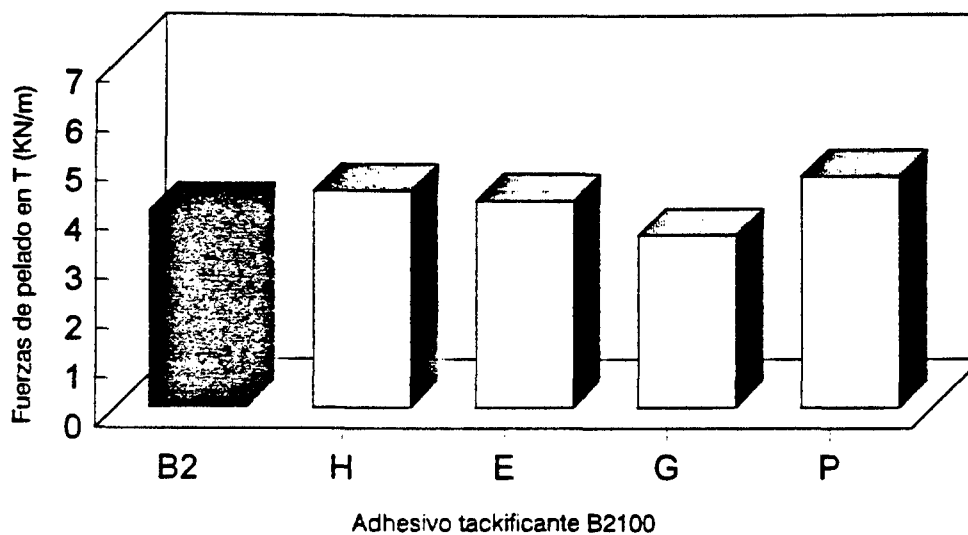


Figura III.41. Fuerzas de pelado en T de las uniones caucho SBR- adhesivo B2100.

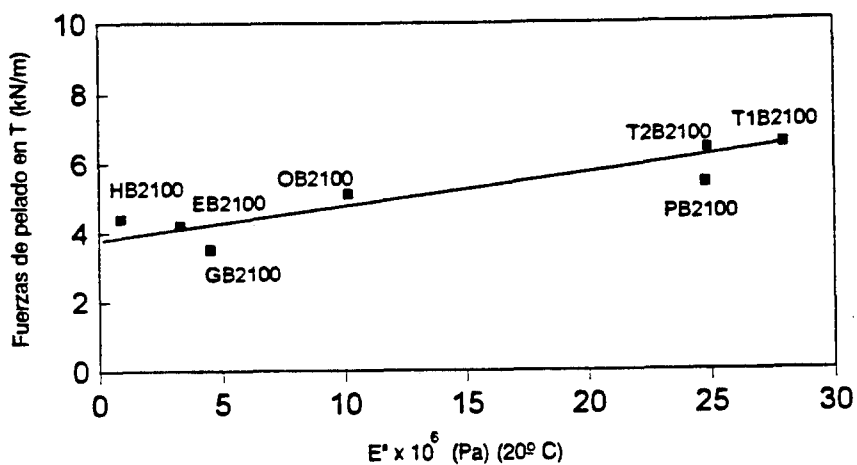


Figura III.42. Relación entre las fuerzas de pelado en T y el módulo G'' (30° C) (reómetro de esfuerzo controlado) para los adhesivos tackificantes B2100.

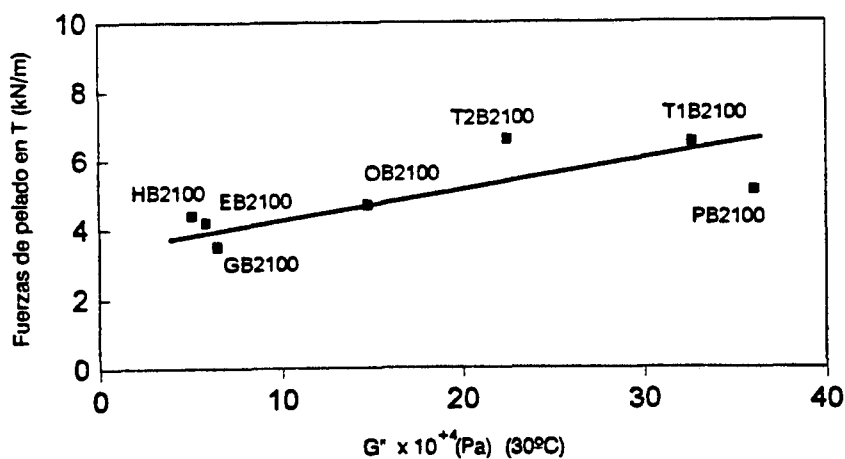


Figura III.43. Relación entre las fuerzas de pelado en T y el módulo E'' (20° C) (DMTA) para los adhesivos tackificantes B2100.



III.3. CONCLUSIONES

De acuerdo con los datos experimentales obtenidos en este capítulo, se pueden deducir las siguientes conclusiones.

- 1 Los pesos moleculares de los tackificantes son, en general, inferiores a 1000 daltons, presentando una estrecha distribución de pesos moleculares y valores de promedio M_z relativamente cercanos a M_w . El tackificante O es una excepción. Los tackificantes muestran una transición vítrea coincidiendo un importante desorden estructural que produce una pérdida de propiedades mecánicas y viscoelásticas al aumentar la temperatura. Los tackificantes que presentan mayor T_g son las resinas de hidrocarburos, y los que presentan menor T_g son las colofonias. Existe una notable concordancia entre los valores de T_g obtenidos mediante DSC y DMTA, concordando dichos valores con los de cruce de las curvas de variación de G' y G'' con la temperatura. El tackificante O muestra propiedades diferenciadas respecto a los demás tackificantes, debido posiblemente a su más amplia distribución de pesos moleculares.
- 2 Una manera más precisa de determinar el punto de reblandecimiento de los tackificantes es evaluar la temperatura de cruce de las curvas de variación de los módulos G' y G'' con la temperatura. Los mayores puntos de reblandecimiento corresponden a las resinas de hidrocarburo. Por otra parte, estas resinas presentan los menores valores de energía superficial.
- 3 No parece existir una interacción química entre los tackificantes y el copolímero de acetato de vinilo, sino que se trata de una mezcla física.
- 4 La compatibilidad de las mezclas resina tackificante - copolímero EVA se puede determinar mediante diferentes técnicas experimentales (DSC, DMTA, reología de esfuerzo controlado, microscopía electrónica de barrido, grado de transparencia de los adhesivos).
- 5 La adición de un tackificante al copolímero EVA se traduce en el desplazamiento del máximo de $\tan \delta$ a temperaturas superiores, en el desplazamiento del punto de cruce de las curvas reológicas de variación de G' y G'' con la temperatura a temperaturas superiores y en la disminución de los valores de los módulos

elástico y viscoso. Si un sistema es compatible el desplazamiento de temperaturas es más acusado que si el sistema es incompatible.

- 6 El mayor grado de compatibilidad con el copolímero EVA se produce con los tackificantes de éster de colofonia debido a que son los más polares y por tanto interaccionan mejor con la parte polar del copolímero. Los tackificantes más incompatibles son los de resinas de hidrocarburo debido a que son las menos polares e interaccionan mejor con los dominios del etileno del copolímero EVA.
- 7 La compatibilidad de las mezclas EVA - tackificante de colofonia o éster de colofonia se traduce por la existencia de una única Tg (cuyo valor es intermedio entre las Tg de EVA y tackificante). En las mezclas EVA - resinas de hidrocarburo se observan dos Tg que corresponden a un sistema incompatible.
- 8 La adición de tackificantes produce la disminución de la viscosidad y el aumento de la dureza de las películas de adhesivo. Cuanto más elevado es el punto de reblandecimiento de los tackificantes empleados en la elaboración del adhesivo más elevada es la dureza de los mismos. Por otra parte la dureza de los adhesivos está relacionada con las propiedades reológicas (temperatura en el cruce de las curvas de G' y G'').
- 9 Los ángulos de contacto de equilibrio son en general altos y están influenciados por el tipo de tackificante empleado, aunque la naturaleza del mismo no produce variaciones diferenciadas en propiedades superficiales. Los mayores ángulos de contacto corresponden a los adhesivos que contienen resinas de hidrocarburo.
- 10 El *tack* del EVA aumenta al adicionar tackificante, siendo el efecto más marcado con las colofonias y menos importante con las resinas de hidrocarburo. Por otra parte, se ha encontrado una relación entre el *tack* y los valores del módulo elástico a temperatura ambiente. De este modo, a partir de medidas reológicas se puede cuantificar el *tack* de los adhesivos termofusibles, lo que presenta la ventaja de una mayor precisión y reproducibilidad de las medidas.
- 11 Las fuerzas de pelado en T de unión de los adhesivos son superiores a las de uniones realizadas con el copolímero debido a que los tackificantes actúan como un plastificante (o disolvente) facilitando el mojado de las superficies de caucho SBR. La adición de un tackificante al EVA produce una modificación del tipo de fallo de las uniones adhesivas, pasando de ser interfacial a cohesivo en el



adhesivo. Las mayores fuerzas de pelado se obtienen con los adhesivos que contienen resinas de hidrocarburo, siendo el efecto menos marcado en los que contienen ésteres de colofnia. Además, existe una relación entre las fuerzas de pelado y el módulo viscoso a temperatura ambiente (ya que todas las uniones se rompen en el seno del adhesivo), de manera que un mayor módulo viscoso implica una mayor fuerza de pelado..

III.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Simon, T. Clerc. *"Elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos"*. Tomo I. 1^a Edición. Alhambra. Madrid (1977).
- [2] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon. *"Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos"*. Alhambra. Madrid (1989).
- [3] J. Simons. *"Hercules Resins In Eva Hot melt"*. Chemist Adhesives. Technology Department. Hercules B.V. Midelburg (Mayo, 1993).
- [4] A. Heritage. *"Getting the most from your Bohlin C.S. Rheometer"*. Bohlin Instruments. Love Lane. Cirencester Glos. Reino Unido (1992).
- [5] M.A Llorente Uceta, A. Horta Zubiaga. *"Técnicas de caracterización de polímeros"*. Universidad de Educación a Distancia. Facultad de Ciencias (1991).
- [6] T. Ferrándiz Gómez. *"Adición de resinas de hidrocarburos a adhesivos de policloropreno"*. Tesis doctoral. Universidad de Alicante (1995).
- [7] J. M. Martín Martínez. *"Adhesión de polímeros y elastómeros mediante adhesivos de contacto"*. Laboratorio de adhesión y adhesivos. Secretariado de publicaciones de la Universidad de Alicante. Alicante (1993).

- [8] J.B. Class, S.G. Chu. *"The viscoelastic properties of rubber - resin blends. I. The effect of resin structure"*. Journal of Applied Polymer Science **30**, 805 (1985).
- [9] J.B. Class, S.G. Chu. *"The viscoelastic properties of rubber - resin blends. II. The effect of resin molecular weight"*. Journal of Applied Polymer Science **30**, 815 (1985).
- [10] J.B. Class, S.G. Chu. *"The viscoelastic properties of rubber - resin blends. III. The effect of resin concentration"*. Journal of Applied Polymer Science **30**, 825 (1985).
- [11] C. Galán, C.A. Sierra. *"Adhesivos termofusibles sensibles a la presión basados en copolímeros estireno-butadieno-estireno. Efecto de la composición en las propiedades"*. Boletín técnico de Repsol Química. Madrid.
- [12] H-J. Kim. *"Miscibility and performance of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives"*. Tesis Doctoral. Universidad de Tokio (Marzo, 1995).
- [13] J. Komornicki, M. Bourrel, G. Marin. *"Thermal and viscoelastic properties of EVA based hotmelt adhesives: relationship to peel behaviour"*. Journal Adhesion Science and Technology **6**, 293 (1992).
- [14] I. Skeist. *"Handbook of adhesives"*. 3^a Edición. Van Nostrand Reinhold. Nueva York (1990).
- [15] M. Brogly, M. Nardin, J. Schultz, J. Komornicki, M. Bourrel. *"Influence on tack of interfacial and rheological properties of hotmelt adhesives"*. Euradh '92. Karlsruhe (Alemania). p. 104 (1992).
- [16] H. Mizumachi, Y. Hatano. *"Rheological study on tack of pressure-sensitive adhesives"*. Journal of Adhesion **21**, 251 (1987).
- [17] G. Kraus, K.W. Rollman, R.A. Gray. *"Tack and viscoelasticity of block copolymer based adhesives"*. Journal of Adhesion **10**, 221 (1979).
-



—
—
—

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.- INFLUENCIA DE LA CANTIDAD DE TACKIFICANTE EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



IV. Proporción de resina

IV.1- INTRODUCCION

En este capítulo se estudia la influencia de la cantidad de agente tackificante en las propiedades de los adhesivos termofusibles en base EVA. Se han preparado adhesivos empleando los tackificantes ya estudiados en el capítulo anterior, variando la proporción de tackificante en 50, 100 y 170 ppc, (partes respecto a 100 partes en peso de copolímero B2). En todos los casos se ha adicionado 1 ppc de antioxidante.

Las técnicas empleadas para la caracterización de los adhesivos son las mismas utilizadas en el capítulo anterior: Espectrometría IR, viscosidad Brookfield, reómetro de esfuerzo controlado, DMTA, DSC, dureza, medidas de ángulos de contacto, *tack* y ensayos de pelado en T.

IV.2- INFLUENCIA DE LA PROPORCION DE TACKIFICANTE EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES EN BASE EVA

IV.2.1. ESPECTROS IR.

En las Figuras IV.1 a IV.3 se incluyen los espectros IR de los adhesivos preparados con los tackificantes H, G y T1, los cuales son representativos de cada uno de los tres tipos de tackificantes utilizados en este trabajo (colofonias, ésteres de colofonia, y resinas de hidrocarburos, respectivamente).

La adición de diferentes cantidades de tackificante no influye en la estructura química de los adhesivos, ya que en todos ellos aparecen las mismas bandas, que son la adición de las bandas correspondientes al tackificante y al del copolímero B2.

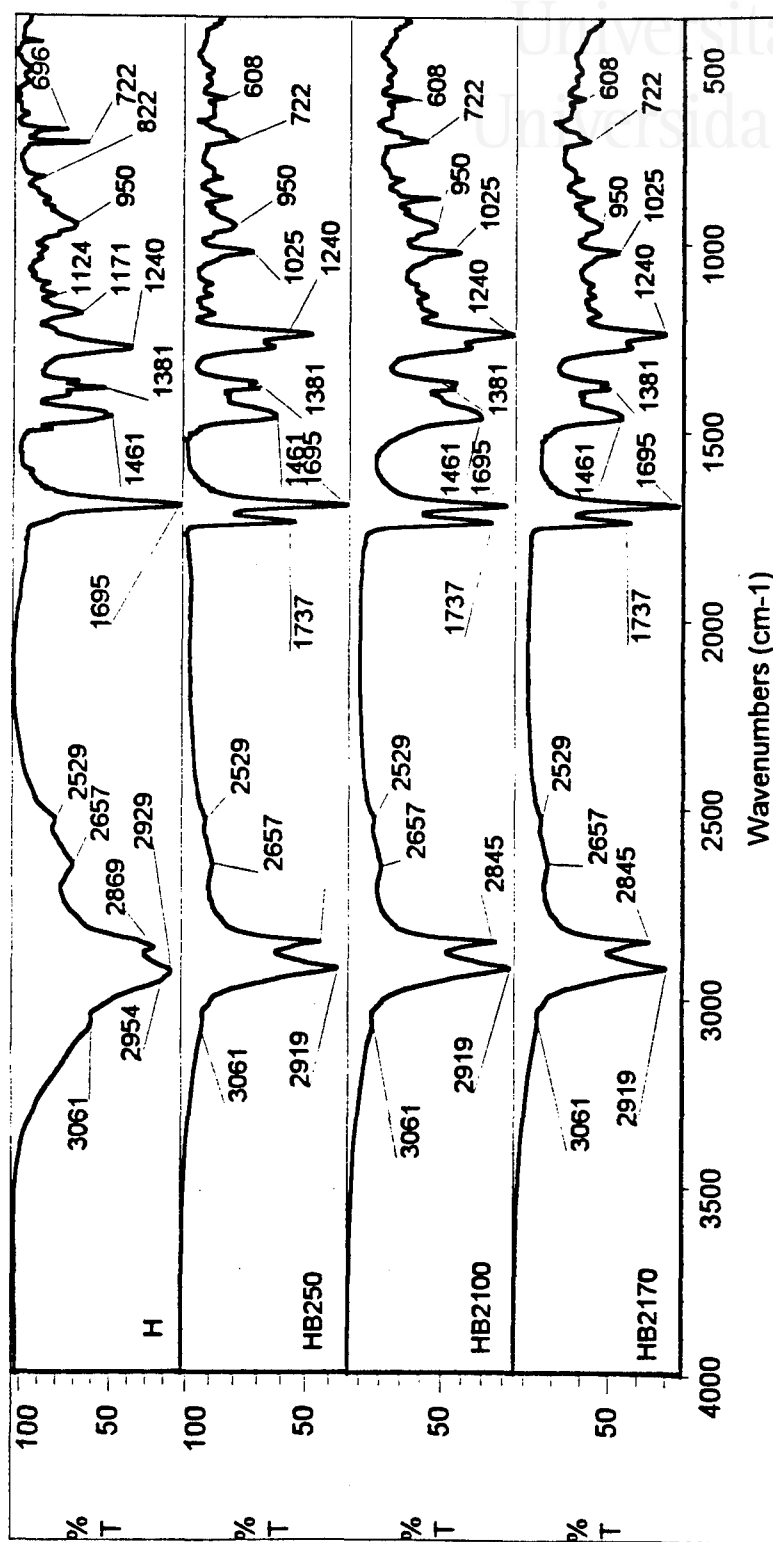


Figura IV.1. Espectros IR de la resina tackificante H y de los adhesivos HB2 contenido 50, 100 y 170 ppc de tackificante H.

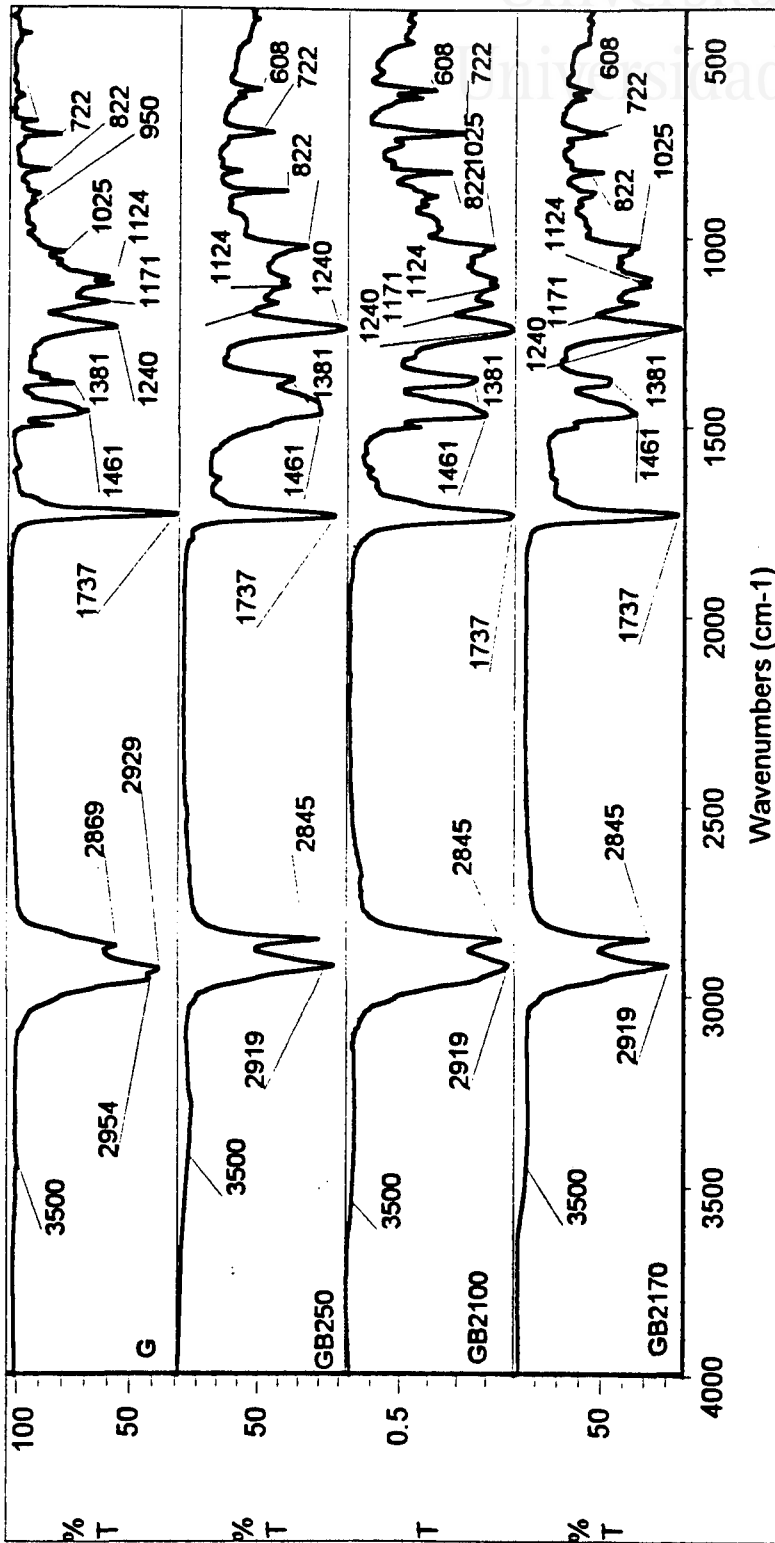


Figura IV.2. Espectros IR de la resina tackificante G y de los adhesivos GB2 conteniendo 50, 100 y 170 ppc de tackificante G.

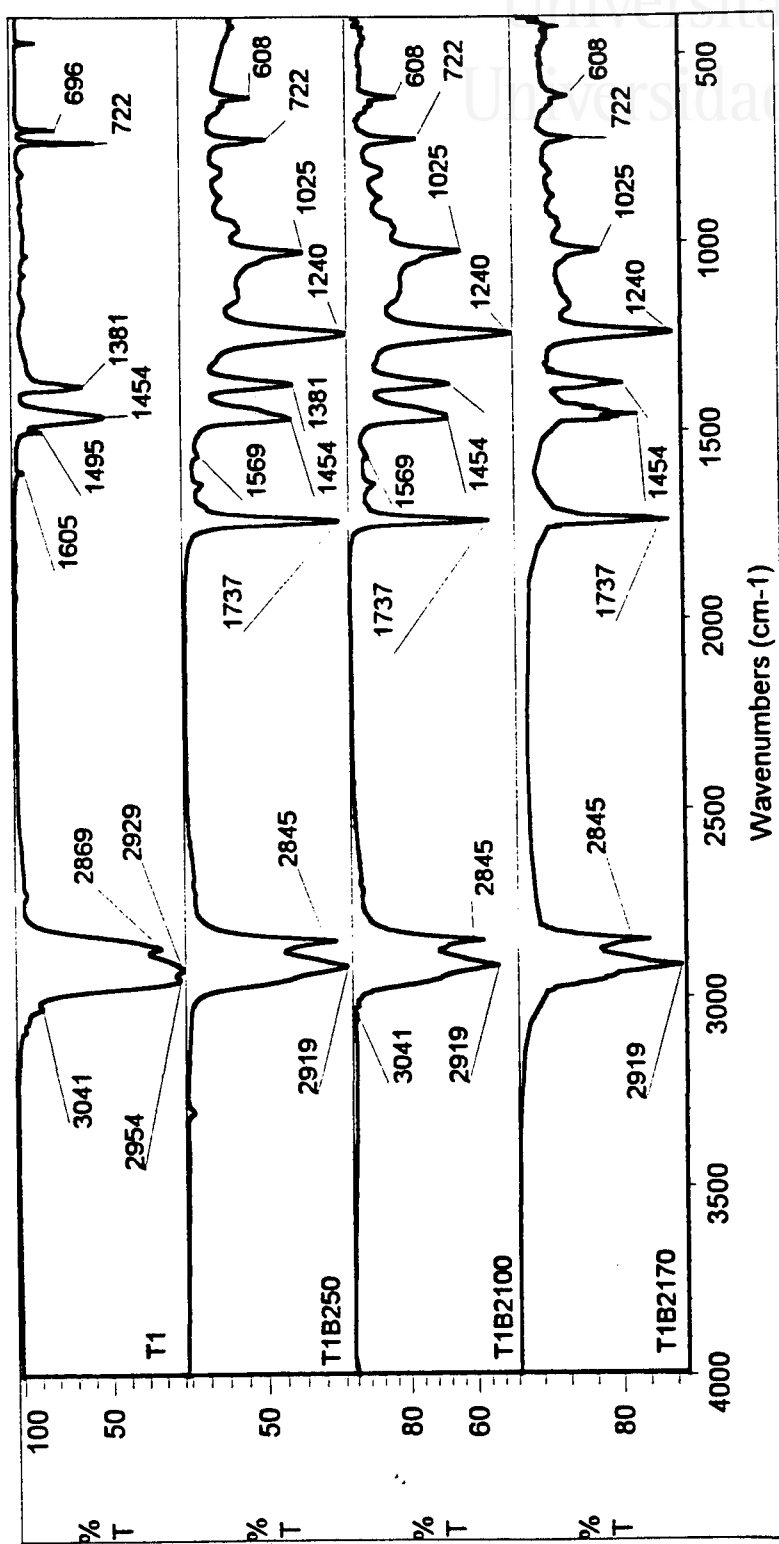


Figura IV.3. Espectros IR de la resina tackificante T1 y de los adhesivos T1B2 conteniendo 50, 100 y 170 ppc de tackificante T1.



En los adhesivos preparados con el tackificante H (Figura IV.1) aparecen las bandas características del copolímero B2: 1737 cm^{-1} (tensión del grupo C = O de ésteres), y 608 cm^{-1} , 1025 cm^{-1} y 1240 cm^{-1} (tensión de grupos C - O). Otras bandas corresponden al tackificante H: 3500 cm^{-1} (banda de tensión O - H de ácidos carboxílicos), 3061 cm^{-1} (banda de tensión de anillos aromáticos), 2529 y 2657 cm^{-1} (bandas de tensión de O - H), 1695 cm^{-1} (banda de tensión C = O de ácidos aromáticos) y 1240 cm^{-1} (banda de tensión del grupo C - O de ésteres) [1, 2]. Las bandas a 2845 y 2919 cm^{-1} corresponden a la tensión de grupos metilo y metileno, la de 1461 cm^{-1} a la flexión asimétrica del grupo metilo y la de 1381 cm^{-1} a la flexión simétrica del grupo metilo, y todas ellas son características de ambos compuestos (copolímero EVA y tackificante).

En los adhesivos preparados con el tackificante G (Figura IV.2) se pueden identificar las bandas correspondientes a la vibración y tensión del grupo C=O y C-O de ésteres que son propias tanto del copolímero EVA como del éster de colofonia. Las bandas comprendidas entre 1171 y 1124 cm^{-1} corresponden a la tensión de grupos C-O del tackificante, y la de 3500 cm^{-1} a la tensión O - H de restos ácidos en el tackificante G.

En la Figura IV.3. se incluyen los espectros IR preparados con la resina de politerpeno T1, la cual presenta una estructura formada por anillos aromáticos y cadenas con dobles enlaces. Las bandas correspondientes al copolímero B2 son fácilmente identificables; 1737 cm^{-1} (tensión del grupo C = O de ésteres), y 608 cm^{-1} , 1025 cm^{-1} y 1240 cm^{-1} (tensión de grupos C - O). La banda a 3041 cm^{-1} corresponde a la tensión de anillos aromáticos del tackificante.

Por tanto, en todas las mezclas estudiadas no se producen cambios químicos sino físicos, al adicionar el tackificante al EVA, por lo que los espectros IR no presentan bandas nuevas.

IV.2.2. VISCOSIDAD BROOKFIELD

Las medidas de la viscosidad de los adhesivos se ha realizado a 170 y 180° C empleando un viscosímetro Brookfield con un dispositivo termosel. Se han realizado medidas a dos temperaturas para poder distinguir de manera más precisa las diferencias entre los distintos adhesivos. Por otra parte, la viscosidad del copolímero B2 no se ha

podido determinar debido a que sobrepasa el límite superior de detección del vástago empleado, por lo que a 180° C su viscosidad Brookfield es superior a 100 Pa.s.

En la Figura IV.4 se representa la variación de la viscosidad Brookfield (medida a 170 y 180 °C) con la proporción de tackificante para todos los adhesivos utilizados en este estudio.

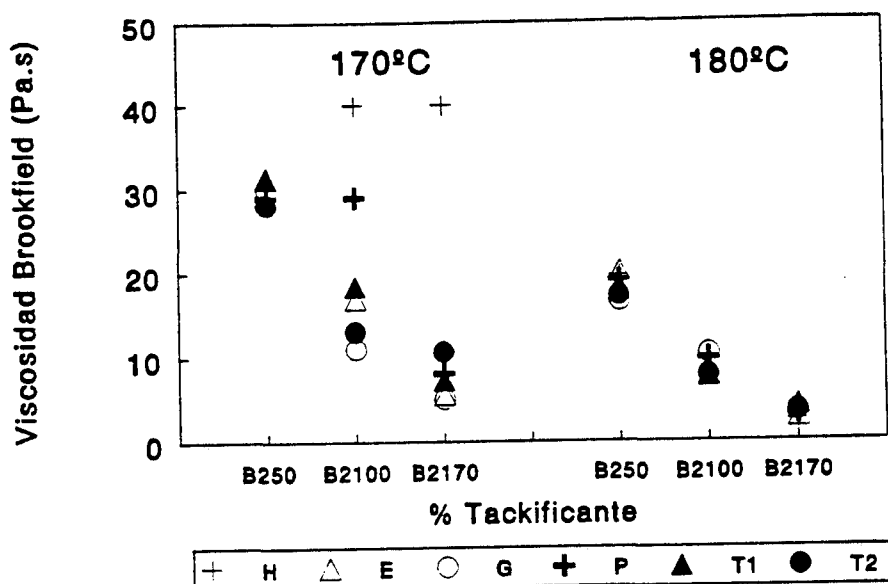


Figura IV.4. Variación de la viscosidad Brookfield (a 170 y 180°C) con la proporción de tackificante.

La adición de diferentes cantidades de tackificante al copolímero B2 produce, independientemente del tackificante empleado o de la cantidad utilizada, una disminución de la viscosidad del copolímero B2. Cuanto mayor es la cantidad de tackificante adicionado, la disminución de la viscosidad es más acusada, debido a que se adiciona una cantidad mayor de un polímero cuyo peso molecular es inferior al del copolímero EVA. En las medidas a 180°C, para una misma proporción de tackificante no existen diferencias importantes entre los adhesivos preparados con los diferentes tackificantes. En las medidas a 170°C, los adhesivos que contenían los tackificantes H y P presentan valores de viscosidad mayores que el resto. En general, las variaciones de viscosidad encontradas son debidas a que el tackificante actúa como un plastificante, un disolvente del copolímero EVA.



IV.2.3. PROPIEDADES REOLÓGICAS

Las determinaciones reológicas se han realizado utilizando Análisis Térmico Dinámico - Mecánico (DMTA) y un reómetro de esfuerzo controlado. Las condiciones experimentales se encuentran descritas en el capítulo anterior. Los parámetros experimentales que se determinan son el módulo de pérdida o viscoso (G'' en el reómetro de esfuerzo controlado, y E'' en DMTA), el módulo de almacenamiento o elástico (G' en el reómetro de esfuerzo controlado, y E' en DMTA) y el ángulo de desfase, que es función del factor de pérdidas o $\tan \delta$ (G''/G' o E''/E') [3].

Entre todos los tackificantes utilizados en este estudio se han seleccionado el H (colofonia), G (éster de colofonia) y T1 (resina de politerpeno), los cuales son representativos del comportamiento de cada una de las familias de tackificantes considerados en este trabajo. En las Figuras IV.5 a IV.7 se incluyen las variaciones de los módulos G' y G'' y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen proporciones del 50, 100 y 170 ppc de los tackificantes H, G y T1.

Para cualquier adhesivo, los módulos G' y G'' disminuyen al aumentar la temperatura. Los adhesivos preparados con la mayor proporción de tackificante (170 ppc) presentan las mayores diferencias entre los módulos G' y G'' . A medida que la cantidad de tackificante disminuye las curvas se van aproximando y no existen prácticamente diferencias entre los módulos correspondientes a los adhesivos preparados con los distintos tackificantes. En líneas generales a medida que aumenta la cantidad de tackificante las curvas de los módulos G' y G'' disminuyen más rápidamente al aumentar la temperatura, es decir las pendientes de las curvas de G' y G'' se hacen más marcadas con respecto a la pendiente de las curvas de G' y G'' del copolímero B2. Esto indica que cuanto más tackificante se adiciona al copolímero mayor es el debilitamiento de la estructura del adhesivo. Estos resultados concuerdan con las variaciones de viscosidad, ya que al aumentar la proporción de tackificante se produce una disminución de la viscosidad. Esto vuelve a confirmar el papel del tackificante como disolvente del copolímero.

Por otra parte, para cualquiera de los tackificantes considerados, al aumentar el contenido de tackificante se produce un desplazamiento de la transición vítrea a menores valores de temperatura y a mayores valores de módulo, debido a un aumento de la compatibilidad entre el copolímero EVA y el tackificante. Las diferencias entre los diferentes tackificantes son similares a las mostradas en el Capítulo III de este trabajo.

Una manera de cuantificar las variaciones en T_g de los diferentes adhesivos es evaluar la temperatura en el punto de corte de las curvas G' y G''. Los valores obtenidos se incluyen en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1. Temperatura y módulo en el punto de corte de G' y G'' y temperatura y valor de δ en el punto de inflexión de las curvas para los adhesivos que contienen diferente cantidad de tackificante.

Tackificante (ppc)	50		100		170	
	Módulo (Pa)	T°(C)	Módulo (Pa)	T°(C)	Módulo (Pa)	T°(C)
HB2	3.0 10 ⁴	44.8	2.4 10 ⁴	38.6	3.1 10 ⁴	35.5
EB2	3.3 10 ⁴	45.0	2.5 10 ⁴	39.0	2.7 10 ⁴	35.0
GB2	2.2 10 ⁴	47.0	1.7 10 ⁴	42.0	2.7 10 ⁴	37.1
PB2	2.5 10 ⁴	49.0	2.7 10 ⁴	43.3	2.0 10 ⁵	38.0
T1B2	2.5 10 ⁴	44.3	6.5 10 ⁴	34.0	7.0 10 ⁵	24.7
T2B2	3.0 10 ⁴	41.7	3.4 10 ⁴	33.6	6.6 10 ⁵	24.1
OB2	3.2 10 ⁴	48.7	6.5 10 ⁴	44.1	6.5 10 ⁴	38.5
Adhesivo	δ (inflex) (grados)	T°(C)	δ (inflex) (grados)	T°(C)	δ (inflex) (grados)	T°(C)
HB2	33.3	43.5	29.5	34.5	-	-
EB2	33.8	43.1	33.8	37.5	-	-
GB2	32.3	46.2	33.0	40.0	-	-
PB2	33.3	48.1	35.2	40.6	-	-
T1B2	28.6	41.6	-	-	-	-
T2B2	30.0	42.6	-	-	-	-
OB2	32.3	46.8	30.5	40.0	-	-

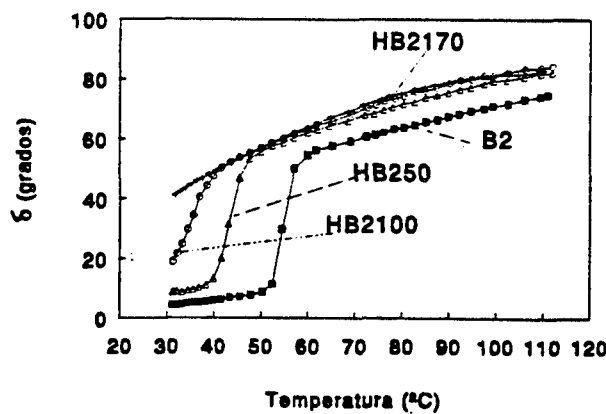
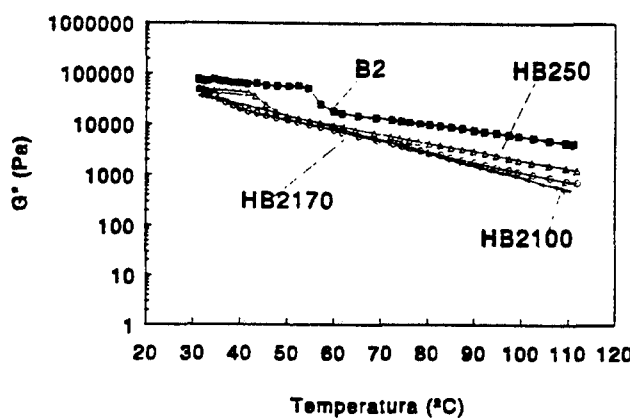
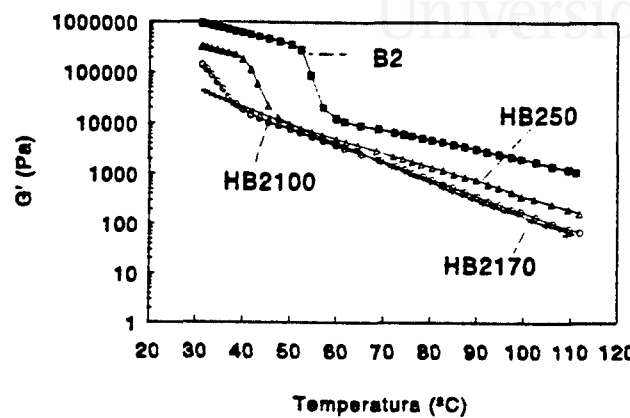


Figura IV.5. Variación de G' , G'' y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen 50, 100 y 170 ppé del tackificante H.

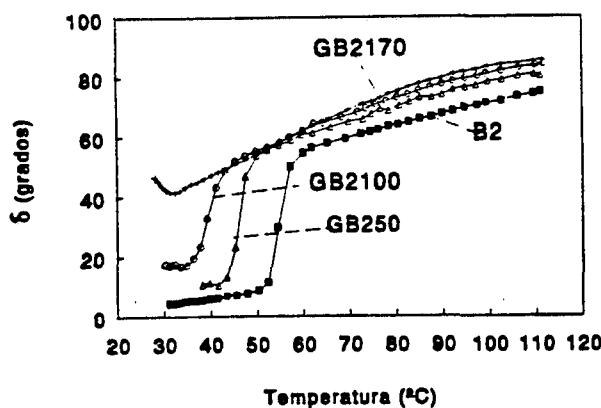
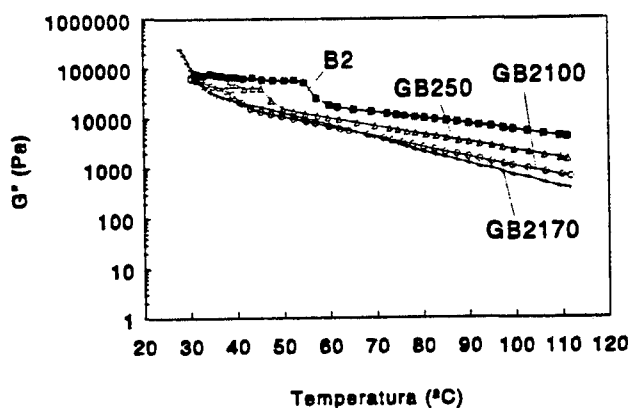
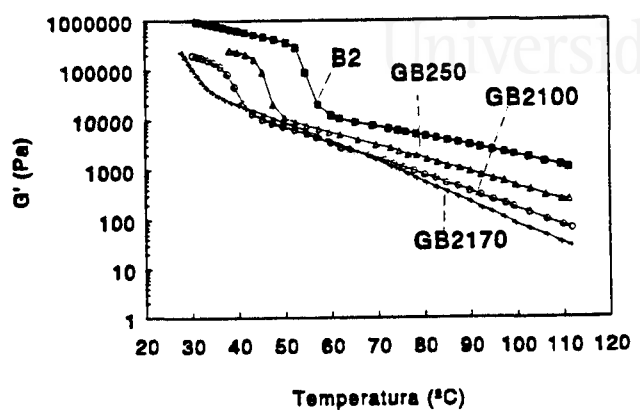


Figura IV.6. Variación de G' , G'' y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen 50, 100 y 170 ppc del tackificante G.

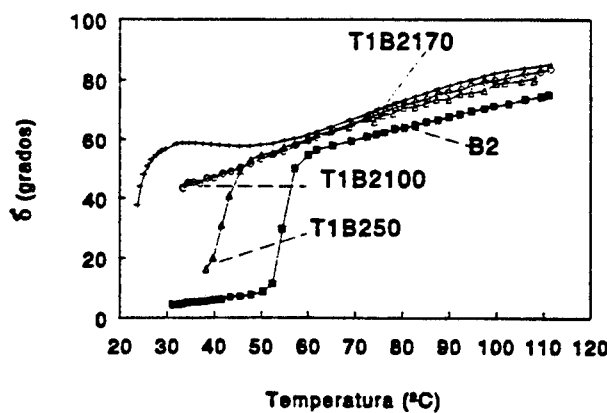
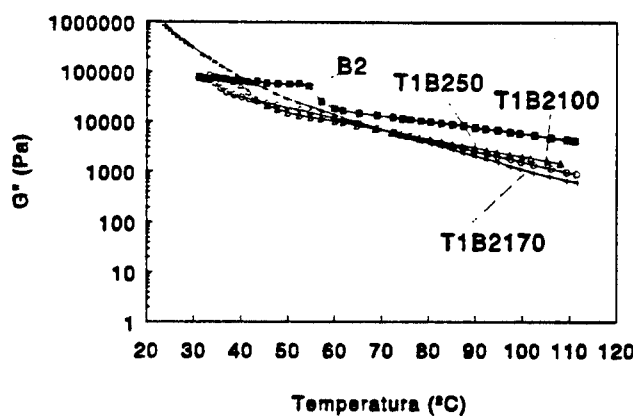
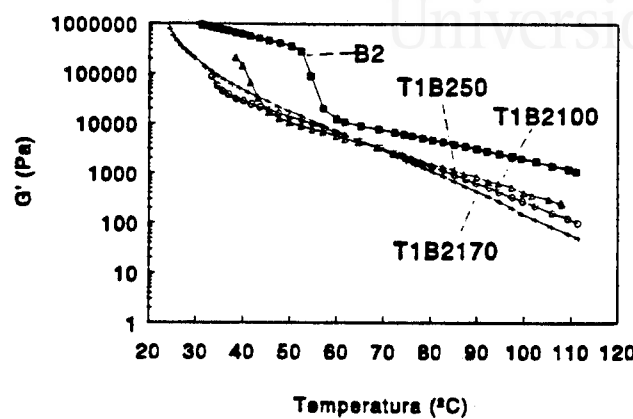


Figura IV.7. Variación de G' , G'' y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen 50, 100 y 170 ppc del tackificante T1.

A medida que aumenta la proporción de tackificante el punto de corte se desplaza a temperaturas inferiores, lo que significa que la inversión de los módulos G' y G'' se produce a menor temperatura, es decir que al aumentar la proporción de tackificante se produce un predominio del comportamiento viscoso sobre el elástico a menor temperatura. Otro dato interesante es el valor del módulo en el punto de corte de G' y G'' . Para los adhesivos que contienen 50 y 100 ppc de tackificante es del orden de 10^{+4} Pa, mientras que para algunos adhesivos que contenían 170 ppc de tackificante se alcanzan órdenes de 10^{+5} Pa. En general, el módulo en el punto de corte tiende a aumentar al aumentar el contenido de tackificante, siendo dicho aumento más marcado en la formulación que contiene los tackificantes P, T1 y T2.

Las variaciones de δ con la temperatura (Figura IV.5 a IV.7) (Tabla IV.1) muestran un ligero incremento en δ al aumentar el contenido de tackificante en el adhesivo y un desplazamiento hacia menores temperaturas de T_g , tanto más acusado cuanto mayor es el contenido en tackificante. Los valores de T_g corresponden bien con la temperatura en el punto de cruce de las curvas G' y G'' , lo que indica un incremento de la compatibilidad copolímero EVA - tackificante cuando aumenta el contenido del mismo. En la Figura IV.8 se presentan los resultados obtenidos de la temperatura en el punto de corte de G' y G'' con la temperatura en el punto de inflexión de la curva de δ para los adhesivos que contienen 50 y 100 ppc de resina tackificante, ya que en los que contienen 170 ppc no es posible determinar este punto de inflexión debido a limitaciones experimentales.

Para completar el estudio reológico de los adhesivos a bajas temperaturas se han realizado determinaciones de las propiedades dinámico mecánicas de películas de adhesivo en un sistema DMTA. Los datos experimentales para los distintos adhesivos muestran una disminución del módulo E' al aumentar la temperatura (Figuras IV.9 y IV.11), la existencia de un máximo tanto en el módulo E'' como en $\tan \delta$ (Figuras IV.9 y IV.11), independientemente del tipo de tackificante como de la proporción empleada. En las Figuras IV.9 a IV.11 se han seleccionado los adhesivos que contienen diferentes cantidades de los tackificantes H, G y T1, los cuales son representativos de los comportamientos encontrados en cada una de las tres familias químicas de tackificantes.

Las curvas de variación de E' con la temperatura para los adhesivos que contienen los tackificantes de colofonia (H) (Figura IV.9) o de éster de colofonia (G) (Figura IV.10) muestran que el incremento de la cantidad de tackificante en el adhesivo produce un aumento del módulo de almacenamiento y un desplazamiento de T_g a mayores temperaturas. Sin embargo, en el caso de los adhesivos que contienen tackificantes de

resinas de hidrocarburo (T1) (Figura IV.11), el incremento en la cantidad de tackificante produce un marcado incremento en el módulo pero no se produce una variación acusada de T_g . En la Tabla IV.2 se han cuantificado los valores del módulo de almacenamiento y de la temperatura de transición vítrea para todas las mezclas adhesivas. En dicha tabla se distinguen dos comportamientos diferentes. En el caso de los adhesivos preparados con el tackificante H o G se observa que a medida que aumenta la proporción de tackificante la temperatura de transición vítrea se desplaza a temperaturas superiores. Esto muestra que el aumento del contenido de tackificante en el adhesivo, incrementa la compatibilidad entre el copolímero EVA y dicho tackificante. En el caso de los adhesivos preparados con los tackificantes de resinas de hidrocarburo (T1), el incremento de la cantidad de tackificante no produce variaciones de T_g ni de módulo, indicando que se trata de mezclas copolímero EVA - resinas de hidrocarburo poco compatibles en cualquier proporción.

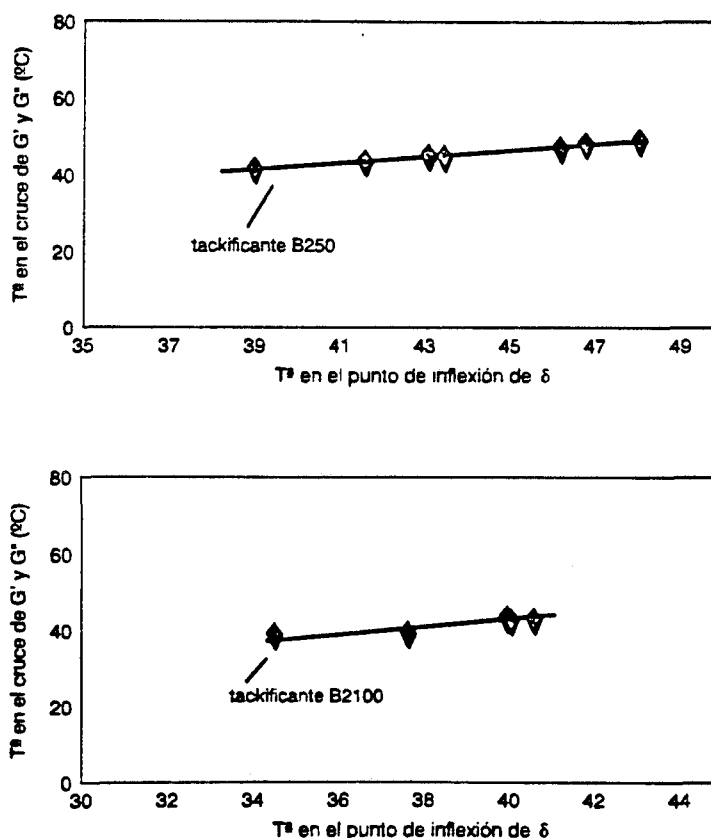


Figura IV.8. Comparación de la temperatura de cruce en las curvas de G' y G'' con la temperatura de inflexión de δ para los adhesivos que contienen 50 y 100 ppc.

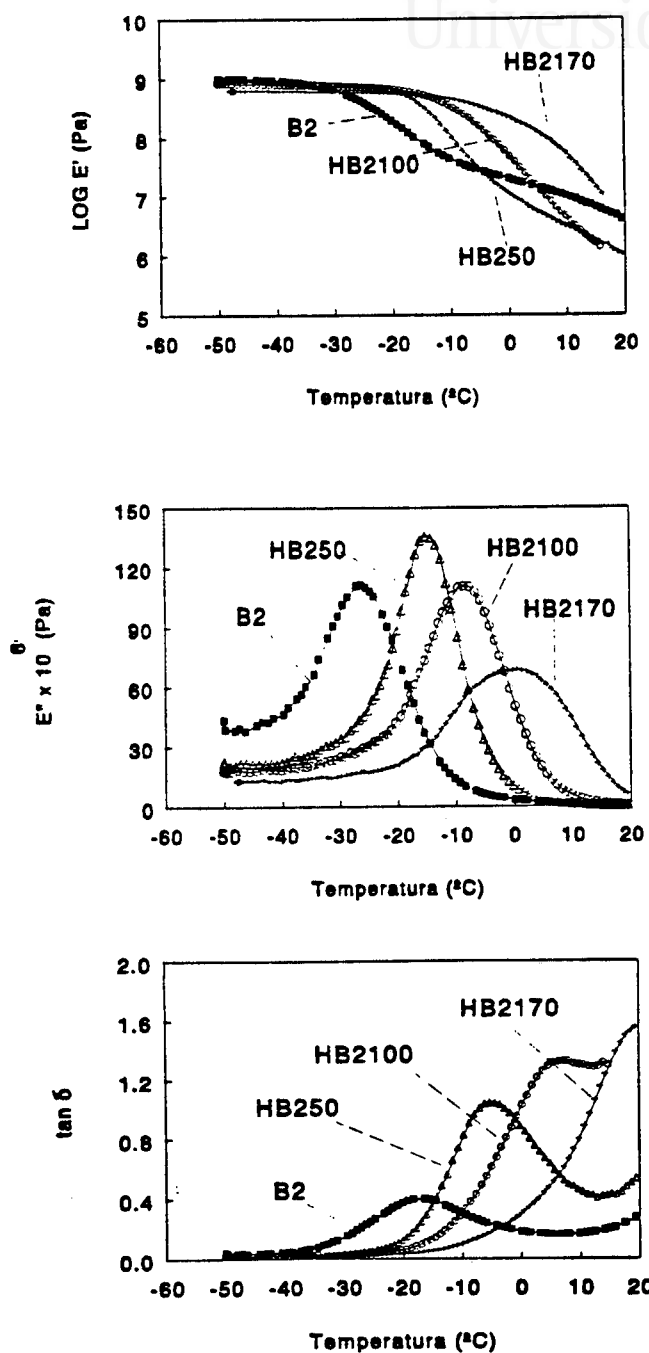


Figura IV.9. Variación de E' , E'' y $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen 50, 100 y 170 ppc del tackificante H.

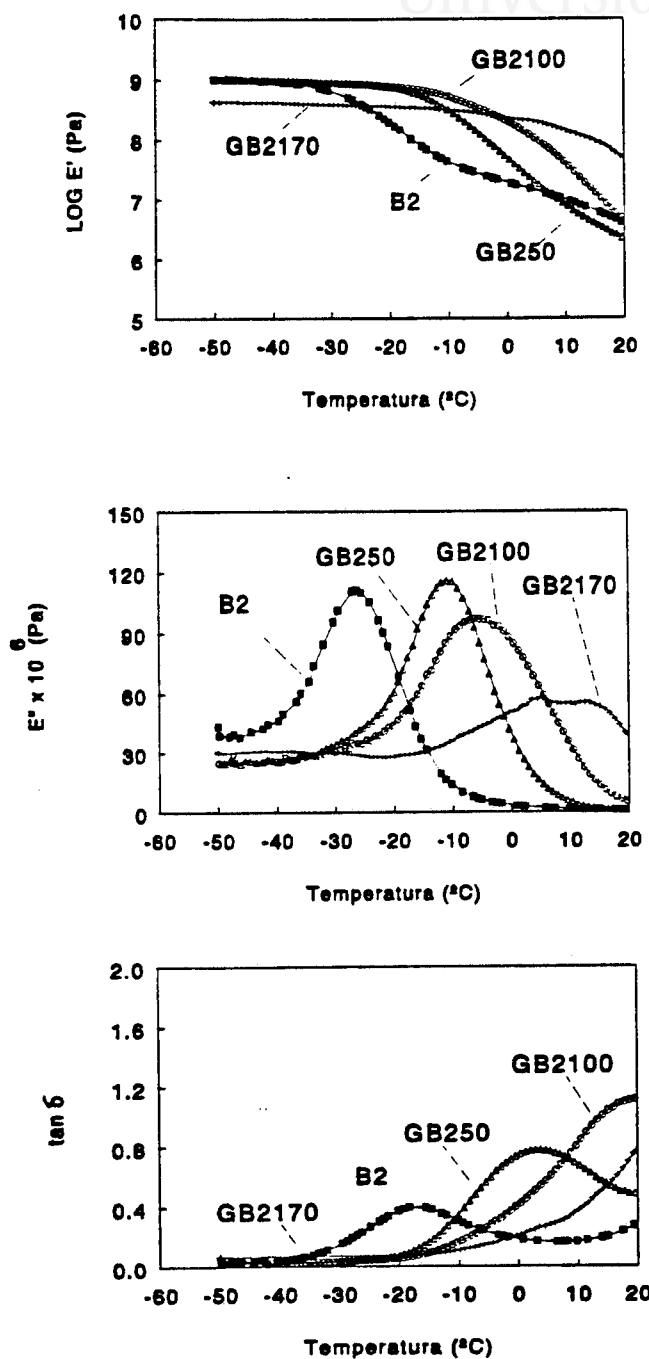


Figura IV.10. Variación de E' , E'' y $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen 50, 100 y 170 ppc del tackificante G.

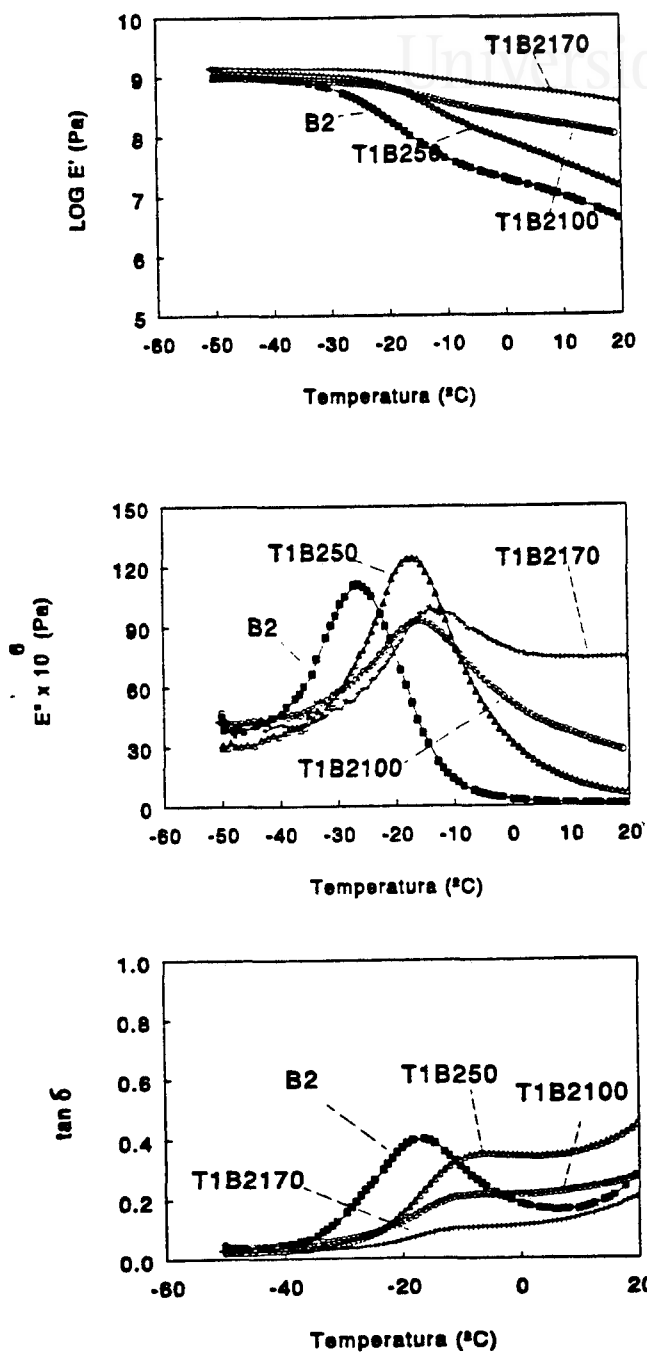


Figura IV.11. Variación de E' , E'' y $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen 50, 100 y 170 ppc del tackificante T1.



Tabla IV.2. Valor del módulo y de la temperatura de transición vítrea en la inflexión de las curvas de variación de E' con la temperatura para los adhesivos que contienen diferentes cantidades de tackificantes.

Tackificante (ppc)	50		100		170	
	T (°C)	E'(infl) (Pa)	T (°C)	E'(infl) (Pa)	T (°C)	E'(infl) (Pa)
HB2	-9.0	3.6 10 ⁸	-6.1	2.2 10 ⁸	4.0	5.0 10 ⁸
EB2	-10.0	5.2 10 ⁸	-2.6	1.6 10 ⁸	6.5	1.1 10 ⁸
GB2	-10.0	3.2 10 ⁸	0.0	0.1 10 ⁸	-	-
PB2	-9.2	3.3 10 ⁸	6.3	2.5 10 ⁸	-	-
T1B2	-16.5	5.8 10 ⁸	-13.0	4.0 10 ⁸	-11.0	9.3 10 ⁸
T2B2	-17.4	3.0 10 ⁸	-13.0	5.0 10 ⁸	-12.0	9.5 10 ⁸
OB2	-16.7	4.0 10 ⁸	-13.4	5.0 10 ⁸	-11.0	6.3 10 ⁸

En la Tabla IV.3 se incluyen los valores del módulo de pérdidas (E'') y de la temperatura en el máximo de las curvas de variación de E'' con la temperatura. En los adhesivos que contienen colofonias o ésteres de colofonia, las curvas se desplazan a mayores temperaturas al aumentar la cantidad de tackificante en el adhesivo (Figuras IV.9 y IV.10); al mismo tiempo se produce una disminución del módulo y las curvas se hacen más anchas (menor grado de cristalinidad). Estas características vuelven a confirmar la compatibilidad de estos tackificantes con los copolímeros de EVA, la cual es más acusada al aumentar la cantidad de tackificante. Sin embargo, en las mezclas copolímero EVA - resinas de hidrocarburo no se produce un desplazamiento importante de módulo ni de T_g al aumentar la cantidad de tackificante. El área bajo las curvas de E'' con la temperatura se hace ligeramente más ancha. Estos datos experimentales confirman que las mezclas copolímero EVA - resina de hidrocarburo son inmiscibles en cualquier proporción de tackificante [4-7].

La Tabla IV.4 incluye los valores de $\tan \delta$ y de T_g en el máximo de las curvas de variación de $\tan \delta$ con la temperatura. Al aumentar la cantidad de tackificante de colofonia o de éster de colofonia, el máximo de $\tan \delta$ se desplaza a temperaturas superiores, aumentando su intensidad (es decir, el valor de $\tan \delta$). Este comportamiento indica que a medida que aumenta la proporción de tackificante la mezcla se hace más compatible, ya que se aleja más de los valores correspondientes al copolímero B2 [8 -10]. Por su parte, los adhesivos preparados con el tackificante T1 presentan un comportamiento muy diferente, ya que la temperatura de transición vítrea no se modifica al aumentar la cantidad de tackificante y el valor de $\tan \delta$ en el máximo disminuye. Estas variaciones muestran que las mezclas entre los tackificantes de resinas de hidrocarburo y el copolímero EVA son incompatibles.

Tabla IV.3. Valor del módulo y de la temperatura de transición vítrea en el máximo de las curvas de variación de E'' con la temperatura para los adhesivos que contienen diferentes cantidades de tackificantes.

Tackificante (ppc)	50		100		170		
	Adhesivo	T (°C)	E''max (Pa)	T (°C)	E''max (Pa)	T (°C)	E''max (Pa)
HB2		-10.9	1.1 10 ⁸	-8.7	1.1 10 ⁸	0.5	0.6 10 ⁸
EB2		-10.0	1.0 10 ⁸	-8.0	1.2 10 ⁸	1.7	0.4 10 ⁸
GB2		-11.9	1.2 10 ⁸	-4.6	0.9 10 ⁸	10.0	0.5 10 ⁸
PB2		-11.6	1.0 10 ⁸	-2.9	1.2 10 ⁸	>20	0.4 10 ⁸
T1B2		-17.2	1.2 10 ⁸	-16.1	1.1 10 ⁸	-13.9	1.0 10 ⁸
T2B2		-18.4	0.7 10 ⁸	-16.4	1.1 10 ⁸	-14.1	1.0 10 ⁸
OB2		-18.2	1.3 10 ⁸	-17.8	1.6 10 ⁸	-14.6	1.5 10 ⁸

IV. Proporción de resina

Tabla IV.4. Valor de $\tan \delta$ y de la temperatura de transición vítrea en el máximo de las curvas de variación de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen diferentes cantidades de tackificantes.

Tackificante (ppc)	50		100		170		
	Adhesivo	T (°C)	$\tan \delta$ (grado)	T (°C)	$\tan \delta$	T (°C)	$\tan \delta$
HB2		-5.0	1.00	6.4	1.30	20.0	1.56
EB2		10.0	1.00	15.4	1.10	> 20.0	> 1.00
GB2		2.4	0.80	20.0	1.12	> 20.0	> 0.76
PB2		> 20.0	0.80	> 20.0	> 1.20	> 20.0	> 0.46
T1B2		-7.1	0.35	-9.5	0.20	-10.7	0.10
T2B2		-7.8	0.37	-10.0	0.20	> 20.0	0.10
OB2		-7.6	0.46	-6.8	0.36	-7.0	0.25

IV.2.4. DSC

Con esta técnica se han determinado las temperaturas de transición vítrea de los adhesivos en todo el rango de temperaturas, y por tanto la compatibilidad entre el tackificante y el copolímero EVA. Las curvas experimentales obtenidas se incluyen en las Figuras IV.12 a IV.14 para los datos experimentales correspondientes a los adhesivos que contienen diferentes cantidades de tackificantes H (colofonia), G (éster de colofonia) y T1 (resina de hidrocarburo), respectivamente. En la Tabla IV.5 se incluyen los valores de T_g y las variaciones de capacidad calorífica durante la transición vítrea [11, 12].

Los resultados experimentales obtenidos mediante DSC corroboran los datos de DMTA, confirmando la existencia de dos grados de compatibilidad diferentes correspondientes a los dos grupos de tackificantes. En el primer grupo de adhesivos que contienen tackificantes de colofonia y de ésteres de colofonia, se observa que al aumentar la cantidad de tackificante aumenta la compatibilidad de la mezcla ya que aparece una sola

Tg, intermedia entre los valores del tackificante y el copolímero EVA, la cual se desplaza hacia valores de temperatura más positivos y más alejados del valor de la Tg del copolímero (B2) (-25° C). Entre los dos tipos de tackificantes de colofonia empleados en este trabajo, son los esterificados los que presentan la mayor compatibilidad con los dominios de acetato de vinilo del copolímero, ya que son los más polares. Tomando como ejemplo el tackificante G (Figura IV.12), la evolución de las curvas de DSC muestran que la Tg en el adhesivo GB250 es de 8°C pasando a valer - 2° C para el adhesivo GB2100 y - 15° C para el adhesivo GB2170. Las curvas de DSC para el tackificante de colofonia H se muestran en la Figura IV.13 las Tg se desplazan desde -16 °C (HB2170) a 1.5 °C (HB250).

Tabla IV.5. Temperaturas de transición vítrea (Tg) y variaciones de entalpia de fusión determinadas a partir de las curvas de DSC de los adhesivos que contienen diferente cantidad de tackificante.

Tackificante (ppc)	50		100		170		
	Adhesivo	Tg (°C)	ΔH_m (cal /g)	Tg (°C)	ΔH_m (cal /g)	Tg (°C)	ΔH_m (cal /g)
HB2		-16.0	3.54	-8.0	2.16	1.5	1.02
EB2		-10.0	1.20	-8.0	3.78	3.0	2.10
GB2		-15.0	1.62	-2.0	3.48	8.0	2.70
PB2		-11.5	2.70	2.5	3.60	2.6	3.60
T1B2		-18.0	3.42	-18.0	4.74	-21.0	2.76
		3.3		0.0		0.6	
T2B2		-20.0	3.60	-23.0	4.26	-24.0	3.42
		0.6		0.0		6.0	
OB2		-21.0	2.28	-21.0	1.68	-20.0	1.86
		2.3		2.0		3.6	



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

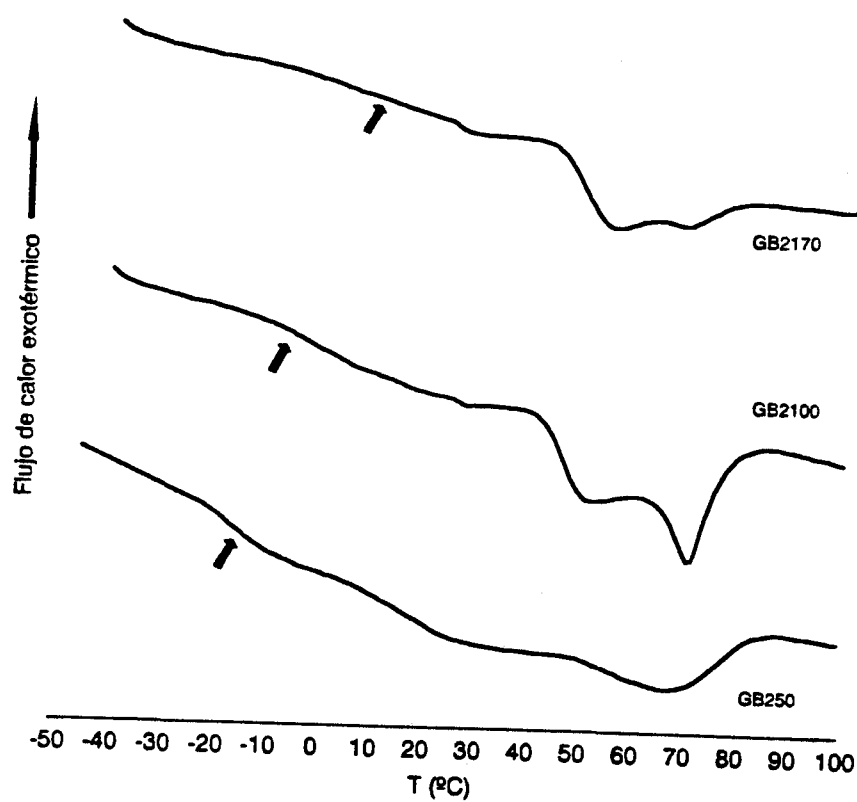


Figura IV.12. Curvas de DSC para los adhesivos GB250, GB2100 y GB2170.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

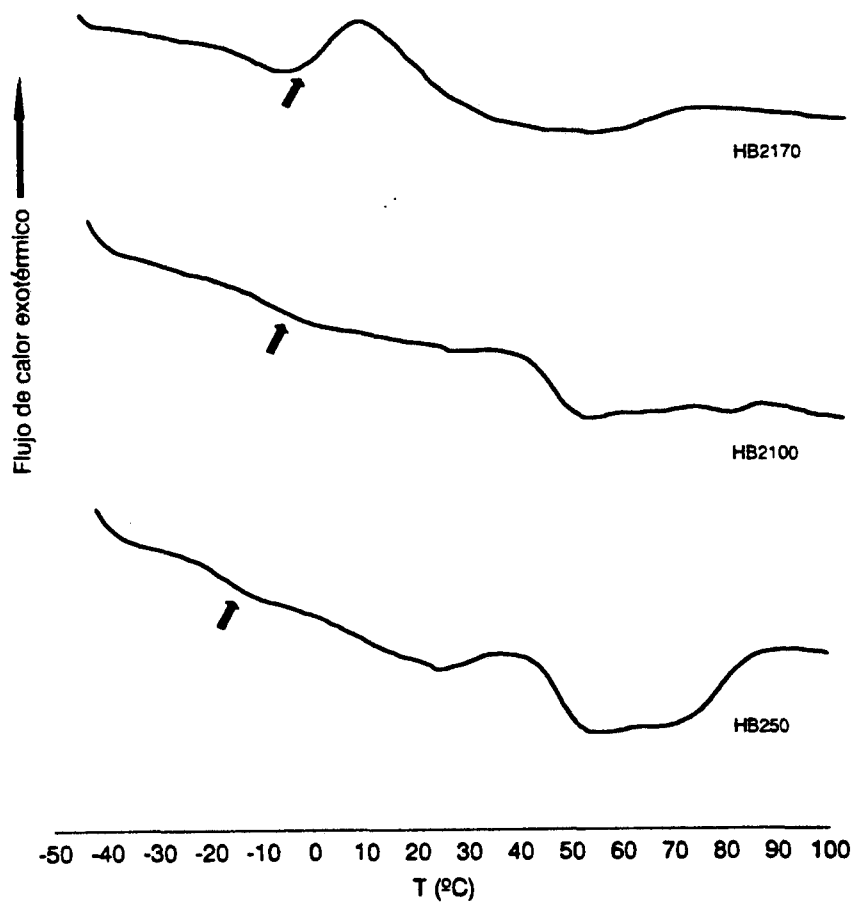


Figura IV.13. Curvas de DSC para los adhesivos HB250, HB2100 y HB2170.



En el segundo grupo de adhesivos, los que contienen tackificantes derivados de hidrocarburos, aparecen dos T_g que corresponden al copolímero EVA y al tackificante, y al aumentar el contenido de tackificante no existe un desplazamiento marcado de las T_g, lo que indica que estos tackificantes son incompatibles con los dominios de acetato de vinilo del copolímero B2, independientemente de la composición empleada. Como ejemplo representativo en la Figura IV.14 se presentan las curvas de DSC para los adhesivos T1B250, T1B2100 y T1B2170, cuyas T_g son respectivamente -18, -18 y -21 °C (primera T_g), y 3.3, 0.0 y 0.6 °C (segunda T_g).

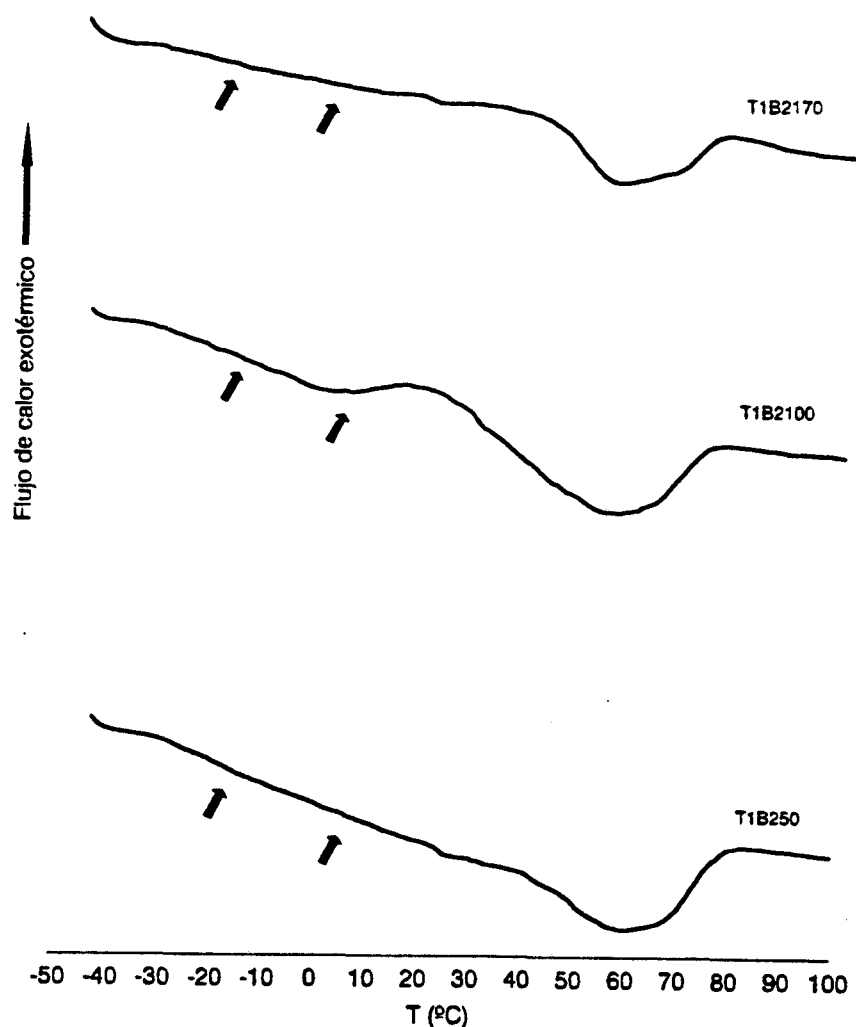


Figura IV.14. Curvas de DSC para los adhesivos T1B250, T1B2100 y T1B2170.

Por tanto, la compatibilidad de los adhesivos determinada mediante reología, DMTA y DSC es concordante y muestra la existencia de una adecuada compatibilidad entre el copolímero EVA y las colofonias o ésteres de colofonia. Las mezclas copolímero EVA - resinas de hidrocarburo son, sin embargo, incompatibles [11].

Las temperaturas de transición vítrea determinadas mediante DSC y DMTA están relacionadas entre sí (Figura IV.15) aunque no son cuantitativamente idénticas debido a que la forma de determinarlas no es similar, ya que con DMTA las muestras están también sometidas a una deformación mecánica además del calentamiento.

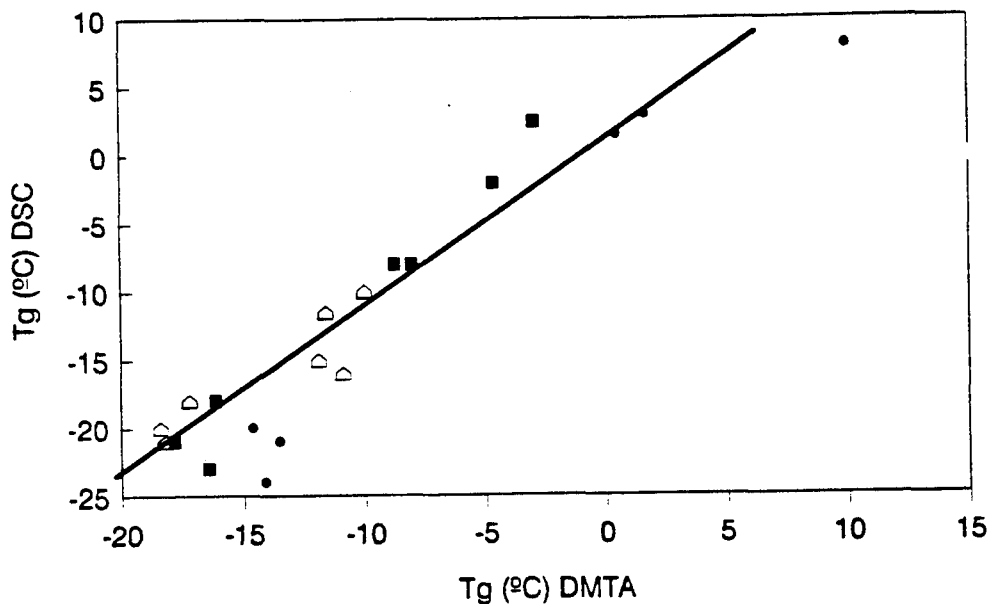


Figura IV.15. Relación entre los valores de Tg (°C) determinados mediante DSC y DMTA (cuando existan dos valores de T_g , Tg de DSC corresponde al menor de los valores).

IV.2.5. DUREZA

Las propiedades mecánicas de los adhesivos están relacionadas con la dureza. En la Figura IV.16 se presenta la dureza °Shore A de las películas de adhesivo. Salvo en las mezclas realizadas con los tackificantes H y E, todos los adhesivos presentan dureza superior a la del copolímero EVA. En todos los casos, al aumentar la proporción de tackificante la dureza de las películas va aumentando. Los adhesivos que presentan

valores de dureza inferiores son los preparados con tackificantes de colofonia; entre estos los valores de dureza de los adhesivos HB2 y EB2 (colofonia hidrogenada) oscilan entre 60 y 70 °Shore A y son inferiores a los de los adhesivos GB2 y PB2 (colofonia esterificada) los cuales oscilan entre 70 y 85 °Shore A. Los adhesivos T1B2 y T2B2 son los que presentan mayor dureza (entre 80 y 95 °Shore A). Los adhesivos OB2 presentan durezas menores y similares a las de los adhesivos PB2.

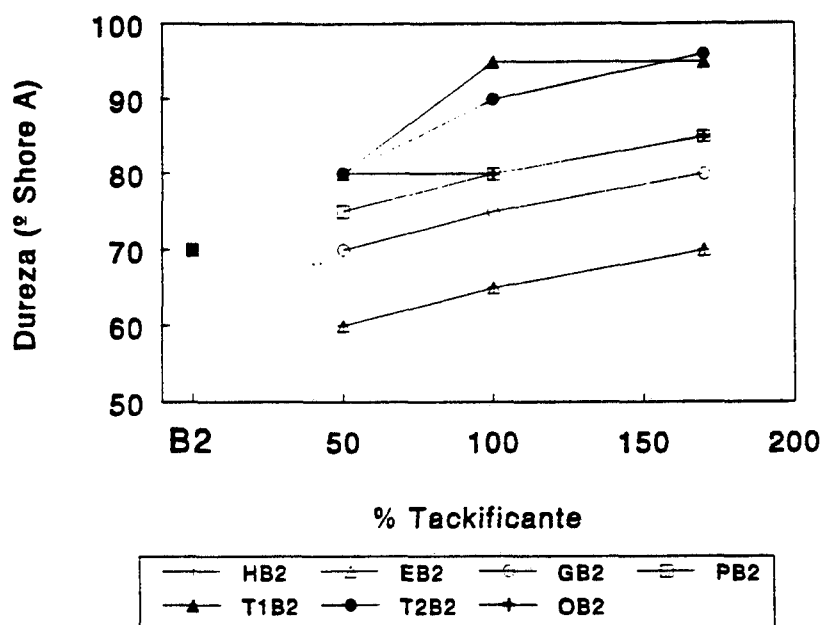


Figura IV.16. Dureza °Shore A de las películas de adhesivo que contienen diferente cantidad de tackificante.

Se puede relacionar la dureza con la temperatura en el cruce de las curvas de variación de los módulos G' y G'' con la temperatura, ya que esta temperatura, como ya se ha indicado con anterioridad, está relacionada con la temperatura de reblandecimiento (Figura IV.17). La relación es prácticamente lineal entre ambos parámetros, correspondiendo los mayores valores de dureza a los adhesivos con menor temperatura en el punto de cruce de G' y G'' . Para cada una de las series de adhesivos preparados con la misma proporción de tackificante se produce una mayor dureza en los adhesivos que tienen la temperatura de cruce más alta, es decir en aquellos adhesivos en los que G'' (módulo viscoso) supera el valor de G' (módulo elástico) a una temperatura mayor. Por otra parte, al aumentar el contenido de tackificante en los adhesivos, la pendiente de la

Figura IV.17 se hace más pronunciada. Por tanto, la dureza se relaciona con las propiedades reológicas de los adhesivos.

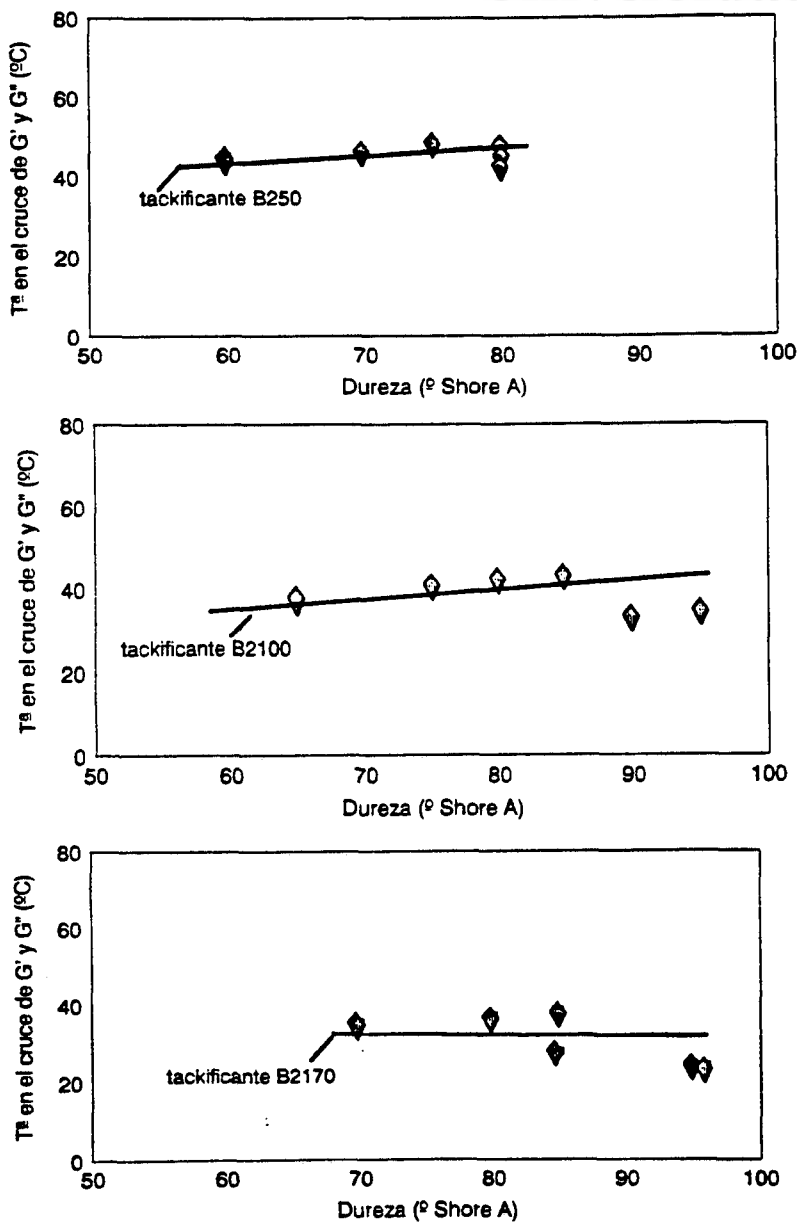


Figura IV.17. Relación entre la dureza (°Shore A) y la temperaturas en el punto de corte de las curvas G' y G'' (reología de esfuerzo) de las películas de adhesivo que contienen diferente cantidad de tackificante.

IV.2.6. ANGULOS DE CONTACTO

Las propiedades superficiales de los adhesivos se han evaluado mediante medidas de ángulos de contacto, habiéndose determinado tanto los ángulos de contacto iniciales como los de equilibrio (15 min después de depositar la gota en las películas de adhesivo). El líquido patrón usado ha sido agua. Los resultados obtenidos se incluyen en la Tabla IV.6.

Tabla IV.6. Ángulos de contacto iniciales y de equilibrio de las películas de adhesivo que contienen diferente cantidad de tackificante (agua, 25° C).

Tackificante (ppc)	50		100		170	
Adhesivo	Angulo de contacto (grados)					
	inicial	15 min	inicial	15 min	inicial	15 min
HB2	80	71	83	78	87	77
EB2	78	71	76	74	88	83
GB2	68	67	87	80	84	78
PB2	75	72	85	78	92	90
T1B2	96	94	98	96	100	93
T2B2	93	87	92	87	97	95
OB2	94	89	94	91	93	90

Los ángulos de contacto de los adhesivos preparados con tackificantes de colofonia o éster de colofonia son inferiores a los de los adhesivos preparados con tackificantes de hidrocarburo. En general, se produce la disminución del ángulo tras transcurrir 15 min desde que se deposita la gota y esta disminución es más marcada en los adhesivos que contienen colofonia y éster de colofonia.

Estos adhesivos presentan ángulos de contacto inferiores al ángulo de contacto del copolímero EVA (86 grados), y al aumentar el contenido de tackificante se produce, en

general, un aumento del ángulo de contacto (Figura IV.18), como consecuencia del mayor valor del ángulo de contacto de los tackificantes.

Los adhesivos que contienen tackificantes de resinas de hidrocarburo presentan ángulos de contacto de equilibrio que oscilan entre 87 y 96 grados, los cuales son superiores al valor correspondiente al del copolímero B2 (86 grados). En general, estos valores no se modifican al variar la cantidad de tackificante empleada. Este diferente comportamiento entre los valores de ángulos de contacto se corresponde con el grado de compatibilidad del copolímero EVA y los tackificantes, ya que una mezcla más íntima entre ambos da lugar a propiedades superficiales diferentes a las de los componentes puros (adhesivos compatibles), mientras que la existencia de entidades independientes de copolímero EVA y de tackificante dan lugar a valores de ángulos de contacto muy similares entre sí (adhesivos incompatibles).

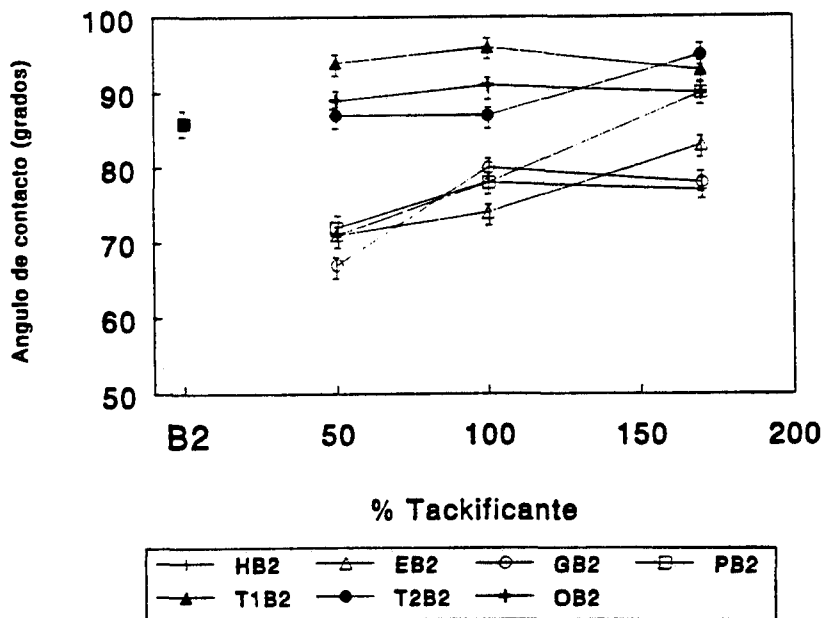


Figura IV.18. Variación de los ángulos de contacto medidos con agua a 25 °C con la proporción de Tackificante.

IV.2.7. TACK

Del mismo modo que se hizo en el Capítulo III de este trabajo, el *tack* de las películas de adhesivo se determinó mediante el método *Finger test* y mediante una prueba de pelado en T. En la Figura IV.19 se incluyen los resultados de *tack* obtenidos mediante la prueba de pelado en T. En líneas generales, al aumentar la proporción de tackificante se produce un aumento del *tack* [12- 15], el cual es más marcado en los adhesivos que contienen colofonia. De acuerdo con la Figura IV.19, las diferencias en *tack* se hacen más marcadas al aumentar el contenido de tackificante. El incremento menos marcado del *tack* (al aumentar el contenido de tackificante) corresponde al grupo de adhesivos preparados con resinas de hidrocarburo.

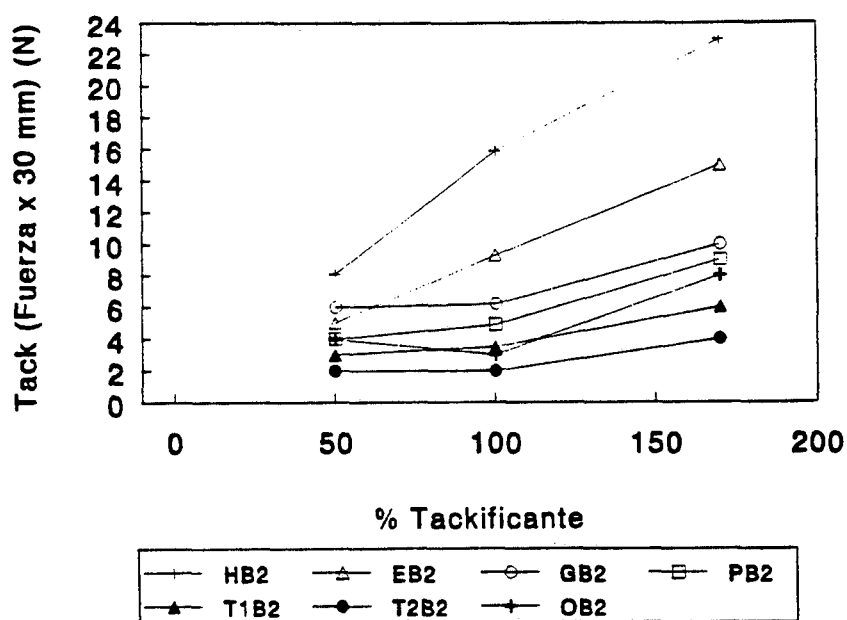


Figura IV.19. Tack determinado mediante un ensayo de pelado en T para los adhesivos que contienen diferente contenido de tackificantes.

Los valores obtenidos mediante el método *Finger test* y mediante la prueba de pelado se encuentran relacionados entre sí, tal y como se pone de manifiesto en la Figura IV.20, en la que se comparan los resultados obtenidos para cada formulación de adhesivos.

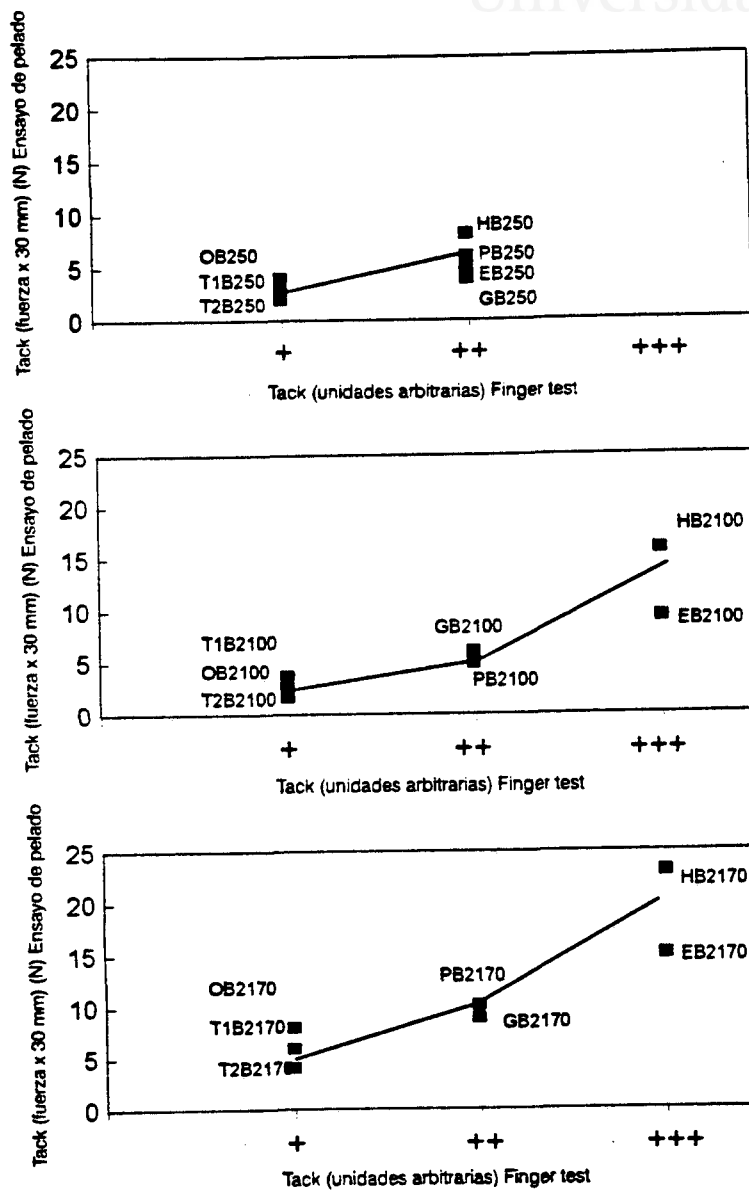


Figura IV.20. Relación entre el tack determinado mediante el método *Finger test* y mediante un ensayo de fuerza de pelado para los adhesivos que contienen diferente contenido de tackificante.

En la serie de adhesivos que contienen 50 partes de tackificante, las variaciones de *tack* son menos acusadas presentando valores muy próximos entre sí. A medida que aumenta la proporción de tackificante se produce una diferenciación más marcada entre los distintos tackificantes. Los valores de *tack* son superiores en los adhesivos que contienen colofonia o éster de colofonia. Tanto en la serie de adhesivos que contienen 100 ppc de tackificante, como la que contiene 170 ppc, se obtiene un incremento de *tack* de los adhesivos en el orden:

Resina de hidrocarburo < Ester de colofonia < Colofonia

Los valores de *tack* obtenidos se pueden relacionar con el valor de E' a 20 °C (Figura IV.21). Todos los adhesivos, independientemente del tipo y de la proporción de tackificante, se pueden englobar en una tendencia generalizada en la que los valores de *tack* más altos corresponden a valores de E' más bajos. En la serie B250 las variaciones de *tack* son menos acusadas que en las otras dos series lo que se podría relacionar con que una variación de E' (20° C) más pequeña (6 - 7.2 Pa) dentro de esta serie. Dentro de cada una de las series de adhesivos los valores más bajos de E' corresponden a los adhesivos que contienen los tackificantes de colofonia (H y E) y el tackificante de éster de colofonia G, los cuales presentan los valores de *tack* más altos, mientras que los valores más altos de E' corresponden a los adhesivos que incluyen los tackificantes T1 y T2, y son los que presentan los valores de *tack* más bajos [16].

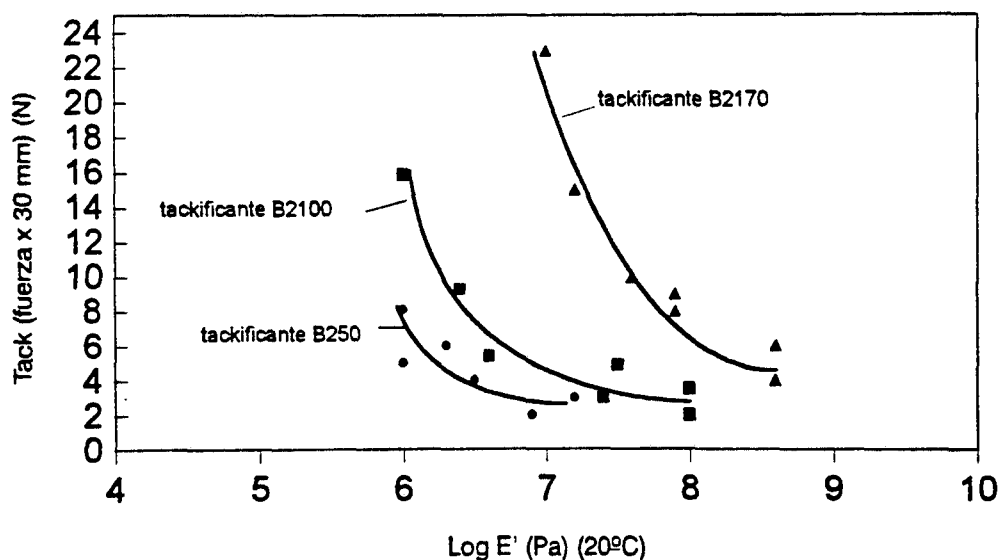


Figura IV.21. Relación entre el *tack* y Log E' (20° C) para los adhesivos que contienen diferente contenido de tackificante.

IV.8. FUERZAS DE PELADO

En las Figuras IV.22 se presentan las fuerzas de pelado en T obtenidas en uniones adhesivas entre cauchos SBR. Las condiciones experimentales se han descrito en el Capítulo II de este trabajo.

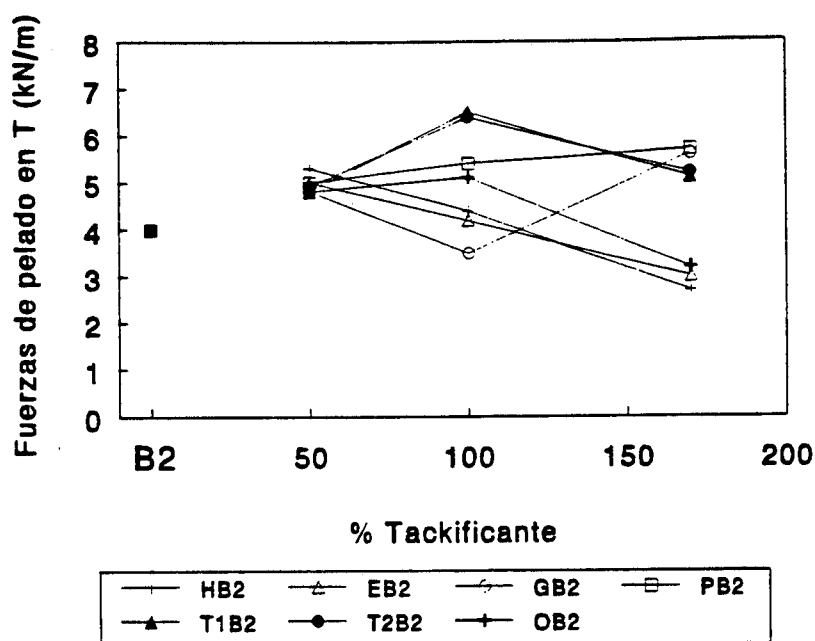


Figura IV.22. Fuerzas de pelado en T de uniones de caucho SBR / adhesivos termofusibles que contienen diferente cantidad de tackificante.

La fuerza de pelado obtenida en uniones que contiene exclusivamente el copolímero B2 es 4 kN, y el fallo producido en la ruptura de esta unión es de adhesión. En la serie de adhesivos que contienen 50 ppc de tackificante, las fuerzas de pelado obtenidas son muy similares entre sí obteniéndose en todas las uniones un fallo de cohesión en el adhesivo. Además, la fuerza de pelado obtenida es superior a la de los realizados con el copolímero sin tackificante. La similitud de los valores obtenidos indica que la cantidad de tackificante adicionada no es suficiente para que se observen variaciones importantes debido a las características de cada tackificante. Si se comparan los valores de las fuerzas de pelado con el valor de módulo viscoso a temperatura ambiente (E'' a 20° C), se observa variaciones de E'' en el mismo orden de magnitud ($0.5 - 7 \cdot 10^{-6}$) lo que justificaría que los valores de pelado fuesen tan similares (Figura IV.23) [17 - 19].

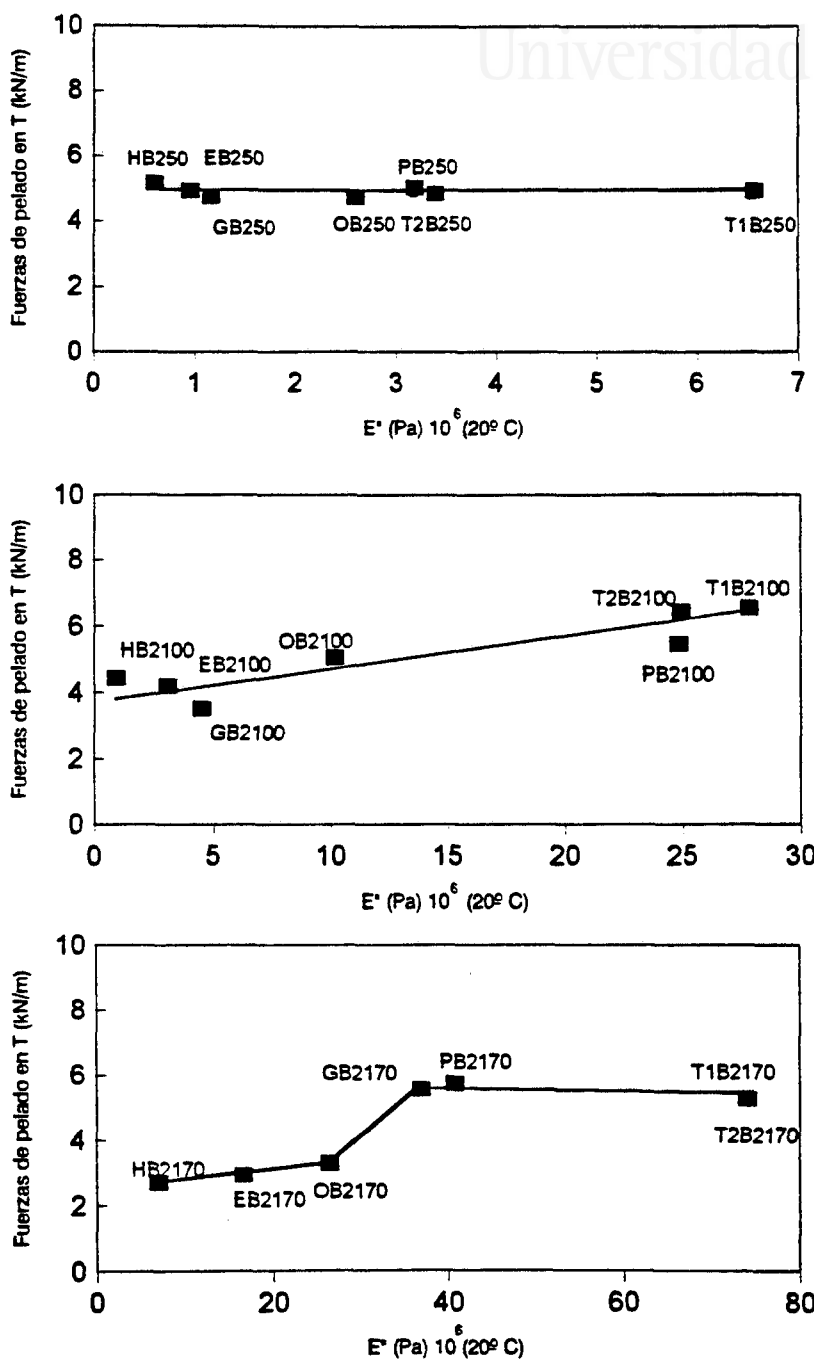


Figura IV.23. Relación entre las fuerzas de pelado en T de las uniones de caucho SBR con adhesivos que contienen diferente cantidad de tackificante con el módulo viscoso E'' a temperatura ambiente.

En la serie de adhesivos que contienen 100 ppc de tackificante se aprecian diferencias marcadas entre los distintos tackificantes (Figura IV. 23). En líneas generales se produce un aumento de la fuerza de pelado con respecto a la serie de adhesivos que contienen 50 ppc de tackificante, exceptuando los adhesivos HB2100, GB2100 y EB2100, en los que se aprecia un descenso de valores. Estos adhesivos son los que presentan un mayor grado de compatibilidad entre el copolímero EVA y el tackificante, lo que podría relacionarse con su menor fuerza de pelado. Comparando estos resultados con los valores de E" (20 °C) (Figura IV.23) se observa que aquellos adhesivos que presentan menores valores de E" (HB2100, GB2100 y EB2100) son los que producen fuerzas de pelado más bajas, lo que estaría en concordancia con trabajos anteriores [13] en los que se relaciona el valor de E" con la fuerza de cohesión del adhesivo.

Finalmente en la serie de adhesivos que contienen 170 ppc de tackificante, aparecen dos tendencias; los adhesivos PB2170 y GB2170 muestran un aumento de las fuerzas de pelado, mientras que en los demás adhesivos se encuentra una disminución de las fuerzas de pelado con respecto a las series de adhesivos con menor contenido de tackificante. Comparando estos resultados con los valores de E" (20 °C) se encuentra que los adhesivos con menor valor de E" (HB2170, EB2170 y OB2170) son los que presentan menor valor de fuerza de pelado. Los adhesivos T1B2170 y T2B2170 son los que presentan los valores más elevados de E" (Figura IV.23) y deberían presentar las mayores fuerzas de pelado (de acuerdo con las tendencias anteriores), pero se aprecia una disminución, debido a que el tipo de fallo de la unión se ha modificado pasando de ser cohesión en el adhesivo a adhesión. El cambio en el tipo de fallo de la unión se puede deber al valor tan elevado de E" ($7.4 \cdot 10^{+7}$), que indica una elevada cohesión en el adhesivo, siendo por tanto la interfase entre el adhesivo y el caucho la zona más débil de la unión adhesiva (Figura IV.23).

IV.3- CONCLUSIONES

- 1 La variación de la proporción de tackificante no introduce ninguna modificación la composición química de los adhesivos. En todos los espectros IR aparecen las mismas bandas, que son una combinación de las bandas correspondientes al tackificante y al copolímero EVA.



IV. Proporción de resina

203

- 2 La adición de diferentes proporciones de tackificante al copolímero B2 produce variaciones marcadas de la viscosidad. Cuanto mayor es la cantidad de tackificante adicionado al copolímero EVA la disminución de la viscosidad es más acusada.
 - 3 El aumento en la cantidad de tackificante produce una caída en los módulos G' y G'' , tanto más acusada cuanto mayor es la cantidad de tackificante adicionada al adhesivo. El punto de corte de las curvas de G' y G'' se desplaza a temperaturas inferiores al aumentar la proporción de tackificante.
 - 4 El incremento en la cantidad de tackificante adicionada al copolímero B2 produce mezclas con un grado de compatibilidad similar o superior, dependiendo del tackificante considerado. La compatibilidad se ha determinado mediante las técnicas de DSC, reología y DMTA. En DMTA la compatibilidad del sistema EVA - colofonia y EVA - éster de colofonia adhesivo se identifica por el desplazamiento de la temperatura de transición vítrea en el punto de inflexión de las curvas de E' , el máximo de E'' y el máximo de $\tan \delta$ a temperaturas superiores. El máximo de E'' disminuye en intensidad y se hace más ancho, y el máximo de $\tan \delta$ aumenta su intensidad. El mayor grado de compatibilidad se identifica en DMTA y reología por el desplazamiento de las T_g a temperaturas superiores. En sistemas incompatibles (EVA - resina de hidrocarburos) no se producen desplazamientos marcados de T_g y no se observan variaciones importantes de módulos.
 - 5 La compatibilidad mediante DSC se pone en evidencia por la existencia de una única T_g del EVA y del tackificante. En los sistemas incompatibles (EVA - resinas de hidrocarburos) se observan dos T_g y el aumento de la cantidad de tackificante no varía su valor en el adhesivo.
 - 6 Al aumentar la proporción de tackificante aumenta la dureza de las películas de los adhesivos, lo cual se relaciona con el desplazamiento del punto de corte de las curvas de G' y G'' a temperaturas inferiores. Cuanto menor es la temperatura en el punto de corte de G' y G'' , menor es el punto de reblandecimiento y por tanto mayor es la dureza de las películas.
 - 7 Los ángulos de contacto de las películas de adhesivo aumentan al aumentar la cantidad de tackificante (EVA - colofonia o éster de colofonia) o no varían (EVA - resinas de hidrocarburos)
-

- 8 Las fuerzas de pelado en T de las uniones realizadas con los adhesivos disminuye, en líneas generales, al incrementar la proporción de tackificante, lo que está relacionado con el valor del módulo viscoso a temperatura ambiente.
- 9 El *tack* de los adhesivos aumenta al aumentar la cantidad de tackificante en los mismos. Dentro de cada serie de adhesivos los valores más elevados de *tack* corresponden a los adhesivos con menor valor de E' a temperatura ambiente.

IV. 4- BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Simon, T. Clerc. *"Elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos"*. Tomo I. 1^a Edición. Alhambra. Madrid (1977).
- [2] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon. *"Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos"*. Alhambra. Madrid. (1989).
- [3] A. Heritage. *"Getting the most from your Bohlin C.S. Rheometer"*. Bohlin Instruments. Love Lane. Cirencester Glos. Reino Unido (1992).
- [4] D.J. Dougherty. *"New modified TPE polymers for hot melt formulations"*. Adhesive Age, 30 (Noviembre, 1994).
- [5] G. Kraus, F. B. Jones, O. C. Marrs, K. W. Rollmann. *"Morphology and viscoelastic behaviour of styrene - diene block copolymers in pressure sensitive adhesives"*. Journal of Adhesion 8, 235 (1977).
- [6] J. Komornicki, M. Bourrel, G. Marin. *"Thermal and viscoelastic properties of EVA based hotmelt adhesives: relationship to peel behaviour"*. Journal of Adhesion Science and Technology 6, 293 (1992).
- [7] Ph. Vandermaesen, G. Marin. *"A physical model to predict the thermomechanical behaviour of hot melt adhesion"*. Journal of Adhesion 43, 1 (1993).



- [8] Ph. Vandermaesen, G. Marin. "Rheological properties of hot melt adhesive: a model for describing the effects of resin content". *Journal of adhesion* **35**, 23 (1991).
- [9] J.B. Class, S.G. Chu. "The viscoelastic properties of rubber - resin blends III The effect of resin concentration". *Journal of Applied Polymer Science* **30**, 825 (1985).
- [10] Y. Kano, S. Kawahara, S. Akiyama. "Pressure sensitive adhesion properties and miscibility in blends of poly(vinyl ethylene - co - 1,4 butadiene) with hydrogenated terpene resin". *Journal of Adhesion* **42**, 25 (1993).
- [11] M.F. Tse, G.R. Hamed, A. Tathgur. "Adhesion and failure mechanisms of a model hot melt adhesive bonded to polypropylene". *Journal of Adhesion* **61**, 1 (1997).
- [12] M. Brogly, M. Nardin, J. Schultz, J. Komornicki, M. Bourrel. "Influence on tack of interfacial and rheological properties of hotmelt adhesives". *Euradh'92. Karlsruhe (Alemania)* p. 104 (1992).
- [13] H. Mizumachi, Y. Hatano. "Rheological study on tack of pressure-sensitive adhesives". *Journal of Adhesion* **21**, 251 (1987).
- [14] G. Kraus, K.W. Rollman, R.A. Gray. "Tack and viscoelasticity of block copolymer based adhesives". *Journal of Adhesion* **10**, 221 (1979).
- [15] A. Zosel. "Adhesion et tack des polymères influence des propriétés mécaniques et de la structure moléculaire". *Double liaison et chimie des peintures et adhésives* **431**, 275 (1991).
- [16] C. Galan, C.A. Sierra. "Adhesivos termofusibles sensibles a la presión basados en copolímeros estireno-butadieno-estireno. Efecto de la composición en las propiedades". *Boletín técnico de Repsol Química (Madrid)*.
- [17] C. Derail, A. Allal, G. Marin, Ph. Tordjeman. "Relationship between viscoelastic and peeling properties of model adhesives. Part 1. Cohesive fracture". *Journal of adhesion* **61**, 123 (1997).
-

- [18] H. J. Kim, H. Mizumachi. *"Miscibility and peel strength of acrylic pressure sensitive adhesives: acrylic copolymer - tackifier resin systems"*. Journal of Applied Polymer Science **56**, 201 (1995).
- [19] D. H. Kaelble. *"Peel adhesion: Influence of surface energies and adhesive rheology"*. Journal of Adhesion **1**, 102 (1969).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V.- INFLUENCIA DEL TIPO DE EVA EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



V.1- INTRODUCCIÓN

En este capítulo se ha estudiado la influencia de la naturaleza del copolímero de acetato de vinilo en las propiedades de adhesivos termofusibles. Se han seleccionado siete copolímeros EVA suministrados por REPSOL QUÍMICA (Madrid, España) y ELF ATOCHEM (Madrid) que presentan diferente índice de fluidez y distinta proporción de acetato de vinilo. Los copolímeros B1, C1 y D1 son comparables entre sí ya que presentan similar índice de fluidez (próximo a 40) y contenidos distintos en acetato de vinilo (28, 33, y 40 %, respectivamente). Los copolímeros B1, B2 y B3 difieren en índice de fluidez (40, 150 y 500 %, respectivamente) pero presentan igual contenido en acetato de vinilo (cerca del 28 %). Además de estos cinco copolímeros se han estudiado dos copolímeros A2 y A3 con contenido en acetato de vinilo del 18% e índices de fluidez de 150 y 400 %, respectivamente. Estos dos copolímeros permiten estudiar las propiedades de los adhesivos que contienen EVA con 18 % de acetato de vinilo.

V.2- CARACTERÍSTICAS DE LOS COPOLÍMEROS EVA.

Se han obtenido los espectros IR de los copolímeros de acetato de vinilo. En las Figuras V.1 y V.2 se presentan los espectros IR obtenidos de las series en las que varía el índice de fluidez (B1, B2 y B3) y el contenido en acetato de vinilo (B1, C1 y D1).

Los copolímeros de acetato de vinilo presentan algunas bandas características:

- 3301 cm^{-1} : Bandas de tensión - C - O
- 2845, 2919 cm^{-1} : Bandas de tensión - C - H
- 1636, 1737 cm^{-1} : Banda de tensión C = O de acetatos
- 1461 cm^{-1} : Banda de flexión asimétrica del grupo metilo
- 1369 cm^{-1} : Banda de flexión simétrica del grupo metilo
- 1240 cm^{-1} : Banda de tensión del grupo C - O de acetatos
- 1025 cm^{-1} : Banda de tensión de grupos C - O
- 722 cm^{-1} : Bandas de vibración del grupo metilo.
- 608 cm^{-1} : Bandas de vibración del grupo C -O.

A medida que aumenta la proporción de acetato de vinilo se produce un aumento de la intensidad de las bandas a 1240, 1737 y 3301 cm^{-1} correspondientes a los grupos éster, y las bandas situadas a 1369 y 3301 cm^{-1} correspondiente a grupos CH_2 aumentan su intensidad (Figura V.1).

Los espectros IR de los copolímeros B1, B2 y B3 con diferente índice de fluidez no muestran diferencias químicas en sus espectros IR importantes, tal y como se podía esperar (Figura V.2).

Las propiedades viscoelásticas y reológicas de los copolímeros EVA se han determinado mediante un reómetro de esfuerzo controlado y análisis dinámico térmico mecánico (DMTA).

En las Figura V.3 se muestran las variaciones de G' , G'' y δ con la temperatura para los copolímeros B1, C1 y D1. En la Figura V.4 se incluyen las variaciones de estos parámetros en los copolímeros B1, B2 y B3. Para cualquiera de los copolímeros EVA, las curvas de los módulos G' y G'' presentan valores elevados a temperaturas bajas y a medida que aumenta la temperatura los módulos van disminuyendo. Las curvas de δ presentan un punto de inflexión y su valor aumenta con la temperatura [1 - 3].

En los copolímeros B1, C1 y D1 a temperaturas relativamente altas, no existe prácticamente diferencia entre los módulos G' y G'' , ni entre los valores de δ . Estos tres copolímeros EVA tienen parecido índice de fluidez. Puesto que el índice de fluidez es una medida inversa del peso molecular del polímero, estos tres copolímeros tienen similar peso molecular, lo que indica que el tamaño de las cadenas poliméricas es relativamente comparable y por tanto la resistencia que presentan ante un mismo esfuerzo es parecida (Figura V.3). Por el contrario, puesto que los copolímeros B1, B2 y B3 presentan diferentes índices de fluidez (40, 150, 400), tienen diferentes pesos moleculares. El copolímero B3 es el que posee un menor peso molecular y por tanto su resistencia a fluir frente a un esfuerzo determinado será pequeña; de ahí que sea el que presenta los valores de módulos más bajos a temperaturas altas (Figura V.4). A medida que aumenta el peso molecular del copolímero (disminuye el índice de fluidez) los módulos G' y G'' van aumentando, lo que indica que el copolímero presenta una estructura más compacta. Los valores de δ disminuyen a medida que aumenta el índice de fluidez (ya que el copolímero es reológicamente menos viscoso).

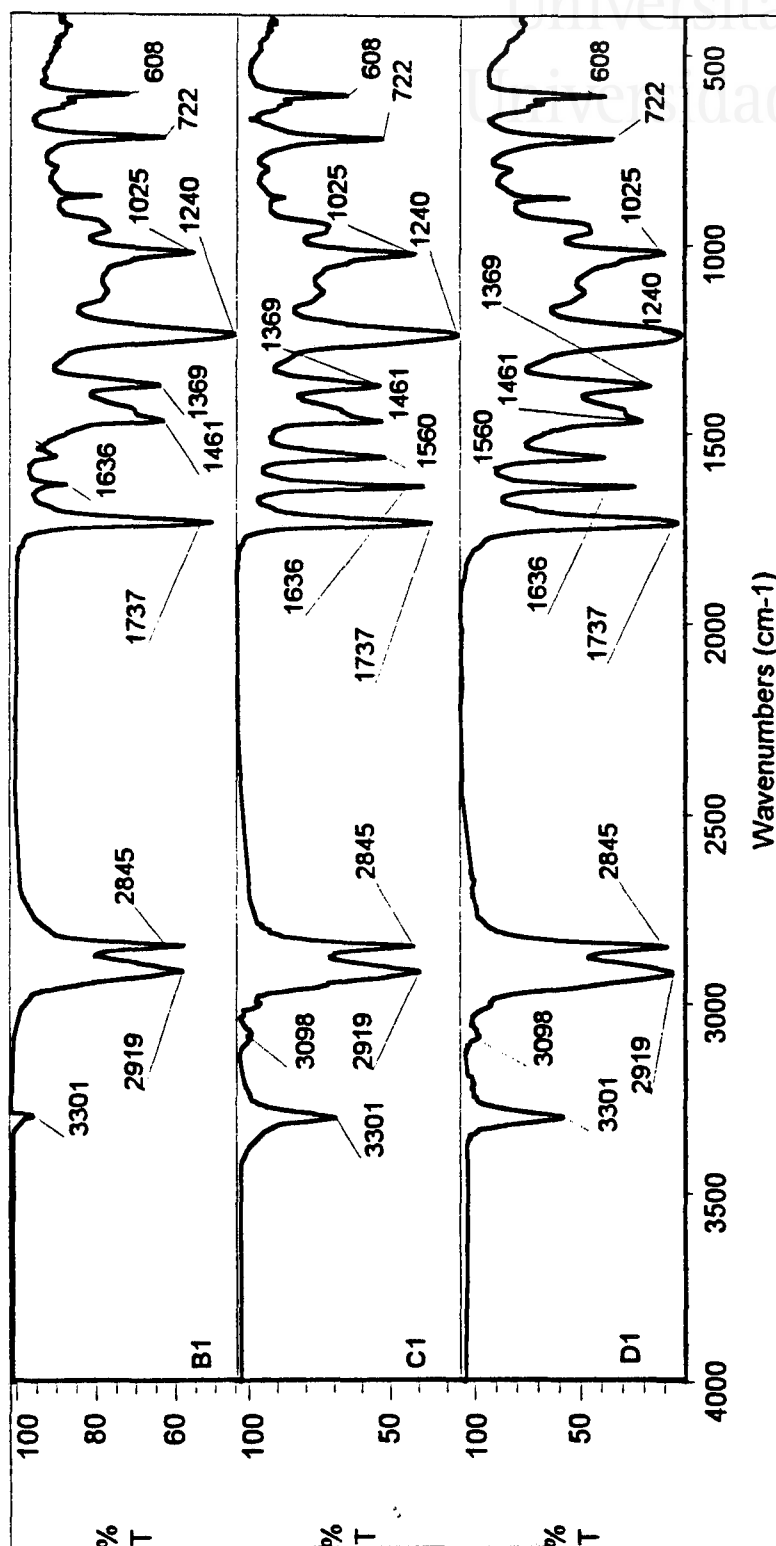


Figura V.1. Espectros IR de los copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo.

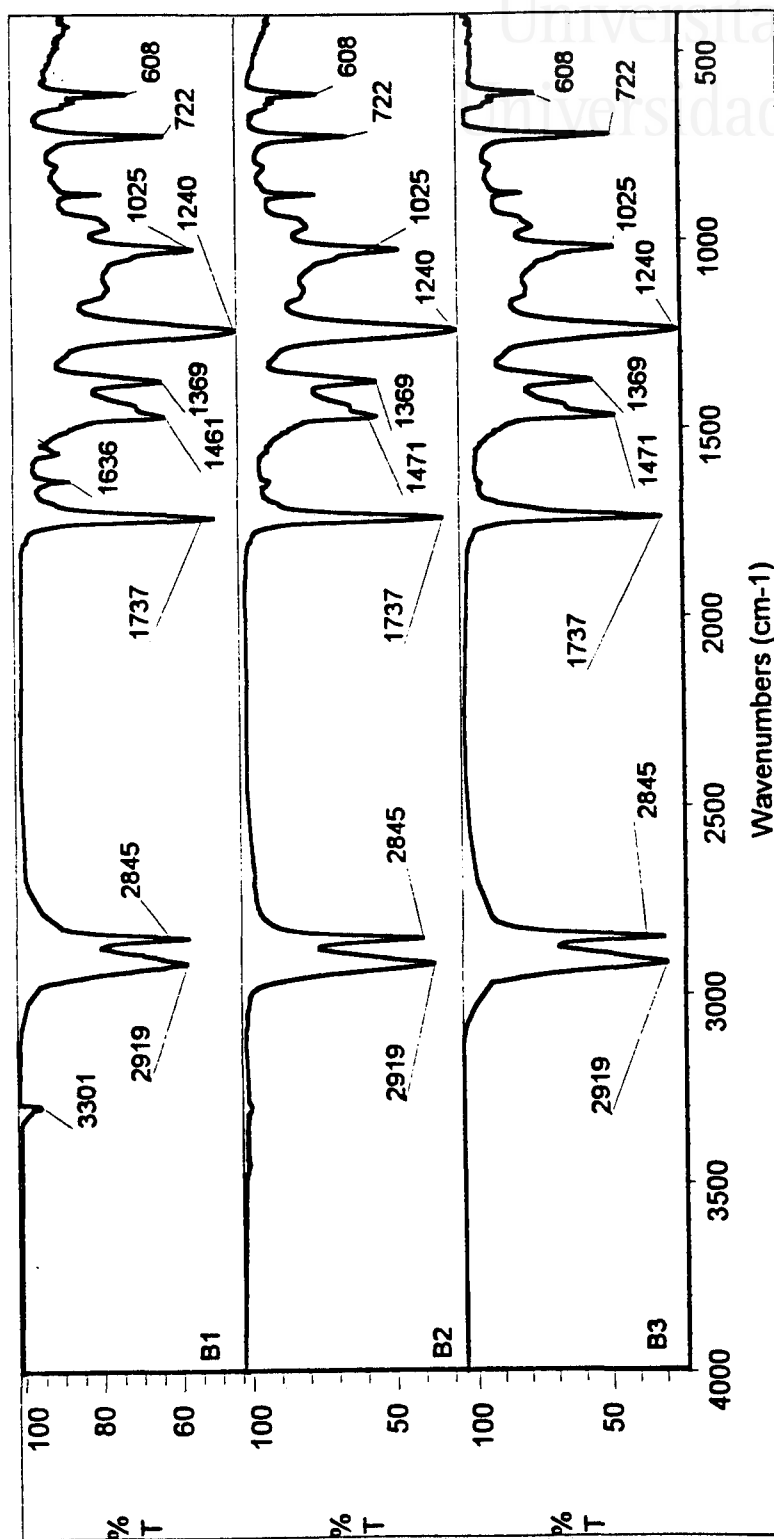


Figura V.2. Espectros IR de los copolímeros EVA con diferente índice de fluidez.

A temperaturas relativamente bajas (menores de 70 °C) se observa que al aumentar el contenido en acetato de vinilo los módulos G' y G'' disminuyen rápidamente y el punto de corte de G' y G'' se desplaza a temperaturas inferiores (Tabla V.1). Al mismo tiempo, el punto de inflexión de la curva de δ se desplaza a temperaturas inferiores (Figura V.3). Esta evolución indica que el copolímero D1 es el que presenta un comportamiento más viscoso, ya que el módulo viscoso predomina sobre el elástico ($G'' > G'$) a una temperatura menor, con lo que la estructura comienza antes a disipar energía. En cualquiera de los copolímeros, el módulo en el punto de cruce de las curvas G' y G'' es similar y próximo a $3 \cdot 10^4$, independientemente del contenido en acetato de vinilo y del índice de fluidez.

Tabla V.1. Puntos de corte de las curvas de variación de G' y G'' con la temperatura, punto de inflexión de las curvas de variación de G' y δ con la temperatura para los copolímeros A2, A3, B1, B2, B3, C1 y D1.

Copolímero	G'		G''		δ	
	Tg (°C)	Módulo (Pa)	Tg (°C)	Módulo (Pa)	Tg (°C)	δ (grados)
A2	69.4	$2.8 \cdot 10^4$	63.0	$1.0 \cdot 10^5$	63.2	28
A3	76.8	$3.0 \cdot 10^4$	73.6	$1.0 \cdot 10^5$	74.0	30
B1	66.6	$2.8 \cdot 10^4$	61.2	$1.0 \cdot 10^5$	61.5	28
B2	55.7	$4.0 \cdot 10^4$	61.2	$8.0 \cdot 10^4$	61.5	39
B3	60.7	$3.0 \cdot 10^4$	55.6	$2.0 \cdot 10^4$	55.6	31
B1	66.6	$2.8 \cdot 10^4$	61.2	$1.0 \cdot 10^5$	61.4	28
C1	62.3	$2.5 \cdot 10^4$	47.5	$1.0 \cdot 10^5$	47.5	25
D1	58.5	$3.6 \cdot 10^4$	42.5	$1.0 \cdot 10^5$	47.2	30

Para los copolímeros EVA con distinto índice de fluidez (Tabla V.1 y Figura V.4) se observa que las curvas de los copolímeros B1 y B2 muestran un descenso de la temperatura en el cruce de las curvas de G' y G'' al aumentar el índice de fluidez. Por

el contrario, B3 presenta valores ligeramente elevados, los cuales pueden deberse a que este copolímero ha sido suministrado por otra casa comercial (ELF ATOCHEM) y los parámetros, tanto de contenido en acetato de vinilo como de índice de fluidez no son completamente comparables con el resto. De hecho se ha comprobado esta hipótesis determinando el contenido en acetato de vinilo de los tres copolímeros mediante análisis térmico mecánico (TMA). Esta determinación consiste en calcular la pérdida de peso de la muestra al someterla a una rampa de calentamiento a velocidad controlada. La muestra desprende ácido acético procedente del acetato de vinilo, y mediante una regla de tres se calcula la cantidad de acetato de vinilo. En el caso de los copolímeros B1 y B3 el contenido en acetato de vinilo es del 31%, mientras que en el copolímero B2 dicho valor resultó ser 40%.

En la Tabla V.1 también se incluyen los valores de T_g determinados en el punto de inflexión de las curvas de variación de G'' y δ con la temperatura. Ambos valores son similares entre sí.

En las Figuras V.5 y V.6 se incluyen las curvas de variación de los módulos E' , E'' y $\tan \delta$ de los copolímeros EVA. Al aumentar el contenido en acetato de vinilo de los copolímeros B1, C1 y D1 (Figura V.5) se observa una disminución del módulo E' y de E'' , lo que indica un debilitamiento de la estructura. Como se indicó en la introducción de este trabajo, los copolímeros EVA están formados por una parte cristalina (correspondiente a los segmentos de etileno) y una parte amorfa (formada por los segmentos de acetato de vinilo). El aumento del contenido en acetato de vinilo origina un descenso de la cristalinidad del copolímero, y por tanto, una estructura más débil. Por su parte, el valor de $\tan \delta$ aumenta con el contenido de acetato de vinilo. La temperatura de transición vítrea (T_g) determinada en el punto de inflexión de la curva de E' se desplaza ligeramente a valores más positivos al aumentar el contenido en acetato de vinilo. El máximo de E'' , disminuye en intensidad y la T_g se desplaza también ligeramente a valores más positivos al aumentar el contenido en acetato de vinilo (Tabla V.2). El máximo de $\tan \delta$ aumenta en intensidad y la T_g se desplaza hacia valores más positivos al aumentar el contenido en acetato de vinilo [4 - 6]. Los valores de T_g obtenidos a partir de las curvas de variación de E' y E'' concuerdan bien, mientras que los procedentes de las curvas de $\tan \delta$ son algo superiores.

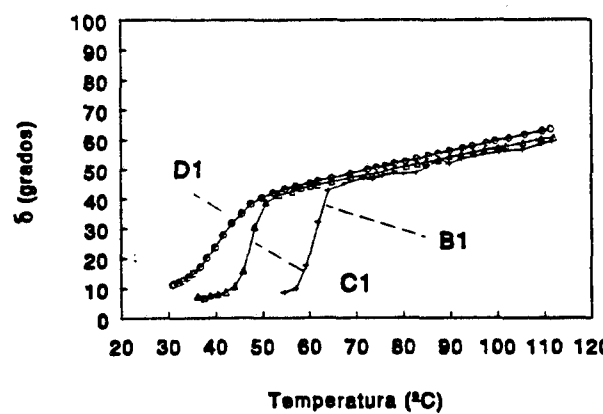
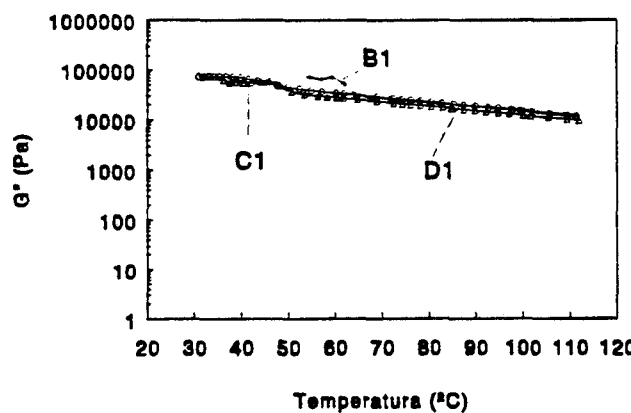
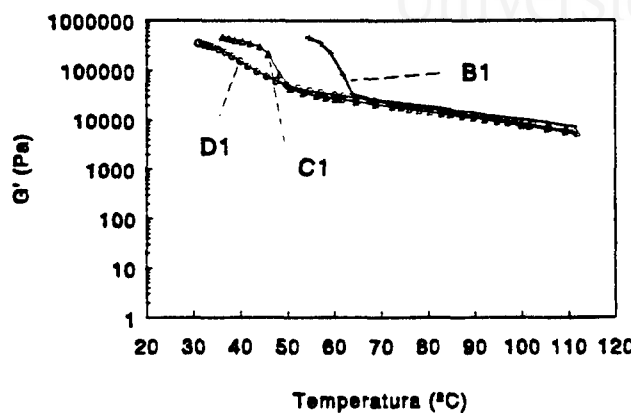


Figura V.3. Variación de los módulos G' y G'' , y de δ con la temperatura para los copolímeros EVA con diferente contenido en acetato de vinilo.

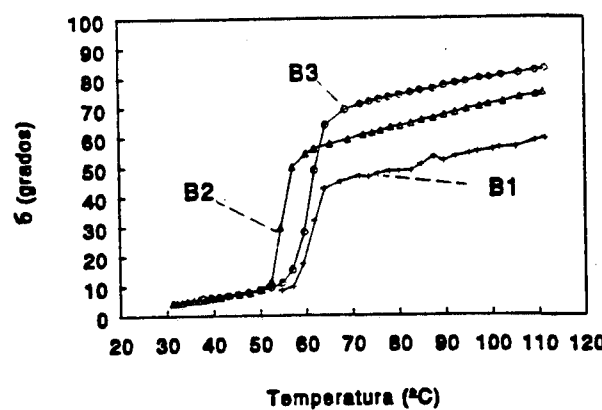
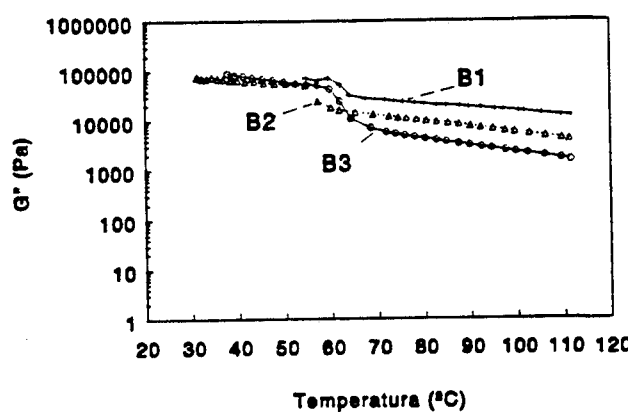
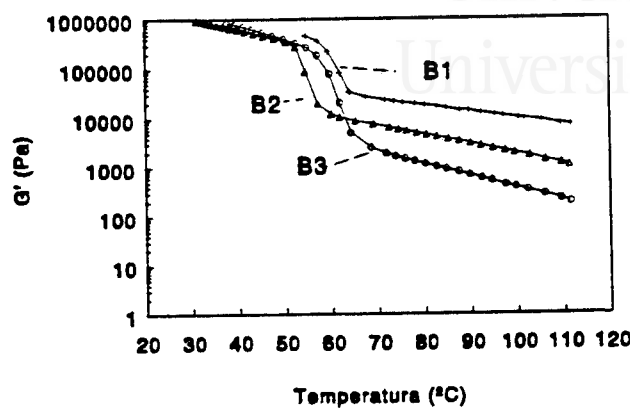


Figura V.4. Variación de los módulos G' y G'' , y de δ con la temperatura para los copolímeros EVA con diferente índice de fluidez.

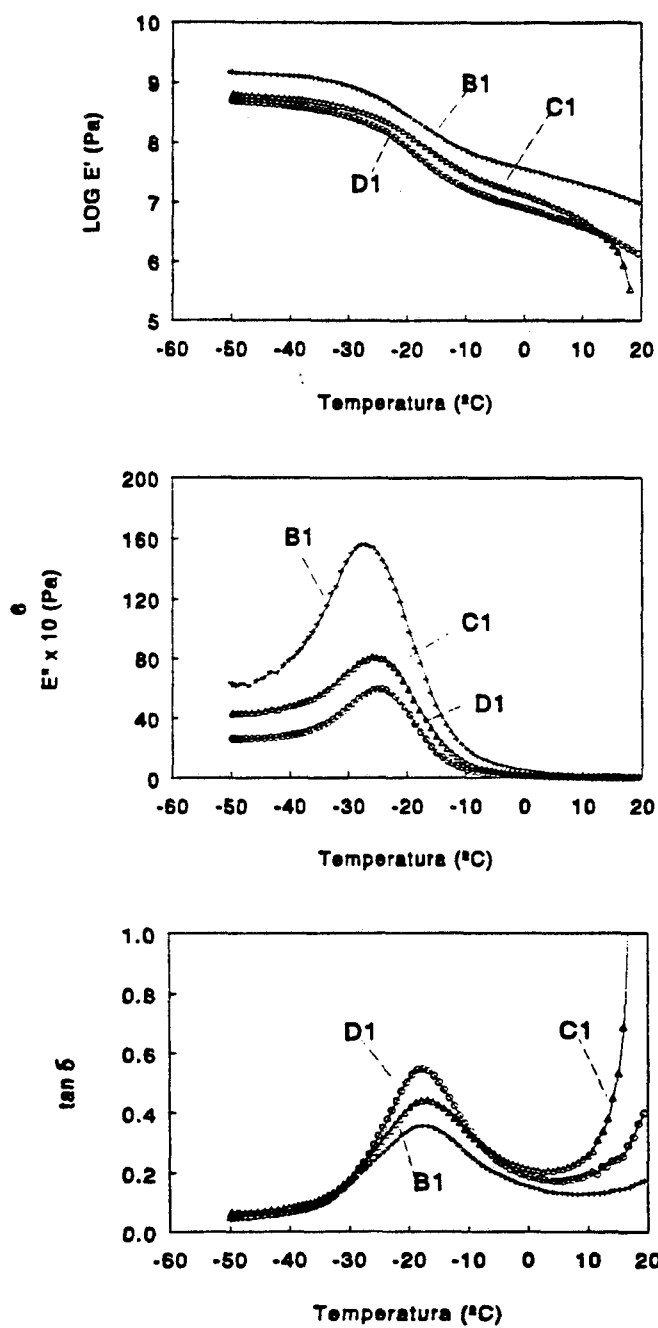


Figura V.5. Variación de los módulos E' y E'', y de tan δ con la temperatura para los copolímeros EVA con diferente contenido en acetato de vinilo.

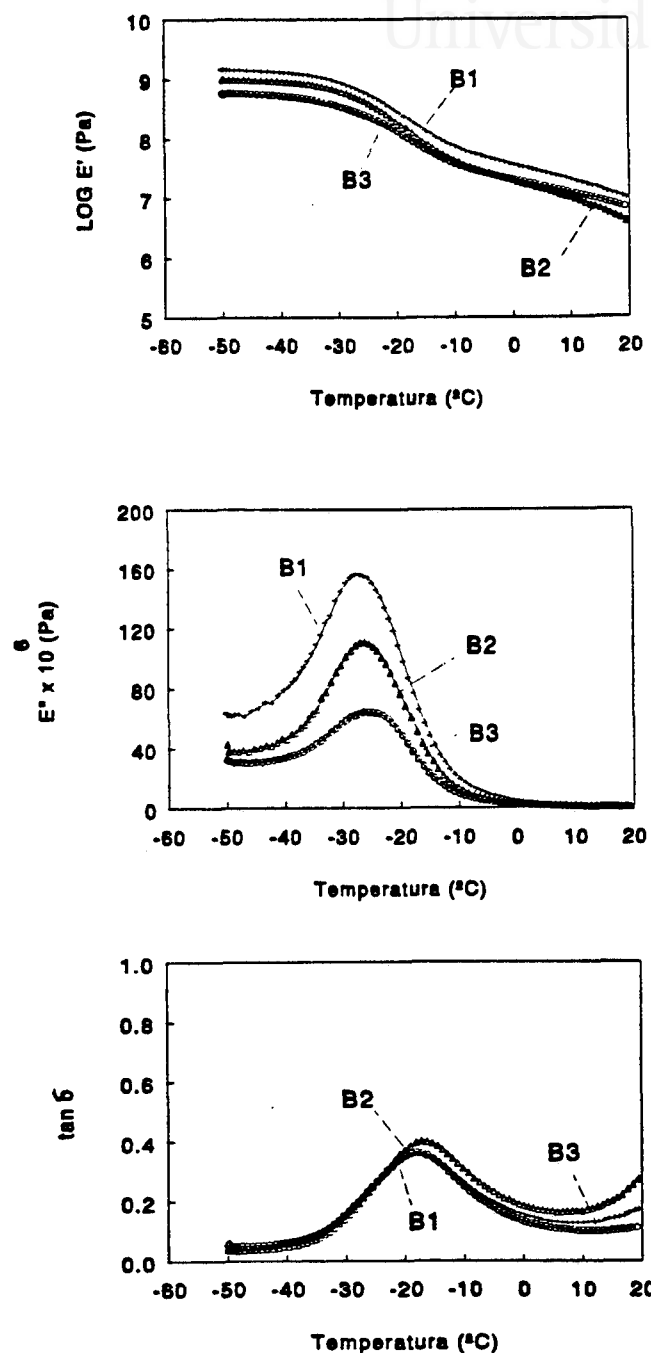
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura V.6. Variación de los módulos E' y E'' , y de $\tan \delta$ con la temperatura para los copolímeros EVA con diferente índice de fluidez.

El aumento del índice de fluidez de los copolímeros EVA (Figura V.6), también produce una caída de los módulos E' , pero esta variación es menos acusada que la que se produce al variar el contenido en acetato de vinilo de los copolímeros EVA. La temperatura de transición vítrea en el punto de inflexión de E' prácticamente no varía con el índice de fluidez. No obstante, el índice de fluidez determina variaciones importantes de E'' con la temperatura, de manera que al aumentar el índice de fluidez el máximo de E'' disminuye en intensidad y prácticamente no se desplaza en temperatura. Por último, las curvas de variación y el máximo de $\tan \delta$ no varían en intensidad ni se desplazan en temperatura al aumentar el índice de fluidez.

Tabla V.2. Valores de Tg y módulos en las curvas de E' y E'' y Tg y valor de $\tan \delta$ en la inflexión de los copolímeros EVA.

Copolímero EVA	E'		E''		$\tan \delta$	
	Tg (°C)	E' (Pa)	Tg (°C)	E'' (Pa)	Tg (°C)	$\tan \delta$
A2	-23.4	$2.5 \cdot 10^8$	-27.3	$3.2 \cdot 10^8$	-17.5	0.25
A3	-24.2	$4.0 \cdot 10^8$	-27.8	$5.0 \cdot 10^8$	-16.7	0.25
B1	-26.5	$6.3 \cdot 10^8$	-27.0	$6.3 \cdot 10^8$	-17.8	0.35
B2	-25.0	$4.0 \cdot 10^8$	-26.3	$2.5 \cdot 10^8$	-17.3	0.4
B3	-23.9	$2.2 \cdot 10^8$	-25.1	$1.1 \cdot 10^8$	-18.1	0.35
B1	-26.5	$6.3 \cdot 10^8$	-27.0	$6.3 \cdot 10^8$	-17.8	0.35
C1	-24.3	$2.5 \cdot 10^8$	-25.3	$2.2 \cdot 10^8$	-16.9	0.45
D1	-24.7	$1.6 \cdot 10^8$	-24.4	$1.6 \cdot 10^8$	-17.8	0.55

En la Tabla V.3 se incluyen los valores bajo el área del pico en las curvas de E'' . Este parámetro es una medida de la cristalinidad del copolímero. Al aumentar el contenido en acetato de vinilo en el copolímero, el área disminuye, ya que disminuye la proporción de dominios cristalinos. Comparando los copolímeros con similar contenido en acetato de vinilo [A2 y A3 (18%) y B1, B2 y B3 (28%)], no se observan diferencias importantes. El único valor que es relativamente menor que los demás es el correspondiente al copolímero B3 que como ya se ha indicado pertenece a otra casa

comercial y el contenido en acetato de vinilo determinado experimentalmente es mayor que el de los otros dos copolímeros EVA de la misma serie.

Tabla V.3. Area bajo la curva de E" con la temperatura para los copolímeros EVA.

Copolímero EVA	Area 10 ² (cal/g)
A2	5.3
A3	4.9
B1	7.3
B2	8.5
B3	5.3
B1	7.3
C1	5.0
D1	3.8

Las temperaturas de transición vítrea (T_g) de los copolímeros de acetato de vinilo se han determinado además con la técnica DSC. Las curvas de DSC de los copolímeros con diferente contenido en acetato de vinilo se incluyen en la Figura V.7 y las de los copolímeros con diferente índice de fluidez en la Figura V.8. Las curvas de DSC de los copolímeros EVA presentan una transición vítrea a baja temperatura (próxima a -20°C) y un proceso endotérmico de fusión / reblandecimiento por encima de 50 °C que muestra un doble pico en algunos casos. Dicho proceso corresponde probablemente al colapsamiento de los segmentos amorfos de acetato de vinilo. No existen grandes variaciones entre los copolímeros con diferente índice de fluidez excepto en el copolímero B3 (proporcionado por otra casa comercial) (Figura V.8). Sin embargo, al aumentar el contenido de acetato de vinilo se produce una reducción en la entalpía de reblandecimiento que además se desplaza a menor temperatura, indicando un menor cambio que se produce en la estructura del copolímero por efecto de la temperatura. Las T_g obtenidas mediante DMTA (Tabla V.2) tienden a aumentar ligeramente tanto al incrementarse el contenido en VA como el índice de fluidez, mientras que las T_g obtenidas con DSC (Tabla V.4) no presentan variaciones apreciables entre sí. Los valores

de Tg obtenidos por ambas técnicas difieren en 7 - 8 °C debido a que la en determinación de la Tg con DMTA además de implicar un barrido de temperatura se produce una deformación mecánica. En la Figura V.9 se comparan las temperaturas de transición vítrea determinadas mediante ambas técnicas, mostrándose grados una relación similar en ambas Tg.

Tabla V.4. Temperaturas de transición vítrea (Tg), entalpías de fusión (ΔH_m) y temperaturas de fusión (Tm) determinadas a partir de las curvas de DSC de los copolímeros EVA.

Copolímero EVA	Tg (°C)	ΔH_m (cal/g)	Tm (°C)
A2	-8.5	4.6	89.7
A3	-15.0	8.2	62.5, 93.0
B1	-16.0	10.1	56.2, 74.1
B2	-20.0	9.4	55.8, 75.0
B3	-16.0	9.3	58.8, 69.3
B1	-16.0	10.1	56.2, 74.1
C1	-15.0	4.7	60.9
D1	-16.0	3.2	54.7

Mediante la técnica de DSC también se han calculado las entalpías y temperaturas de reblandecimiento (Tabla V.4). Al aumentar el contenido en acetato de vinilo disminuye la entalpía de reblandecimiento lo que indica que la energía necesaria para romper los enlaces existentes en el copolímero es menor. Lo mismo sucede al aumentar el índice de fluidez, siendo esta variación más acusada entre los copolímeros B1 y B2 que entre B2 y B3. Estas variaciones de entalpía concuerdan con las tendencias de los módulos elástico y viscoso obtenidas anteriormente. Respecto a las temperaturas en el pico o picos del proceso de reblandecimiento, en la Tabla V.4 se muestra que el incremento de la cantidad de acetato de vinilo y del índice de fluidez disminuyen los valores de temperatura de reblandecimiento, indicando que este proceso se produce con mayor facilidad.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

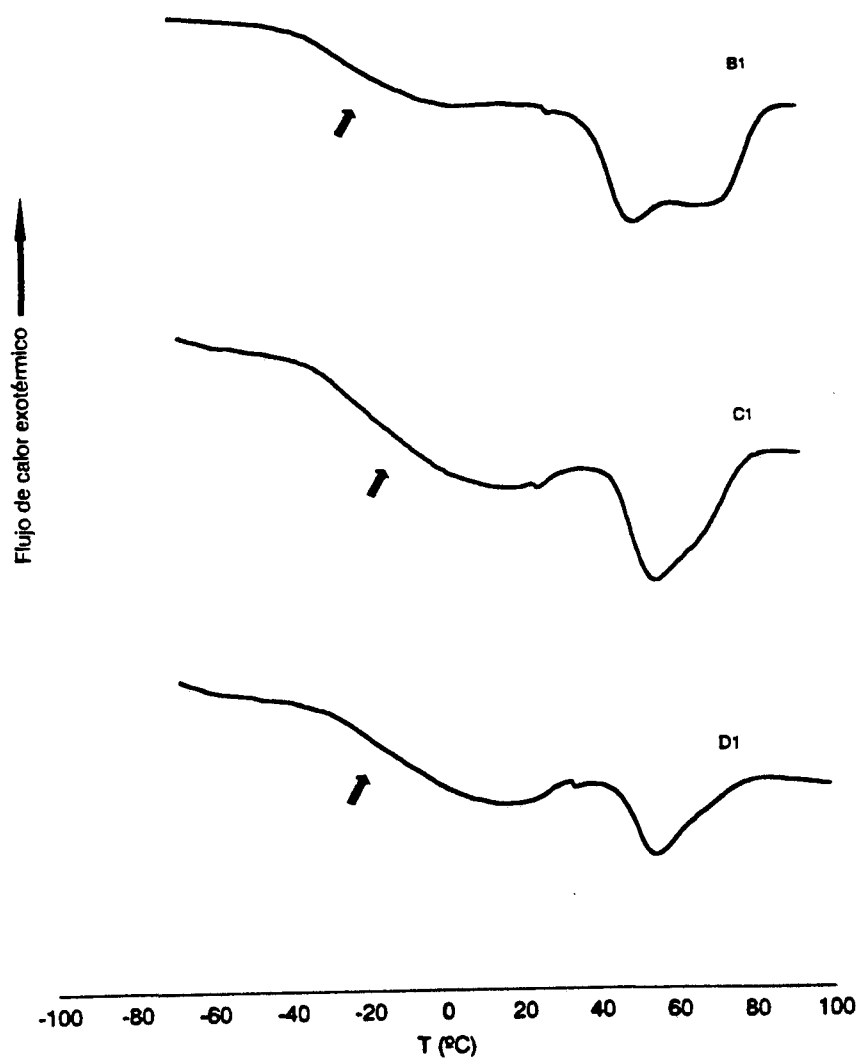


Figura V.7. Curvas DSC de los copolímeros EVA con distinto contenido de acetato de vinilo

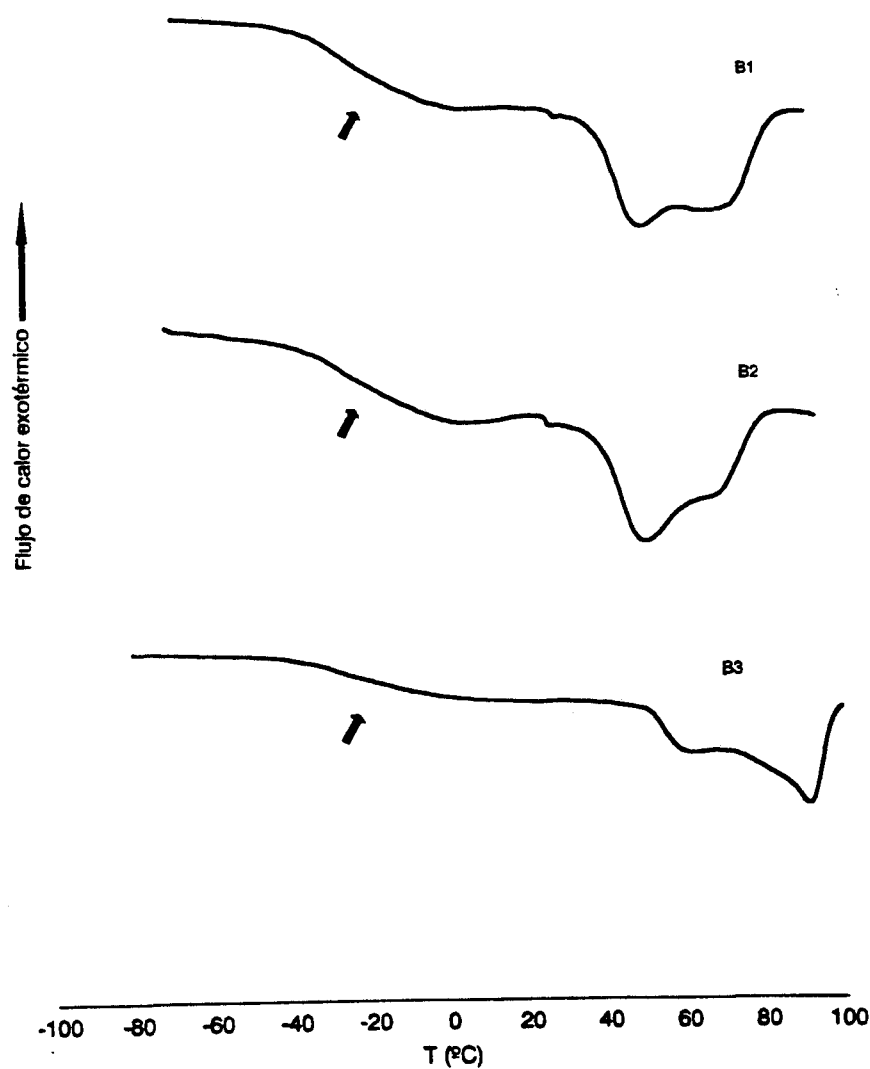


Figura V.8. Curvas DSC de copolímeros EVA con distinto índice de fluidez.

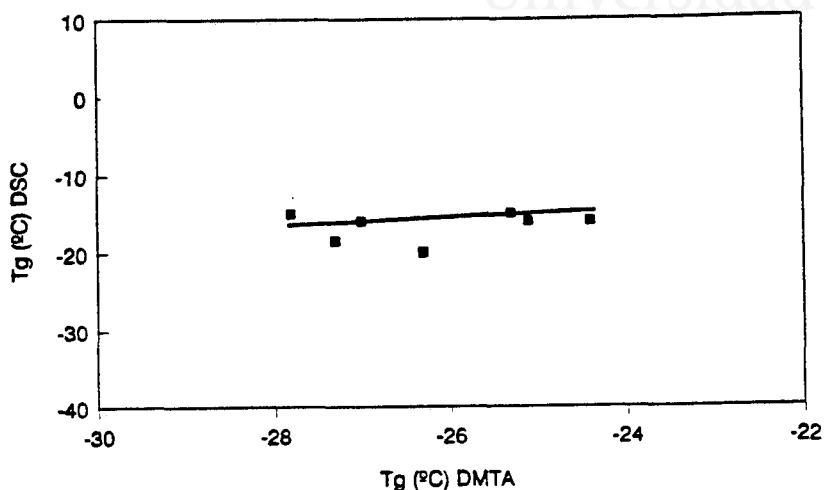


Figura V.9. Comparación de las temperaturas de transición vítrea determinadas mediante DSC y DMTA para los distintos copolímeros EVA.

Las propiedades mecánicas de los copolímeros EVA se han estimado de forma indirecta a través de la dureza °Shore A. En la Figura V.10 se incluyen los valores de dureza ° Shore A de los copolímeros de acetato de vinilo frente al contenido en acetato de vinilo. El aumento del contenido en acetato de vinilo produce la disminución de la dureza. Del mismo modo, al incrementarse el índice de fluidez se produce un descenso de la dureza. Estos resultados confirman un debilitamiento de la estructura al aumentar el valor de estos parámetros.

Las propiedades superficiales de los copolímeros EVA se han estudiado mediante la determinación de los ángulos de contacto con agua a 25°C (Tabla V.5). Los ángulos de contacto iniciales (es decir, recién colocada la gota) son prácticamente idénticos a los de equilibrio (15 minutos después de colocar la gota), indicando que las interacciones entre el líquido de ensayo y los copolímeros se produce instantáneamente. Por otro lado, en la Tabla V.5 se observa que el aumento del contenido en acetato de vinilo prácticamente no varía los ángulos de contacto, lo que indica que la energía superficial de las películas de adhesivo no se ve influenciada por este parámetro. Tampoco se producen variaciones en los ángulos de contacto al aumentar el índice de fluidez del copolímero.

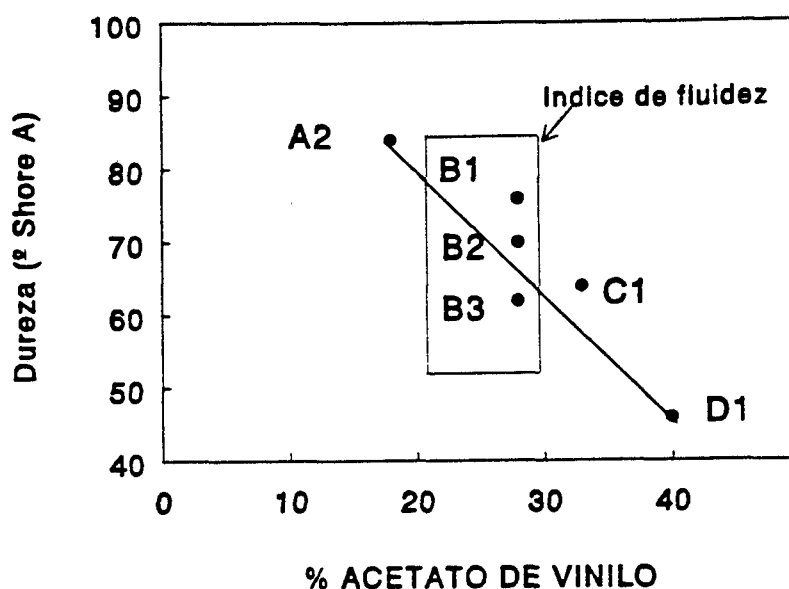


Figura V.10. Variación de la dureza °Shore A de los copolímeros EVA en función del contenido en acetato de vinilo.

Tabla V.5. Angulos de contacto (iniciales y de equilibrio) de los copolímeros EVA determinados con agua a 25°C.

Copolímero EVA	Angulos de contacto (grados)	
	inicial	15 min
B1	84	82
B2	87	86
B3	87	87
B1	84	82
C1	87	86
D1	86	84

En lo que respecta a las propiedades adhesivas de los copolímeros de acetato de vinilo, en la Figura V.11 se muestra la variación de las fuerzas de pelado en T de las uniones caucho SBR / adhesivo EVA frente al contenido en acetato de vinilo. El tipo de fallo de las uniones es de adhesión en algunas uniones realizadas con los EVAs (A) (B1, C1 y D1); en otras produce un fallo que es una mezcla de adhesión y cohesión (A / C) (A3 y B2), y en las uniones con el copolímero B3 se produce un fallo de cohesión del copolímero.

El incremento en la proporción de acetato de vinilo produce un aumento de las fuerzas de pelado produciéndose en todos los casos un fallo de adhesión. Por el contrario, el aumento del índice de fluidez origina un descenso de los valores de fuerzas de pelado, produciéndose una modificación del tipo de fallo de adhesión a cohesión del adhesivo. Esto supone que al incrementar el índice de fluidez del copolímero se produce un fortalecimiento de las interacciones interfaciales, desplazándose el fallo de la unión hacia la zona más débil (el adhesivo). Estas variaciones en fuerza de pelado son comprensibles teniendo en cuenta la mojabilidad y las propiedades reológicas de los copolímeros EVA. Durante el proceso de realización de las uniones adhesivas, el copolímero de acetato de vinilo fundido se extiende sobre las probetas de caucho SBR a temperatura elevada, de modo que la mayor o menor mojabilidad del adhesivo dependerá de su viscosidad y del valor del módulo viscoso a dicha temperatura. Los copolímeros con mayor índice de fluidez son los que presentan los valores más bajos de los módulos G' y G'' (Figura V.4) y por lo tanto, se extenderán mejor sobre la superficie del caucho SBR, favoreciendo la interacción caucho - adhesivo. De esta manera al aumentar el índice de fluidez, el fallo de la unión adhesiva pasa a ser de cohesión del adhesivo, en vez de adhesión. Los copolímeros con diferente contenido en acetato de vinilo presentan valores de módulos G' y G'' similares a temperaturas elevadas (Figuras V.3), lo que explicaría que el tipo de fallo de la unión sea en todos los casos de adhesión. Al aumentar el contenido en acetato de vinilo aumenta la fuerza de pelado, debido al cambio de propiedades estructurales de los copolímeros a temperatura ambiente, las cuales se relacionan con el módulo viscoso.

En las Figura V.12 se muestra que existe una relación entre los valores de E'' (20°C) y las fuerzas de pelado en T de los copolímeros, de manera que un incremento del valor de E'' supone un descenso de las fuerzas de pelado en T.

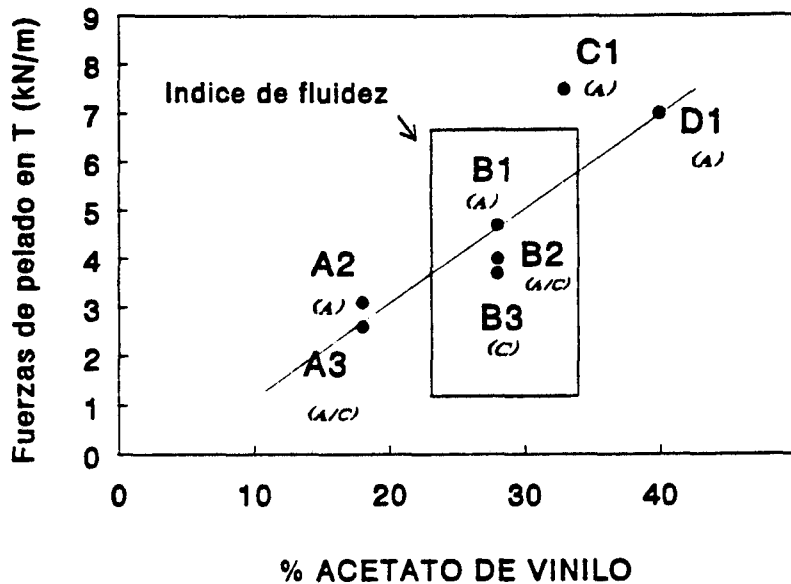


Figura V.11. Variación de las fuerzas de pelado en T de uniones caucho SBR / copolímero EVA frente al contenido de acetato de vinilo.

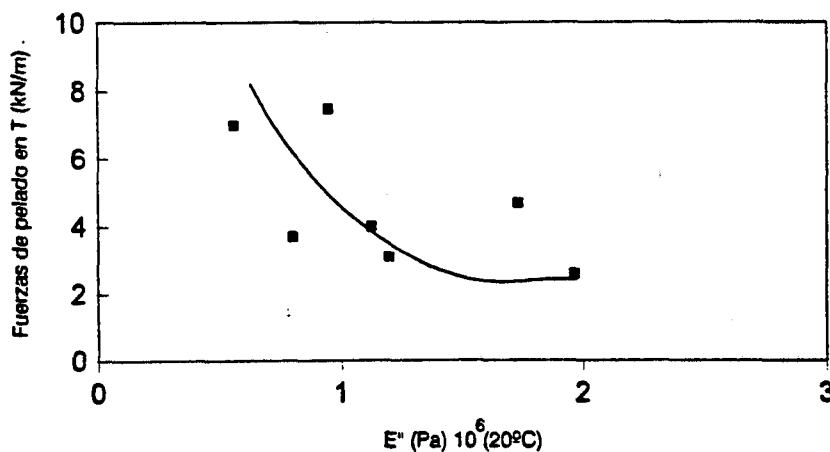


Figura V.12. Relación entre las fuerzas de pelado en T de uniones caucho SBR / adhesivo EVA y el módulo viscoso E'' (20°C) de los copolímeros EVA.

V.3- INFLUENCIA DE LA PROPORCIÓN DE ACETATO DE VINILO EN EL COPOLÍMERO EVA EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES.

En este apartado se estudia la influencia de la proporción de acetato de vinilo de los copolímeros EVA y de la naturaleza de la resina tackificante en las propiedades y compatibilidad de adhesivos termofusibles. La composición de los adhesivos termofusibles preparados consiste en 100 partes de copolímero EVA y 100 partes de resina tackificante. Los copolímeros utilizados son B1, C1 y D1 (descritos en el apartado V.2) en los que el contenido en acetato de vinilo varía entre el 28 y el 40 %. Las resinas tackificantes utilizadas corresponden a los 5 tipos diferentes considerados en el capítulo III: H (colofonia hidrogenada), G (éster de glicerol), P (éster de pentaeritritol), T1 (resina de politerpeno) y O (resina olefínica).

La naturaleza química de la superficie de los adhesivos se ha caracterizado mediante espectrometría IR usando a un dispositivo ATR de las películas de adhesivo. Las bandas características de los adhesivos corresponden a la combinación de las bandas características de cada copolímero EVA y las de cada tackificante empleado. En las Figuras V.13 - V.14 se incluyen, a modo de ejemplo, únicamente los espectros IR de las series de adhesivos que contienen las resinas tackificantes G y T1.

Los adhesivos que contienen la resina G, presentan las bandas características del grupo carbonilo (1025 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1737 cm^{-1}) que se encuentran tanto en el tackificante (se trata de un éster), como en el copolímero. Las bandas situadas a $1171\text{--}1124\text{ cm}^{-1}$ son bandas de tensión del grupo C - O pertenecientes a la resina. Por su parte, los adhesivos que contienen la resina T1 presentan espectros IR más sencillos de interpretar (Figura V.14) ya que esta resina carece de grupos funcionales y por tanto las bandas correspondientes a grupos carbonilo son únicamente debidas al copolímero. En todos los espectros IR, al aumentar la proporción de acetato de vinilo del copolímero se intensifican las bandas correspondientes a los grupos carbonilo de los adhesivos.

Las propiedades viscoelásticas (módulo elástico, módulo viscoso y factor de pérdidas) de los adhesivos se han determinado mediante DMTA, así como mediante un reómetro de esfuerzo controlado.

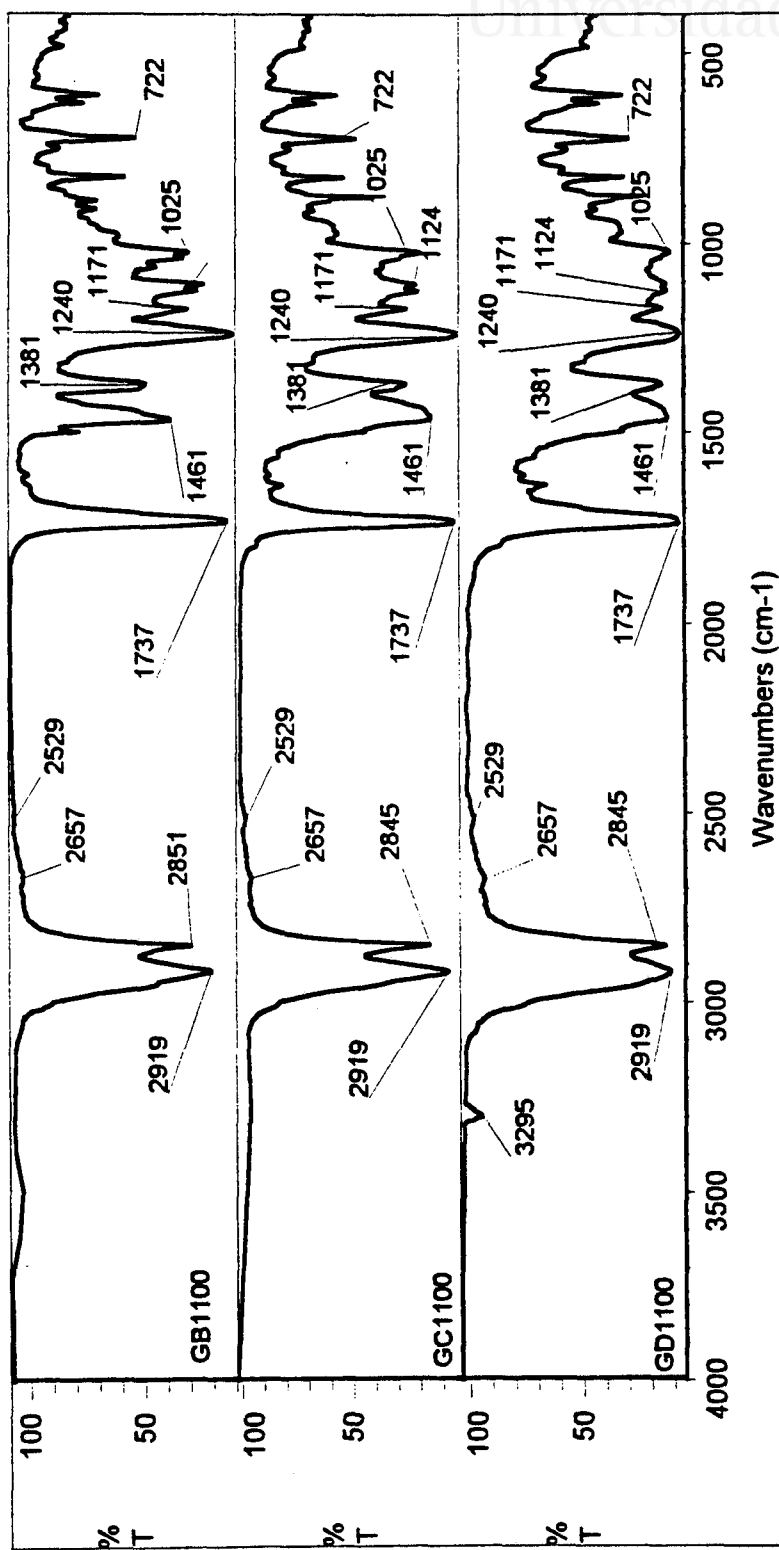


Figura V.13. Espectros IR de los adhesivos que contienen el tackificante EVA con diferente contenido de acetato de vinilo.

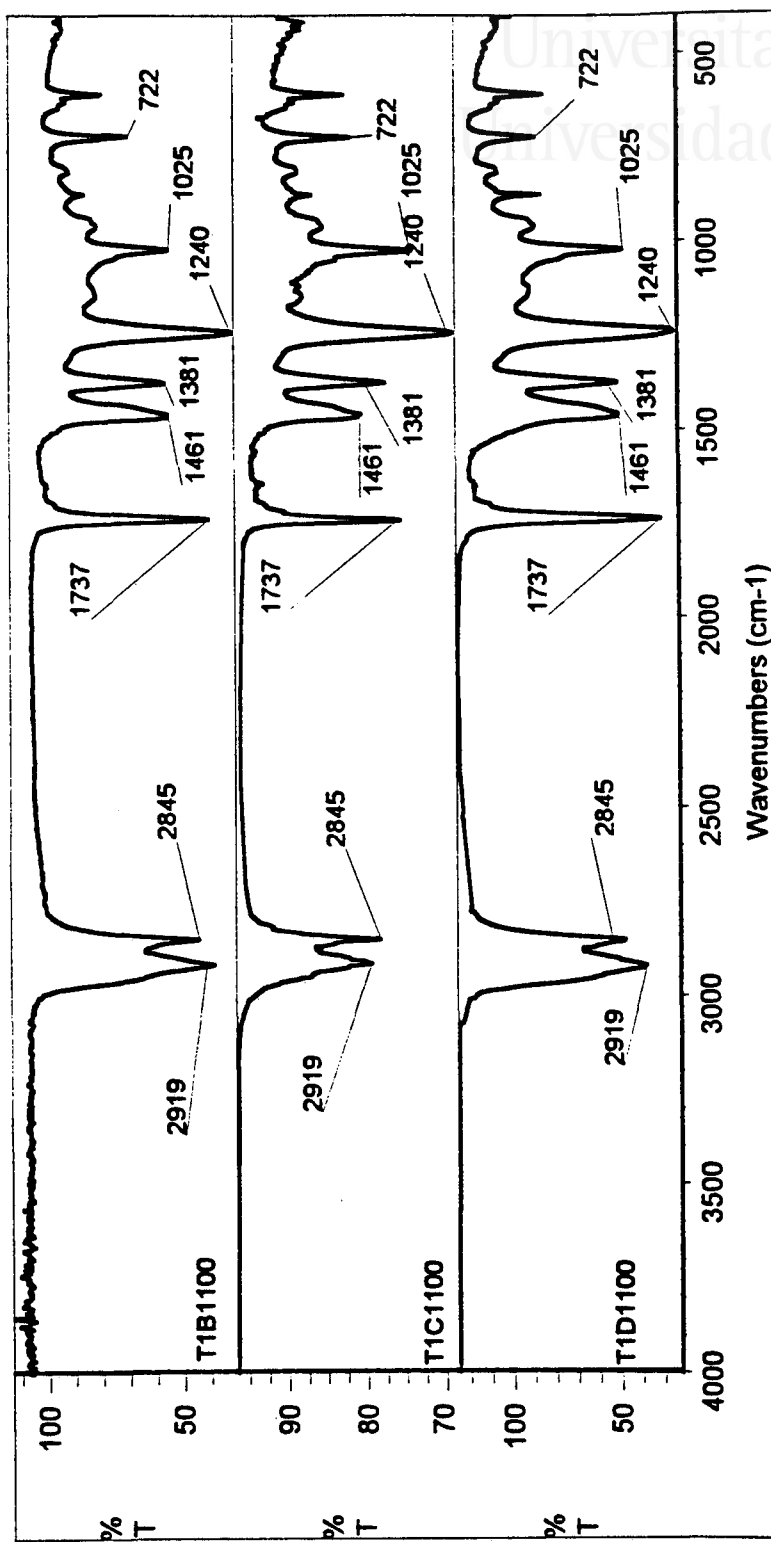


Figura V.14. Espectros IR de los adhesivos que contienen el tackificante T1 y copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo.



En las Figuras V.15 a V.17 se incluyen las variaciones de G' , G'' y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen las resinas G, T1 y O; estas resinas son representativas de los diferentes comportamientos encontrados en todos los adhesivos estudiados.

A temperaturas altas los adhesivos que contienen las resinas tackificantes G, P y H no presentan diferencias entre los módulos G' y G'' , ni de δ al aumentar el contenido en acetato de vinilo de los copolímeros empleados. Estas tendencias de las propiedades viscoelásticas son similares a las de los copolímeros EVA sin tackificantes. Se encuentran dos excepciones (T1D1100 y OB1100), ya que estos adhesivos presentan valores de los módulos más elevados y δ inferiores a los otros dos adhesivos de cada una de las series que contienen la misma resina tackificante.

Los puntos de cruce de las curvas de los módulos G' y G'' (Tabla V.6) de los adhesivos que contienen una misma resina no varían al modificar el contenido en acetato de vinilo, lo que indica que el punto de reblandecimiento del adhesivo termofusible viene determinado por el copolímero más que por el tackificante. Del mismo modo los módulos en el punto de cruce no varían de manera importante (en general entre 2.1 y 4.9 10^4 Pa). El módulo es, sin embargo mayor en OC1100, OD1100 y T1D1100. Los adhesivos T1D1100 y OB1100 son una excepción ya que presentan puntos de reblandecimiento más elevados que el resto (81.5 y 63.4 °C, respectivamente). Estos valores más altos indican un cierto grado de incompatibilidad entre el copolímero D1 y la resina T1 (es decir, al aumentar el contenido de acetato de vinilo), y entre el copolímero B1 y la resina O, que es superior al del resto, ya que el punto de reblandecimiento de los adhesivos se ha desplazado hacia valores más próximos a los puntos de reblandecimiento de las resinas [3].

La compatibilidad de un adhesivo también se puede determinar mediante las propiedades ópticas. Si la película de adhesivo es transparente indica que hay una buena compatibilidad entre los componentes, mientras que si es opaca indica que la mezcla es menos compatible o incompatible. Como se puede observar en la Figura V.18, los adhesivos T1D1100 y OB1100 son más opacos de toda la serie, indicando que existe un mayor grado de incompatibilidad en los mismos.

Comparando los valores de temperatura en el punto de corte de las curvas de G' y G'' de los adhesivos (Tabla V.6) con los correspondientes a la temperatura en el punto de corte de los módulos G' y G'' del copolímero (Tabla V.1), se observa que la adición de tackificante desplaza este punto a temperaturas inferiores, siendo esta variación más

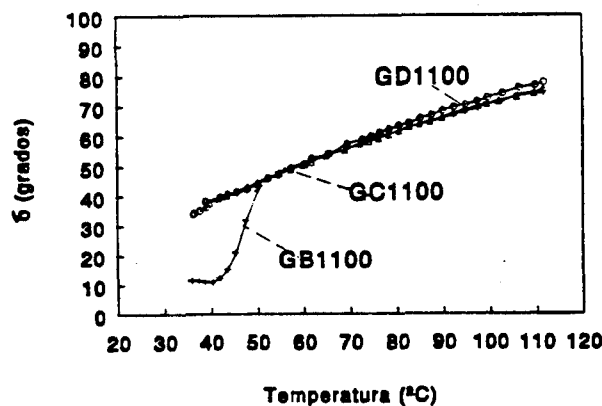
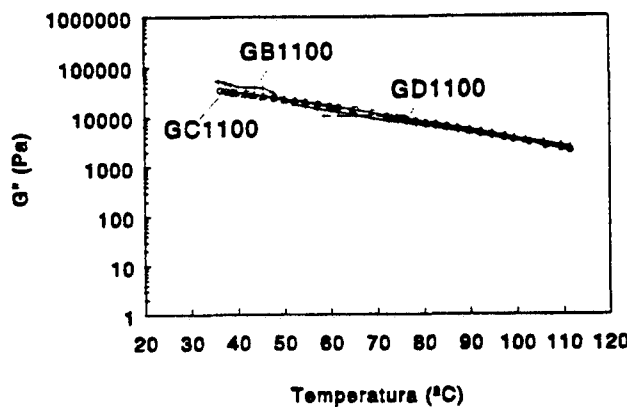
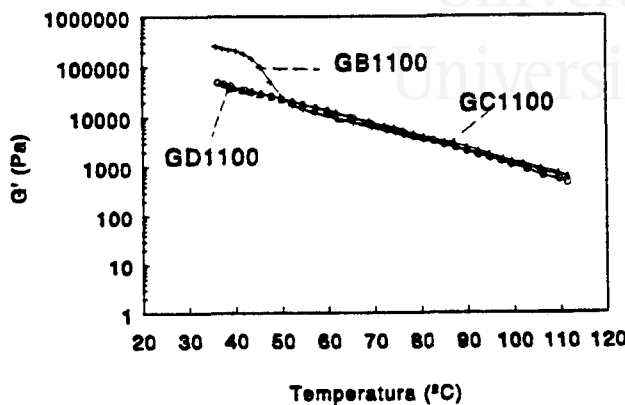


Figura V.15. Variación de los módulos G' y G'' , y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen la resina G y copolímeros EVA con diferente contenido en acetato de vinilo.

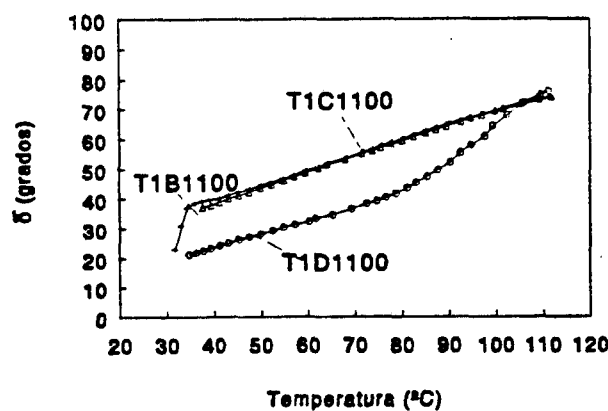
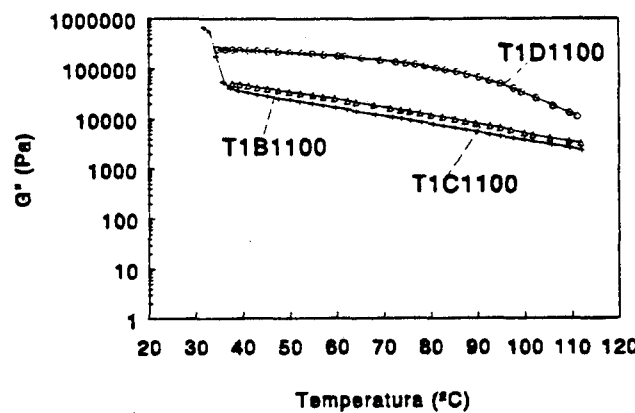
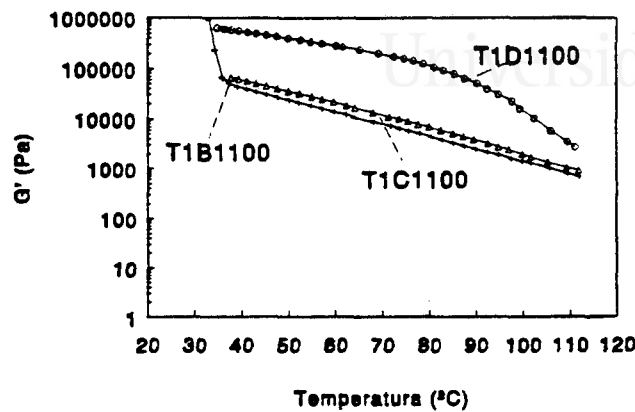


Figura V.16. Variación de los módulos G' y G'' , y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen la resina T1 y copolímeros EVA con diferente contenido en acetato de vinilo.

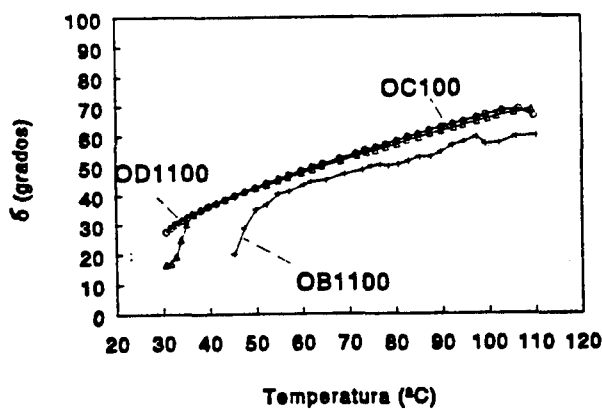
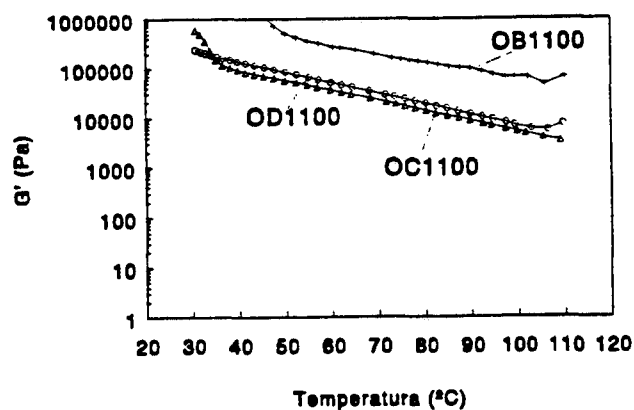
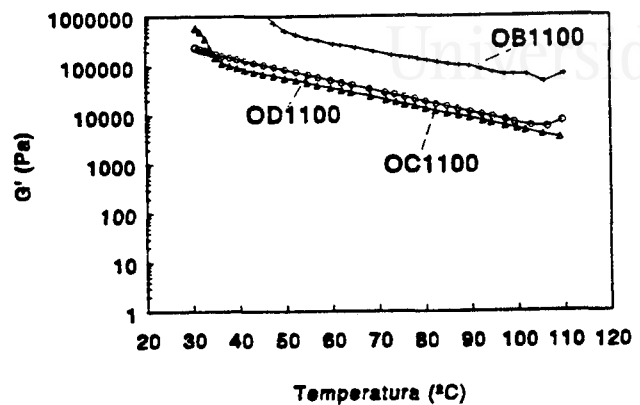


Figura V.17. Variación de los módulos G' y G'' , y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen la resina O y copolímeros EVA con diferente contenido en acetato de vinilo.

o menos marcada según el tackificante empleado. Los adhesivos que contienen la resina H son los que presentan el mayor desplazamiento siendo por tanto esta resina la que proporcione las mezclas más compatibles. Estos adhesivos además muy transparentes y poseen un punto de cruce de las curvas de G' y G'' a temperaturas más bajas.

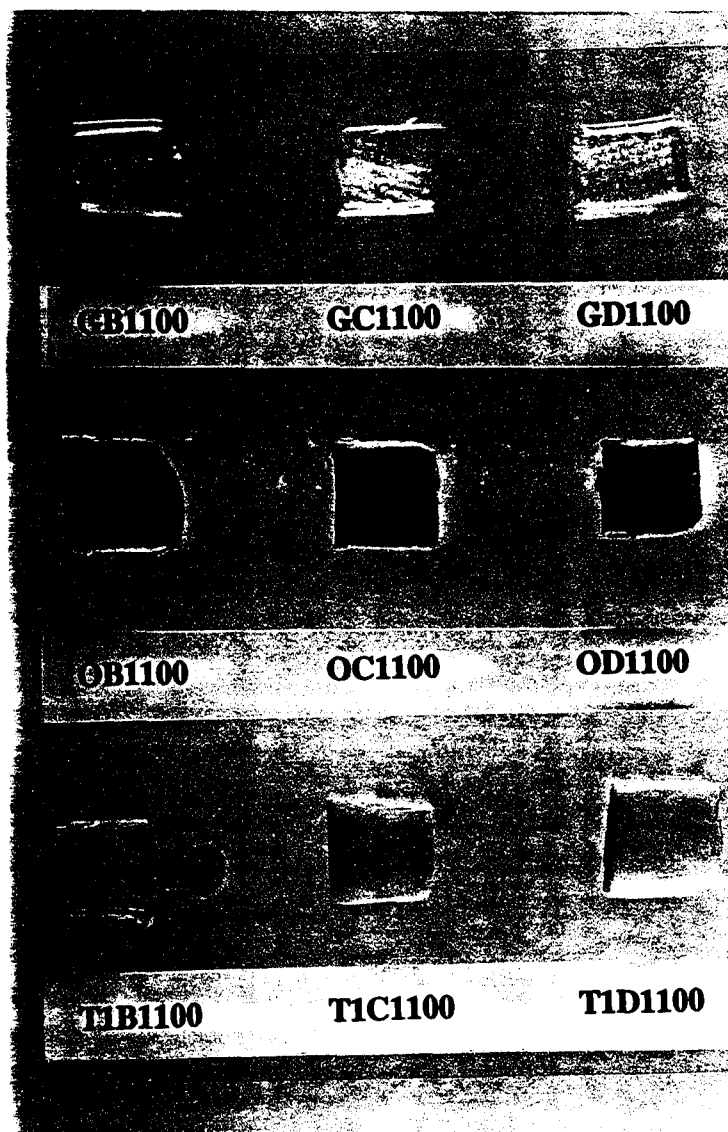


Figura V.18. Fotografías de las películas de los adhesivo B1100, C1100 y D1100.

Tabla V.6. Temperaturas y módulos en el punto de cruce de las curvas de G' y G'' con la temperatura para los adhesivos B1100, C1100 y D1100.

Copolímero EVA	B1100		C1100		D1100		
	Adhesivo	T (°C)	Módulo (Pa)	T (°C)	Módulo (Pa)	T (°C)	Módulo (Pa)
H		45.7	$3.5 \cdot 10^4$	45.4	$2.2 \cdot 10^4$	46.0	$2.3 \cdot 10^4$
G		51.2	$2.1 \cdot 10^4$	50.1	$2.4 \cdot 10^4$	51.2	$2.3 \cdot 10^4$
P		53.5	$2.4 \cdot 10^4$	55.0	$2.3 \cdot 10^4$	56.0	$2.6 \cdot 10^4$
T1		53.0	$2.3 \cdot 10^4$	52.2	$3.3 \cdot 10^4$	81.5	$1.1 \cdot 10^5$
O		63.4	$2.5 \cdot 10^4$	53.6	$4.9 \cdot 10^4$	53.6	$7.2 \cdot 10^4$
EVA		66.6	$2.8 \cdot 10^4$	62.3	$2.5 \cdot 10^4$	58.5	$3.6 \cdot 10^4$

En la Figura V.19 se incluyen las viscosidades de los adhesivos determinadas a 170 y 180 °C. En general, la viscosidad disminuye cuando el contenido de acetato de vinilo en el copolímero es del 40 %. No obstante, no se trata de importantes variaciones. Dependiendo de la resina utilizada se producen pequeñas diferencias en viscosidad.

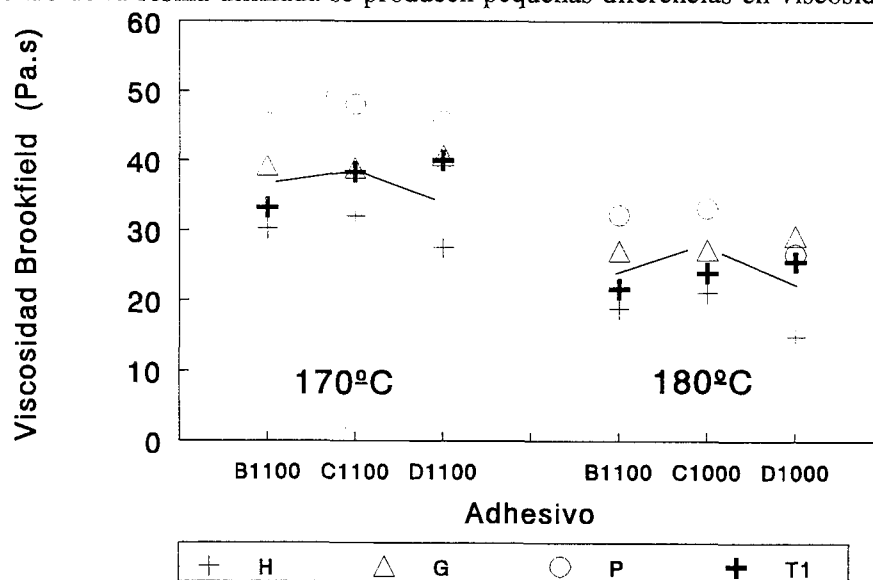


Figura V.19. Viscosidades Brookfield de los adhesivos B1100, C1100 y D1100 determinadas a 170 y 180 °C

En las Figuras V.20 - V.21 se incluyen las variaciones de E' , E'' y $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos B1100, C1100 y D1100 que contienen los tackificantes G y O, respectivamente, las cuales son representativas de los diferentes comportamientos encontrados en todos los adhesivos. En los adhesivos que contienen un mismo tackificante, a medida que aumenta el contenido en acetato de vinilo del copolímero disminuye el módulo E' (Tabla V.7), el máximo de la curva de E'' disminuye en intensidad (Tabla V.8) y la temperatura de transición vítrea prácticamente no varía. El máximo de $\tan \delta$ aumenta en intensidad y se desplaza hacia valores de temperatura más negativos, siendo este comportamiento similar al de los copolímeros sin resina. Por tanto, la disminución del número de los segmentos cristalinos (al aumentar el contenido de acetato de vinilo) origina un debilitamiento de la estructura. Dependiendo de la resina tackificante empleada se produce un mayor o menor desplazamiento de las curvas hacia valores más positivos [7 - 9].

A partir de las curvas de DMTA se han determinado las temperaturas de transición vítrea en el máximo de E'' y en el punto de inflexión de E' . Los valores obtenidos se incluyen en las Tablas V.7 y V.8.

Tabla V.7. Valores de la temperatura y el módulo en el punto de inflexión de las curvas de E' con la temperatura para los adhesivos B1100, C1100 y D1100.

Copolímero EVA	B1100		C1100		D1100	
	Tg (°C)	E' (Pa)	Tg (°C)	E' (Pa)	Tg (°C)	E' (Pa)
H	3.2	5.0 10 ⁷	0.0	2.0 10 ⁷	-4.3	1.0 10 ⁷
G	8.4	1.3 10 ⁸	10.0	3.0 10 ⁷	4.8	2.0 10 ⁷
P	4.3	4.8 10 ⁸	-	-	10.8	2.0 10 ⁷
T1	-8.5	9.8 10 ⁸	-13.5	5.0 10 ⁸	-13.0	4.4 10 ⁸
O	-10.0	5.0 10 ⁷	-7.0	2.5 10 ⁸	-11.3	2.1 10 ⁸
EVA	-26.5	6.3 10 ⁸	-24.3	2.5 10 ⁸	-24.7	1.6 10 ⁸

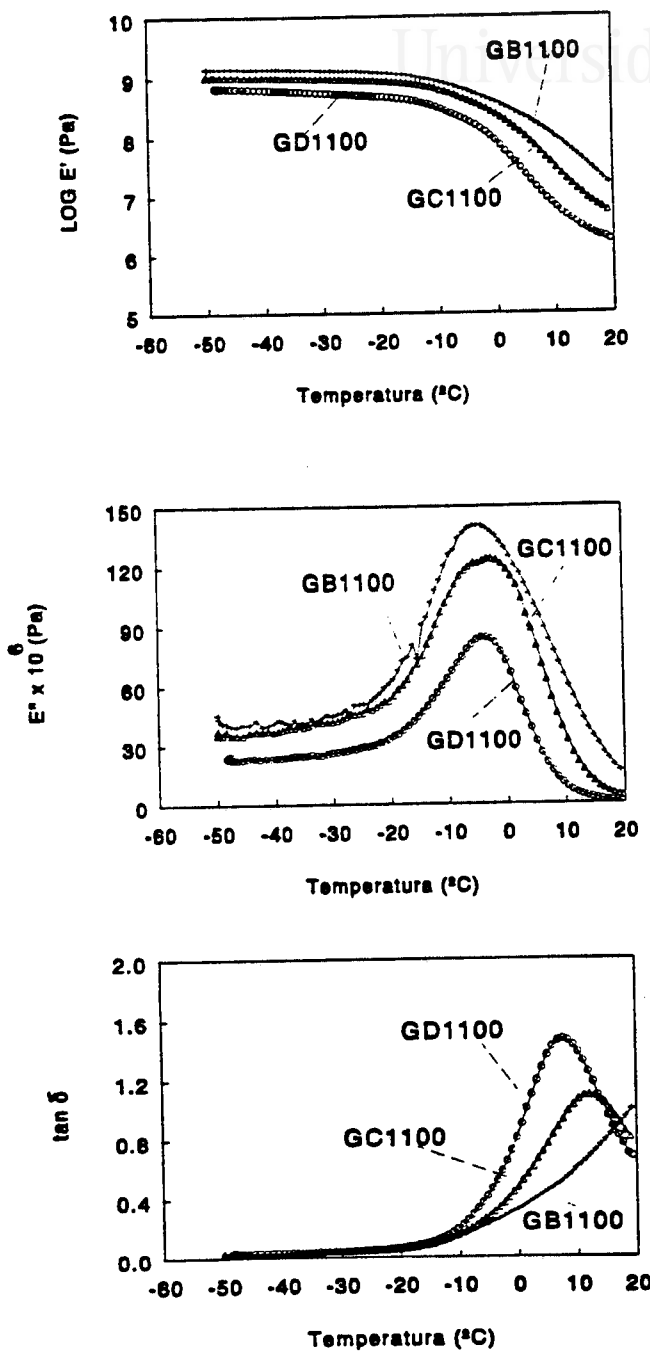


Figura V.20. Variación de los módulos E' y E'' , y $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante G y copolímeros EVA con diferente contenido en acetato de vinilo.

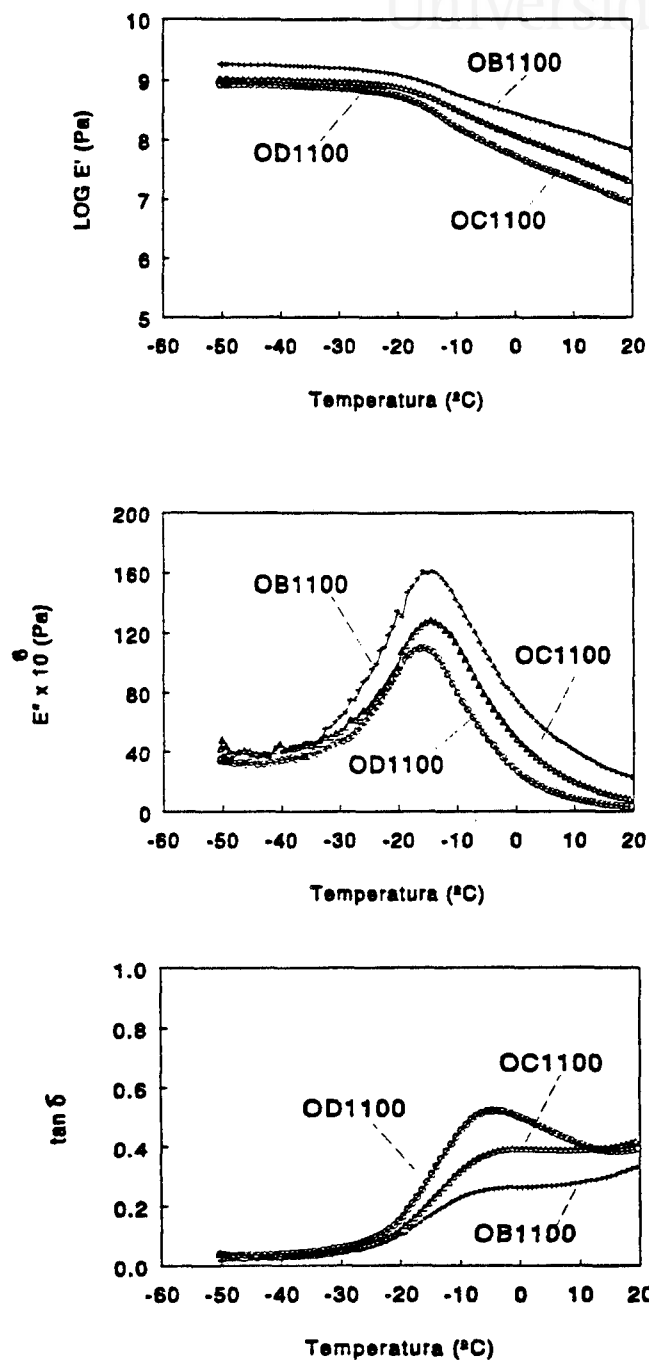


Figura V.21. Variación de los módulos E' y E'' , y $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante O y copolímeros EVA con diferente contenido en acetato de vinilo.

Tabla V.8. Valores de la temperatura y el módulo en el máximo de las curvas de E'' con la temperatura para los adhesivos B1100, C1100 y D1100.

Copolímero EVA	B1100		C1100		D1100	
	Tg (°C)	E''(Pa)	Tg (°C)	E''(Pa)	Tg (°C)	E''(Pa)
H	-7.8	1.3 10 ⁸	-7.8	7.0 10 ⁷	-9.5	3.0 10 ⁷
G	-4.2	1.4 10 ⁸	-3.3	1.2 10 ⁸	-3.5	8.0 10 ⁷
P	-2.6	1.5 10 ⁸	3.0	8.0 10 ⁷	1.0	9.0 10 ⁷
T1	-11.8	1.8 10 ⁸	-17.1	1.2 10 ⁸	-17.1	1.7 10 ⁸
O	-14.2	1.6 10 ⁸	-14.5	1.3 10 ⁸	-15.6	1.1 10 ⁸
EVA	-27.0	6.3 10 ⁸	-25.3	2.2 10 ⁸	-24.4	1.6 10 ⁸

En líneas generales, las resinas G y P (ésteres) son las que dan las mezclas más compatibles, la resina H (hidrogenada) presenta un comportamiento intermedio, mientras que T1 y O (politerpeno y olefínica) dan las mezclas más incompatibles. Además hay que tener en cuenta que dependiendo del contenido en acetato de vinilo del copolímero varía la compatibilidad. De esta manera los adhesivos que contienen las resinas tackificantes G y P son más compatibles con el copolímero cuanto mayor es el contenido en acetato de vinilo ya que al aumentar el número de grupos ésteres la estructura del copolímero se asemeja más a la del tackificantes. Por el contrario las resinas tackificantes T1 y O son más compatibles con el copolímero con bajo contenido en acetato de vinilo, debido a que la estructura de estos tackificantes carece de grupos polares [10].

También se han determinado las temperaturas y los máximos en las curvas de $\tan \delta$ (Tabla V.9). Al aumentar el contenido en acetato de vinilo el máximo de $\tan \delta$ se desplaza hacia valores de temperatura más negativos aumentando su intensidad, lo que indica que el comportamiento viscoso predomina sobre el elástico a temperaturas más bajas [11]. Esto corrobora los resultados obtenidos mediante el reómetro de esfuerzo.

Tabla V.9. Valores de la temperatura y el máximo de las curvas de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos B1100, C1100 y D1100.

Copolímero EVA	B1100		C1100		D1100	
Adhesivo	Tg (°C)	tan δ	Tg (°C)	tan δ	Tg (°C)	tan δ
H	7.4	0.99	3.3	1.37	-0.94	1.71
G	>20.0	-	12.2	1.10	7.7	1.47
P	>20.0	-	>20.0	>1.20	14.0	1.4
T1	-5.5	0.18	-11.5	0.21	-9.4	0.37
O	-5.3	0.26	-3.8	0.39	-3.9	0.53
EVA	-17.8	0.35	-16.9	0.45	-17.8	0.45

Las temperaturas de transición vítrea determinadas a partir de las curvas de DSC se incluyen en la Tabla V.10. Dependiendo de la resina tackificante empleada varía la compatibilidad de los adhesivos, siendo las resinas tackificante G y P las que dan las mezclas más compatibles, H presenta un compatibilidad intermedia y T1 y O dan las mezclas más incompatibles. En las Figuras V.22 y V.23 se presentan las curvas de DSC de los adhesivos B1100, C1100 y D1100 preparados con las resinas tackificante P y T1, las cuales se han tomado como ejemplos característicos de mezclas compatibles e incompatibles. En la Figura V.22 las curvas de DSC muestran una única Tg que se desplaza a mayores valores al aumentar el contenido de acetato de vinilo en el copolímero EVA. Sin embargo, las curvas de las Figura V.23 muestran la existencia de dos valores de Tg que se corresponden a los dominios de copolímero EVA y de tackificante (sistema incompatible).

Mediante DSC no se encuentran diferencias marcadas entre las T_g de los adhesivos al aumentar el contenido en acetato de vinilo de los copolímeros. Tan sólo los adhesivos que contienen las resinas T1 y O presentan dos Tg en las curvas de DSC, y mientras que la primera Tg no se desplaza la segunda transición se desplaza hacia valores algo más positivos, indicando que la incompatibilidad del sistema aumenta al aumentar el contenido en acetato de vinilo, ya que se aproxima hacia el valor de Tg del tackificante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

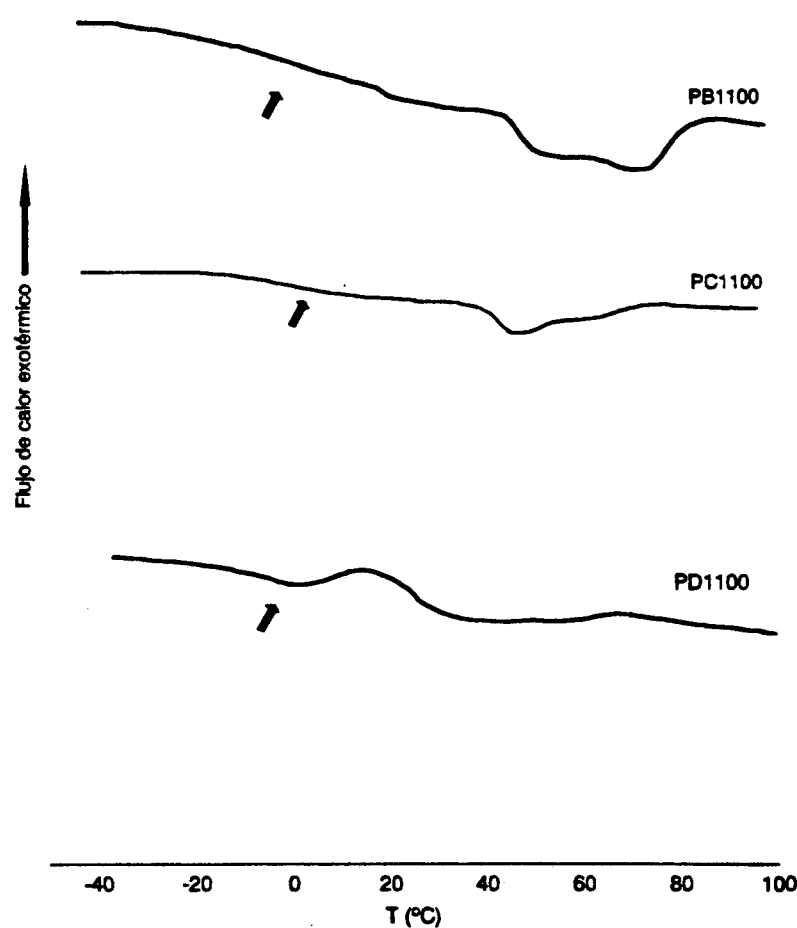


Figura V.22. Curvas DSC de adhesivos que contienen el tackificante P y copolímeros EVA con distinto contenido en acetato de vinilo.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

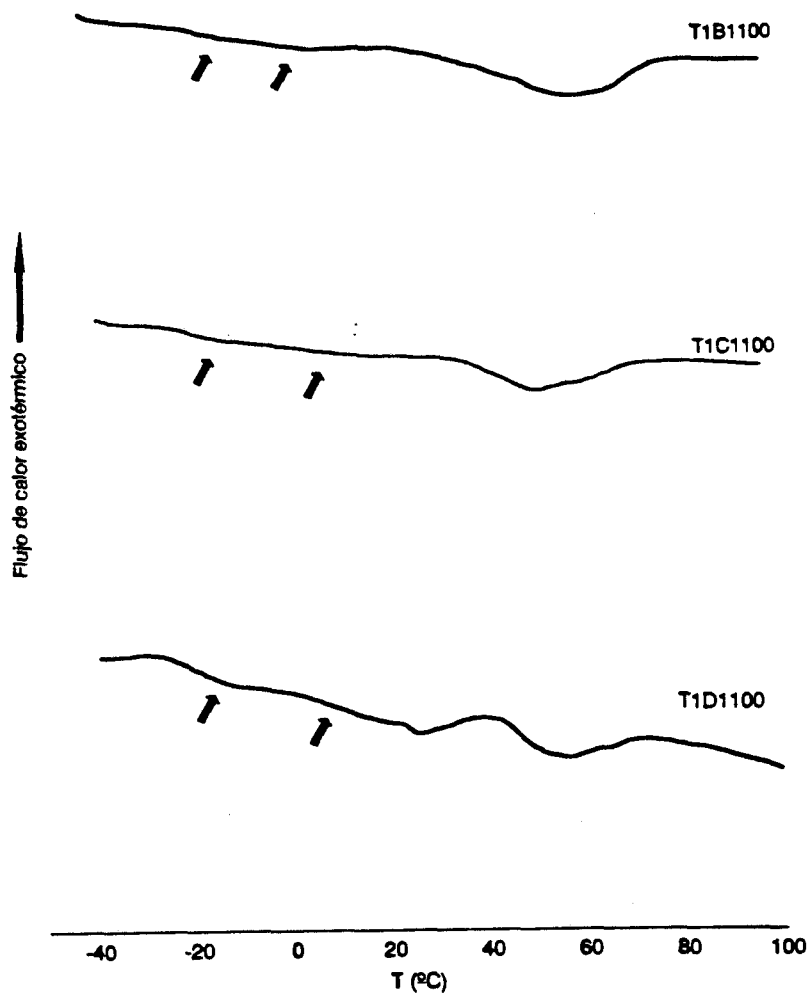


Figura V.23. Curvas DSC de adhesivos que contienen el tackificante T1 y copolímeros EVA con distinto contenido en acetato de vinilo

Tabla V.10. Temperaturas de transición vítrea (T_g) determinadas a partir de las curvas de DSC de los adhesivos B1100, C1100 y D1100.

Copolímero EVA	B1100	C1100	D1100
Adhesivo	T _g (°C)	T _g (°C)	T _g (°C)
H	-8.0	-9.0	-10.0
G	-1.6	-4.6	-2.5
P	-1.0	5.6	-2.0
T1	-18.0, 3.3	-19.4, 6.0	-20.0, 9.4
O	-19.4, -5.4	-20.0, -2.0	-18.5, 11.3
EVA	-16.0	-15.0	-16.0

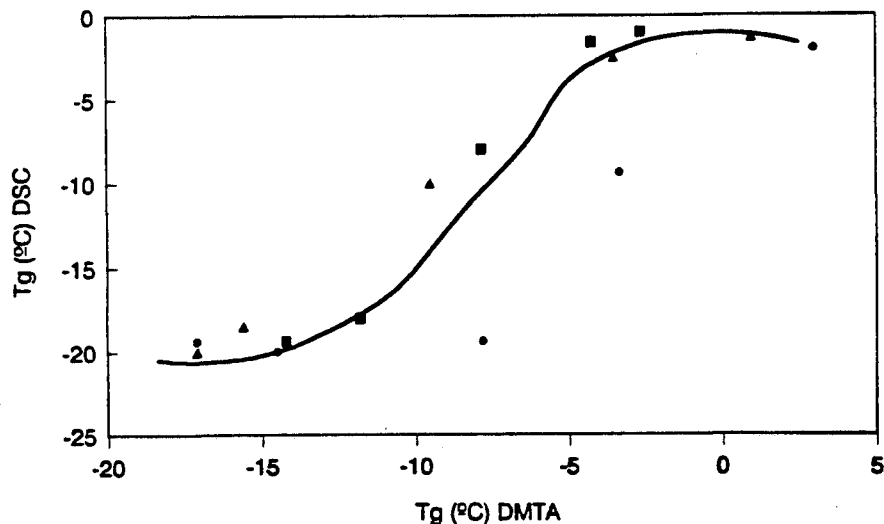


Figura V.24. Representación de las temperaturas de transición vítrea obtenidas mediante las técnicas de DSC y DMTA para los adhesivos B1100, C1100 y D1100.

En la Figura V.24 se comparan los valores de las T_g obtenidas mediante las técnicas de DSC y DMTA para todos los adhesivos. Como se puede apreciar, las

tendencias no son las mismas porque la forma de determinar la transición vítrea difiere de un técnica a otra. En los adhesivos que presentan adecuada compatibilidad los valores de Tg obtenidos mediante ambas técnicas son concordantes y relativamente altos (superior a -5 °C), mientras que los que son incompatibles, las Tg son bajas (alrededor de -20 °C). Entre ambos se encuentran los adhesivos con valores de Tg intermedias.

Tabla V.11. Entalpías de fusión (ΔH_m) y temperaturas de fusión (T_m) determinadas a partir de las curvas de DSC de los adhesivos B1100, C1100 y D1100.

Copolímero EVA	B1100		C1100		D1100	
	ΔH_m (cal/g)	T_m (°C)	ΔH_m (cal/g)	T_m (°C)	ΔH_m (cal/g)	T_m (°C)
H	1.14	62.0, 72.0	5.22	50.0	0.36	47.0
G	3.54	49.0, 75.0	3.66	52.0, 67.0	1.14	52.0
P	2.82	54.0, 73.0	2.70	53.0, 70.0	2.52	49.0
T1	4.74	68.5	1.68	53.0, 60.0	1.08	56.0
O	5.22	51.0, 68.0	1.80	51.0, 58.0	0.36	52.0
EVA	10.14	62.5, 93.0	4.74	60.9,	3.18	54.7

A partir de las curvas de DSC también se han determinado las entalpías de fusión ΔH_m y las temperaturas de fusión T_m (Tabla V.11). En líneas generales al aumentar el contenido en acetato de vinilo disminuye las entalpía de fusión, tanto en los adhesivos como en los copolímeros sólo. Esta tendencia indica que la estructura del adhesivo requiere menor cantidad de energía para fluir, lo que concuerda con los resultados obtenidos al considerar las propiedades viscoelásticas (se producía una caída del módulo

E' al aumentar el contenido en acetato de vinilo). En lo que respecta a las temperaturas de fusión en algunos adhesivos se presentan dos valores (que se encuentran en los copolímeros EVA sin tackificante), los cuales también disminuyen al aumentar el contenido de acetato de vinilo; adicionalmente, el aumento en el contenido de acetato de vinilo produce que los dos mínimos de las curvas de DSC desaparezcan para convertirse en uno sólo.

En la Figura V.25 se representan los valores de dureza (en °Shore A) de los adhesivos frente al contenido en acetato de vinilo de los copolímeros EVA. A medida que aumenta la proporción de acetato de vinilo, en general, la dureza de las películas adhesivas disminuye, aunque de manera menos marcada entre el 33 y 40 % de acetato de vinilo. Esta tendencia está en concordancia con los datos obtenidos anteriormente. Ya que el incremento de la cantidad de acetato de vinilo produce una caída de los módulos y por tanto una estructura más débil, que fluirá a un temperatura más baja, se puede esperar que posea una menor dureza. Así, la dureza se puede relacionar con la temperatura en el punto de cruce de las curvas de G' y G'' (Figura V.26). A medida que el punto de cruce se desplaza a temperaturas mayores, la dureza aumenta.

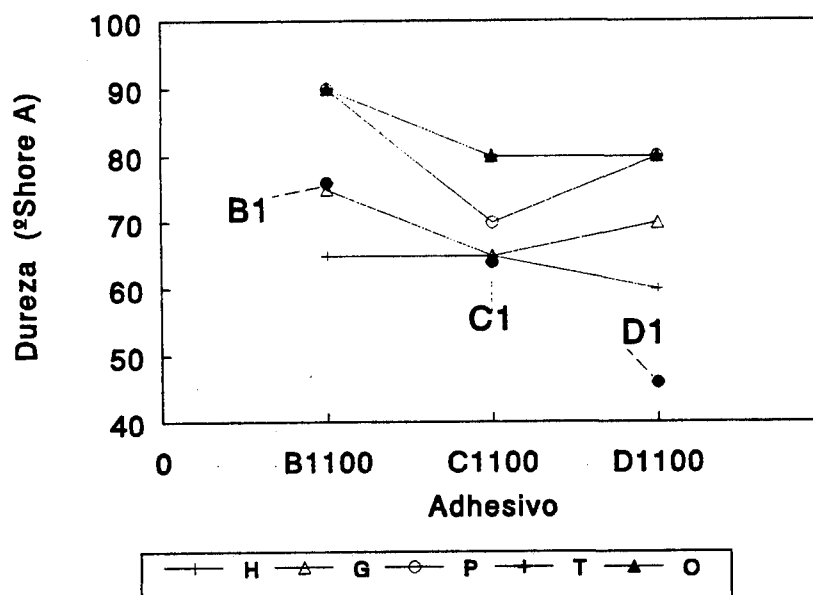


Figura V.25. Variación de la dureza °Shore A de las películas de adhesivos B1100, C1100 y D1100.

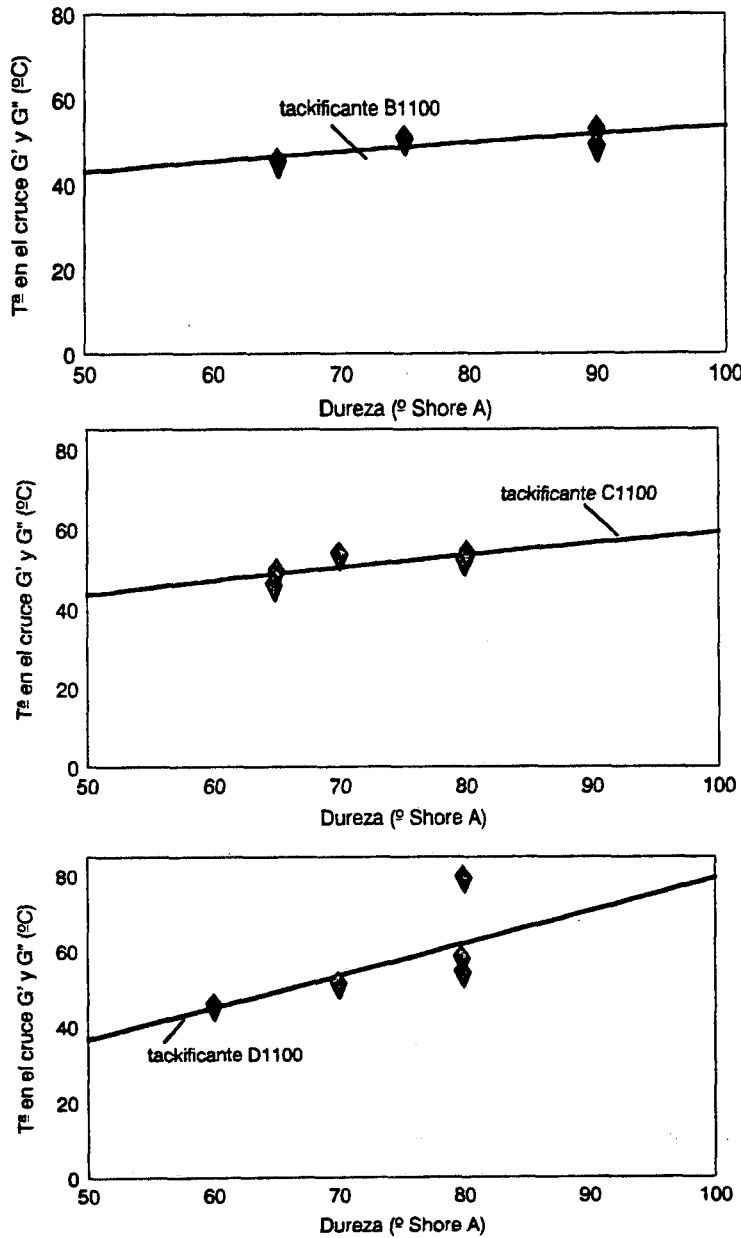


Figura V.26. Relación entre la dureza °Shore A y la temperatura en el punto de cruce de las curvas G' y G'' de las películas de adhesivos B1100, C1100 y D1100.

Los ángulos de contacto de las películas de adhesivo determinados con agua a 25°C (Figura V.27) no presentan variaciones importantes al modificar el contenido en acetato de vinilo de los copolímeros, aunque presentan una ligera tendencia a aumentar. Los valores de ángulos de contacto son altos y corresponden a adhesivos con reducida energía superficial.

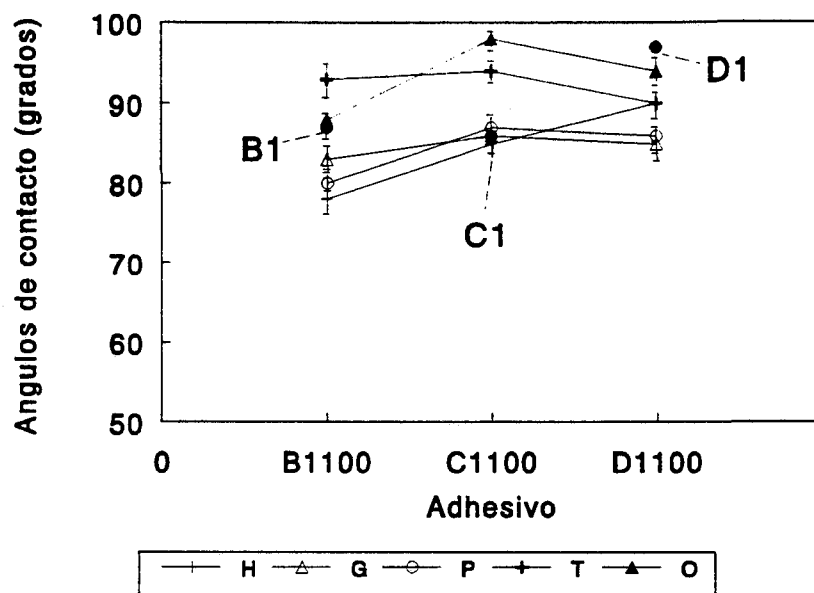


Figura V.27. Ángulos de contacto de las películas de adhesivos B1100, C1100 y D1100 (agua, 25°C).

Las determinaciones del *tack* de las películas de adhesivo se realizaron mediante dos métodos: "Finger test" y ensayo de pelado [12 - 15]. En la Figura V.28 se muestran los resultados obtenidos en los adhesivos usando el ensayo de pelado. Existe una tendencia generalizada entre los valores de *tack* obtenidos independientemente de la resina tackificante utilizada. Al aumentar la proporción de acetato de vinilo el *tack* del adhesivo se incrementa, encontrándose diferencias entre los valores de *tack* dependiendo de la resina tackificante empleada. El orden de *tack* varía de mayor a menor de acuerdo con la siguiente secuencia:

$$H > G > P > T1 > O$$

Las diferencias obtenidas, considerando el distinto porcentaje de acetato de vinilo, son comparativamente menores entre los adhesivos que contienen las resinas T1 y O (las más incompatibles con el copolímero EVA).

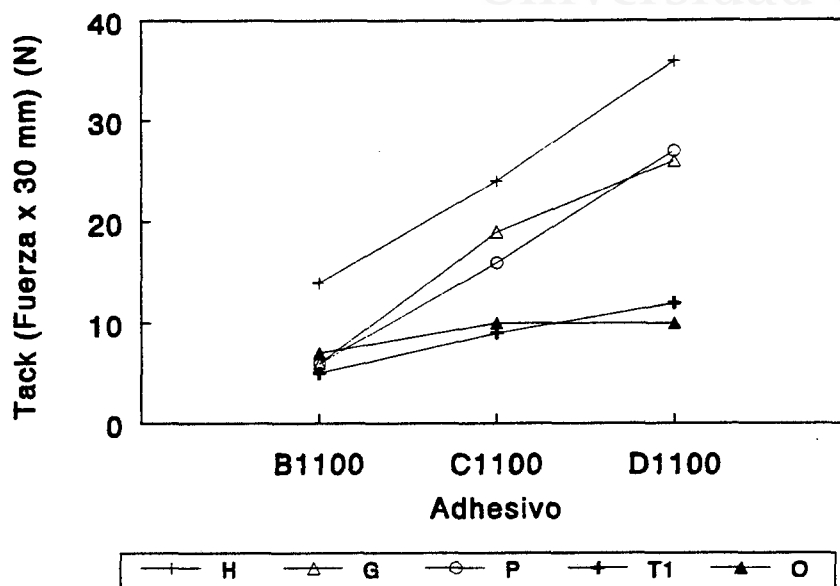


Figura V.28. Variación del *tack* (determinado mediante un ensayo de pelado) de los adhesivos B1100, C1100 y D1100.

Al igual que en capítulos anteriores, se han determinado los valores de E' (20°C) a partir de las curvas de DMTA obteniéndose una relación entre el *tack* y el módulo elástico de los adhesivos (Figura V.29). Cuanto menor es el módulo elástico mayor es el *tack*. Esta relación se cumple tanto al variar el contenido en acetato de vinilo como al variar el tipo de tackificante. Los valores de E' (20°C) de los adhesivos que contienen un mismo copolímero EVA y diferente resina tackificante varían en el orden:

$$H < G < P < T1 < O$$

Este orden coincide con el establecido para los valores de *tack* obtenidos mediante un ensayo de pelado en T.

Los valores de *tack* de los adhesivos obtenidos mediante el método "Finger test" guardan la misma tendencia que los obtenidos mediante el ensayo de pelado. En la Figura V.30 se presentan, comparados, los valores de *tack* obtenidos por ambas técnicas.

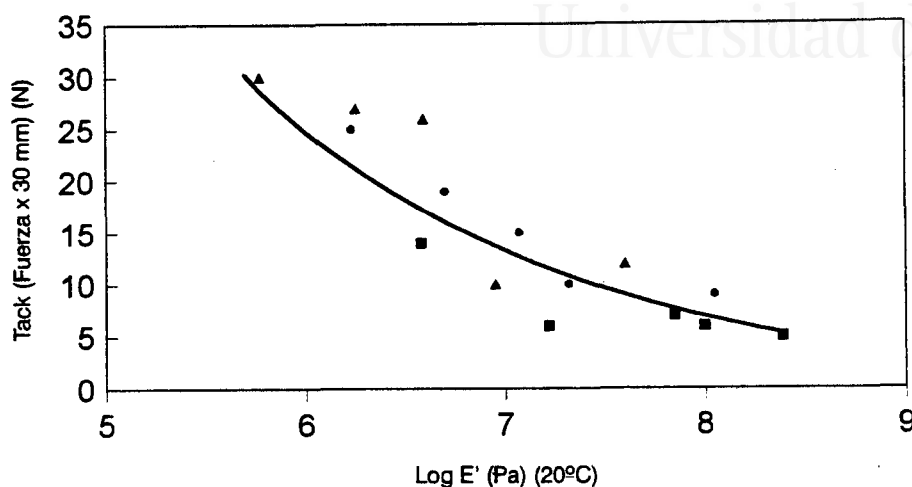


Figura V.29. Comparación del *tack* con los valores de $\log E'$ (20°C) de los adhesivos B1100, C1100 y D1100.

En la Figura V.31 se presentan las fuerzas de pelado en T unión de caucho SBR / adhesivos EVA con distinto contenido de acetato de vinilo. A medida que aumenta el contenido en acetato de vinilo las fuerzas de pelado en T disminuyen. A diferencia de los ensayos de pelado en las uniones realizadas con los copolímeros (sin tackificante), donde el tipo de fallo de la unión era de adhesión, en todas las uniones que contienen adhesivo con resina el tipo de fallo es de cohesión del adhesivo. Esta diferencia en el tipo de fallo de la unión es debida a que la adición de tackificante disminuye el valor del módulo elástico G' a temperaturas altas (Figura V.32), permitiendo un mejor mojado de la superficie por el adhesivo y favoreciendo la interacción entre el adhesivo y el sustrato. De esta manera, con las pruebas de pelado se determina la cohesión del adhesivo. A medida que aumenta el contenido en acetato de vinilo disminuye el número de segmentos cristalinos, lo que se traduce en un debilitamiento de la estructura. Por lo tanto, la fuerza necesaria para romper la estructura adhesiva será menor, y por consiguiente la fuerza de pelado disminuye [16].

Considerando los adhesivos preparados con un mismo copolímero se encuentran diferencias entre las fuerzas de pelado dependiendo de la resina tackificante. A partir de las curvas de DMTA de los adhesivos se han determinado los valores del módulo viscoso E'' (20°C), ya que algunos autores [10, 11] relacionan el módulo viscoso con las características estructurales y de cohesión de los adhesivos. Los valores más bajos del

módulo viscoso corresponden a los adhesivos que contienen el copolímero de mayor contenido en acetato de vinilo (D1), seguidos por los valores de los adhesivos preparados con C1 y B1. Al mismo tiempo, dependiendo de la resina tackificante empleada se obtienen diferentes valores de E" (20°C) para cada serie de adhesivos. El orden encontrado, de menor a mayor, es:

$$H < G < O < P < T1$$

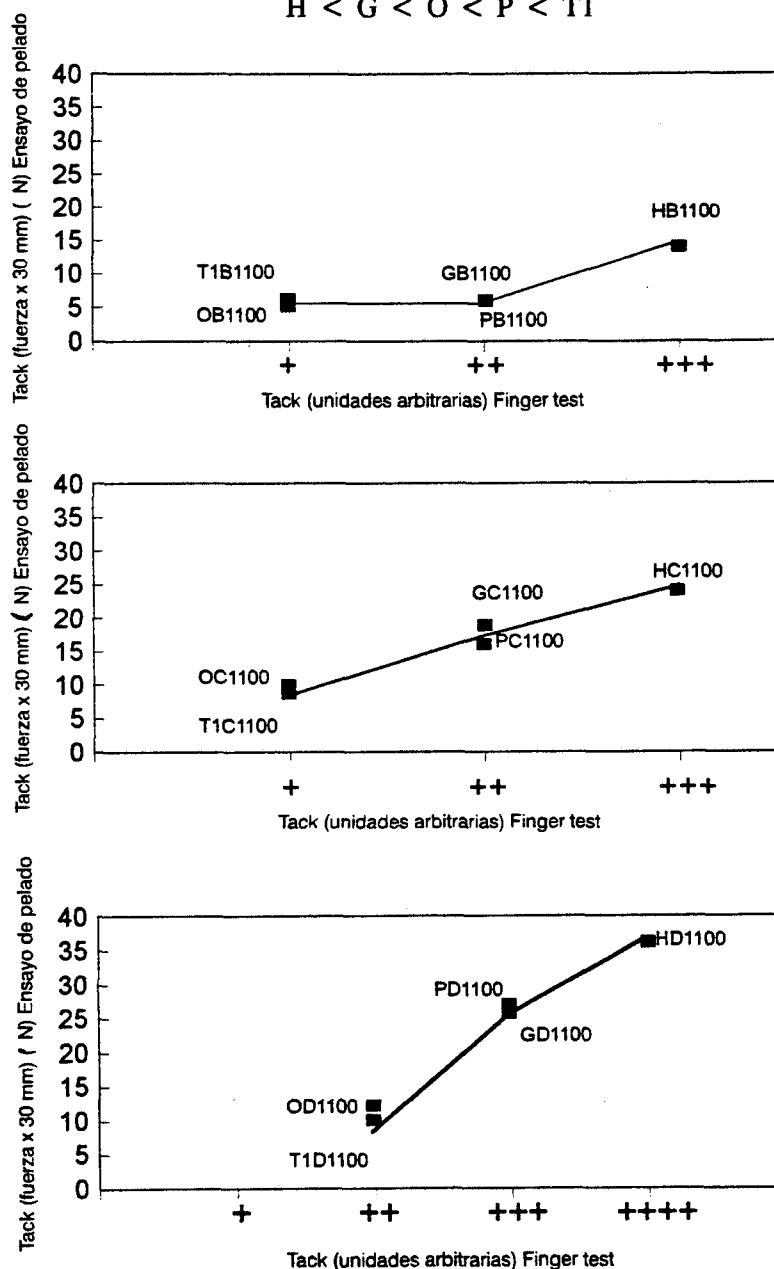


Figura V.30. Valores de tack de los adhesivos B1100, C1100 y D1100 obtenidos mediante el método "finger test" y mediante ensayo de pelado.

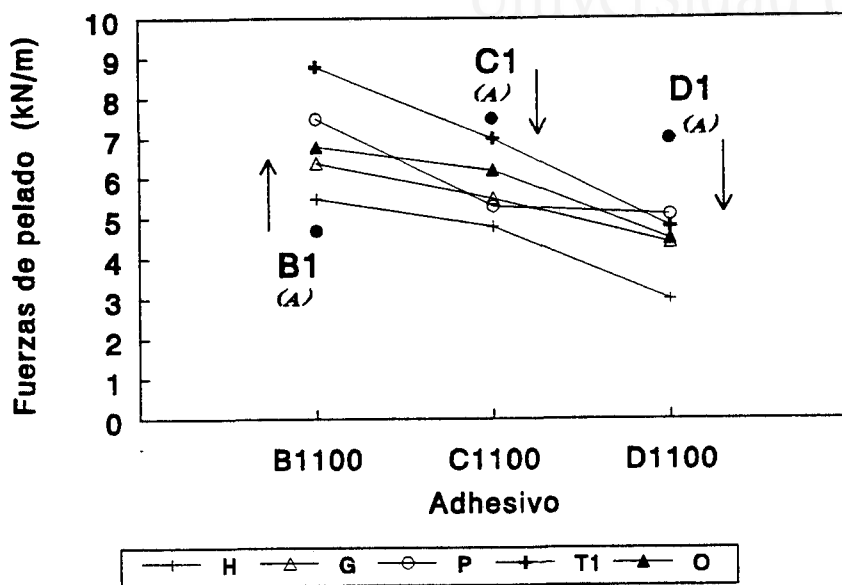


Figura V.31. Variación de las fuerzas de pelado en T (uniones adhesivas de caucho SBR / adhesivos de EVA). Valores para los adhesivos B1100, C1100 y D1100.

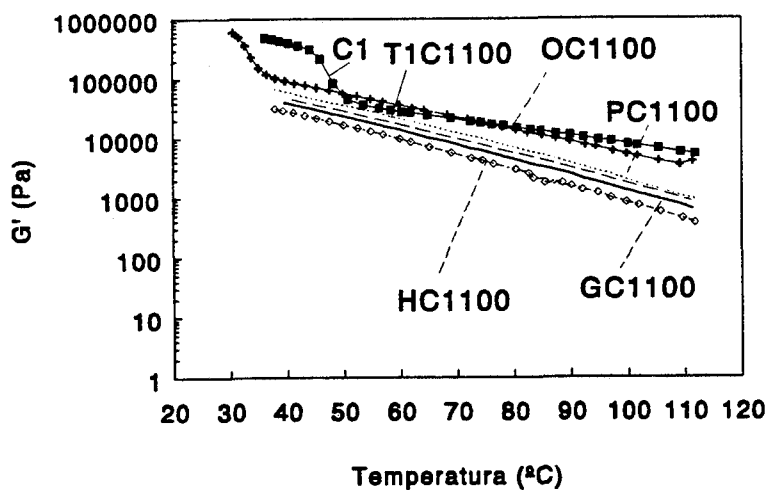


Figura V.32. Variación del módulo G' con la temperatura para los adhesivos C1100 que contienen diferentes tackificantes.

Este orden coincide con el obtenido en las fuerzas de pelado determinado experimentalmente. Así cuanto menor es el valor de E'' (20 °C) del adhesivo, más débil será la estructura del mismo, y por tanto la fuerza de pelado será menor. En las Figura V.33 se muestra la evolución de las fuerzas de pelado en función del módulo viscoso E'' (20°C) de los adhesivos para todos los adhesivos.

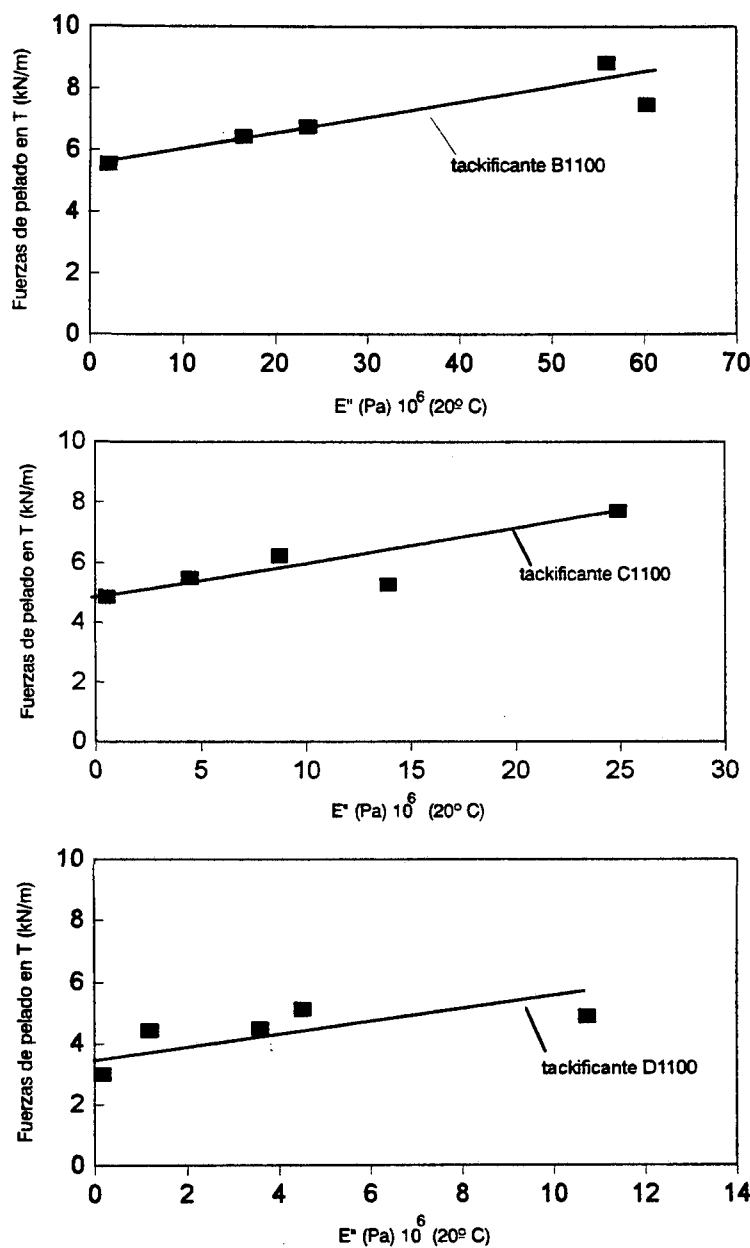


Figura V.33. Comparación de la fuerzas de pelado en T con los valores de E'' (20°C) (DMTA) de los adhesivos B1100, C1100 y D1100.



V.4- INFLUENCIA DEL INDICE DE FLUIDEZ DE LOS COPOLÍMEROSEVA EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES.

En este apartado se han caracterizado adhesivos termofusibles que contienen 100 partes de resina tackificante y 100 partes de un copolímero de acetato de vinilo. Sobre esta composición base se ha variado por una parte el índice de fluidez del copolímero de acetato de vinilo y por otra parte el tipo de resina tackificante. Los copolímeros de acetato de vinilo empleados han sido B1, B2 y B3 que presentan el mismo contenido en acetato de vinilo (28%) pero diferente índice de fluidez (40, 150 y 400, respectivamente). Las resinas tackificantes utilizadas han sido H, G, P, T1 y O.

En las Figuras V.34 y V.35 se presentan los espectros IR de la series de adhesivos que contienen las resinas P y T1, variando el copolímero EVA (B1, B2 y B3). La resina P es una resina de colofonia esterificada y por tanto en el estudio químico mediante espectroscopía IR aparecen en el adhesivo las bandas debidas a los grupos acetato. Estas bandas situadas a 1025, 1240 y 1737 cm^{-1} son también características de los grupos éster de los copolímeros EVA. Las únicas bandas que se pueden asignar exclusivamente a la resina tackificante son las situadas a 1171 y 1124 cm^{-1} correspondientes a la tensión de otros grupos C - O presentes en la resina tackificante. Los espectros IR de PB1100 y PB3100 son prácticamente idénticos, indicando que el contenido en acetato de vinilo de los mismos es del mismo orden. En el espectro IR de PB2100 la intensidad de las bandas 1171- 1124 cm^{-1} es del mismo orden que la de 1240 cm^{-1} , debido a que el espectro IR está completamente saturado. Ya que no aparecen bandas nuevas, parece ser que en estos adhesivos existe una mezcla física de los componentes.

En el caso de los adhesivos que contienen la resina T1 (politerpeno) (Figura V.35) las bandas situadas a 1025, 1240 y 1737 cm^{-1} son bandas características de los grupos éster de los copolímeros EVA. Al igual que en el caso anterior existe una mezcla física de componentes en estos adhesivos.

Las propiedades viscoelásticas - módulo elástico (G' o E'), módulo viscoso (G'' o E'') y tangente de pérdidas ($\tan \delta$) de los adhesivos - se han determinado mediante un reómetro de esfuerzo controlado y usando Análisis Dinámico Térmico Mecánico (DMTA).

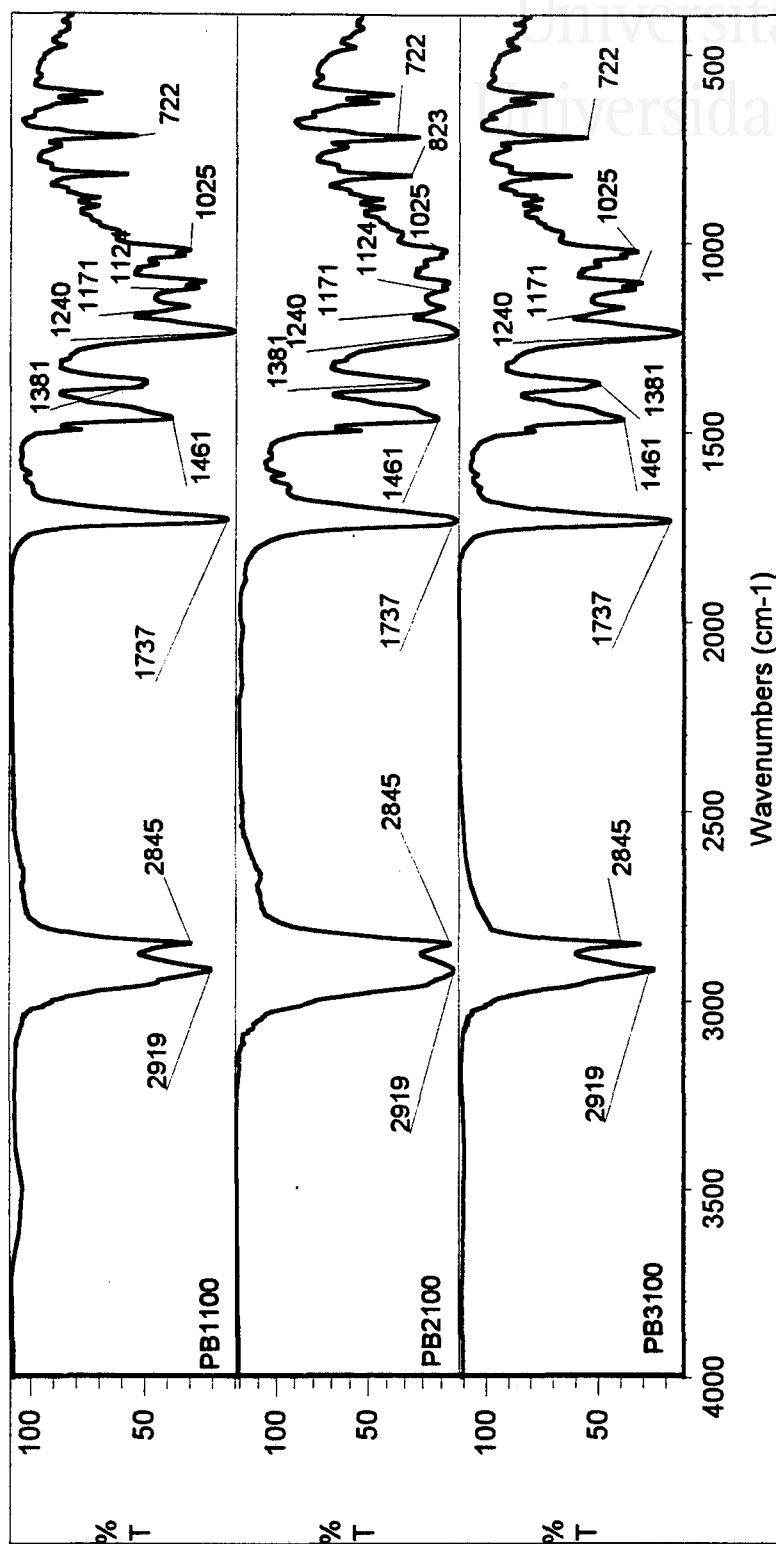


Figura V.34. Espectros IR de los adhesivos que contienen el tackificante P y copolímeros EVA con diferente índice de fluidez.

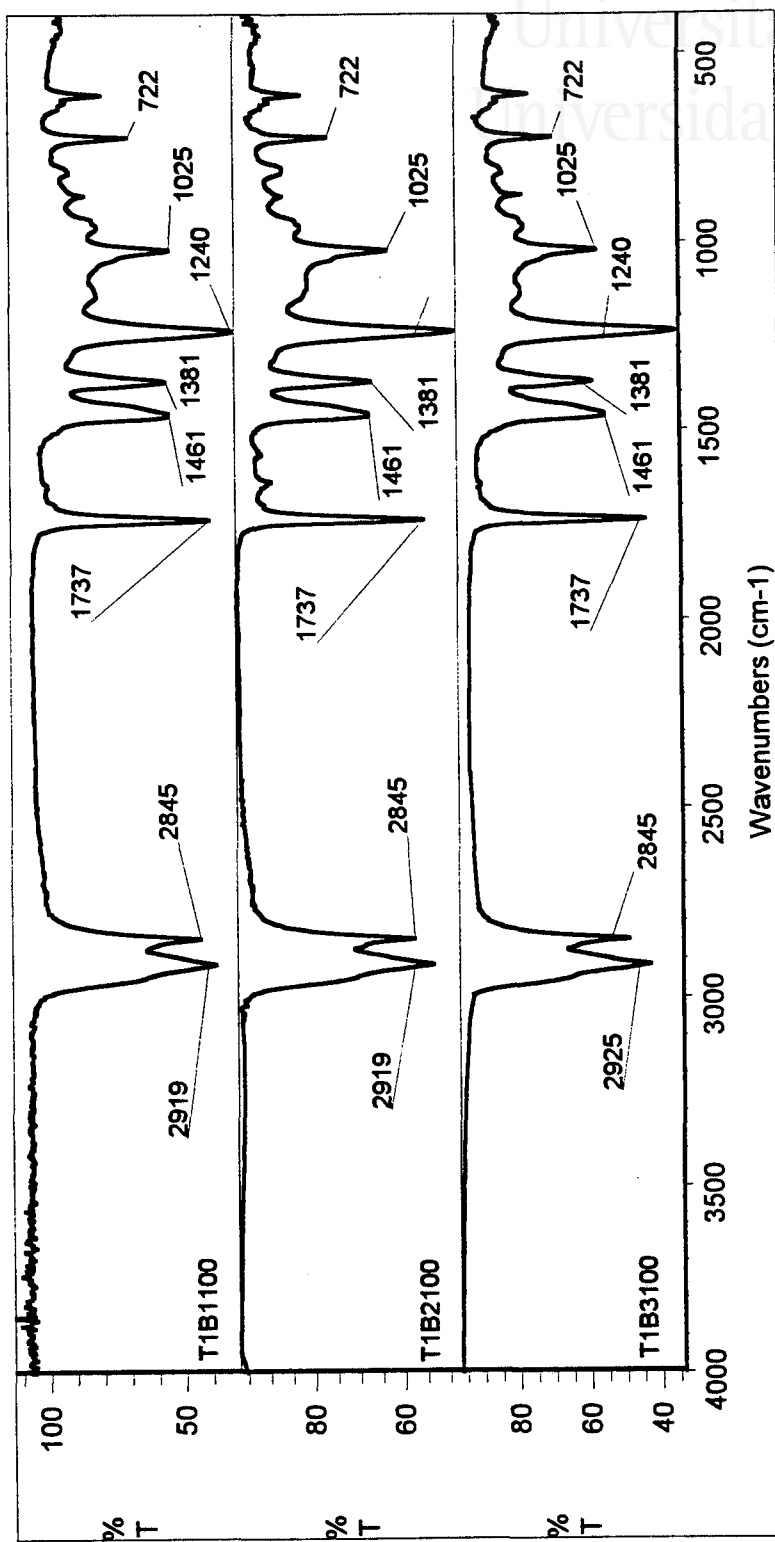


Figura V.35. Espectros IR de los adhesivos que contienen el tackificante T1 y copolímeros EVA con diferente índice de fluidez.

En las Figuras V.36 y V.37 se presenta la evolución de los módulos G' , G'' , y de δ con la temperatura para los adhesivos B1000, B2100 y B3100 que contienen las resinas H y P, respectivamente. Dichas figuras se han seleccionado como ejemplo representativo del resto de los adhesivos.

A temperatura elevada el aumento del índice de fluidez de los copolímeros EVA da lugar a una disminución tanto del módulo G' como del módulo G'' de los adhesivos termofusibles. Este comportamiento es el mismo que presentaban los copolímeros EVA sin tackificante, pero en estas series dependiendo de la resina tackificante utilizada en la formulación, la caída de los módulos es más o menos acusada. Por otra parte, de acuerdo con las Figuras V.36 y V.37, el aumento del índice de fluidez de los copolímeros EVA da lugar a un desplazamiento de la transición vítrea a menores valores. Además, la variación de δ con la temperatura muestra que al aumentar el índice de fluidez del copolímero EVA se produce un aumento de δ y un desplazamiento de la transición vítrea a menores temperaturas.

Tabla V.12. Temperaturas y módulos en los puntos de cruce de las curvas de G' y G'' con la temperatura para los adhesivos B1100, B2100 y B3100.

Copolímero EVA	B1100		B2100		B3100	
	T (°C)	Módulo (Pa)	T (°C)	Módulo (Pa)	T (°C)	Módulo (Pa)
H	45.7	3.5 10 ⁴	38.6	2.2 10 ⁴	40.0	2.3 10 ⁴
G	51.2	2.1 10 ⁴	42.0	1.7 10 ⁴	46.3	2.3 10 ⁴
P	53.5	2.4 10 ⁴	43.3	2.7 10 ⁴	46.0	3.0 10 ⁴
T1	53.0	2.3 10 ⁴	34.0	6.5 10 ⁴	33.0	2.0 10 ⁵
O	63.4	2.5 10 ⁴	44.1	6.5 10 ⁴	-	-
EVA	66.6	2.8 10 ⁴	55.7	4.0 10 ⁴	60.7	3.0 10 ⁴

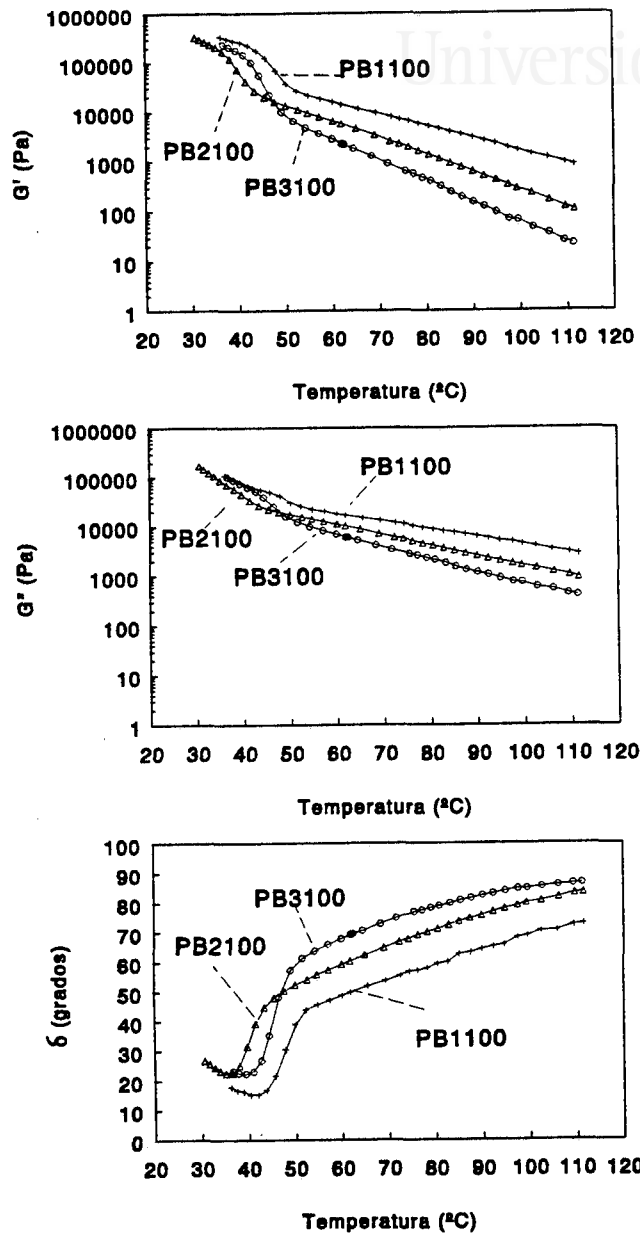


Figura V.36. Variación de los módulos G' , G'' , y de δ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante P y copolímeros EVA con distinto índice de fluidez.

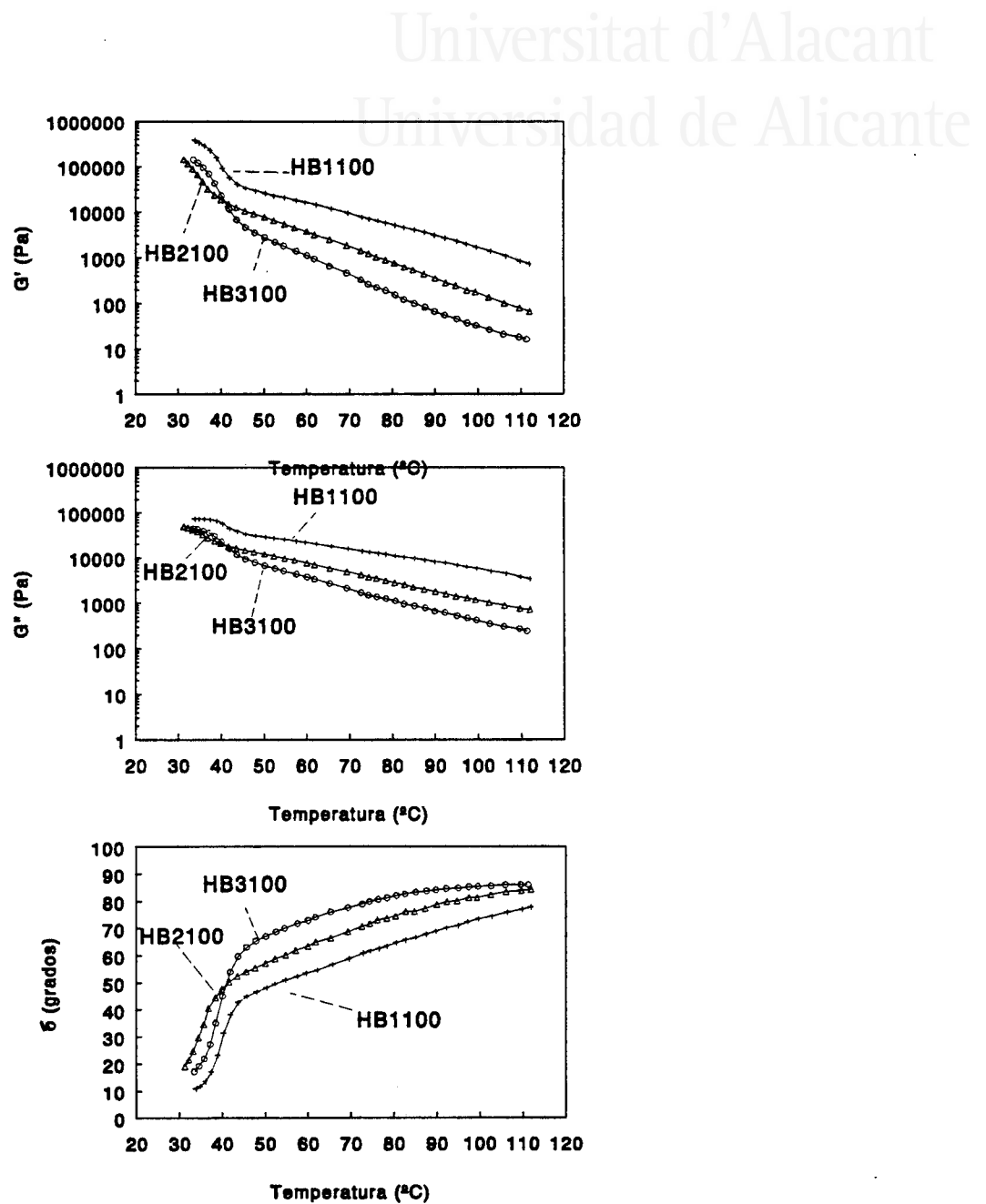


Figura V.37. Variación de los módulos G' , G'' , y de δ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante H y copolímeros EVA con distinto índice de fluidez.

En los adhesivos que contienen una misma resina tackificante el punto de corte de las curvas de G' y G'' (Tabla V.12) es siempre inferior al del copolímero (sin tackificante) y se desplaza, en general, a temperaturas inferiores al aumentar el índice de fluidez. Cuanto mayor es el índice de fluidez los segmentos de las cadenas del copolímero poseen menor tamaño, permitiéndose una mayor movilidad de las cadenas y por tanto el predominio del módulo viscoso sobre el elástico ocurrirá a una temperatura inferior, es decir, el adhesivo comenzará a fluir a menor temperatura. Por otra parte, dependiendo del tipo de resina tackificante adicionada y de su peso molecular se desplazará más o menos el punto de reblandecimiento (o la temperatura en el corte de G' y G'') hacia temperaturas inferiores. Los valores obtenidos para los adhesivos que contienen el copolímero B3 son ligeramente superiores a los de B2, como se indicó en el apartado V.2 de este capítulo, debido a que su composición no es totalmente comparable.

También se han determinado las viscosidades de los adhesivos a 170 y 180 °C mediante un viscosímetro Brookfield. En la Figura V.38 se observa un descenso acusado de la viscosidad de los adhesivos con el incremento del índice de fluidez de los copolímeros EVA. Estos resultados concuerdan con el descenso de los módulos G' y G'' a temperaturas elevadas (medidas reológicas). Dependiendo de la resina tackificante empleada la variación de los módulos es más o menos acusada lo que también se refleja en las variaciones de la viscosidad Brookfield entre los diferentes adhesivos de una misma serie.

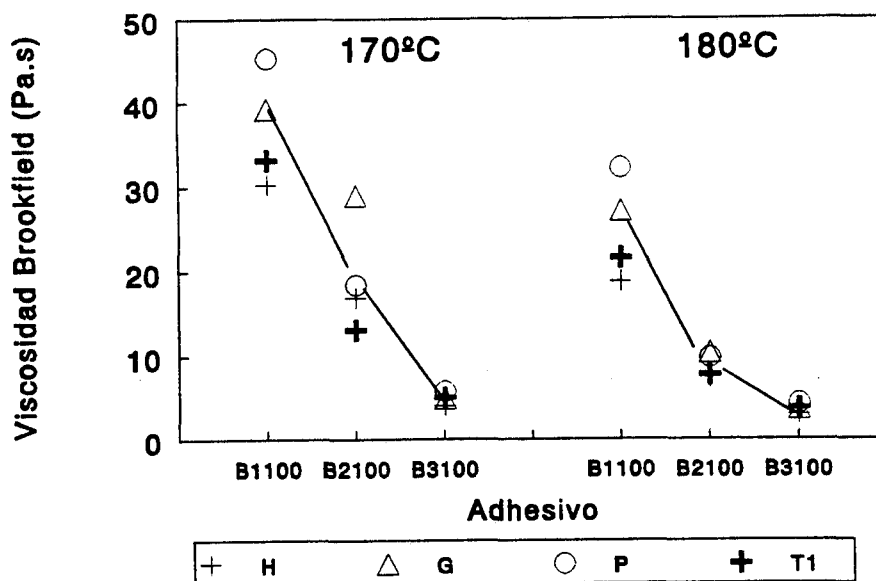


Figura V.38. Viscosidades Brookfield de los adhesivos B1100, B2100 y B3100.

En las Figuras V.39 y V.40 se incluyen las variaciones de los módulos E' y E'' y $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen las resinas tackificantes T1 y H, las cuales se han seleccionado como ejemplo representativo del resto de adhesivos. La variación de los módulos E' con la temperatura de los adhesivos que contienen una misma resina tackificante no es tan acusada como al variar el contenido en acetato de vinilo. Al variar el índice de fluidez del copolímero EVA, se produce un descenso de los módulos E' de los adhesivos. Dependiendo de la resina tackificante utilizada varía el grado de compatibilidad entre el copolímero y la resina. Las mezclas más compatibles son las que contienen las resinas tackificantes G, P y H, y la variación del índice de fluidez no modifica la temperatura de transición vítrea. La T_g se ha determinado como la temperatura en el punto de inflexión de las curvas de variación de E' con la temperatura (Tabla V.13). Por otra parte, el máximo de las curvas de variación de E'' con la temperatura disminuye en intensidad al aumentar el índice de fluidez del copolímero EVA y la T_g , determinada como la temperatura en el máximo de las curvas de E'' , no varía. Por el contrario, las resinas T1 y O que producen mezclas menos compatibles presentan un desplazamiento de T_g a temperaturas más negativas, lo que indica un aumento de la incompatibilidad al aumentar el índice de fluidez [11]. Los valores de las T_g de los adhesivos B3100 están más desplazadas hacia valores positivos indicando aparentemente una mayor compatibilidad tackificante - copolímero EVA, pero este cambio de tendencia también puede ser debido a que este copolímero B3 no tiene propiedades comparables a las de los demás. En la Tabla V.14 se incluyen los valores de temperatura y del módulo E'' correspondientes al máximo de las curvas de variación de E'' con la temperatura.

En las curvas de variación de $\tan \delta$ con la temperatura, al aumentar el índice de fluidez de los copolímeros EVA aumenta la intensidad del máximo de $\tan \delta$ (Tabla V.15), exceptuando los adhesivos que contienen el copolímero B3 los cuales presentan valores inferiores o similares a los de los adhesivos que contienen el copolímero B2. La temperatura de este máximo (T_g) presenta dos tendencias distintas, dependiendo de la resina tackificante que contiene cada adhesivo. La T_g de los adhesivos que contienen las resinas H, G y P no se desplaza al variar el índice de fluidez, mientras que la T_g de los adhesivos que contienen las resinas T1 y O se desplaza hacia temperaturas más negativas [11, 17]. Estos resultados siguen la misma tendencia que las T_g determinadas a partir de las curvas de E' y E'' , aunque los valores obtenidos difieran ligeramente entre sí.

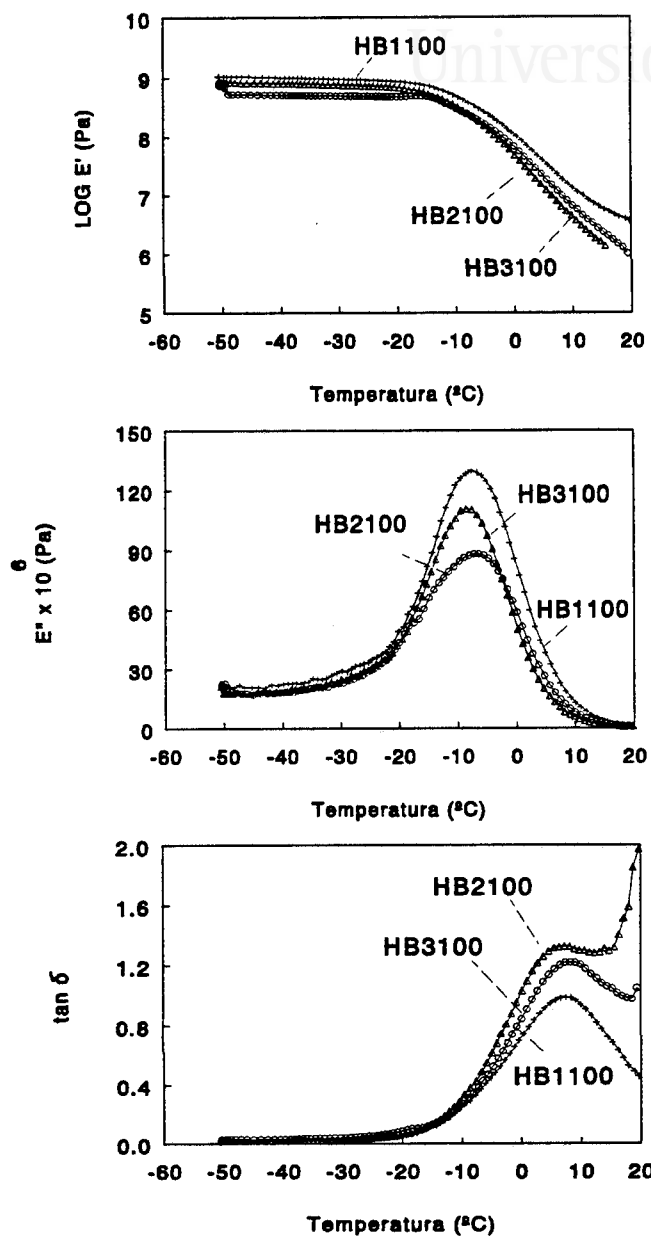


Figura V.39. Variación de los módulos E' , E'' y de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen la resina tackificante H y copolímeros EVA con distinto índice de fluidez.

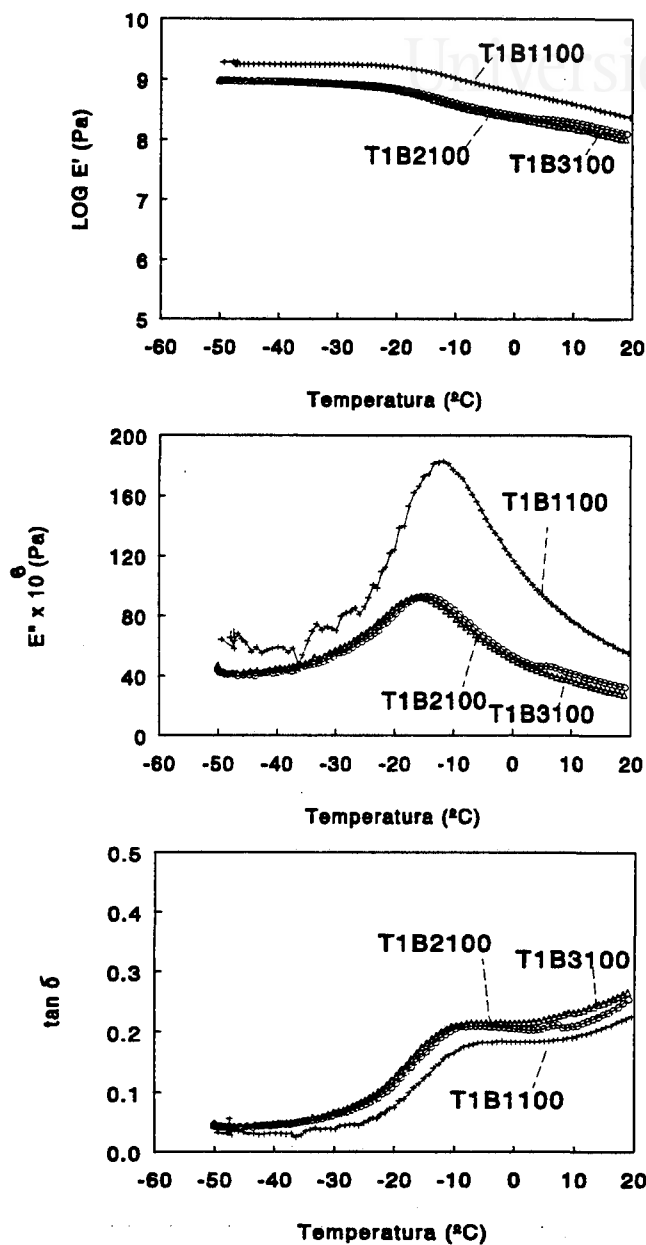


Figura V.40. Variación de los módulos E' , E'' y de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen la resina tackificante T1 y copolímeros EVA con distinto índice de fluidez.

Tabla V.13. Temperatura y módulo en el punto de inflexión de las curvas de variación de E' con la temperatura para los adhesivos B1100, B2100 y B3100.

Copolímero EVA	B1100		B2100		B3100		
	Adhesivo	T (°C)	E'(Pa)	T (°C)	E'(Pa)	T (°C)	E'(Pa)
H		3.2	$5.0 \cdot 10^7$	-6.1	$2.2 \cdot 10^8$	8.0	$1.0 \cdot 10^7$
G		8.4	$1.3 \cdot 10^8$	0.0	$2.0 \cdot 10^7$	8.0	$8.0 \cdot 10^7$
P		4.3	$4.8 \cdot 10^8$	6.3	$2.5 \cdot 10^8$	-	-
T1		-8.5	$9.8 \cdot 10^8$	-13.0	$4.0 \cdot 10^8$	-11.7	$4.6 \cdot 10^8$
O		-10.0	$5.0 \cdot 10^7$	-13.4	$5.0 \cdot 10^8$	-	-
EVA		-26.5	$6.3 \cdot 10^8$	-25.0	$4.0 \cdot 10^8$	-23.9	$2.2 \cdot 10^8$

Tabla V.14. Temperatura y módulo en el máximo de las curvas de variación de E'' con la temperatura para los adhesivos B1100, B2100 y B3100.

Copolímero EVA	B1100		B2100		B3100		
	Adhesivo	T (°C)	E''(Pa)	T (°C)	E''(Pa)	T (°C)	E''(Pa)
H		-7.8	$1.3 \cdot 10^8$	-8.7	$1.1 \cdot 10^8$	-6.5	$9.0 \cdot 10^7$
G		-4.2	$1.4 \cdot 10^8$	-4.6	$9.0 \cdot 10^7$	-1.2	$7.0 \cdot 10^7$
P		-2.6	$1.5 \cdot 10^8$	-2.9	$1.2 \cdot 10^8$	-0.2	$7.0 \cdot 10^7$
T1		-11.8	$1.8 \cdot 10^8$	-16.1	$1.1 \cdot 10^8$	-14.7	$9.0 \cdot 10^7$
O		-14.2	$1.6 \cdot 10^8$	-17.8	$1.6 \cdot 10^8$	-	-
EVA		-27.0	$6.3 \cdot 10^8$	-26.3	$2.5 \cdot 10^8$	-25.1	$1.1 \cdot 10^8$

Tabla V.15. Temperatura y módulo en el máximo de las curvas de variación de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos B1100, B2100 y B3100.

Copolímero EVA	B1100		B2100		B3100		
	Adhesivo	T (°C)	$\tan \delta$	T (°C)	$\tan \delta$	T (°C)	$\tan \delta$
H		7.4	0.99	6.4	1.30	8.22	1.22
G		> 20.0	-	20.0	1.12	20.0	1.09
P		> 20.0	-	> 20.0	-	> 20.0	-
T1		-5.5	0.18	-9.5	0.20	-7.24	0.21
O		-5.3	0.26	-6.8	0.36	-	-
EVA		-17.8	0.35	-17.3	0.40	-18.1	0.35

Las curvas de DSC obtenidas para las series de adhesivos B1100, B2100 y B3100 que contienen las resinas tackificantes P y H se incluyen en las Figuras V.41 y V.42, respectivamente. Estas curvas muestran la existencia de una transición vítrea a baja temperatura y el proceso de reblandecimiento del copolímero EVA a temperaturas superiores a 50 °C.

Las T_g obtenidas a partir de las curvas de DSC (Tabla V.16), no presentan variaciones importantes al aumentar el índice de fluidez del copolímero EVA. Tan sólo los adhesivos que contienen las resinas tackificantes T1 y O, presentan una segunda T_g la cual se desplaza hacia temperaturas más positivas al aumentar el índice de fluidez. Por tanto, las variaciones de la temperatura de transición vítrea determinadas mediante las técnicas de DMTA y DSC siguen las mismas tendencias. Los resultados obtenidos por ambas técnicas no presentan diferencias importantes y en la Figura V.44 se comparan los valores obtenidos. Esta representación es similar a la de la Figura V.24 correspondiente a los adhesivos que contienen copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo.

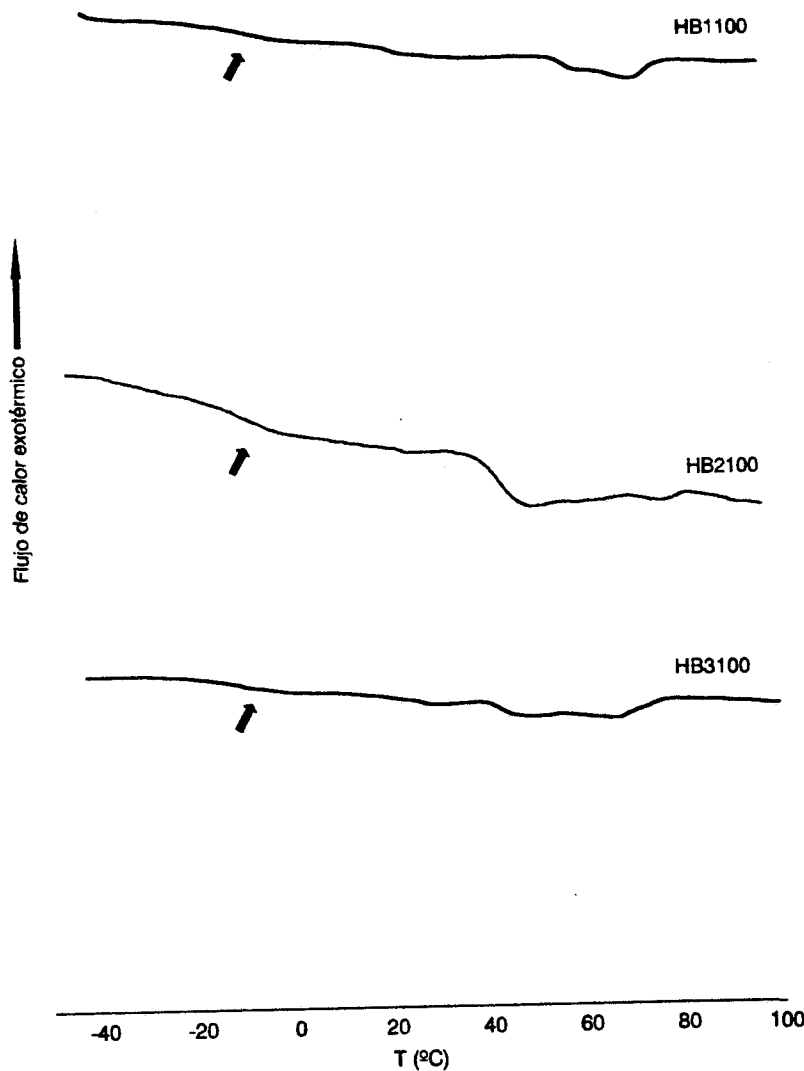


Figura V.41. Curvas DSC de los adhesivos que contienen el tackificante H y copolímeros EVA con distinto índice de fluidez.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

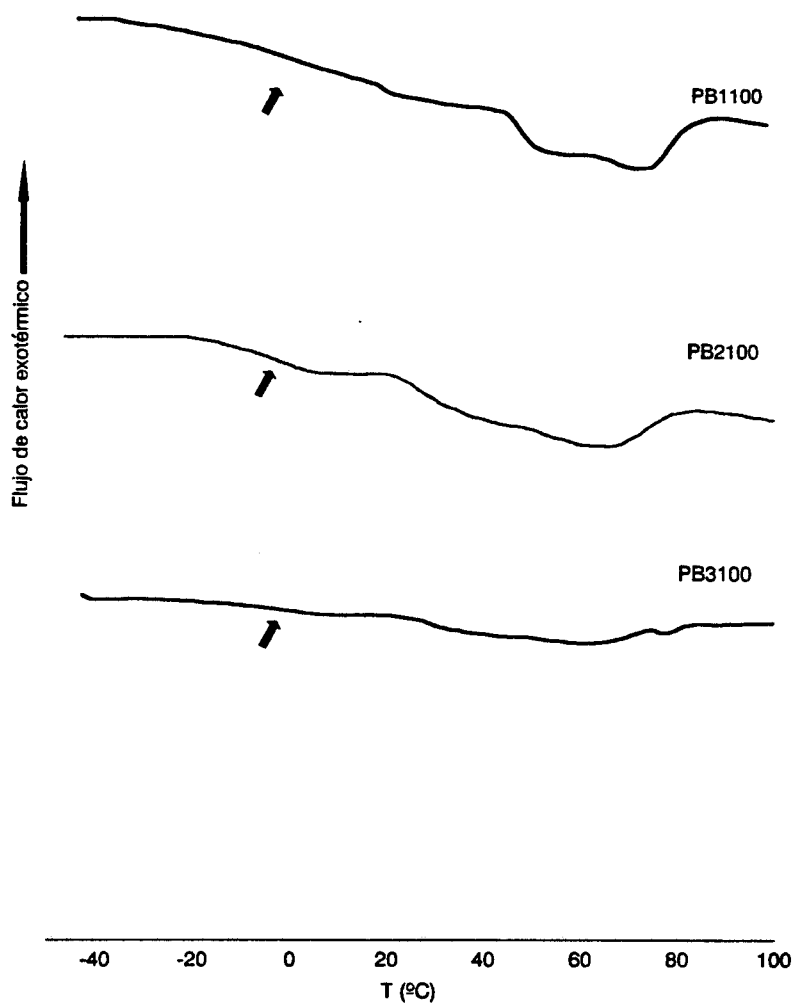


Figura V.42. Curvas DSC de los adhesivos que contienen el tackificante P y copolímeros EVA con distinto índice de fluidez.

Tabla V.16. Temperaturas de transición vítrea determinadas a partir de las curvas de DSC de los adhesivos B1100, B2100 y B3100.

Copolímero EVA	B1100	B2100	B3100
Adhesivo	Tg (°C)	Tg (°C)	Tg (°C)
H	-8.0	-8.0	-10.0
G	-1.6	-2.0	-3.3
P	-1.0	2.5	-1.3
T1	-18.0, 3.3	-18.0, 0.0	-6.3, 9.4
O	-19.4, -5.4	-21.0, -2.0	-
EVA	-16.0	-20.0	-16.0

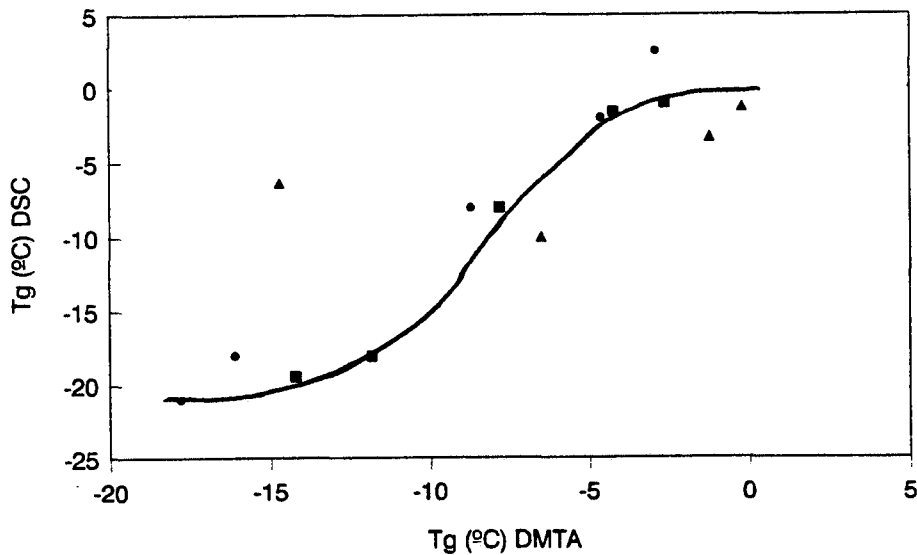


Figura V.43. Relación entre las temperaturas de transición vítrea determinadas mediante las técnicas de DMTA y DSC para los adhesivos B1100, B2100 y B3100.

A partir de las curvas de DSC también se han determinado las entalpías y temperaturas de reblandecimiento de los adhesivos (Tabla V.17). Prácticamente no hay diferencia entre las entalpías de reblandecimiento de una serie de adhesivos que contienen la misma resina tackificantes y copolímeros con diferente índice de fluidez. Estas tendencias guardan relación con las variaciones de los módulos E', ya que como se ha visto anteriormente las diferencias entre estos no eran importantes, indicando que la energía necesaria para que el adhesivo reblandezca no varía de manera importante de unos adhesivos a otros. Las temperaturas de fusión (T_m) (Tabla V.17) tampoco presentan diferencias significativas entre los diferentes adhesivos.

Tabla V.17. Temperaturas y entalpías de reblandecimiento de los adhesivos B1100, B2100 y B3100.

Copolímero EVA	B1100		B2100		B3100	
	Adhesivo	ΔH_m (cal/g)	T _m (°C)	ΔH_m (cal/g)	T _m (°C)	ΔH_m (cal/g)
H	1.1	62.0, 72.0	2.2	56.0, 69.0	2.4	49.0, 65.0
G	3.5	49.0, 75.0	3.5	52.0, 71.0	3.1	46.0, 74.0
P	2.8	54.0, 73.0	3.6	38.0, 66.0	3.5	60.0, 76.0
T1	4.7	68.5	4.7	57.0	3.5	46.0, 63.0
O	5.2	51.0, 68.0	1.7	67.0	-	-
EVA	10.1	62.5, 93.0	9.4	55.8, 75.0	9.3	58.8, 69.3

La dureza °Shore A de las películas de adhesivos (Figura V.44) que contienen la misma resina tackificante presenta una ligera disminución al aumentar el índice de fluidez de los copolímeros. Esta tendencia es la misma que presentaban los copolímeros en ausencia de resina tackificante. Entre los adhesivos que contienen las distintas resinas se observan las mismas tendencias. Por otra parte, la dureza se encuentra relacionada con la temperatura en el punto de corte de las curvas de variación de G' y G'' con la temperatura. En la Figura V.45 se representan los valores de ambas propiedades, encontrándose que un aumento de la dureza dl adhesivo se asocia con un desplazamiento del cruce de las curvas de G' y G'' hacia una mayor temperatura.

Las propiedades superficiales de los adhesivos se han determinado mediante la medida de los ángulos de contacto (Figura V.46). No existen diferencias significativas entre los adhesivos que contienen un mismo tackificante al variar el índice de fluidez del copolímero. Entre las diferentes resinas tackificantes empleadas se observan diferencias debidas a la distinta naturaleza (polaridad) de las mismas. Los valores más elevados de ángulos de contacto corresponden a los adhesivos que contienen las resinas T1 y O, seguidos por los adhesivos que contienen las resinas G, P y H.

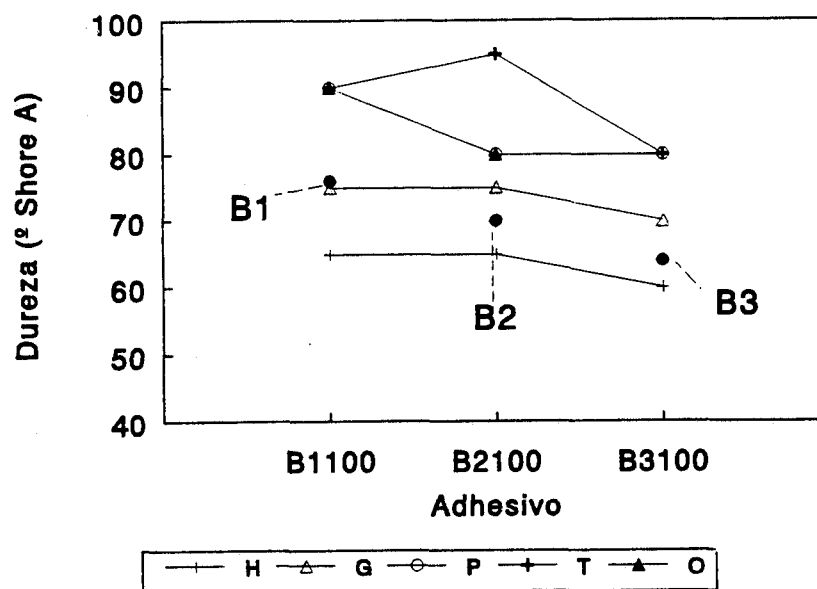


Figura V.44. Dureza °Shore A de las películas de adhesivo B1100, B2100 y B3100.

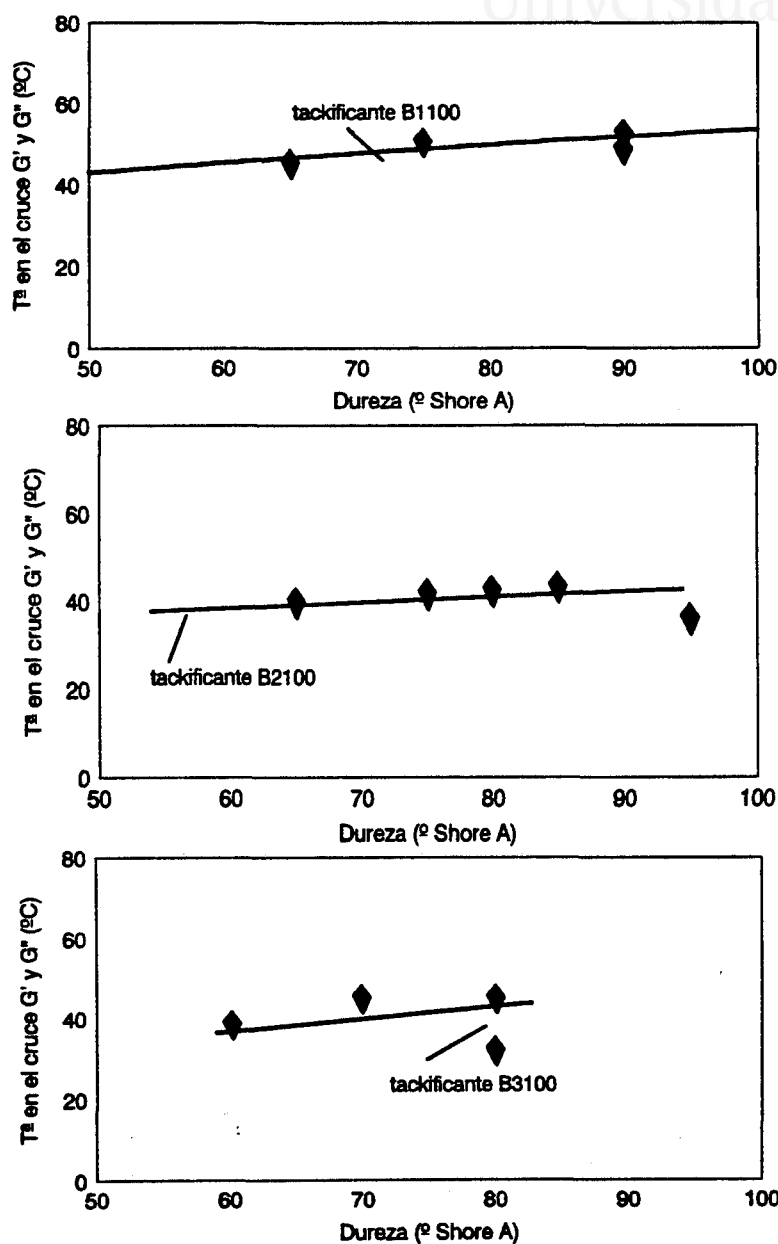


Figura V.45. Relación entre la dureza °Shore A de las películas de adhesivo y las temperaturas en el punto de corte de las curvas de variación de G' y G'' con la temperatura para los adhesivos B1100, B2100 y B3100.

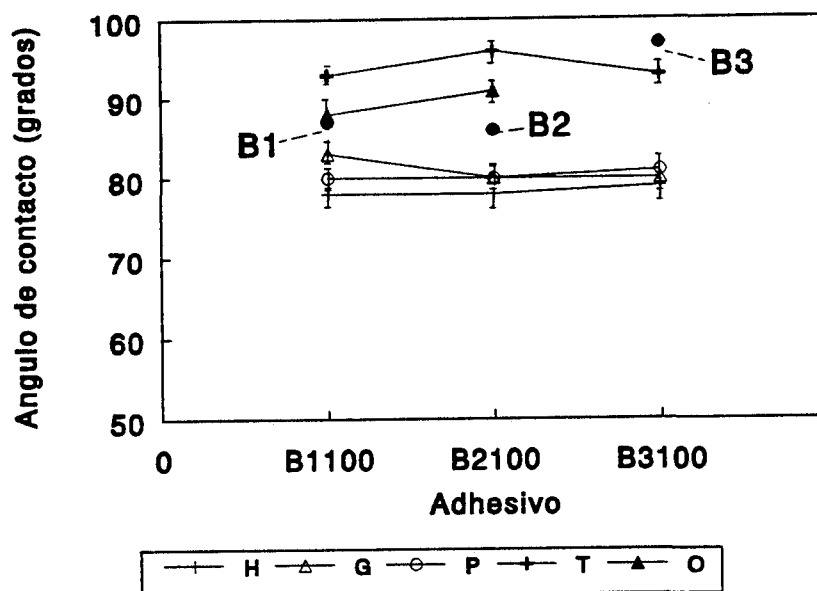


Figura V.46. Ángulos de contacto (agua, 25°C) de las películas de adhesivo B1100, B2100 y B3100.

En la Figura V.47 se presentan las variaciones de *tack* frente al índice de fluidez de los copolímeros EVA. Las variaciones observadas son pequeñas, aunque existe una ligera tendencia a aumentar el *tack* al aumentar el índice de fluidez del copolímero EVA. Esta pequeña variación se justifica por el pequeño descenso de los valores de E' (20°C) al aumentar el índice de fluidez. La utilización de diferentes tipos de resinas tackificantes no produce diferencias marcadas entre los adhesivos ya que los valores de *tack* son bastante bajos. En la Figura V.50 se muestra la variación del *tack* frente a los valores de E' (20°C). Los resultados obtenidos corresponden a una representación curva que muestra un descenso del *tack* al aumentar el valor de E' (20°C).

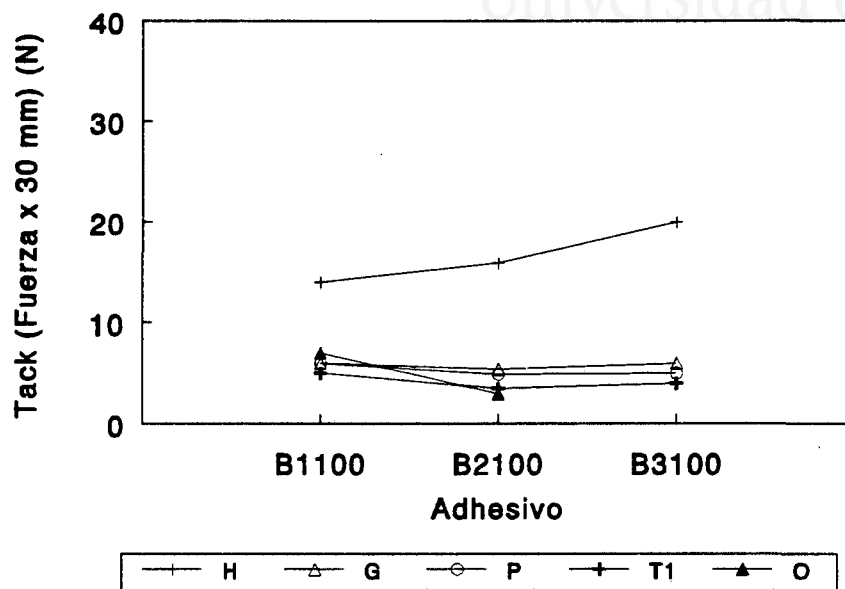


Figura V.47. *Tack* determinado mediante un ensayo de pelado en T para los adhesivos B1100, B2100 y B3100.

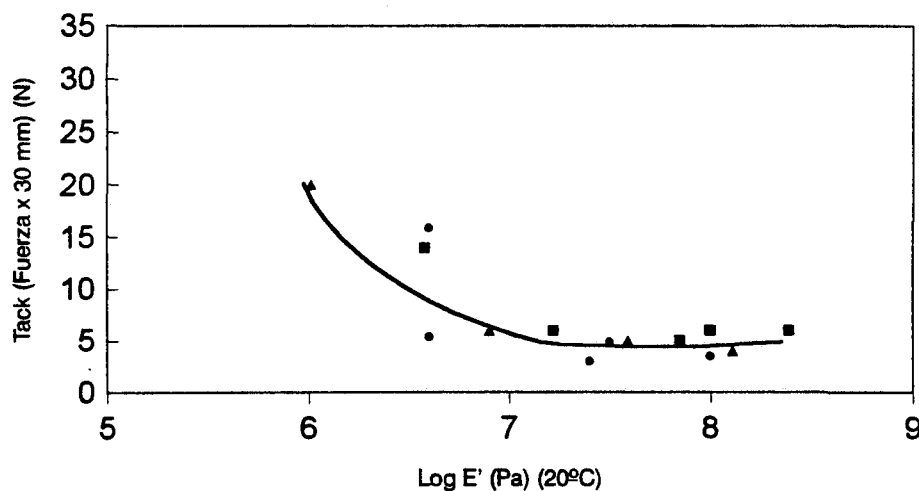


Figura V.48. Comparación del *tack* medido mediante fuerzas de pelado frente a los valores de log E' (20°C) de los adhesivos B1100, B2100 y B3100.

Otra forma de determinar el tack de los adhesivos ha sido el método "Finger test" [14 - 15]. Al aumentar el índice de fluidez de los copolímeros EVA no se aprecia una diferencia marcada entre los valores de tack determinados por este método. En la Figura V.49 se comparan los resultados obtenidos mediante el ensayo de pelado y el método "Finger test". Las tendencias obtenidas son comparables entre sí.

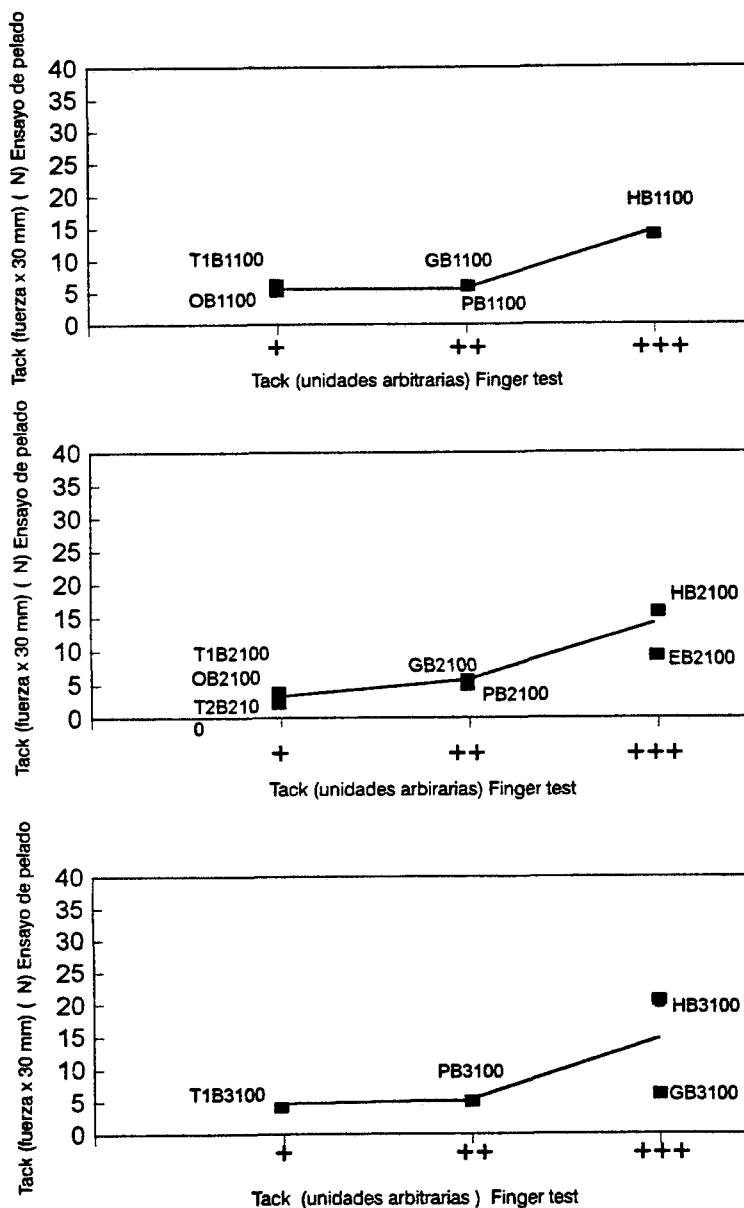


Figura V.49. Comparación del tack de los adhesivos B1100, B2100 y B3100 determinado mediante el método Finger test y el método del ensayo de pelado.

En la Figura V.50 se presenta la variación de las fuerzas de pelado de uniones caucho SBR / adhesivo en función del índice de fluidez del copolímero EVA. Al aumentar el índice de fluidez las fuerzas de pelado disminuyen y el fallo de la unión corresponde en todos los casos a cohesión del adhesivo. Por tanto, a medida que disminuye el peso molecular del copolímero la estructura del adhesivo se hace más débil y por consiguiente la fuerza de pelado disminuye [16]. Dependiendo de la resina tackificante empleada se observan diferentes tendencias en las fuerzas de pelado. Los valores más elevados corresponden a los adhesivos que contienen la resina tackificante T1, mientras que los más bajos corresponden a los que contienen las resinas tackificantes G y H.

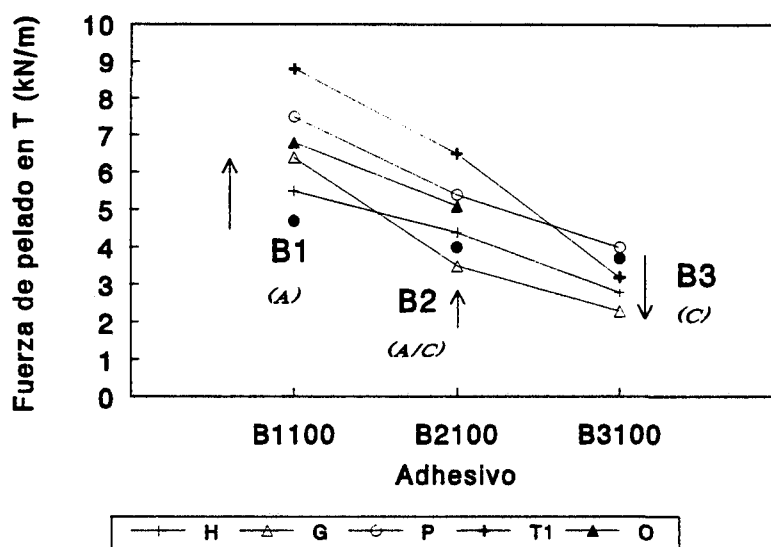


Figura V.50. Fuerzas de pelado en T de uniones caucho SBR con los adhesivos B1100, B2100 y B3100.

La variación de las fuerzas de pelado en T está relacionada con las propiedades viscoelásticas. Se han determinado los valores de E'' a una temperatura de 20°C, comprobándose que valores elevados de E'' corresponden a fuerzas de pelado elevadas, mientras que valores pequeños de E'' corresponden a fuerzas de pelado bajas [11]. Por tanto, cuanto menor sea el valor del módulo viscoso la estructura del adhesivo será más débil requiriendo una fuerza menor para romperla. Como ya se ha indicado anteriormente, el módulo viscoso disminuye al aumentar el índice de fluidez del copolímero EVA, y por tanto la fuerza de pelado disminuye. En la Figura V.51 se muestran las variaciones de la fuerza de pelado frente a los valores de E'' (20°C). El orden de los valores de E'' (20 °C) también depende de la resina tackificante empleada, siendo el siguiente: $H < G < P < O < T1$

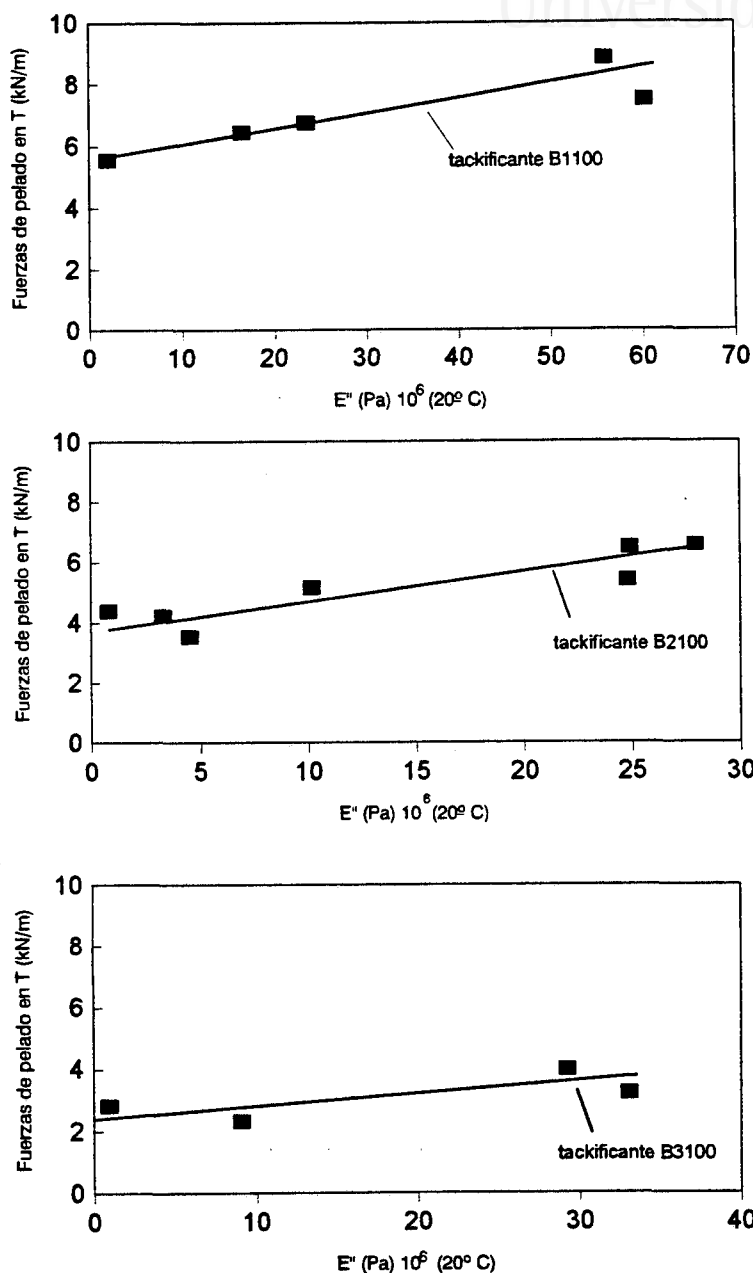


Figura V.51. Variación de la fuerzas de pelado en T de las uniones caucho SBR / adhesivo frente a los valores de E' (20°C) de los adhesivos B1100, B2100 y B3100.



V.5- CONCLUSIONES

La discusión de los resultados experimentales presentados en este capítulo ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

- 1 A temperaturas elevadas la variación del contenido en acetato de vinilo de los copolímeros EVA no produce variaciones en los módulos G' y G'' ni en δ ; por el contrario, el aumento del índice de fluidez origina un descenso de los módulos G' y G'' , y un aumento de δ . La temperatura en el cruce de las curvas de G' y G'' prácticamente no varía con el contenido en acetato de vinilo, mientras que disminuye al aumentar el índice de fluidez. Por otro lado, el aumento del contenido de acetato de vinilo produce una disminución de la cristalinidad del copolímero.
- 2 El aumento del contenido en acetato de vinilo de los copolímeros EVA produce una variación más marcada de las propiedades viscoelásticas (determinadas mediante DMTA) que las variaciones del índice de fluidez de los copolímeros. El incremento de estas dos variables produce una disminución tanto del módulo elástico E' como del viscoso E'' , y al mismo tiempo se produce un aumento de $\tan \delta$. Las temperaturas de transición vítrea se desplazan hacia valores de temperatura más positivos o no varían dependiendo de la resina tackificante.
- 3 El aumento del contenido de acetato de vinilo o del índice de fluidez del copolímero EVA da lugar a un descenso de la dureza $^{\circ}\text{Shore A}$, mientras que no modifica la energía superficial de los adhesivos.
- 4 El aumento del contenido de acetato de vinilo en el copolímero EVA da lugar a un incremento de las fuerzas de pelado de uniones caucho SBR / copolímero EVA, produciéndose en todos los casos un fallo de adhesión. El incremento del índice de fluidez da lugar a un descenso de fuerzas de pelado de dichas uniones pero el fallo de las mismas es de cohesión del adhesivo. Las tendencias en las fuerzas de pelado se relacionan con las propiedades reológicas de los copolímeros.



- 5 Las viscosidades de los adhesivos (determinadas a 170 ó 180 °C) no varían en general, con el contenido en acetato de vinilo mientras que disminuyen al aumentar el índice de fluidez del copolímero EVA. Las viscosidades de los adhesivos están relacionadas con las variaciones del módulo G' a temperaturas altas.
 - 6 Las temperaturas de transición vítrea de los adhesivos determinadas mediante DSC no varían prácticamente con el contenido de acetato de vinilo ni con el índice de fluidez del copolímero EVA, exceptuando los adhesivos T1 y O, los cuales presentan una segunda T_g que se desplaza hacia valores de temperatura más positivos al aumentar el valor del contenido de acetato de vinilo y el del índice de fluidez del copolímero EVA. Al aumentar el contenido de acetato de vinilo en los copolímeros EVA se produce un descenso de la temperatura y de la entalpía de fusión del adhesivo, mientras que el índice de fluidez del copolímero EVA no afecta a estos parámetros.
 - 7 La dureza °Shore A disminuye con el aumento del contenido de acetato de vinilo y, en menor medida con el aumento del índice de fluidez del copolímero EVA. Este comportamiento está relacionado con la temperatura en el punto de cruce de las curvas de G' y G'' .
 - 8 Las propiedades superficiales no se modifican ni al variar el contenido en acetato de vinilo ni el índice de fluidez de los copolímeros EVA.
 - 9 Las fuerzas de pelado en T de las uniones caucho SBR / adhesivo termofusible disminuyen con el incremento tanto del contenido en acetato de vinilo como del índice de fluidez del copolímero EVA. El fallo de las uniones adhesivas es de cohesión del adhesivo. Las fuerzas de pelado en T se relacionan con el valor de E'' (20 °C), ya que el módulo viscoso es una medida de la cohesión del adhesivo, (cuanto menor sea E'' , menor es la fuerza necesaria para romper la unión adhesiva).
 - 10 El tack de las películas de adhesivo aumenta con el incremento del contenido en acetato de vinilo del copolímero EVA, y está relacionado con los valores de de los módulos E' . La variación del índice de fluidez no influye de manera importante en el tack.
-



V.6-BIBLIOGRAFÍA

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

- [1] G. Marin, Ph. Vandermaesen, "*Rheological properties of hotmelt adhesives: a model for describing the effects of resin content*". Journal of Adhesion **35**, 23 (1991).
- [2] Ph. Vandermaesen, G. Marin. "*A physical model to predict the thermomechanical behaviour of hotmelt adhesives*". Journal of Adhesion **43**, 1 (1993).
- [3] H-J. Kim. "*Miscibility and performance of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives*". Tesis Doctoral. Universidad de Tokio (Marzo, 1995).
- [4] H-J. Kim, H. Mizumachi. "*Miscibility and peel strength of acrylic pressure sensitive adhesives: acrylic copolymer tackifier resin system*". Journal of Applied Polymer Science **56**, 201 (1995).
- [5] M. Audenaert, P. Borg, J. Lebez, J. M. Pierrot. "*Ethylene copolymers base polymers for hotmelt adhesives*". 1^o Hotmelt Symposium in Pòrt Jérôme (France). p 126 (Noviembre, 1993).
- [6] E. F. Eastman. "*Ethylene copolymers: Improved performance for an old molecule*". Adhesive Age, **32** (Septiembre, 1983).
- [7] A. Pizzi, K.L. Mittal "*Handbook of Adhesive Technology*". Marcel Dekker Nueva York (1995).
- [8] I. Skeist. "*Handbook of adhesives*". 3^a Edition. Van Nostrand Reinhold. Nueva York (1990).
- [9] J. Simons. "*Hercules Resins In EVA Hot melt*". Chemist Adhesives. Technology Department. Hercules B.V. Midelburg (Mayo, 1993).
- [10] J.B. Class, S.G. Chu. "*The viscoelastic properties of rubber - resin blends. I. The effect of resin structure*". Journal of Applied Polymer Science **30**, 805 (1985).



- [11] C. Galán, C.A. Sierra. *"Adhesivos termofusibles sensibles a la presión basados en copolímeros estireno-butadieno-estireno. Efecto de la composición en las propiedades"*. Boletín Técnico Repsol Química. Madrid.
- [12] C. De Walt. *"Factors in Tackification. A look at the mechanism of tackification and suggestions for desingning new resins"*. Adhesive Age, 38 (Marzo, 1970).
- [13] M. Brogly, M. Nardin, J. Schultz, J. Komornicki, M. Bourrel. *"Influence on tack of interfacial and rheological properties of hotmelt adhesives"*. Euradh '92. Karlsruhe (Alemania). p 104 (1992).
- [14] G. Kraus, K.W. Rollman, R.A. Gray. *"Tack and viscoelasticity of block copolymer based adhesives"*. Journal of Adhesion 10, 221 (1979).
- [15] A. Zosel. *"The tack of polymers and its relation to molecular structure"*. 19th Annual Meeting. The Adhesion Society. Myrtle Beach, Carolina del Sur (USA). p 350 (1996)
- [16] M. F. Tse. *"Adhesion and failure mechanisms of a model hotmelt adhesive bonded to polypropylene"*. European Industrial Adhesive Conference. Bruselas. Capítulo 24 (Abril, 1995).
- [17] E.P.Chang. *"Viscoelastic properties of pressure sensitive adhesives"*. 18th Annual Meeting. The Adhesion Society. Hilton Head, Carolina del Sur (USA). p 303 (1994).



III

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VI.- INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE UNA CERA PARAFÍNICA EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



VI. 1- INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se va a analizar la influencia de la adición de una cera a una formulación compuesta por 100 ppc de copolímero EVA y 170 ppc de resina tackificante. El copolímero de acetato de vinilo empleado ha sido B2 y las resinas tackificantes empleadas han sido H, G, P, T1 y O, estudiándose por tanto también la influencia de la naturaleza de la resina en las propiedades adhesivas. La cantidad de cera adicionada (denominada W) no se ha variado habiéndose adicionado 60 ppc en todos los casos. La nomenclatura utilizada para estos adhesivos ha sido B2170W anteponiendo la letra correspondiente a cada tackificante.

VI.2- CARACTERIZACIÓN DE LOS ADHESIVOS

La cera utilizada es del tipo parafínico, y en el Capítulo II de este trabajo están recogidas sus principales características físicas. En la Figura VI.1 se incluye su espectro IR. Las bandas características de esta cera son:

- 2845, 2919 cm^{-1} : Bandas de tensión - C - H.
- 1461 cm^{-1} : Banda de flexión asimétrica del grupo metilo.
- 1381 cm^{-1} : Banda de flexión simétrica del grupo metilo.
- 872 cm^{-1} : Bandas de vibración del grupo metilo.
- 722 cm^{-1} : Bandas de vibración del grupo metilo.

En las Figuras VI.2 a VI.4 se incluyen los espectros IR correspondientes a los adhesivos que contienen cera (B2170W) comparados con los espectros IR de los adhesivos que tienen la misma formulación pero sin cera (B2170), los cuales contienen las resinas tackificantes H, G y T1; estas tres series de adhesivos son representativas de los tres tipos de tackificantes utilizados en este trabajo (colofonias, ésteres de colofonia y resinas de hidrocarburos, respectivamente).

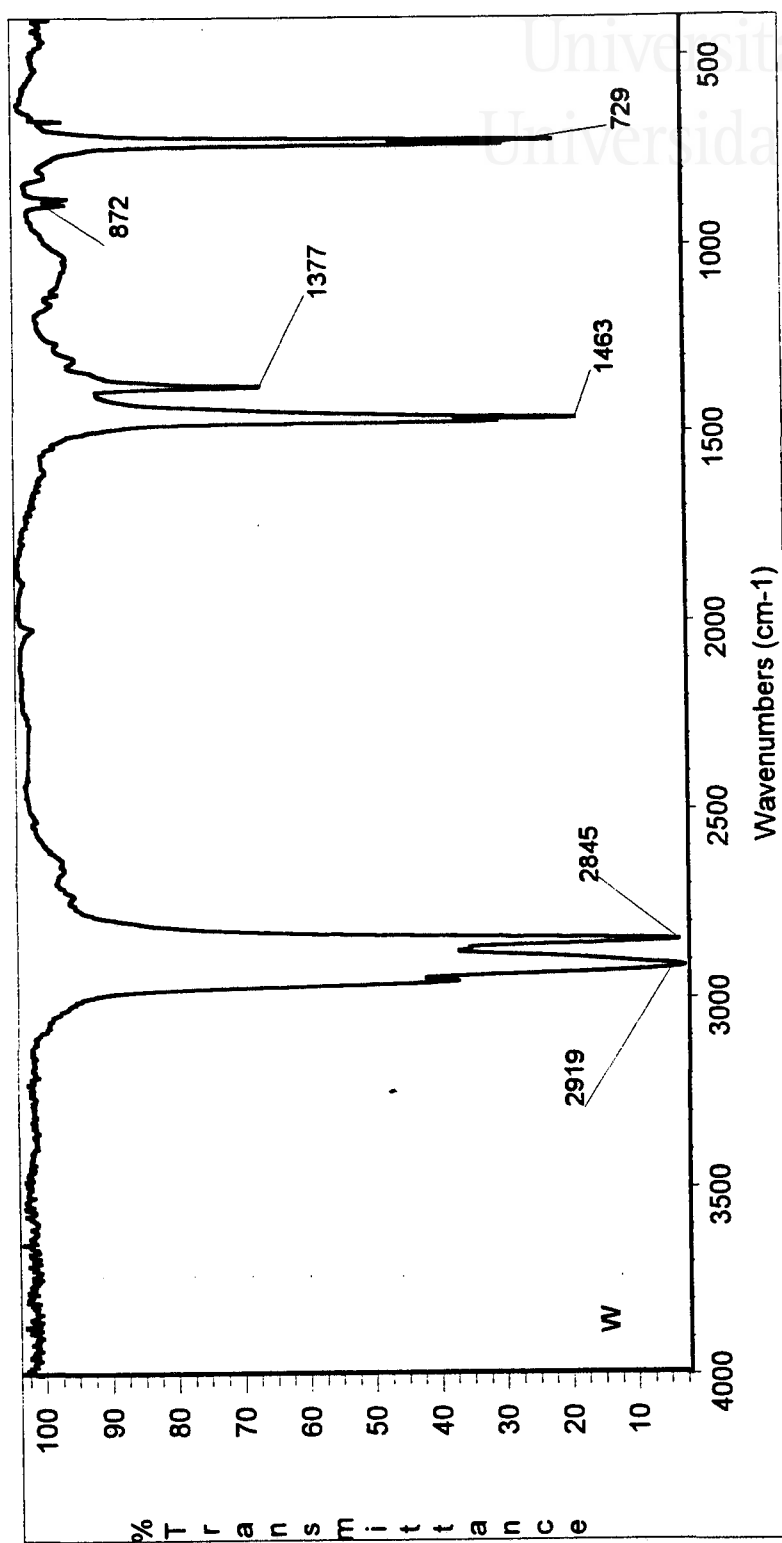


Figura VI.1. Espectro IR de la cera parafínica utilizada.

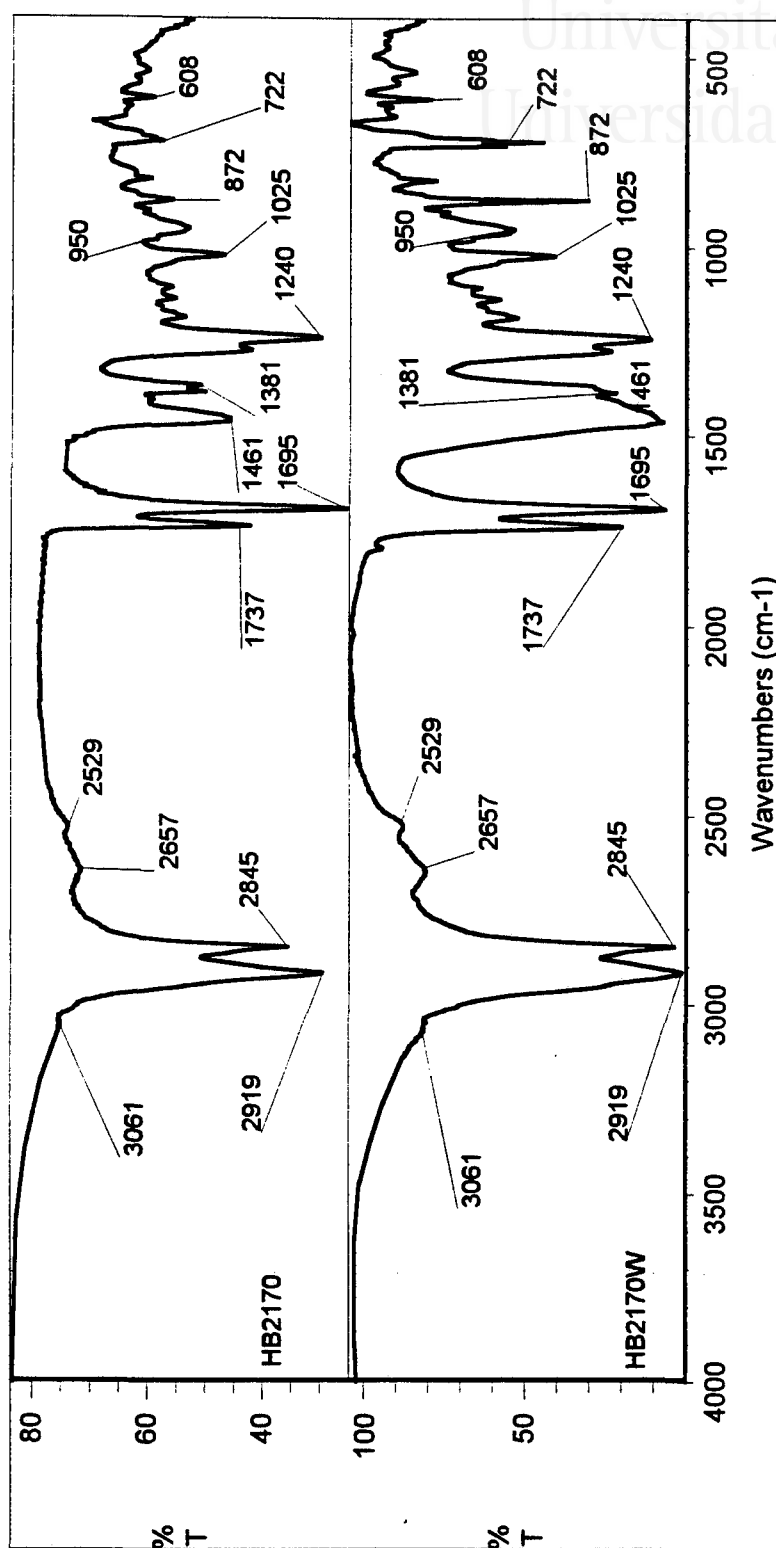


Figura VI.2. Espectros IR de los adhesivos que contienen o no cera parafínica. Tackificante H.

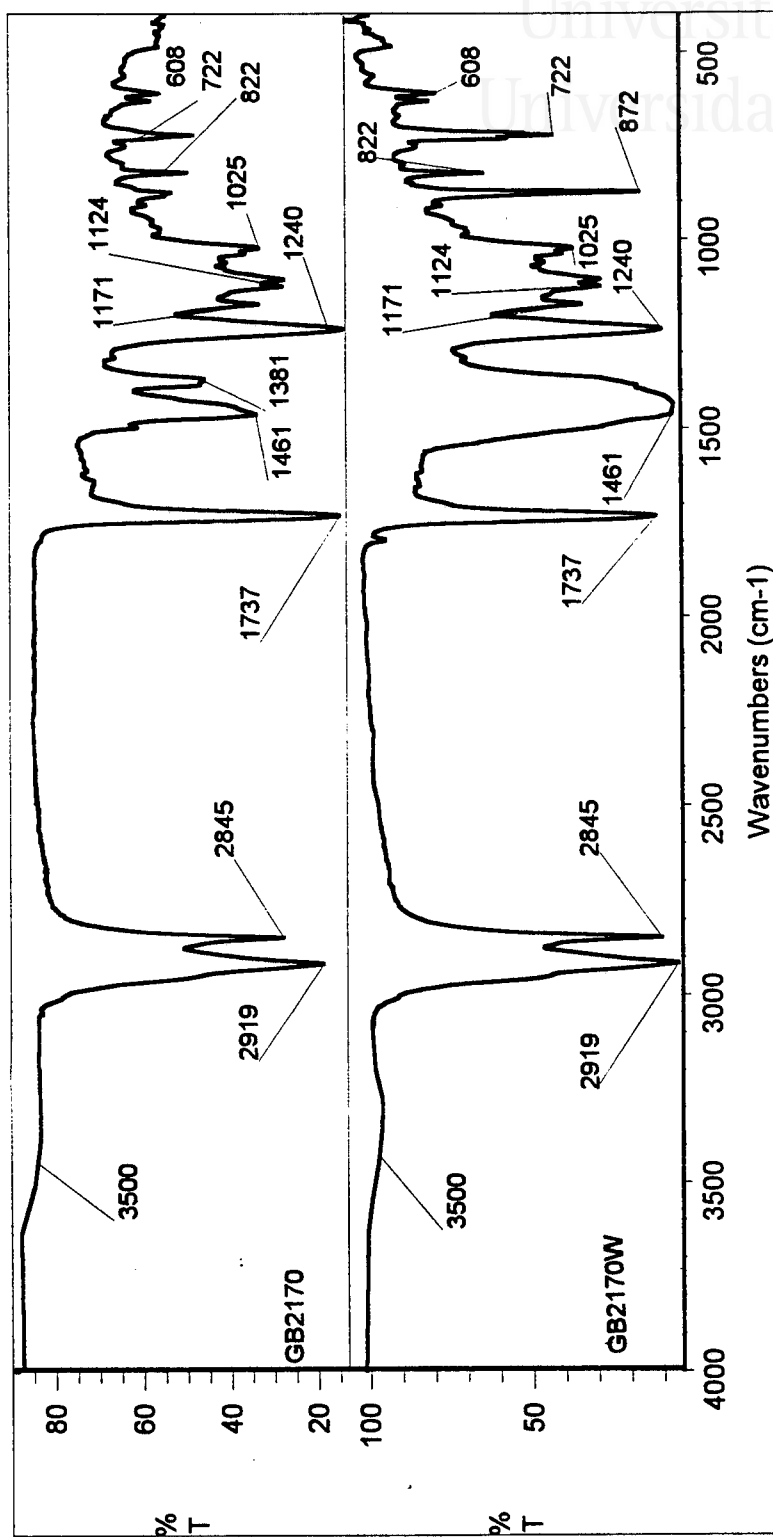


Figura VI.3. Espectros IR de los adhesivos que contienen o no cera parafínica. Tackificante G.

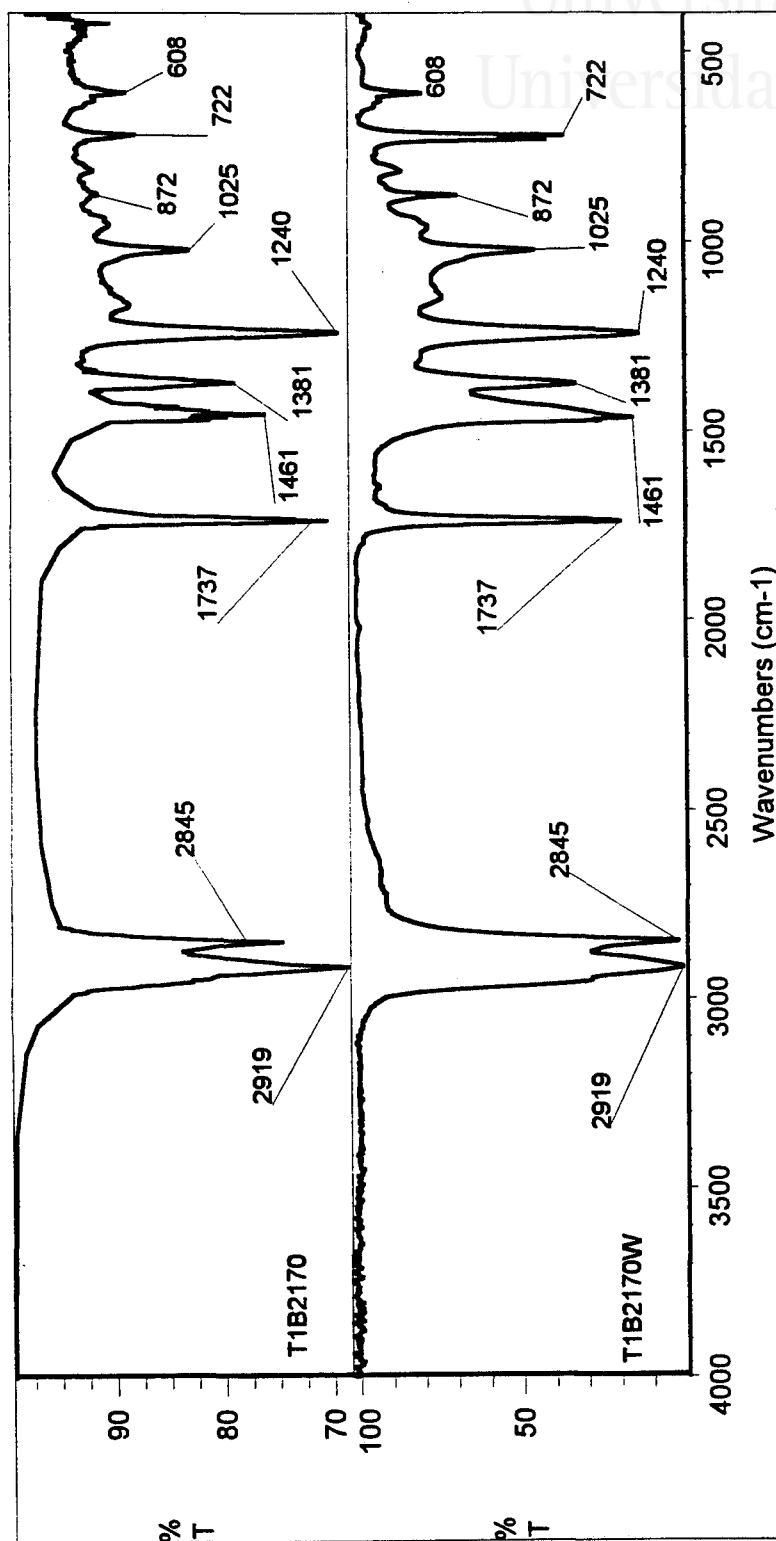


Figura VI.4. Espectros IR de los adhesivos que contienen o no cera parafínica. Tackificante T1.

La diferencia entre los espectros IR de los adhesivos que contienen o no cera se encuentra en la intensidad de las bandas situadas a 722, 872, 1381 y 1461 cm^{-1} . Estas bandas corresponden a la cera y aumentan en intensidad al adicionar la cera a la formulación. El resto de las bandas, como ya se ha indicado en capítulos anteriores, son combinación de las bandas debidas al copolímero EVA (608, 1025, 1240 y 1737 cm^{-1}) y a la resina tackificante utilizada en cada caso. Las resinas tackificantes G y P como son ésteres de colofonia también presentan estas bandas. La resina T1 no contiene grupos funcionales y presenta un espectro IR muy similar al de la propia cera. La resina H presenta una banda características a 1695 cm^{-1} . Por tanto, la cera produce interacciones esencialmente físicas en el seno de los adhesivos hot - melt.

Se ha determinado la viscosidad de los adhesivos a 170 y 180 $^{\circ}\text{C}$ empleando un viscosímetro Brookfield acoplado a un dispositivo termosel. La viscosidad del copolímero B2 no se ha podido determinar, ya que sobrepasa el límite superior de detección del vástago empleado (10^3 Pa.s). En la Figura VI.5 se representa la variación de la viscosidad Brookfield (medida a 170 y 180 $^{\circ}\text{C}$) de los adhesivos que contenían o no la cera.

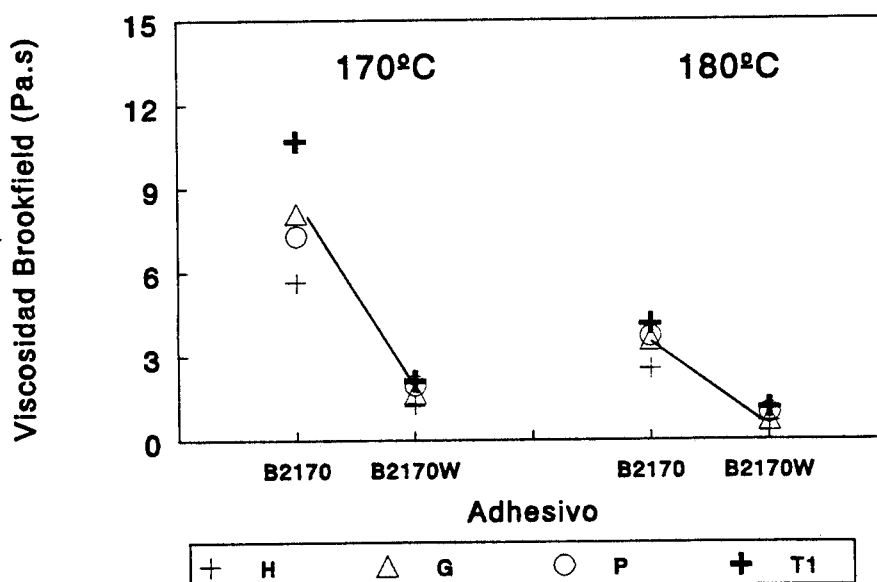


Figura VI.5. Variación de la viscosidad Brookfield (a 170 y 180 $^{\circ}\text{C}$) en adhesivos que contienen o no cera.

Como ya se indicó en el Capítulo IV de este trabajo la adición de resina tackificante al copolímero EVA produce un descenso de la viscosidad debido a que se adiciona un polímero de bajo peso molecular. Del mismo modo, la adición de cera también origina una disminución de la viscosidad, de manera que actúa como un disolvente del adhesivo. Las diferencias entre los valores de viscosidad (medidos a 170°C) de los adhesivos que contienen los diferentes tackificantes se hacen menos marcadas al adicionar la cera. A pesar de que las viscosidades de los adhesivos que contienen cera son parecidas se sigue manteniendo el mismo orden en las viscosidades, de manera que, los adhesivos más viscosos son los preparados con la resina tackificante T1, seguidos por los que contienen los tackificantes G y P y H.

Las propiedades viscoelásticas de los adhesivos se han determinado mediante dos técnicas diferentes: Análisis Térmico Dinámico Mecánico (DMTA) y reómetro de esfuerzo controlado. La caracterización de la cera no se ha podido realizar mediante estas técnicas debido a sus reducidas propiedades reológicas y viscoelásticas.

En la Figura VI.6 se representan las curvas de variación de G' y G'' con la temperatura para los adhesivos PB2170 y PB2170W. En el adhesivo PB2170 se observa que a temperaturas bajas el módulo G' es mayor que G'' , pero por encima de 38 °C el módulo G' pasa a ser inferior a G'' . A medida que aumenta la temperatura los módulos G' y G'' disminuyen de una manera progresiva. Como ya se ha indicado con anterioridad la temperatura a la que se produce el cruce de las curvas de los módulos G' y G'' indica un cambio de propiedades del material [1]. Al adicionar cera a la formulación adhesiva se observa que el punto de corte de G' y G'' se desplaza a temperaturas superiores y adicionalmente la forma de las curvas varía de forma considerable. A temperaturas inferiores al punto de corte de G' y G'' (69.8 °C), los valores de los módulos G' y G'' son superiores a los del adhesivo B2170 mientras que a temperaturas inferiores a las del punto de corte los valores de G' y G'' disminuyen de una forma muy acusada pasando a ser inferiores a los del adhesivo que no contiene cera; no obstante, las curvas de variación de G' y G'' con la temperatura del adhesivo PB2170 siguen tendencias paralelas. Estas tendencias indican que la adición de cera produce un aumento del punto de reblandecimiento del adhesivo ya que el predominio del comportamiento viscoso sobre el elástico se produce a temperaturas mayores. Por otra parte, los menores valores de G' y G'' a temperaturas elevadas indican que la estructura del adhesivo es más débil. De este modo, la viscosidad de estos adhesivos en estado fundido es menor (lo que coincide con los resultados experimentales de medida de viscosidad Brookfield) y por tanto la adición

de cera facilita la extensión del adhesivo sobre las superficies a unir. Estas tendencias concuerdan con lo establecido en trabajos previos [2 - 8].

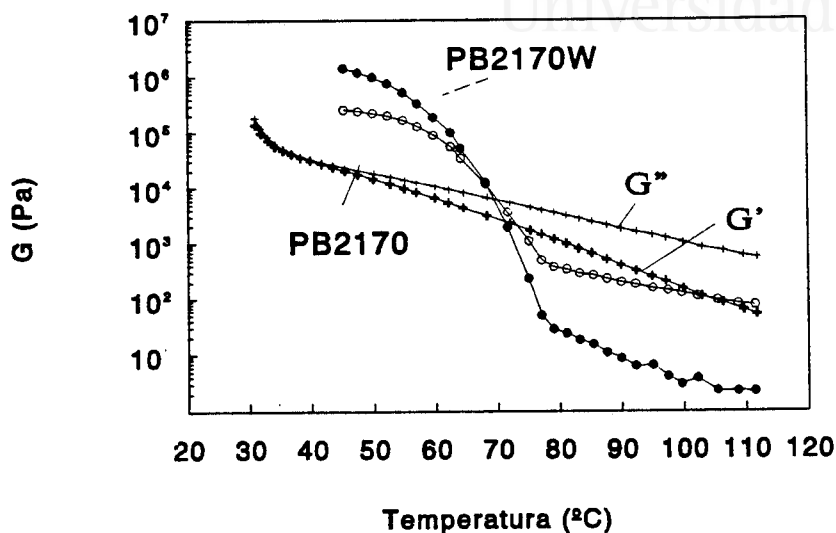


Figura VI.6. Variación de G' y G'' con la temperatura para los adhesivos que contienen 170 ppc de tackificante P (con y sin cera).

En las Figuras VI.7 a VI.9 se incluyen las curvas de variaciones de los módulos G' y G'' , y de δ con la temperatura para el copolímero EVA y los adhesivos B2170 y B2170W. Para todos los adhesivos, los módulos G' y G'' disminuyen al aumentar la temperatura, siguiendo las tendencias ya indicadas anteriormente. Dependiendo de la resina tackificante empleada se produce un mayor o menor desplazamiento de las curvas y por tanto una mayor o menor variación de los puntos de corte de G' y G'' . En la Tabla VI.1 se incluyen los valores de módulo y temperatura correspondientes al punto de corte de G' y G'' para los diferentes adhesivos considerados en este estudio.

La comparación de las curvas de G' y G'' en las Figuras VI.7 a VI.9 muestra que la adición de cera asemeja las propiedades del adhesivo al del EVA a temperaturas relativamente bajas. A temperaturas relativamente altas se produce un marcado descenso de los módulos con respecto al copolímero EVA.

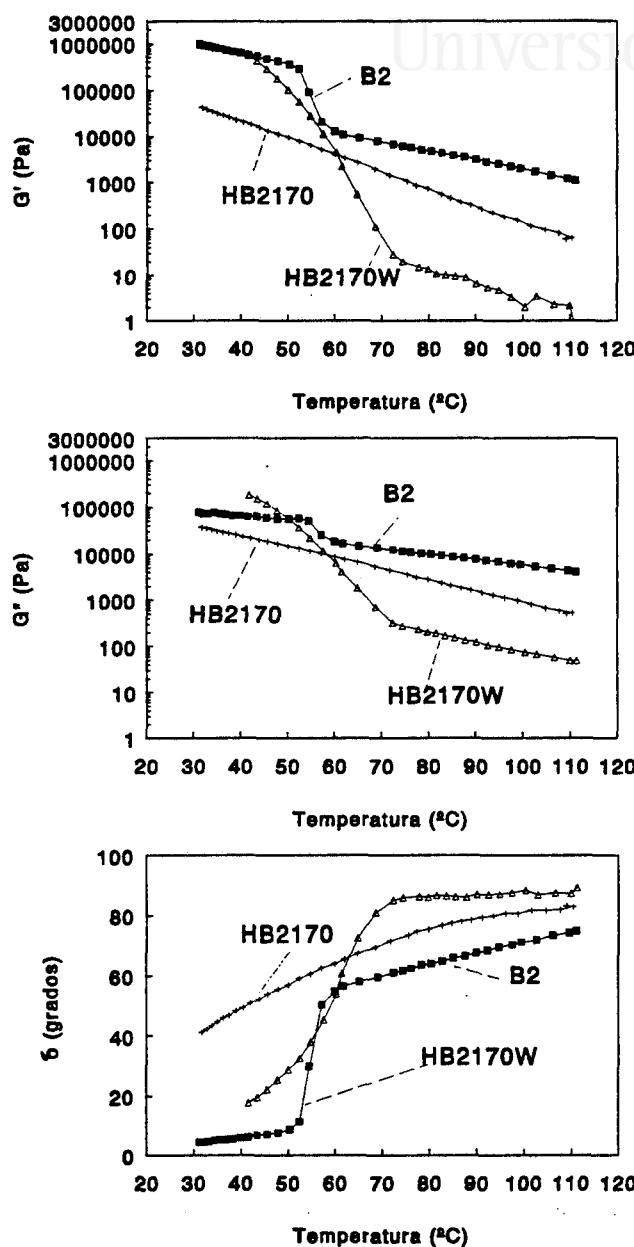


Figura VI.7. Variación de los módulos G' y G'' , y de δ con la temperatura para el copolímero EVA B2 y los adhesivos que contienen el tackificante H. Influencia de la adición de cera en la formulación de los adhesivos.

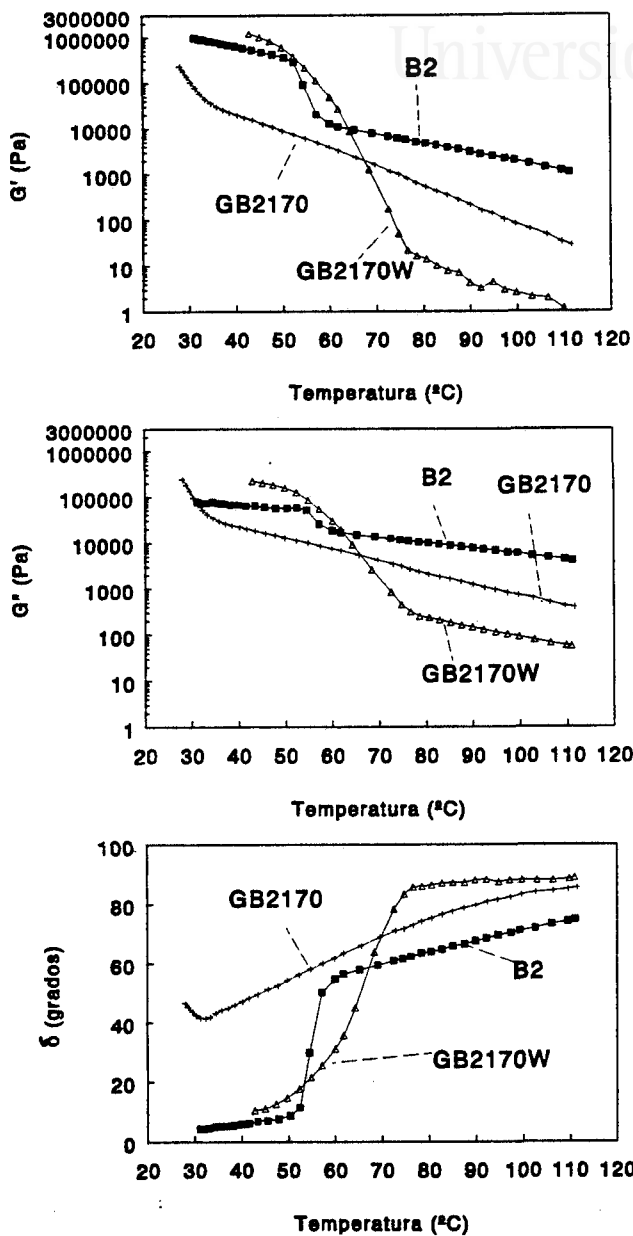


Figura VI.8. Variación de los módulos G' y G'' , y de δ con la temperatura para el copolímero EVA B2 y los adhesivos que contienen el tackificante G. Influencia de la adición de cera en la formulación de los adhesivos.

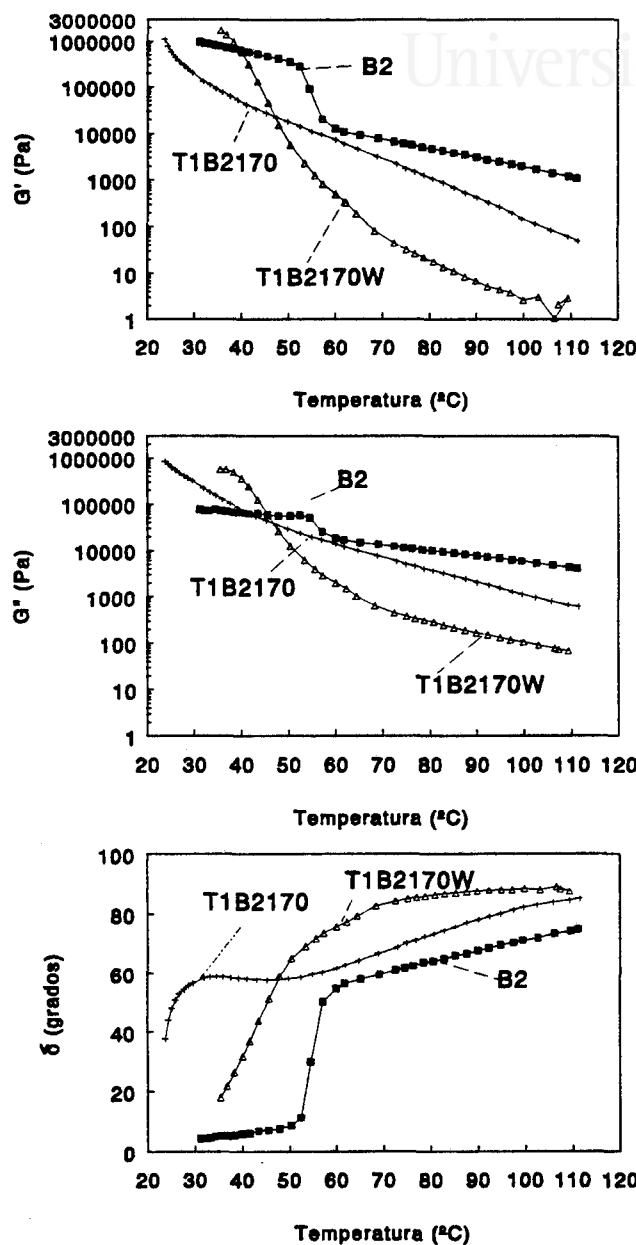


Figura VI.9. Variación de los módulos G' y G'' , y de δ con la temperatura para el copolímero EVA B2 y los adhesivos que contienen el tackificante T1. Influencia de la adición de cera en la formulación de los adhesivos.

Tabla VI.1. Temperatura y módulo en el punto de corte de G' y G'' de los adhesivos que contienen 170 ppc de tackificante.

Adhesivo	Sin cera		Con cera	
	Tg (°C)	Módulo (Pa)	Tg (°C)	Módulo (Pa)
HB2	35.5	3.1 10 ⁴	56.1	1.8 10 ⁴
GB2	37.1	2.7 10 ⁴	63.0	1.4 10 ⁴
PB2	38.0	2.0 10 ⁴	69.8	7.3 10 ⁴
T1B2	24.7	7.0 10 ⁵	44.5	1.1 10 ⁴
OB2	38.5	6.5 10 ⁴	58.5	5.5 10 ⁴

En el caso de los adhesivos B2170 (no contienen cera) la temperatura en el punto de corte de G' y G'' sigue el orden (de menor a mayor):

$$T1 < H \leq G \leq P \leq O$$

Esto significa que la resina tackificante T1 debido a su naturaleza química (resina de hidrocarburo) es la más compatible con los dominios de etileno del copolímero B2, mientras que las resinas tackificantes G y P (ésteres de colofonia) son las más compatibles con los dominios de acetato de vinilo del copolímero.

En los adhesivos que contienen cera el orden de variación de la temperatura en el punto de corte de G' y G'', prácticamente es similar:

$$T1 < H < O < G < P$$

Puesto que la cera parece interaccionar con la fase cristalina (dominios de polietileno) del copolímero EVA se hacen más marcadas las diferencias entre los distintos adhesivos, siendo los más compatibles con los dominios de acetato de vinilo los adhesivos que contienen grupos polares [2, 9 - 11]. Por otra parte, la adición de cera reduce ligeramente los valores de módulo en el punto de corte de las curvas de G' y G''.

Las variaciones de δ con la temperatura (Figuras VI.7 a VI.9) muestran un incremento en δ al adicionar cera a la formulación de adhesivo. En estos adhesivos se ha determinado el punto de inflexión de la curva de δ (Tg) (Tabla VI.2), el cual se desplaza a temperaturas mayores cuando el adhesivo contiene cera. En la formulación B2170 (sin cera) no se ha podido determinar el punto de inflexión de δ debido a que el sistema disponible en el laboratorio no ha permitido obtener datos experimentales a temperaturas menores. Los valores de Tg obtenidos corresponden cuantitativamente bien con la temperatura en el cruce de las curvas de G' y G'', los cuales corresponden a valores relativamente cercanos a los el copolímero EVA.

Tabla VI.2. Temperatura y valor de δ en el punto de inflexión de la curva de δ de los adhesivos que contienen 170 ppc de tackificante y una cera.

Adhesivo	Tg (°C)	δ (inflexión) (grados)
HB2170W	61.5	61.0
GB2170W	67.5	58.1
PB2170W	70.0	56.2
T1B2170W	42.5	41.0
OB2170W	60.0	50.5

El estudio de las propiedades viscoelásticas de estos adhesivos a bajas temperaturas se ha realizado mediante DMTA. Los datos experimentales de los adhesivos que contienen las resinas tackificantes H, G y T1 se incluyen en las Figuras VI.10 a VI.12. La adición de cera a la formulación de adhesivos que contienen resina tackificante H, G o P produce el desplazamiento de Tg a temperaturas inferiores (Tabla VI.4), determinada en el máximo de la curva de variación de E'' con la temperatura. Al mismo tiempo se produce un aumento del módulo y las curvas se hacen más agudas, lo que indica un aumento de la cristalinidad del adhesivo. Por tanto, la adición de cera a los adhesivos que contienen resinas tackificantes de colofonia o ésteres de colofonia reduce el grado de compatibilidad entre el EVA y el tackificante, dotando al adhesivo de propiedades reológicas más parecidas a las del copolímero EVA.

Por otra parte, el adhesivo que contiene la resina O presenta una pequeña variación de Tg cuando se incorpora cera al adhesivo, mientras que el adhesivo que contiene la resina T1 no varía la Tg aunque aparece una segunda Tg situada a 3'5 °C. Los valores de módulo no se modifican al incorporar cera al adhesivo ni tampoco varía el área bajo las curvas. Este diferente comportamiento es debido a la incompatibilidad entre las resinas de hidrocarburo y terpénicas con el copolímero EVA, de manera que la adición de cera no afecta a dicha compatibilidad.

La compatibilidad entre los dominios de acetato de vinilo y la resina tackificante viene determinada por la primera Tg en las curvas de DMTA. En los adhesivos que no contienen cera, los tackificantes más compatibles con la parte amorfa del copolímero son los ésteres de colofonia (G y P), seguidos por la colofonia (H) y por las resinas de hidrocarburos (T1 y O). Este orden de compatibilidad no se modifica al adicionar la cera, pero si el grado de compatibilidad el cual disminuye en los primeros casos (la Tg se desplaza a una temperatura inferior). La cera, al presentar una naturaleza química hidrocarbonada, interacciona con los dominios cristalinos de polietileno del copolímero EVA y por tanto disminuye la compatibilidad de la mezcla con los dominios de acetato de vinilo. Como la cera presenta una estructura cristalina su adición al adhesivo aumenta la cristalinidad de la mezcla. En el caso de la resina tackificante T1, cuya naturaleza química hidrocarbonada se asemeja a la de la cera, se encuentra que la compatibilidad entre este tackificante y los dominios de acetato de vinilo del copolímero no varía (Tg no varía). En este caso aparece una segunda Tg que probablemente corresponde a la compatibilidad entre el copolímero EVA y la cera [12]. Esta segunda Tg está situada a 3'5 °C.

Por otra parte, la adición de cera produce un ligero descenso del módulo de almacenamiento E' (Figuras VI.10 a VI.12) y un desplazamiento de la Tg (medida en el punto de inflexión de E') a temperaturas menores en el caso de los adhesivos que contienen las resinas tackificantes (H, G y P). Sin embargo, en los adhesivos que contienen los tackificantes (T1 y O), la adición de cera produce un descenso del módulo pero no se produce una variación acusada de la Tg. En la Tabla VI.3 se incluyen los valores de módulo de almacenamiento E' y de la temperatura (Tg) determinados en el punto de inflexión de la curva.

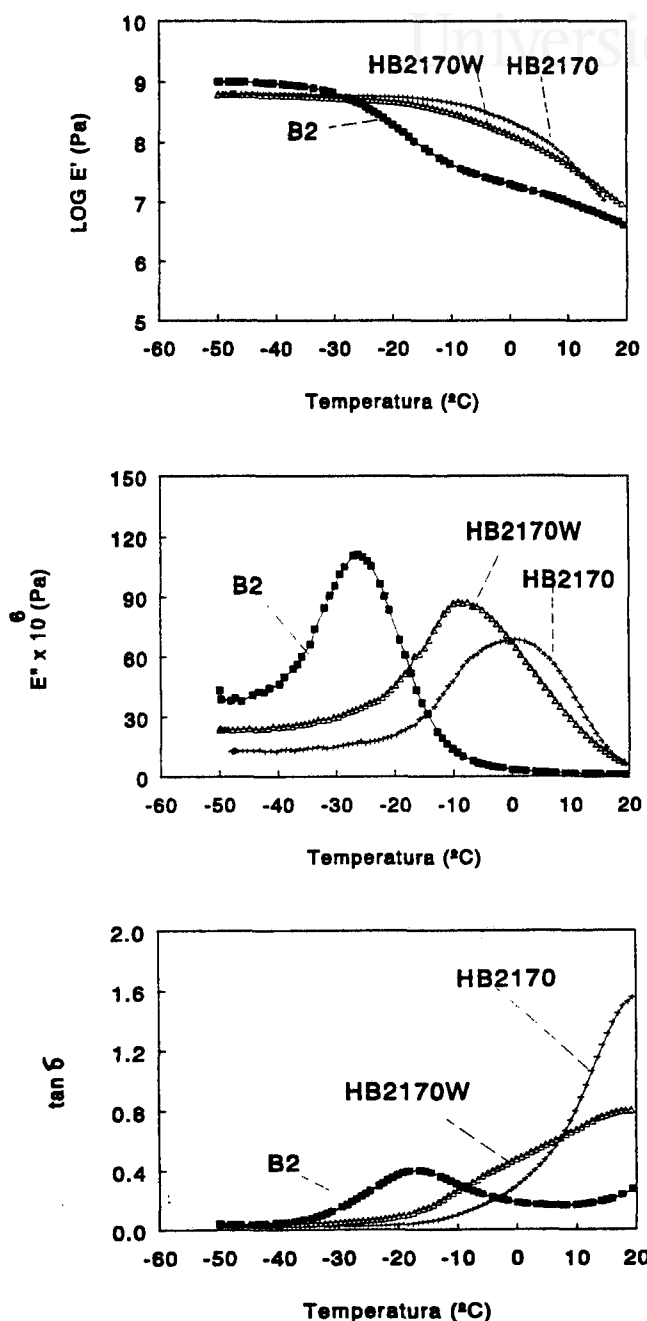


Figura VI.10. Variación de E' , E'' y $\tan \delta$ con la temperatura para el copolímero EVA B2 y los adhesivos que contienen el tackificante H. Influencia de la adición de cera en los adhesivos.

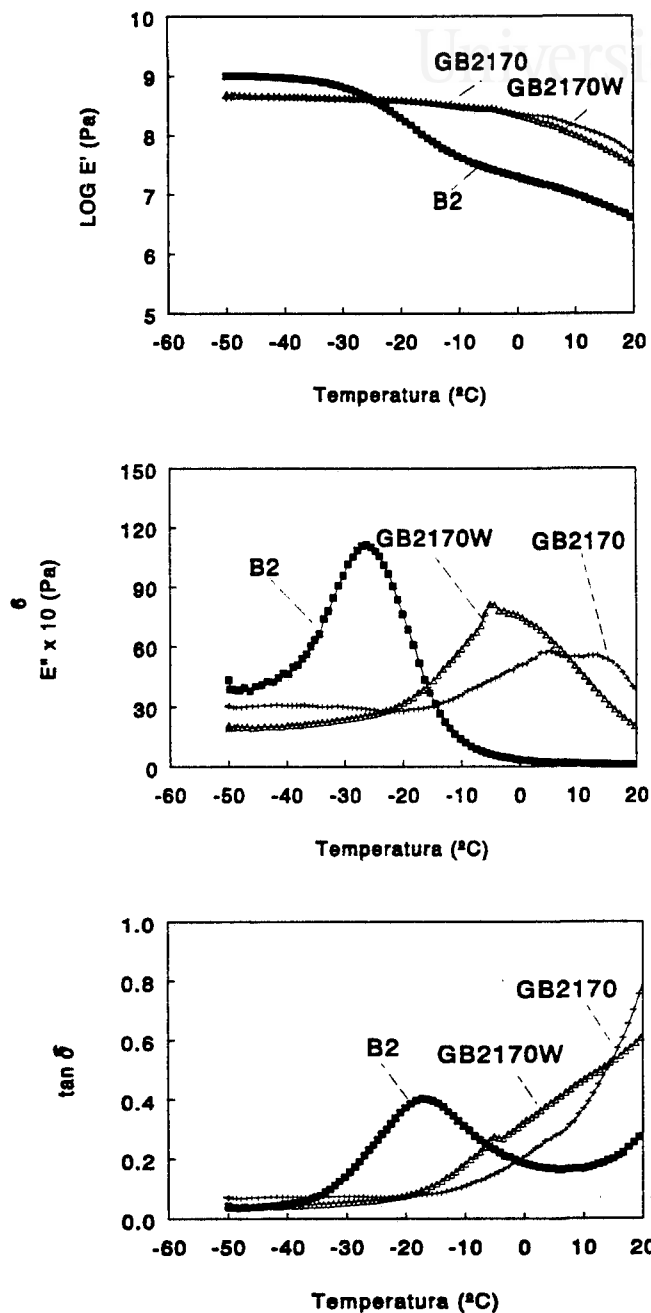


Figura VI.11. Variación de E' , E'' y $\tan \delta$ con la temperatura para el copolímero EVA B2 y los adhesivos que contienen el tackificante G. Influencia de la adición de cera en los adhesivos.

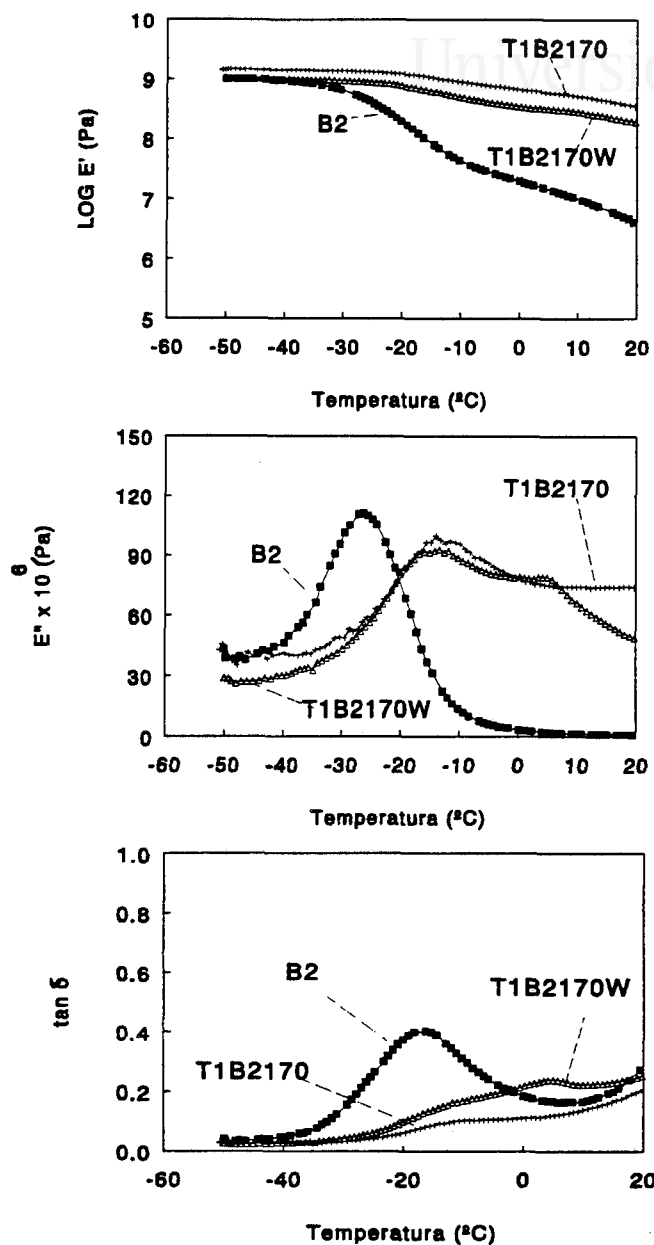


Figura VI.12. Variación de E' , E'' y $\tan \delta$ con la temperatura para el copolímero EVA B2 y los adhesivos que contienen el tackificante T1. Influencia de la adición de cera en los adhesivos.

Tabla VI.3. Valor del módulo y de la temperatura de transición vítrea en el punto de inflexión de las curvas de variación de E' con la temperatura para los adhesivos que contienen tackificante. Influencia de la adición de cera.

Adhesivo	Sin cera		Con cera	
	Tg (°C)	E' (Pa)	Tg (°C)	E' (Pa)
HB2	4.0	5.0 10 ⁸	2.0	4.0 10 ⁸
GB2	-	-	-	-
PB2	-	-	-	-
T1B2	-11.0	9.3 10 ⁸	-11.0	5.4 10 ⁸
OB2	-11.0	6.3 10 ⁸	-13.9	4.5 10 ⁸

Tabla VI.4. Valor del módulo y de la temperatura de transición vítrea en el máximo de las curvas de variación de E'' con la temperatura para los adhesivos que contienen tackificante. Influencia de la adición de cera.

Adhesivo	Sin cera		Con cera	
	Tg (°C)	E'' (Pa)	Tg (°C)	E'' (Pa)
HB2	0.5	6.0 10 ⁷	-8.0	9 10 ⁷
GB2	10.0	5.0 10 ⁷	-3.0	8 10 ⁷
PB2	> 20.0	4.0 10 ⁷	-2.6	1.2 10 ⁷
T1B2	-13.9	1.0 10 ⁸	-14.0, 3.5	9 10 ⁷ , 8 10 ⁷
OB2	-14.6	1.5 10 ⁸	-17.0	1.1 10 ⁸

En la Tabla VI.5 se incluyen los valores de $\tan \delta$ y de Tg obtenidos en el máximo de las curvas de variación de $\tan \delta$ con la temperatura. Al adicionar cera, el máximo de $\tan \delta$ disminuye su valor y se desplaza a temperaturas menores. En el caso de los adhesivos que contienen las resinas tackificantes T1 y O aparece un segundo pico de $\tan \delta$, de menor intensidad situado a 6 °C que puede corresponder a la compatibilidad de la

cera y el copolímero EVA. Estas tendencias vuelven a confirmar las variaciones de compatibilidad ya mostradas en las curvas de variación de G' y G'' con la temperatura.

Tabla VI.5. Valor del módulo y de la temperatura de transición vítrea en el punto de inflexión de las curvas de variación de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen tackificante. Influencia de la adición de cera.

Adhesivo	Sin cera		Con cera	
	Tg (°C)	$\tan \delta$	Tg (°C)	$\tan \delta$
HB2	20.0	1.56	>20.0	-
GB2	>20.0	>0.76	>20.0	-
PB2	>20.0	>0.46	>20.0	-
T1B2	-10.7	0.10	-12.4 , 6.0	0.15 , 0.23
OB2	-7.0	0.25	-11.5 , 6.7	0.23 , 0.28

Mediante la técnica de DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) se han determinado las propiedades térmicas y la temperatura de transición vítrea de la cera y de los distintos adhesivos utilizados, así como la compatibilidad tackificante - EVA en dichos adhesivos. En la Figura VI.13 se incluye la curva DSC correspondiente a la cera y en las Figuras VI.14 a VI.16 se incluyen las curvas experimentales correspondientes a los adhesivos que contienen las resinas tackificantes H (colofonia), G (éster de colofonia) y T1 (resina de hidrocarburo) comparadas con las curvas de los adhesivos de idéntica composición cuando contienen cera.

La curva de DSC de la cera (Figura VI.13) muestra el proceso de reblandecimiento para temperaturas entre 40 y 90 °C. En lo que respecta a los adhesivos, los resultados experimentales obtenidos mediante DSC confirman los obtenidos mediante DMTA. Existen, por tanto, dos tendencias diferentes; por una parte los adhesivos que contienen los tackificantes de colofonia y ésteres de colofonia presentan un desplazamiento de Tg a temperaturas más negativas al adicionar cera a la formulación del adhesivo. Para el tackificante H (Figura VI.14) las curvas de DSC muestran que la Tg se desplaza desde 1.5 °C a -16.6 °C al adicionar cera al adhesivo. Para el tackificante

G (Figura VI.15) la T_g se desplaza desde 8 °C a -1.3 °C (Tabla VI.6) y adicionalmente se observa el proceso de reblandecimiento de la cera a temperaturas entre 60 y 90 °C. Por el contrario, los adhesivos que contienen los tackificantes T1 y O no presentan variación de T_g (en los adhesivos que contienen el tackificante T1 (Figura VI.16) la primera T_g presenta un valor de -22 °C). En estos dos casos además aparece una segunda T_g situada a -2.6 °C para el tackificante T1 y 5.3 °C para el tackificante O. Esta segunda T_g también aparece en las curvas de DMTA. Por tanto, el grado de compatibilidad entre los dominios de acetato de vinilo del copolímero EVA y la resina disminuye por la adición de la cera en tres de los adhesivos estudiados .

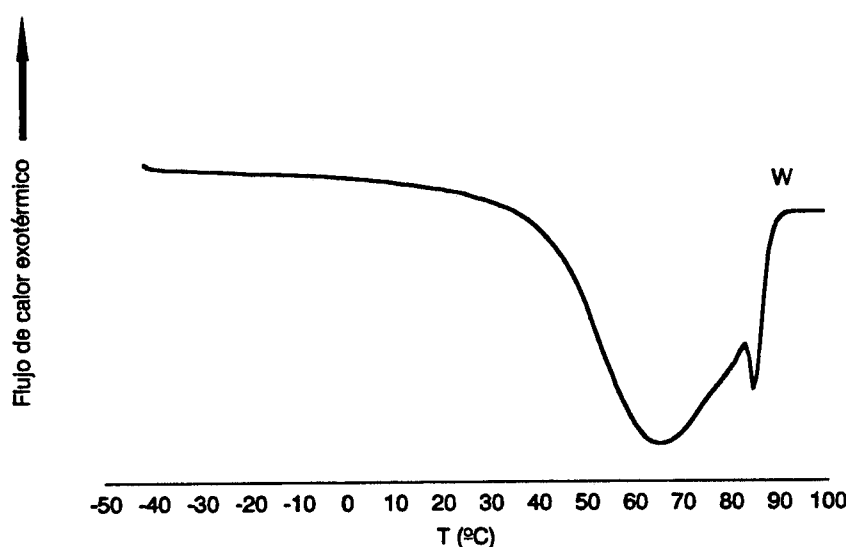


Figura VI.13. Curva de DSC de la cera parafínica utilizada en este trabajo.

La adición de cera disminuye la compatibilidad pero no modifica el orden de compatibilidad entre el copolímero EVA y las distintas resinas tackificantes utilizadas. Las resinas de colofonia esterificadas siguen siendo las más compatibles, seguidas por las resinas de colofonia y por las resinas de hidrocarburos. Como ya se indicó en el Capítulo III de este trabajo, la mayor o menor compatibilidad está determinada por la propia naturaleza de las resinas tackificantes.

La adición de cera a la formulación de los adhesivos aumenta la entalpía de fusión (Tabla VI.6), ya que al aumentar las interacciones entre las cadenas de los adhesivos la energía necesaria para que se produzca el movimiento de las cadenas es mayor.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

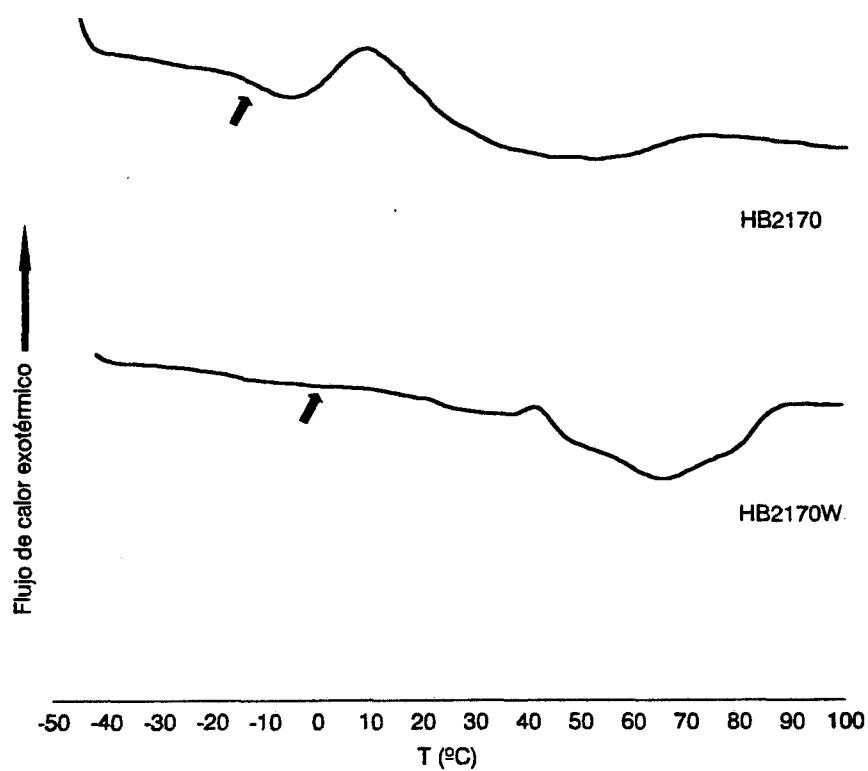


Figura VI.14. Curva de DSC de adhesivos que contienen el tackificante H. Influencia de la adición de cera.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

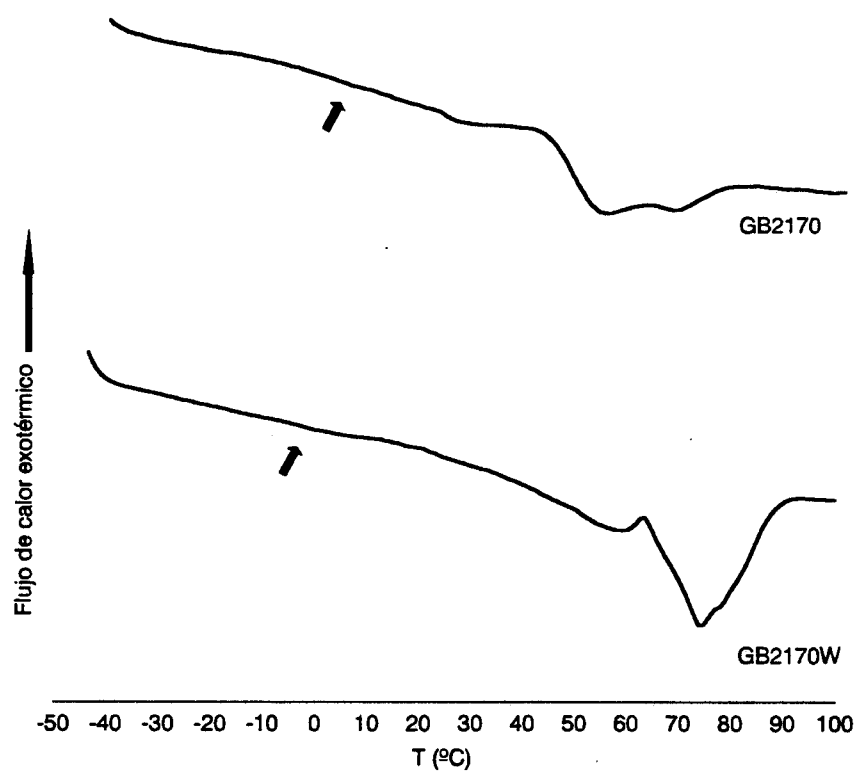


Figura VI.15. Curva de DSC de adhesivos que contienen el tackificante G. Influencia de la adición de cera.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

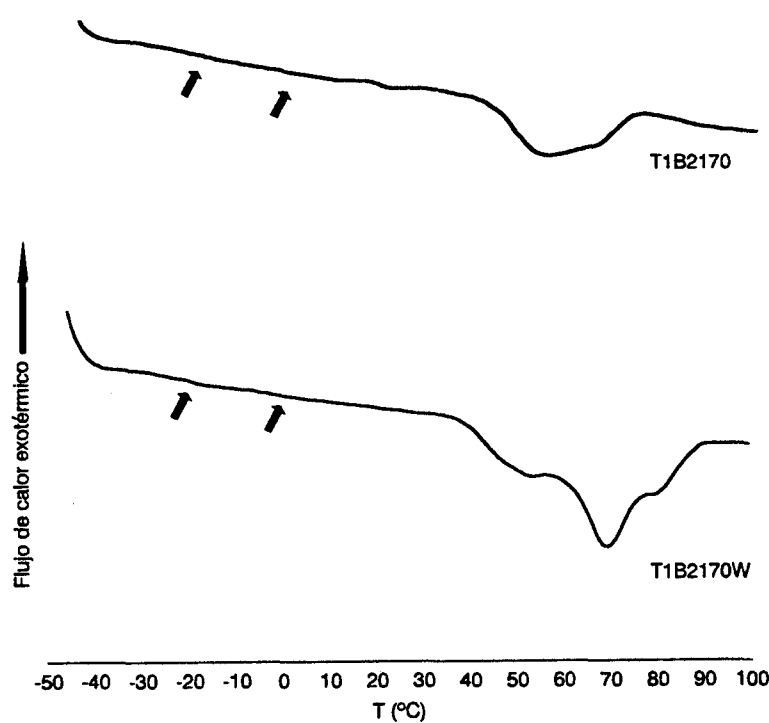


Figura VI.16. Curva de DSC de adhesivos que contienen el tackificante T1. Influencia de la adición de cera.

Tabla VI.6. Temperaturas de transición vítrea (T_g) y variaciones de la entalpía de fusión (ΔH_m) determinadas a partir de las curvas de DSC de los adhesivos que contienen tackificante. Influencia de la adición de cera.

Adhesivo	Sin cera		Con cera	
	T_g (°C)	ΔH_m (cal/g)	T_g (°C)	ΔH_m (cal/g)
HB2	1.5	1.02	-16.6	7.68
GB2	8.0	2.70	-1.3	3.84
PB2	2.6	3.60	-4.0	8.34
T1B2	-21.0, -0.6	2.76	-22.0, -2.6	8.94
OB2	-20.0, 3.6	1.86	-22.6, 5.3	8.28

En la Figura VI.17 se comparan las temperaturas de transición vítrea determinadas mediante DSC y DMTA. Ambos valores de temperatura se encuentran relacionados, aunque las T_g determinadas mediante DSC son ligeramente superiores. Estas diferencias son debidas a que el sistema de medida es diferente.

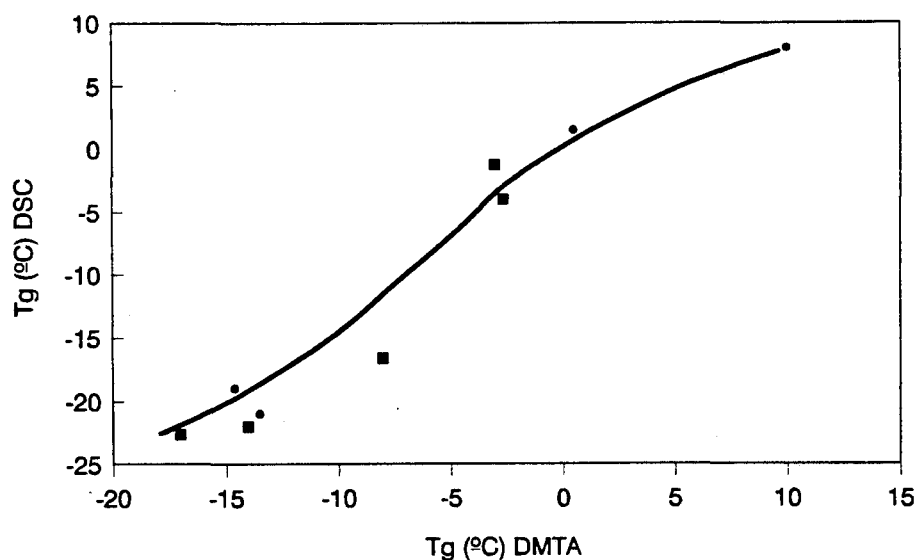


Figura VI.17. Relación entre los valores de T_g (°C) determinados mediante DSC y DMTA (la T_g obtenida mediante DSC corresponde al menor de los valores obtenidos)

Las propiedades mecánicas de los adhesivos están relacionadas con la dureza. En la Figura VI.18 se incluyen los valores de dureza °Shore A de las películas de adhesivo. La adición de cera a la formulación de los adhesivos produce un aumento de la dureza. Dependiendo de la resina tackificante empleada se obtienen diferentes valores de dureza. Los adhesivos que contienen la resina de colofonia H son los que dan los valores más bajo de dureza, tanto si su formulación contiene cera como si no. Los tackificantes G, P y O dan valores de dureza intermedios. El tackificante T1 es el que presenta los valores de dureza más altos.

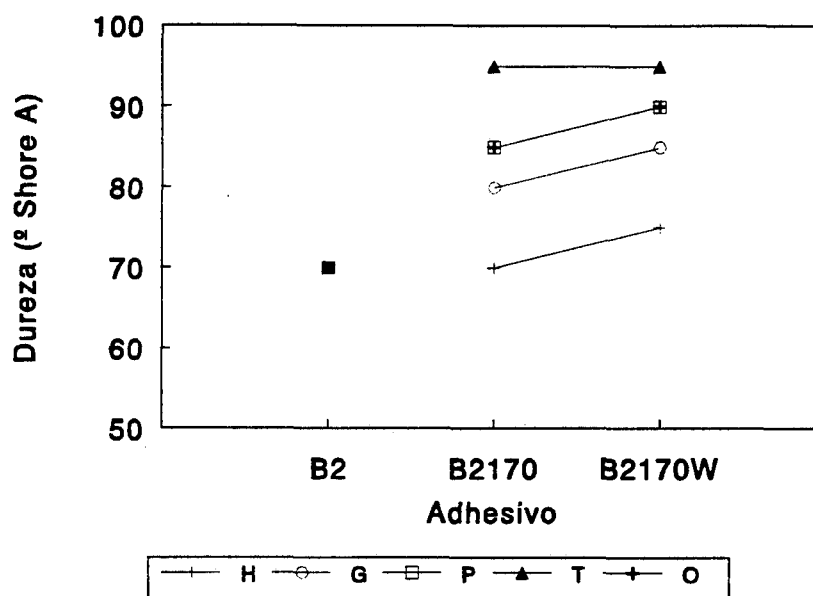


Figura VI.18. Dureza °Shore A de las películas de adhesivo que contienen tackificante. Influencia de la adición de cera.

La dureza de los adhesivos se relaciona con las propiedades reológicas de los mismos, y más concretamente con la temperatura en el cruce de las curvas de variación de los módulos G' y G'' con la temperatura (Figuras VI.19). Además la dureza está relacionada con el punto de reblandecimiento de los adhesivos y por tanto de una manera indirecta con la dureza del mismo. Para las dos series de adhesivos, se cumple en líneas generales, que cuanto mayor es la temperatura a la que se produce el cruce de G' y G'' mayor es la dureza de los adhesivos.

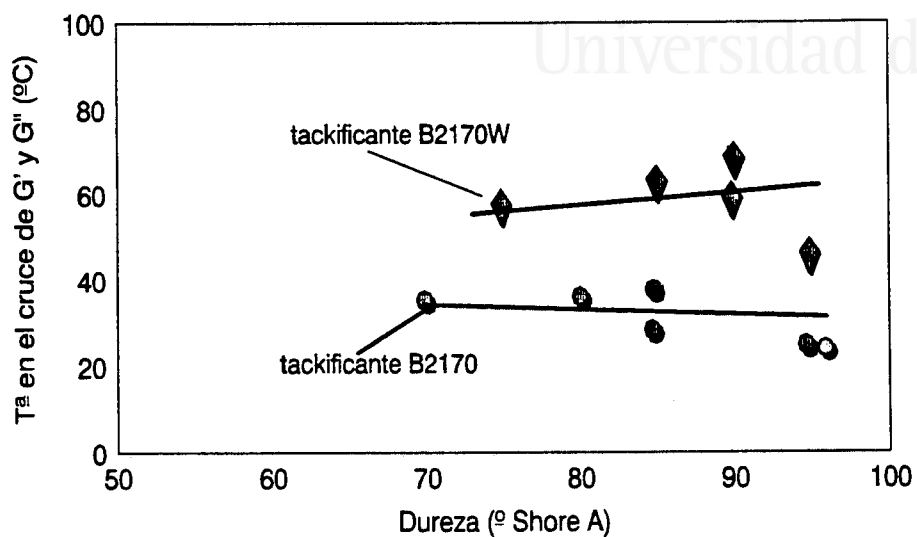


Figura VI.19. Relación entre la dureza °Shore A de las películas de adhesivo y las temperaturas en el cruce de las curvas de G' y G'' para los adhesivos. Influencia de la cera.

Las propiedades superficiales de los adhesivos se ha determinado midiendo los ángulos de contacto de películas de los mismos. El líquido patrón utilizado para realizar las medidas ha sido agua. Se han medido los ángulos de contacto iniciales (30 segundos después de depositar la gota en la superficie) y de equilibrio (15 min). En la Tabla VI.7. se incluyen los resultados obtenidos. En todos los casos los ángulos de contacto de los adhesivos disminuyen al transcurrir 15 min desde que se ha depositado la gota. La adición de cera a la formulación del adhesivo produce un aumento de los ángulos de contacto, lo que significa que la polaridad del adhesivo disminuye. Este comportamiento era esperable, ya que la cera tiene naturaleza apolar y por tanto al adiccionarla al adhesivo disminuye la polaridad de la mezcla y en consecuencia la energía superficial aumenta. Por otra parte, las ceras parafínicas tienen tendencia a migrar a la superficie del adhesivo cuando se incorporan en su formulación, lo que supone un incremento de los ángulos de contacto.

Entre los ángulos de contacto de los adhesivos realizados con los distintos tackificantes se encuentran diferencias debidas a la distinta polaridad de los mismos. Los adhesivos que contienen los tackificantes menos polares (T1 y O) proporcionan los mayores ángulos de contacto, mientras que los que contienen los tackificantes más polares (H, G y P) dan ángulos de contacto menores (es decir, mayor energía superficial).

Tabla VI.7. Ángulos de contacto iniciales y de equilibrio de películas de adhesivo que contienen resina tackificante. Influencia de la adición de cera.

Adhesivo	Angulo de contacto (grados)			
	Sin cera		Con cera	
	inicial	15 min	inicial	15 min
HB2	87	77	92	82
GB2	84	78	91	89
PB2	92	90	100	96
T1B2	100	93	100	98
OB2	94	90	98	93

El *tack* es otra propiedad determinante de las características de los adhesivos termofusibles. En este trabajo, el *tack* se ha determinado mediante el método *Finger test* y mediante una prueba de pelado en T. Los valores de *tack* de la cera son despreciables. En la Figura VI.20 se incluyen los resultados de *tack* obtenidos mediante la prueba de pelado en T. La adición de cera al adhesivo produce en todos los casos una disminución del valor del *tack*. Este comportamiento es debido a que la cera presenta una naturaleza apolar que disminuye la pegajosidad del adhesivo. Los diferentes tackificantes empleados en la formulación de los adhesivos producen diferentes valores de *tack*. Los tackificantes de resinas de hidrocarburo son los que dan valores de *tack* más bajos, mientras que los tackificantes de colofonia y colofonia esterificada dan valores más elevados. Estas diferencias entre los diferentes adhesivos se hacen menos marcadas al adicionar la cera, de acuerdo con resultados previos [13 - 15].

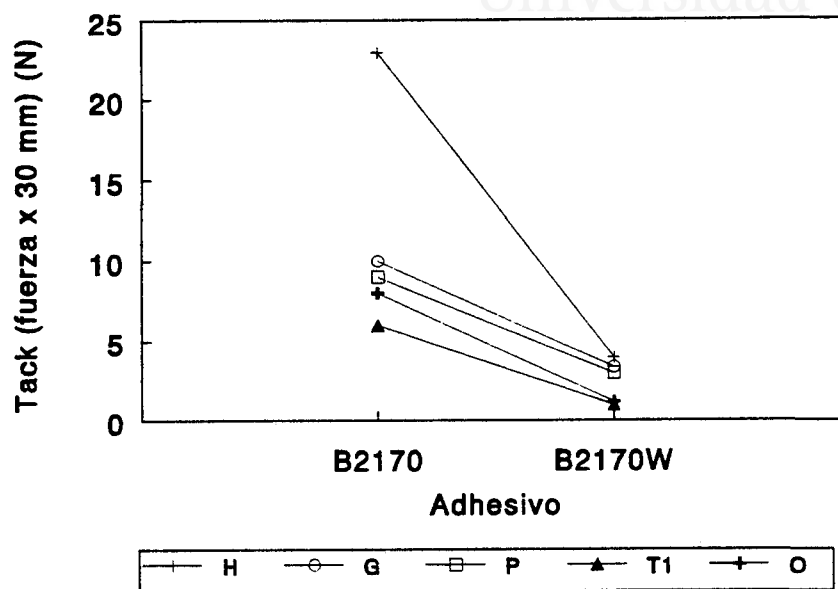


Figura VI.20. *Tack* determinado mediante el ensayo de pelado en T para los adhesivos. Influencia de la adición de cera.

Los resultados de *tack* obtenidos mediante el ensayo de *Finger test* concuerdan aceptablemente con los obtenidos mediante la prueba de pelado, tal y como se puede apreciar en la Figura VI.21.

Como se ha mostrado en capítulos anteriores el *tack* se encuentra relacionado con el valor de E' (módulo de almacenamiento) a 20°C. A partir de los experimentos de DMTA se han determinado estos valores, que se representan frente al *tack* (ensayos de pelado) en la Figura VI.22. Cuanto menor es el valor de E' (20°C) mayor es el valor del *tack* de los adhesivos [12]. No obstante, la adición de cera produce una variación menos marcada del *tack* con respecto al módulo E' . Dentro de cada una de las series de adhesivos se cumple también esta relación, es decir, los valores más bajos de E' corresponden a los adhesivos que contienen los tackificantes de colofonia y ésteres de colofonia, los cuales presentan los valores de *tack* más elevados.

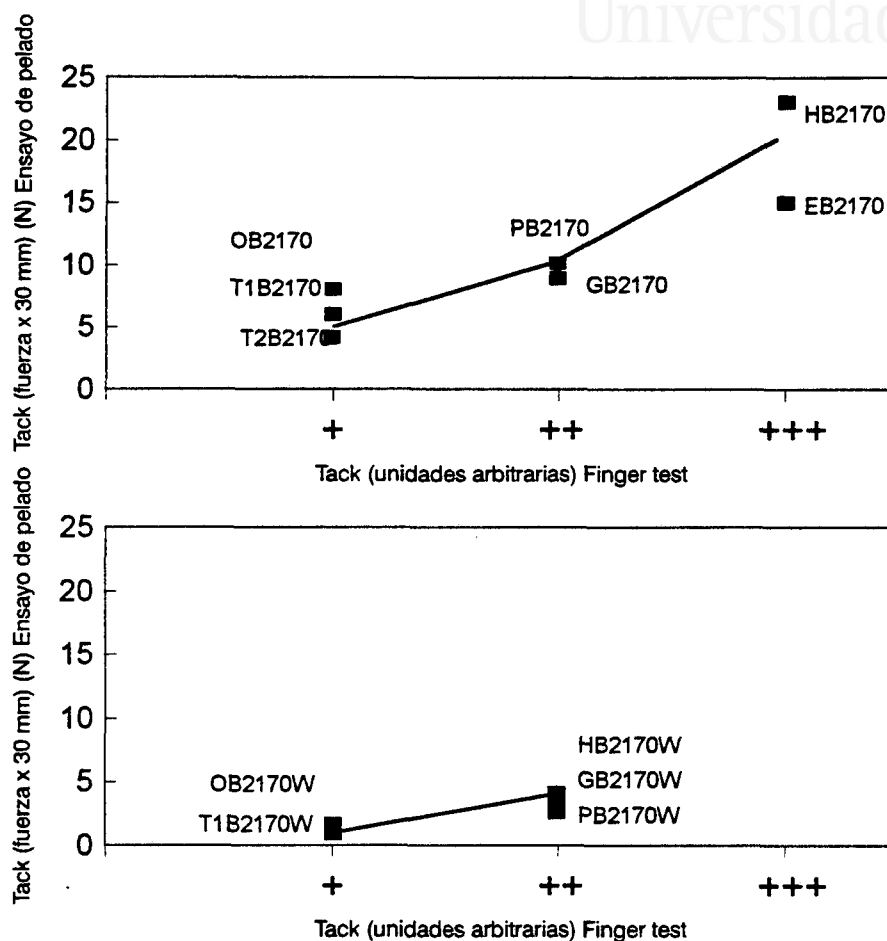


Figura VI.21. Relación entre el *tack* determinado mediante el método *Finger test* y mediante un ensayo de pelado en T para los adhesivos. Influencia de la adición de cera.

Las propiedades de adhesión se han determinado mediante ensayos de pelado en T de uniones de caucho SBR / adhesivos en base EVA. En la Figura VI.23. se incluyen los resultados obtenidos. La adición de cera al adhesivo en base EVA tackificante disminuye las fuerzas de pelado. Dependiendo de la resina tackificante empleada se

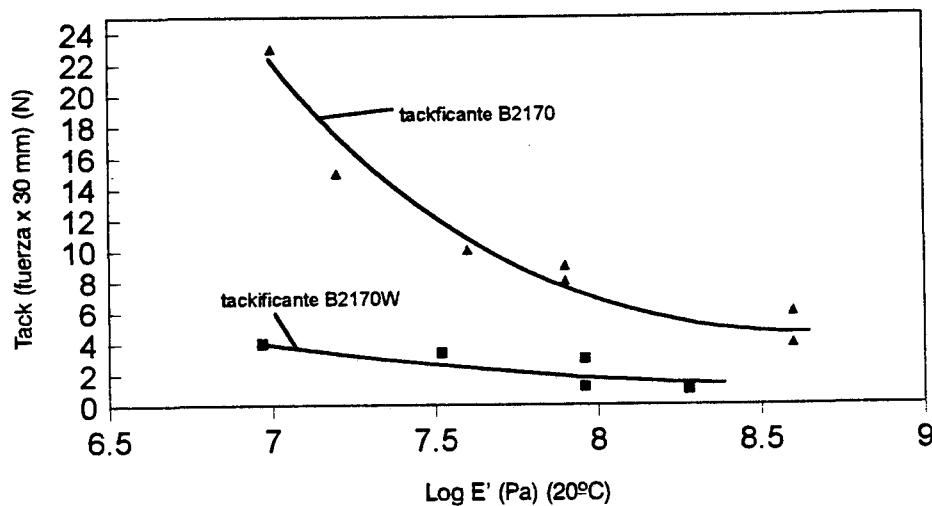


Figura VI.22. Relación entre el *tack* y $\log E'$ (20°C) para los adhesivos. Influencia de la adición de la cera.

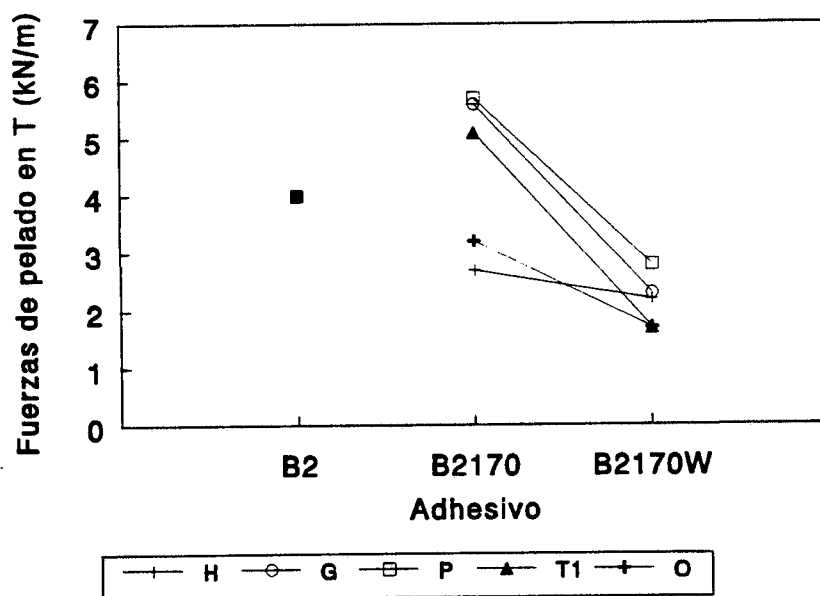


Figura VI.23. Fuerzas de pelado en T de uniones caucho SBR / adhesivos termofusibles. Influencia de la adición de cera.

obtienen diferentes valores de fuerza de pelado, pero cuando los adhesivos contienen cera estos valores se aproximan. La cera es un componente de la formulación que disminuye la viscosidad del adhesivo y por tanto facilita la extensión del adhesivo en caliente sobre las superficies de caucho SBR; al mismo tiempo disminuye el valor del módulo viscoso, y estos dos factores facilitan que el fallo de la unión adhesiva se produzca en el seno del adhesivo (fallo de cohesión del adhesivo) [16 - 17]. El adhesivo T1B2170W es una excepción ya que el fallo de la unión es una mezcla de adhesión y de cohesión del adhesivo (este adhesivo con el tackificante en la proporción 170 ppc pero sin cera produce fallo de adhesión).

Se han relacionado los valores de fuerzas de pelado con los valores del módulo de pérdidas E'' determinados a 20 °C a partir de las experiencias de DMTA (Figura VI.24). Los valores de E'' para los adhesivos que contienen cera en su formulación son menores que los de los mismos adhesivos sin cera. Por otra parte, cuanto menor es el valor de E'' menor es el valor de la fuerza de pelado de uniones caucho SBR / adhesivo termofusible [12].

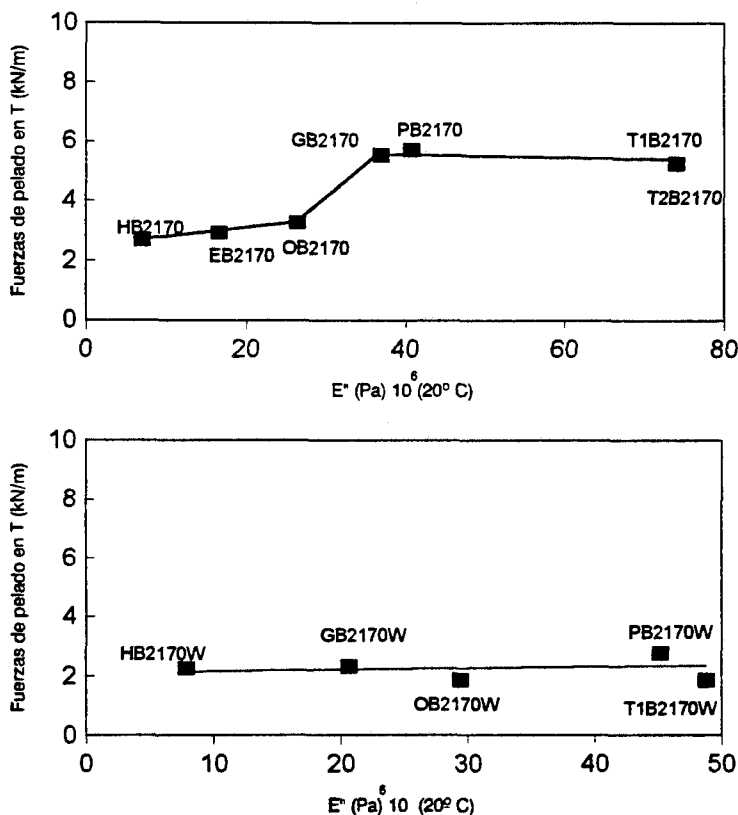


Figura VI.24. Relación entre las fuerzas de pelado en T y el módulo de pérdidas E'' (20°C) para adhesivos. Influencia de la adición de cera.

VI.3- CONCLUSIONES

- 1 No parece existir interacción química entre los tackificantes, el copolímero de acetato de vinilo y la cera. Se trata de una mezcla física.
- 2 La adición de cera a los adhesivos termofusibles produce un descenso de la viscosidad, debido a que se trata de un polímero de menor peso molecular que el EVA.
- 3 La adición de cera produce una caída de los módulos G' y G'' a temperaturas relativamente elevadas, y el punto de corte de las curvas de G' y G'' (relacionado con el punto de reblandecimiento) se desplaza a temperaturas superiores. Por otra parte, la adición de cera produce un aumento de δ .
- 4 La compatibilidad de los adhesivos se ha determinado mediante DMTA y DSC. La adición de cera disminuye la compatibilidad de las mezclas adhesivas que contienen los tackificantes H, G y P. Esta pérdida de compatibilidad se identifica por el desplazamiento de T_g a temperaturas menores y por el ensanchamiento del pico de $\tan \delta$. En los adhesivos que contienen los tackificantes T1 y O la compatibilidad no varía al adicionar la cera, ya que constituyen mezclas bastante incompatibles en ausencia de cera; sin embargo, en estos adhesivos aparece una nueva T_g que corresponde a la compatibilidad entre la cera y el copolímero EVA. Por otro lado, la adición de cera produce un incremento de entalpía de fusión de los adhesivos.
- 5 La dureza de los adhesivos aumenta ligeramente con la adición de cera, independientemente del tipo de resina tackificante utilizada. La dureza está relacionada con las propiedades reológicas de los adhesivos (temperaturas en el cruce de los módulos de G' y G'').
- 6 Los ángulos de contacto de equilibrio aumentan al adicionar una cera, debido a la naturaleza apolar de la misma.
- 7 El *tack* determinado mediante los métodos *Finger test* y ensayo de pelado, disminuye con la adición de cera. Por otra parte, las fuerzas de pelado disminuyen al adicionar la cera. En los adhesivos que contienen cera, las



VI. Influencia de la cera

diferencias en *tack* y fuerzas de pelado causadas por los diferentes tackificantes son menos marcadas. Puesto que el fallo de las uniones es de cohesión del adhesivo. Estas variaciones se justifican por el descenso en las propiedades reológicas de los adhesivos producida por la adición de la cera.

VI.4- BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Heritage. *"Getting the most from your Bohlin C.S. Rheometer"*. Bohlin Instruments. Love Lane. Cirencester Glos. Reino Unido (1992).
 - [2] J. Simons. *"Hercules Resins In EVA Hot melt"*. Chemist Adhesives. Technology Department. Hercules B.V. Middelburg. (Mayo, 1993).
 - [3] J. Komornicki, M Bourrel, G. Marin. *"Rheological investigation as a support to EVA based hot melt adhesives formulations illustrated through influence of wax content"*. Journal of Adhesion Science and Technology **4**, 214 (1991).
 - [4] T. Ferrándiz Gómez. *"Adición de resinas de hidrocarburos a adhesivos de policloropreno"*. Tesis doctoral. Universidad de Alicante. (Mayo, 1995).
 - [5] R. Mildenberg, M. Zander, G. Collin. *"Hydrocarbon resins"*. John Wiley. New York (1997).
 - [6] W.J. Honiball. *"Specialty wax improves performance of EVA hot melt adhesives"*. Adhesives Age, 21 (Mayo, 1994).
 - [7] M. Huntley. *"How petroleum - based waxes affect hot melt performance"*. Adhesives Age, 28 (Octubre, 1991).
 - [8] M.F. Tse. *"Relating polymer / Tackifier / Wax interactions to hot melt adhesive bond strength"*. 1^o European Industrial Adhesives Conference. Bruselas. p. 17 (Octubre, 1990).
-

- [9] J.B. Class, S.G. Chu. *"The viscoelastic properties of rubber - resin blends. I. The effect of resin structure"*. Journal of Applied Polymer Science **30**, 805 (1985).
- [10] J.B. Class, S.G. Chu. *"The viscoelastic properties of rubber - resin blends. II. The effect of resin molecular weight"*. Journal of Applied Polymer Science **30**, 815 (1985).
- [11] J.B. Class, S.G. Chu. *"The viscoelastic properties of rubber - resin blends. III. The effect of resin concentration"*. Journal of Applied Polymer Science **30**, 825 (1985).
- [12] C. Galán, C.A. Sierra. *"Adhesivos termofusibles sensibles a la presión basados en copolímeros estireno-butadieno-estireno. Efecto de la composición en las propiedades"*. Boletín técnico de Repsol Química. Madrid.
- [13] M. Brogly, M. Nardin, J. Schultz, J. Komornicki, M. Bourrel. *"Influence on tack of interfacial and rheological properties of hotmelt adhesives"*. Euradh'92. Karlsruhe (Alemania). p. 104 (1992).
- [14] H. Mizumachi, Y. Hatano. *"Reological study on tack of pressure-sensitive adhesives"*. Journal of Adhesion **21**, 251 (1987).
- [15] G. Kraus, K.W. Rollman, R.A. Gray. *"Tack and viscoelasticity of block copolymer based adhesives"*. Journal of Adhesion **10**, 221 (1979).
- [16] J. Komornicki, M. Bourrel, G. Marin. *"Thermal and viscoelastic properties of EVA based hotmelt adhesives: relationship to peel behaviour"*. Journal of Adhesion Science and Technology **6**, 293 (1992).
- [17] M.F. Tse. *"Adhesion and failure mechanisms of a model hot melt adhesive bonded to polypropylene"*. European Industrial Adhesives Conference. Bruselas. p 24 (Abril, 1995).
-



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VII.- INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE CARGAS EN LAS PROPIEDADES DE ADHESIVOS TERMOFUSIBLES



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



VII.1- INTRODUCCIÓN

En este capítulo se ha estudiado la influencia de la adición de diversas cargas en las características de los adhesivos termofusibles. Como cargas se ha empleado sílice pirógenica (*Aerosil 200*, carga activa) y carbonato cálcico (carga de relleno). Las características de estas dos cargas (tamaño de partícula, distribución y tamaño medio de partículas, etc) se describen en el Capítulo II de este estudio. Los adhesivos preparados con estas cargas constan de 50 partes de resina tackificante, 100 partes de copolímero EVA y 5 partes de carga. En el caso de la sílice pirógenica también se han utilizado otras proporciones (10 y 15 ppc), habiéndose realizado un estudio acerca de la influencia de la cantidad de sílice empleada. En todos los casos los adhesivos contenían 1 ppc de antioxidante. El copolímero EVA empleado es B2 y las resinas tackificantes utilizadas son dos de las utilizadas con anterioridad: H (colofonia) y T1 (resinas de hidrocarburos).

La nomenclatura que se utilizará corresponde a las letras S5, S10 y S15 para las sílices pirógenicas (con cantidades de 5, 10 y 15 ppc) y N5 para el carbonato cálcico.

VII.2- CARACTERIZACIÓN DE LOS ADHESIVOS.

En las Figuras VII.1 a VII.2 se incluyen los espectros IR de la sílice pirógenica y del carbonato cálcico utilizados en este estudio. Las bandas características de la sílice pirógenica son:

- 3443 cm^{-1} : Banda correspondiente a grupos OH.
- 1638 cm^{-1} : Banda correspondiente a grupos Si - O.
- 1125, 470 cm^{-1} : Banda correspondiente a grupos Si - O - Si.
- 808 cm^{-1} : Banda correspondiente a grupos Si - C.

Las bandas características del carbonato de calcio son:

- 3436 cm^{-1} : Banda correspondiente a grupos OH.
- 1737 cm^{-1} : Banda correspondiente a grupos C = O.
- 1461, 877 cm^{-1} : Bandas correspondientes a grupos C - O.

En la Figura VII.3 y VII.4 se incluyen los espectros IR de los adhesivos termofusibles HB250 y T1B250, así como los espectros IR de los mismos adhesivos que

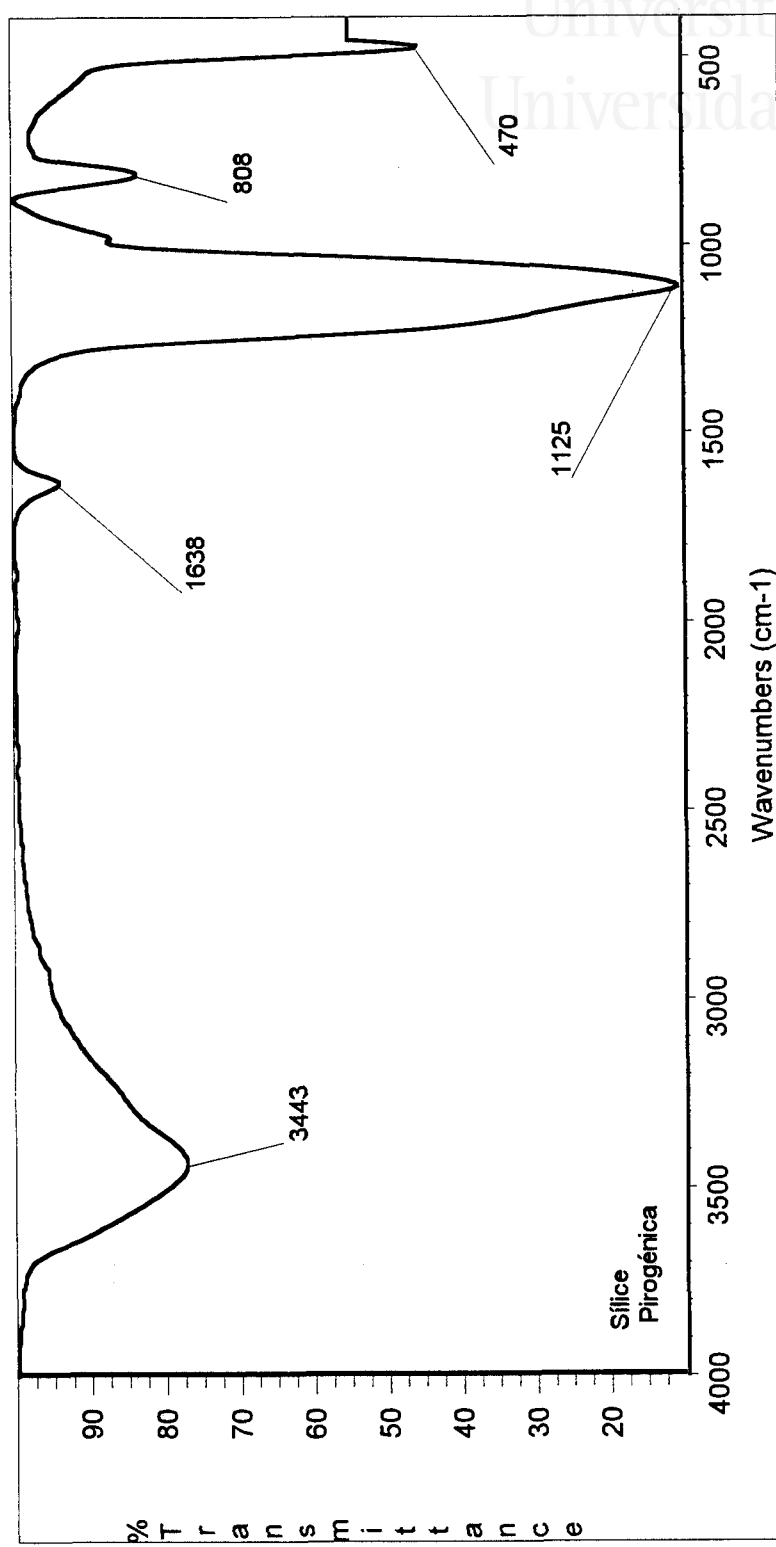


Figura VII.1. Espectro IR de la sílice pirogénica.

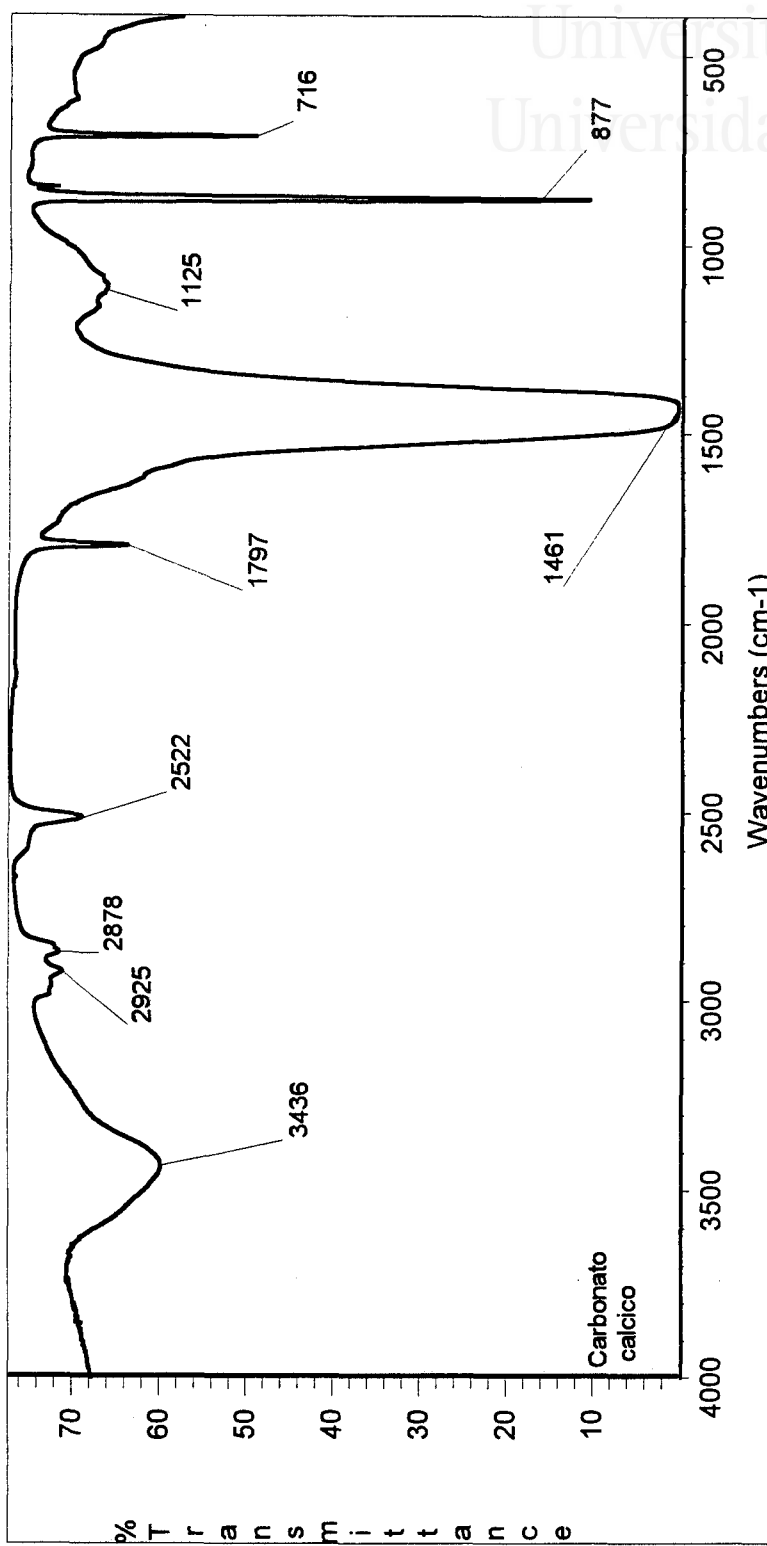


Figura VII.2. Espectro IR del carbonato de calcio.

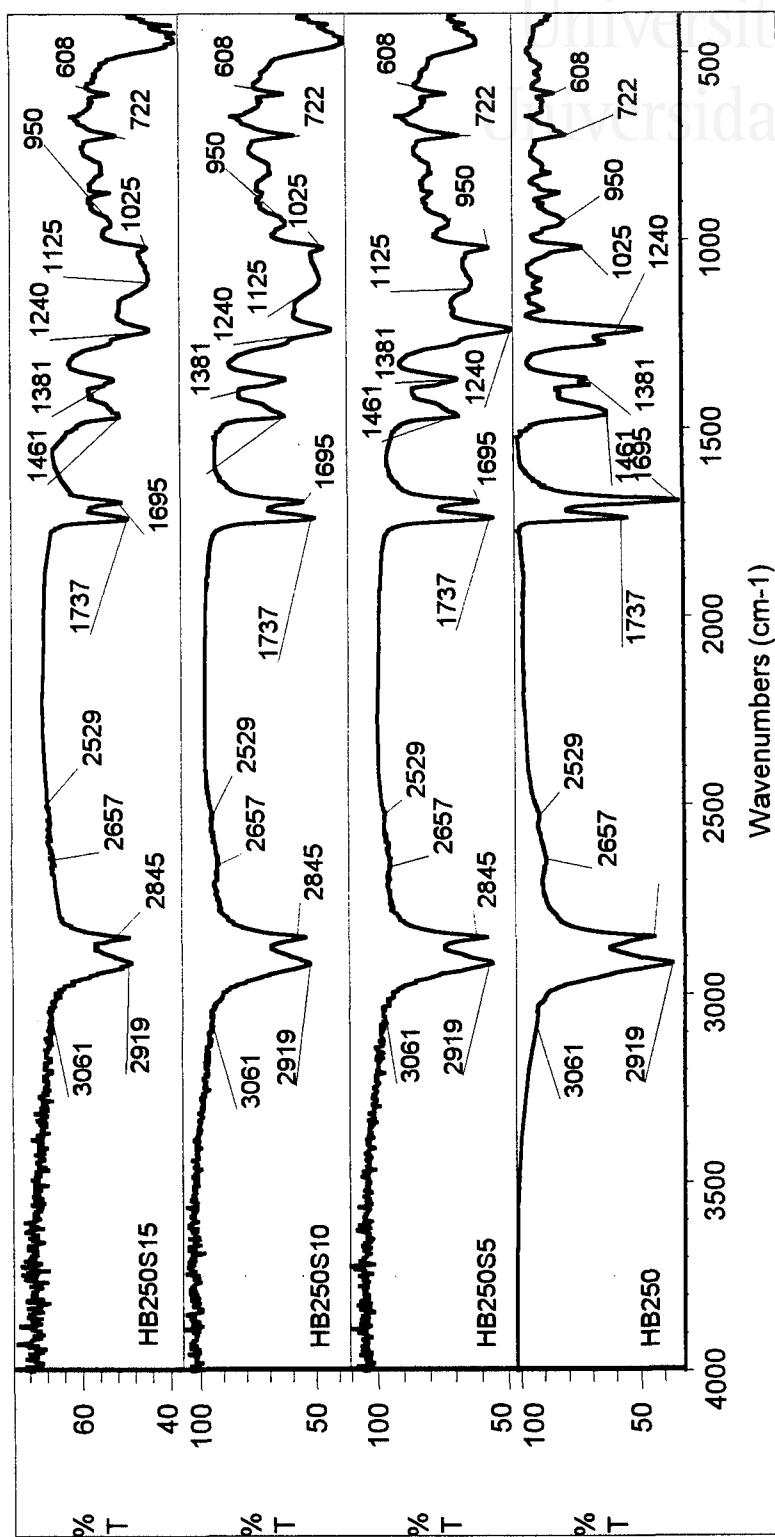


Figura VII.3. Espectros IR de los adhesivos que contienen el tackificante H. Adición de diferente cantidad de sílice pirogénica.

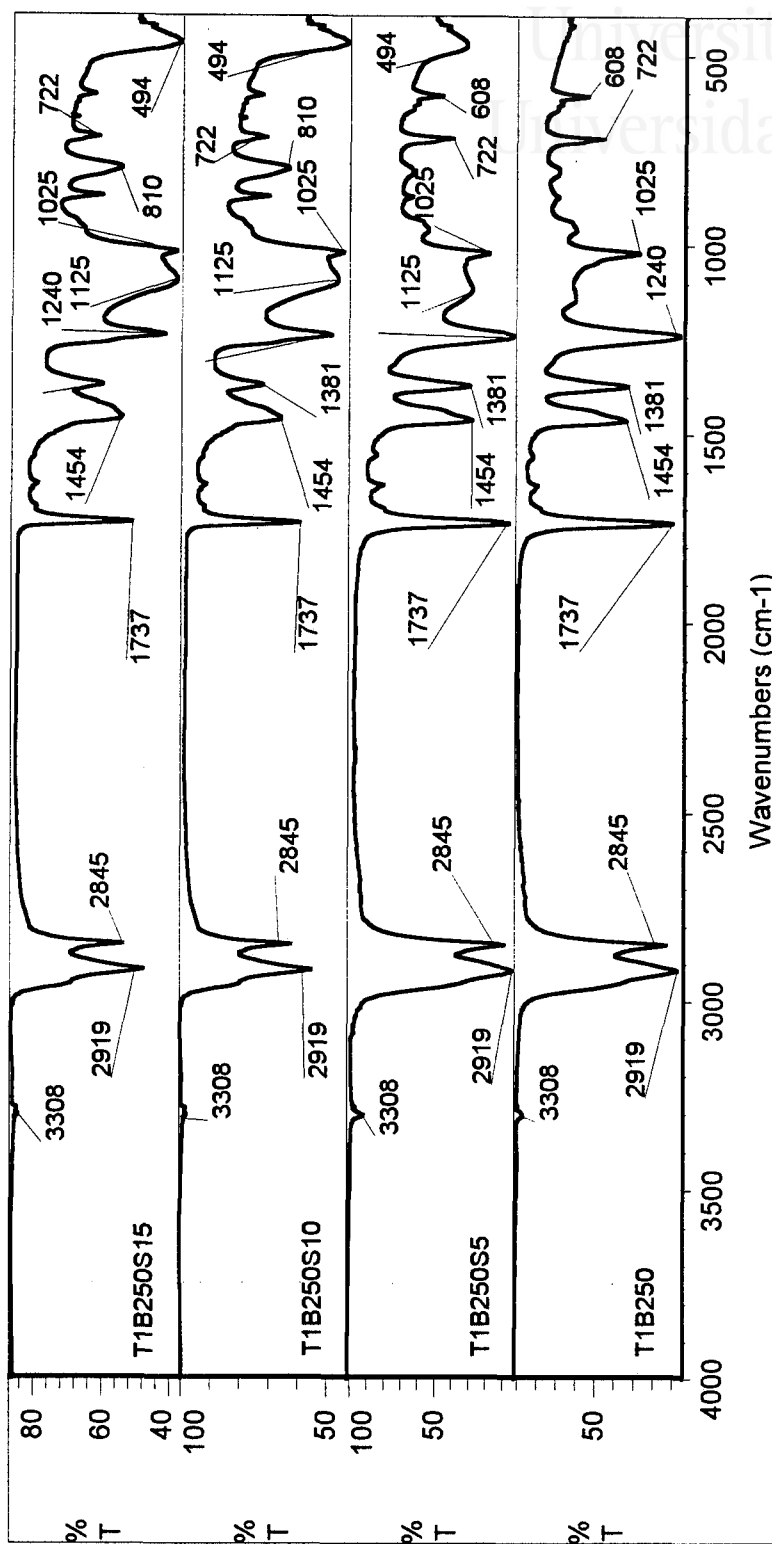


Figura VII.4. Espectros IR de los adhesivos que contienen el tackificante T1. Adición de diferente cantidad de sílice pirogénica.

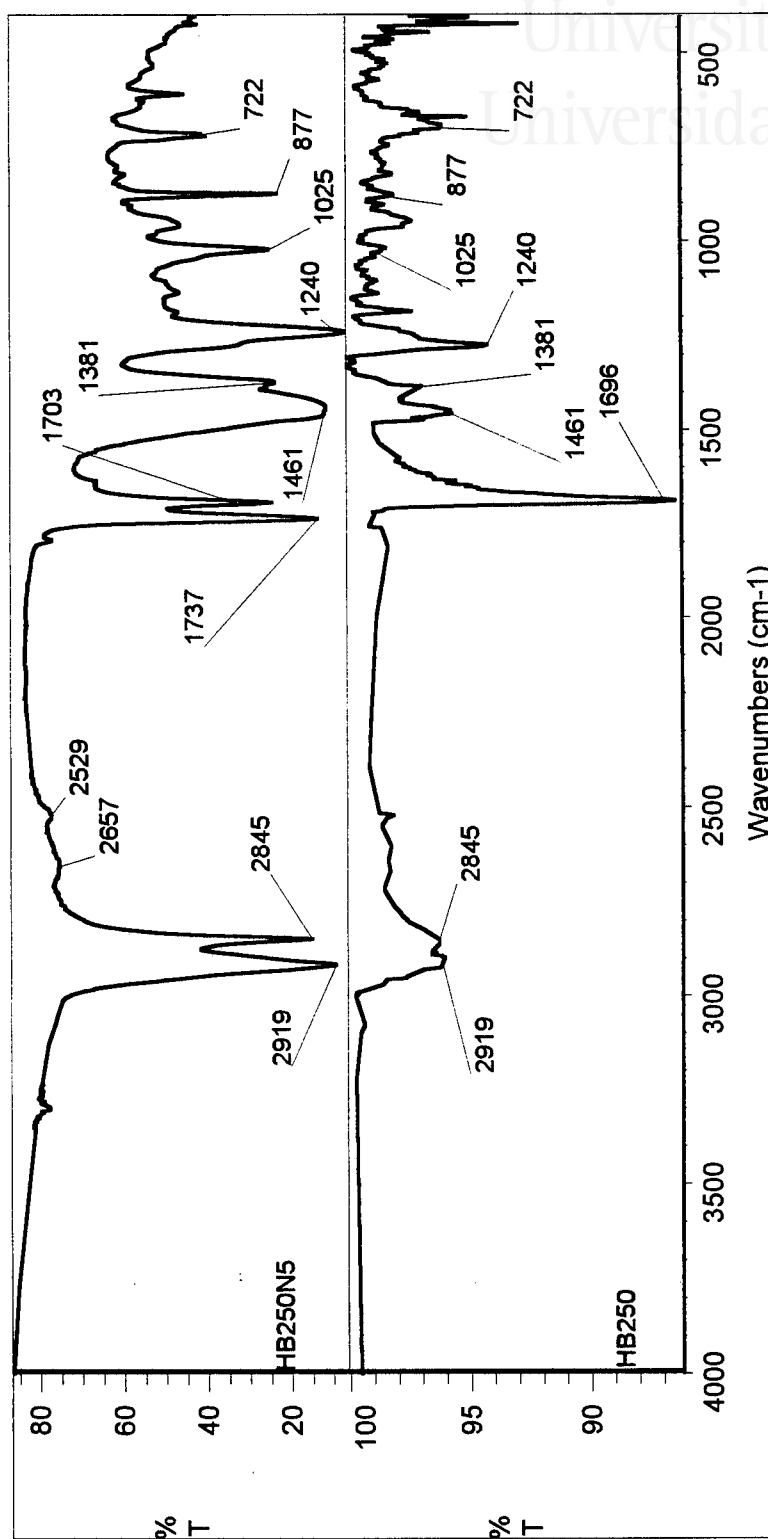


Figura VII.5. Espectros IR de los adhesivos que contienen el tackificante H. Adición de carbonato de calcio.

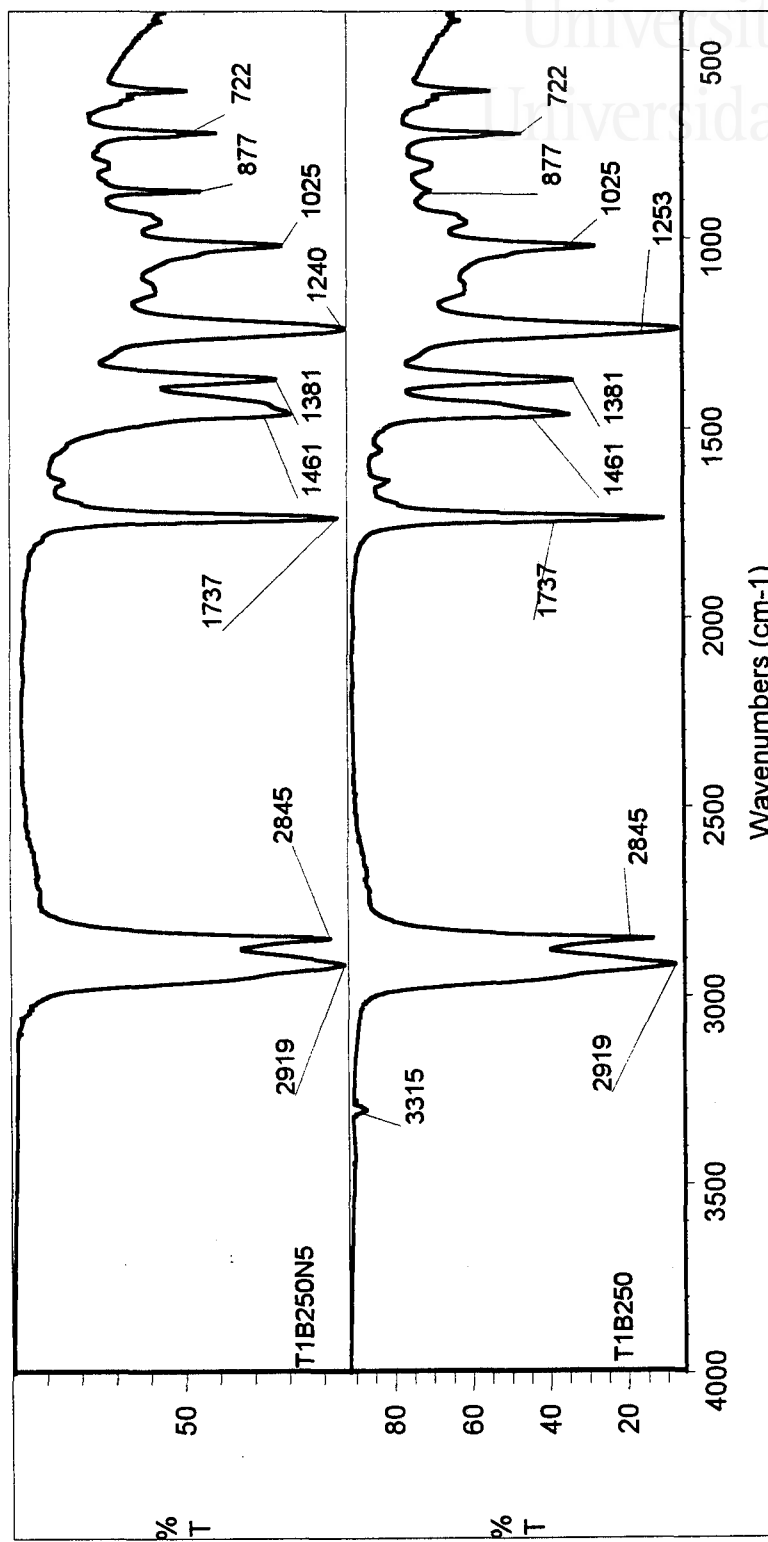


Figura VII.6. Espectros IR de los adhesivos que contienen el tackificante T1. Adición de carbonato de calcio.

contienen sílice pirogénica. La adición de sílice intensifica las bandas situadas a 1125 cm^{-1} y 470 cm^{-1} correspondientes a los grupos Si - O - Si. A medida que aumenta la cantidad de sílice estas bandas aumentan en intensidad. En las Figuras VII.5 a VII.6 se incluyen los espectros IR correspondientes a los adhesivos termofusible HB250 y T1B250 así como los espectros IR de los adhesivos que contienen carbonato cálcico. La adición de esta carga intensifica las bandas situadas a 877 , 1461 , 1737 cm^{-1} correspondientes a los grupos C=O y C-O. Ambas cargas parecen interactuar de manera física con el copolímero EVA y las resinas tackificantes.

Se ha determinado la viscosidad Brookfield a 170 y 180 °C de los adhesivos que contienen sílice y carbonato cálcico (Figura VII.7). Estas dos cargas se comportan de forma diferente. Por una parte, la sílice aumenta la viscosidad del adhesivo. Cuanto mayor es la cantidad de sílice adicionada a la formulación del adhesivo mayor es la viscosidad del mismo. Los adhesivos que contienen 15 ppc de sílice presentan una viscosidad tan elevada que supera el límite superior de detección del vástago empleado. Por otra parte, la adición de carbonato cálcico (5 ppc) prácticamente no modifica la viscosidad de los adhesivos. Este diferente comportamiento es debido a que el carbonato cálcico es una carga inerte (o de relleno), mientras que la sílice es una carga reforzante que puede interactuar mediante enlaces relativamente fuertes con el polímero.

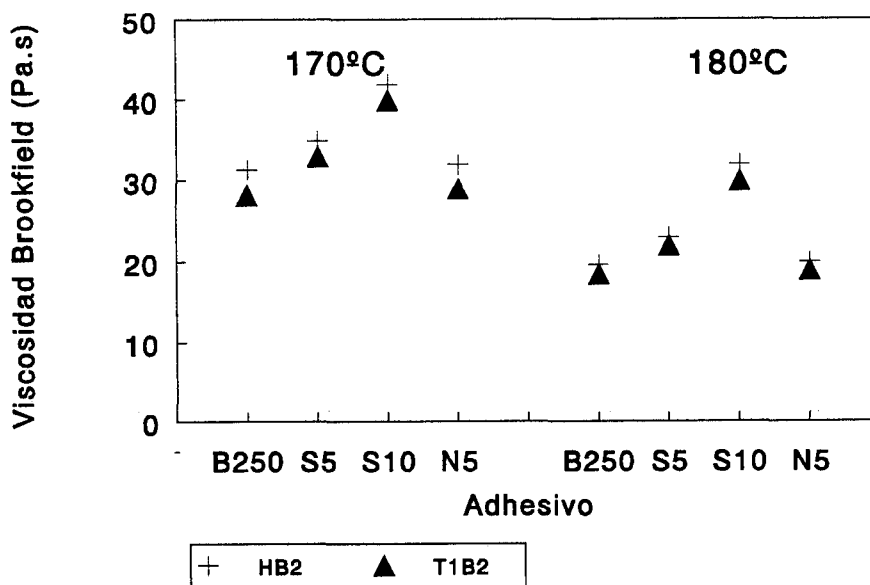


Figura VII.7. Viscosidad Brookfield (a 170 y 180 °C) de los adhesivos que contienen distintas cargas.

Las propiedades viscoelásticas de los adhesivos se han determinado mediante un reómetro de esfuerzo controlado y análisis dinámico térmico mecánico (DMTA).

La evolución de las curvas de los módulos de G' y G'' con la temperatura para los adhesivos que contienen la resina H y 5 ppc de sílice se incluyen en la Figura VII.8. Inicialmente el módulo elástico es superior al módulo viscoso, y a una temperatura determinada se cruzan los módulos, de manera que a partir de este punto el módulo viscoso es superior al módulo elástico [1 - 3]. La adición de sílice incrementa el valor de los módulos G' y G'' en el rango de temperaturas estudiado, siendo este incremento tanto más marcado cuanto mayor es la cantidad de sílice adicionada (Figuras VII.9 y VII.10). La temperatura en el punto de corte de G' y G'' (T_g) (Tabla VII.1) se desplaza a valores superiores cuando el adhesivo contiene sílice, y este desplazamiento es más acusado cuanto mayor es la cantidad de sílice adicionada al adhesivo (Figuras VII.9 y VII.10). Por tanto, la adición de sílice aumenta el punto de reblandecimiento del adhesivo termofusible y por tanto incrementa las propiedades termomecánicas del mismo.

En las Figuras VII.9 a VII.12 se incluyen las variaciones del módulo elástico, módulo viscoso y δ con la temperatura para los adhesivos termofusibles preparados con las resinas tackificantes H y T1 que contienen sílice ó carbonato cálcico.

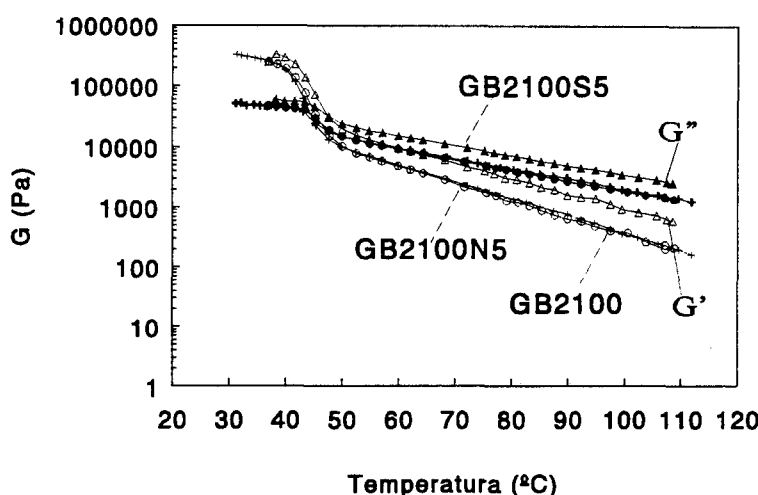


Figura VII.8. Variación del módulo elástico y viscoso con la temperatura para los adhesivos HB250, HB250S5 y HB250N5.

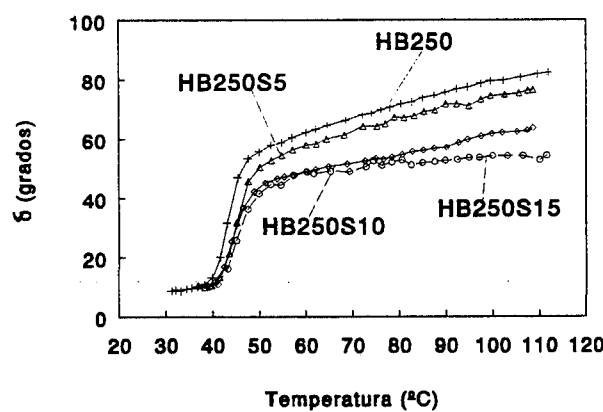
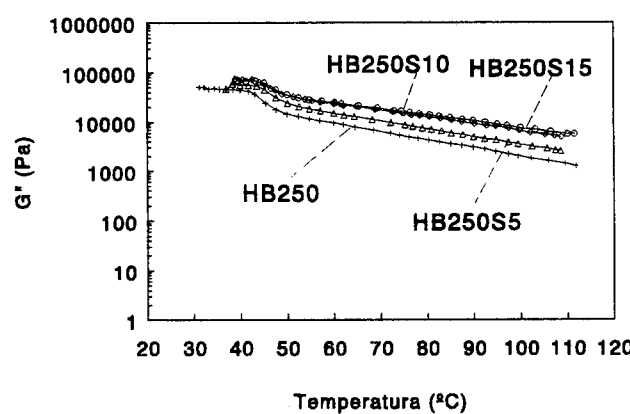
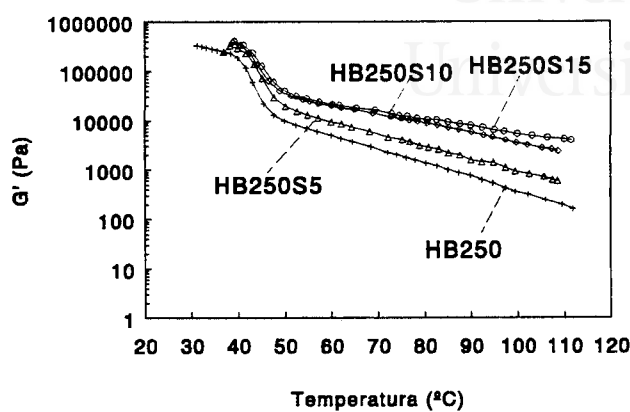
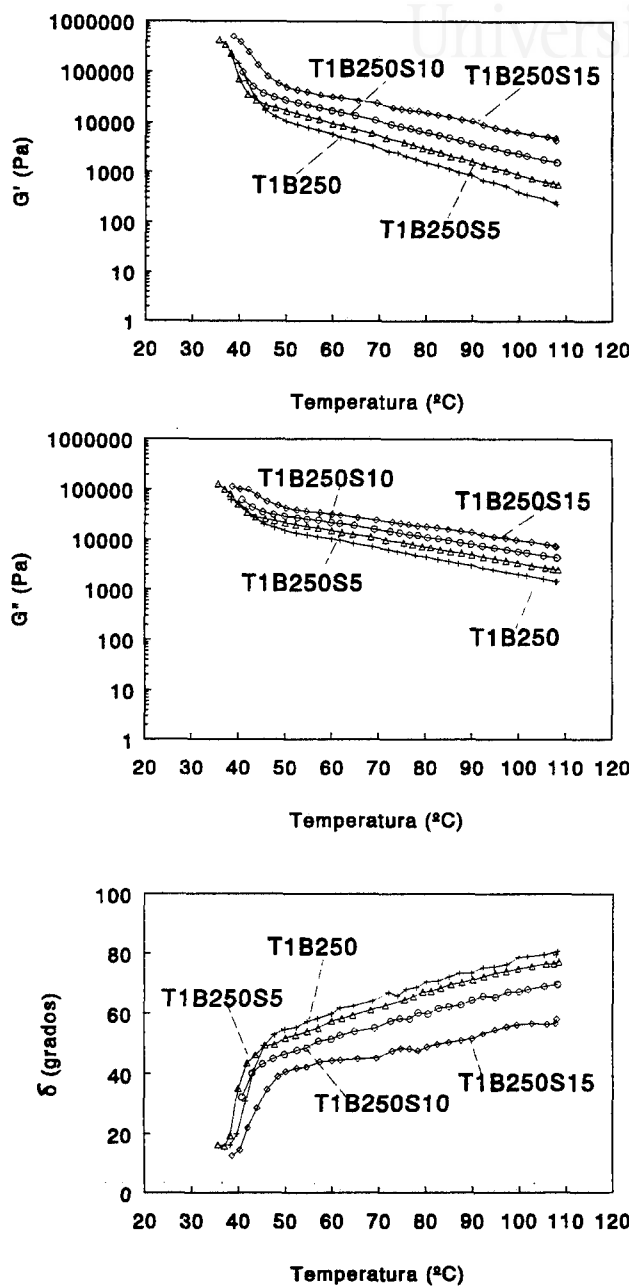


Figura VII.9. Variación de G' y G'' , y de δ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante H. Influencia de la cantidad de sílice pirogénica.

**Figura VII.10.**

Variación de G' y G'' , y de δ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante T1. Influencia de la cantidad de sílice pirogénica.

Tabla VII.1. Temperatura y módulo en el punto de corte de G' y G'' de los adhesivos que contienen sílice y carbonato cálcico.

Adhesivo	Tackificante H		Tackificante T1	
	Módulo (Pa)	Tg (°C)	Módulo (Pa)	Tg (°C)
B250	3.0 10 ⁴	44.8	2.5 10 ⁴	44.3
B250S5	3.3 10 ⁴	47.2	3.2 10 ⁴	42.7
B250S10	3.5 10 ⁴	50.0	3.3 10 ⁴	47.0
B250S15	3.7 10 ⁴	55.9	3.1 10 ⁴	63.5
B250N5	2.8 10 ⁴	46.4	3.0 10 ⁴	41.0

El carbonato cálcico, a diferencia de la sílice (Figura VII.8), no produce variaciones en los valores de los módulos elástico y viscoso, y la temperatura en el punto de cruce de G' y G'' no se desplaza prácticamente (Figuras VII.11 y VII.12, Tabla VII.1). Por tanto, el carbonato cálcico no modifica las propiedades viscoelásticas del adhesivo, debido a que se trata de una carga de relleno.

Las variaciones de δ con la temperatura muestran un descenso en δ al adicionar sílice pirogénica al adhesivo termofusible. Cuanto mayor es la cantidad de sílice adicionada mayor es el descenso de δ (Figuras VII.9 y VII.10). Esto confirma que la sílice pirogénica refuerza la estructura del adhesivo. Por otra parte, el punto de inflexión de la curva de δ (Tabla VII.2) se desplaza a temperaturas ligeramente menores al adicionar sílice al adhesivo. La adición de carbonato cálcico no produce un descenso en δ , y el punto de inflexión se desplaza a temperaturas ligeramente más negativas.

Considerando estos resultados experimentales se puede concluir que la adición de las dos cargas a los adhesivos produce distinta efectividad. Este diferente comportamiento se debe al tipo y al grado de las interacciones que se establecen entre el polímero y la carga empleada. El carbonato cálcico es una carga inerte, que se ocluye físicamente entre las cadenas del polímero. Por el contrario, la sílice pirogénica es una carga reforzante, ya que mejora las propiedades reológicas del adhesivo. Este efecto es tanto más acusado cuanto mayor es la cantidad de sílice adicionada al adhesivo. La sílice puede formar enlaces de hidrógeno entre los grupos silanoles y los grupos oxigenados de las cadenas

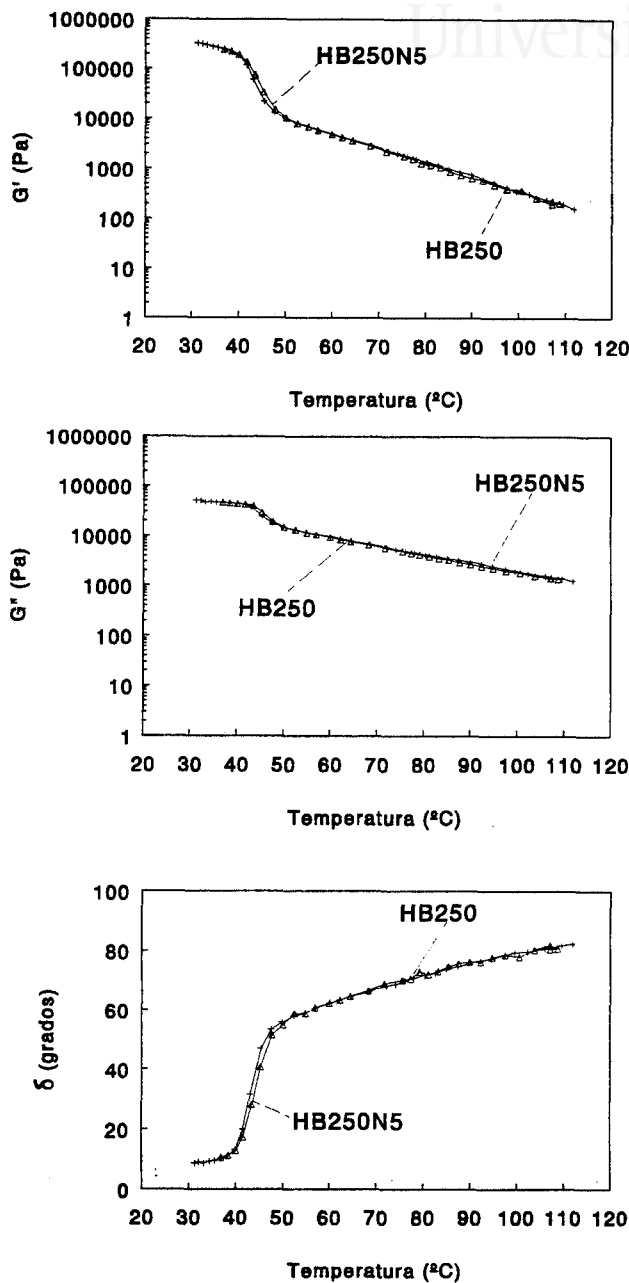


Figura VII.11.

Variación de G' y G'' , y de δ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante H. Influencia de la adición de carbonato cálcico.

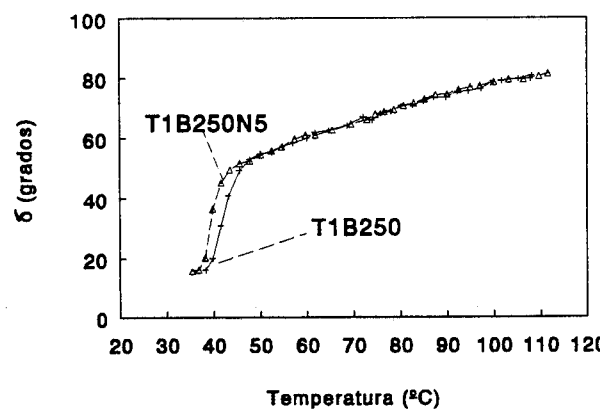
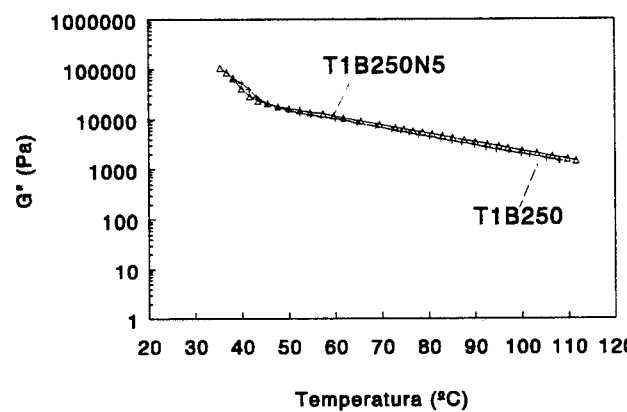
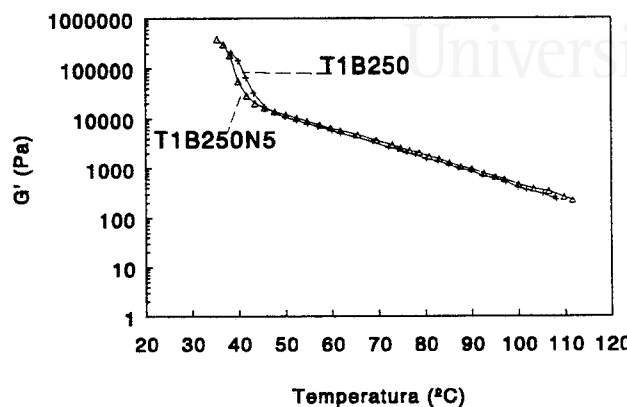


Figura VII.12.

Variación de G' y G'' , y de δ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante T1. Influencia de la adición de carbonato cálcico.



del copolímero EVA [4 - 7], explicando el grado de refuerzo estructural conseguido en los adhesivos.

Tabla VII.2. Temperatura y valor de δ en el punto de inflexión de las curvas de δ para los adhesivos que contienen sílice pirogénica y carbonato cálcico.

Adhesivo	Tackificante H		Tackificante T1	
	δ (inflexión) (grados)	Tg (°C)	δ (inflexión) (grados)	Tg (°C)
B250	33.3	43.5	28.6	41.6
B250S5	31.4	44.8	30.4	39.2
B250S10	26.8	45.0	-	-
B250S15	26.6	45.5	25.7	43.7
B250N5	32.3	44.0	33.3	39.2

Los datos experimentales obtenidos en la determinación de las propiedades dinámico mecánicas se incluyen en las Figuras VII.13 a VII.16. La variación de las curvas del módulo de almacenamiento (E') muestran que la adición de sílice produce un descenso del valor del módulo E' al aumentar la temperatura. Este descenso se hace más marcado al aumentar la cantidad de sílice adicionada. La temperatura correspondiente al punto de inflexión de la curva (Tabla VII.3) prácticamente no se desplaza para los adhesivos que contienen la resina H, mientras que para los adhesivos que contienen la resina T1 esta temperatura se desplaza ligeramente hacia valores más positivos [8 - 11]. Por otro lado, el módulo en el punto de cruce disminuye de manera importante al adicionar sílice al adhesivo.

La evolución de las curvas de E'' con la temperatura (Figuras VII.13 y VII.14) presenta un máximo, el cual disminuye en módulo al adicionar sílice y de manera más marcada cuanto mayor es la cantidad de sílice añadida al adhesivo. La temperatura correspondiente a este punto no se desplaza prácticamente (Tabla VII.4).

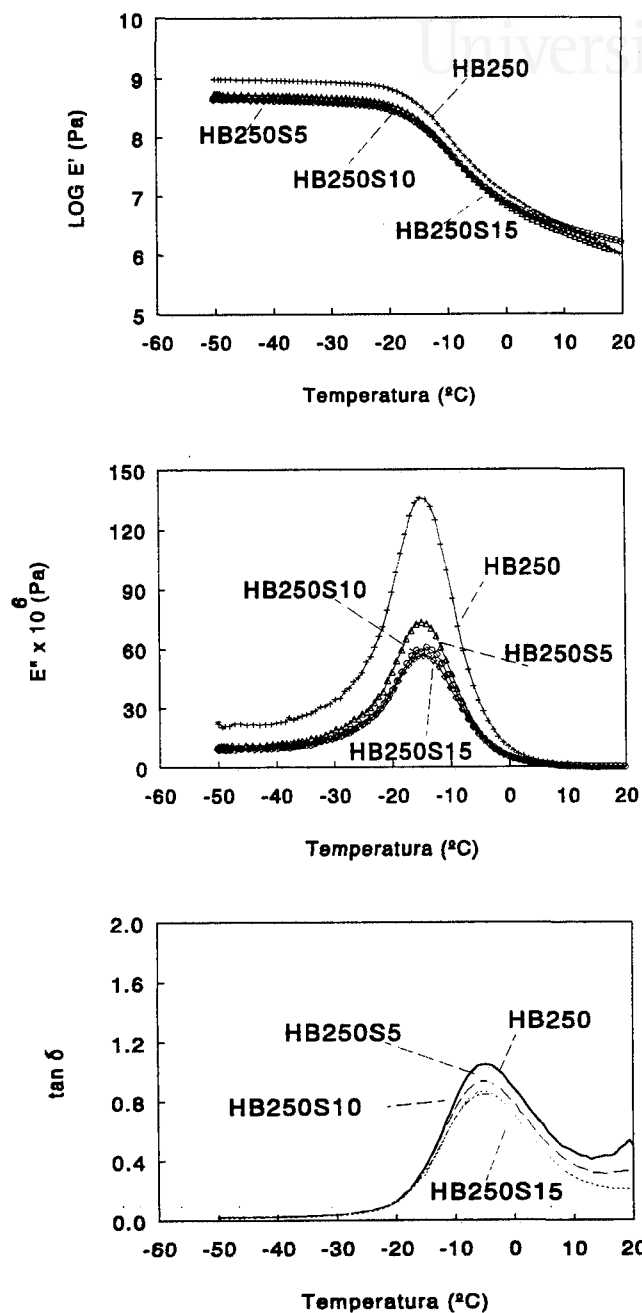


Figura VII.13.

Variación de E' y E'' , y de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante H. Influencia de la adición de sílice pirogénica.

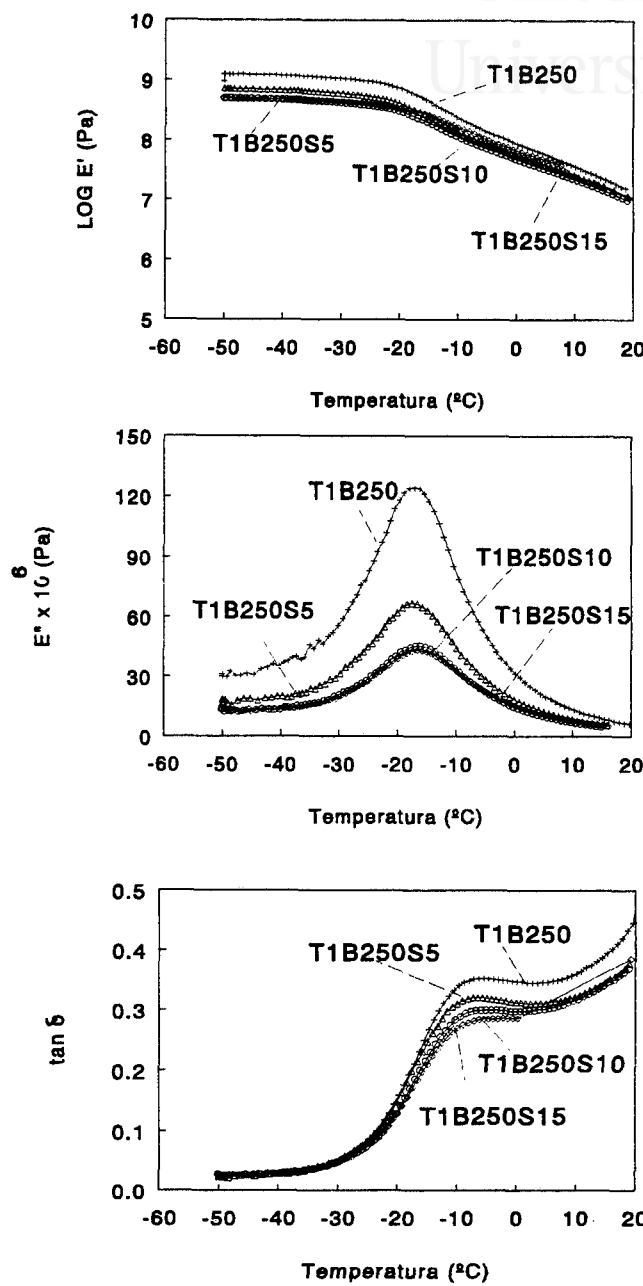


Figura VII.14.

Variación de E' y E'' , y de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante T1. Influencia de la adición de sílice pirogénica.

Tabla VII.3. Temperatura y módulo de almacenamiento en el punto de inflexión de la curvas de variación de E' con la temperatura de los adhesivos que contienen sílice pirogénica y carbonato cálcico.

Adhesivo	Tackificante H		Tackificante T1	
	E' (Pa)	Tg (°C)	E' (Pa)	Tg (°C)
B250	$3.6 \cdot 10^8$	-9.0	$1.0 \cdot 10^8$	-16.5
B250S5	$4.0 \cdot 10^7$	-8.3	$1.0 \cdot 10^8$	-16.5
B250S10	$4.0 \cdot 10^7$	-8.1	$1.6 \cdot 10^8$	-14.3
B250S15	$3.0 \cdot 10^7$	-8.1	$2.0 \cdot 10^8$	-12.6
B250N5	$2.0 \cdot 10^7$	-6.9	$1.3 \cdot 10^8$	-10.6

Tabla VII.4. Temperatura y módulo de pérdidas en el máximo de la curva de variación de E'' con la temperatura para los adhesivos que contienen sílice y carbonato cálcico.

Adhesivo	Tackificante H		Tackificante T1	
	E'' (Pa)	Tg (°C)	E'' (Pa)	Tg (°C)
B250	$1.3 \cdot 10^8$	-15.2	$1.2 \cdot 10^8$	-17.2
B250S5	$7.0 \cdot 10^7$	-15.1	$7.0 \cdot 10^7$	-17.5
B250S10	$6.0 \cdot 10^7$	-14.2	$4.0 \cdot 10^7$	-17.0
B250S15	$5.0 \cdot 10^7$	-14.2	$4.0 \cdot 10^7$	-16.6
B250N5	$7.0 \cdot 10^7$	-14.9	$7.0 \cdot 10^7$	-16.9

Finalmente el máximo de la curva de $\tan \delta$ (Figuras VII.13 y VII.14) disminuye en valor y presenta un pequeño desplazamiento de temperatura hacia valores positivos para los adhesivos que contienen la resina T1 (Tabla VII.5). Este comportamiento es similar a los mostrados por las curvas de variación de E' y E'' con la temperatura. Por

tanto, el grado de compatibilidad entre los dominios de acetato de vinilo del copolímero EVA y la resina T1 se modifica en una pequeña medida por la adición de esta carga. Por el contrario, el grado de compatibilidad de la resina H y el copolímero no se ve prácticamente alterado por la adición de la sílice. Este diferente comportamiento es debido a la diferente naturaleza de la resina tackificante empleada. El tackificante T1 (resina de hidrocarburo) no presenta grupos polares en su estructura y por tanto la adición de la sílice (con grupos silanoles superficiales) aumenta la polaridad de la mezcla, por lo que puede aumentar la compatibilidad con la parte polar del copolímero EVA [4 , 11].

Tabla VII.5. Temperatura y valores de $\tan \delta$ en el máximo de las curvas de variación de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen sílice y carbonato cálcico.

Adhesivo	Tackificante H		Tackificante T1	
	$\tan \delta$	Tg (°C)	$\tan \delta$	Tg (°C)
B250	1.05	-5.3	0.35	-8.0
B250S5	0.94	-5.4	0.31	-8.1
B250S10	0.86	-5.1	0.29	-6.8
B250S15	0.85	-5.3	0.28	-6.3
B250N5	1.00	-4.8	0.33	-8.0

La adición de carbonato cálcico a los adhesivos termofusibles que contienen 50 ppc de tackificante T1 ó H produce un descenso del módulo de almacenamiento en el rango de temperaturas estudiado (Figuras VII.15 y VII.16). La adición de carbonato de calcio produce que el máximo de E" disminuya en intensidad y la temperatura en el máximo no se desplaza. Además, el máximo de $\tan \delta$ no se modifica ni en intensidad ni en temperatura valores cuando los adhesivos contienen carbonato cálcico.

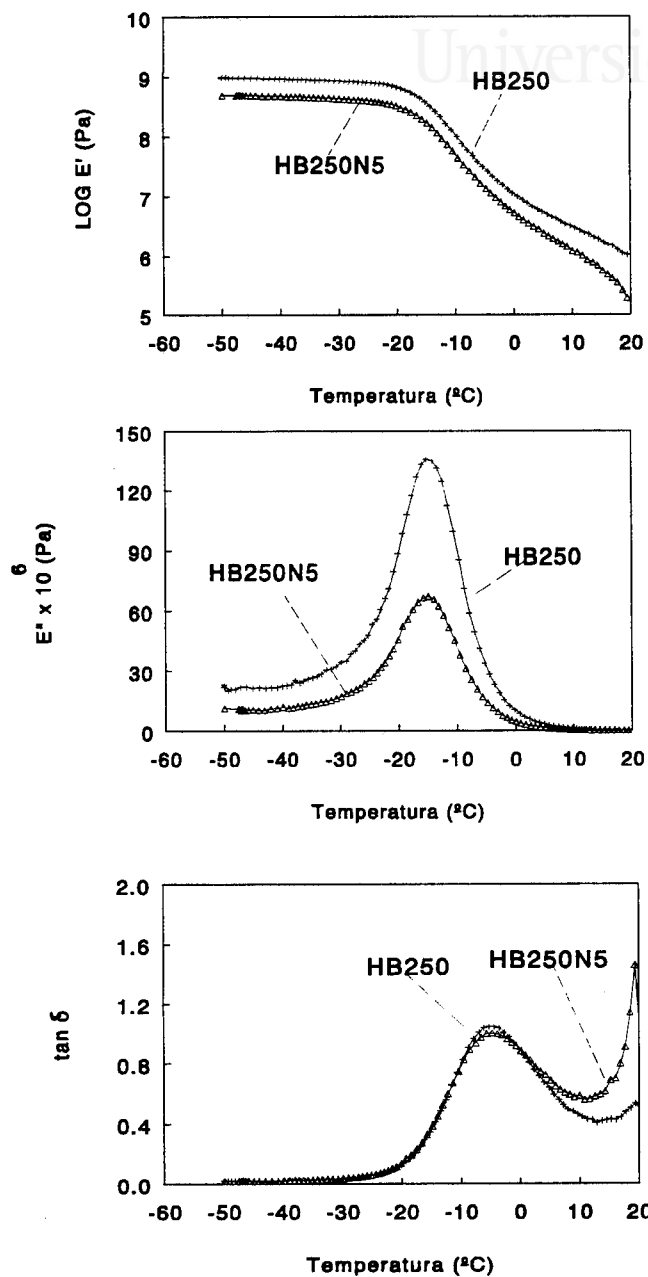
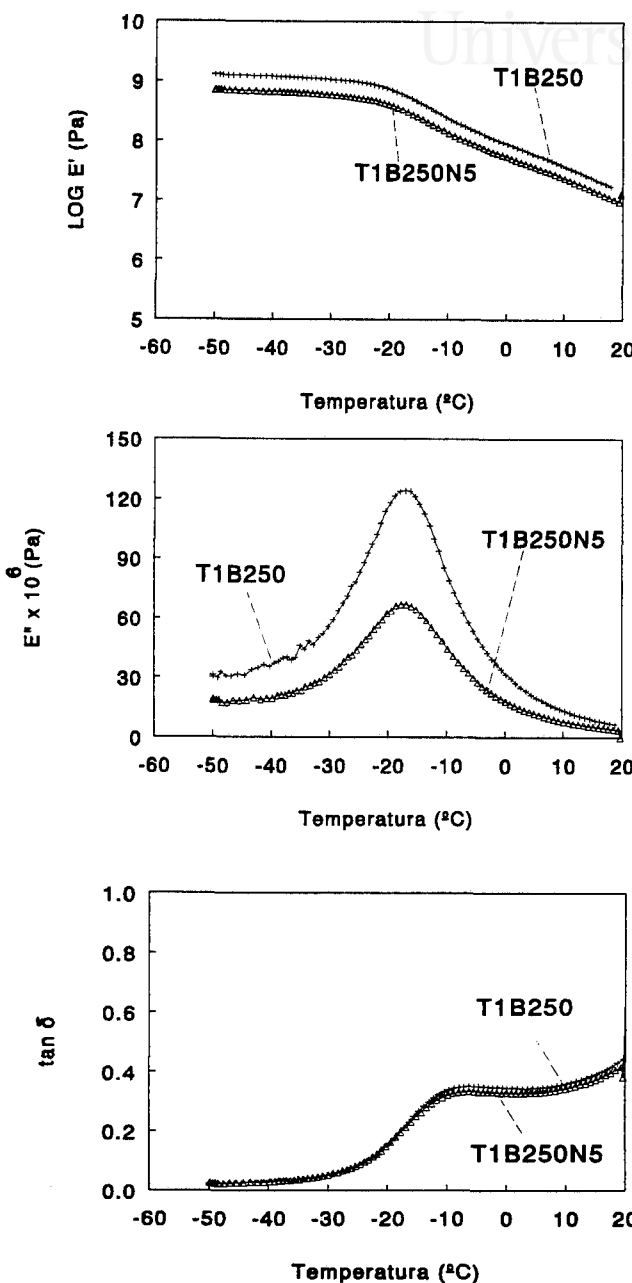


Figura VII.15.

Variación de E' y E'' , y de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante H. Influencia de la adición de carbonato cálcico.

**Figura VII.16.**

Variación de E' y E'' , y de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante T1. Influencia de la adición de carbonato cálcico.

Las temperaturas de transición vítrea y las propiedades térmicas de los adhesivos también se han determinado mediante DSC. En las Figuras VII.17 y VII.18 se incluyen las curvas de DSC correspondientes a los adhesivos que contienen sílice, comparados con los de los adhesivos que no la contienen.

La adición de sílice presenta dos efectos diferentes en las curvas de DSC; en los adhesivos que contienen la tackificante H se desliza la temperatura de transición vítrea a valores más negativos, mientras que en los adhesivos que contienen el tackificante T1 no aparece desplazamiento del valor de la Tg. Este diferente comportamiento indica que debido a la naturaleza del tackificante empleado, la compatibilidad es diferente. Con la adición de sílice aparece una segunda Tg en las curvas de DSC situada a 2°C en los adhesivos que contienen el tackificante H y la segunda Tg de en los adhesivos que contienen el tackificante T1 se desliza a valores de temperatura más positivos (Tabla VII.6). La entalpía de fusión no varía de modo importante al adicionar sílice al adhesivo, ni al aumentar la cantidad de la misma.

En las Figuras VII.19 y VII.20 se incluyen las curvas de DSC correspondientes a los adhesivos que contienen carbonato cálcico comparadas con las del adhesivo que no las contiene. La adición de carbonato produce un desplazamiento de Tg a valores más negativos, y aparece una segunda Tg a 1.8 y 8 °C (en los adhesivos HB250N5 y T1B250N5, respectivamente)

Tabla VII.6. Temperatura de transición vítrea determinadas a partir de las curvas de DSC.

Adhesivo	Tackificante H		Tackificante T1	
	Tg (°C)	ΔH_m (cal/g)	Tg (°C)	ΔH_m (cal/g)
B250	-16.0	3.5	-18.0, 3.3	3.4
B250S5	-21.0, 1.8	4.7	-18.7, 6.0	3.4
B250S10	-18.7, 2.0	2.6	-17.8, 5.6	4.4
B250S15	-20.6, 2.0	3.7	-18.7, 7.2	2.7
B250N5	-20.0, 1.8	3.9	-24.0, 8.0	3.4

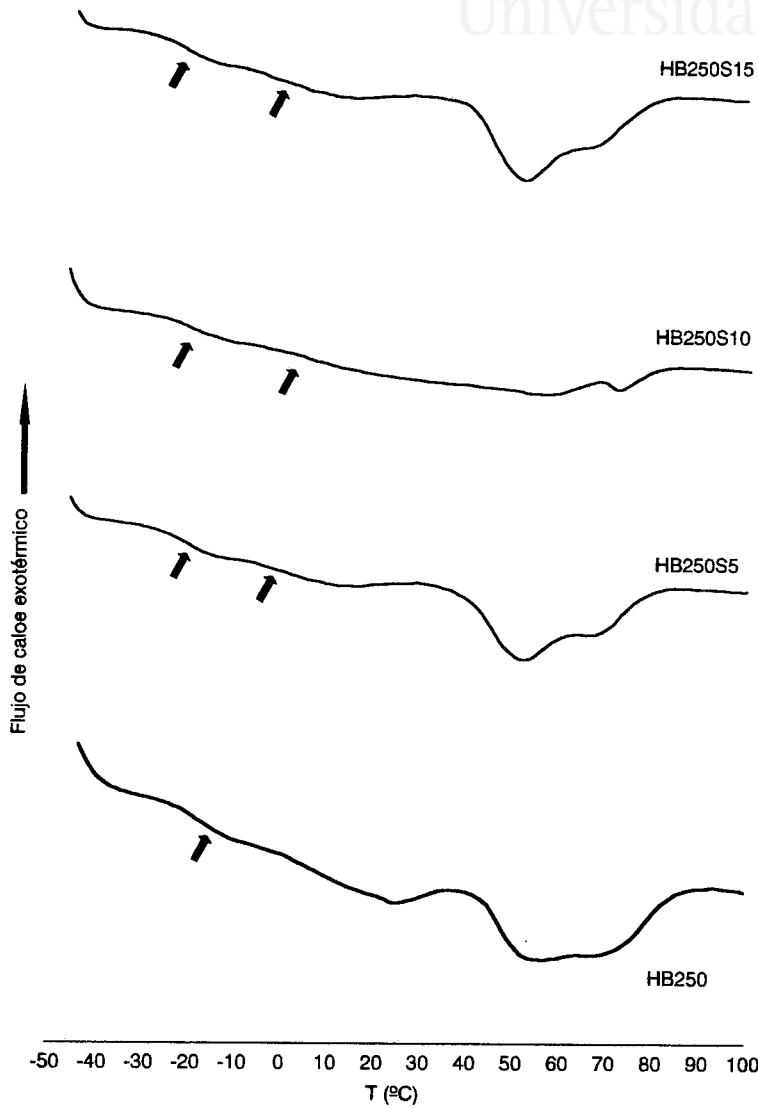
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Figura VII.17.

Curva DSC de adhesivos que contienen el tackificante H.
Influencia de la adición de sílice pirogénica.

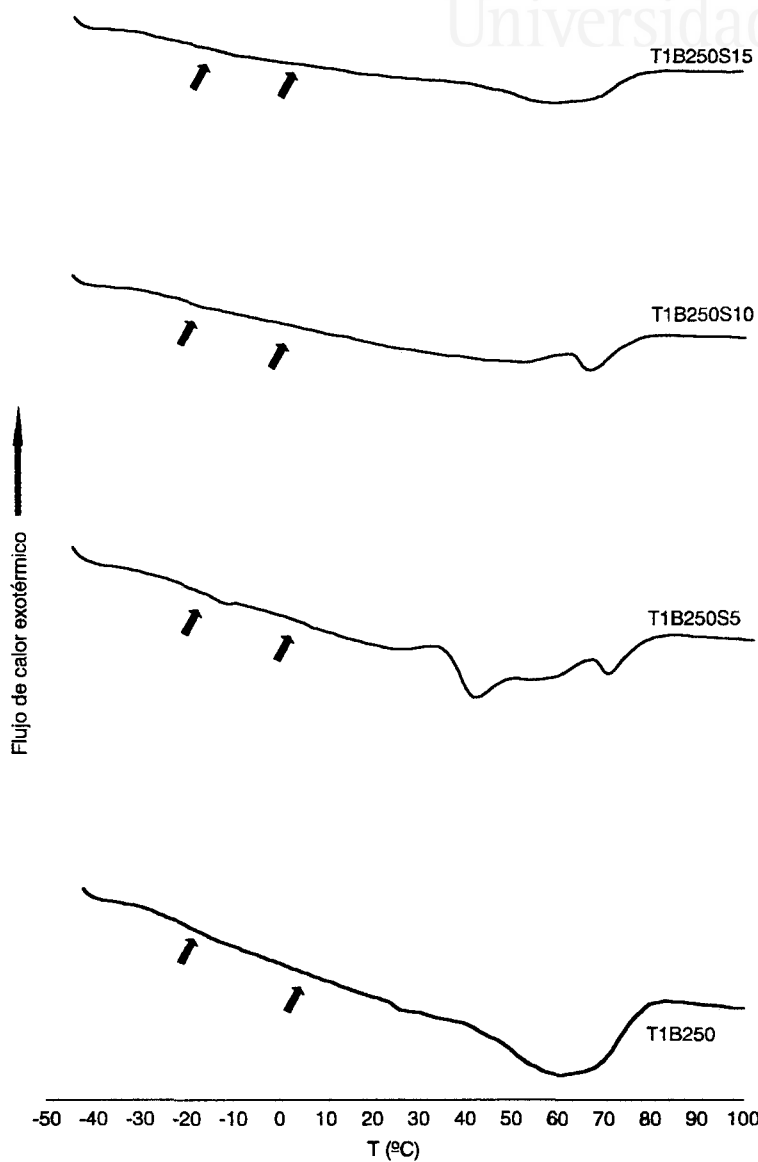


Figura VII.18. Curva DSC de adhesivos que contienen el tackificante T1. Influencia de la adición de sílice pirogénica.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

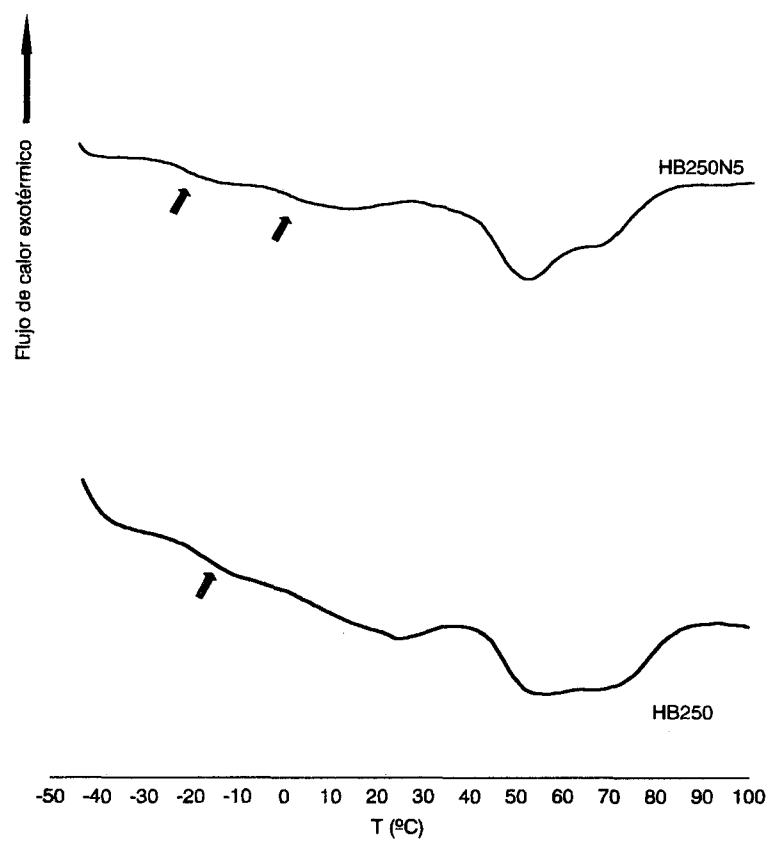


Figura VII.19. Curva DSC de adhesivos que contienen el tackificante H. Influencia de la adición de carbonato cálcico.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

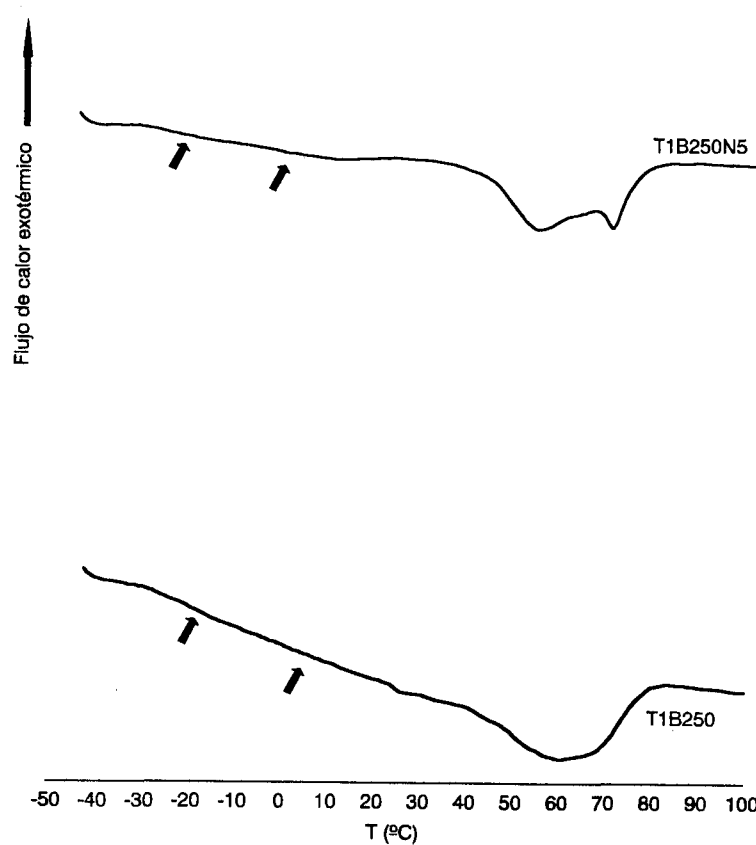


Figura VII.20.

Curva DSC de adhesivos que contienen el tackificante T1.
Influencia de la adición de carbonato cálcico.

Las temperaturas de transición vítrea determinadas mediante DSC y DMTA se encuentran relacionadas entre sí. En la Figura VII.21 se incluye la representación de los valores de Tg situados a menor temperatura determinados por ambas técnicas.

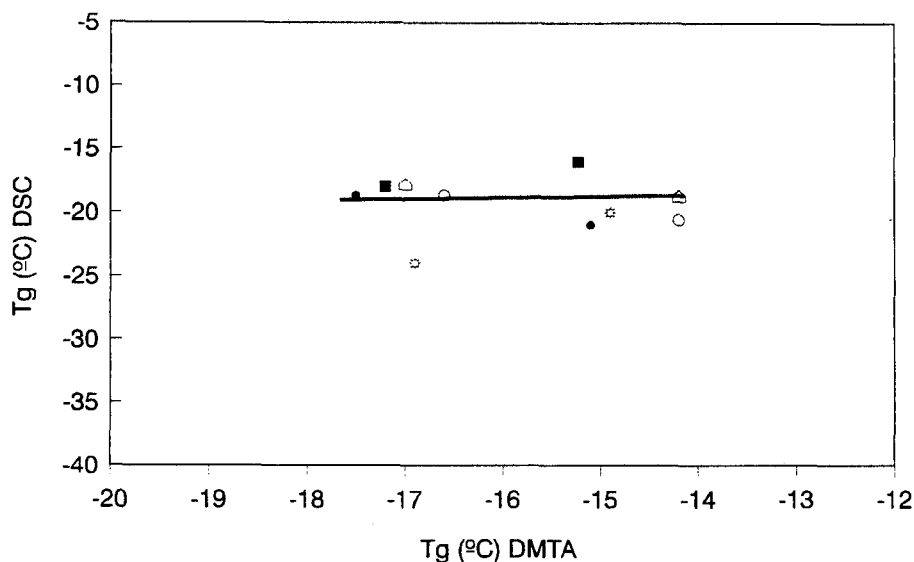


Figura VII.21. Relación entre los valores de Tg (°C) determinados mediante DSC y DMTA. (La Tg de DSC corresponde al menor de los valores obtenidos).

Se ha determinado la dureza °Shore A de las películas de adhesivo. En la Figura VII.22 se incluyen los valores obtenidos. Dependiendo de la resina tackificante utilizada en la elaboración de los adhesivos, la adición de las cargas produce diferentes comportamientos. Para los adhesivos que contienen el tackificante H a medida que aumenta el contenido en sílice la dureza de los adhesivos va aumentando, mientras que para los adhesivos que contienen la resina T1 la adición de sílice no modifica la dureza de los mismos. La adición de carbonato cálcico produce el mismo efecto que la sílice. Para los adhesivos que contienen el tackificante H la adición de 5 ppc de carbonato cálcico aumenta la dureza. El valor de dureza obtenido equivale a la dureza del adhesivo que contiene 10 ppc de sílice. Por el contrario, para los adhesivos que contienen la resina T1 la adición de carbonato cálcico tampoco modifica los valores de dureza.

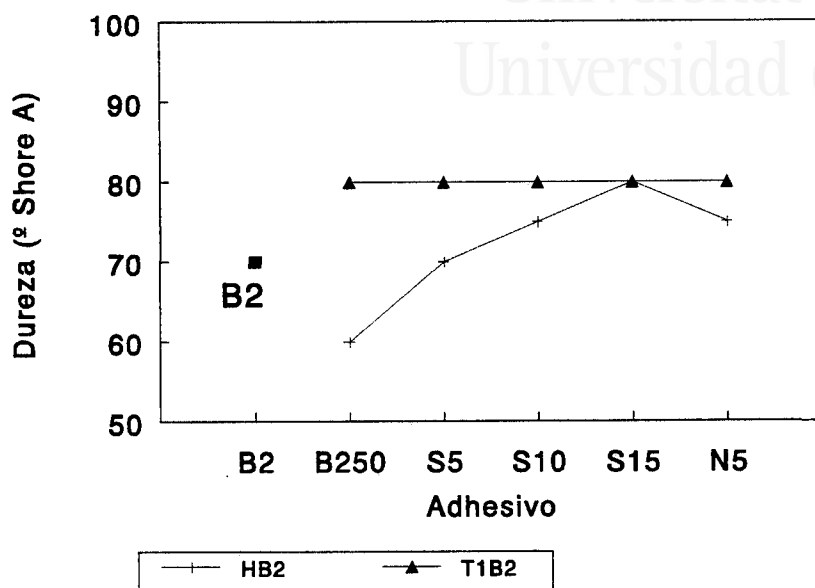


Figura VII.22.

Dureza °Shore A de las películas de adhesivo que contienen 50 ppc de las resinas tackificantes H y T1 y sílice ó carbonato cálcico.

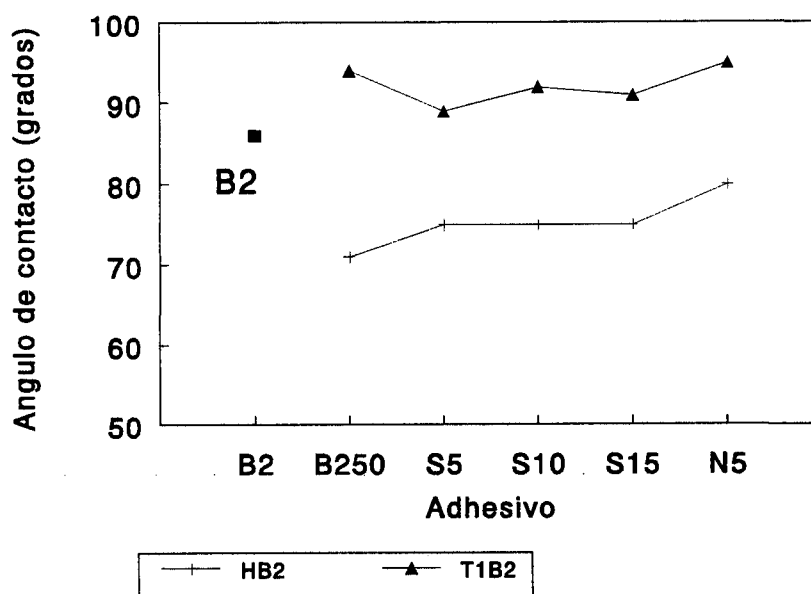


Figura VII.23.

Variación de los ángulos de contacto (agua, 25 °C) para los adhesivos que contienen 50 ppc de resina tackificante y sílice ó carbonato cálcico.



En la Figura VII.23 y Tabla VII.7 se presenta la variación de los ángulos de contacto (medidos con agua a 25 °C) en películas de adhesivo que contienen diferentes cargas. Esta propiedad no presenta variaciones importantes, ya que los ángulos de contacto prácticamente no se modifican por la adición de las diferentes cantidades de sílice o de carbonato cálcico.

Tabla VII.7. Angulos de contacto (grados) iniciales y de equilibrio (agua, 25°C) para los adhesivos que contienen sílice y carbonato cálcico.

Adhesivo	Tackificante H		Tackificante T1	
	inicial	15 min	inicial	15min
B250	81	71	96	93
B250S5	86	75	93	89
B250S10	86	75	96	92
B250S15	81	75	94	91
B250N5	89	78	98	93

El *tack* de los adhesivos se ha determinado mediante dos ensayos: ensayo de pelado en T y *Finger test*. En la Figura VII.24 se incluyen los valores de *tack* medidos mediante la prueba de pelado en T. El *tack* de las películas de adhesivo que contienen el tackificante H es superior al *tack* de las películas de adhesivo que contienen el tackificante T1. Al adicionar diferentes cantidades de sílice y de carbonato cálcico, el *tack* no varía y las diferencias entre los adhesivos se deben a los dos tackificantes.

En la Figura VII.25 se incluyen los resultados de *tack* obtenidos mediante el ensayo de pelado comparados con los resultados obtenidos mediante el método *Finger test*. Los resultados obtenidos por ambas técnicas son comparables.

El *tack* es una propiedad que ciertos autores han relacionado con el valor del módulo E' a temperatura ambiente [11 - 15]. Los valores de E' (20°C) se han determinado a partir de las curvas de DMTA. En la Figura VII.26 se presentan las

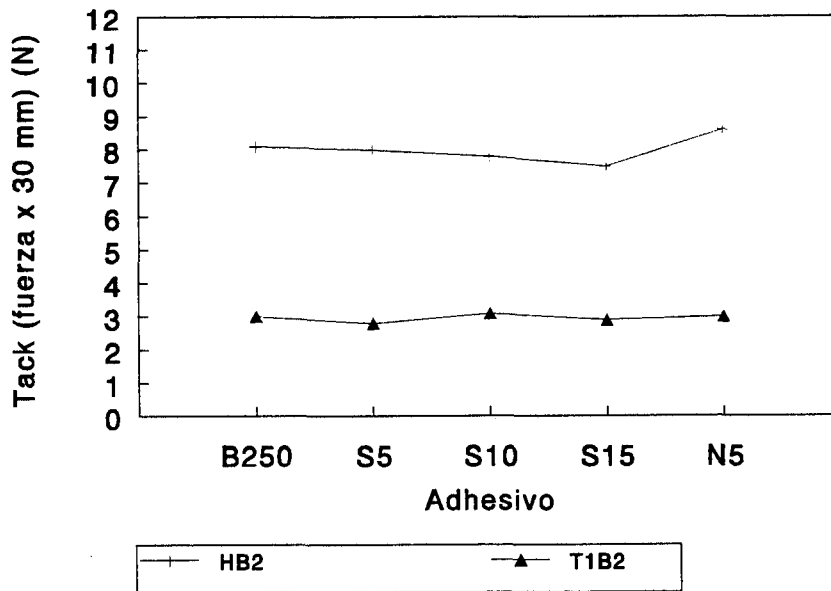


Figura VII.24.

Tack determinado mediante ensayo de pelado en T para los adhesivos que contienen 50 ppc de resina tackificante H y T1 y sílice ó carbonato cálcico.

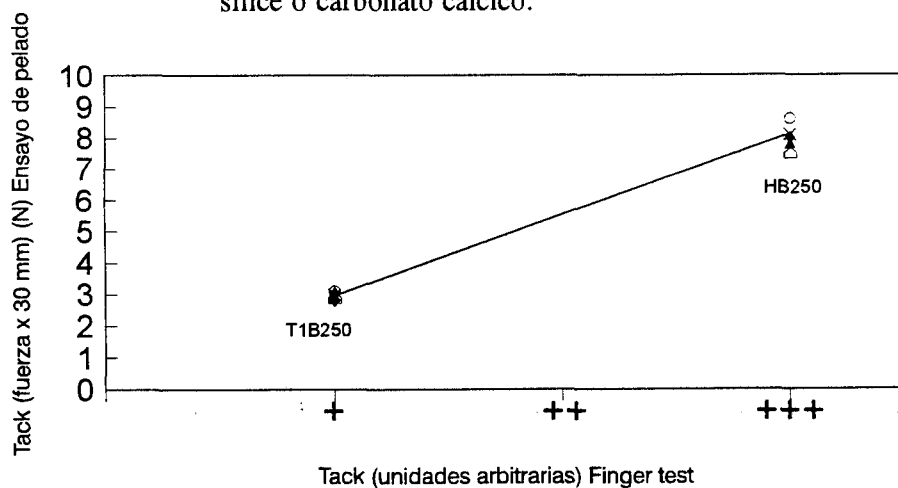


Figura VII.25.

Relación entre el tack determinado mediante el método *Finger test* y mediante ensayo de pelado en T para los adhesivos que contienen 50 ppc de resina tackificante H y T1 y sílice ó carbonato cálcico.

variaciones del *tack* obtenido mediante el ensayo de pelado frente a los valores de $\text{Log } E'$ (20°C). Para los adhesivos preparados con el tackificante H, $\text{log } E'$ varía entre 6 y 6.5 Pa, mientras que para los adhesivos preparados con el tackificante T1 varía entre 7 y 7.2 Pa. Esta pequeña variación del módulo elástico explicaría la pequeña diferencia existente entre los valores experimentales obtenidos del *tack*. Los valores de $\text{log } E'$ (20°C) correspondientes a los adhesivos preparados con la resina T1 son superiores a los de los adhesivos preparados con el tackificante H; lo que explicaría que el *tack* de los adhesivos que contienen el tackificante T1 sea inferior a los que contiene el tackificante H. El único valor de $\text{log } E'$ (20°C) que es relativamente más bajo que el resto de valores de la misma serie es el correspondiente a la formulación HB250N5 (5.2 Pa). Este adhesivo presenta un valor de *tack* determinado mediante el ensayo de pelado ligeramente superior al resto. En general, se cumple que cuanto menor es el valor de $\text{Log } E'$ (20°C) mayor es el valor del *tack* correspondiente a cada adhesivo.

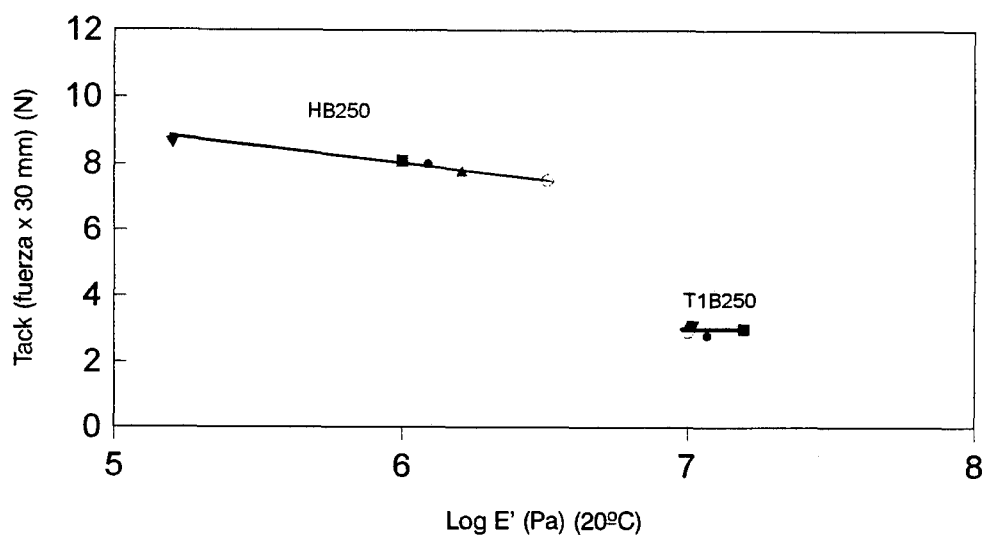


Figura VII.26. Relación entre el *tack* y $\text{log } E'$ (20°C) para los adhesivos que contienen 50 ppc de resina tackificante H y T1 y sílice ó carbonato cálcico.

Finalmente, se han realizado ensayos de fuerzas de pelado en T en uniones de caucho SBR / adhesivos termofusibles. En la Figura VII.27 se incluyen los resultados obtenidos. La adición de las dos cargas a la formulación del adhesivo incrementa los

valores de las fuerzas de pelado. En todas las uniones se produce fallo de cohesión del adhesivo. Las fuerzas de pelado correspondientes a los adhesivos que contienen sílice son superiores a los que contienen carbonato cálcico. La adición de 5 ppc de sílice incrementa las fuerzas de pelado de una manera más marcada que la adición de 10 y 15 ppc de sílice. Las diferencias entre las fuerzas de pelado existentes entre los adhesivos que contienen diferente tackificante desaparecen al adicionar esta carga. En todos los casos el tipo de fallo de la unión es de cohesión del adhesivo.

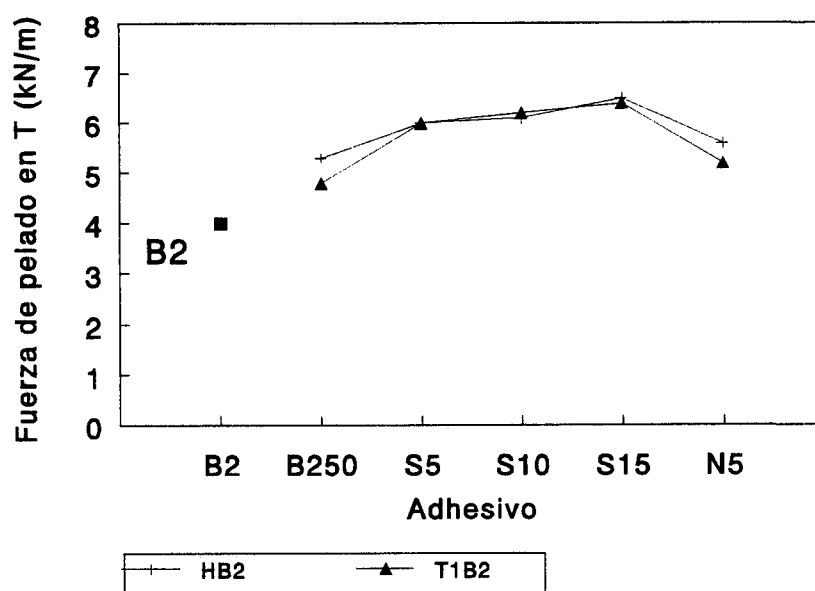


Figura VII.27. Fuerzas de pelado en T de uniones caucho SBR / adhesivos que contienen 50 ppc de resina tackificante H y T1 y sílice ó carbonato cálcico.

Las fuerzas de pelado en T se han relacionado con los valores de E'' (20°C), ya que E'' es una medida de la fuerza cohesiva del adhesivo. En la Figura VII.28 se incluye la variación de las fuerzas de pelado en T con los valores de módulo E'' (20°C). Cuanto menor es E'' menor es la cohesión del adhesivo y por tanto la fuerza de pelado es también menor [11].

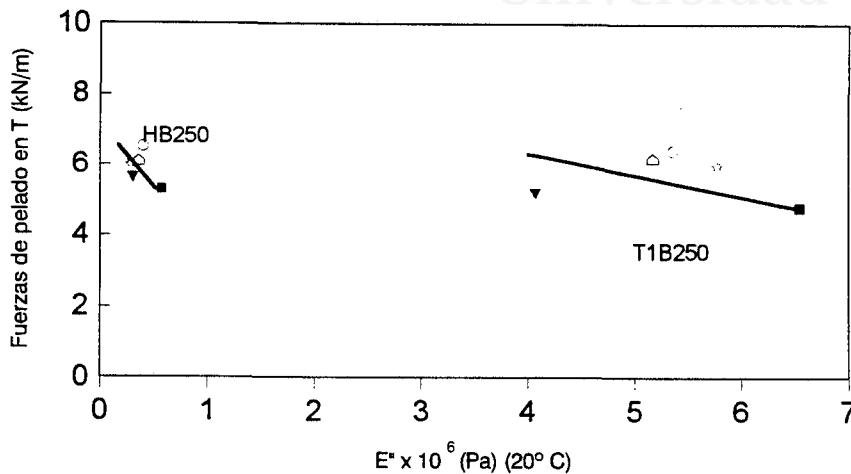


Figura VII.28. Relación entre las fuerzas de pelado en T y el módulo de pérdidas E'' (20°C) para los adhesivos que contienen 50 ppc de resina tackificante H y T1 y sílice ó carbonato cálcico.

VII.3- CONCLUSIONES

- 1 Parece existir una interacción más fuerte que la interacción física entre los tackificantes, el copolímero de acetato de vinilo y la sílice pirogénica. Sin embargo, el carbonato cálcico no interacciona de manera específica con los demás componentes del adhesivo.
- 2 La adición de sílice pirogénica a los adhesivos termofusibles produce un aumento de la viscosidad, tanto mayor cuanto mayor es la cantidad de sílice adicionada. Sin embargo, la adición de carbonato cálcico no produce variaciones en la viscosidad.
- 3 La adición de sílice pirogénica produce un aumento de los módulos G' y G'' y un descenso de δ . El punto de corte de G' y G'' (punto de reblandecimiento) se

desplaza a temperaturas superiores al adicionar sílice al adhesivo. Por el contrario, la adición de carbonato cálcico no varía el valor de los módulos G' y G'' y el punto de corte de G' y G'' no se desplaza a temperaturas superiores.

- 4 La adición de sílice pirogénica produce un descenso del valor de los módulos E' y E'' , y de $\tan \delta$ al aumentar la temperatura. Este descenso se hace más marcado al aumentar la cantidad de sílice adicionada. Las T_g determinadas mediante DMTA se desplazan ligeramente hacia valores más positivos en los adhesivos T1B250,, lo que indica un aumento de la compatibilidad entre los dominios de acetato de vinilo y el tackificante al adicionar la sílice pirogénica. En los adhesivos que contienen carbonato cálcico, las diferencias de E' y E'' son menos marcadas, y no se desplaza la T_g .
- 5 Las temperaturas de transición vítrea determinadas mediante DSC presentan un desplazamiento a valores más negativos de temperatura al adicionar las diferentes cargas. La adición de 5 ppc de carbonato de calcio produce efectos similares a los conseguidos con 10 ppc de sílice pirogénica.
- 6 La dureza $^{\circ}$ Shore A de las películas de adhesivo aumenta o no varía al adicionar cargas, dependiendo del tackificante utilizado.
- 7 Las propiedades superficiales de los adhesivos no se modifican por la adición de cargas. Las diferencias existentes entre los adhesivos debidas a los dos tackificantes empleados se mantienen al adicionar las diferentes cargas.
- 8 El *tack* de las películas de adhesivo no varía al adicionar cargas, lo que se encuentra relacionado con la pequeña variación que presenta el módulo E' (20°C) de los adhesivos.
- 9 Las fuerzas de pelado aumentan en los adhesivos que contienen cargas, siendo este incremento mayor con la sílice pirogénica que con el carbonato cálcico. En todos los casos el fallo de la unión adhesiva es de cohesión del adhesivo. La adición de cargas reduce los efectos debidos a los distintos tackificantes, en lo que respecta a las fuerzas de pelado. Los valores de fuerzas de pelado se encuentran relacionados con el valor de E'' (20°C).



VII.4- BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Heritage. *"Getting the most from your Bohlin C.S. Rheometer"*. Bohlin Instruments. Love Lane. Cirester Glos. Reino Unido (1992).
- [2] J. Komornicki, M. Bourrel, G. Marin. *"Thermal and viscoelastic properties of EVA based hotmelt adhesives: relationship to peel behaviour"*. Journal of Adhesion Science and Technology **6**, 293 (1992).
- [3] Ph. Vandermaesen, G. Marin. *"A physical model to predict the thermomechanical behaviour of hot melt adhesion"*. Journal of Adhesion **43**, 1 (1993).
- [4] J.M. Martín Martínez, A.C. Orgilés Barceló. *"Cargas minerales"*. INESCOP - Universidad de Alicante. (1997).
- [5] T. G. Maciá Agulló. *"Adición de sílice a adhesivos de poliuretano en base solvente"*. Tesis doctoral. Universidad de Alicante (1995).
- [6] T. Ferrándiz Gómez. *"Adición de resinas de hidrocarburo a adhesivos de policloropreno"*. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante (1995).
- [7] A.M. Torró Palau. *"Sepiolitas como cargas minerales de adhesivos de poliuretano"*. Tesis de Licenciatura. Universidad de Alicante (1995).
- [8] G. Marin, Ph. Vandermaesen. *"Rheological properties of hot melt adhesives: a model for describing the effects of resin content"*. Journal of Adhesion **35**, 23 (1991).
- [9] J.B. Class, S.G. Chu. *"The viscoelastic properties of rubber - resin blends. I. The effect of resin structure"*. Journal of Applied Polymer Science **30**, 805 (1985).
- [10] Y. Kano, S. Kawahara, S. Akiyama. *"Pressure sensitive adhesion properties and miscibility in blends of poly(vinyl ethylene - co - 1,4 butadiene) with hydrogenated terpene resin"*. Journal of Adhesion **42**, 25 (1993).



- [11] C. Galán, C.A. Sierra. "Adhesivos termofusibles sensibles a la presión basados en copolímeros estireno-butadieno-estireno. Efecto de la composición en las propiedades". Boletín técnico de Repsol Química. Madrid
- [12] M. Brogly, M. Nardin, J. Schultz, J. Komornicki, M. Bourrel. "Influence on tack of interfacial and rheological properties of hotmelt adhesives". Euradh '92. Karlsruhe (Alemania). p 104 (1992).
- [13] H. Mizumachi, Y. Hatano. "Rheological study on tack of pressure-sensitive adhesives". Journal of Adhesion **21**, 251 (1987).
- [14] A. Zosel. "Adhesion et tack des polymères: Influence des propriétés mécaniques et de la structure moléculaire". Double liaison et chimie des peintures et adhésifs **431**, 275 (1991).
- [15] C. Derail, A. Allal, G. Marin, Ph. Tordjeman. "Relationship between viscoelastic and peeling properties of model adhesives. Part 1. Cohesive fracture". Journal of Adhesion **61**, 123 (1997).



III

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



LISTADO DE TABLAS

Tabla I.1.	Tipos de polímeros utilizados con más frecuencia en adhesivos termofusibles.	10
Tabla I.2.	Tipos de sílices y sus aplicaciones como cargas minerales.	36
Tabla II.1.	Algunas características de las resinas tackificantes usadas en este trabajo.	69
Tabla II.2.	Algunas características de los copolímeros de etileno y de acetato de vinilo (EVA) utilizados en este estudio [7].	75
Tabla II.3.	Características de la cera empleada en este estudio en la elaboración de los adhesivos termofusibles. Datos experimentales suministrados por SASOL.	77
Tabla II.4.	Características del carbonato de calcio empleado como carga en la formación de algunos adhesivos termofusibles.	78
Tabla II.5.	Características de la sílice pirogénica empleada en la preparación de algunos adhesivos termofusibles [11].	79
Tabla II.6.	Algunas propiedades físicas del antioxidante <i>Irganox 1010</i> [13].	80
Tabla II.7.a	Proporciones de resina tackificante, EVA y antioxidante utilizados para analizar la influencia del tipo de copolímero EVA en los adhesivos termofusibles.	84
Tabla II.7.b	Proporciones de resina tackificante, EVA, cera y antioxidante utilizados para analizar la influencia de la adición de cera en los adhesivos termofusibles.	84
Tabla II.7.c	Proporciones de resina tackificante, EVA y sílice pirogénica antioxidante utilizados para analizar la influencia de la adición de sílice pirogénica en los adhesivos termofusibles.	84

Tabla II.7.d	Proporciones de resina tackificante, EVA y sílice pirogénica antioxidante utilizados para analizar la influencia de la adición de sílice pirogénica en los adhesivos termofusibles.	85
Tabla II.8.	Formulación del caucho R1 utilizado para la realización de uniones adhesivas.	92
Tabla III.1.	Resinas tackificantes empleadas en el presente trabajo.	99
Tabla III.2.	Pesos moleculares de los tackificantes empleados en este trabajo.	106
Tabla III.3.	Valores de T _g y G'' (máximo) y de δ y T _g (en el punto de inflexión) para los tackificantes empleados.	111
Tabla III.4.	Punto de corte de las curvas de evolución de G' y G'' con la temperatura para las resinas tackificantes.	113
Tabla III.5.	Puntos de reblandecimiento de las resinas tackificantes.	115
Tabla III.6.	Temperaturas de transición vítra (T _g) (°C) de los tackificantes obtenidos en diferentes barridos en el aparato de DSC.	118
Tabla III.7.	Angulo de contacto (agua, 25°C) iniciales y de equilibrio.	119
Tabla III.8.	Valores del módulo y de la temperatura en el punto de corte de G' y G'', de la temperatura y δ en el punto de inflexión de la curva para los adhesivos termofusibles tackificantes B2100 y copolímero B2.	133
Tabla III.9.	Temperaturas y módulos E'' (máximo) y E' (inflexión) en las curvas de DMTA para los adhesivos tackificantes B2100.	144
Tabla III.10.	Valores de tan δ y temperatura en el máximo de las curvas de DMTA para los adhesivos tackificantes B2100.	144
Tabla III.11.	Valores del área del pico en las curvas de variación de E'' con la temperatura para los adhesivos tackificantes B2100.	145

Listado de tablas y figuras

359

Tabla III.12.	Temperaturas de transición vítrea (T_g) y entalpía de fusión (ΔH_m) determinadas mediante DSC para los adhesivos tackificantes B2100.	146
Tabla III.13.	Angulos de contacto (agua, 25°C) iniciales y de equilibrio de los adhesivos tackificantes B2100.	155
Tabla IV.1.	Temperatura y módulo en el punto de corte de G' y G'' y temperatura y valor de δ en el punto de inflexión de las curvas para los adhesivos que contienen diferente proporción de tackificante.	176
Tabla IV.2.	Valor del módulo y de la temperatura de transición vítrea en la inflexión de las curvas de variación de E' con la temperatura para los adhesivos que contienen diferentes cantidades de tackificantes.	185
Tabla IV.3.	Valor del módulo y de la temperatura de transición vítrea en la inflexión de las curvas de variación de E'' con la temperatura para los adhesivos que contienen diferentes cantidades de tackificantes.	186
Tabla IV.4.	Valor de $\tan \delta$ y de la temperatura de transición vítrea en la inflexión de las curvas de variación de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen diferentes cantidades de tackificantes.	187
Tabla IV.5.	Temperaturas de transición vítrea (T_g) y variaciones de entalpía de fusión determinadas a partir de las curvas de DSC de los adhesivos termofusibles que contienen diferente cantidad de tackificantes.	188
Tabla IV.6.	Angulos de contacto iniciales y de equilibrio de las películas de adhesivo que contienen diferente cantidad de tackificantes (agua, 25°C).	195
Tabla V.1.	Puntos de corte de las curvas de variación de G' y G'' con la temperatura, punto de inflexión de las curvas de variación de G' y δ con la temperatura para los copolímeros A2, A3, B1, B2, B3, C1 y D1.	213

Tabla V.2.	Valores de Tg en las curvas de E', E" y tan δ de los copolímeros A2, A3, B1, B2, B3, C1 y D1.	219
Tabla V.3.	Area bajo la curva de E" con la temperatura para los copolímeros A2, A3, B1, B2, B3, C1 y D1.	220
Tabla V.4.	Temperaturas de transición vítrea (Tg), entalpías de reblandecimiento (ΔH_m) y Temperaturas de reblandecimiento (Tm) determinadas a partir de las curvas de DSC de los copolímeros EVA.	221
Tabla V.5.	Angulos de contacto (iniciales y de equilibrio) de los copolímeros EVA determinados con agua a 25°C.	225
Tabla V.6.	Temperaturas y módulos en el punto de cruce de las curvas de G' y G" con la temperatura para los adhesivos B1100, C1100 y D1100.	236
Tabla V.7.	Valores de la temperatura y el módulo en el punto de inflexión de las curvas de E' con la temperatura para los adhesivos B1100, C1100 y D1100.	237
Tabla V.8.	Valores de la temperatura y el módulo en el máximo de las curvas de E" con la temperatura para los adhesivos B1100, C1100 y D1100.	240
Tabla V.9.	Valores de la temperatura y el máximo de las curvas de tan δ con la temperatura para los adhesivos B1100, C1100 y D1100.	241
Tabla V.10.	Temperaturas de transición vítrea (Tg) y entalpías de fusión determinadas a partir de las curvas de DSC de los adhesivos B1100, C1100 y D1100.	244
Tabla V.11.	Entalpías (ΔH_m) y temperaturas de fusión determinadas a partir de las curvas de DSC de los adhesivos B1100, C1100 y D1100.	245
Tabla V.12.	Temperaturas y módulos en los puntos de cruce de las curvas de G' y G" con la temperatura para los adhesivos B1100, B2100 y B3100.	257



Tabla V.13.	Temperatura y módulo en el punto de inflexión de las curvas de variación de E' para los adhesivos B1100, B2100 y B3100.	264
Tabla V.14.	Temperatura y módulo en el máximo de las curvas de variación de E'' con la temperatura para los adhesivos B1100, B2100 y B3100.	264
Tabla V.15.	Temperatura y módulo en el máximo de las curvas de variación de tan δ con la temperatura para los adhesivos B1100, B2100 y B3100.	265
Tabla V.16.	Temperaturas de transición vítrea y calores de fusión determinadas a partir de las curvas de DSC de los adhesivos B1100, B2100 y B3100.	268
Tabla V.17.	Temperaturas y entalpías de rebladecimiento de los adhesivos B1100, B2100 y B3100.	269
Tabla VI.1.	Temperatura y módulo en el punto de corte de G' y G'' de los adhesivos que contienen 170 ppc de tackificante.	294
Tabla VI.2.	Temperatura y valor de δ en el punto de inflexión de la curva de δ de los adhesivos que contienen 170 ppc de tackificante y una cera.	295
Tabla VI.3.	Valor del módulo y de la temperatura de transición vítrea en el punto de inflexión de las curvas de variación de E' con la temperatura para los adhesivos que contienen tackificante. Influencia de la adición de cera.	300
Tabla VI.4.	Valor del módulo y de la temperatura de transición vítrea en el máximo de las curvas de variación de E'' con la temperatura para los adhesivos que contienen tackificante. Influencia de la adición de cera.	300
Tabla VI.5.	Valor del módulo y de la temperatura de transición vítrea en el punto de inflexión de las curvas de variación de tan δ con la temperatura para los adhesivos que contienen 170 phr de tackificante. Influencia de la adición de cera.	301



Tabla VI.6.	Temperaturas de transición vítrea (T _g) y variaciones de capacidad calorífica determinadas a partir de las curvas de DSC de los adhesivos que contienen tackificante. Influencia de la adición de cera.	306
Tabla VI.7.	Angulos de contacto iniciales y de equilibrio de películas de adhesivo que contienen resina tackificante. Influencia de la adición de cera.	309
Tabla VII.1.	Temperatura y módulo en el punto de corte de G' y G'' de los adhesivos que contienen sílice y carbonato cálcico.	330
Tabla VII.2.	Temperatura y valor de δ en el punto de inflexión de las curvas de δ para los adhesivos que contienen sílice pirogénica y carbonato cálcico.	333
Tabla VII.3.	Temperatura y módulo de almacenamiento en el punto de inflexión de la curvas de variación de E' con la temperatura de los adhesivos que contienen sílice y carbonato cálcico.	336
Tabla VII.4.	Temperatura y módulo de pérdidas en el máximo de la curva de variación de E'' con la temperatura para los adhesivos que contienen sílice y carbonato cálcico.	336
Tabla VII.5.	Temperatura y valores de $\tan \delta$ en el máximo de las curvas de variación de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen sílice y carbonato cálcico.	337
Tabla VII.6.	Temperaturas de transición vítrea determinadas a partir de las curvas de DSC.	340
Tabla VII.7.	Angulos de contacto (grados) iniciales y de equilibrio (agua, 25°C) para los adhesivos que contienen sílice y carbonato cálcico.	347

**LISTADO DE FIGURAS**

Figura I.1.	Producción de adhesivos termofusibles por sectores industriales en los últimos años.	6
Figura I.2.	Composición básica de un adhesivo termofusible.	7
Figura I.3.	Mecanismo de polimerización del acetato de vinilo.	11
Figura I.4.	Estructura básica del copolímero EVA.	13
Figura I.5.	Morfología del copolímero EVA.	14
Figura I.6.	Estructuras de algunos ácidos abiéticos y pimáricos en las colofonias.	19
Figura I.7.	Reacciones de modificación de las resinas de colofonia.	21
Figura I.8.	Reacción de un alquil fenol con formaldehído para producir una resina alquil fenólica.	22
Figura I.9.	Estructura básica de una resina terpefenólica.	23
Figura I.10.	Estructura básica de una resina de cumarona indeno.	24
Figura I.11.	Monómeros más frecuentes en las resinas de hidrocarburos aromáticas.	25
Figura I.12.	Monómeros más frecuentes en las resinas de hidrocarburos alifáticas.	25
Figura I.13.	Monómeros más frecuentes en las resinas de terpeno.	26
Figura I.14.	Proceso de autoxidación y estabilización en polímeros.	29
Figura I.15.	Mecanismo de actuación de los antioxidantes primarios.	30



Figura I.16.	Mecanismo de actuación de los antioxidantes secundarios.	31
Figura I.17.	Estructura de los antioxidantes más habituales.	31
Figura I.18.	Esquema de la formación de agregados de partículas de sílice pirogénica.	38
Figura I.19.	Curva característica de procesado de un adhesivo termofusible.	39
Figura I.20.	Método del " <i>Rolling Ball Tack</i> ".	41
Figura I.21.	Medida del <i>tack</i> mediante pelado de 180°.	42
Figura I.22.	Método de medida del <i>tack</i> usando el procedimiento de " <i>quick stick</i> ".	43
Figura I.23.	Método de medida del <i>tack</i> usando el procedimiento de adhesión a 178°.	43
Figura I.24.	Respuesta al esfuerzo de un material viscoelástico.	46
Figura I.25.	Variación el módulo de almacenamiento y de pérdidas con la temperatura.	47
Figura I.26.	Variación de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la frecuencia.	49
Figura I.27.	Variación de G' y $\tan \delta$ con la temperatura para una mezcla 1:1 de caucho natural con una resina de poliestireno [61]. La línea continua corresponde al caucho sin la resina de poliestireno.	51
Figura I.28.	Variación de G' y $\tan \delta$ con la temperatura para una mezcla 1:1 de estireno butadieno estireno con una resina de poliestireno [61]. La línea continua corresponde al caucho sin la resina de poliestireno.	52
Figura I.29.	Variación de G' y G'' con la temperatura para una mezcla de copolímeros acrílicos (BA/AA). N°1 = 100/0; N°2 = 97/3;	54

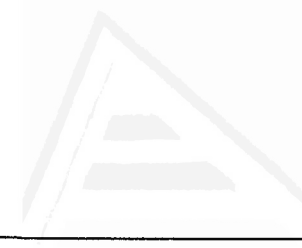


Figura I.30.	Variación de $\tan \delta$ con la temperatura para una mezcla de copolímeros acrílicos (BA/AA). N ^o 1 = 100/0; N ^o 2 = 97/3; N ^o 3 = 95/5; N ^o 4 = 93/7; N ^o 5 = 90/10; N ^o 6 = 85/15 [9].	55
Figura I.31.	Aproximación "mapping" para el diseño de PSA [67].	58
Figura I.32.	Ventana viscoelástica de PSA [14].	59
Figura I.33.	Relación de la ventana viscoelástica con el criterio Dahlquist y $\tan \delta$ [14].	59
Figura II.1.	Distribución general de pesos moleculares en polímeros.	72
Figura II.2.	Correlaciones entre varias escalas de colores utilizadas en la caracterización de resinas tackificantes.	74
Figura II.3.	Estructura química del antioxidante Irganox 1010.	81
Figura II.4.	Viscosímetro Brookfield con dispositivo termosel.	87
Figura II.5.	Esquema de un aparato de DSC.	88
Figura II.6.	Esquema de un cabezal "bending" del sistema DMTA empleado en este estudio.	91
Figura II.7.	Probeta utilizada en la realización de los ensayos de pelado en T de las uniones adhesivas.	93
Figura III.1.	Espectros IR de las resinas tackificante H y E.	101
Figura III.2.	Espectros IR de las resinas tackificantes G y P.	102
Figura III.3.	Espectros IR de las resinas tackificantes T1 y T2.	104
Figura III.4.	Espectro IR de la resina tackificante O.	105

Figura III.5.	Variación del módulo de almacenamiento G' con la temperatura para las resinas tackificantes.	108
Figura III.6.	Variación del módulo de pérdidas G'' con la temperatura para las resinas tackificantes.	109
Figura III.7.	Variación del ángulo de desfase con la temperatura para las resinas tackificantes.	110
Figura III.8.	Evolución de las curvas G' y G'' con la temperatura para la resina tackificante G.	112
Figura III.9.	Relación entre la temperaturas en el cruce e G' y G'' y el punto de reblandecimiento de las resinas tackificantes.	115
Figura III.10.	Curvas de DSC para el tackificante P. a) primer calentamiento; b) segundo calentamiento.	117
Figura III.11.	Relación entre los valores de T_g obtenidos mediante DSC y la temperatura de cruce de G' y G'' en las curvas reológicas.	118
Figura III.12.	Espectro IR del copolímero EVA.	122
Figura III.13.	Espectros IR de los adhesivos HB2100 y EB2100.	123
Figura III.14.	Espectros IR de los adhesivos GB2100 y PB2100.	124
Figura III.15.	Espectros IR de los adhesivos T1B2100 y T2B2100.	125
Figura III.16.	Espectros IR del adhesivo OB2100.	126
Figura III.17.	Viscosidad Brookfield a 180°C del copolímero EVA y de los diferentes adhesivos termofusibles tackificantes B2100.	127
Figura III.18.	Variación del módulo G' con la temperatura para los adhesivos termofusibles tackificantes B2100.	129



Figura III.19.	Variación del módulo G'' con la temperatura para los adhesivos termofusibles tackificantes B2100.	130
Figura III.20.	Variación de δ con la temperatura para los adhesivos termofusibles tackificantes B2100.	131
Figura III.21.	Variación de G' y G'' con la temperatura para el adhesivo termofusible GB2100.	132
Figura III.22.	Variación de G' , G'' y δ con la temperatura para el copolímero B2, el tackificante G y el adhesivo GB2100.	135
Figura III.23.	Variación de G' , G'' y δ con la temperatura para el copolímero B2, el tackificante T2 y el adhesivo T2B2100.	136
Figura III.24.	Variación de G' , G'' y δ con la temperatura para el copolímero B2, el tackificante O y el adhesivo OB2100.	137
Figura III.25.	Temperaturas en el cruce de los módulos G' y G'' para los adhesivos termofusibles tackificantes B2100, los tackificantes y el copolímero B2.	139
Figura III.26.	Variación del módulo E' con la temperatura para los adhesivos termofusibles tackificantes B2100.	140
Figura III.27.	Variación del módulo E'' con la temperatura para los adhesivos termofusibles tackificantes B2100.	141
Figura III.28.	Variación de δ con la temperatura para los adhesivos termofusibles tackificantes B2100.	142
Figura III.29.	Curvas de DSC para el copolímero EVA B2, las resinas tackificantes (G y T1) y los adhesivos termofusibles (GB2100 y T1B2100).	147
Figura III.30.	Relación entre las temperaturas de transición vítrea determinadas mediante DSC y DMTA en los diferentes adhesivos.	148

Figura III.31.	Fotografía de microscopía electrónica de barrido del adhesivo PB2100 (x100).	149
Figura III.32.	Fotografía de microscopía electrónica de barrido del adhesivo OB2100 (x100 y x1000).	150
Figura III.33.	Fotografía de los adhesivos tackificantes HB2100 y EB2100.	151
Figura III.34.	Fotografía de los adhesivos tackificantes GB2100, PB2100, T1B2100, T2B2100 y OB2100.	152
Figura III.35.	Valores de dureza °Shore A para los adhesivos B2100.	153
Figura III.36.	Relación entre las temperaturas en el cruce de G' y G'' y la dureza °Shore A de los adhesivos termofusibles B2100.	154
Figura III.37.	Determinación del <i>tack</i> de las películas de adhesivo mediante un ensayo de pelado.	156
Figura III.38.	Determinación del <i>tack</i> de las películas de adhesivo mediante el método <i>Finger test</i> .	157
Figura III.39.	Comparación de los valores de <i>tack</i> de los adhesivos determinados mediante los métodos <i>finger test</i> y ensayo de pelado en T.	158
Figura III.40.	Relación entre los valores de <i>tack</i> (ensayos de pelado) con los valores de log E' (20°C) de los adhesivos.	159
Figura III.41.	Fuerzas de pelado en T de las uniones caucho SBR - adhesivo B2100.	161
Figura III.42.	Relación entre las fuerzas de pelado en T y el módulo G'' (30°C) (reómetro de esfuerzo controlado) para los adhesivos tackificantes B2100.	162
Figura III.43.	Relación entre las fuerzas de pelado en T y el módulo E'' (20°C) (DMTA) para los adhesivos tackificantes B2100.	162



Figura IV.1.	Espectros IR de la resina tackificante H y de los adhesivos HB2 conteniendo 50, 100 y 170 ppc de tackificante H.	170
Figura IV.2.	Espectros IR de la resina tackificante G y de los adhesivos GB2 conteniendo 50, 100 y 170 ppc de tackificante G.	171
Figura IV.3.	Espectros IR de la resina tackificante T1 y de los adhesivos T1B2 conteniendo 50, 100 y 170 ppc de tackificante T1.	172
Figura IV.4.	Variación de la viscosidad Brookfield (a 170 y 180 °C) con la proporción de tackificante.	174
Figura IV.5.	Variación de G' , G'' y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen 50, 100 y 170 ppc del tackificante H.	177
Figura IV.6.	Variación de G' , G'' y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen 50, 100 y 170 ppc del tackificante G.	178
Figura IV.7.	Variación de G' , G'' y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen 50, 100 y 170 ppc del tackificante T1.	179
Figura IV.8.	Comparación de la temperatura de cruce en las curvas de G' y G'' con la temperatura de inflexión de δ para los adhesivos que contienen 50, 100 ppc.	181
Figura IV.9.	Variación de E' , E'' y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen 50, 100 y 170 ppc del tackificante H.	182
Figura IV.10.	Variación de E' , E'' y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen 50, 100 y 170 ppc del tackificante G.	183
Figura IV.11.	Variación de E' , E'' y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen 50, 100 y 170 ppc del tackificante T1.	184
Figura IV.12.	Curvas de DSC para los adhesivos GB250, GB2100 y GB2170.	189
Figura IV.13.	Curvas de DSC para los adhesivos HB250, HB2100 y HB2170.	190

Figura IV.14.	Curvas de DSC para los adhesivos T1B250, T1B2100 y T1B2170.	191
Figura IV.15.	Relación entre los valores de Tg (°C) determinados mediante DSC y DMTA.	192
Figura IV.16.	Dureza °Shore A de las películas de adhesivo que contienen cantidad de tackificante.	193
Figura VI.17.	Relación entre la dureza (°Shore A) y las temperaturas en el punto de corte de las curvas G' y G'' (reología de esfuerzo) de las películas de adhesivo que contienen diferente cantidad de tackificante.	194
Figura IV.18.	Variación de los ángulos de contacto medidos con agua a 25°C con la proporción de tackificante.	196
Figura IV.19.	<i>Tack</i> determinado mediante un ensayo de pelado en T para los adhesivos que contienen diferente contenido de tackificante.	197
Figura IV.20.	Relación entre el <i>tack</i> determinado mediante el método <i>Finger test</i> y mediante un ensayo de pelado en T para los adhesivos que contienen diferente contenido de tackificante.	198
Figura IV.21.	Relación entre el <i>tack</i> y log E' (20°C) para los adhesivos que contienen diferente contenido de tackificante.	199
Figura IV.22.	Fuerzas de pelado en T de uniones caucho SBR / adhesivos termofusibles que contienen diferente cantidad de tackificante.	200
Figura IV.23.	Relación entre las fuerzas de pelado en T de las uniones de caucho SBR con adhesivos que contienen diferente cantidad de tackificante con el módulo de viscoso E'' a temperatura ambiente.	201
Figura V.1.	Espectros IR de los copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo.	211



Figura V.2.	Espectros IR de los copolímeros EVA con diferente contenido de índice de fluidez.	212
Figura V.3.	Variación de los módulos G' y G'' , y de δ con la temperatura para los copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo	215
Figura V.4.	Variación de los módulos G' y G'' , y de δ con la temperatura para los copolímeros EVA con diferente índice de fluidez.	216
Figura V.5.	Variación de los módulos E' y E'' , y de δ con la temperatura para los copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo	217
Figura V.6.	Variación de los módulos E' y E'' , y de δ con la temperatura para los copolímeros EVA con diferente índice de fluidez.	218
Figura V.7.	Curvas de DSC de los copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo	222
Figura V.8.	Curvas de DSC de los copolímeros EVA con diferente índice de fluidez.	223
Figura V.9.	Comparación de las temperaturas de transición vítrea determinadas mediante DSC y DMTA para los distintos copolímeros EVA.	224
Figura V.10.	Variación de la dureza °Shore A de los copolímeros EVA en función del contenido de acetato de vinilo.	225
Figura V.11.	Variación de las fuerzas de pelado en T de uniones caucho SBR / copolímero EVA frente al contenido de acetato de vinilo.	227
Figura V.12.	Relación entre las fuerzas de pelado en T de uniones caucho SBR / adhesivo EVA y el módulo viscoso E'' (20°C) de los copolímeros EVA.	227
Figura V.13.	Espectros IR de los adhesivos que contienen el tackificante G y copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo.	229

Figura V.14.	Espectros IR de los adhesivos que contienen el tackificante T1 y copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo.	230
Figura V.15.	Variación de los módulos G' y G'' , y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen la resina G y copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo.	232
Figura V.16.	Variación de los módulos G' y G'' , y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen la resina T1 y copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo.	233
Figura V.17.	Variación de los módulos G' y G'' , y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen la resina O y copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo.	234
Figura V.18.	Fotografías de las películas de adhesivo B1100, C1100 y D1100.	235
Figura V.19.	Viscosidades Brookfield de los adhesivos B1100, C1100 y D1100 determinadas a 170 y 180 °C.	236
Figura V.20.	Variación de los módulos E' y E'' , y $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen la resina G y copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo.	238
Figura V.21.	Variación de los módulos E' y E'' , y $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen la resina T1 y copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo.	239
Figura V.22.	Curvas de DSC de adhesivos que contienen el tackificante P y copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo.	242
Figura V.23.	Curvas de DSC de adhesivos que contienen el tackificante T1 y copolímeros EVA con diferente contenido de acetato de vinilo.	243
Figura V.24.	Representación de las temperaturas de transición vítrea obtenidas mediante las técnicas DSC y DMTA para los adhesivos B1100, C1100 y D1100.	244



Figura V.25.	Variación de la dureza °Shore A de las películas de adhesivos B1100, C1100 y D1100.	246
Figura V.26.	Relación entre la dureza °Shore A y la temperatura en el punto de cruce de las curvas G' y G'' de las películas de adhesivos B1100, C1100 y D1100.	247
Figura V.27.	Ángulos de contacto de las películas de adhesivos B1100, C1100 y D1100 (agua, 25°C).	248
Figura V.28.	Variación del <i>tack</i> (determinado mediante el ensayo de pelado) de los adhesivos B1100, C1100 y D1100.	249
Figura V.29.	Comparación del <i>tack</i> con los valores de log E' (20°C) de los adhesivos B1100, C1100 y D1100.	250
Figura V.30.	Comparación del <i>tack</i> de los adhesivos B1100, C1100 y D1100 determinados mediante el método <i>Finger test</i> y el método de ensayo de pelado.	251
Figura V.31.	Variación de las fuerzas de pelado en T (uniones caucho SBR / adhesivos EVA). Valores para los adhesivos B1100, C1100 y D1100.	252
Figura V.32.	Variación del módulo G' con la temperatura para los adhesivos C1100 que contienen diferentes tackificantes.	252
Figura V.33.	Comparación de las fuerzas de pelado en T con los valores de E'' (20°C) (DMTA) de los adhesivos B1100, C1100 y D1100.	253
Figura V.34.	Espectros IR de los adhesivos que contienen el tackificante P y copolímeros EVA con diferente índice de fluidez.	255
Figura V.35.	Espectros IR de los adhesivos que contienen el tackificante T1 y copolímeros EVA con diferente índice de fluidez.	256

Figura V.36.	Variación de los módulos G' y G'' , y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen la resina P y copolímeros EVA con diferente índice de fluidez.	258
Figura V.37.	Variación de los módulos G' y G'' , y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen la resina H y copolímeros EVA con diferente índice de fluidez.	259
Figura V.38.	Viscosidades Brookfield de los adhesivos B1100, B2100 y B3100 determinadas a 170 y 180 °C.	260
Figura V.39.	Variación de los módulos E' y E'' , y de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen la resina H y copolímeros EVA con diferente índice de fluidez.	262
Figura V.40.	Variación de los módulos E' y E'' , y δ con la temperatura para los adhesivos que contienen la resina T1 y copolímeros EVA con diferente índice de fluidez.	263
Figura V.41.	Curvas de DSC de adhesivos que contienen el tackificante H y copolímeros EVA con diferente índice de fluidez.	266
Figura V.42.	Curvas de DSC de adhesivos que contienen el tackificante P y copolímeros EVA con diferente índice de fluidez.	267
Figura V.43.	Relación entre las temperaturas de transición vítrea obtenidas mediante las técnicas de DSC y DMTA para los adhesivos B1100, B2100 y B3100.	268
Figura V.44.	Dureza °Shore A de las películas de adhesivo B1100, B2100 y B3100.	270
Figura V.45.	Relación entre la dureza °Shore A y la temperatura en el punto de cruce de las curvas G' y G'' de las películas de adhesivos B1100, B2100 y B3100.	271

Figura V.46.	Angulos de contacto de las películas de adhesivos B1100, B2100 y B3100 (agua, 25°C).	272
Figura V.47.	<i>Tack</i> determinado mediante el ensayo de pelado en T para los adhesivos B1100, B2100 y B3100.	273
Figura V.48.	Comparación del <i>tack</i> medido mediante fuerzas de pelado frente a los valores de $\log E'$ (20°C) de los adhesivos B1100, B2100 y B3100.	273
Figura V.49.	Comparación del <i>tack</i> de los adhesivos B1100, B2100 y B3100 determinados mediante el método <i>Finger test</i> y el método de ensayo de pelado.	274
Figura V.50.	Fuerzas de pelado en T de uniones caucho SBR con los adhesivos B1100, B2100 y B3100.	275
Figura V.51.	Variación de las fuerzas de pelado en T de las uniones caucho SBR / adhesivo frente a los valores de E'' (20°C) (DMTA) de los adhesivos B1100, B2100 y B3100.	276
Figura VI.1.	Espectro IR de la cera parafínica usada en este trabajo.	284
Figura VI.2.	Espectros IR de adhesivos que contienen o no cera parafínica. Tackificante H.	285
Figura VI.3.	Espectros IR de adhesivos que contienen o no cera parafínica. Tackificante G.	286
Figura VI.4.	Espectros IR de adhesivos que contienen o no cera parafínica. Tackificante T1.	287
Figura VI.5.	Variación de la viscosidad Brookfield (a 170 y 180 °C) en adhesivos que contienen o no cera.	288
Figura VI.6.	Variación de G' y G'' con la temperatura para los adhesivos que contienen 170 ppc de tackificante P (con y sin cera).	290

Figura VI.7.	Variación de los módulos G' y G'' , y de δ con la temperatura para el copolímero EVA B2 y los adhesivos que contienen el tackificante H. Influencia de la adición de cera en la formulación de los adhesivos.	291
Figura VI.8.	Variación de los módulos G' y G'' , y de δ con la temperatura para el copolímero EVA B2 y los adhesivos que contienen el tackificante G. Influencia de la adición de cera en la formulación de los adhesivos.	292
Figura VI.9.	Variación de los módulos G' y G'' , y de δ con la temperatura para el copolímero EVA B2 y los adhesivos que contienen el tackificante T1. Influencia de la adición de cera en la formulación de los adhesivos.	293
Figura VI.10.	Variación de E' y E'' y $\tan \delta$ con la temperatura para el copolímero EVA B2 y los adhesivos que contienen el tackificante H. Influencia de la adición de cera en los adhesivos.	297
Figura VI.11.	Variación de E' , E'' y $\tan \delta$ con la temperatura para el copolímero EVA B2 y los adhesivos que contienen el tackificante G. Influencia de la adición de cera en los adhesivos.	298
Figura VI.12.	Variación de E' , E'' y $\tan \delta$ con la temperatura para el copolímero EVA B2 y los adhesivos que contienen el tackificante T1. Influencia de la adición de cera en los adhesivos.	299
Figura VI.13.	Curva de DSC de la cera parafínica utilizada en este trabajo.	302
Figura VI.14.	Curva de DSC de adhesivos que contienen el tackificante H. Influencia de la adición de cera.	303
Figura VI.15.	Curva de DSC de adhesivos que contienen el tackificante G. Influencia de la adición de cera.	304
Figura VI.16.	Curva de DSC de adhesivos que contienen el tackificante T1. Influencia de la adición de cera.	305



Figura VI.17.	Relación entre los valores de Tg (°C) determinados mediante DSC y DMTA (la Tg obtenida mediante DSC corresponde al menor de los valores obtenidos).	306
Figura VI.18.	Dureza °Shore A de las películas de adhesivo que contienen tackificante. Influencia de la adición de cera.	307
Figura VI.19.	Relación entre la dureza °Shore A de las películas de adhesivo y las temperaturas en el cruce de las curvas de G' y G'' para los adhesivos. Influencia de la cera.	308
Figura VI.20.	Tack determinado mediante el ensayo de pelado en T para los adhesivos. Influencia de la adición de cera.	310
Figura VI.21.	Relación entre el tack determinado mediante el método <i>Finger test</i> y mediante un ensayo de pelado en T para los adhesivos. Influencia de la adición de cera.	311
Figura VI.22.	Relación entre el tack y log E' (20°C) para los adhesivos. Influencia de la adición de la cera.	312
Figura VI.23.	Fuerzas de pelado en T de uniones caucho SBR / adhesivos termofusibles. Influencia de la adición de cera.	312
Figura VI.24.	Relación entre las fuerzas de pelado en T y el módulo de pérdidas E''(20°C) para adhesivos. Influencia de la adición de cera.	313
Figura VII.1.	Espectro IR de la sílice pirogénica Aerosil 200.	320
Figura VII.2.	Espectro IR del carbonato de calcio.	321
Figura VII.3.	Espectros IR de adhesivos en base EVA que contienen el tackificante H. Adición de diferentes cantidades de sílice pirogénica.	322

- Figura VII.4.** Espectros IR de adhesivos en base EVA que contienen el tackificante T1. Adición de diferentes cantidades de sílice pirogénica. 323
- Figura VII.5.** Espectros IR de adhesivos en base EVA que contienen el tackificante H. Adición de carbonato de calcio. 324
- Figura VII.6.** Espectros IR de adhesivos en base EVA que contienen el tackificante T1. Adición de carbonato de calcio. 325
- Figura VII.7.** Viscosidad Brookfield (a 170 y 180 °C) de los adhesivos que contienen distintas cargas. 326
- Figura VII.8.** Variación del módulo elástico y viscoso con la temperatura para los adhesivos HB250, HB250S5 y HB250N5. 327
- Figura VII.9.** Variación de G' y G'' , y de δ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante H. Influencia de la cantidad de sílice pirogénica. 328
- Figura VII.10.** Variación de G' y G'' , y de δ con la temperatura para los adhesivos que contienen T1. Influencia de la cantidad de sílice pirogénica. 329
- Figura VII.11.** Variación de G' y G'' , y de δ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante H. Influencia de la adición de carbonato cálcico. 331
- Figura VII.12.** Variación de G' y G'' , y de δ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante T1. Influencia de la adición de carbonato cálcico. 332
- Figura VII.13.** Variación de E' y E'' , y de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante H. Influencia de la adición de sílice pirogénica. 334



- Figura VII.14.** Variación de E' y E'' , y de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante T1. Influencia de la adición de sílice pirogénica. 335
- Figura VII.15.** Variación de E' y E'' , y de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante H. Influencia de la adición de carbonato cálcico. 338
- Figura VII.16.** Variación de E' y E'' , y de $\tan \delta$ con la temperatura para los adhesivos que contienen el tackificante T1. Influencia de la adición de carbonato cálcico. 339
- Figura VII.17.** Curva DSC de adhesivos que contienen el tackificante H. Influencia de la adición de sílice pirogénica. 341
- Figura VII.18.** Curva DSC de adhesivos que contienen el tackificante T1. Influencia de la adición de sílice pirogénica. 342
- Figura VII.19.** Curva DSC de adhesivos que contienen el tackificante H. Influencia de la adición de carbonato cálcico. 343
- Figura VII.20.** Curva DSC de adhesivos que contienen el tackificante T1. Influencia de la adición de carbonato cálcico. 344
- Figura VII.21.** Relación entre los valores de T_g ($^{\circ}\text{C}$) determinados mediante DSC y DMTA. (La T_g de DSC corresponde al menor de los valores obtenidos). 345
- Figura VII.22.** Dureza $^{\circ}\text{Shore A}$ de las películas de adhesivo que contienen 50 ppc de las resinas tackificantes H y T1 y distintas proporciones de sílice ó carbonato cálcico. 346
- Figura VII.23.** Variación de los ángulos de contacto (agua, 25 $^{\circ}\text{C}$) para los adhesivos que contienen 50 ppc de resina tackificante y distintas proporciones de sílice ó carbonato cálcico. 346
-

- Figura VII.24.** Tack determinado mediante ensayo de pelado en T para los adhesivos que contienen 50 ppc de resina tackificante H y T1 sílice ó carbonato cálcico. 348
- Figura VII.25.** Relación entre el tack determinado mediante el método *Finger test* y mediante ensayo de pelado en T para los adhesivos que contienen 50 ppc de resina tackificante H y T1 y diferentes sílice ó carbonato cálcico. 348
- Figura VII.26.** Relación entre el *tack* y $\log E'$ (20°C) para los adhesivos que contienen 50 ppc de resina tackificante H y T1 y sílice y carbonato cálcico. 349
- Figura VII.27.** Fuerzas de pelado en T de uniones caucho SBR / adhesivos que contienen 50 ppc de resina tackificante H y T1 y sílice ó carbonato cálcico. 350
- Figura VII.28.** Relación entre las fuerzas de pelado en T y el módulo de pérdidas E'' (20°C) para los adhesivos que contienen 50 ppc de resina tackificante H y T1 y sílice ó carbonato cálcico. 351

UNIVERSITAT D'ALICANT

ALICANTE

Resolución del Tribunal de Calificación de Tesis Doctorales

acordada por UNANIMIDAD de fecha 30 de Octubre de 1997

M^e Luisa Barrueso Martínez

APT O CUM LAUDE

Alicante, 30 de Octubre de 1997

El Secretario,

El Presidente,

