



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.

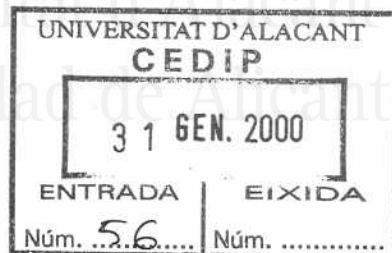
[Ir directamente al índice](#)

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.



INCORPORACIÓN DE MEZCLAS DE SÍLICE PIROGÉNICA + SEPIOLITA A ADHESIVOS DE POLIURETANO: INFLUENCIA EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS, MECÁNICAS Y ADHESIVAS

TESIS DOCTORAL

ALFREDO MARTÍNEZ RUIZ

2000



El Dr. José Miguel Martín Martínez, Catedrático de Química Inorgánica y responsable del Laboratorio de Adhesión y Adhesivos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante, y el Dr. A. César Orgilés Barceló, Director de Investigación de INESCOP.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

HACEN CONSTAR :

Que Alfredo Martínez Ruiz ha realizado en INESCOP y en la Universidad de Alicante, el trabajo titulado "Incorporación de Mezclas de Sílice Pirogénica + Sepiolita a Adhesivos de Poliuretano: Influencia en las Propiedades Reológicas, Mecánicas y Adhesivas" para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, reuniendo las condiciones necesarias para ser presentado y defendido ante el tribunal correspondiente.

Alicante, 25 de Noviembre de 1999



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



Fdo. A. César Orgilés Barceló
Director de Investigación
INESCOP

AGRADECIMIENTOS

Mis agradecimientos a los doctores José Miguel Martín Martínez y A. César Orgilés Barceló por la dirección de este trabajo, su dedicación y sus valiosos consejos.

A INESCOP y al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante por permitir el uso de sus instalaciones para la realización de este trabajo. A los Servicios Técnicos Generales de la Universidad de Alicante (especialmente de microscopía electrónica de barrido) por el uso de sus instalaciones.

A mis compañeros de INESCOP, y en especial a Paqui, Rosa, Belén y M^a Dolores, por su amistad y por conseguir un ambiente de trabajo excepcional.

A mis compañeros del Laboratorio de Adhesión y Adhesivos del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante, y en especial a Dori por sus consejos y formación en la caracterización de poliuretanos.

Al Ministerio de Educación por la concesión de una Beca de Formación de Personal Investigador para realización de Tesis Doctorales en Empresas y Centros Públicos de Investigación, sin la cual no hubiera sido posible la realización de este trabajo. A CICYT por financiar gran parte del trabajo experimental mediante la concesión de los proyectos MAT 96-0851 (Modificación en adhesivos de poliuretano por adición de otros polímeros) y PETRI 95-0060-CT (Modificación de silicatos para su uso como cargas para la industria del calzado).

A BAYER AG, MORTON AG, y MERQUINSA S.A. por proporcionar las granzas de poliuretano utilizadas en este estudio. A TOLSA S.A., y BENTONITAS ESPECIALES S.A. por suministrar las sepiolitas. A AKZO NOBEL por suministrar la sal de amonio cuaternaria, y a DEGUSSA HÜLS por suministrar la sílice pirogénica utilizados en este trabajo.

A mis padres y hermanos por ser únicos.

A mis abuelos por haberme proporcionado una niñez incomparable.

A Sole por su cariño y alegría.

A mi familia.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

A MI ABUELO



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Índice

	Página
I. Introducción.....	1
I.1. Antecedentes.....	3
I.2. Adhesivos de poliuretano.....	3
I.3. Cargas.....	7
I.3.1. Efectos de la adición de cargas a adhesivos.....	7
I.3.2. Reología. Cargas como aditivos reológicos.....	8
1.3.2.1. Nociones básicas de reología	8
1.3.2.2. Cargas como aditivos reológicos de adhesivos.....	13
1.3.3. Cargas inorgánicas más utilizadas en adhesivos de poliuretano.....	15
I.4. Sílice pirogénica.....	17
I.5. Sepiolita.....	21
I.6. Objetivos del estudio.....	25
I.7. Bibliografía.....	27
II. Adición de sílice pirogénica, sepiolita y mezclas de sílice pirogénica + sepiolita a adhesivos de poliuretano en base disolvente.....	33
II.1. Introducción.....	35
II.2. Materiales y técnicas experimentales.....	36
II.2.1. Materiales.....	36
II.2.2. Técnicas experimentales.....	39
II.3. Resultados y discusión.....	44

II.3.1. Caracterización de las disoluciones adhesivas de poliuretano.....	44
II.3.2. Caracterización de las películas de poliuretano exentas de disolvente.....	47
II.3.3. Propiedades adhesivas.....	55
II.4. Conclusiones.....	57
II.5. Bibliografía.....	58
III. Comparación de las propiedades de los adhesivos de poliuretano que contienen diferentes tipos de sepiolita: Influencia de la sustitución parcial de la sílice pirogénica por sepiolita	61
III.1. Introducción.....	63
III.2. Materiales y técnicas experimentales.....	63
III.2.1. Materiales.....	63
III.2.2. Técnicas experimentales.....	67
III.3. Resultados y discusión.....	68
III.3.1. Caracterización de las disoluciones adhesivas de poliuretano.....	68
III.3.2. Caracterización de las películas de poliuretano exentas de disolvente.....	73
III.3.3. Propiedades adhesivas.....	84
III.4. Conclusiones.....	86
III.5. Bibliografía.....	87

IV. Influencia de la naturaleza del poliuretano en las propiedades de los adhesivos que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita.....	89
IV.1. Introducción.....	91
IV.2. Materiales y técnicas experimentales.....	93
IV.2.1. Materiales.....	93
IV.2.2. Técnicas experimentales.....	96
IV.3. Resultados y discusión.....	98
IV.3.1. Caracterización de la granza de TPU.....	98
IV.3.2. Caracterización de las disoluciones adhesivas de poliuretano.....	103
IV.3.3. Caracterización de las películas de poliuretano exentas de disolvente.....	105
IV.3.3. Propiedades adhesivas.....	113
IV.4. Conclusiones.....	115
IV.5. Bibliografía.....	116
V. Influencia de las diversas variables experimentales del método de preparación de adhesivos de poliuretano que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita.....	117
V.1. Introducción.....	119
V.2. Materiales y técnicas experimentales.....	120
V.2.1. Materiales.....	120
V.2.2. Técnicas experimentales.....	123

V.3. Resultados y discusión.....	124
V.3.1. Caracterización de las disoluciones adhesivas de TPU.....	124
V.3.2. Caracterización de las películas de TPU exentas de disolvente.....	128
V.3.3. Propiedades adhesivas.....	137
V.4. Conclusiones.....	138
V.5. Bibliografía.....	139
VI. Conclusiones.....	141
VII. Listado de tablas y figuras.....	145
VII.1. Listado de tablas.....	147
VII.2. Listado de figuras.....	149



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I. Introducció



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1.1. Antecedentes.

En la industria del calzado se utilizan con frecuencia adhesivos de poliuretano para la unión de cortes de piel a pisos de caucho, PVC y poliuretano. Para conseguir prestaciones adecuadas de los adhesivos de poliuretano, es frecuente la modificación de formulaciones por incorporación de cargas, generalmente sílices pirogénicas [1-5]. Las sílices pirogénicas son efectivas, sin embargo, son caras y presentan un tamaño de partícula extraordinariamente pequeño (lo que hace difícil su manipulación), por lo que es interesante buscar alternativas a las mismas.

En estudios previos [5-8] se ha mostrado la utilidad de adicionar sepiolita (silicato de magnesio modificado) a adhesivos de poliuretano, impartiendo adecuadas propiedades mecánicas, reológicas y de adhesión. No obstante, al transcurrir el tiempo desde la preparación de las disoluciones adhesivas, se produce la sedimentación de la sepiolita y, además, dicha disolución adquiere un color beige. Sin embargo, la sepiolita es barata y los yacimientos más grandes del mundo se encuentran en España. En este trabajo se ha considerado la posibilidad de usar mezclas de sílice pirogénica + sepiolita como cargas para obtener disoluciones adhesivas con buenas prestaciones. Este trabajo ha sido el resultado de la concesión de los proyectos PETRI CT95-0060 titulado "Modificación de silicatos para su uso como cargas para la industria del calzado" y CICYT MAT 96-0851 titulado "Modificación en adhesivos de poliuretano por adición de otros polímeros", así como de una beca de Formación de Personal Investigador (FPI) en industrias.

1.2. Adhesivos de poliuretano.

Los principios de la química de los poliuretanos fueron establecidos por O. Bayer a mediados de los años 30 [9], y desarrollados durante la 2ª Guerra Mundial.

El término poliuretano incluye a todos los polímeros que contienen un número significativo de grupos uretano (Figura 1.1) no necesariamente repetidos de forma regular, sin tener en cuenta la naturaleza del resto de la molécula. Estos polímeros se obtienen por reacción de poliisocianatos con moléculas que contengan grupos OH reactivos (macroglícoles), aunque también pueden producirse reacciones con aminas o grupos carboxílicos. Además de los grupos uretano, un poliuretano típico puede contener grupos hidrocarbonados alifáticos o aromáticos, grupos éster, éter, amida, urea, etc [10]. Por ello, los poliuretanos son polímeros muy versátiles, siendo

utilizados en un gran número de aplicaciones (interiores de automóvil, pinturas, adhesivos, materiales para la construcción, pisos para calzado, etc.) [11-13].

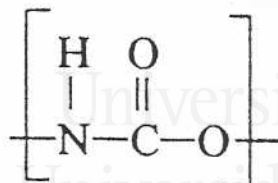


Figura I.1. Fórmula general del grupo uretano.

Una de las aplicaciones actuales más importantes de los poliuretanos es su uso como adhesivos, y aunque su utilización se remonta a los años 60, estos adhesivos han sufrido un rápido desarrollo debido a las características y múltiples nuevas aplicaciones de los mismos.

En el sector del calzado se usan actual y mayoritariamente adhesivos de poliuretano termoplástico (TPU) en base disolvente [14]. Estos TPUs contienen poliéster o poliéter uretanos de peso molecular $\overline{M}_n \approx 50.000$ Daltons y precisan de la evaporación del disolvente y del reblandecimiento (reactivación) de la película de poliuretano exenta de disolvente para formar una unión adhesiva adecuada.

La preparación de los poliuretanos se realiza mediante la reacción entre un isocianato ($\text{R-N}=\text{C}=\text{O}$) y un compuesto que contiene grupos hidroxilo ($\text{R}'\text{-OH}$). Si se utilizan reactivos bifuncionales se obtienen poliuretanos lineales (termoplásticos); si se incrementa la funcionalidad de los mismos se formarán polímeros con cadenas entrecruzadas dando lugar a estructuras reticuladas [15].

Una de las rutas más generalmente utilizadas para la preparación de TPUs es la del "prepolímero", en la que el polímero se obtiene en dos etapas consecutivas. Inicialmente, un macroglicol y un diisocianato reaccionan formándose un polímero intermedio de peso molecular entre 15.000 y 20.000 Daltons, llamado *prepolímero*, que es generalmente un líquido de alta viscosidad o un sólido de bajo punto de fusión. En la segunda etapa (polimerización) se forma un polímero de peso molecular más elevado mediante la reacción de las cadenas de prepolímero con un extendedor de cadena que puede ser un diol o una diamina de pequeño peso molecular [6,11].

Los diisocianatos más usados en la síntesis de TPUs son el 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) y el tolueno diisocianato (TDI). Los macroglicoles más habituales son poliadipatos de 1,4-butanodiol o de 1,6-hexanodiol, óxido de fenileno y lactonas (generalmente ϵ -poli-caprolactona). Respecto a los extendedores de cadena, los más habituales son el 4,4'-metilen-bis-2-cloroanilina (MOCA), el 1,4-butanodiol y el 1,6-hexanodiol.

La configuración de un TPU corresponde a una estructura segmentada de copolímeros en bloque tipo AB (Figura I.2) constituida por segmentos duros y segmentos blandos, según han mostrado estudios de difracción de rayos X [16,17], espectroscopía infrarroja [18,19], DSC [20,21], microscopía electrónica de barrido [22,23] y análisis térmico [24], entre otros. Los segmentos blandos, constituidos por cadenas de poliéster del macroglicol, corresponden a la parte elastomérica del polímero, tienen una longitud aproximada de 1000-2000 nm y son los que proporcionan flexibilidad al polímero. Los segmentos duros, constituidos por el isocianato y el extensor de cadena, tienen una longitud aproximada de 150 nm y presentan una estructura rígida constituida fundamentalmente por grupos uretano conteniendo grupos aromáticos que proporcionan, a través de enlaces moleculares físicos, la rigidez y tenacidad al polímero (Figura I.3a) [25].

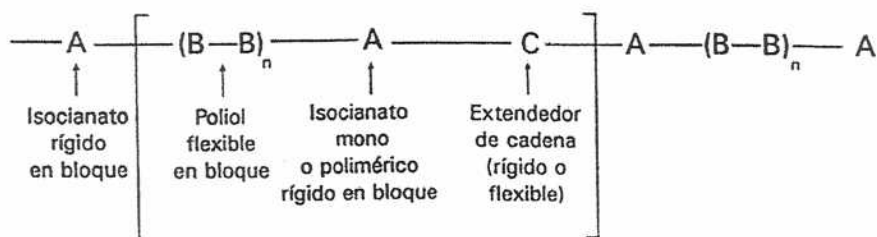


Figura I.2. Esquema general de la estructura de un elastómero de poliuretano.

La incompatibilidad existente entre los segmentos duros (polares) y los segmentos blandos (apolares) genera una separación de fases en la estructura del poliuretano, originando los llamados "dominios" duros y blandos (Figura I.3b). El grado de separación de fases dependerá de la afinidad entre ambos, de la movilidad relativa de las cadenas, del tipo de alargador de cadena y de la simetría del isocianato, entre otros factores.

La naturaleza de la separación de fases (grado de segregación, tamaño de los dominios, etc.) junto con la composición molecular (determinada por la formulación del poliuretano), controlan la morfología y las propiedades térmicas, reológicas y mecánicas de los poliuretanos [26]. Así la respuesta de los TPUs frente a un esfuerzo mecánico depende del tamaño, forma y concentración de los dominios duros y de la facilidad para cristalizar bajo tensiones de los dominios blandos [27]. Al aumentar las dimensiones de los segmentos duros, mediante la incorporación de una mayor proporción relativa de extendedor de cadena, aumenta el punto de fusión de los dominios y con ello aumentan las temperaturas de transformación. Los segmentos blandos procedentes de poliéster proporcionan mayor resistencia a la tracción, a la abrasión, al desgarro y a los aceites minerales, mientras que los que derivan de los poliéteres presentan mayor flexibilidad a baja temperatura y mayor resistencia a la hidrólisis [28]. Los altos módulos de los TPUs se atribuyen a las dos fases de la microestructura del polímero, puesto que los dominios duros actúan como cargas reforzantes dispersas en los dominios blandos.

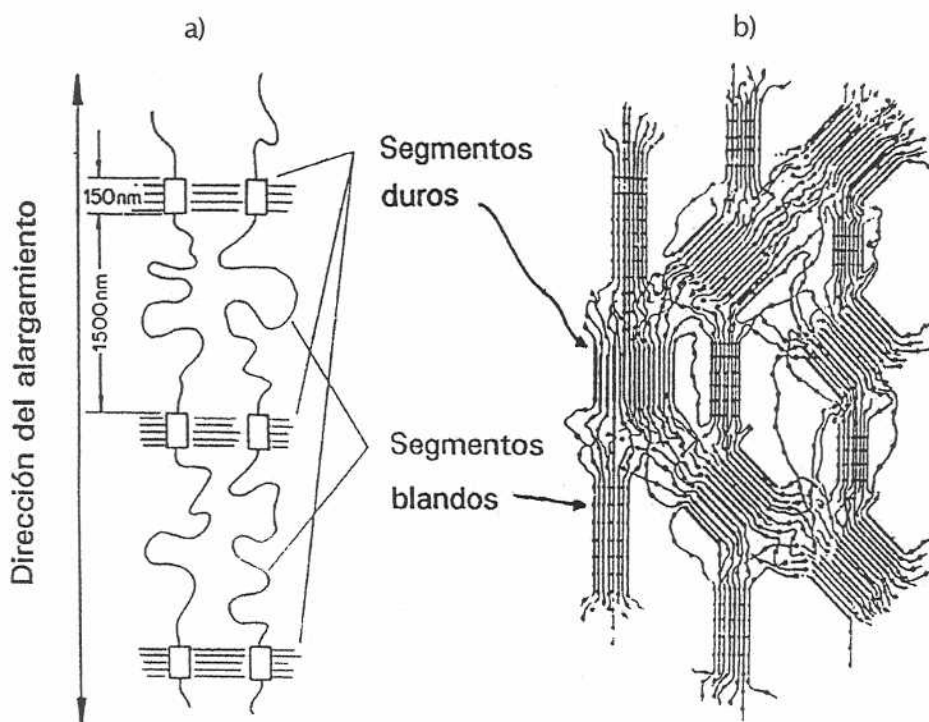


Figura I.3. Estructura segmentada de un TPU. **a)** Estructura segmentada de un poliuretano termoplástico sometido a un esfuerzo. **b)** Separación de dominios duros y blandos en un poliuretano termoplástico en reposo.

Los adhesivos de poliuretano en base solvente están constituidos por polímeros termoplásticos de peso molecular $\overline{Mn} \approx 50.000$ Daltons y un disolvente o mezcla de disolventes orgánicos. En general, los polímeros base de estos adhesivos son poliéster-uretanos y los disolventes más habituales son las cetonas, a los que a veces se adicionan como diluyentes, entre otros, acetato de etilo y tolueno. Estos disolventes permiten modificar las propiedades de los adhesivos de poliuretano, tales como la cinética de cristalización del adhesivo, el tiempo abierto (tiempo durante el cual el adhesivo mantiene sus propiedades adhesivas), el precio, sus características de adhesión y su viscosidad, entre otras propiedades [29].

Las propiedades de los adhesivos de poliuretano se pueden modificar por incorporación de aditivos. Los aditivos más comunes que se incluyen en la formulación de los adhesivos de poliuretano en base disolvente son las cargas.

Las cargas modifican fundamentalmente las propiedades reológicas de los adhesivos y proporcionan un refuerzo (incremento de las propiedades mecánicas) de los mismos, sin olvidar que en algunos casos reducen su coste.

1.3. Cargas.

1.3.1. Efectos de la adición de cargas a adhesivos.

Razones tanto técnicas como económicas justifican que las formulaciones de los adhesivos contengan cargas en proporciones muy variadas. Según la naturaleza de las modificaciones producidas por las cargas, se las puede clasificar en dos grupos distintos: las cargas reforzantes y las cargas diluyentes. Las cargas reforzantes se adicionan fundamentalmente para mejorar las propiedades mecánicas y reológicas del adhesivo. Las cargas diluyentes se usan por razones puramente económicas, para abaratar el coste del adhesivo, aunque a costa de un detrimento de las propiedades mecánicas, lo cual permite mejorar la competitividad del adhesivo, cuando las prestaciones exigidas al mismo no son demasiado exigentes [28].

De una manera muy general y desde un punto de vista técnico, las modificaciones que una carga proporciona a las formulaciones de adhesivos afectan básicamente a sus propiedades mecánicas, térmicas y reológicas. Esto es, la adición de cargas a adhesivos mejora, por un lado, sus propiedades mecánicas (aumenta la resistencia a la tracción, a la flexión, a la abrasión, y disminuye la resistencia al impacto), siempre y cuando la cantidad de carga añadida no sea excesiva (ello daría lugar a adhesivos demasiado

rígidos con inferiores propiedades físicas) [30,31]. Por otro lado, las cargas pueden actuar como agentes de nucleación, ocasionando cambios morfológicos en la interfase carga-polímero que da lugar a una menor cristalinidad, así como un aumento de la velocidad de cristalización [32]. No obstante, para que la adición de cargas sea efectiva es necesario que exista una interacción entre éstas y la matriz polimérica, es decir que la efectividad de las cargas depende del grado de interacción de éstas con el polímero, el cual está parcialmente determinado por algunas características físicas de la carga (tamaño, forma, distribución de tamaños, etc.) [33], así como por sus características superficiales y texturales. En ocasiones es conveniente modificar superficialmente las cargas para que la interacción con la matriz polimérica sea óptima [34,35]. Por otra parte, las cargas también pueden mejorar la conductividad térmica y eléctrica de los adhesivos, tal como sucede con las cargas metálicas (cobre, aluminio y óxidos de hierro, berilio, magnesio y titanio, en el caso de la conductividad térmica; y plata, oro, aluminio, níquel y cobre, en el caso de la conductividad eléctrica). Otras cargas no conductoras, como sílices, micas, carbonatos y silicatos, pueden dar lugar al efecto contrario, aumentando la constante dieléctrica y produciendo polímeros aislantes eléctricamente [36-38].

1.3.2. Reología. Cargas como aditivos reológicos.

Una de las modificaciones más comunes producidas por la adición de cargas a adhesivos, es una variación de propiedades reológicas. Por ello, en este apartado se exponen tanto nociones básicas sobre reología como los efectos reológicos producidos cuando se adicionan cargas a los adhesivos.

1.3.2.1. Nociones básicas de reología.

La reología o ciencia del flujo se ocupa del estudio de la respuesta interna de los materiales a las fuerzas externas que se aplican, o bien se define como la ciencia que estudia los fenómenos de deformación y flujo de la materia [39]. Hasta el inicio del siglo XX, era tradicional separar los cuerpos deformables en dos grupos, los sólidos elásticos y los fluidos viscosos, términos acuñados y caracterizados en el siglo XVII. Por una parte, Robert Hooke en 1678 publicó "True Theory of Elasticity", donde estableció la proporcionalidad entre la deformación y el esfuerzo aplicado en un muelle, definiendo lo que se conoce con el nombre de sólidos de Hooke (aquellos materiales con capacidad de deformarse y recuperar su forma al cesar el esfuerzo, al igual que sucede en un muelle). Años más tarde, en 1687, Isaac Newton le prestó más atención a los líquidos, estableciendo, en el escrito "Principia", la proporcionalidad

entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de deformación, como una constante llamada viscosidad (sinónimo de fricción interna). Se denominaron fluidos de Newton a aquéllos que cumplían esta ley de proporcionalidad, siendo el agua y la glicerina los más representativos. Durante casi 200 años los materiales se han clasificado como sólidos de Hooke o como líquidos de Newton. Sin embargo, algunos materiales como geles, pinturas, polímeros fundidos o en disolución, presentaban propiedades tanto elásticas como viscosas. En 1867, Maxwell estableció un modelo matemático para explicar el comportamiento de estas sustancias, donde se combinaban una componente elástica y otra viscosa. Este modelo es la base de muchos de los modelos utilizados en la actualidad, y establece el concepto de *viscoelasticidad* para definir el comportamiento de los materiales comprendido entre los dos extremos clásicos.

En la Tabla I.1 se resumen los distintos comportamientos reológicos de distintos líquidos, caracterizados por curvas de flujo obtenidas mediante perfiles de ensayo consistentes en una deformación programada ascendente y otra descendente. La fluidez (Φ) de un líquido se define como la inversa de la viscosidad (η). La viscosidad (η), resistencia de un líquido a fluir en régimen laminar, se define como el cociente entre el esfuerzo por unidad de área o fuerza de cizalla (τ) y el gradiente de deformación o velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$). Como se puede observar en la Tabla I.1 los distintos comportamientos reológicos se diferencian fundamentalmente en la dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla y con el tiempo de aplicación de la cizalla.

Tabla I.1. Comportamiento reológico de diferentes líquidos según su respuesta a un ciclo de flujo [40].

Comportamiento	Variación de $\eta^{(a)}$ al aumentar $\dot{\gamma}^{(b)}$	Variación de $\eta^{(a)}$ al variar el tiempo
Newtoniano	Constante	-
Pseudoplástico	Disminuye	-
Dilatante	Aumenta	-
Tixotrópico	-	Disminuye
Reopéctico	-	Aumenta

^(a) η = viscosidad

^(b) $\dot{\gamma}$ = gradiente de deformación

Un modelo simple que permite explicar los diferentes comportamientos reológicos se basa en suponer un cuerpo rectangular formado por capas superpuestas de muy pequeño espesor (Figura I.4). La capa inferior es estacionaria, mientras que las demás son móviles. Para poder desplazar una de las capas superiores hay que aplicar una fuerza. La fuerza de cizalla es la fuerza aplicada por unidad de superficie en dirección paralela a la superficie de las capas de líquido. Cuando la capa superior comienza a moverse bajo la influencia de la fuerza de cizalla, arrastra en este desplazamiento a la capa siguiente. Esta segunda capa arrastra a su vez a la tercera, la tercera a la cuarta, y así sucesivamente. La tenacidad interior del material hace que este movimiento se trasmite a lo largo de la pila de láminas de líquido a modo de una reacción en cadena, hasta llegar a la capa inferior que permanece inmóvil. El gradiente de deformación o velocidad de cizalla se define como el cociente entre la velocidad de la capa superior (V) y el espesor total de las capas (X) [41].

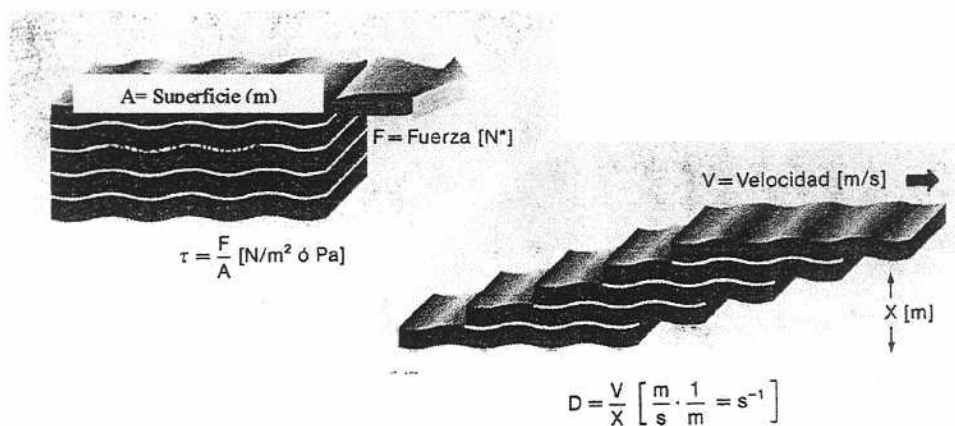


Figura I.4. Modelo de un fluido en régimen laminar.

La mejor forma de caracterizar la viscoelasticidad de un sistema es aplicarle un esfuerzo o deformación oscilatoria sinusoidalmente. Experimentalmente, además de las curvas de flujo, las medidas oscilatorias o dinámicas están cobrando un interés creciente debido a que permiten caracterizar un material polimérico tanto viscosa

como elásticamente, y además de una forma no destructiva. En este tipo de ensayos la deformación aplicada (γ) varía sinusoidalmente con el tiempo (t):

$$\gamma = \gamma^0 \text{ sen } \omega t \quad (1)$$

mientras que el esfuerzo (σ) varía con la misma frecuencia (ω) pero presentando un desfase (δ) con respecto a la deformación (Figura I.5):

$$\sigma = \sigma^0 \text{ sen } (\omega t + \delta) \quad (2)$$

Siendo γ^0 la deformación umbral y σ^0 el esfuerzo umbral.

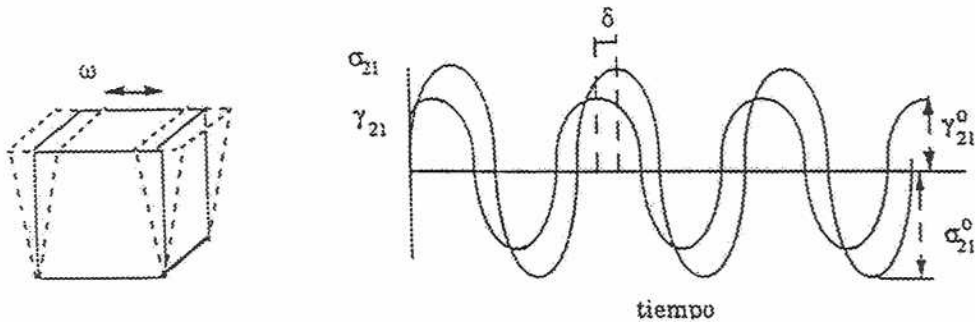


Figura I.5. Respuesta viscoelástica de un material a un esfuerzo oscilatorio en un ensayo dinámico de cizalla simple.

En el caso de esfuerzos y deformaciones infinitesimales se puede aplicar la ecuación constitutiva lineal generalizada o ecuación general de la viscoelasticidad lineal [42]:

$$\sigma = \int_{-\infty}^t G(t-t') \gamma(t') dt' \quad (3)$$

donde $G(t-t')$ es el módulo de relajación o de rigidez. La expresión (3) se transforma en (4) al realizar la integración.

$$\sigma = \gamma^0 [G' \text{ sen } (\omega t) + G'' \text{ cos } (\omega t)] \quad (4)$$

donde el módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdidas G'' se definen [43]:

$$G' = \omega \int_0^{\infty} G(s) \sin \omega s \, ds \quad (5)$$

$$G'' = \omega \int_0^{\infty} G(s) \cos \omega s \, ds \quad (6)$$

Parte de la energía dada al sistema mediante la deformación oscilatoria es almacenada y recuperada en cada ciclo, mientras que parte de esta energía es disipada por calor. Estas energías vienen determinadas por los módulos de almacenamiento (G') y de pérdidas (G''), respectivamente.

Por su parte, desarrollando la ecuación (2) se obtiene:

$$\sigma = \sigma^0 [\sin (\omega t) \cos (\delta) + \cos (\omega t) \sin (\delta)] \quad (7)$$

Comparando las ecuaciones (7) y (4) se deduce:

$$G' = \frac{\sigma^0}{\gamma^0} \cos (\delta) \quad (8)$$

$$G'' = \frac{\sigma^0}{\gamma^0} \sin (\delta) \quad (9)$$

La función tangente de pérdidas ($\tan \delta$) se define como:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (10)$$

Así pues, el módulo de almacenamiento es el cociente entre el esfuerzo que está en fase con la deformación y la deformación, mientras que el módulo de pérdidas es el

cociente entre el esfuerzo que está desfasado $\pi/2$ con la deformación y la deformación. De esta manera, un material totalmente elástico, capaz de recuperar toda la deformación, almacena toda la energía y no hay desfase entre esfuerzo y deformación ($\tan \delta = 0$, $G' = \sigma^0/\gamma^0$, $G'' = 0$). La respuesta contraria corresponde a un material viscoso puro, que disiparía en forma de calor toda la energía consumida en el proceso de deformación, siendo el desfase entre el esfuerzo y deformación $\delta = \pi/2$ ($\tan \delta = \infty$, $G' = 0$, $G'' = \sigma^0/\gamma^0$). Por esto, al módulo de almacenamiento se le conoce como módulo elástico y al de pérdidas como módulo viscoso. El comportamiento de muchos adhesivos en general es intermedio, denominándose viscoelástico, ya que una parte de la energía es disipada y el resto almacenada (es decir δ está comprendido entre 0 y $\pi/2$) [43].

1.3.2.2. Cargas como aditivos reológicos de adhesivos.

Una propiedad reológica de los adhesivos que se ve afectada de manera importante por la adición de cargas es la viscosidad, la cual aumenta al aumentar la cantidad de carga añadida. Por otra parte, una viscosidad excesiva incrementa el punto de "yield" (fuerza a aplicar necesaria para que un adhesivo comience a fluir) [44]. Además, las cargas también pueden proporcionar pseudoplasticidad y tixotropía a los adhesivos; es decir, la viscosidad puede disminuir a medida que aumenta la velocidad de cizalla y viceversa (pseudoplasticidad), o puede suceder que la viscosidad disminuya a medida que transcurre el tiempo de aplicación de un esfuerzo constante al adhesivo (tixotropía). Estos efectos permiten una mejor aplicación de los adhesivos de contacto (pistola, bombeo, brocha, etc.); además, las cargas evitan la dispersión excesiva del adhesivo una vez que ha sido aplicado y ayudan a mantener en suspensión a otros componentes del adhesivo más densos (óxidos metálicos). Además, las cargas también pueden estabilizar la viscosidad al variar la temperatura [36].

La pseudoplasticidad y la tixotropía pueden relacionarse con la química superficial de la carga, especialmente en el caso de las sílices pirogénicas. Los grupos hidroxilo de la superficie de las sílices son capaces de formar enlaces de hidrógeno con otros agregados de sílice [29]. A una concentración suficientemente elevada, se puede producir la formación de una red tridimensional la cual, cuando se somete a cizalla, se destruye produciendo la disminución de la viscosidad. Cuando cesa la cizalla, esta estructura se reconstruye aumentando de nuevo la viscosidad. En la Figura 1.6 se observa tanto la formación de la estructura tridimensional de las partículas de sílice pirogénica, como la destrucción de la misma cuando se somete a cizalla. Otras cargas distintas de las sílices pirogénicas también son capaces de impartir pseudoplasticidad y

tixotropía a los adhesivos facilitando las interacciones físicas con los polímeros. Este es el caso de los asbestos, las bentonitas modificadas y de algunos silicatos de magnesio y/o aluminio hidratados [45,46]. En estos materiales la forma geométrica de las partículas suele jugar un papel muy importante en las propiedades impartidas por dichas cargas a los adhesivos. Así, por ejemplo, las partículas aciculares de un asbesto que forman una estructura tridimensional unida mediante fuerzas de Van Der Waals se orientan en la dirección del flujo cuando se aplica un esfuerzo, facilitándose la destrucción de la estructura, con la consiguiente disminución de la viscosidad.

Para conseguir una adecuada efectividad, la carga debe interactuar con el adhesivo. La estructura que forma la carga y la matriz polimérica produce un aumento de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') de los adhesivos [47], el cual es más acusado en la región de flujo (región de bajas frecuencias o de temperaturas altas). Este comportamiento reológico depende en gran medida de la cantidad de carga adicionada, pudiendo llegar a ser el módulo de almacenamiento independiente de la frecuencia o de la temperatura [48].

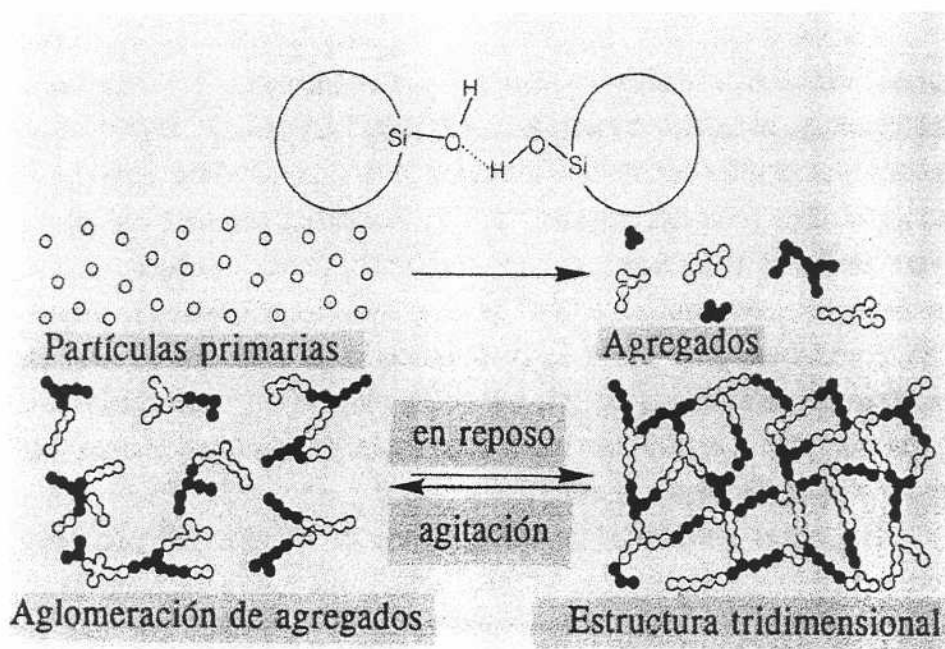


Figura I.6. Esquema de la formación de la estructura tridimensional de una sílice pirogénica mediante enlaces de hidrógeno [49].

Por otra parte, el valor de $\tan \delta$ disminuye al añadir una carga reforzante a un adhesivo, tanto más acusada cuanto mayor es la cantidad de carga adicionada. Se producen cambios en la matriz polimérica debido probablemente a la absorción de cadenas del polímero en la superficie de la carga con lo que se evita parcialmente su movilidad, lo que puede generar cambios en las propiedades termodinámicas (por ejemplo, un aumento de la temperatura de transición vítrea) [50,51].

1.3.3. Cargas inorgánicas más utilizadas en adhesivos de poliuretano.

En la práctica, la selección de una carga inorgánica que se adiciona a un adhesivo viene determinada por un balance entre consideraciones técnicas y económicas. Entre las consideraciones técnicas, existen distintos aspectos a tener en cuenta en la selección de una carga:

- *Tamaño medio de partícula y capacidad de absorción.* La utilización de partículas muy gruesas de una carga da lugar a limitaciones en la adhesión final, y además, facilita la sedimentación de la carga en el seno del adhesivo en un período relativamente corto de tiempo desde la fabricación del mismo [52]. Si el tamaño medio de partícula de una carga es muy pequeño, se dificulta el manejo de la misma. Por otro lado, cuanto mayor sea la capacidad de absorción de la carga, mayor será la interacción entre la carga y el polímero, y por tanto, se obtendrán mejores prestaciones [53].
- *Capacidad de dispersión inherente a la carga.* Las mejoras en las propiedades físicas de los adhesivos se determinan por la adecuada dispersión de la carga inorgánica en los mismos. La dispersión dependerá del método de preparación del adhesivo, aunque la carga debe tener una buena capacidad inherente de dispersión para facilitar su procesado.
- *Color.* El color de la carga determinará en cierta medida el color del adhesivo, ya que el polímero es blanco o translúcido. El color puede ser importante desde el punto de vista estético, dependiendo de la aplicación final del adhesivo.
- *Propiedades adhesivas.* La adición de cargas inorgánicas a los adhesivos, al menos no debe deteriorar las propiedades adhesivas de los mismos, y si es posible, deben potenciarlas.

La adición de una carga inorgánica a un adhesivo debe producir uno o varios de los efectos que se citan a continuación:

1. Aumentar la adhesión, principalmente la adhesión inmediata (justamente después de haberse realizado la unión de los dos materiales).
2. Aumentar la cohesión de la película de adhesivo.
3. Controlar las propiedades reológicas (viscosidad, tixotropía) del adhesivo.
4. Disminuir el tiempo abierto de los adhesivos en base solvente.
5. Reducir la contracción del adhesivo durante su curado una vez que se ha realizado la unión adhesiva.
6. Evitar el goteo de los adhesivos, con lo que se consiguen uniones más uniformes.
7. Reducir la degradación de las uniones adhesivas por la humedad y el calor.

Las cargas inorgánicas más habitualmente usadas en las formulaciones de adhesivos, se pueden clasificar en cuatro grandes grupos, de acuerdo con su estructura química:

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

Estas cargas pueden ser adicionadas a los adhesivos como tales o previamente funcionalizadas (introducción de grupos superficiales). Las modificaciones superficiales de las cargas inorgánicas facilitan la afinidad carga-polímero al cambiar las propiedades hidrofóbicas-hidrofílicas. Por otro lado, la funcionalización de las cargas inorgánicas facilita su dispersión en el adhesivo y además, se consiguen mayores fuerzas de adhesión.

Entre todas las cargas anteriormente mencionadas, las sílices pirogénicas son los aditivos reológicos (cargas reforzantes) más comunes para los adhesivos de poliuretano [54,55].

I.4. Sílice pirogénica.

El método de preparación de sílices pirogénicas a nivel industrial fue introducido en 1.941 por H. Kloefer, de la firma Degussa, y se patentó en 1.944 con el nombre comercial de AEROSIL [56]. El desarrollo de la tecnología de la reacción en llama y del tratamiento químico posterior, ha hecho posible la producción de numerosas "sílices pirogénicas del tipo Aerosil", consiguiendo una extraordinaria variedad de propiedades y aplicaciones. El proceso para producir sílices pirogénicas hidrófilas se presenta esquemáticamente en la Figura I.7 y puede simplificarse como una hidrólisis de SiCl_4 en llama a 1000°C [57].

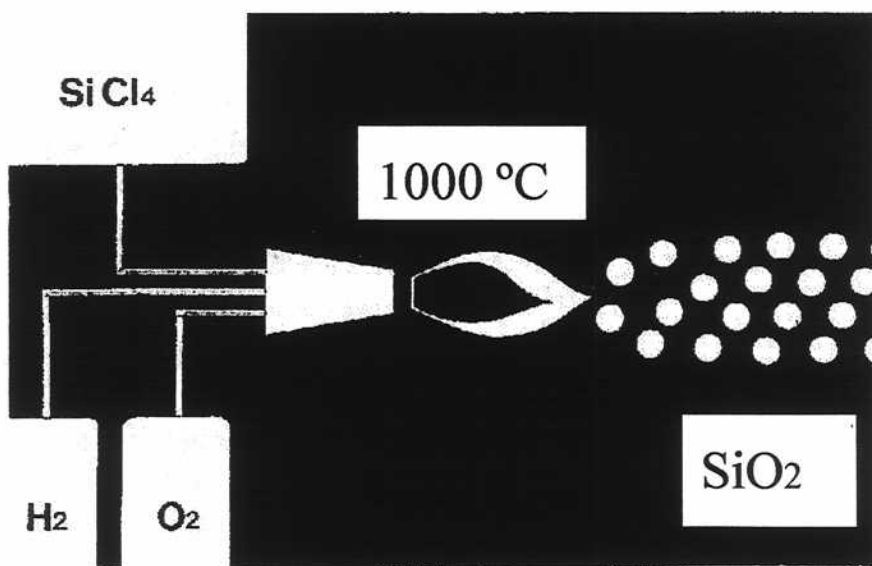
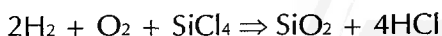


Figura I.7. Esquema del método de preparación de sílices pirogénicas hidrófilas [57].

El método consiste en pasar una corriente de cloro en caliente sobre un lecho de arena de sílice y carbón para formar SiCl_4 , que posteriormente 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 pasan a una cámara independiente donde se separa la sílice mediante centrifugación y posterior filtración. El HCl residual en la sílice se elimina por arrastre en contracorriente con vapor de agua en caliente. Las partículas de sílice obtenidas por 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 (BET-N₂-77K) desde 50 a 400 m²/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 SiCl₄, temperatura de la llama, concentración de gases inertes, duración del tratamiento, etc. La Figura I.8 presenta un esquema de una partícula de sílice pirogénica hidrófila [58].

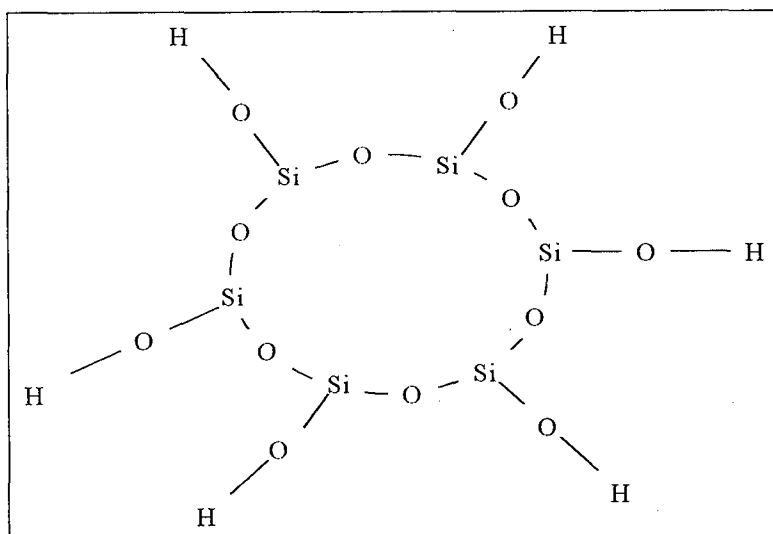


Figura I.8. Esquema de una partícula de sílice pirogénica hidrófila [59].

Las sílices pirogénicas constituyen uno de los tipos de sílice más interesante como carga en adhesivos debido a la naturaleza hidrófila de su superficie [54]. La superficie presenta grupos siloxano y grupos silanol. Los grupos siloxano son responsables del carácter inerte de la sílice, mientras que los grupos silanol imparten a la sílice propiedades hidrófilas. Los grupos silanol superficiales que aparecen en la sílice son de cuatro tipos (Figura I.9) [60].

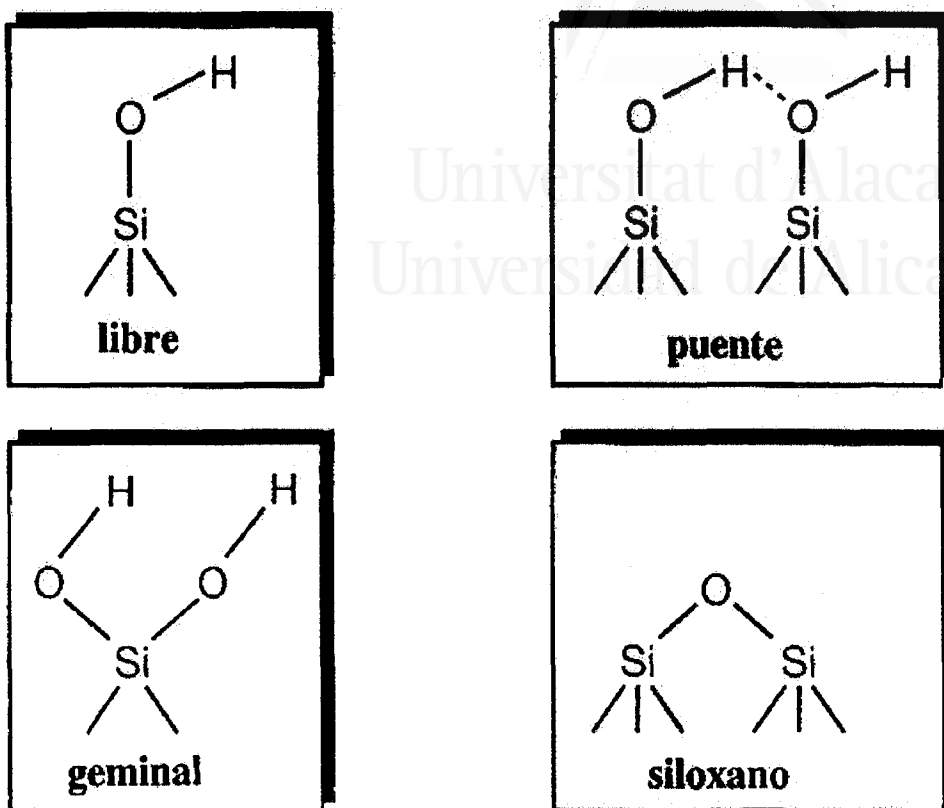


Figura I.9. Diferentes grupos silanol existentes en la superficie de las partículas de sílice pirogénica [60].

En la sílice tratada a temperaturas bajas, aparecen grupos silanol formando puentes de hidrógeno (vecinales, geminales). Los grupos silanol libres sólo se encuentran en la superficie de las partículas de sílice pirogénica tratadas a temperatura elevada y son difíciles de eliminar por tratamiento térmico, sin embargo, son sensibles a la deuteración y adsorción. Las sílices pirogénicas se pueden modificar superficialmente para incrementar su carácter hidrofílico (superficie hidroxilada) o su carácter hidrofóbico (superficie con cadenas de hidrocarburos). Ambas sílices presentan una densidad muy baja (15 Kg/m^3), de tal forma que para poder manipularlas es necesario compactarlas hasta conseguir una densidad de 120 Kg/m^3 . La pureza química es generalmente superior al 99.8% para las sílices hidrofílicas y del 98.3% para las hidrofóbicas [58]. La Figura I.10 muestra un esquema del método de preparación de sílices pirogénicas hidrofóbicas [57].



Figura I.10. Esquema del método de preparación de sílices pirogénicas hidrófobas [57].

La Figura I.11 muestra esquemáticamente la estructura de una partícula de sílice pirogénica hidrófoba [59].

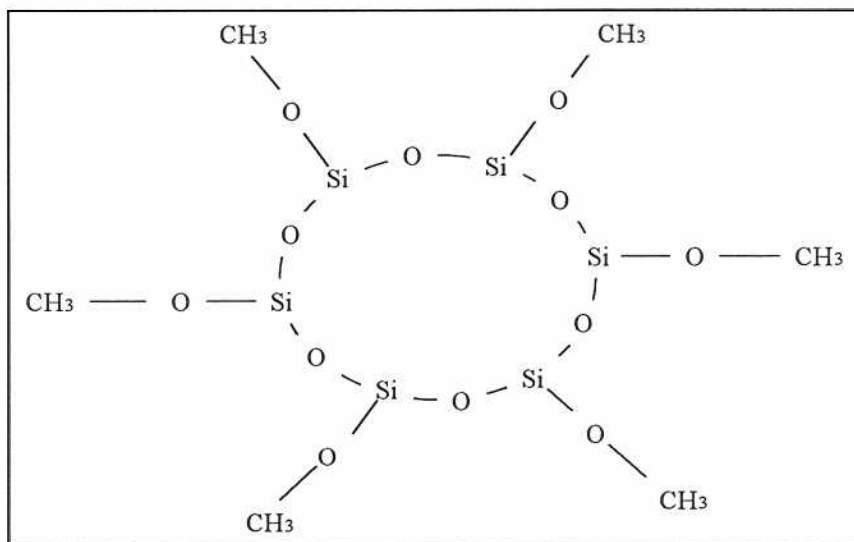


Figura I.11. Esquema de una partícula de sílice pirogénica hidrófoba [59].

Los grupo silanol existentes en la superficie de la sílice pirogénica hidrófila pueden modificarse químicamente [61], empleando halosilanos, alcoxisilanos, silazanos, siloxanos, etc.

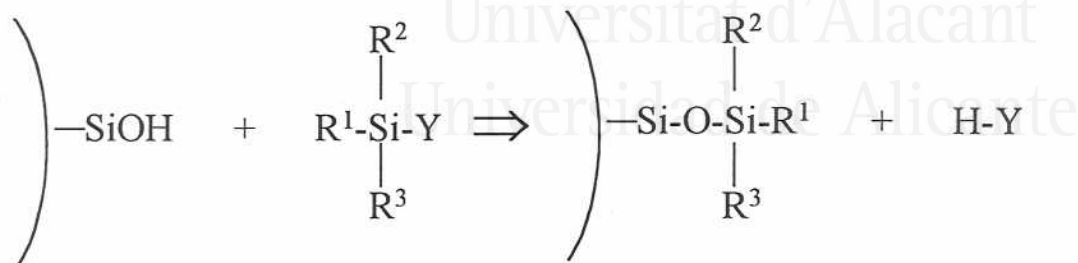


Figura I.12. Modificación química de una sílice pirogénica hidrófila [61].

Las sílices pirogénicas son actualmente ingredientes vitales en la mayoría de las formulaciones de adhesivos de poliuretano ya que, en cantidades apropiadas, pueden modificar y controlar la reología de muchos adhesivos fluidos, además de evitar la separación de fases y mejorar las características de suspensiones, sobre todo en las formulaciones que contienen cargas pesadas, las cuales, con el transcurso del tiempo, tienden a sedimentar y alterar las propiedades del producto [62,63]. La selección de la cantidad adecuada de sílice pirogénica que se adiciona a un adhesivo y una dispersión óptima determinan de manera importante las propiedades adhesivas. No obstante, el elevado precio de estas sílices, acompañado de su dificultad de manejo (debido a su pequeño tamaño de partícula), hace que se busquen cargas alternativas, siendo los silicatos unos buenos candidatos para su sustitución, tal y como se ha mostrado en la bibliografía [5,64].

1.5. Sepiolita

La base estructural de los silicatos es el tetraedro SiO_4 . En la red cristalina estos tetraedros pueden encontrarse aislados o unidos por vértices comunes, formando unidades discretas, cadenas, láminas o agrupaciones tridimensionales. Tanto las unidades aisladas como las agrupaciones de SiO_4 pueden considerarse como aniones cuya carga está compensada por cationes que comparten oxígenos con los silicios, pero cuya fuerza de enlace es inferior a la del enlace Si-O. Esto es lo que confiere entidad en el cristal a las agrupaciones SiO_4 . De acuerdo con esto, los silicatos se clasifican en los siguientes grandes grupos [65]:

1. Silicatos con aniones discretos.
2. Silicatos con aniones lineales o en cadenas de longitud indefinida.
3. Silicatos con aniones laminares, de extensión indefinida en dos dimensiones.
4. Silicatos con aniones tridimensionales, de extensión indefinida en tres dimensiones.

Entre los diferentes silicatos, se prestará atención a la estructura y propiedades de la sepiolita, un silicato de magnesio hidratado cuyos yacimientos más importantes se encuentran en España. Este silicato es una de las cargas más utilizadas en este trabajo.

La sepiolita es un silicato de magnesio hidratado de estructura pseudo-laminar que pertenece al grupo de las arcillas conocido como sepiolita-paligorskita y cuya fórmula ideal, según Brauner y Preisinger [66], corresponde a:



El nombre de sepiolita es debido a Fersmann (1913) que la denominó así por su parecido a la coraza o "esqueleto" de las sepias. También se le conoce como "espuma de mar" por su capacidad de flotar en el agua [67].

Actualmente, la sepiolita se utiliza como componente de las formulaciones de recubrimiento de asfaltos, pinturas, plastisoles, resinas epoxi, cosmética, esmaltes cerámicos, etc [68,69]. Las características estructurales de la sepiolita (superficie específica, forma de partícula y características químicas de su superficie) determinan sus propiedades absorbentes y reológicas entre otras.

La estructura acicular de la sepiolita está constituida por dos capas de tetraedros SiO_4 unidos por medio de átomos de oxígeno a un plano octaédrico central de átomos de magnesio; la capa de tetraedros de sílice se extiende formando una lámina continua pero con la dirección de los extremos apicales de dichos tetraedros invertida cada seis unidades. Esta estructura tan especial de la sepiolita determina las características de sus partículas, las cuales presentan una forma análoga a agujas atravesadas por canales en la dirección longitudinal de dichas partículas. Estos canales, en donde se pueden alojar agua y otros fluidos, poseen unas dimensiones de $3.6 \times 10.6 \text{ \AA}$ y se denominan canales zeolíticos (Figura 1.7).

Las partículas aciculares de sepiolita en el mineral natural forman aglomerados o grandes haces de fibras similares a montones de heno. Estas partículas de sepiolita se mantienen unidas entre sí mediante interacciones relativamente enérgicas, por lo que no se rompen o dispersan espontáneamente en un líquido, al contrario de lo que sucede con otras arcillas que se dispersan en agua. No obstante, la sepiolita se puede procesar mediante métodos en húmedo que permiten desaglomerar los haces de fibras, consiguiéndose de esta manera separar las partículas sin romper su característica forma alargada y dando lugar a productos reológicos con propiedades espesantes y tixotrópicas. Estas propiedades permiten la construcción de una estructura tridimensional por disposición al azar de las partículas aciculares de la sepiolita cuando ésta se dispersa adecuadamente.

Por otra parte, la rotura de los enlaces Si-O-Si en los bordes externos de las láminas en coordinación tetraédrica origina la formación de grupos silanol, situados regularmente a intervalos de 5 Å a lo largo del eje de la partícula. De este modo, la superficie externa de la sepiolita está tapizada por grupos silanoles, los cuales juegan un papel importante en las propiedades de la sepiolita ya que son capaces de interactuar mediante enlaces de hidrógeno con grupos OH de diversos fluidos y polímeros.

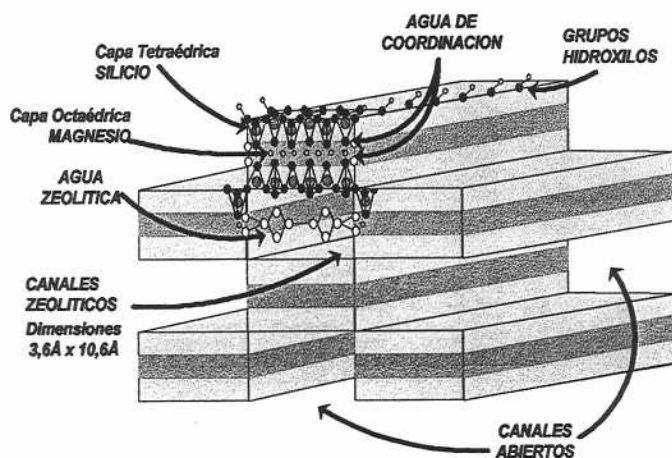


Figura 1.13. Modelo esquemático de la estructura de la sepiolita [70].

Desde el punto de vista de la utilización de sepiolita como carga en adhesivos, su característica más importante es su forma acicular, ya que es la responsable del comportamiento reológico de las suspensiones de sepiolita en agua u otros disolventes.

La sepiolita, al contrario de lo que ocurre con otras arcillas, no sufre hinchamiento al dispersarla en agua u otros disolventes, debido a que su estructura está constituida por cadenas tridimensionales. Sin embargo, las partículas de sepiolita poseen distintas dimensiones y, cuando son dispersadas a alta velocidad de cizalla, forman un retículo entrecruzado al azar que atrapa las moléculas del disolvente proporcionando suspensiones de alta viscosidad (dependiendo de la concentración de sepiolita) [71]. Este retículo se mantiene unido mediante fuerzas de Van Der Waals y enlaces de hidrógeno a través de los grupos silanoles situados en la superficie de la sepiolita, y proporciona una gran estabilidad a la suspensión, ya que evita el asentamiento de las partículas en el seno de la disolución.

Como ya se ha comentado anteriormente, la sepiolita posee una superficie hidrófila debido a la presencia de un gran número de grupos silanol, gracias a los cuales la sepiolita es capaz de formar geles y espesar sistemas acuosos, así como disolventes orgánicos de alta y media polaridad. El carácter hidrófilo de la superficie se puede modificar mediante la incorporación de agentes con actividad superficial, como tensioactivos, capaces de compatibilizarla con sistemas de baja polaridad.

En estudios previos [6] se adicionaron diferentes cantidades de una sepiolita natural parcialmente desfibrada a adhesivos de poliuretano en base disolvente. En este trabajo, se observaba un aumento en la viscosidad y en la pseudoplasticidad de los adhesivos conforme se aumentaba la cantidad de sepiolita adicionada a las disoluciones adhesivas. Sin embargo, aunque la adición de sepiolita producía un aumento en los módulos elástico y viscoso, las propiedades mecánicas de las películas exentas de disolvente disminuían, sobre todo para cantidades del 20-30% en peso con respecto al poliuretano. Por otra parte, las bajas propiedades mecánicas de las películas de adhesivo que contenían mayor cantidad de sepiolita (20-30%), eran las responsables de una ligera disminución en las fuerzas de pelado en T, mientras que los adhesivos que contenían un 10% de sepiolita con respecto al poliuretano, obtenían fuerzas de pelado en T inmediatas superiores al blanco, y similares en el ensayo a las 72 horas desde la formación de la unión adhesiva.

La adición de una sepiolita parcialmente desfibrada y tratada térmicamente a adhesivos de poliuretano en base solvente fue objeto de estudios previos [7]. La sepiolita parcialmente desfibrada se trató térmicamente a 550°C y 1000°C para modificar su estructura y conseguir eliminar los grupos hidroxilo terminales, con la finalidad de eliminar el agua que contenía la sepiolita, variar la distribución y tamaño de poros, y obtener una estructura menos polar que produjera una interacción más neta entre la carga y la matriz polimérica. En general, la adición de sepiolita tratada térmicamente a adhesivos de poliuretano resultó en una pérdida de propiedades adhesivas, reológicas y mecánicas con respecto al blanco, más marcada cuanto mayor era la temperatura del tratamiento. Este comportamiento era producido por la desaparición de interacciones entre el poliuretano y la carga tratada, debido a la eliminación de los grupos silanol de la superficie de la sepiolita.

Otro estudio [5] demostró la utilidad de adicionar una sepiolita parcialmente desfibrada a formulaciones de adhesivos de poliuretano en base solvente, como alternativa a la sílice pirogénica. En este estudio se comparaban las propiedades reológicas, mecánicas y adhesivas de adhesivos de poliuretano que contenían sepiolita, con las propiedades de adhesivos de poliuretano que contenían sílice pirogénica. La adición de sepiolita o sílice pirogénica producía un aumento en la viscosidad y la aparición de un comportamiento pseudoplástico y tixotrópico en las disoluciones adhesivas; mejoraban las propiedades mecánicas y reológicas de las películas de poliuretano exentas de disolvente, aumentando sus módulos elástico y viscoso; y producían aumentos considerables en las fuerzas de pelado en T inmediatas utilizando como sustrato un caucho vulcanizado lijado y sometido a un tratamiento de halogenación. Tanto la sepiolita como la sílice pirogénica producían efectos muy similares, aunque, en general, más marcado en los adhesivos que contenían sílice pirogénica, debido a la formación de puentes de hidrógeno entre la carga, el poliuretano y/o el disolvente. Sin embargo, aunque la sepiolita parcialmente desfibrada producía efectos muy similares a la sílice pirogénica, presentaba las limitaciones de su sedimentación en el seno de la disolución adhesiva, provocando alteraciones de las propiedades del adhesivo, y la aparición de una tonalidad beig-terrosa en los adhesivos.

1.6. Objetivos del estudio.

La incorporación de cargas inorgánicas en la formulación de adhesivos de poliuretano, presenta interés en la industria de los adhesivos. En trabajos publicados anteriormente [3,4,54,55,72] se ha demostrado que la adición de sílices pirogénicas a adhesivos de

poliuretano produce una importante mejora de la adhesión inmediata a PVC y a distintos cauchos de estireno-butadieno vulcanizados (SBR), así como una mejora de las propiedades reológicas y un aumento de la viscosidad de los mismos, entre otras propiedades. No obstante, aunque la adición de sílice pirogénica es ventajosa, presenta dos limitaciones importantes: su elevado precio y su difícil manejo, debido a su pequeño tamaño de partícula. Por ello, sería interesante encontrar otras cargas inorgánicas que puedan sustituir a las sílices pirogénicas sin producir el deterioro de las propiedades que éstas proporcionan a los adhesivos de poliuretano.

La sepiolita es una alternativa a la sílice pirogénica, ya que produce propiedades reológicas, mecánicas y adhesivas muy similares, aunque, como ya se indicó anteriormente, presenta las limitaciones de su sedimentación y la aportación de color al adhesivo. La adición de mezclas de sílice pirogénica + sepiolita permitiría eliminar parcialmente los inconvenientes de ambas cargas: por una parte se reduciría el precio de los adhesivos que contienen sílice pirogénica únicamente (la sepiolita es mucho más económica), y por otra, se evitaría la sedimentación de la sepiolita gracias a la capacidad de la sílice pirogénica de mantenerla en suspensión. Además, el color blanco de la sílice pirogénica atenuaría el color terroso de los adhesivos de poliuretano que sólo contienen sepiolita.

De modo más concreto, los objetivos de este trabajo son los siguientes:

1. Sustituir a la sílice pirogénica total o parcialmente como carga en adhesivos de poliuretano en base disolvente, para lo cual se han comparado las propiedades reológicas, mecánicas, térmicas y adhesivas de distintos adhesivos de poliuretano que contienen sepiolita y mezclas de ambas (en diversas proporciones). Su estudio será objeto del Capítulo II de este trabajo.
2. Analizar las propiedades de adhesivos de poliuretano que contienen dos sepiolitas de diferente morfología, solas y mezcladas en diferentes proporciones con sílice pirogénica. Su estudio será objeto de del Capítulo III de este trabajo.
3. Estudiar la influencia de la naturaleza del poliuretano empleado en la preparación de los adhesivos que contienen una mezcla de sílice pirogénica y sepiolita. Su estudio será objeto del Capítulo IV de este trabajo.

4. Considerar la influencia de diversas variables experimentales en el método de preparación de adhesivos de poliuretano que contienen una mezcla de sílice pirogénica y sepiolita. Su estudio será objeto del Capítulo V de este trabajo.

1.7. Bibliografía.

1. B. Jauregui Beloqui, J.C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, M. M. Mahiques Bujanda y J. M. Martín Martínez. *J. Adhesion Sci. Technol.* **13**, 695 (1999).
2. B. Jauregui Beloqui, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, M. M. Mahiques Bujanda y J. M. Martín Martínez. *Int. J. Adhesion Adhesives* **19**, 321 (1999).
3. T. G. Maciá Agulló, J. C. Fernández García, A. Torró Palau, A. C. Orgilés Barceló y J. M. Martín Martínez. *J. Adhesion* **50**, 265 (1995).
4. T. G. Maciá Agulló, J. C. Fernández García, N. Pastor Sempere, A. C. Orgilés Barceló y J. M. Martín Martínez. *J. Adhesion* **38**, 31 (1992).
5. A. Torró Palau, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, M. M. Pastor Blas y J. M. Martín Martínez. *J. Adhesion* **61**, 195 (1997).
6. A. Torró Palau, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, M. M. Pastor Blas y J. M. Martín Martínez. *J. Adhesion Sci. Technol.* **11**, 247 (1997).
7. A. Torró Palau, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, M. M. Pastor Blas y J. M. Martín Martínez. *Int. J. Adhesion Adhesives* **17**, 111 (1997).
8. A. Torró Palau, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, M. M. Pastor Blas y J. M. Martín Martínez. *Swissbonding 96*, Zurich, 108 (7-9 Mayo, 1996).
9. R. Vieweg y A. Höchlen, "Kunststoffhandbuch" Vol. VII. Polyurethane. Carl Hanser-Verlag. Munich (1966).
10. J. C. Fernández García. "Análisis del proceso de adhesión en el sistema caucho sintético-adhesivo de poliuretano". Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. Alicante (Mayo, 1991).

11. J. H. Saunders y K. C. Frisch. *"Polyurethanes, Chemistry and Technology: Part I. Chemistry"*. R. E. Krieger. Malabar (1962).
12. E. N. Doyle. *"The Development and Use of Polyurethane Products"*. McGraw-Hill. Nueva York (1971).
13. Z. Wirpsa. *"Polyurethanes: Chemistry, Technology and Applications"*. Ellis Horwood. Nueva York (1993).
14. J. H. Kim, M. H. Park y J. S. Choi. *35th Annual Polyurethane Technical/marketing Conference*. Boston, USA (9-12 Octubre,1994). p. 88.
15. C. Herpburn. *"Polyurethane Elastomers"*. Elsevier Applied Science (2^a edición). Nueva York (1992).
16. R. Bonart y E. H. Muller. *J. Macromol. Sci. Phys.* **B10**, 177 (1974).
17. Y. S. Ding, S. R. Hubbard, K. O. Hodgson, R. A. Register y S. L. Cooper. *Macromolecules* **21**, 1698 (1988).
18. M. M. Coleman, K. H. Lee, D. J. Skrovanek, P.C. Painter. *Macromolecules* **19**, 2149 (1986).
19. H. S. Lee, Y. K. Wang y S. L. Hsu. *Macromolecules* **20**, 2089 (1987).
20. T. R. Hesketh, J. W. C. Van Bogart y S. L. Cooper. *Polym. Eng. Sci.* **20**, 190 (1980).
21. C. Li, X. Yu, T.A. Speckhard y S. L. Cooper. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **26**, 315 (1988).
22. R. M. Briber y E. L. Thomas. *J. Macromol. Sci-Phys.* **B22**, 509 (1983).
23. C. Li y S. L. Cooper. *Polymer* **31**, 3 (1990).
24. C. S. Wang y D. J. Kenney. *J. Elastomers and Plastics* **27**, 182 (1995).

25. V. Kovacevic, D. Hace, M. Bravar y D. Stanojevic. *Polym. Degradation and Stability* **24**, 349 (1989).
26. V. Kovacevic, I. Smit, D. Hace, M. Suceška, I. Mundri y M. Bravar. *Int. J. Adhesion Adhesives* **13**, 126 (1993).
27. L. E. Nielsen. *Rheol. Acta* **13**, 86 (1974).
28. G. Oërtel. "*Polyurethane Handbook*", Hanser, Munich (1985).
29. J. M. Martín Martínez. "*Adhesión de polímeros y elastómeros mediante adhesivos de contacto*". Secretariado de Publicaciones. Universidad de Alicante. Alicante (1993).
30. P. Godard, Y. Bomal y J. J. Biebuyck. *Journal of Materials Science* **28**, 6605 (1993).
31. J. L. Acosta, E. Morales, M. C. Ojeda y A. Linares. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **138**, 103 (1986).
32. M. Arroyo, F. Pérez y J. P. Vigo. *Polymer Composites* **7**, 448 (1986).
33. J. L. Acosta, M. C. Ojeda, E. Morales y A. Linares. *J. Appl. Polymer Sci.* **32**, 4119 (1986).
34. J. L. Acosta, E. Morales, M. C. Ojeda y A. Linares. *Journal of Materials Science* **21**, 725 (1986).
35. A. W. Levering y K. Te Nijenhuis. *J. Adhesion* **45**, 137 (1994).
36. W. O. Buckley y K. J. Schoroeder. "Adhesive Modifiers". Capítulo del libro "*Adhesives and Sealants*". Volumen 3 de la Serie "Engineered Materials Handbook". A.S.M., Washington (1992).
37. H. S. Katz y J. V. Milewski, Ed. "*Handbook of Fillers for Plastics*". Van Nostrand Reinhold. Nueva Jersey (1987).
38. H. Lee y K. Neville. "*Handbook of Adhesive Resins*". McGraw-Hill. Nueva York

- (1982).
39. H. A. Barnes, J. F. Hutton y K. Walters. *Rheology Series*, 3. "An Introduction to Rheology". Elsevier. Países Bajos (1989).
40. J. M. Martín Martínez y A. C. Orgilés Barceló, Eds. "Adhesión. Tecnología y Fundamentos". INESCOP-Universidad de Alicante. Alicante (1993). p. 203-249.
41. R. J. Viñas. "Hectoritas y otros Silicatos como Cargas Activas de Polímeros y Adhesivos", publicado en "Cargas Minerales", editores J. M. Martín Martínez y A. C. Orgilés Barceló, INESCOP y la Universidad de Alicante, Alicante (1997).
42. Curso " Industrial Rheology". Center for Profesional Advancement. Amsterdam (4-6 Noviembre, 1991).
43. "Curso de Reología Aplicada". Universidad del País Vasco. San Sebastián (Noviembre, 1994).
44. A. Torró Palau, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, M. M. Pastor Blas y J. M. Martín Martínez. *J. Adhesion Sci. Technol.* **11**, 243 (1997).
45. A. Torró Palau, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, V. M. Pérez Lozano y J. M. Martín Martínez. *Eurocoat 98*, Barcelona 495 (30 Septiembre - 2 Octubre, 1998).
46. A. Torró Palau, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, V. M. Pérez Lozano y J. M. Martín Martínez. *J. Adhesion Sci. Technol.* **12**, 479 (1998).
47. E. Morales, M. C. Ojeda, A. Linares y J. L. Acosta. *Polymer Engineering Science* **32**, 769 (1992).
48. Ch. Friedrich, W. Scheuchenpflug, S. Neuhäusler y J. Rösch. *J. Appl. Polymer Sci.* **57**, 499 (1995).
49. DEGUSSA AG. *Technical Bulletin Pigments* N° 44. (1983).
50. L. González Hernández, L. Ibarra Rueda y C. Chamorro Antón. *Rheol. Acta* **26**, 85 (1987).

51. G. Tsagaropoulos y A. Eisenberg. *Macromolecules* **28**, 6067 (1995).
52. V. F. Babich, Yu. S. Lipatov y T. T. Todosijchuk. *J. Adhesion* **55**, 317 (1996).
53. S. Lucic, V. Kovacevic y Z. Ceroveckí. "Mechanical Properties of Adhesive Thin Films". *EUROADH 96*. Cambridge, Reino Unido (3-6 Septiembre, 1996). p.583.
54. T. G. Maciá Agulló, A. C. Orgilés Barceló y J. M. Martín Martínez. *Adhesion* **93**. Universidad de York, Reino Unido (6-8 Septiembre, 1993). p.259.
55. T. G. Maciá Agulló, N. Pastor Sempere, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló y J. M. Martín Martínez. *Fourteenth Annual Meeting. The Adhesion Society*. Clearwater, Florida (Febrero, 1991). p.164.
56. Patente 870242, Degussa (1944).
57. E. Wagner y H. Brüner. *Angew. Chem.* **72**, 744 (1960).
58. DEGUSSA AG. *Technical Bulletin Pigments* N°16 (1977).
59. DEGUSSA AG. *Technical Bulletin Pigments* N°23 (1990).
60. L. H. Little, A. V. Kiselev y V. I. Lygin. "Infrared Spectra of Adsorbed Species". Academic Press, Londres (1996).
61. DEGUSSA AG. *Technical Bulletin Pigments* N°6 (1990).
62. C. R. Hegedus y I. L. Kamel. *Progress in Organic Coatings* **19**, 1 (1991).
63. T. G. Maciá Agulló. "Adición de sílices a adhesivos de poliuretano". Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. Alicante (Marzo, 1995).
64. J. M. Martín Martínez, A. C. Orgilés Barceló, A. M. Torró Palau y J. C. Fernández García. Patente no. P-501025. España (1995).
65. E. Gutiérrez Ríos. "Química Inorgánica". Reverté S.A.. Barcelona (1989). p.761-785.

66. K. Brauner y A. Preisinger. "Structur und Entstehung des Sepioliths", en *Mineral Petr. Mitt.* **6**, (1956) 120.
67. G.P.C. Chambers. "Some industrial applications of the clay mineral sepiolite". *Silicates Industriels*, 181 (1958).
68. T. Fernández Alvarez. *Bol. Soc. Esp. Cerámica* **9**, 377 (Julio-Agosto 1970).
69. Información Técnica de TOLSA S.A. "Productos Micronizados de Sepiolita". IT-01 01-80-02-E. Madrid.
70. J. Santarén. "Sepiolita como Carga y Aditivo Mineral", publicado en "Cargas Minerales", editores J. M. Martín Martínez y A. C. Orgilés Barceló, INESCOP y la Universidad de Alicante, Alicante (1997).
71. J. Santarén. *Modern Paint and Coatings*, 93 (Septiembre, 1993).
72. T. G. Maciá Agulló, J. M. Martín Martínez, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, y A. Torró Palau. *Macromolecular Symposia* **108**, 269 (1996).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II. Adición de sílice pirogénica, sepiolita y mezclas de sílice pirogénica + sepiolita a adhesivos de poliuretano en base disolvente



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II.1. Introducción.

Varias cargas inorgánicas han sido adicionadas a formulaciones de adhesivos de poliuretano, entre las que se encuentran los silicatos [1-5], sílices pirogénicas y precipitadas [4,6,7] y carbonato cálcico [8], entre otras.

La sílice pirogénica es una carga ampliamente utilizada en adhesivos de poliuretano. Aunque efectiva, su pequeño tamaño de partícula y el alto coste de la sílice pirogénica limitan su uso en algunas aplicaciones. Diversos estudios anteriores [4,6,7,9,10] han mostrado que la adición de una sílice pirogénica produce un aumento de viscosidad e imparte tixotropía y pseudoplasticidad a adhesivos de poliuretano, y aumenta el valor del módulo elástico (G') y viscoso (G'') de las películas de poliuretano exentas de disolvente, debido a la formación de una estructura tridimensional entre la sílice pirogénica y las cadenas de poliuretano. La adición de sílice pirogénica también produce una mejora en las fuerzas de pelado en T inmediatas de uniones caucho/adhesivo de poliuretano, no afectándose ni las fuerzas de pelado en T finales (72 horas), ni después de someter las uniones a ensayos de envejecimiento acelerado [6,9,10].

Por otra parte, otros estudios [2,11,12] han mostrado la utilidad de adicionar un silicato magnésico hidratado (sepiolita) como carga en adhesivos de poliuretano. La adición de sepiolita produce efectos muy similares a los de la sílice pirogénica en las propiedades de adhesivos de poliuretano: aumento de la viscosidad, impartición de tixotropía y pseudoplasticidad, incremento de los módulos elástico (G') y viscoso (G''), y mejora de las fuerzas de pelado en T inmediatas de uniones caucho/adhesivo de poliuretano. La sepiolita usada en esos estudios fue tratada empleando métodos físicos en húmedo para conseguir una desfibración parcial de los agregados del mineral, manteniendo la morfología de las fibras [13]. La adición de sepiolita es ventajosa debido a su coste reducido.

Para realizar una aportación más a este estudio, con respecto a estudios anteriores, se ha utilizado otra sepiolita natural que no ha sido parcialmente desfibrada, la cual es más barata (3 veces menos) aunque presenta mayor densidad y tamaño de partícula que la sepiolita parcialmente desfibrada.

El objetivo de este capítulo es comparar las propiedades impartidas por la adición de sepiolita y diferentes mezclas de sílice pirogénica + sepiolita a adhesivos de poliuretano en base solvente. La sepiolita empleada en este estudio ha sido únicamente sometida a procesos de molienda y tamizado sin ningún tratamiento

adicional de separación de los agregados fibrosos. Su tamaño de partícula y densidad son mayores que los de la sepiolita parcialmente desfibrada empleada en estudios previos [2,11,12]. En este capítulo se han considerado principalmente las propiedades reológicas, mecánicas y adhesivas de los adhesivos de poliuretano que contienen las distintas cargas.

II.2. Materiales y técnicas experimentales.

II.2.1. Materiales.

Las cargas empleadas en este capítulo han sido una sílice pirogénica suministrada por Degussa Huls (Hanau, Alemania) y una sepiolita suministrada por Bentonitas Especiales, S.A. (Lorca, Murcia). Algunas de las características de la sílice pirogénica y de la sepiolita se muestran en la Tabla II.1.

Tabla II.1. Características de la sílice pirogénica y la sepiolita [14,15].

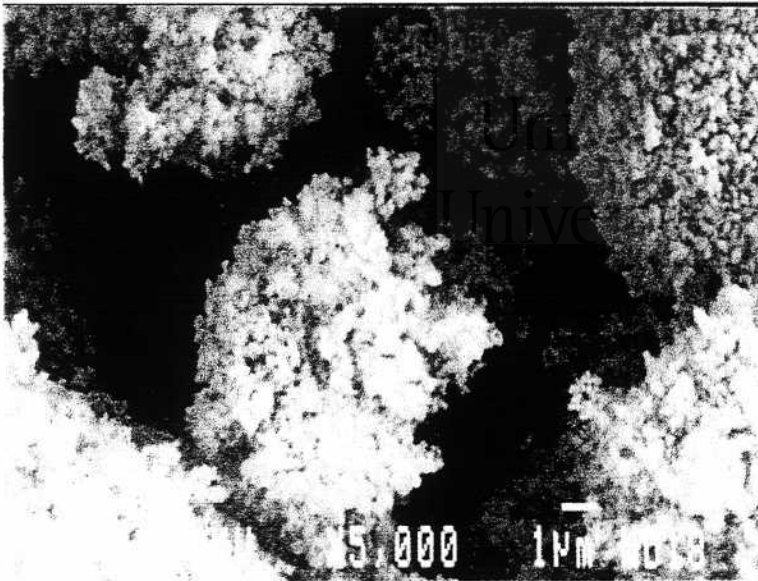
Propiedad	Sílice pirogénica	Sepiolita
Tamaño de partícula	12 nm ^a	< 53 μm
Superficie específica BET (m ² /g)	200	—
Densidad aparente (g/L)	50	480
Color	Blanca	Marrón
pH ^b	3.6-4.3	8.2
Pérdida a 100°C (% en peso)	< 1.5	6

^a Tamaño de partícula primaria.

^b pH en disolución acuosa con un 4% en peso de sílice pirogénica ó 50% en peso de sepiolita.

La morfología de las dos cargas es diferente. La Figura II.1 muestra la morfología globular de los aglomerados de partículas primarias de sílice pirogénica (diámetro ≈ 10 μm) y los agregados compactos de sepiolita (diámetro ≈ 10-40 μm).

Para la preparación de los adhesivos de poliuretano se empleó grana de un poliéster uretano termoplástico, de alta velocidad de cristalización y baja termoplasticidad [16].



SÍLICE
PIROGÉNICA



SEPIOLITA

Figura II.1. Fotos de microscopía electrónica de barrido de la sílice pirogénica y de la sepiolita (x 5000).

La grana de poliuretano empleada para la preparación de los adhesivos fue suministrada por Bayer (Leverkusen, Alemania), mientras que el disolvente empleado fue 2-butanona (MEK). Los adhesivos se prepararon en dos etapas consecutivas:

i) Las cargas y una sal de amonio cuaternaria se mezclaron en una pequeña cantidad de disolvente a 2500 r.p.m. durante 10 minutos en un mezclador de laboratorio, Dispermix DL-A suministrado por Oliver-Battle (Barcelona, España).

ii) Se adicionó el poliuretano a la mezcla disolvente-carga, al mismo tiempo que se adicionaba el resto de disolvente para ajustar el contenido en sólidos deseado. La mezcla fue agitada en un mezclador de laboratorio a 2000 r.p.m. durante 120 minutos.

La nomenclatura de los adhesivos de poliuretano empleada en este capítulo se incluye en la Tabla II.2. Se preparó un adhesivo sin carga (B), 2 adhesivos de poliuretano que contienen únicamente sílice pirogénica o sepiolita, y 3 adhesivos de poliuretano que contienen diferentes mezclas de sílice pirogénica + sepiolita. Las propiedades reológicas se analizaron 1 día y, 2 meses después de la preparación de los adhesivos; se adicionó un (2) al final de cada nomenclatura, para indicar que se trata de los adhesivos 2 meses después de su preparación.

Tabla II.2. Nomenclatura de los adhesivos de poliuretano usados en este trabajo.

Adhesivo	TPU (g)	Carga (g): sepiolita (sep) o sílice pirogénica (sil)	% Carga*	MEK (g)	Tensio-activo (g)
B	189	—	—	811	—
V10	170	17 g sep	10% sep	811	2.0
V6A4	170	10.2 g sep + 6.8 g sil	6% sep + 4% sil	811	2.0
V4A6	170	6.8 g sep + 10.2 g sil	4% sep + 6% sil	811	2.0
V2A8	170	3.4 g sep + 13.6 g sil	2% sep + 8% sil	811	2.0
A10	170	17 g sil	10% sil	811	2.0

* % en peso con respecto al contenido en poliuretano

El contenido en sólidos de los adhesivos de poliuretano fue de un 18.9% en peso es decir, el adhesivo de poliuretano sin carga contenía 18.9% en peso de poliuretano, y los adhesivos de poliuretano con carga contenían 17.0% en peso de poliuretano + 1.7% en peso de carga (10.0% en peso con respecto al contenido en peso de poliuretano) + 0.2% de una sal de amonio cuaternaria suministrada por Akzo Chemical, S.A. (Barcelona, España). Los contenidos en sólidos obtenidos

experimentalmente fueron muy cercanos a los valores esperados (Tabla I.3). Una semana después de la preparación de los adhesivos sólo se observó sedimentación de la sepiolita en el adhesivo V10 (sólo contiene sepiolita), de ahí que el contenido en sólidos obtenido experimentalmente sea inferior al esperado para esta disolución adhesiva.

Tabla II.3. Contenidos en sólidos de las disoluciones adhesivas de poliuretano.

Adhesivo	Esperado (% en peso)	Experimental (% en peso)
B	18.9	19.1
V10	18.9	17.8 (sedimentación parcial)
V6A4	18.9	18.6
V4A6	18.9	19.0
V2A8	18.9	19.0
A10	19.0	19.0

Algunos resultados experimentales fueron obtenidos usando películas de poliuretano exentas de disolvente. Estas películas de poliuretano fueron preparadas colocando 100 ml de adhesivo (justo después de su preparación) en un molde de teflón y permitiendo una lenta evaporación del disolvente durante 4 días para evitar la formación de burbujas de aire en la superficie, que interferirían en las medidas de las propiedades mecánicas y reológicas.

II.2.2. Técnicas experimentales.

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La morfología de las partículas de carga (sílice pirogénica y sepiolita) y de las películas de poliuretano con carga fue analizada mediante fotos tomadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL SEM JMS 840, con una unidad fotográfica acoplada al mismo (cámaras Mamiya 6x7 y Polaroid). Las películas de poliuretano fueron congeladas, introduciéndolas en nitrógeno líquido, y partidas con un golpe seco para provocar un corte limpio de la película y así, poder analizar la sección transversal. Las cargas y las películas de poliuretano con carga fueron recubiertas con oro antes de introducirlas en el microscopio.
- Viscosimetría Brookfield. Las viscosidades de los adhesivos de poliuretano fueron medidas en un viscosímetro digital Brookfield DV-III. Las medidas se llevaron a cabo a 25°C usando 250 ml de adhesivo. Los valores de viscosidad se obtuvieron realizando medidas con el vástago nº 4, a una velocidad de 50 r.p.m.

- Contenido en sólidos. La determinación del contenido en sólidos de los adhesivos se realizó por diferencia de pesada de una alícuota de adhesivo, antes y después de la evaporación del disolvente. Para ello, se introdujo aproximadamente 25 g de disolución del adhesivo en un tubo, cerrado herméticamente para evitar la evaporación del disolvente. Posteriormente se pesaba un recipiente de aluminio vacío en el que se depositaba parte del adhesivo que contenía el tubo antes mencionado. El tubo se pesaba tras la adición del adhesivo para, por diferencia con su peso inicial, conocer la cantidad de adhesivo inicial que se había adicionado (de este modo se evitaban los errores debido a la evaporación del disolvente durante su manipulación). Pasados 4 días, tiempo en el cual la alícuota de adhesivo había perdido todo el disolvente, se pesaba de nuevo el recipiente de aluminio, y por diferencia con su peso inicial vacío se obtenía el contenido en sólidos, dato que finalmente se expresó en porcentaje.
- Reología de las disoluciones adhesivas de poliuretano. Las propiedades reológicas de los adhesivos de poliuretano se analizaron en un reómetro Physica Rheolab MC 100. Las medidas de viscosidad se llevaron a cabo a 20°C en el modo rotacional, empleando un cilindro concéntrico del tipo Z2 (de acuerdo con la norma DIN 53019). Los ensayos a velocidad de cizalla controlada se realizaron de la siguiente forma: Se incrementó la velocidad de cizalla entre 0 y 25 s⁻¹ en 120 segundos; entonces, esta velocidad de cizalla se mantuvo a 25 s⁻¹ durante 5 segundos y se disminuyó posteriormente hasta 0 s⁻¹ en 120 segundos.
- Reología de las películas de poliuretano exentas de disolvente. Las propiedades reológicas de las películas de poliuretano se midieron en un reómetro Bohlin CS-50. La geometría empleada fue de platos paralelos (plato superior con un diámetro de 20 mm), la frecuencia de 1 Hz y el "target strain" de 0.005 (parámetro interno del aparato, de ahí que sea adimensional); el espacio entre los platos paralelos fue de 0.4 mm. Las películas de poliuretano se fundían a 200°C en el reómetro antes de comenzar la experiencia. Posteriormente, se realizaba un barrido de temperaturas desde 200 hasta 25°C con una velocidad de enfriamiento de 5°C.min⁻¹.
- Ensayo de esfuerzo-deformación en películas de poliuretano exentas de disolvente. Las propiedades mecánicas de las películas de poliuretano se midieron en una máquina universal de ensayos, Instron 1011. Se usaron probetas normalizadas en forma de halterio (Figura II.2). Se midió la deformación producida al aumentar la tensión, el alargamiento a rotura (alargamiento que alcanza la probeta en el momento de la rotura), el "yield

point" o punto de fluencia (esfuerzo mínimo necesario para que el material comience a fluir), y la tensión o esfuerzo a rotura (fuerza necesaria para producir la rotura de la probeta).

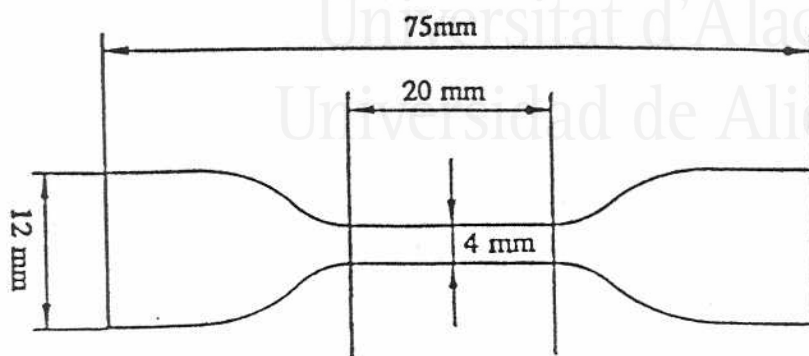


Figura II.2. Dimensiones estándar de una probeta de poliuretano con forma de halterio utilizada en los ensayos de tracción y alargamiento. Norma ISO 37-77.

En la Figura II.3 se muestra una curva esfuerzo-deformación típica de un poliuretano termoplástico, la cual es similar a todas las curvas obtenidas en este estudio.

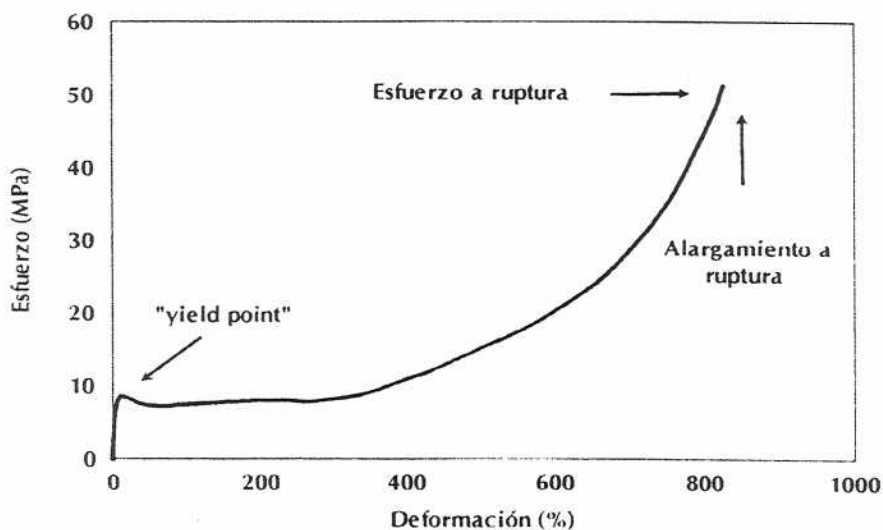


Figura II.3. Curva esfuerzo-deformación típica de un poliuretano.

Todas las medidas se realizaron usando películas de poliuretano en forma de halterio con un espesor comprendido entre 0.5 y 1.0 mm, y siguiendo el

procedimiento establecido en la norma ISO 37-77. El grosor de las probetas se midió usando un micrómetro MITUYOYO con una precisión de 0.001 mm. La velocidad de estiramiento de las mordazas que sujetaban las probetas fue de 100 mm/min.

- Ensayos de fuerzas de pelado en T. Las fuerzas de pelado en T se midieron en uniones adhesivas preparadas usando dos probetas idénticas, de dimensiones 150 x 30 mm. En la Figura II.4 se incluye la probeta de una unión adhesiva utilizada para realizar los ensayos de pelado en T. Se emplearon uniones realizadas con dos materiales diferentes en las uniones: PVC plastificado y un caucho sintético de estireno-butadieno vulcanizado (R1). Las fuerzas de pelado se obtuvieron en uniones PVC plastificado/adhesivo de poliuretano y R1/adhesivo de poliuretano. La composición del PVC plastificado se incluye en la Tabla II.4, mientras que la del caucho R1 se incluye en la Tabla II.5. Antes de realizar la unión, la superficie del PVC se limpió con un Kleenex® impregnado en 2-butanona, dejando posteriormente, evaporar el disolvente durante 30 minutos. A continuación, se aplicaron 100 ml de adhesivo sobre cada probeta de PVC que iba a ser unida y se dejó secar el adhesivo durante 1 hora. Después de la evaporación del disolvente, se formó una película de poliuretano sólida de unos 20 μm de espesor, que fue calentada instantáneamente (proceso de reactivación) hasta 90°C mediante radiación infrarroja. Las dos probetas de PVC fueron inmediatamente puestas en contacto y sometidas a una presión de 0.8 MPa durante 12 segundos para realizar una unión adhesiva adecuada.



Figura II.4. Unión adhesiva empleada para el ensayo de fuerzas de pelado en T.

Tabla II.4. Formulación del PVC plastificado.

Componente	Porcentaje (% en peso)
PVC	57.1
Ftalato de di-octilo	36.5
Aceite de soja epoxilado	1.9
Carbonato cálcico	2.3
Estabilizante	1.7
Dióxido de titanio	0.5

Tabla II.5. Formulación del caucho R1.

Componente	Porcentaje (phr)
SBR 1620	71
SBR 1502	18
Negro de carbón HSR 1904	35
Sílice precipitada	25
Resina de hidrocarburo	3.5
Azufre	1.8
N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida	1.1
Disulfuro de tetrametiluram	0.2
Ácido esteárico	0.8
Óxido de zinc	3.8
Polietilenglicol (Peso molecular = 4000)	1.1
Antioxidante fenólico	0.8

La superficie del caucho R1 se lijó antes de aplicar el adhesivo, usándose papel de lija nº 60 de diámetro 200 mm, en una lijadora a 2800 r.p.m., para eliminar los agentes desmoldeantes y contaminantes de la superficie externa del caucho. Las uniones se realizaron de forma similar a las de PVC pero, debido a las diferentes características del material, se reactivaron a 100°C.

Las fuerzas de pelado en T se determinaron en una máquina universal de ensayos Instron 1011 (velocidad de pelado = 100 mm/min). Los valores obtenidos fueron la media de 5 repeticiones (el error fue menor del 5%). Se siguió la evolución de las fuerzas de pelado en T a diferentes tiempos después de la formación de las uniones (desde 30 segundos a 72 horas) y tras haber sido sometidas a envejecimiento térmico en húmedo a 70°C y 95% de humedad relativa durante 72 horas.

II.3. Resultados y discusión.

II.3.1. Caracterización de las disoluciones adhesivas de poliuretano.

La Figura II.5 incluye la variación de la viscosidad Brookfield de las disoluciones adhesivas de poliuretano 1 día, y 2 meses después de su preparación, en función del contenido en sílice pirogénica en la mezcla de cargas.

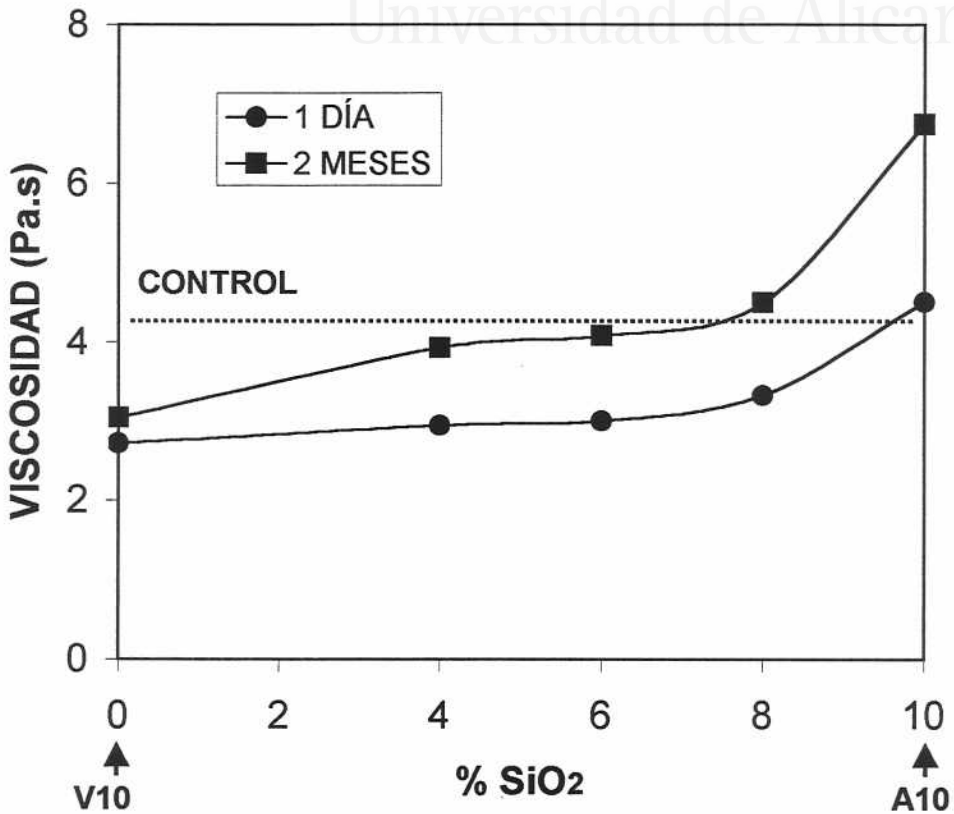


Figura II.5. Variación de la viscosidad Brookfield frente al contenido de sílice pirogénica (SiO₂) en las disoluciones adhesivas de poliuretano. Valores obtenidos 1 día, y 2 meses después de la preparación de los adhesivos.

Las disoluciones adhesivas de poliuretano recién preparadas (1 día) presentan viscosidades más bajas que el control (B) sin cargas, excepto la disolución adhesiva de poliuretano que contiene únicamente sílice pirogénica como carga, cuya viscosidad es similar a la del control. Un aumento de la proporción de sílice pirogénica con respecto a la de sepiolita en la mezcla de cargas no provoca variaciones importantes en la viscosidad Brookfield. Considerando que el poliuretano es el principal responsable del incremento de la viscosidad de los

adhesivos, los valores más bajos de viscosidad en las disoluciones adhesivas que contienen carga (respecto al control, B) se deben principalmente a su menor contenido en polímero (17% en adhesivos con carga frente a 18.9% en el control). De hecho, se preparó un adhesivo de poliuretano conteniendo un 17% en peso de poliuretano, y su viscosidad Brookfield fue de 3.4 Pa.s.

Transcurridos 2 meses después de la preparación de los adhesivos, la viscosidad de las disoluciones adhesivas que contienen carga aumenta. Este aumento es mayor en los adhesivos de poliuretano con mayor proporción en sílice pirogénica con respecto a sepiolita [A10(2) > V2A8(2) > V4A6(2) > V10(2) > B(2)]. El adhesivo de poliuretano sin carga B(2) no experimenta un aumento de viscosidad al aumentar el tiempo desde su preparación. Este aumento de viscosidad con el tiempo después de la preparación de los adhesivos con carga podría ser debido a interacciones entre el poliuretano, las cargas y/o el disolvente.

La Figura II.6.a muestra la variación de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla para las disoluciones adhesivas de poliuretano recién preparadas (1 día). Las viscosidades de las disoluciones adhesivas que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita son menores que las del control (B). La menor viscosidad corresponde al adhesivo V10 (contiene solamente sepiolita). Todas las disoluciones adhesivas presentan un comportamiento newtoniano, excepto el adhesivo A10 (contiene solamente sílice pirogénica) que presenta un comportamiento pseudoplástico, es decir, la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla.

La Figura II.6.b muestra la variación de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla una vez transcurridos 2 meses desde la preparación de los adhesivos de poliuretano. La viscosidad de las disoluciones adhesivas que contienen carga aumenta y este aumento es mayor conforme aumenta el contenido de sílice pirogénica respecto al de sepiolita en la mezcla de cargas. Las disoluciones adhesivas presentan un comportamiento newtoniano excepto el adhesivo A10(2) (solamente contiene sílice pirogénica), cuyo comportamiento pseudoplástico aparece más marcado respecto al del adhesivo recién preparado. Los valores de viscosidad (medidos a velocidades de cizalla de 25 s^{-1}) concuerdan con los obtenidos mediante viscosimetría Brookfield.

La pseudoplasticidad de los adhesivos puede ser cuantificada mediante el índice de pseudoplasticidad (shear thinning index, S.T.I.) que se obtiene como el cociente de las viscosidades a 2 y 20 s^{-1} respectivamente.

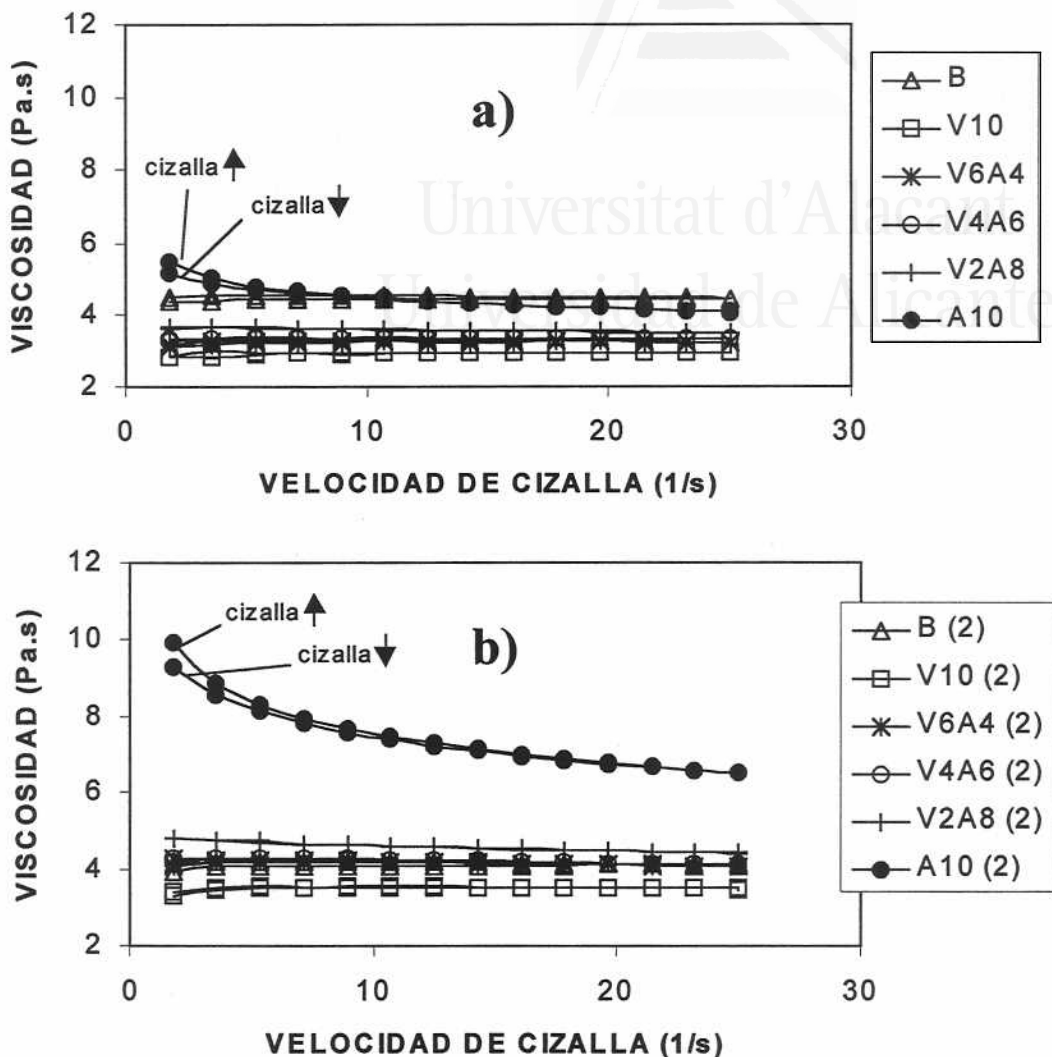


Figura II.6. Variación de la viscosidad de las disoluciones adhesivas de poliuretano en función de la velocidad de cizalla. **a)** 1 día después de la preparación de los adhesivos. **b)** 2 meses después de la preparación de los adhesivos.

Los valores de S.T.I de los adhesivos de poliuretano se incluyen en la Figura II.7. Estos valores son cercanos a la unidad en la mayoría de los adhesivos y aumentan ligeramente conforme aumenta el contenido de sílice pirogénica (el adhesivo A10, con un 10% de sílice pirogénica, muestra el mayor valor de S.T.I.). Por lo tanto, la incorporación de sepiolita inhibe la pseudoplasticidad que imparte la sílice

pirogénica a las disoluciones adhesivas. Los índices de pseudoplasticidad obtenidos 1 día, y 2 meses desde la preparación de los adhesivos, muestran tendencias similares, aunque los valores de S.T.I tienden a aumentar al transcurrir el tiempo desde la preparación de los adhesivos.

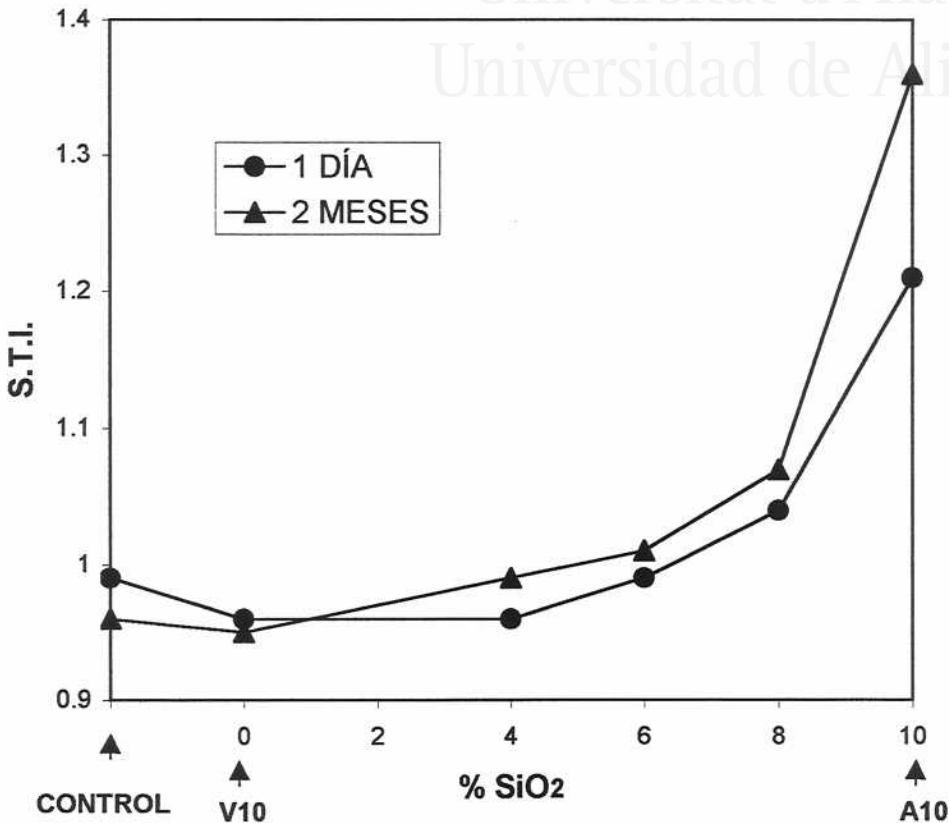


Figura II.7. Variación del índice de pseudoplasticidad (S.T.I.) en función del contenido de sílice pirogénica en las disoluciones adhesivas de poliuretano (1 día, y 2 meses después de la preparación de los adhesivos).

II.3.2. Caracterización de las películas de poliuretano exentas de disolvente.

La variación del módulo elástico y viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente en función de la temperatura se muestra en las Figuras II.8.a y II.8.b, respectivamente.

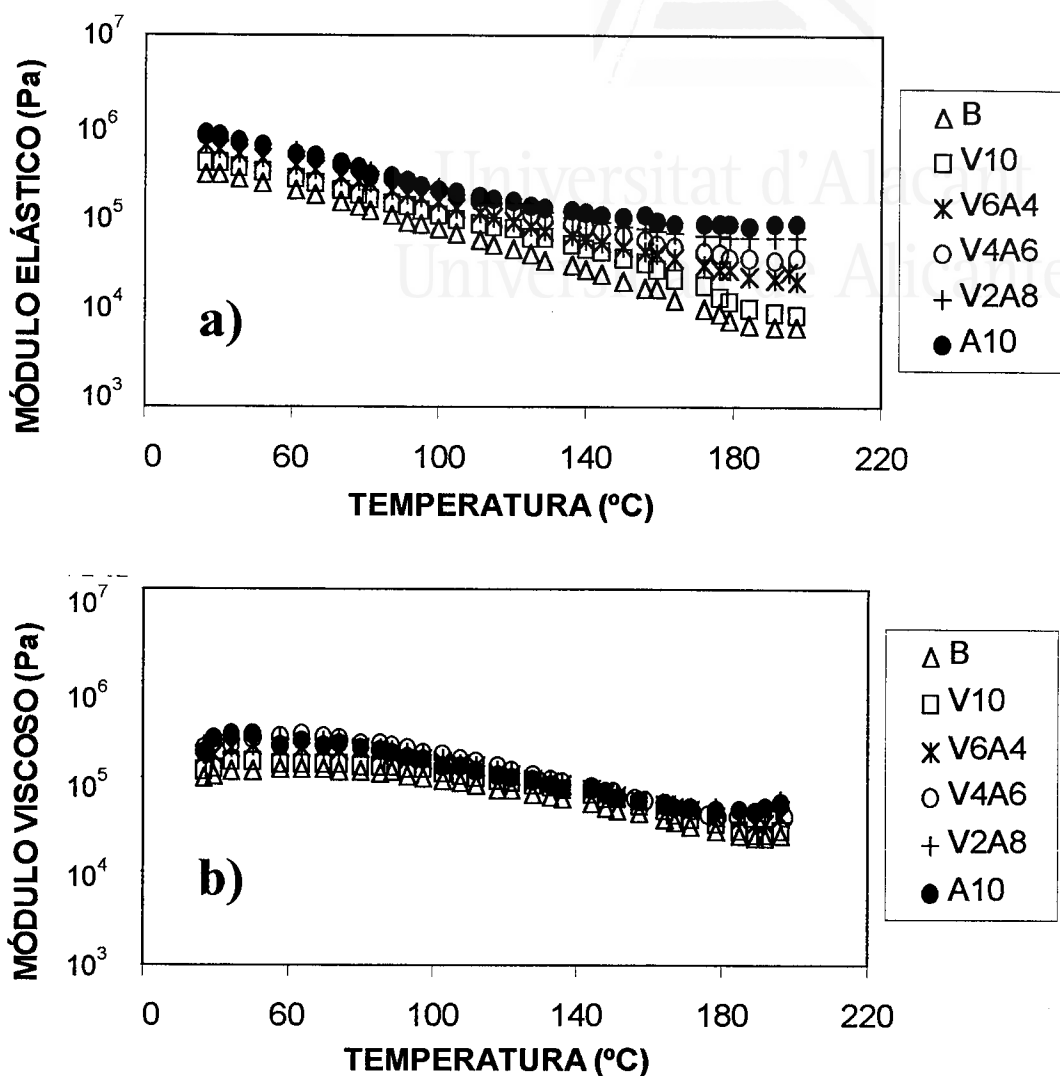


Figura II.8. Variación del **a)** módulo elástico, y **b)** módulo viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente en función de la temperatura.

Los módulos de las películas de poliuretano exentas de disolvente son mayores que los de las disoluciones adhesivas. Las películas de poliuretano con mayor contenido en sílice pirogénica (A10, V2A8 y V4A6) presentan los mayores módulos, y V6A4 (4% sílice pirogénica + 6% sepiolita) presenta módulos intermedios entre los de A10 (solamente contiene sílice pirogénica) y V10 (solamente contiene sepiolita). El grado de disminución de los módulos del poliuretano con el aumento de la temperatura se inhibe con la adición de cargas, especialmente en los módulos elásticos de las películas con mayor proporción de sílice pirogénica con respecto a la sepiolita.

La película del poliuretano control (sin carga) presenta un corte entre el módulo elástico y viscoso, es decir, a bajas temperaturas el módulo elástico es mayor que el módulo viscoso y a altas temperaturas el módulo viscoso es mayor que el elástico (Figura II.9). La temperatura en la que se produce este corte en las diferentes películas de poliuretano se incluye en la Tabla II.5. Las películas con mayor contenido en sílice pirogénica (A10, V2A8 y V4A6) no presentan punto de corte en todo el rango de temperatura estudiado, y siempre el módulo elástico es mayor que el viscoso. La ausencia de este punto de corte entre los módulos de las películas de poliuretano se debe a la existencia de interacciones entre las cargas y el poliuretano, sobre todo cuando las películas contienen sílice pirogénica. Estas interacciones entre las cargas y el poliuretano son las que evitan un reblandecimiento excesivo de la película a altas temperaturas y mantiene sus módulos en valores aceptables.

Tabla II.6. Temperatura y valor del módulo en el punto de corte entre el módulo elástico y viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente.

Película de TPU	Temperatura de cruce (°C)	Módulo en el pto. de corte (Pa)
B	87	112000
V10	96	128000
V6A4	100	209000
V4A6	No cruzan	—
V2A8	No cruzan	—
A10	No cruzan	—

La Figura II.9 incluye la variación de los módulos elástico y viscoso de las películas de poliuretano en función de la temperatura. Como ya se ha comentado, el control (B) presenta un corte entre sus módulos a 87°C y la película V6A4 (6% sepiolita + 4% sílice pirogénica) lo presenta a 100°C, en cambio, la película A10 (solamente contiene sílice pirogénica) no presenta corte entre sus módulos y su comportamiento tiende a ser el de un sólido elástico en todo el rango de temperaturas estudiado al ser G' siempre mayor que G'' . Por lo tanto, son las películas con mayor contenido de sílice pirogénica las que mejores propiedades reológicas presentan al ser sometidas a un esfuerzo de cizalla a diversas temperaturas. Por otra parte, la Tabla II.6 muestra que al aumentar el contenido de sílice pirogénica en la mezcla de cargas, aumenta notablemente el valor del módulo en la zona donde se produce el corte entre el módulo elástico y viscoso. De nuevo, esta tendencia muestra la existencia de interacciones netas entre la sílice pirogénica y el poliuretano.

La adición de mezclas de sílice pirogénica + sepiolita también afecta a las propiedades mecánicas de los poliuretanos. En las Figuras II.10.a, II.10.b y II.10.c se incluyen los valores de la tensión a rotura, el punto de fluencia y el alargamiento a rotura respectivamente de las diferentes películas de poliuretano.

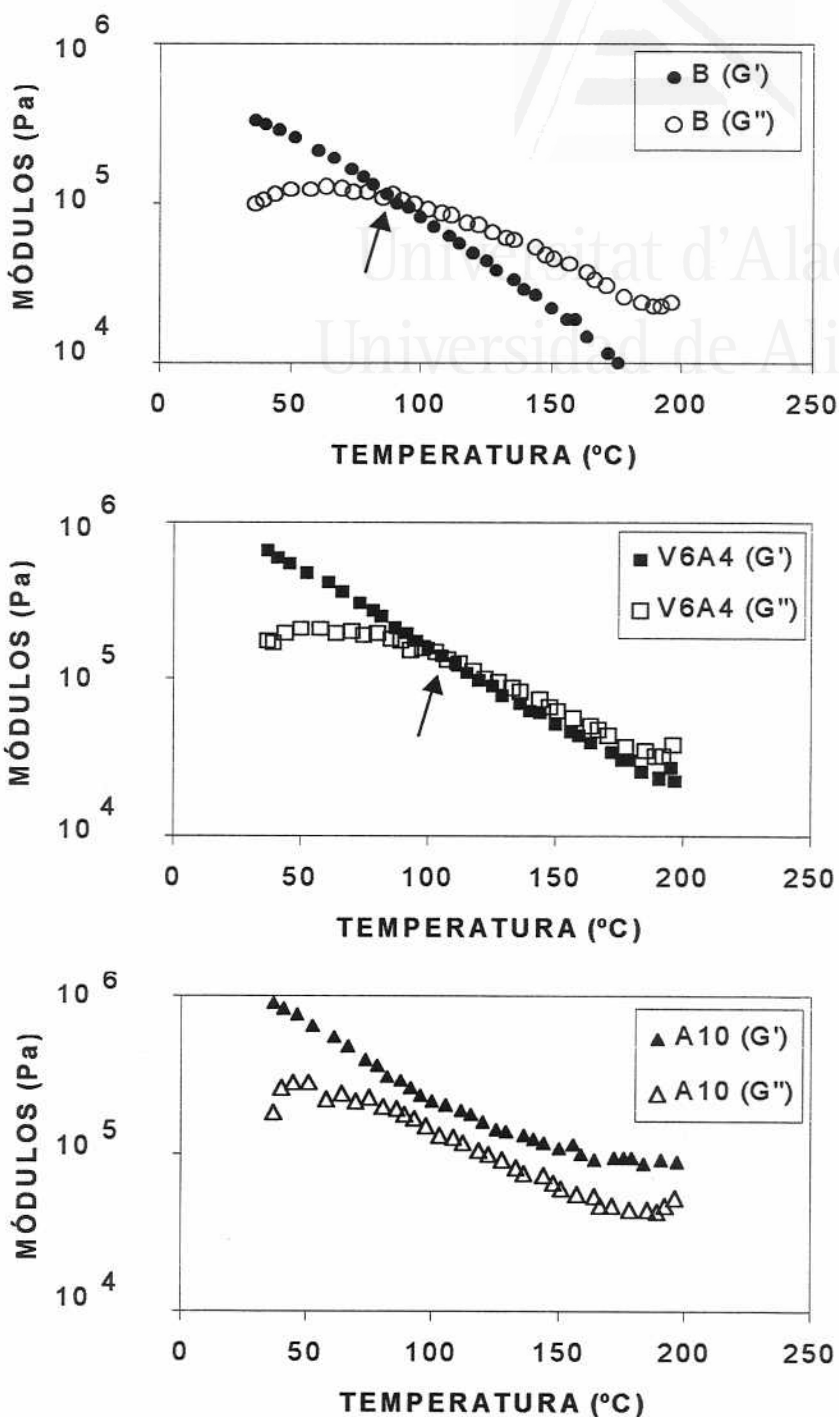


Figura II.9. Variación de los módulos elástico y viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente, B (control), V6A4 (6% sepiolita + 4% sílice pirogénica) y A10 (solamente contiene sílice pirogénica) en función de la temperatura.

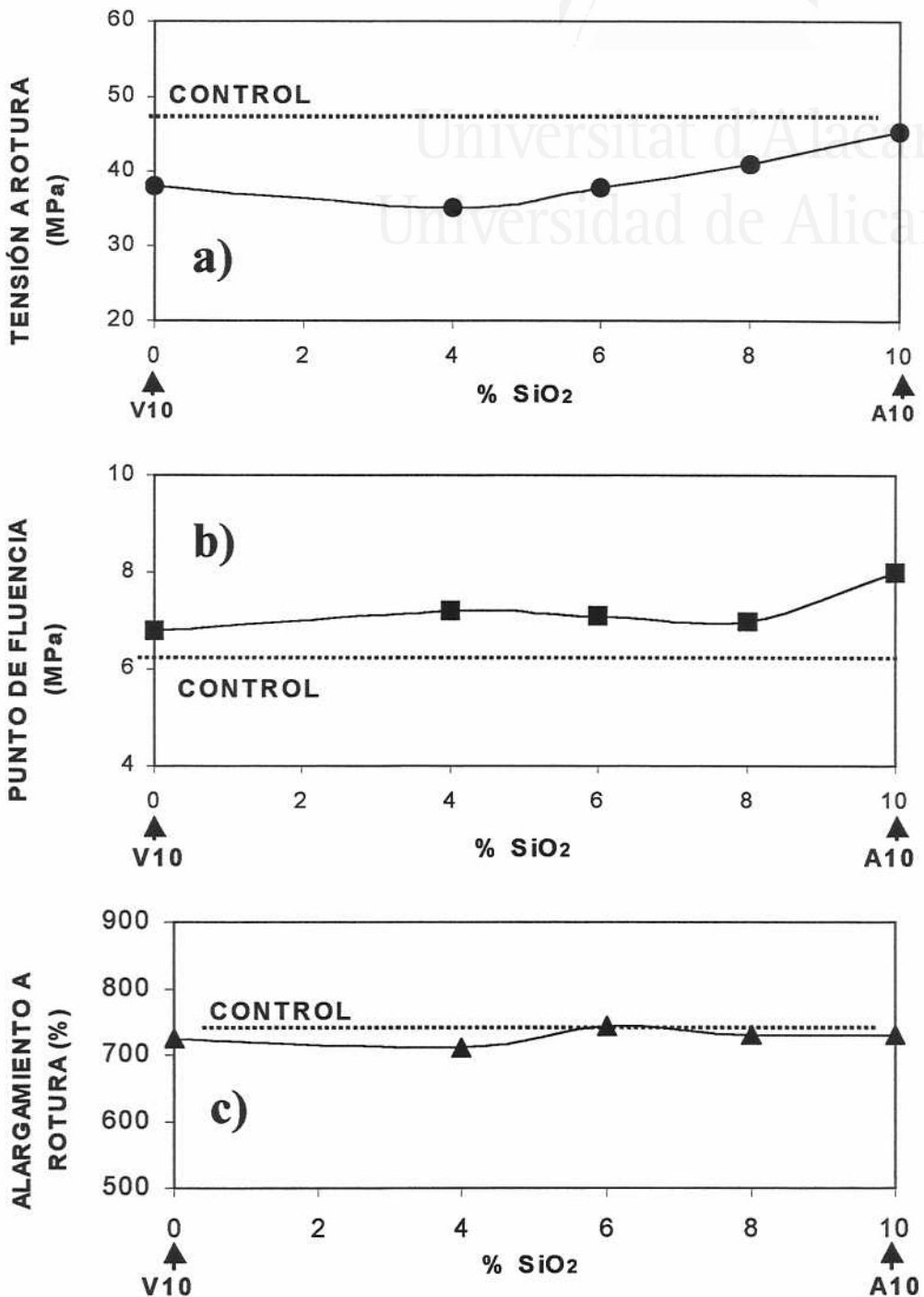


Figura II.10. Variación de a) la tensión a rotura, b) el "yield point" o punto de fluencia, y c) el alargamiento a rotura de las películas de poliuretano exentas de disolvente, en función del contenido en sílice pirogénica.

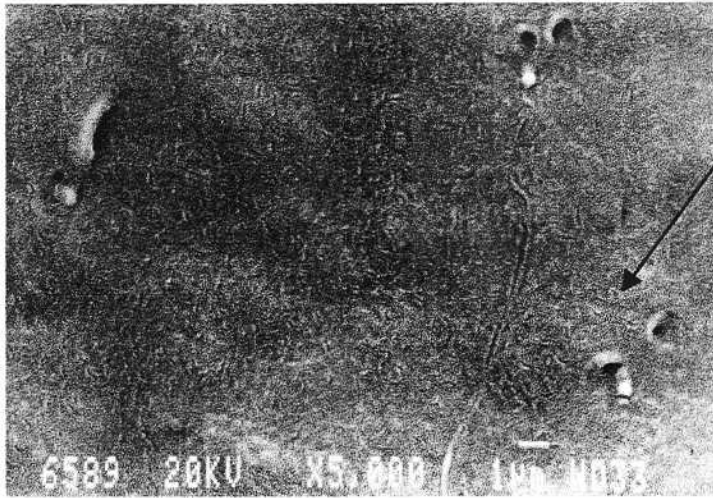
La tensión a rotura de las películas de poliuretano aumenta conforme aumenta la proporción de sílice pirogénica en la mezcla de cargas de la película poliuretano (Figura II.10.a) y todos los valores son similares o mayores que el del control (B). En cambio, todos los valores del punto de fluencia o “yield point” son mayores que el del control (Figura II.10.b), mostrando un reforzamiento de la película de poliuretano que es máximo en la película A10 (solamente contiene sílice pirogénica). Las películas de poliuretano exentas de disolvente que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita presentan valores intermedios entre el punto de fluencia de la película A10 (solamente contiene sílice pirogénica) y el de la película V10 (solamente contiene sepiolita).

El alargamiento a rotura de las películas de poliuretano (Figura II.10.c) no muestra diferencias significativas. Por lo tanto, la elasticidad de las películas de poliuretano exentas de disolvente no se ve demasiado afectada por la incorporación de cargas. La elasticidad de las películas de poliuretano favorece la resistencia de las uniones adhesivas a sollicitaciones externas mediante la absorción de tensiones que podrían quebrar fácilmente una unión rígida.

La Figura II.11 incluye las fotos de microscopía electrónica de barrido de las secciones de las películas de poliuretano. El blanco muestra una sección homogénea, en la que se observan cristalitas del polímero bien distribuidas. La cristalinidad de las películas de poliuretano desaparece cuando se incorporan cargas.

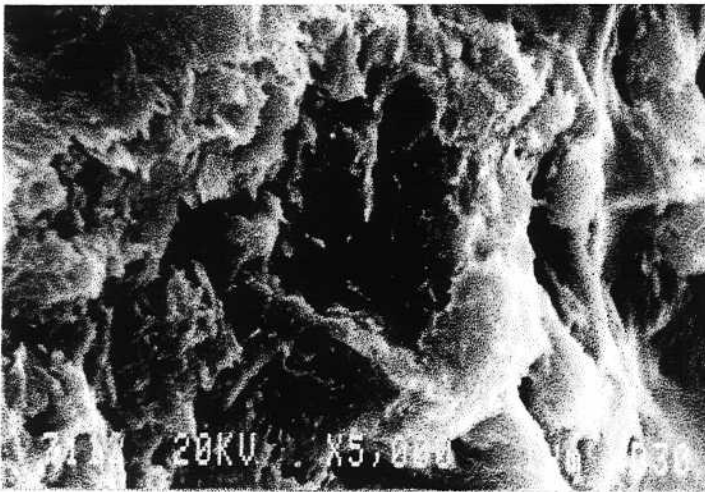
La sección de la película V10 (solamente contiene sepiolita) muestra grandes aglomerados de sepiolita bien separados de la matriz polimérica. Por otra parte, la sección de la película A10 (solamente contiene sílice pirogénica) es más homogénea y presenta pequeñas partículas redondas de sílice pirogénica (diámetro $\approx 0.1 \mu\text{m}$) bien distribuidas por toda la sección, que muestran que el método de preparación del adhesivo ha permitido una buena dispersión de la sílice pirogénica cuyo tamaño inicial de partícula era de diámetro $\approx 10 \mu\text{m}$ (Figura II.1). Las partículas de sílice se encuentran bien embebidas en la matriz polimérica mostrando una adecuada compatibilidad con el polímero.

Las fotos de las secciones de las películas que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita muestran los 2 tipos de cargas bien diferenciadas una de la otra. El tamaño de las partículas y la forma en la que se encuentran embebidas en la matriz polimérica no varía en las películas con distinta proporción en la mezcla de cargas y es independiente del porcentaje en sepiolita o sílice pirogénica que contenga la mezcla.

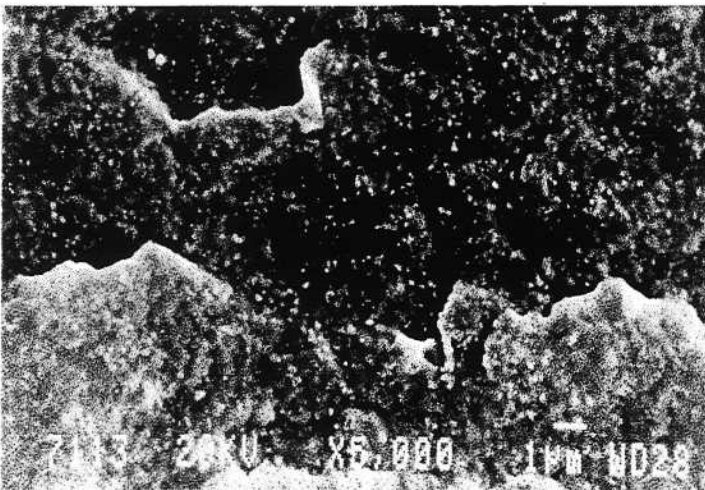


Cristalitas

CONTROL

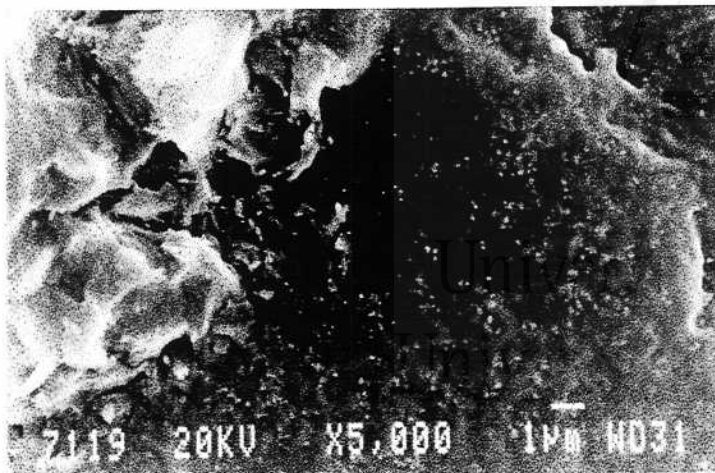


V10



A10

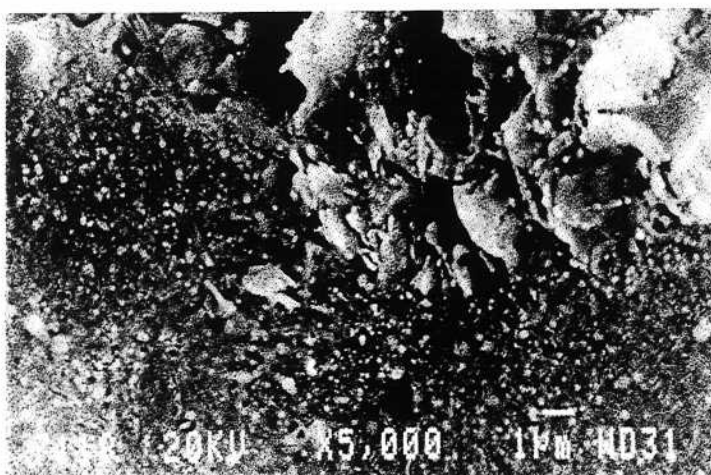
Figura II.11. Fotos de microscopía electrónica de barrido de las secciones de las películas de poliuretano exentas de disolvente (x 5000).



V6A4



V4A6



V2A8

Figura II.11.Continuación.

Fotos de microscopía electrónica de barrido de la secciones de las películas de poliuretano exentas de disolvente (x 5000).

II.3.3. Propiedades adhesivas.

La Figura II.12.a muestra las fuerzas de pelado en T obtenidas en uniones de PVC plastificado/adhesivo de poliuretano, en función del contenido de sílice pirogénica en la mezcla de cargas del adhesivo. Las fuerzas de pelado en T inmediatas (30 segundos después de realizarse la unión) en las que la unión se realizó con un adhesivo de poliuretano que contenía cargas son mayores que las que se han obtenido con el blanco. En este ensayo siempre se observó fallo de cohesión del adhesivo. No se obtuvieron diferencias significativas entre las fuerzas de pelado en T de uniones en las que se emplearon adhesivos de poliuretano con cargas de diferente naturaleza y proporción de sepiolita y sílice pirogénica. Los valores de las fuerzas de pelado en T a las 2 horas y 72 horas desde la formación de la unión adhesiva son muy similares para todos los adhesivos y presentan fallo de cohesión del adhesivo en el ensayo a las 2 horas y fallo de adhesión en el ensayo a las 72 horas. El envejecimiento acelerado de las uniones adhesivas produce un aumento de las fuerzas de pelado en T que es similar para todos los adhesivos, encontrándose un fallo de adhesión en todas las uniones

Las fuerzas de pelado en T de las uniones de caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano en función del contenido de sílice pirogénica en la mezcla de cargas del adhesivo se presentan en la Figura II.12.b Las fuerzas de pelado en T inmediatas aumentan ligeramente en los adhesivos que contienen carga (excepto V10). No se encontraron diferencias significativas en los valores de las fuerzas de pelado en T obtenidos a los 30 minutos y 72 horas después de realizar la unión, así como después de someter las uniones a envejecimiento acelerado. En todos los casos se observó fallo de adhesión en las uniones. El descenso de las fuerzas de pelado en T obtenidas en las uniones de caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano tras ser sometidas a envejecimiento acelerado, se puede achacar a la penetración de vapor de agua en la interfase adhesivo-caucho facilitada por la existencia de rugosidades.

El aumento en las fuerzas de pelado en T inmediatas producido por la adición de cargas a los adhesivos de poliuretano, se debe a la mejora en las propiedades mecánicas y reológicas de las disoluciones adhesivas y películas exentas de disolvente. En la Figura II.8 se mostraba que para una misma temperatura, los módulos de las películas de poliuretano exentas de disolvente son mayores al aumentar la proporción de sílice pirogénica con respecto a la sepiolita. En el ensayo de fuerzas de pelado en T inmediatas, las películas de poliuretano se encuentran todavía a una temperatura alrededor de 55°C, por lo que las películas que mayores módulos presentan a esta temperatura, son las que mayores fuerzas de pelado en T inmediatas producen. Además, las películas de poliuretano exentas de disolvente

que contienen cargas son las que mejores prestaciones mecánicas presentan (Figura II.10), pudiendo influir beneficiosamente en un ensayo de adhesión inmediato. Por otra parte, las diferencias en la adhesión inmediata de las uniones caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano son menores que las de las uniones de PVC/adhesivo de poliuretano debido a que predomina el efecto de la rugosidad superficial del caucho R1 sobre las propiedades de los distintos adhesivos.

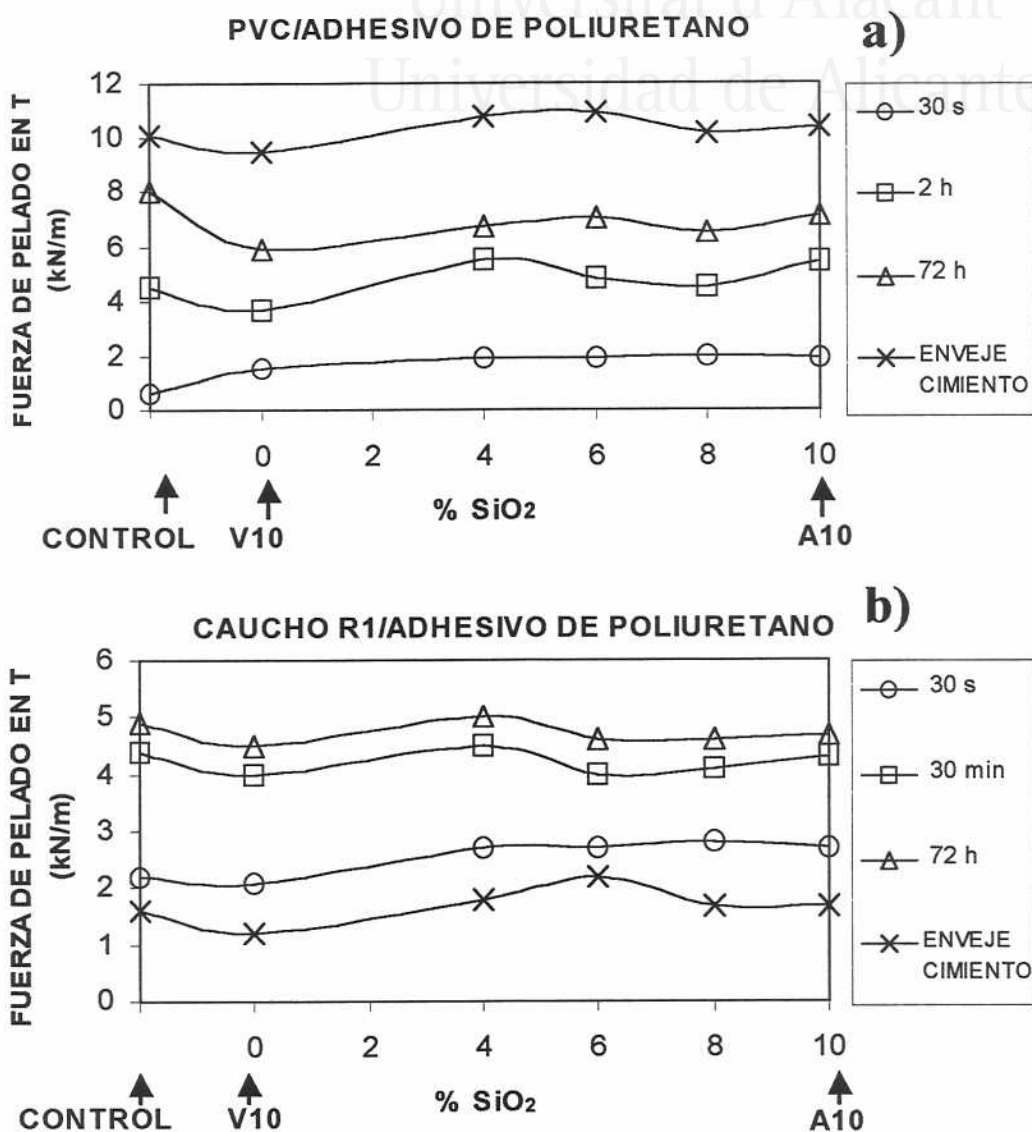


Figura II.12. Fuerzas de pelado en T de uniones a) PVC/adhesivo de poliuretano y b) caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano en función del contenido de sílice pirogénica en el adhesivo. Influencia del tiempo desde la formación de la unión adhesiva (desde 30 segundos hasta 72 horas) y del envejecimiento acelerado (50°C/95% h.r./72 h).

II.4. Conclusiones.

Los resultados experimentales obtenidos en este capítulo permiten obtener las siguientes conclusiones:

1. En las disoluciones de adhesivos que contienen mezclas 0-6% de sepiolita + 10-4% de sílice pirogénica (total de carga = 10%), se evita la sedimentación de la sepiolita en el seno de dichas disoluciones.
2. La sepiolita empleada en este estudio no incrementa la viscosidad ni imparte pseudoplasticidad a las disoluciones de los adhesivos. Las propiedades reológicas de los adhesivos que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita son siempre superiores a las del adhesivo que únicamente contiene sepiolita.
3. Los módulos elástico y viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente son mayores en las películas que contienen cargas. Además, en éstas, se inhibe la caída de los módulos a alta temperatura. Estas tendencias son consecuencia de la creación de interacciones entre las cargas (principalmente la sílice pirogénica) y el poliuretano.
4. La sepiolita es menos compatible con el poliuretano que la sílice pirogénica, siendo la sílice pirogénica la principal responsable de la impartición de propiedades reológicas y mecánicas mejoradas a las disoluciones adhesivas y a las películas de poliuretano exentas de disolvente.
5. Las fuerzas de pelado en T inmediatas obtenidas en uniones de PVC plastificado/adhesivo de poliuretano y en caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano son mayores cuando los adhesivos de poliuretano contienen cargas, aunque no se ha encontrado una dependencia clara entre el aumento de estas fuerzas de pelado en T y el contenido de sílice pirogénica respecto al de sepiolita en el adhesivo.
6. Los adhesivos de poliuretano que contienen 8% sílice pirogénica + 2% sepiolita poseen propiedades mecánicas, reológicas y adhesivas razonablemente similares a las obtenidas al emplear únicamente 10% de sílice pirogénica. Por lo tanto, la sustitución parcial de la sílice pirogénica por sepiolita se puede llevar a cabo, sin que se produzca ningún deterioro de las propiedades de los adhesivos de poliuretano.

II.5. Bibliografía.

1. M. Nargiello. *Adhesives Age*, 20 (Julio, 1989).
2. J. C. Fernández García, A. M. Torró Palau, A. C. Orgilés Barceló y J. M. Martín Martínez. Patente no. P-501025, España (1995).
3. J. C. Fernández García, A. M. Torró Palau, A. C. Orgilés Barceló, M. M. Pastor Blas y J. M. Martín Martínez. *Int. J. Adhesion Adhesives* **17**, 111 (1997).
4. T. G. Maciá Agulló, A. C. Orgilés Barceló y J. M. Martín Martínez. *Proceedings of Adhesion 93*. University of York (UK) (6-8 Septiembre, 1993). p. 259.
5. A. M. Torró Palau, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, V. M. Pérez Lozano y J. M. Martín Martínez. *J. Adhesion Sci. Technol* **12**, 479 (1998).
6. T. G. Maciá Agulló, J. C. Fernández García, A. M. Torró Palau, A. C. Orgilés Barceló y J. M. Martín Martínez. *J. Adhesion* **38**, 31 (1992).
7. T. G. Maciá Agulló, J. C. Fernández García, A. M. Torró Palau, A. C. Orgilés Barceló y J. M. Martín Martínez. *J. Adhesion* **50**, 265 (1995).
8. J. Sepulcre Guilabert. *Tesis de Licenciatura*, Universidad de Alicante (1999).
9. B. Jaúregui Beloqui, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, M. M. Mahiques Bujanda y J. M. Martín Martínez. *Int. J. Adhesion Adhesives* **19**, 321 (1999).
10. B. Jaúregui Beloqui, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, M. M. Mahiques Bujanda y J. M. Martín Martínez. *J. Adhesion Sci. Technol.* **13**, 695 (1999).
11. A. M. Torró Palau, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, M. M. Pastor Blas y J. M. Martín Martínez. *J. Adhesion Sci. Technol.* **11**, 247 (1997).
12. A. M. Torró Palau, J. C. Fernández García, A. C. Orgilés Barceló, M. M. Pastor Blas y J. M. Martín Martínez. *J. Adhesion* **61**, 195 (1997).

13. A. Alvarez. *"Developments in sedimentology"*. Elsevier. Amsterdam (1984). p.253-287.
14. Degussa AG. *"Aerosil. Basic characteristics"*, Boletín técnico no. 11. Hanau (1982).
15. Bentonitas Especiales S. A.. Información técnica. Lorca, Murcia (1998).
16. Bayer AG. Información técnica. Leverkusen (1996).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III. Comparación de las propiedades de adhesivos de poliuretano que contienen diferentes tipos de sepiolita: Influencia de la sustitución parcial de sílice pirogénica por sepiolita



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.1. Introducción.

En estudios previos [1-3] se comparan las propiedades que imparte la sílice pirogénica como carga a adhesivos de poliuretano con las que imparte una sepiolita desfibrada, obteniendo resultados muy similares: viscosidad mejorada, impartición de tixotropía y pseudoplasticidad, altos valores de los módulos elástico y viscoso, y mayores fuerzas de pelado en T inmediatas. La sepiolita empleada en estos estudios se obtuvo mediante un proceso en húmedo que permite una separación parcial de los aglomerados de fibras, de manera que las partículas mantienen su morfología fibrosa, la cual es responsable del efecto espesante y de las mejoras reológicas cuando se incorporan en las formulaciones de adhesivos y polímeros.

En este estudio se emplearon 2 sepiolitas procesadas de diferente manera como cargas en adhesivos de poliuretano en base disolvente. Una sepiolita se obtuvo mediante un procedimiento en húmedo que permite la separación parcial de sus fibras (sepiolita desfibrada) y la otra se obtuvo mediante tratamiento del mineral con una molienda, seguido de tamizado en atmósfera abierta, sin someterla a ningún método de desfibración de las partículas (sepiolita aglomerada). La sepiolita aglomerada tiene una densidad aparente 4 veces mayor que la sepiolita desfibrada, por lo que esta carga necesita del uso de un tensioactivo además de una mezcla con sílice pirogénica para evitar su sedimentación en el seno de las disoluciones adhesivas.

El objetivo de este estudio es comparar los efectos producidos por las 2 sepiolitas que presentan diferente forma y tamaño de partícula, como cargas en adhesivos de poliuretano en base disolvente y estudiar las propiedades de los adhesivos que contienen cada una de las sepiolitas o mezclas de sílice pirogénica + sepiolita aglomerada o desfibrada.

III.2. Materiales y técnicas experimentales.

III.2.1. Materiales.

Las cargas empleadas en este estudio fueron una sílice pirogénica suministrada por Degussa Hüls (Hanau, Alemania) [4], una sepiolita natural (sepiolita aglomerada) suministrada por Bentonitas Especiales, S.A. (Lorca, Murcia) [5] y una sepiolita desfibrada suministrada por Tolsa, S.A. (Madrid) [6].

Algunas de las características técnicas más importantes de estas cargas se incluyen en la Tabla III.1.

Tabla III.1. Características de la sílice pirogénica [4], sepiolita aglomerada [5] y sepiolita desfibrada [6].

Propiedad	Sílice pirogénica	Sepiolita aglomerada	Sepiolita desfibrada
Tamaño de partícula	12 nm ^a	53 μm ^b	5 μm
Superficie específica BET (m ² /g)	200	—	310
Densidad aparente (g/L)	50	480	60
Color	Blanco	Marrón	Crema
pH	3.6-4.3 ^c	8.2 ^d	7.5-8.5 ^c
Pérdida a 100°C (% en peso)	< 1.5	6	—

^a Tamaño de partícula primario.

^b 98.5% de las partículas por debajo de 53 μm.

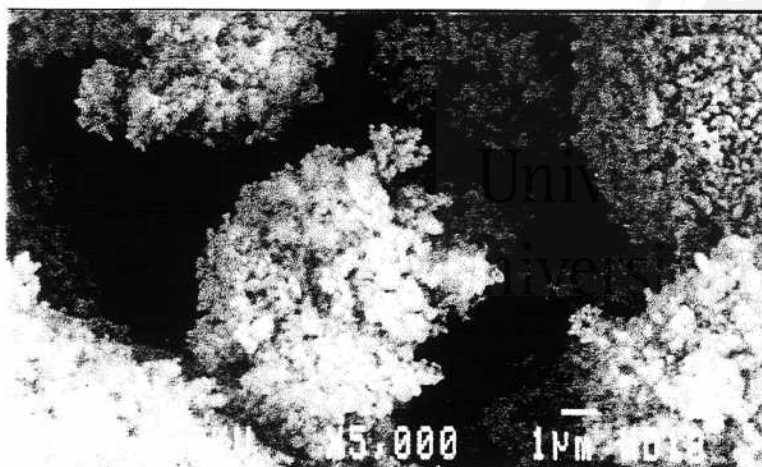
^c pH en disolución acuosa con un 4% de carga.

^d pH en disolución acuosa con un 50% de sepiolita aglomerada.

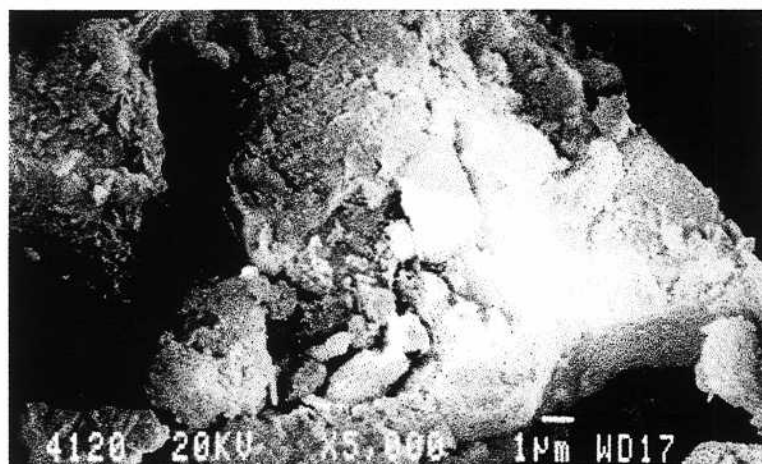
La Figura III.1 incluye las fotos de microscopía electrónica de barrido de las diferentes cargas empleadas en la preparación de los adhesivos. En las fotos se muestra la morfología globular de las partículas de sílice pirogénica (diámetro ≈ 10 μm), grandes agregados globulares compactos en la sepiolita aglomerada (diámetro ≈ 10-40 μm), y partículas en forma de aguja o acicular (longitud ≈ 10 μm) en la sepiolita desfibrada.

Para la preparación de los adhesivos se empleó un poliéster uretano suministrado por Bayer AG (Leverkusen, Alemania) [7].

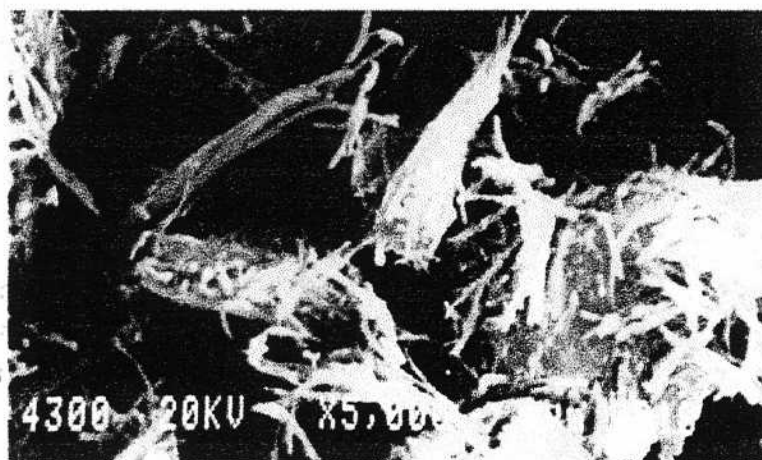
El método de preparación de los adhesivos fue idéntico al empleado en el Capítulo II, es decir, dos etapas consecutivas, en las que se hace una predispersión de la carga y posteriormente se mezclan todos los componentes, ajustando el contenido en sólidos mediante adición de disolvente.



**SÍLICE
PIROGÉNICA**



**SEPIOLITA
AGLOMERADA**



**SEPIOLITA
DESFIBRADA**

Figura III.1. Fotos de microscopía electrónica de barrido (x 5000) de la sílice pirogénica, sepiolita aglomerada y sepiolita desfibrada.

La nomenclatura de los adhesivos empleada en este capítulo se muestra en la Tabla III.2. Fueron preparados 9 adhesivos de poliuretano diferentes: el control (B) sin carga, 2 adhesivos de poliuretano que contienen un 10% de sepiolita desfibrada (BF10) o aglomerada (BG10), 3 adhesivos de poliuretano que contienen diferentes mezclas de sílice pirogénica + sepiolita desfibrada (BF2, BF4 y BF6), y 3 adhesivos de poliuretano que contienen diferentes mezclas de sílice pirogénica + sepiolita aglomerada (BG2, BG4 y BG6). La variación de propiedades reológicas se analizó con respecto al tiempo transcurrido desde la preparación de las disoluciones adhesivas. La nomenclatura utilizada fue la misma, adicionando al final (2), indicativo de 2 meses después de realizarse la preparación de las disoluciones adhesivas.

Tabla III.2. Nomenclatura de los adhesivos de poliuretano (sílice pirogénica = sil, sepiolita aglomerada = asep, sepiolita desfibrada = fsep).

Adhesivo	PU (g)	Carga (g)	% Carga*	MEK (g)	Tensio- activo (g)
B	189	—	—	811	—
BF2	170	3.4 g fsep + 13.6 g sil	2% fsep + 8% sil	811	2.0
BF4	170	6.8 g fsep + 10.2 g sil	4% fsep + 6% sil	811	2.0
BF6	170	10.2 g fsep + 6.8 g sil	6% fsep + 4% sil	811	2.0
BF10	170	17 g fsep	10% fsep	811	2.0
BG2	170	3.4 g asep + 13.6 g sil	2% asep + 8% sil	811	2.0
BG4	170	6.8 g asep + 10.2 g sil	4% asep + 6% sil	811	2.0
BG6	170	10.2 g asep + 6.8 g sil	6% asep + 4% sil	811	2.0
BG10	170	17 g asep	10% asep	811	2.0

* % en peso con respecto al contenido en poliuretano.

El contenido en sólidos de los adhesivos de poliuretano fue de un 18.9% en peso, es decir, el adhesivo de poliuretano sin carga contenía 18.9% en peso de poliuretano y los adhesivos de poliuretano con carga contenían 17.0% en peso de poliuretano + 1.7% en peso de carga (10.0% en peso con respecto al contenido de poliuretano) + 0.2% en peso de una sal de amonio cuaternaria suministrada por Akzo Chemical, S.A. (Barcelona). La Tabla III.3 incluye los valores del contenido en sólidos de las diferentes disoluciones adhesivas. Los contenidos en sólidos obtenidos experimentalmente fueron muy cercanos a los valores esperados. Después de la preparación de los adhesivos sólo se observó sedimentación de la carga en el adhesivo BG10 (solamente contiene sepiolita aglomerada), por lo que el contenido en sólidos experimental es inferior al esperado.

Tabla III.3. Contenidos en sólidos de las disoluciones adhesivas de poliuretano.

Adhesivo	Esperado (% en peso)	Experimental (% en peso)
B	18.9	19.1
BF2	18.9	18.9
BF4	18.9	19.0
BF6	18.9	19.0
BF10	18.9	19.0
BG2	18.9	19.0
BG4	18.9	19.0
BG6	18.9	18.6
BG10	18.9	17.8 *

*Sedimentación parcial de la carga.

Algunos resultados experimentales fueron obtenidos usando películas de poliuretano exentas de disolvente. Estas películas de poliuretano fueron preparadas colocando 100 ml de adhesivo (1 día después de su preparación) en un molde de teflón y permitiendo la lenta evaporación del disolvente durante 4 días para evitar la formación de burbujas de aire en las películas, que interferirían en las medidas de propiedades mecánicas y reológicas.

III.2.2. Técnicas experimentales.

En este capítulo se utilizaron las siguientes técnicas experimentales:

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Esta técnica ya se ha descrito en el apartado II.2.2 del Capítulo II.
- Viscosimetría Brookfield. Ya se ha descrito en el apartado II.2.2 del Capítulo II.
- Contenido en sólidos. Ya se ha comentado en el apartado II.2.2 del Capítulo II.
- Reología de las disoluciones adhesivas de poliuretano. Fue descrita en el apartado II.2.2 del Capítulo II.
- Reología de las películas de poliuretano exentas de disolvente. Ya se ha descrito en el apartado II.2.2 del Capítulo II.

- Ensayos esfuerzo-deformación de películas de poliuretano exentas de disolvente. Ya se ha comentado en el apartado II.2.2 del Capítulo II.
- Ensayos de fuerzas de pelado en T. Ya se describieron en el apartado II.2.2 del Capítulo II.

III.3. Resultados y discusión.

III.3.1. Caracterización de las disoluciones adhesivas de poliuretano.

La Figura III.2.a muestra la viscosidad Brookfield de los adhesivos de poliuretano en función del contenido de sepiolita (% en peso con respecto al poliuretano), 1 día después de su preparación. El control (no contiene carga) es el adhesivo que presenta la mayor viscosidad, mientras que todos los adhesivos con carga muestran viscosidades similares entre sí e inferiores a la del control; el adhesivo BG10 (solamente contiene sepiolita aglomerada) presenta la menor viscosidad debido en parte a la sedimentación de la sepiolita en el seno de la disolución adhesiva. Los menores valores de viscosidad en los adhesivos con carga se deben al menor contenido en polímero (17%) con respecto al que presenta el control (18.9%). De hecho, se preparó un adhesivo de poliuretano conteniendo un 17% en peso de poliuretano, y su viscosidad Brookfield fue de 3.4 Pa.s. No se observa influencia de la proporción de sepiolita o sílice pirogénica en la viscosidad los adhesivos que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita. Además, la forma y tamaño de partícula de la sepiolita no determinan los valores de viscosidad de estas disoluciones adhesivas.

Por otro lado, la disolución adhesiva que contiene solamente sepiolita desfibrada (BF10) es la que mayor viscosidad presenta. La mayor viscosidad observada en el adhesivo que contiene solamente sepiolita desfibrada (BF10), con respecto a la que presenta el adhesivo que contiene solamente sepiolita aglomerada (BG10), se reduce cuando estas sepiolitas son mezcladas con sílice pirogénica.

La Figura III.2.b muestra la viscosidad Brookfield de las disoluciones adhesivas de poliuretano en función del contenido en sepiolita, 2 meses después de la preparación de los adhesivos.

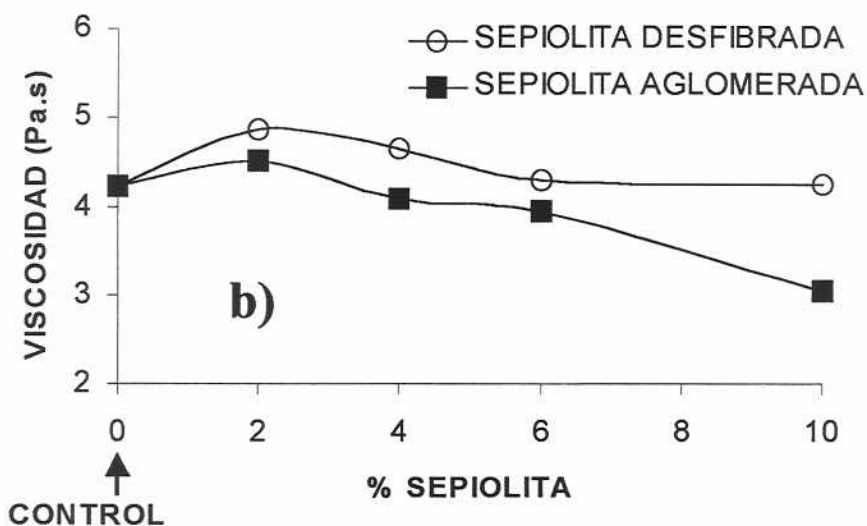
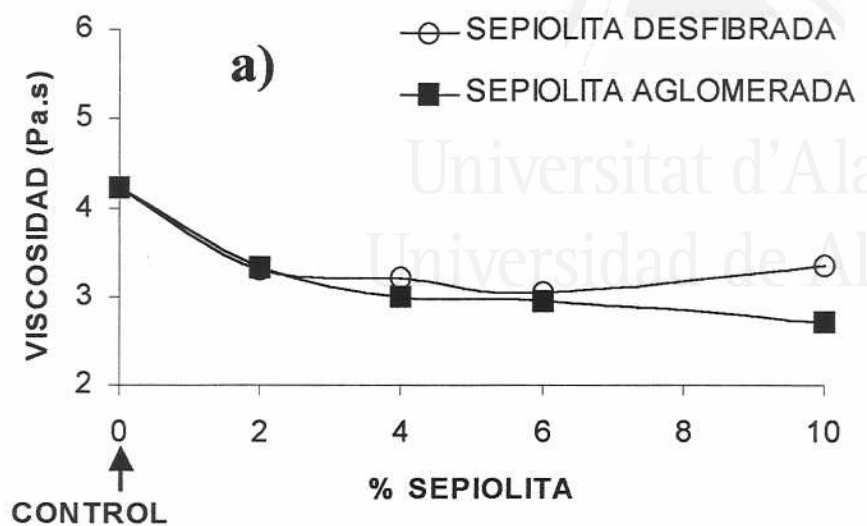


Figura III.2. Variación de la viscosidad Brookfield de las disoluciones adhesivas de poliuretano en función del contenido en sepiolita. **a)** 1 día; y **b)** 2 meses después de la preparación de los adhesivos.

Al transcurrir el tiempo desde la preparación del adhesivo, la viscosidad de todos los adhesivos que contienen carga aumenta, y el aumento es mayor en los adhesivos que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita (principalmente en las disoluciones adhesivas de poliuretano que contienen mayor proporción de sílice pirogénica); en algunos casos se obtienen viscosidades superiores a la del control. Dependiendo del tipo de sepiolita se obtienen diferentes valores de viscosidad. Así,

las viscosidades son mayores en las disoluciones adhesivas que contienen sepiolita desfibrada con respecto a las que contienen sepiolita aglomerada debido a su mayor grado de interacción con el poliuretano y/o el disolvente, favorecido por el pequeño tamaño y la forma acicular de las partículas de sepiolita desfibrada. La mayor diferencia se produce entre las viscosidades de las disoluciones adhesivas que contienen solamente sepiolita [BF10(2) y BG10(2)]. En comparación con el control, las disoluciones adhesivas que contienen solamente sepiolita desfibrada o mezclas de sílice pirogénica + sepiolita desfibrada muestran viscosidades superiores o similares, mientras que aquellas disoluciones adhesivas que contienen sepiolita aglomerada presentan valores de viscosidad menores. Estas tendencias confirman que las interacciones con el poliuretano y/o disolvente son más netas en las disoluciones que contienen sepiolita desfibrada.

La Figura III.3.a muestra la variación de la viscosidad de las disoluciones adhesivas de poliuretano en función de la velocidad de cizalla, 1 día después de la preparación de los adhesivos. Los resultados obtenidos concuerdan con las viscosidades Brookfield, aunque la disolución adhesiva BF10 (solamente contiene sepiolita desfibrada) presenta una viscosidad inicial similar a la del control. La disolución adhesiva BF2 (8% sílice pirogénica + 2% sepiolita desfibrada) presenta pseudoplasticidad, mientras que el resto de las disoluciones adhesivas presentan un comportamiento Newtoniano (similar al del control). Puesto que la sílice pirogénica es la que imparte pseudoplasticidad a las disoluciones, la incorporación de sepiolita dificulta las interacciones sílice pirogénica-poliuretano, desapareciendo el comportamiento pseudoplástico.

La variación de la viscosidad de las disoluciones adhesivas de poliuretano en función de la velocidad de cizalla, 2 meses después de su preparación, se incluye en la Figura III.3.b. La viscosidad de las disoluciones adhesivas que contienen cargas aumenta al transcurrir el tiempo desde la preparación del adhesivo, y este aumento es mayor en los adhesivos que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita, principalmente los que contienen mayor proporción de sílice pirogénica; la disolución adhesiva BG10(2) (solamente sepiolita aglomerada). El aumento de viscosidad con respecto al tiempo de preparación de las disoluciones adhesivas se debe a la formación de interacciones entre el poliuretano, las cargas y/o el disolvente. Las disoluciones adhesivas que contienen sepiolita desfibrada presentan mayores viscosidades que las que contienen sepiolita aglomerada debido al mayor grado de interacción entre las cargas, el poliuretano y/o el disolvente, producido por el menor tamaño de partícula y la morfología fibrosa de la sepiolita desfibrada. La disoluciones adhesivas BF2(2) (8% sílice pirogénica + 2% sepiolita desfibrada) y BF4(2) (6% sílice pirogénica + 4% sepiolita desfibrada) muestran un

comportamiento pseudoplástico una vez transcurridos 2 meses desde su preparación. Este comportamiento sólo aparecía en BF2 (1 día después de su preparación), por lo que el aumento en pseudoplasticidad debe estar producido por la formación de nuevas interacciones entre el poliuretano, las cargas y/o el disolvente, o bien por el incremento de las ya existentes.

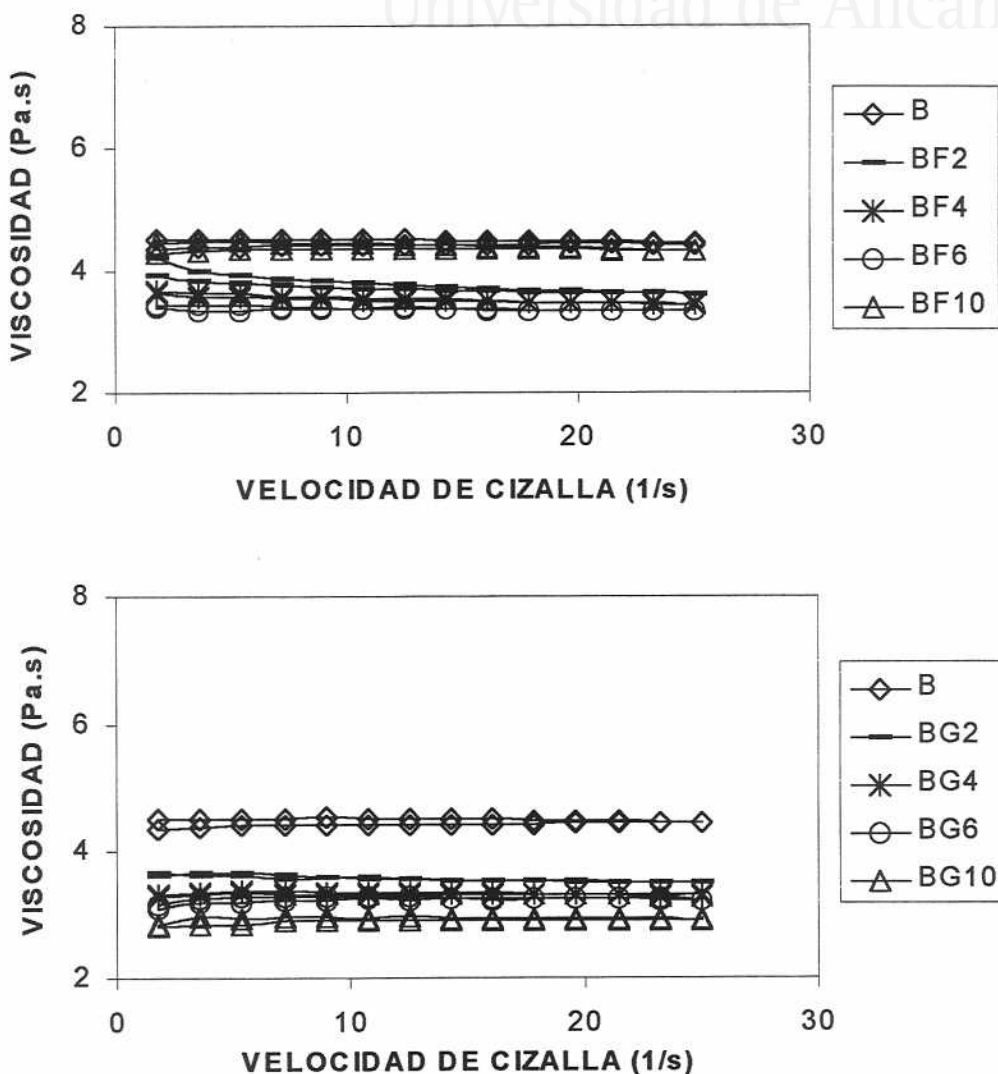


Figura III.3.a.

Variación de la viscosidad de las disoluciones adhesivas de poliuretano en función de la velocidad de cizalla, 1 día después de la preparación de los adhesivos.

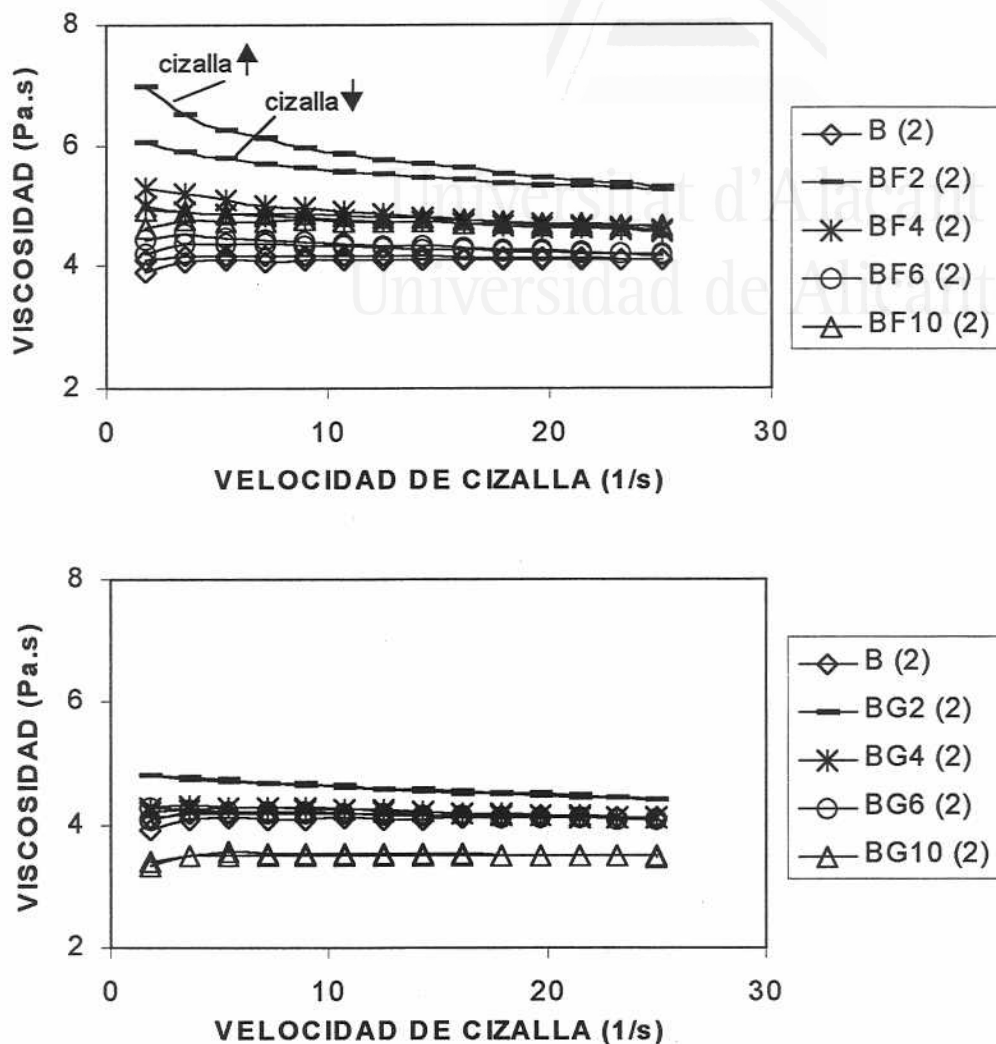


Figura III.3.b.

Variación de la viscosidad de las disoluciones adhesivas de poliuretano en función de la velocidad de cizalla, 2 meses después de la preparación de los adhesivos.

Las interacciones entre la sílice pirogénica y la sepiolita desfibrada en los adhesivos de poliuretano no se observan en la misma extensión en los adhesivos que contienen sílice pirogénica y sepiolita aglomerada. Los diferentes resultados obtenidos para las dos sepiolitas podrían ser explicados considerando que la sílice pirogénica imparte pseudoplasticidad a las disoluciones adhesivas de poliuretano debido a la formación de una red tridimensional entre las partículas de sílice en disolución [8,9]. Cuando la

sílice pirogénica es mezclada con sepiolita, ambas interfieren entre sí impidiendo que la sílice pirogénica cree una red tridimensional responsable de la pseudoplasticidad, por lo que la disolución adhesiva presenta un comportamiento Newtoniano. En las mezclas de sílice pirogénica + sepiolita desfibrada, la interferencia entre las dos cargas es menor al aumentar el tiempo. En consecuencia, la sílice pirogénica puede formar una red tridimensional con el poliuretano, con lo que la viscosidad aumenta, produciendo el comportamiento pseudoplástico de las disoluciones adhesivas. En las mezclas de sílice pirogénica + sepiolita aglomerada, la sepiolita aglomerada interfiere en mayor extensión con la sílice pirogénica inhibiendo la formación de la red tridimensional, por lo que las disoluciones adhesivas presentan un comportamiento Newtoniano. Las interferencias mostradas entre estas dos cargas son las responsables de las menores viscosidades obtenidas en las disoluciones adhesivas que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita aglomerada, cuando se comparan con las obtenidas en las disoluciones adhesivas que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita desfibrada.

III.3.2. Caracterización de las películas de poliuretano exentas de disolvente.

La eliminación del disolvente de las disoluciones adhesivas de poliuretano permitirá un mejor entendimiento de las interacciones poliuretano-cargas. Las Figuras III.4.a y III.4.b muestran la variación de módulo elástico y viscoso respectivamente, de las películas de poliuretano exentas de disolvente en función de la temperatura. Todas las películas de poliuretano que contienen carga presentan módulos mayores que el control (B). Los módulos son mayores en las películas que contienen sepiolita desfibrada, sobre todo a temperaturas menores de 100°C, donde la película de poliuretano BF10 (solamente contiene sepiolita desfibrada) presenta uno de los mayores módulos.

A mayores temperaturas ($\approx 200^\circ\text{C}$), las películas de poliuretano que contienen mezclas de cargas muestran los mayores módulos, inhibiendo el reblandecimiento de la película de poliuretano y que fluya a altas temperaturas. Las películas de poliuretano exentas de disolvente que contienen diferentes proporciones de sílice pirogénica presentan módulos muy similares independientemente de la mayor o menor proporción de sílice pirogénica que contenga la película, excepto a altas temperaturas, donde cuanto mayor es el contenido de sílice pirogénica, menor es el descenso del módulo elástico. Esta inhibición se produce de forma más marcada en las películas de poliuretano que contienen sepiolita aglomerada en la mezcla de cargas.

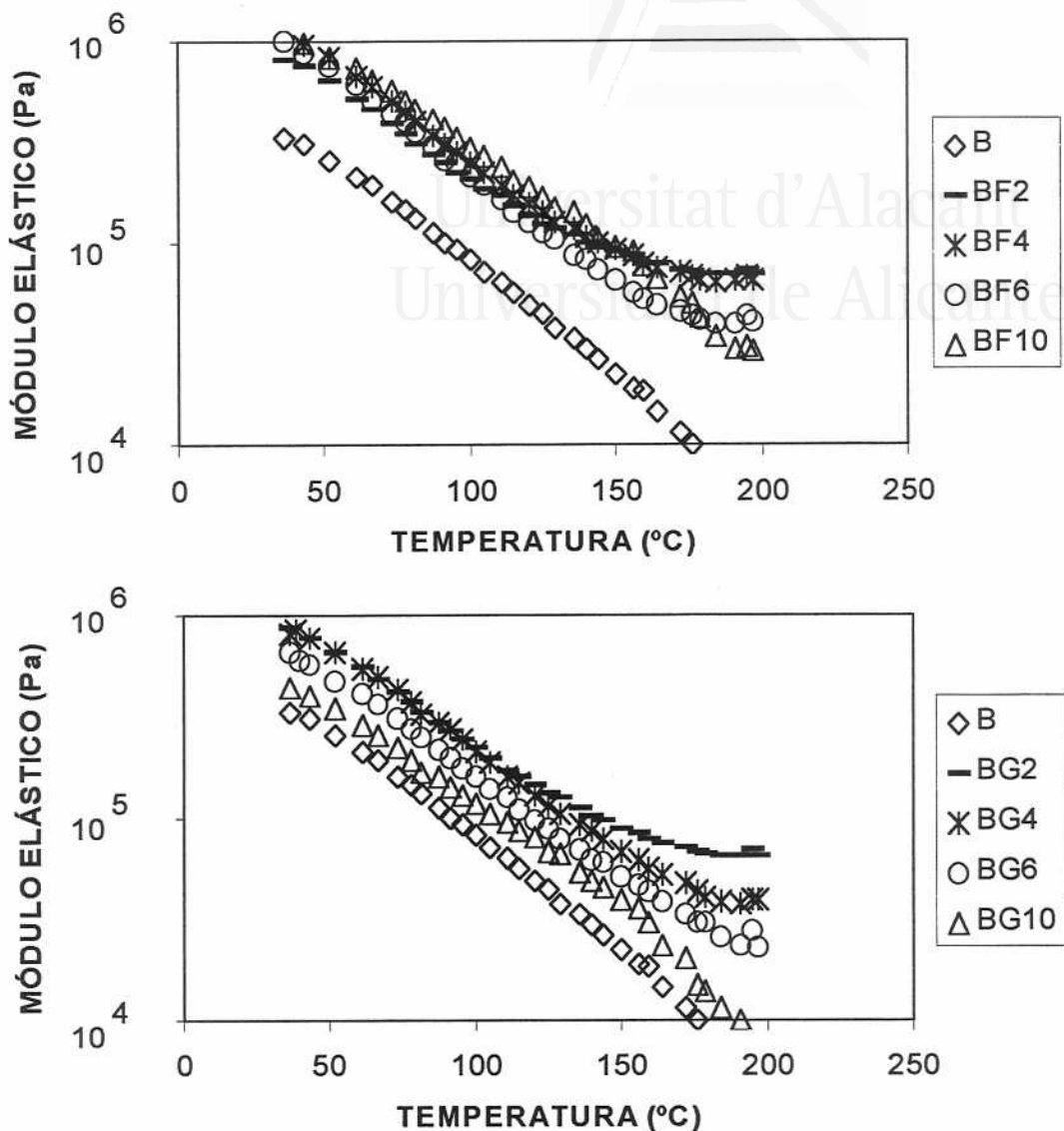


Figura III.4.a. Variación del módulo elástico de las películas de poliuretano exentas de disolvente en función de la temperatura.

Las curvas de variación del módulo viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente, en función de la temperatura (Figura III.4.b) muestran tendencias similares a las del módulo elástico, aunque el efecto producido por las cargas a 200°C es menos notorio.

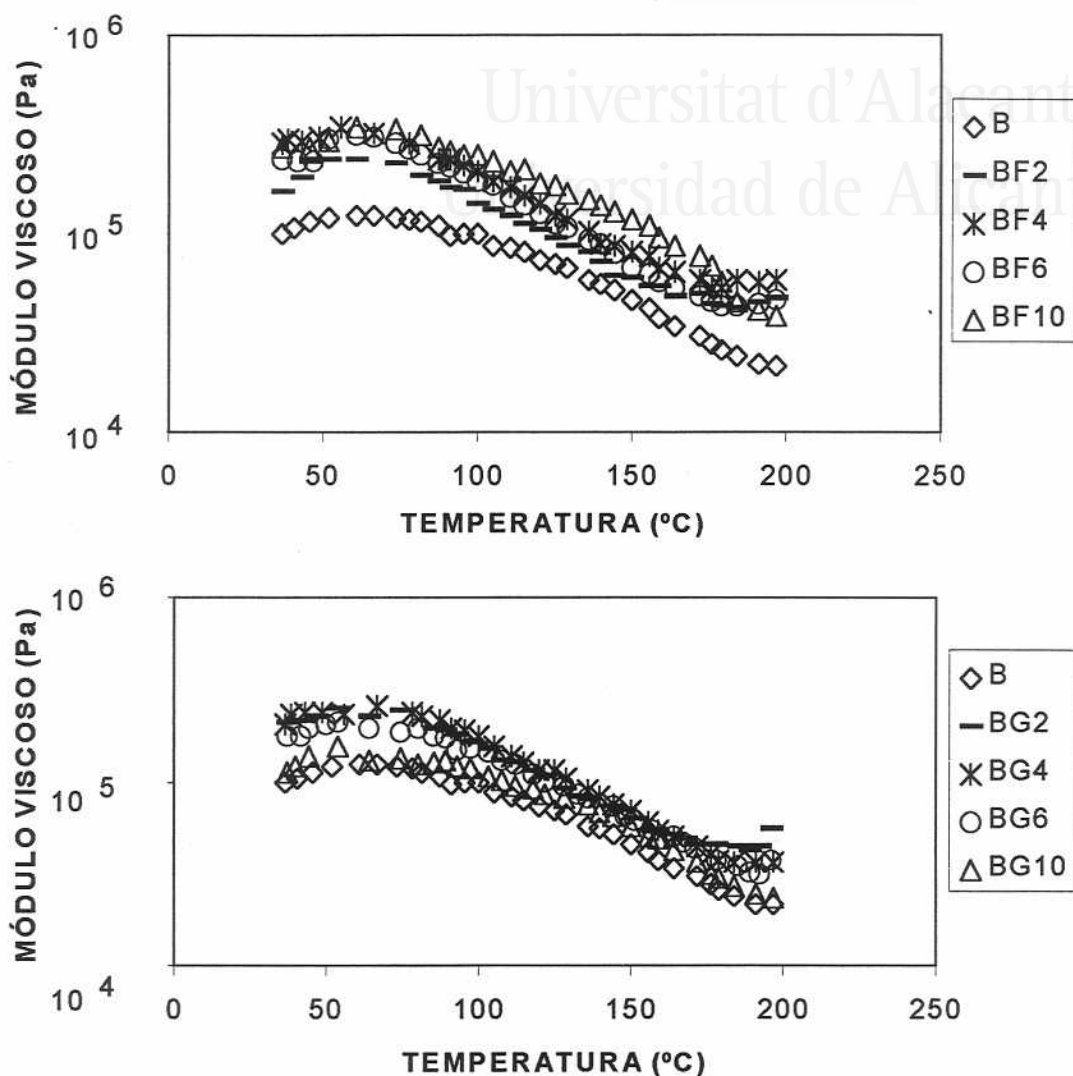


Figura III.4.b. Variación del módulo viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente en función de la temperatura.

Las películas de poliuretano que contienen sepiolita aglomerada muestran menores módulos en todo el rango de temperaturas que las que contienen sepiolita desfibrada. Para ambas sepiolitas, la inhibición de la película de poliuretano a fluir a altas temperaturas se produce cuando la proporción de sílice pirogénica en la mezcla de cargas es mayor del 6%.

Las películas de poliuretano BG10, BF10, BG6, BF6 y el control muestran un punto de corte entre el módulo elástico y el viscoso, es decir, a bajas temperaturas el módulo elástico es mayor que el módulo viscoso y a altas temperaturas el módulo viscoso es mayor que el elástico (Figuras III.5.a y III.5.b). La temperatura y el valor del módulo en el punto de corte entre el módulo elástico y el viscoso se incluyen en la Tabla III.4. Las películas con mayor proporción de sílice pirogénica en la mezcla de cargas (BF2, BF4, BG2 y BG4) no presentan corte entre los módulos en todo el rango de temperatura estudiado, y siempre el módulo elástico es mayor que el viscoso. La ausencia de corte entre los módulos de las películas de poliuretano exentas de disolvente se debe a interacciones entre la sílice pirogénica y el poliuretano principalmente.

La Figura III.5.a incluye las curvas del módulo elástico y viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente, B (control), BF10 (solamente contiene sepiolita desfibrada) y BF2 (8% sílice pirogénica + 2% sepiolita desfibrada). Mientras que la Figura III.5.b incluye las curvas de los módulos de las películas de poliuretano BG10 (solamente contiene sepiolita aglomerada) y BG2 (8% sílice pirogénica + 2% sepiolita aglomerada). En las curvas se muestra el punto de corte entre los módulos de las películas B, BF10 y BG10, y la ausencia de corte entre los módulos de las películas BF2 y BG2.

Tabla III.4. Temperatura y valor del módulo en el punto de corte entre el módulo elástico y el viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente.

Película	Temperatura en el pto. de corte (°C)	Módulo en el pto. de corte (Pa)
B	87	112000
BF2	No cruzan	—
BF4	No cruzan	—
BF6	115	142000
BF10	113	220000
BG2	No cruzan	—
BG4	No cruzan	—
BG6	100	158000
BG10	96	128000

Por otra parte, el módulo de las películas de poliuretano BF10, BF6, BG10 y BG6 en el punto de corte es mayor que el del control. Es decir, las películas con carga necesitan mayor temperatura para reblandecer, y cuando reblandecen, los módulos son mayores que los del control. Esto es consecuencia de las interacciones entre las cargas y el poliuretano.

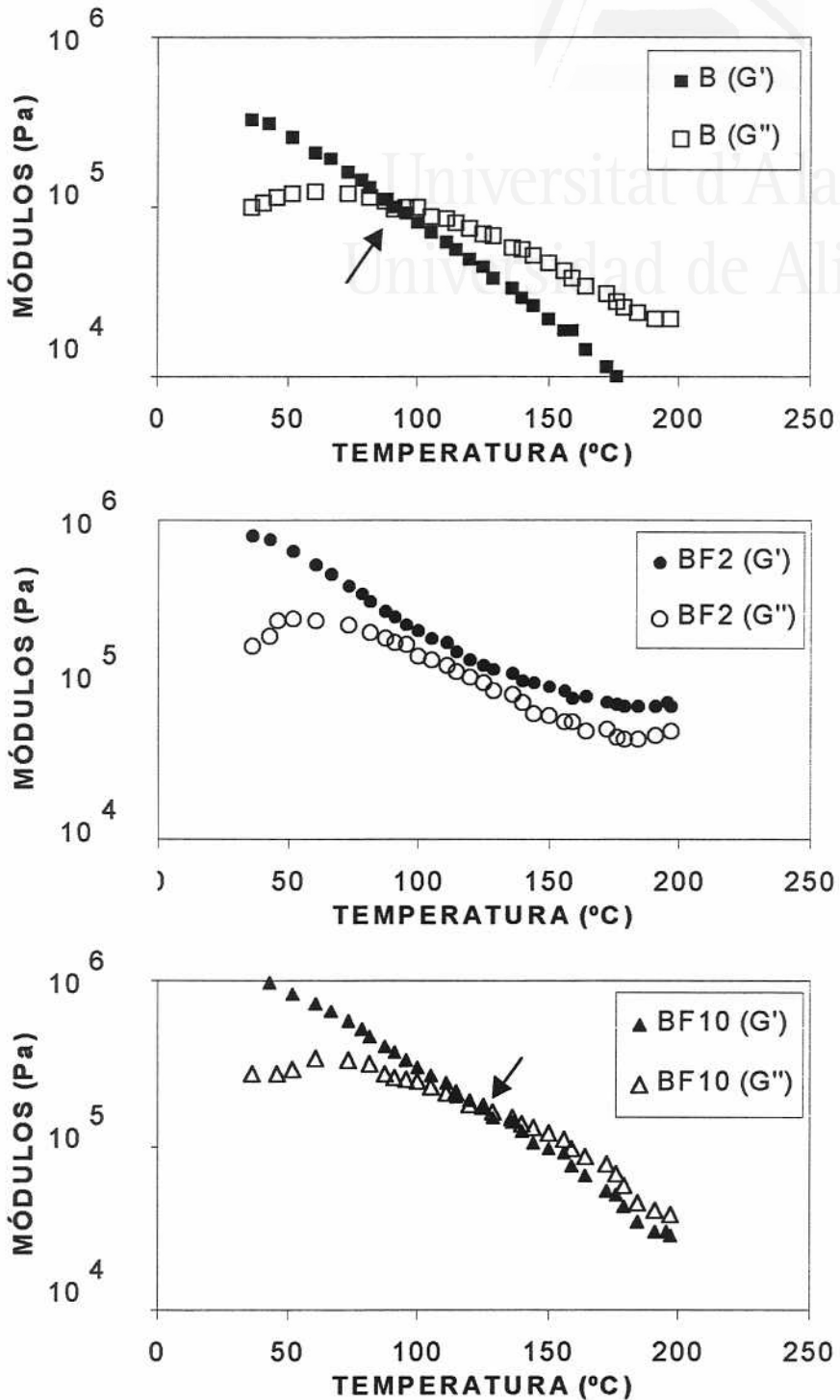


Figura III.5.a.

Variación de los módulos elástico y viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente, en función de la temperatura. Películas B, BF2 y BF10.

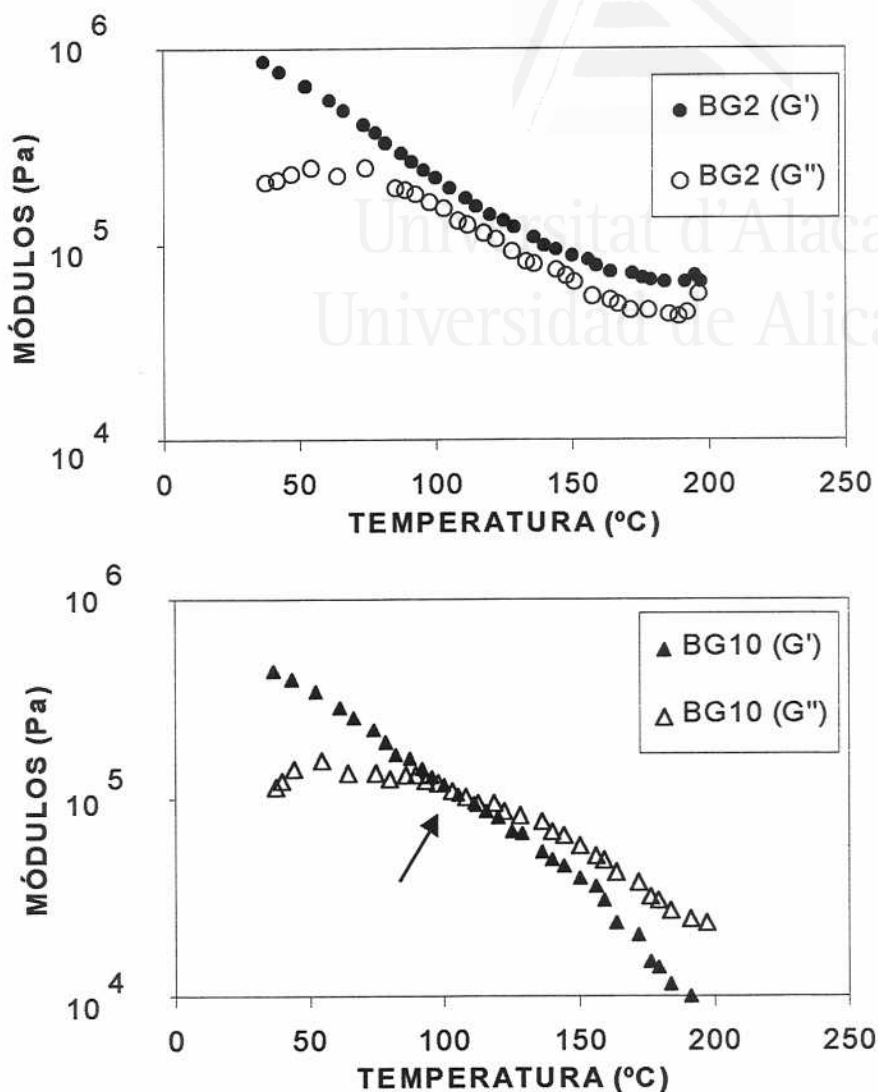


Figura III.5.b.

Variación de los módulos elástico y viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente, en función de la temperatura. Películas BG2 y BG10.

Siempre, con cualquier proporción de sepiolita en la mezcla de cargas, la sepiolita desfibrada interacciona mejor con el poliuretano que la sepiolita aglomerada, por lo que la temperatura en el punto de corte de los módulos es más alta y el módulo mayor (Tabla III.4). Es interesante el alto valor del módulo en el punto de corte para la película BF10 (solamente contiene sepiolita desfibrada), lo que indica que pueden existir interacciones netas entre la sepiolita desfibrada y el poliuretano. Las Figuras

III.6.a, III.6.b y III.6.c muestran respectivamente, la tensión a rotura, el “yield point” o punto de fluencia y el alargamiento a rotura de las películas de poliuretano exentas de disolvente en función de su contenido en sepiolita en la mezcla de cargas. La tensión a rotura (Figura III.6.a) de las películas de poliuretano exentas de disolvente que contienen cargas es más baja que la del control, debido a que las cargas imparten rigidez y fragilidad a las películas, y a que el contenido en poliuretano es menor que en el control. Esta disminución en la tensión a rotura es más importante conforme aumenta el contenido en sepiolita de las películas, independientemente de la morfología y tamaño de partícula de la sepiolita.

El “yield point” o punto de fluencia (Figura III.6.b) de las películas que contienen cargas es ligeramente superior al del control debido a las interacciones físicas que se forman entre el poliuretano y las cargas, produciendo mayor rigidez.

No se han observado diferencias significativas en el alargamiento a rotura (Figura III.6.c) de las películas de poliuretano exentas de disolvente (excepto en BF10). Es importante que las propiedades elásticas (alargamiento a rotura) de las películas con carga no se afecten mucho por la adición de cargas, ya que, en caso contrario, un poliuretano demasiado rígido y poco flexible podría llevar a una disminución en las fuerzas de pelado en T de las uniones adhesivas.

La Figura III.7 muestra las fotos de microscopía electrónica de barrido de las películas de poliuretano exentas de disolvente. La foto de microscopía electrónica de barrido del control (B) muestra la sección transversal de la película con algunas cristalitas bien distribuidas y algunas burbujas producidas por la evaporación del disolvente durante el proceso de formación de la película. La cristalitas se hacen indistinguibles cuando se adicionan cargas al poliuretano. La sección de la película BG10 (solamente contiene sepiolita aglomerada) muestra grandes aglomerados compactos de sepiolita poco embebidos en la matriz polimérica debido a su pobre compatibilidad. Por otro lado, las secciones de las películas que contienen sílice pirogénica son más homogéneas y muestran pequeñas partículas redondeadas de sílice (diámetro $\approx 0.1 \mu\text{m}$) bien distribuidas por toda la sección, que muestran que durante el método de preparación del adhesivo, la sílice pirogénica se dispersó adecuadamente durante la preparación del adhesivo de poliuretano, ya que se partió de aglomerados de diámetro $\approx 10 \mu\text{m}$ (Figura III.1) y en la película se han encontrado partículas primarias de tamaño mucho menor.

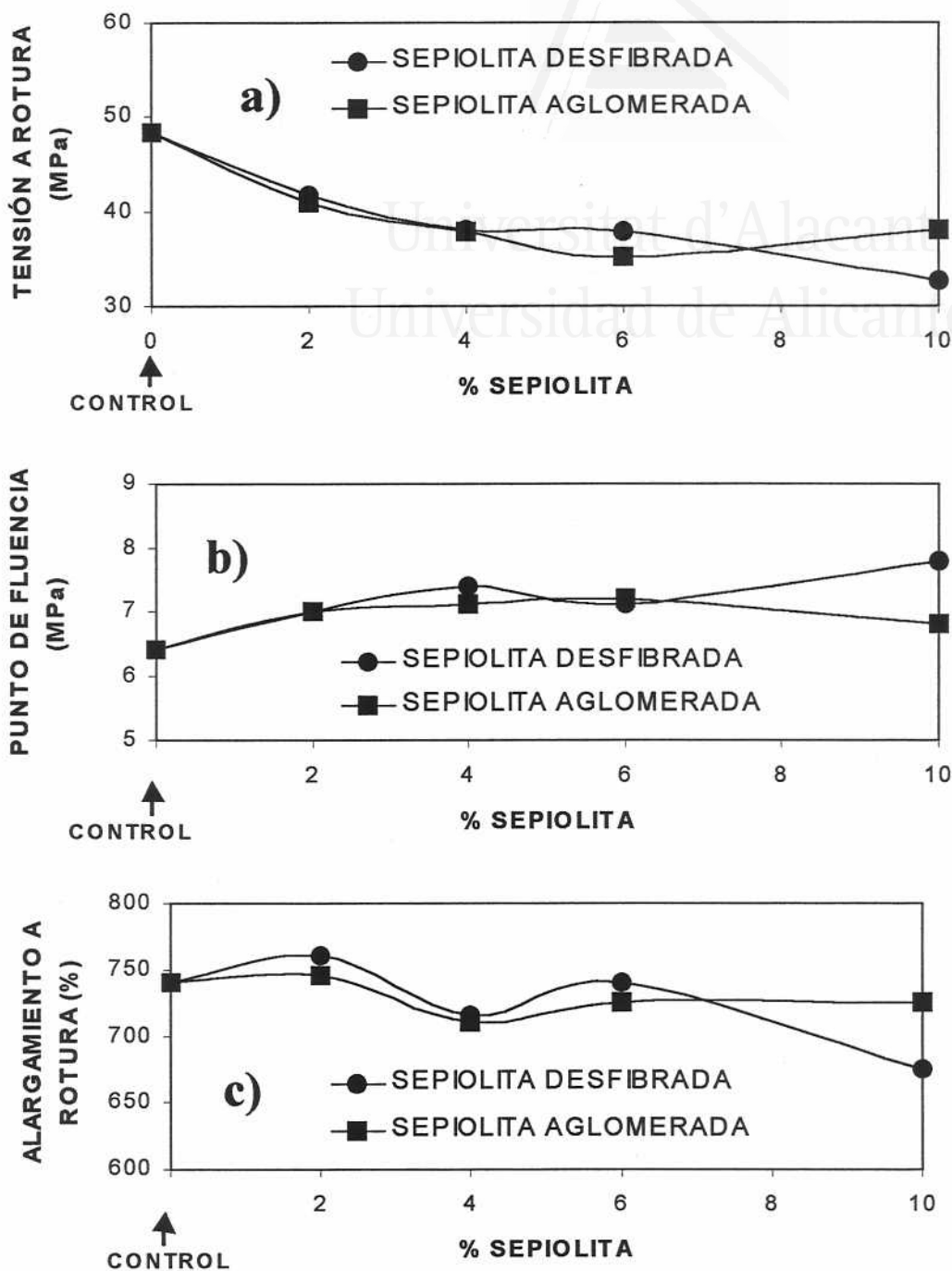
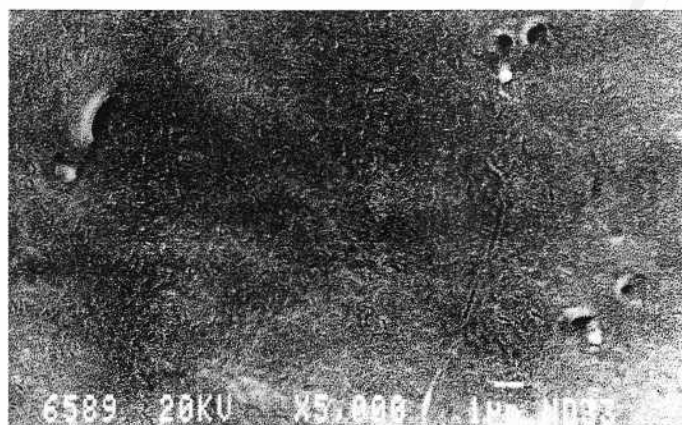
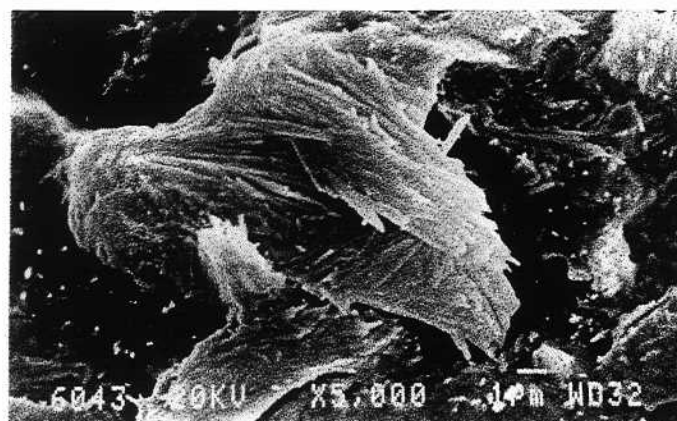


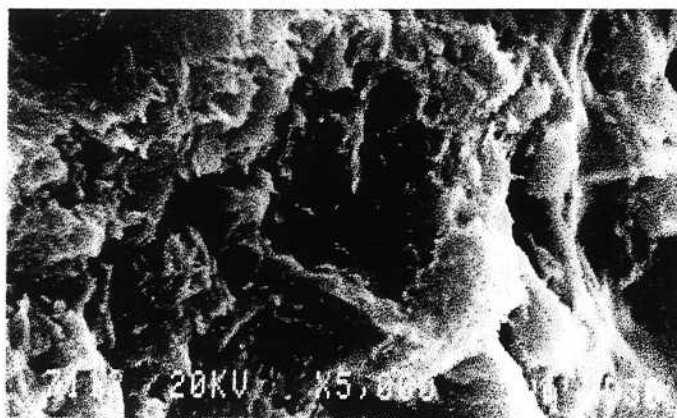
Figura III.6. Variación de a) la tensión a rotura; b) el “yield point” o punto de fluencia; y c) el alargamiento a rotura de las películas de poliuretano exentas de disolvente en función de su contenido en sepiolita en la mezcla de cargas (% en peso con respecto al poliuretano).



B

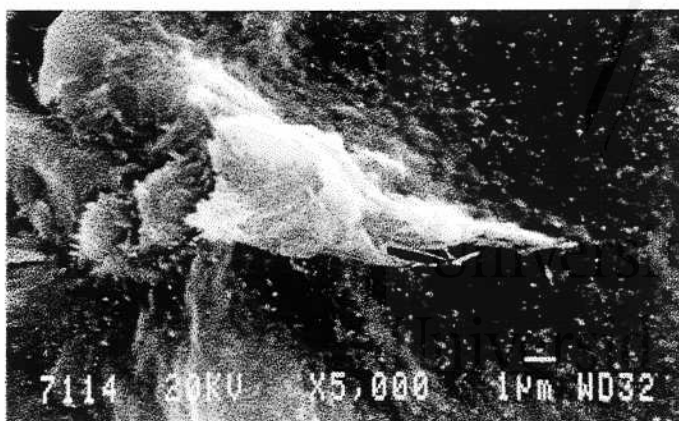


BF10

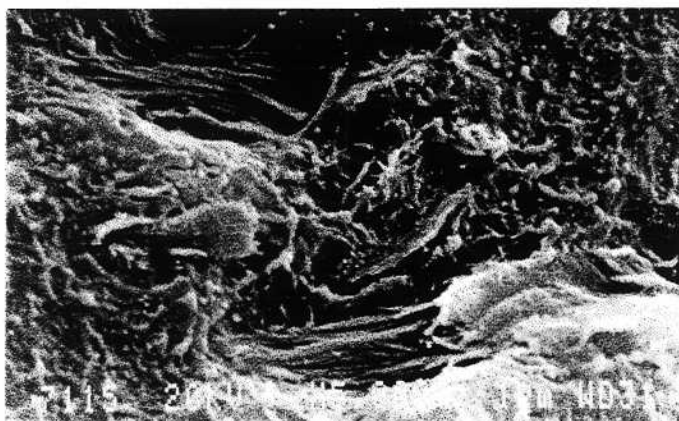


BG10

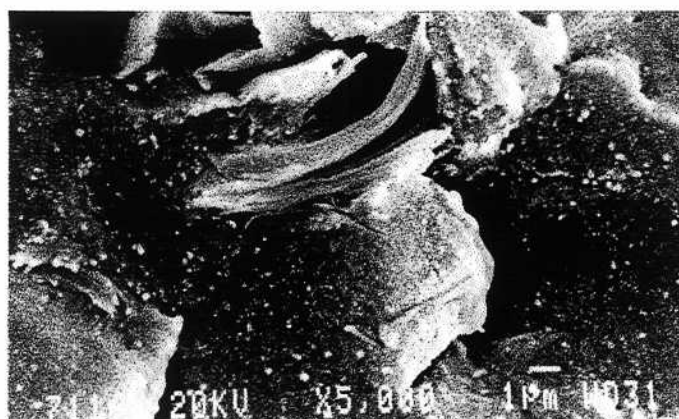
Figura III.7. Fotos de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las películas de poliuretano exentas de disolvente (x 5000).



BF2



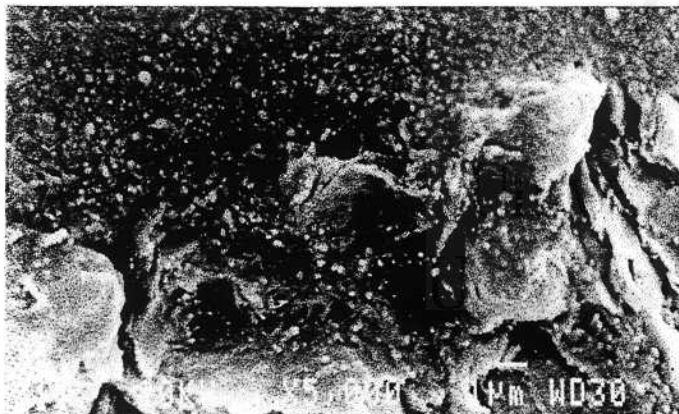
BF4



BF6

Figura III.7.Continuación1.

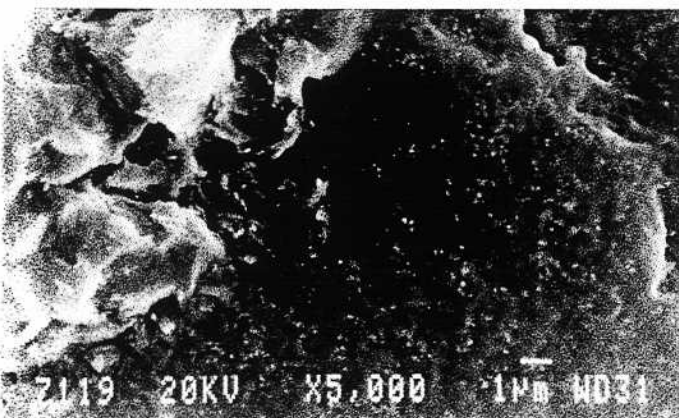
Fotos de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las películas de poliuretano exentas de disolvente (x 5000).



BG2



BG4



BG6

Figura III.7.Continuación2.

Fotos de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las películas de poliuretano exentas de disolvente (x 5000).

Las partículas de sílice pirogénica se encuentran bien embebidas en la matriz polimérica mostrando una adecuada compatibilidad con el poliuretano. En la sección de la película de poliuretano BF10 (10% sepiolita desfibrada) aparece la sepiolita desfibrada en forma de pequeños aglomerados fibrosos bien distribuidos por toda la sección de la película y parcialmente embebida en la matriz polimérica, mostrando una compatibilidad aceptable entre la que presenta la sepiolita aglomerada (poco compatible) y la que presenta la sílice pirogénica (compatible). Las fotos de microscopía electrónica de barrido de las películas que contienen mezclas de cargas muestran los dos tipos de cargas separadas. El tamaño de las partículas no varía en función de la composición de la mezcla, siendo independiente de la proporción de sepiolita y sílice pirogénica en la mezcla de cargas.

III.3.3. Propiedades adhesivas.

La Figura III.8 muestra los valores de las fuerzas de pelado en T de uniones PVC/adhesivo de poliuretano y caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano tras diferentes tiempos después de realizar la unión adhesiva. Las fuerzas de pelado en T inmediatas de las uniones realizadas con adhesivos de poliuretano que contienen cargas son mayores que las fuerzas obtenidas con el control. Los mejores resultados se han obtenido con los adhesivos que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita, independientemente de la proporción de cargas o de la naturaleza de la sepiolita. Este aumento en las fuerzas de pelado en T inmediatas es similar en las uniones PVC/adhesivo de poliuretano que en las de caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano, aunque en las uniones con PVC se obtuvo un fallo de cohesión en el adhesivo mientras que en las uniones con caucho R1 lijado, el fallo fue de adhesión. El aumento de las fuerzas de pelado en T inmediatas es debido a las mejores propiedades reológicas y mecánicas de las películas de poliuretano exentas de disolvente, producidas por la adición de mezclas de sílice pirogénica + sepiolita. La adición de sepiolita como carga única en adhesivos de poliuretano (principalmente sepiolita aglomerada) produce menores aumentos en las fuerzas de pelado en T inmediatas, debido también a que las propiedades reológicas y mecánicas de estas películas de poliuretano exentas de disolvente son menores.

Las fuerzas de pelado en T obtenidas 72 horas después de la formación de la unión adhesiva presentan un fallo de adhesión tanto en las uniones realizada con PVC, como en las realizadas con caucho R1 lijado. Estos valores de fuerzas de pelado son mayores que los obtenidos a los 30 segundos después de realizar la unión, debido a que la película de poliuretano ha cristalizado.

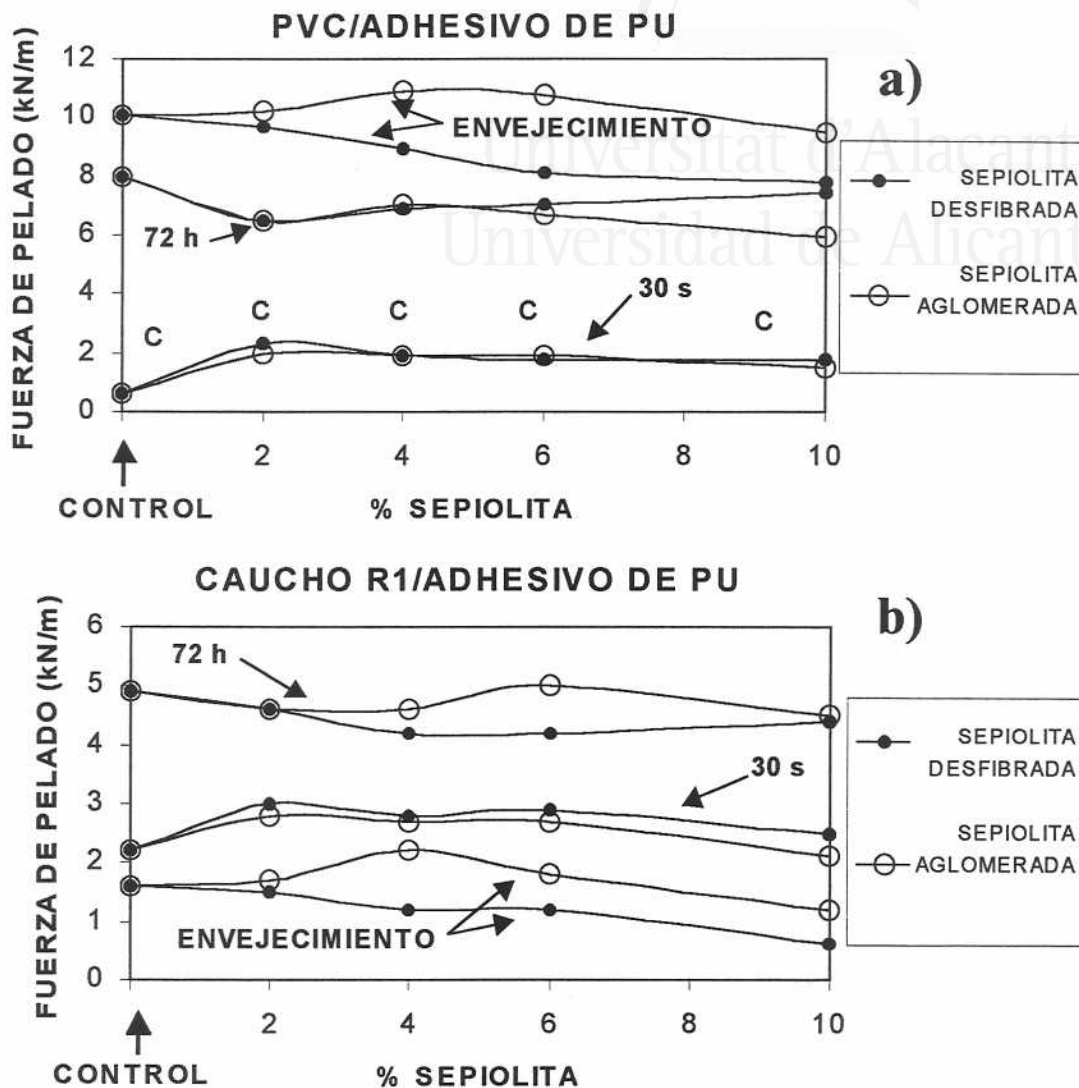


Figura III.8. Fuerzas de pelado en T de uniones a) PVC/adhesivo de poliuretano y b) caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano obtenidas tras diferentes tiempos desde la formación de la unión adhesiva.

Las uniones de PVC/adhesivo de poliuretano que contienen cargas presentan fuerzas de pelado en T (72 h) ligeramente más bajas que el control (B). En las uniones de caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano, las fuerzas de pelado en T obtenidas son muy similares para todos los adhesivos debido a que las interacciones mecánicas entre las películas de poliuretano y las rugosidades del caucho lijado contribuyen más a la adhesión que las propiedades de los adhesivos.

Las fuerzas de pelado en T de uniones PVC/adhesivo de poliuretano obtenidas después de someter las uniones a envejecimiento térmico son mayores que las obtenidas 72 horas después de realizarse la unión. Las uniones realizadas con adhesivos de poliuretano que contienen cargas son superiores al control cuando la mezcla de cargas contiene sepiolita aglomerada. Sin embargo, en uniones de caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano, los valores de las fuerzas de pelado de uniones sometidas a envejecimiento térmico son muy bajos, aunque, de nuevo, los valores más altos se obtienen cuando las uniones se han realizado con mezclas de sílice pirogénica + sepiolita aglomerada. Las menores fuerzas de pelado que se obtienen en las uniones caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano después del envejecimiento acelerado se deben a la introducción del agua en las heterogeneidades (rugosidades) superficiales del caucho R1.

III.4. Conclusiones.

El análisis de los resultados experimentales obtenidos en este capítulo permite obtener las siguientes conclusiones:

1. La adición de mezclas de sílice pirogénica + sepiolita a disoluciones adhesivas de poliuretano producen menores viscosidades iniciales que el control, aunque transcurridos 2 meses desde su preparación, la viscosidad aumenta, obteniéndose en algunos casos viscosidades mayores. El aumento de viscosidad es mayor en los adhesivos que contienen mayor proporción de sílice pirogénica y cuando la sepiolita que se adiciona es la sepiolita desfibrada. El menor valor de viscosidad de los adhesivos que contienen carga se debe a su menor contenido en poliuretano. Por tanto, el incremento de la viscosidad producido al aumentar el tiempo desde la preparación del adhesivo se debe a interacciones entre la carga, el poliuretano y/o el disolvente.
2. La adición de mezclas de sílice pirogénica + sepiolita a películas de poliuretano exentas de disolvente afecta a las propiedades mecánicas del poliuretano (mayor punto de fluencia y menor tensión a rotura) debido a las interacciones que se crean entre la carga y el poliuretano, independientemente de la morfología y tamaño de partícula de la sepiolita.
3. La adición de sepiolita desfibrada imparte mejores propiedades reológicas a las disoluciones adhesivas y a las películas de poliuretano exentas de disolvente, mayor cohesión de las películas y fuerzas de pelado en T

inmediatas superiores a las del adhesivo BG10 (solamente contiene sepiolita aglomerada), y al blanco.

4. Cuando las dos sepiolitas (por separado) se mezclan con sílice pirogénica, las propiedades de los adhesivos de poliuretano que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita aglomerada son muy similares a las propiedades de los adhesivos que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita desfibrada, sobre todo cuando la proporción de cargas es 8% sílice pirogénica + 2% sepiolita. En los adhesivos que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita se obtuvieron altas viscosidades, fuerzas de pelado en T inmediatas sobre uniones de PVC/adhesivo de poliuretano y de caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano mejoradas con respecto al control y una mayor resistencia de las películas de poliuretano a fluir a altas temperaturas, con respecto a los adhesivos que contenían únicamente sepiolita o al control (sin carga).

II.5. Bibliografía.

1. A. Torró Palau. *Tesis Doctoral*, Universidad de Alicante (1997).
2. J. C. Fernández García, A. Torró Palau, A. C. Orgilés Barceló, M. M. Pastor Blas y J. M. Martín Martínez. *J. Adhesion* **61**, 195 (1997).
3. J. C. Fernández García, A. Torró Palau, A. C. Orgilés Barceló y J. M. Martín Martínez. Patente nº P-501025, España (1995).
4. Degussa AG. "*Aerosil. Basic characteristics*", Technical Bulletin no. 11. Hanau (1982).
5. Bentonitas Especiales S. A.. Información técnica. Lorca, Murcia (1998).
6. Tolsa, S. A.. Información técnica. IT-01-01-80-02-E. Madrid (1996).
7. Bayer AG. Información técnica. Leverkusen (1996).
8. DEGUSSA AG. *Technical Bulletin Pigments* N°23 (1990).
9. DEGUSSA AG. *Technical Bulletin Pigments* N°6 (1990).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV. Influencia de la naturaleza del poliuretano en las propiedades de adhesivos que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.1. Introducción.

Los poliuretanos termoplásticos (TPUs) son polímeros muy versátiles que pueden ser utilizados en diferentes aplicaciones. Las propiedades más relevantes de estos TPUs provienen de la existencia de grupos uretano. La estructura y composición de los poliuretanos condiciona notablemente sus propiedades.

Los reactivos que se utilizan en la síntesis de los poliuretanos son muy variados, lo cual permite una gran versatilidad en su preparación [1,2]. Los componentes más habituales que intervienen en la síntesis y formulación de los TPUs son los siguientes:

1. Macroglicoles. Los más utilizados para la síntesis de TPUs son los del tipo poliéster y poliéter:

a) Poliésteres. Los poliésteres son moléculas que se obtienen por policondensación de ésteres. Cuando un ácido dicarboxílico reacciona con un glicol, se suele obtener un poliéster lineal. Existe una gran variedad de poliésteres, siendo los más adecuados para preparar un TPU los que cumplan los siguientes requisitos:

- El peso molecular del poliéster debe ser superior a 2000 daltons.

- El contenido de grupos hidroxilo debe ser alrededor del 1.70%.

- El contenido en agua debe ser inferior al 0.3%.

Los poliésteres más utilizados para la síntesis de TPUs son los poliadipatos, sebacatos y benzoatos de polialquilo, así como las policaprolactonas. Para la síntesis de TPUs se pueden utilizar policaprolactonas lineales de peso molecular entre 550 y 45.000 daltons [3].

b) Poliéteres. Son polímeros que contienen la función éter. Los éteres se consideran como óxidos de radicales alquílicos, y se obtienen por condensación de dos alcoholes con eliminación de agua. En general, los poliéteres no son adecuados para preparar TPUs con propiedades idóneas para unir elastómeros y polímeros, aunque presentan una mayor resistencia a la hidrólisis que los obtenidos a partir de un poliéster. Por otro lado, los

poliéteres son menos reactivos que los poliésteres, por lo que su uso exige el empleo de catalizadores.

2. Isocianatos. Las condiciones que ha de reunir un isocianato para ser usado en la preparación de TPUs son las siguientes:

- Debe ser bifuncional.

- La viscosidad debe ser pequeña para facilitar el mezclado durante el proceso de preparación.

- Debe reaccionar rápidamente con el macroglicol para conseguir una adecuada cohesión y resistencia al calor.

Los diisocianatos más utilizados en la síntesis de TPUs son el TDI (toluendiisocianato), MDI (4,4'-bisfenilmetildiisocianato) y HDI (hexametildiisocianato).

3. Alargadores o extendedores de cadena. Son compuestos que facilitan el alargamiento de las unidades del prepolímero durante la síntesis de TPUs. Los alargadores de cadena pueden ser glicoles, agua o diaminas. Dos de los más conocidos y utilizados son el 1,4-butanodiol y el 1,6-hexanodiol.

Los TPUs pueden obtenerse empleando diferente métodos, aunque el más ampliamente utilizado es la reacción de poliésteres o poliéteres conteniendo hidroxilos terminales con isocianatos di- o polifuncionales.

Como se indicó en la introducción de este capítulo, existen dos métodos generales para preparar TPUs:

- Método "one shot": Se hace reaccionar el isocianato con todos los demás componentes de la mezcla, los cuales pueden adicionarse conjuntamente o por separado.
- Método del prepolímero: El diisocianato reacciona previamente con el macroglicol formándose un prepolímero que posteriormente se hace reaccionar con el extendedor de cadena.

Las cargas se incorporan normalmente en los adhesivos de TPUs para mejorar sus propiedades físicas, controlar su reología y disminuir el coste. Las cargas que se consideran en este estudio son la sílice pirogénica y la sepiolita.

En el Capítulo II de este trabajo se mostró que la adición de mezclas sílice pirogénica + sepiolita aumenta la viscosidad de los adhesivos de TPU, incrementa los módulos elástico y viscoso y mejora las fuerzas de pelado en T inmediatas de uniones formadas con PVC y caucho R1 lijado. En ese estudio se concluyó que la mezcla 8% sílice pirogénica + 2% sepiolita proporciona propiedades parecidas a las de los adhesivos de TPU que contienen 10% de sílice pirogénica, pero el coste es menor.

Puesto que las propiedades de los TPUs dependen de su composición, en este capítulo se va a analizar la incidencia de la composición de distintos TPUs en las propiedades impartidas por la adición de cargas, principalmente una mezcla de sílice pirogénica + sepiolita. Por tanto, el objetivo de este capítulo será analizar las propiedades de adhesivos de poliuretano de distinta naturaleza química, que contienen una mezcla de 6% sílice pirogénica + 4% sepiolita.

IV.2. Materiales y técnicas experimentales.

IV.2.1. Materiales.

Las cargas empleadas en este capítulo han sido una sílice pirogénica suministrada por Degussa Hüls (Hanau, Alemania) y una sepiolita suministrada por Bentonitas Especiales, S.A. (Lorca, Murcia, España). Algunas de las características de estas cargas se incluyeron en la Tabla II.1, mientras que la diferente morfología de las dos cargas se puede distinguir en la Figura II.1.

Para la preparación de los adhesivos de poliuretano se emplearon 3 granzas comerciales de TPU. Dos de las granzas de TPU proceden de polioles lineales: TPU B [4] (suministrado por Bayer Leverkusen, Alemania), y el TPU I [5] (suministrado por Morton, Osnabrück, Alemania). El otro TPU procede de una caprolactona: TPU K [6] (suministrados por Merquinsa, S.A., Barcelona, España).

Algunas de las propiedades de las tres granzas de TPU empleadas en la preparación de los adhesivos se incluyen en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1. Algunas propiedades de las granzas de TPU comerciales usadas en este estudio [3-5].

Nomenclatura	Velocidad de cristalización	Viscosidad a 25°C ^a	Termoplaticidad ^b	Naturaleza química
B	Alta	1200	Baja	Poliol lineal
I	Muy alta	1200	Media	Poliol lineal
K	Muy alta	1500	Media	Poliol cíclico

^a Valores expresados en mPa.s (± 200 mPa.s). 15% en peso de TPU en MEK.

^b Medida relativa de la tendencia del poliuretano a fluir por efecto de la temperatura.

La nomenclatura de los adhesivos utilizada en este capítulo se incluye en la Tabla IV.2. Fueron preparados 6 adhesivos de poliuretano diferentes: 3 controles sin carga (B, I y K) y 3 adhesivos de poliuretano que contienen una mezcla 6% sílice pirogénica + 4% sepiolita (B4A6, I4A6 y K4A6). Las propiedades reológicas se analizaron 1 día, y 2 meses después de la preparación de los adhesivos, por lo que se adicionó un (2) a la nomenclatura, indicativo de 2 meses después de la preparación de las disoluciones adhesivas.

Tabla IV.2. Nomenclatura de los adhesivos de TPU usados en este capítulo.

Adhesivo	TPU (g)	Carga (g)*	MEK (g)	Tensioactivo (g)
B	189	—	811	—
B4A6	170	6.8 g sep + 10.2 g sil	811	2.0
I	189	—	811	2.0
I4A6	170	6.8 g sep + 10.2 g sil	811	2.0
K	189	—	811	2.0
K4A6	170	6.8 g sep + 10.2 g sil	811	2.0

*Sep = sepiolita, sil = sílice pirogénica.

El disolvente empleado para preparar los adhesivos fue 2-butanona (MEK). El contenido en sólidos teórico de los adhesivos de poliuretano fue de un 18.9% en peso, es decir, el adhesivo de poliuretano sin carga contenía 18.9% en peso de poliuretano y los adhesivos de poliuretano con carga contenían 17.0% en peso de poliuretano + 1.7% en peso de carga (10.0% con respecto al contenido de

poliuretano) + 0.2% en peso de una sal de amonio cuaternario suministrada por Akzo Chemical, S.A. (Barcelona, España). La Tabla IV.3 incluye los valores del contenido en sólidos esperado y experimental de los diferentes adhesivos de poliuretano, mostrando valores muy similares, excepto en el caso del adhesivo I4A6 donde se observó sedimentación parcial de las cargas un mes después de su preparación.

Tabla IV.3. Contenidos en sólidos esperado y experimental de las diferentes disoluciones adhesivas de TPU.

Adhesivo	Esperado (% en peso)	Experimental (% en peso)
B	18.9	19.1
B4A6	18.9	19.0
I	18.9	19.0
I4A6	18.9	18.9*
K	18.9	18.9
K4A6	18.9	18.9

*Sedimentación parcial de la carga.

Los adhesivos se prepararon en dos etapas consecutivas:

i) Las cargas y la sal de amonio cuaternario se mezclaron en una pequeña cantidad de disolvente a 2500 r.p.m. durante 10 minutos en un mezclador de laboratorio, Dispermix DL-A suministrado por Oliver-Battle (Barcelona, España).

ii) Se adicionó el poliuretano a la mezcla disolvente-carga, al mismo tiempo que se adicionaba el resto de disolvente para ajustar el contenido en sólidos deseado. La mezcla fue agitada en un mezclador de laboratorio a 2000 r.p.m. durante 120 minutos.

Algunos resultados experimentales fueron obtenidos empleando películas de poliuretano exentas de disolvente. Estas películas de poliuretano fueron preparadas colocando 100 ml de adhesivo (1 día después de su preparación) en un molde de teflón y permitiendo una lenta evaporación del disolvente durante 4 días para evitar la formación de burbujas de aire en las películas, que interferirían en las medidas de las propiedades mecánicas y reológicas.

IV.2.2. Técnicas experimentales.

Las granzas de TPU, las disoluciones adhesivas y las películas de TPU exentas de disolvente se han caracterizado mediante las siguientes técnicas experimentales:

- Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN-¹H). Se utilizó un aparato Bruker, serie AC250 de 250 MHz. Se prepararon disoluciones de 50 mg de muestra en 4 ml de cloroformo deuterado, filtrándolas posteriormente a través de un algodón en una pipeta Pasteur. Esta técnica permite obtener la relación de segmentos duros a blandos en los poliuretanos.
- Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). Esta técnica se ha utilizado para determinar los pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares de los TPUs.

Se trata de una cromatografía sólido-líquido que permite separar los polímeros polidispersos en fracciones de acuerdo con su tamaño, mediante una columna rellena de un gel de poliestireno con enlaces cruzados u otro de características semejantes. El gel de poliestireno, que sirve de fase estacionaria, se puede obtener comercialmente en una gran variedad de tamaños de poro (1 a 10⁶ nm). Puesto que las cadenas pequeñas penetran más en las partículas del gel, interaccionan más con la columna y se retienen durante más tiempo, por lo que las fracciones de más alto peso molecular se separan antes. De esta manera la GPC separa las fracciones de diferente peso molecular de acuerdo con su tamaño [7].

Cuantitativamente, la distribución de pesos moleculares se expresa habitualmente usando los siguientes parámetros matemáticos: peso molecular promedio en número (\overline{Mn}), peso molecular promedio en peso (\overline{Mw}) y peso molecular promedio z (\overline{Mz}). Por otra parte, el cociente $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ (polidispersidad) es una medida indirecta de la distribución de pesos moleculares de un polímero.

En la Figura IV.1, se muestra una distribución de pesos moleculares típica de un polímero, en la que se señalan los distintos parámetros matemáticos que permiten determinar el peso molecular de los polímeros.

- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). La calorimetría diferencial de barrido permite el análisis del comportamiento térmico de un polímero

cuando es sometido a un programa de temperaturas [8]. Los ensayos se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido Mettler DSC 30. En las determinaciones se utilizó un crisol vacío de referencia. La celda de medida tiene una conexión de gas de purga, de forma que es posible trabajar en atmósfera inerte o en corriente de aire. El control del programa de temperatura se ha realizado mediante un procesador Mettler TC 10 A.

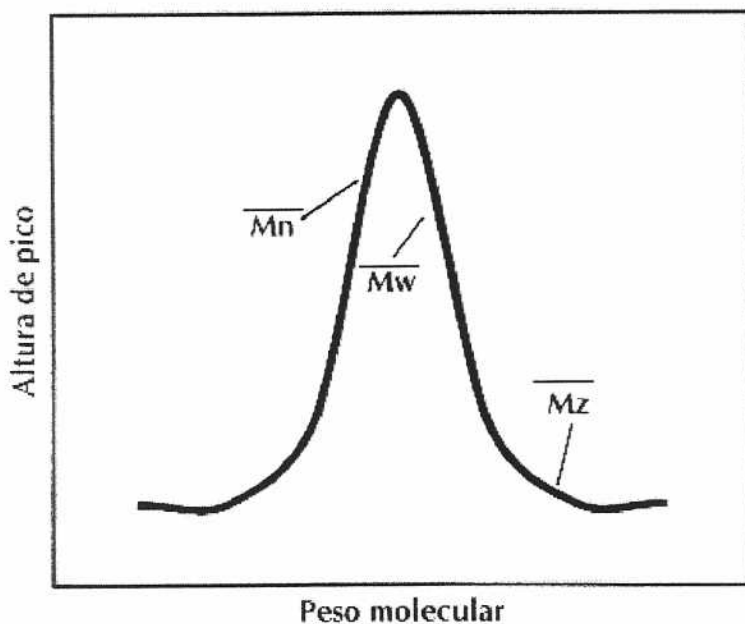


Figura IV.2. Distribución de pesos moleculares típica de un polímero.

A partir de los termogramas de DSC se determinaron las temperaturas de transición vítrea, las temperaturas de fusión y las entalpías de fusión de los TPUs. Se programó un barrido de temperaturas entre -100°C y 150°C empleando una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Los valores de T_g se calcularon gráficamente a partir de las curvas de DSC, utilizando el procedimiento que se indica en la Figura IV.3.

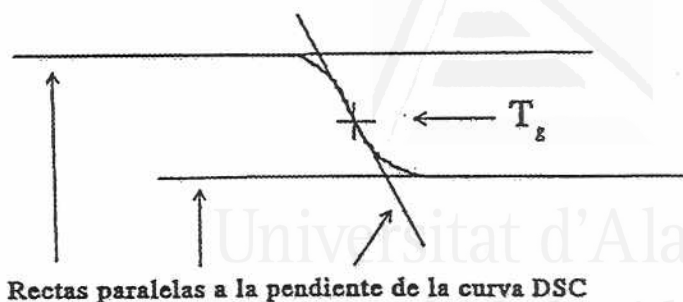


Figura IV.2. Determinación de la temperatura de transición vítrea mediante DSC.

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Descrita en el apartado II.2.2.
- Viscosimetría Brookfield. Descrita en el apartado II.2.2.
- Contenido en sólidos. Descrito en el apartado II.2.2.
- Reología de las disoluciones adhesivas de poliuretano. Descrita en el apartado II.2.2.
- Reología de las películas de poliuretano exentas de disolvente. Descrita en el apartado II.2.2.
- Ensayo de esfuerzo-deformación de las películas de poliuretano exentas de disolvente. Descrito en el apartado II.2.2.
- Ensayos de fuerzas de pelado en T. Descritos en el apartado II.2.2.

IV.3. Resultados y discusión.

IV.3.1. Caracterización de las granzas de TPU.

Se obtuvieron los espectros de resonancia magnética nuclear de protón de las tres granzas de poliuretano (Figura IV.3). La Tabla IV.4 incluye la asignación de las señales más importantes obtenidas en los espectros de RMN-¹H.

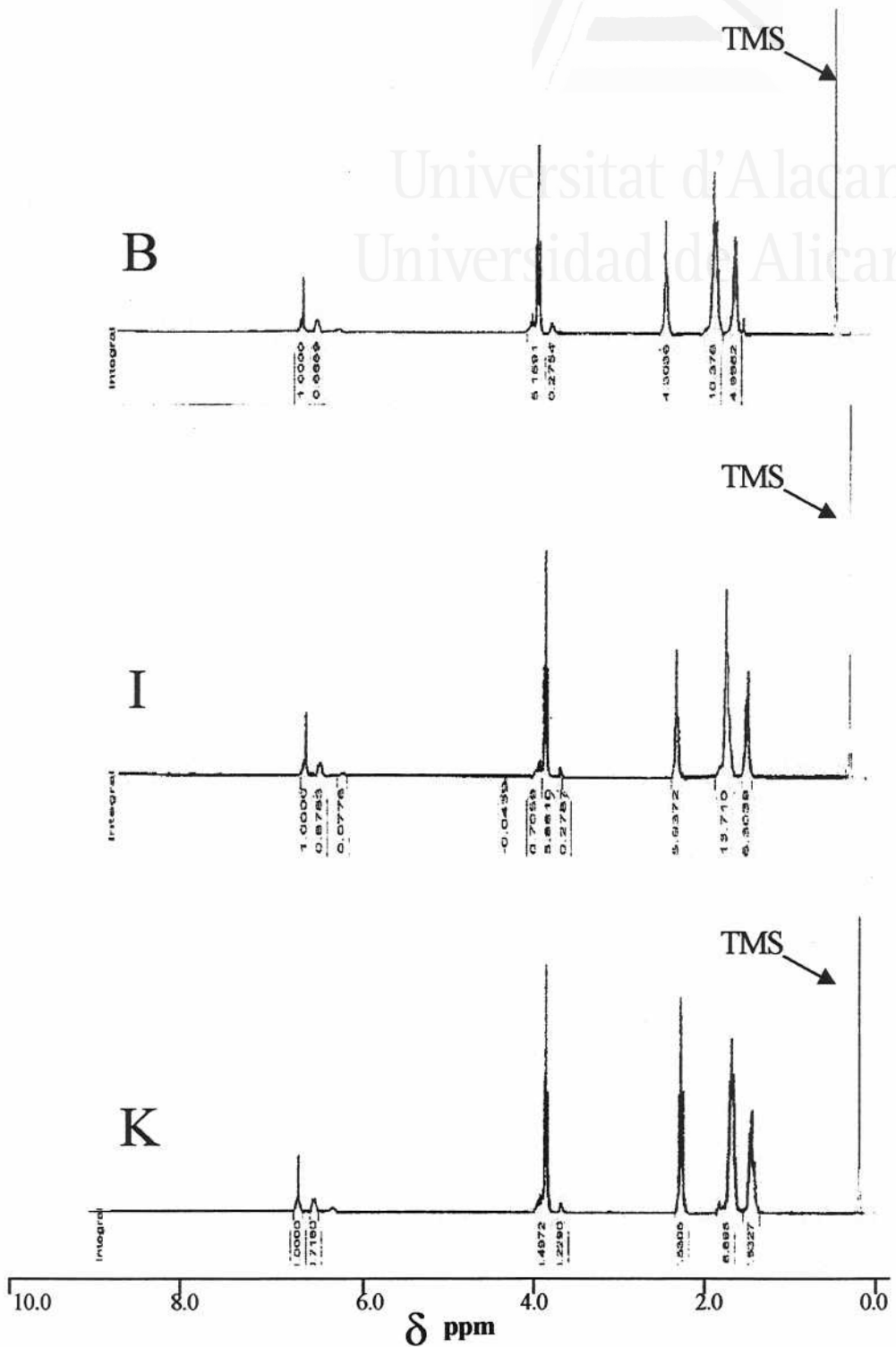


Figura IV.3. Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de las granzas de TPU empleadas en la preparación de las disoluciones adhesivas.

En los TPUs I y B se reconocen las señales correspondientes al MDI y al poliadipto de 1,6-hexanodiol, mientras que en el espectro del TPU K aparecen las señales correspondientes al MDI y a un poliadipto de 6 átomos de carbono, el cual se ha asignado a una ϵ -caprolactona de acuerdo con las indicaciones del fabricante.

Para el cálculo de la proporción de segmentos duros en la estructura de un TPU se siguió el procedimiento descrito en trabajos previos [9,10], donde el parámetro determinante del cálculo es la relación entre la integral de la señal del espectro que aparece a 2.25 ppm (únicamente corresponde a los segmentos blandos $-\text{CH}_2\text{COO}-$) y la integral de la señal del espectro que aparece a 3.85 ppm (únicamente corresponde a los segmentos duros fenilo- CH_2 -fenilo). En este cálculo se tiene también en cuenta la composición del TPU: MDI, 1,6-hexanodiol o ϵ -caprolactona con un peso molecular M_n del polioli de 3.000 Daltons y como extendedor de cadena el 1,4-butanodiol. En todos los casos se asumió una estructura completamente lineal sin ramificaciones ni reticulaciones.

La Tabla IV.5 incluye la proporción de segmentos duros de las tres granzas de TPU. El TPU B posee una mayor proporción de segmentos duros, mientras que el TPU K presentan la menor proporción.

Tabla IV.4. Señales de RMN- ^1H de las tres granzas de TPU empleadas en la preparación de las disoluciones adhesivas.

TPU	Señales (ppm)	Intensidad	Grupo	Segmento
B	1.3	1640	$-(\text{CH}_2)_R-$	Duros y blandos
	1.6	2823	$-(\text{CH}_2)_R-$	Duros y blandos
	2.3	1948	$-\text{CH}_2\text{COO}-$	Blandos
	3.8	151	Ph- CH_2 -Ph	Duros
	7.0 y 7.25	953	Ph(4H)	Duros
I	1.3	1647	$-(\text{CH}_2)_R-$	Duros y blandos
	1.6	2928	$-(\text{CH}_2)_R-$	Duros y blandos
	2.3	1991	$-\text{CH}_2\text{COO}-$	Blandos
	3.8	131	Ph- CH_2 -Ph	Duros
	7.0 y 7.2	985	Ph(4H)	Duros
K	1.3	1024	$-(\text{CH}_2)_R-$	Duros y blandos
	1.6	1715	$-(\text{CH}_2)_R-$	Duros y blandos
	2.3	2155	$-\text{CH}_2\text{COO}-$	Blandos
	3.8	85	Ph- CH_2 -Ph	Duros
	7.0 y 7.25	559	Ph(4H)	Duros

Tabla IV.5. Proporción de segmentos duros en la estructura de los TPU usados en este capítulo, obtenidos a partir de datos de RMN-¹H.

TPU	Proporción de segmentos duros (%)
B	16.5
I	13.9
K	8.0

La Tabla IV.6 muestra los pesos moleculares obtenidos con las tres granzas de TPU usando la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC). El poliuretano de mayor peso molecular promedio en peso, en número, promedio en *z* y polidispersidad es el B. Los poliuretanos I y K tienen pesos moleculares y polidispersidades similares. Los valores de *M_z* de las granzas de TPU son razonables, indicando una adecuada polimerización, y tanto los valores de *M_n* y *M_w* como los del índice de polidispersidad son los habituales en TPUs.

Tabla IV.6. Pesos moleculares promedio e índice de polidispersidad obtenidos con cromatografía de permeación en gel (GPC) para las tres granzas de TPU.

TPU	<i>M_n</i>	<i>M_w</i>	<i>M_z</i>	Índice de Polidispersidad
B	86000	157000	294000	1.81
I	79000	138000	240000	1.75
K	79000	135000	225000	1.70

La Figura IV.4 muestra los termogramas (DSC) de las tres granzas de TPU. Los termogramas muestran la transición vítrea a baja temperatura y un pico endotérmico de fusión en los 3 TPUs, que aparece alrededor de 50°C. El TPU B muestra una fusión en dos etapas, indicando la existencia de dos dominios diferentes en su estructura.

La Tabla IV.7 muestra la temperatura de transición vítrea (*T_g*), la temperatura de fusión (*T_m*) y la variación de entalpía de fusión (ΔH_m) de los TPUs calculadas de las curvas de DSC. La temperatura de transición vítrea del TPU B es la mayor indicando un mayor contenido de segmentos duros y una mayor compatibilidad entre los segmentos duros y los blandos. En consecuencia, el TPU B es el que consume menos calor durante el proceso de fusión, ya que en este tipo de TPUs donde la proporción de segmentos duros es baja en comparación con la proporción de blandos, los segmentos blandos son los principales responsables de la cristalinidad del TPU. Los TPUs I y K poseen una mayor incompatibilidad entre segmentos duros y blandos, y por lo tanto las *T_g*s son menores y las ΔH_m mayores que el TPU B.

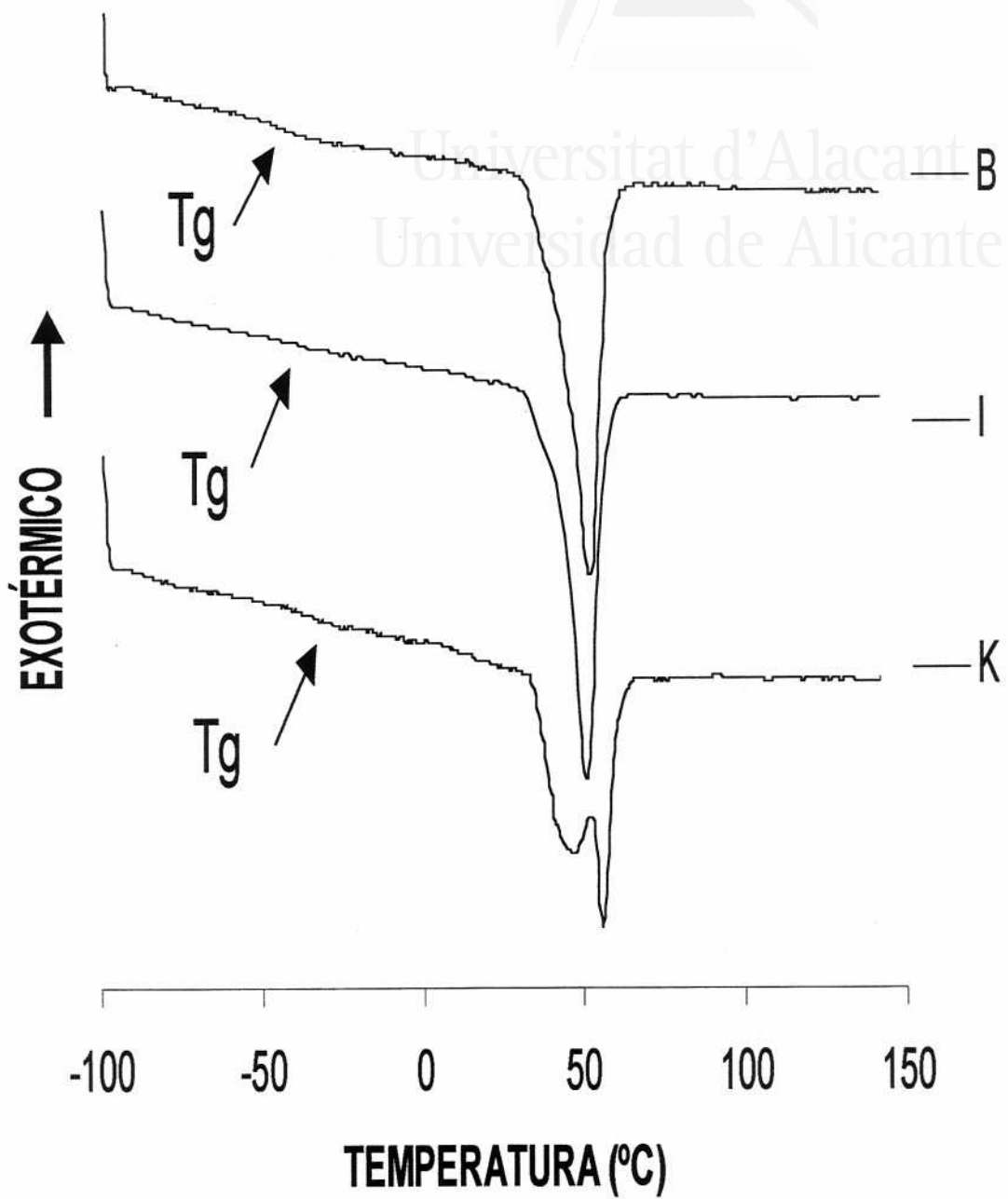


Figura IV.5. Curvas de DSC de las tres granzas de TPU utilizadas en este capítulo.

Tabla IV.7. Temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) y variación de la entalpía de fusión (ΔH_m) de las tres granzas de TPU usadas en este capítulo.

TPU	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
B	- 30	46 — 55	3.8
I	- 37	50	5.6
K	- 42	51	4.6

IV.3.2. Caracterización de las disoluciones adhesivas de poliuretano.

La Figura IV.5 muestra la viscosidad Brookfield de las disoluciones adhesivas de TPU con y sin cargas, 1 día, y 2 meses después de su preparación.

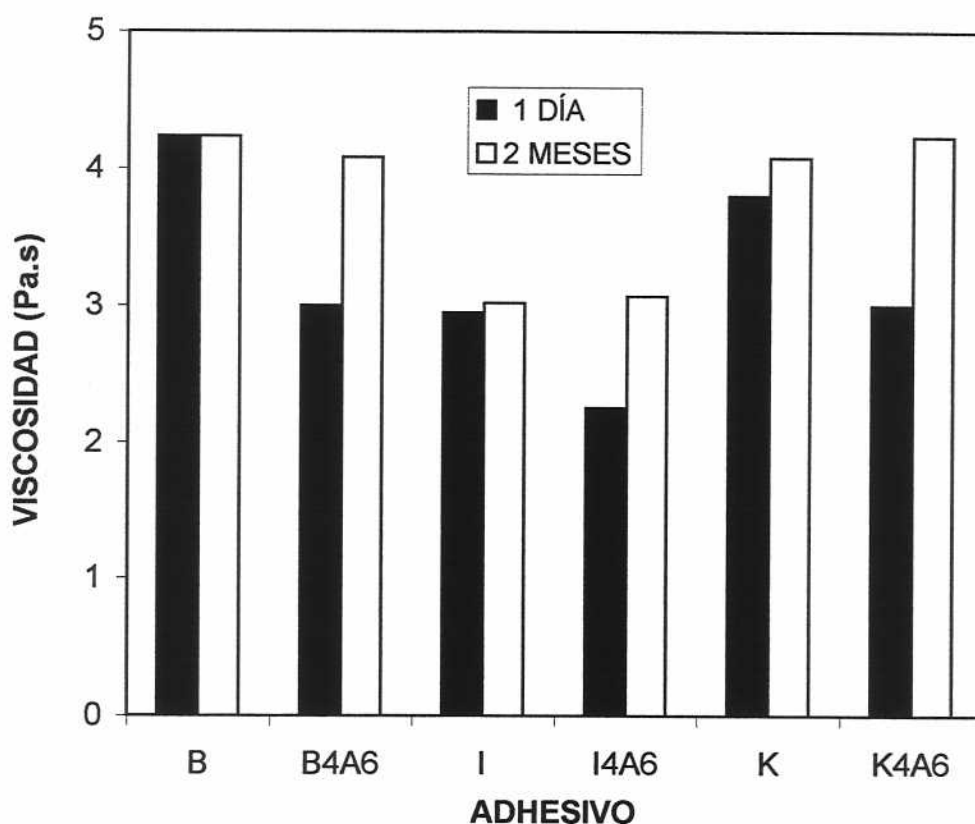


Figura IV.5. Viscosidad Brookfield de las disoluciones adhesivas preparadas con diferentes TPUs, 1 día, y 2 meses después de su preparación.

Las viscosidades Brookfield de las disoluciones adhesivas 1 día después de su preparación son diferentes entre sí. La viscosidad de la disolución adhesiva I presenta valores más bajos que las otras dos disoluciones adhesivas preparadas con diferentes granzas. La menor viscosidad de la disolución adhesiva I no se debe ni al peso molecular de la granza de TPU usada en su preparación ni a la proporción de segmentos duros en su estructura, sino a las interacciones del TPU con el disolvente. La adición de la mezcla de cargas disminuye la viscosidad de todas las disoluciones adhesivas recién preparadas, debido al menor contenido en poliuretano que presentan las mismas con respecto a los controles. Este descenso de viscosidad es similar en todos los casos.

Transcurridos 2 meses desde la preparación de las disoluciones adhesivas, los controles (sin carga) no experimentan cambios en su viscosidad, mientras que las disoluciones adhesivas que contienen cargas experimentan un notable aumento. Las viscosidades de las tres disoluciones adhesivas que contienen cargas se igualan a sus respectivos controles sin carga. Por lo tanto se produce un aumento de la viscosidad de las disoluciones adhesivas que contienen carga con el tiempo que se debe a la creación de nuevas interacciones entre el poliuretano, las cargas y/o el disolvente. Este incremento es muy similar en los tres casos.

La Figura IV.6 muestra la variación de la viscosidad de las disoluciones adhesivas en función de la velocidad de cizalla 1 día, y 2 meses después de la preparación de los adhesivos. Los resultados están en concordancia con los obtenidos en el viscosímetro Brookfield. La disolución adhesiva que mayor viscosidad presenta es el B. Los adhesivos que contienen una mezcla de cargas, aunque inicialmente presentan viscosidades más bajas que sus respectivos blancos (preparados con el mismo tipo de granza), evolucionan con el tiempo hasta viscosidades similares a sus respectivos controles. Esta evolución, como ya se comentó en capítulos anteriores, se debe a la creación de nuevas interacciones entre el polímero, las cargas y/o el disolvente. Por otra parte, La disolución adhesiva I4A6 presenta la menor viscosidad, y los mayores aumentos de viscosidad con el tiempo corresponden a la disolución adhesiva B4A6 que fue preparada con la granza B.

Todos las disoluciones adhesivas presentan un comportamiento Newtoniano, por lo que la viscosidad no muestra dependencia con la velocidad de cizalla, es decir, los valores de viscosidad son prácticamente constantes e independientes de la velocidad de cizalla a la que se mida la viscosidad. Tampoco se observa influencia en la viscosidad durante la aplicación de un barrido ascendente o descendente de velocidades de cizalla.

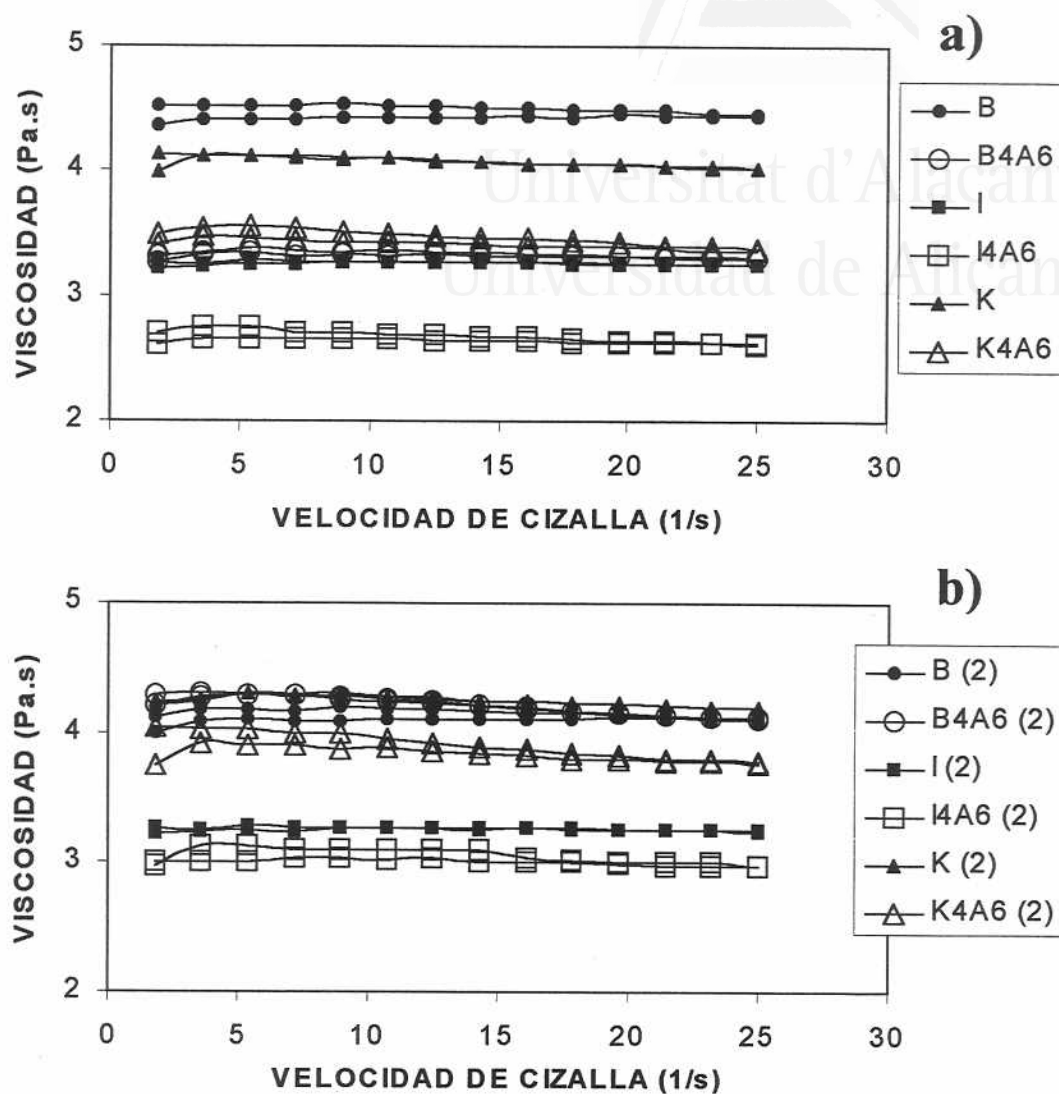


Figura IV.6. Variación de la viscosidad de las disoluciones adhesivas de poliuretano en función de la velocidad de cizalla, a) 1 día, y b) 2 meses después de la preparación de los adhesivos preparados con diferentes TPUs.

IV.3.3. Caracterización de las películas de poliuretano exentas de disolvente.

La Figura IV.7 muestra la variación de los módulos elástico y viscoso de las películas de TPU exentas de disolvente, en función de la temperatura.

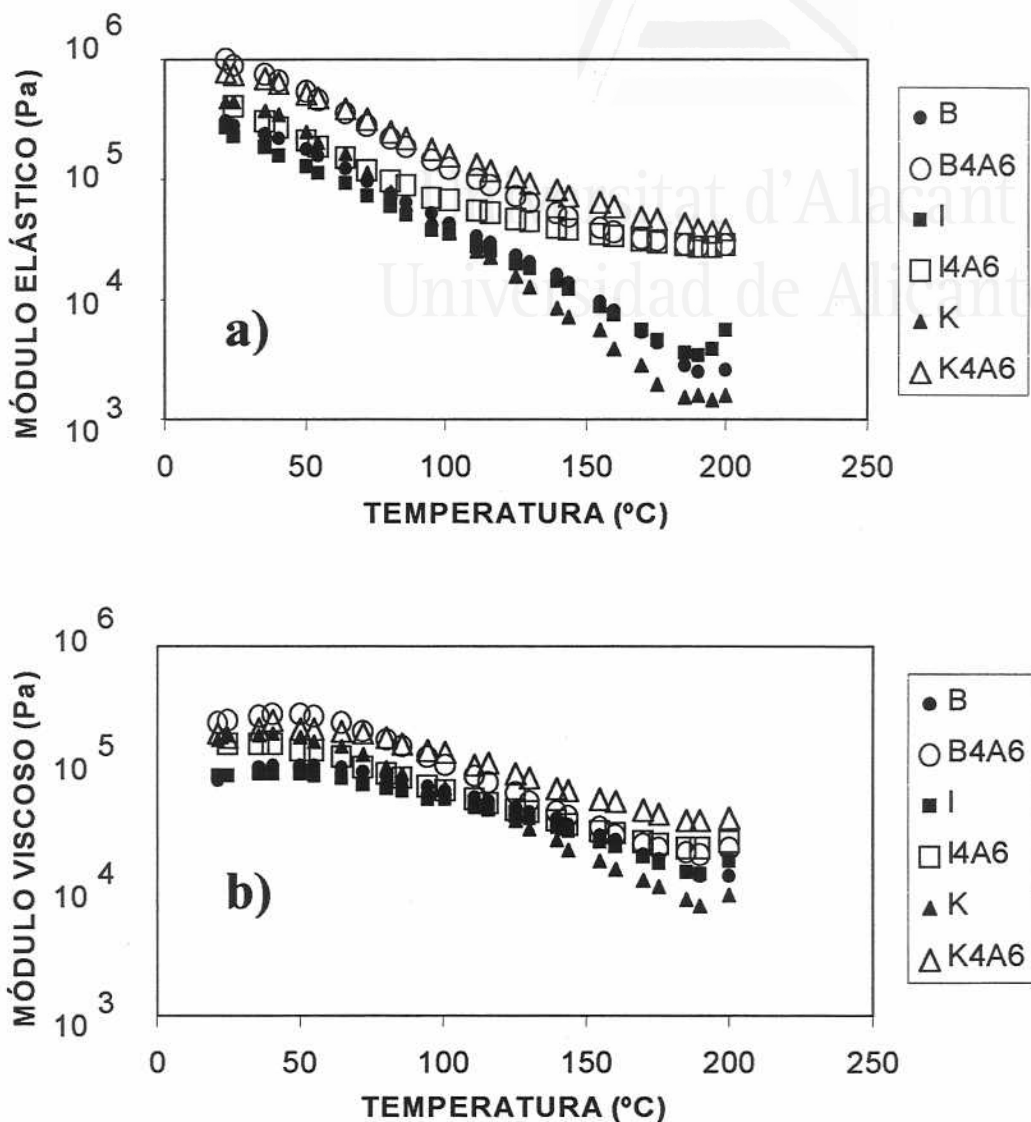


Figura IV.7. Variación de los módulos a) elástico, y b) viscoso de las películas de TPU exentas de disolvente, en función de la temperatura.

Las películas de poliuretano que contienen una mezcla de cargas presentan mayores módulos que sus correspondientes películas sin carga. Las cargas, además de producir un reforzamiento de las películas de poliuretano (aumentando sus módulos), mejoran la resistencia a la cizalla de las películas a altas temperaturas, impidiendo que fluyan y manteniendo la magnitud de los módulos en valores

aceptables como consecuencia de la interacción que se da entre el poliuretano y la carga. Estos resultados muestran que la incorporación de cargas afecta a las propiedades reológicas de las películas de TPU exentas de disolvente.

La Figura IV.8 muestra, a modo de ejemplo representativo, la variación de los módulos elástico y viscoso de las películas K y K4A6. Mientras que la película K presenta un corte entre los módulos a 65°C, la película K4A6 muestra siempre valores superiores del módulo elástico frente al viscoso. La ausencia de corte en K4A6 se debe a interacciones entre las cargas y el poliuretano.

La Tabla IV.8 incluye las temperaturas de corte entre los módulos elástico y viscoso de las películas de poliuretano, así como los valores del módulo en el corte.

Tabla IV.8. Temperatura y valor del módulo en el punto de corte entre los módulos elástico y viscoso de las películas de TPU exentas de disolvente.

Película de TPU	Temperatura de corte (°C)	Módulo en el pto. de corte (Pa)
B	72	112000
B4A6	No cruzan	—
I	67	80000
I4A6	No cruzan	—
K	65	150000
K4A6	No cruzan	—

Los 3 blancos presentan un punto de corte en los módulos elástico y viscoso debido al reblandecimiento que sufren las películas a altas temperaturas, que provoca la caída del módulo elástico por debajo del módulo viscoso, indicando que la película tiene más tendencia a comportarse como un fluido viscoso que como un sólido elástico a altas temperaturas.

Ninguna de las películas que contienen la mezcla de cargas 6% sílice pirogénica + 4% sepiolita presenta corte en todo el rango de temperaturas estudiado y el módulo elástico está siempre por encima del viscoso, es decir, la película tiende a comportarse como un sólido elástico incluso a altas temperaturas, ya que se mantienen las interacciones entre la carga y las cadenas de TPU que impiden el reblandecimiento de la película.

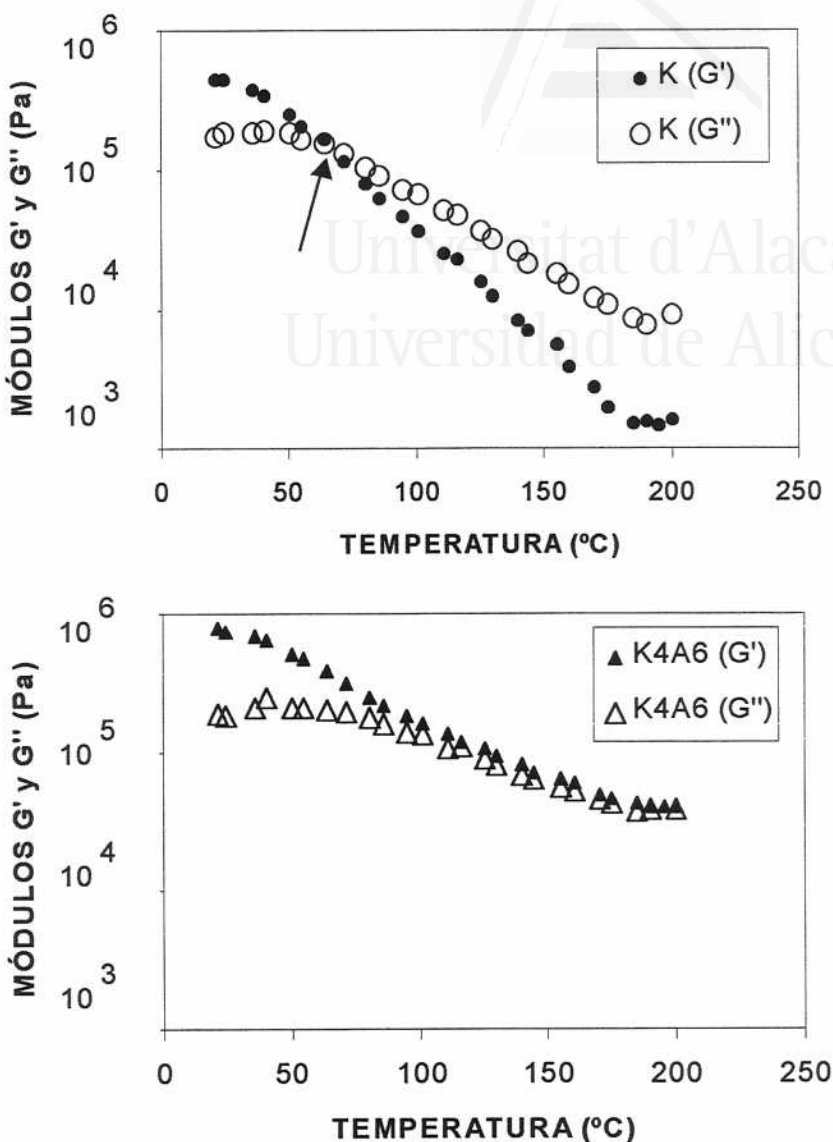


Figura IV.8. Variación de los módulos elástico y viscoso de las películas de TPU K y K4A6, en función de la temperatura.

La Figura IV.9 muestra las curvas esfuerzo-deformación de las películas de TPU. Se observan curvas muy similares para las películas sin carga (controles) y sus correspondientes películas de TPU con carga; solamente la tensión de rotura y el alargamiento a rotura son menores cuando el TPU contiene carga. De los 3 TPUs, es el B el que presenta mayor rigidez, lo que podría ser debido a su mayor enmarañamiento (peso molecular más alto) y/o a la existencia de interacciones más

fuertes entre cadenas poliméricas, ya que es el poliuretano que mayor proporción de segmentos duros presenta.

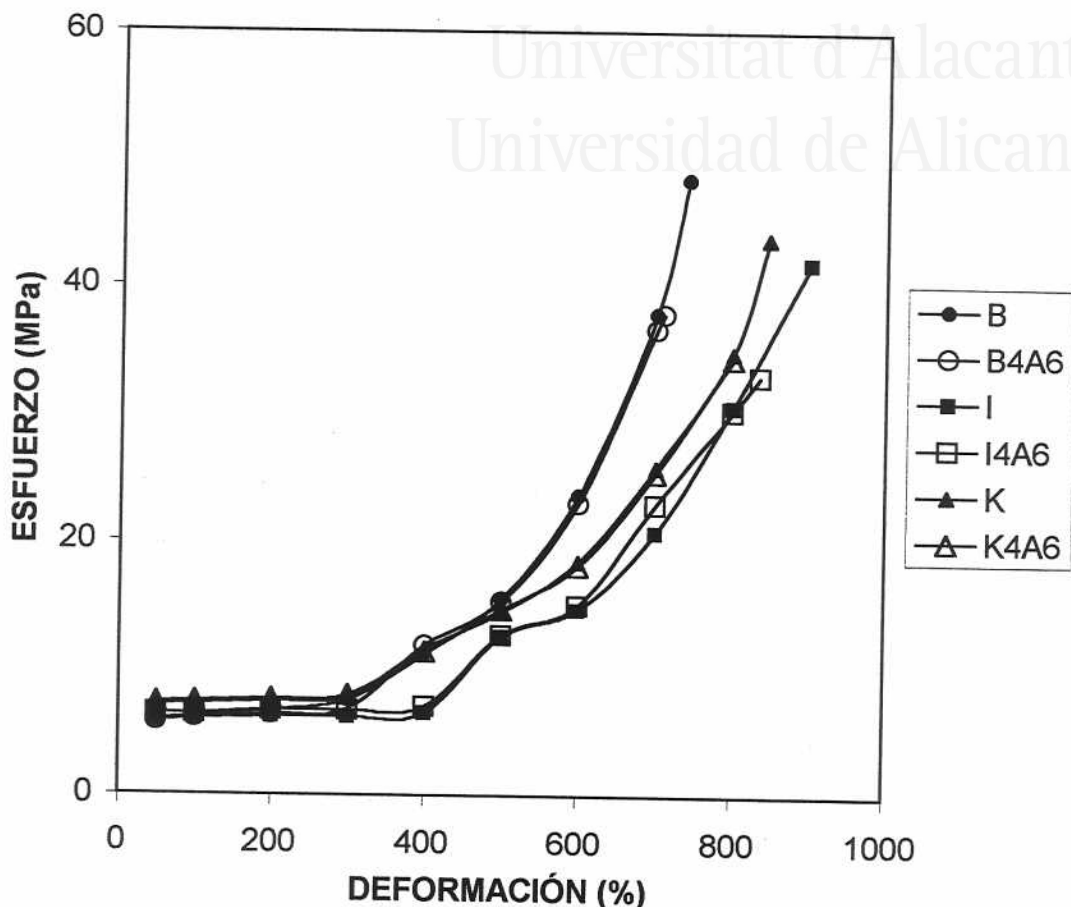


Figura IV.9. Curvas esfuerzo-deformación de las películas de TPU exentas de disolvente.

La Figura IV.10 muestra a) la tensión a rotura, b) el "yield point" o punto de fluencia, y c) el alargamiento a rotura, de las películas de TPU. El reforzamiento que producen las cargas hace que los puntos de fluencia sean mayores, sin embargo las fuerzas de tracción necesarias para romper las probetas son menores debido a la mayor fragilidad que presentan las películas cargadas. El alargamiento a rotura de las películas de TPU con carga disminuye ligeramente con respecto a su respectivo control, mostrando menor flexibilidad antes de producirse la rotura.

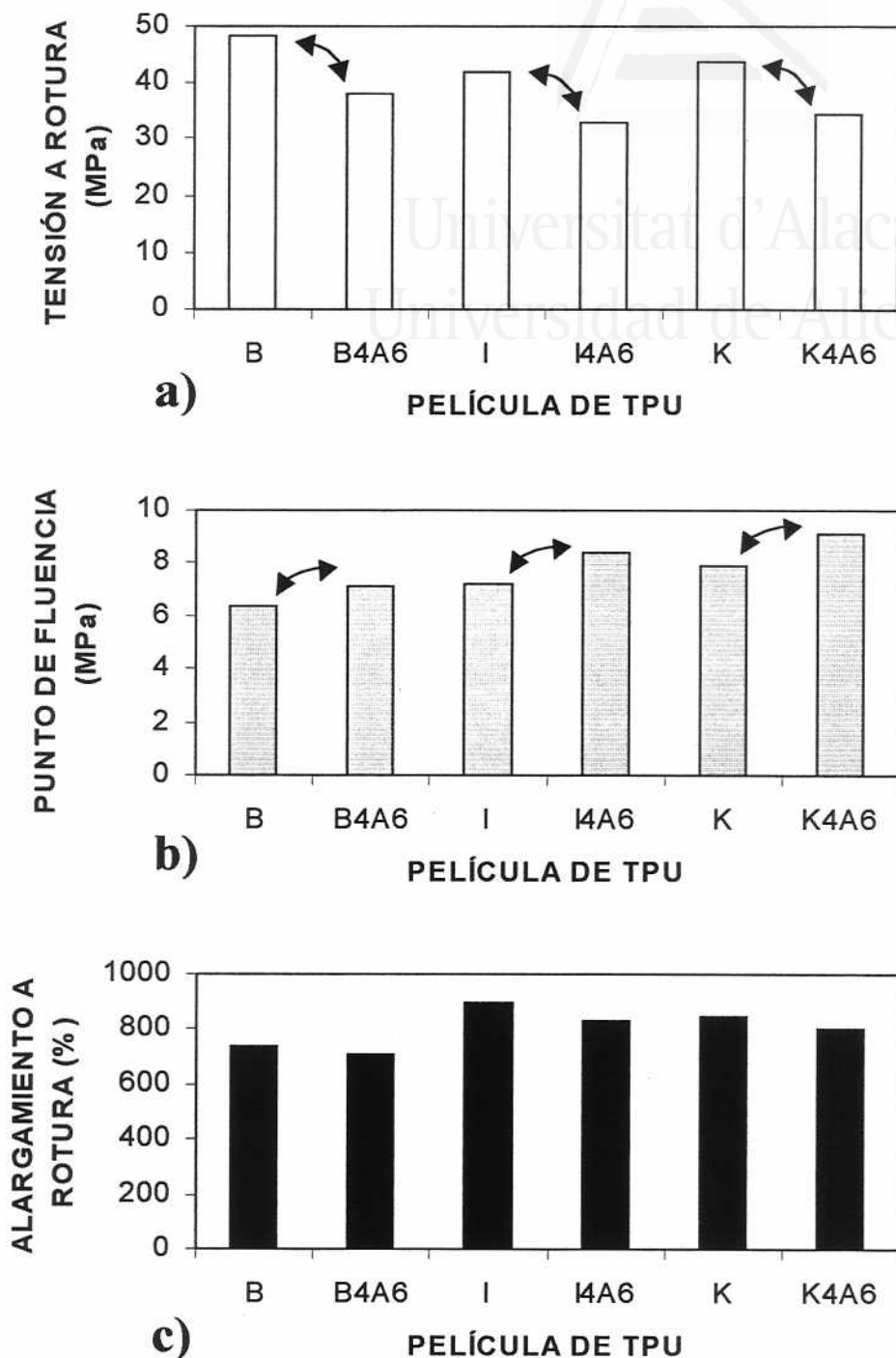


Figura IV.10. Valores de a) tensión a rotura, b) "yield point" o punto de fluencia, y c) alargamiento a rotura de las películas de TPU.

La Figura IV.11 muestra las fotos de microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las películas de TPU.

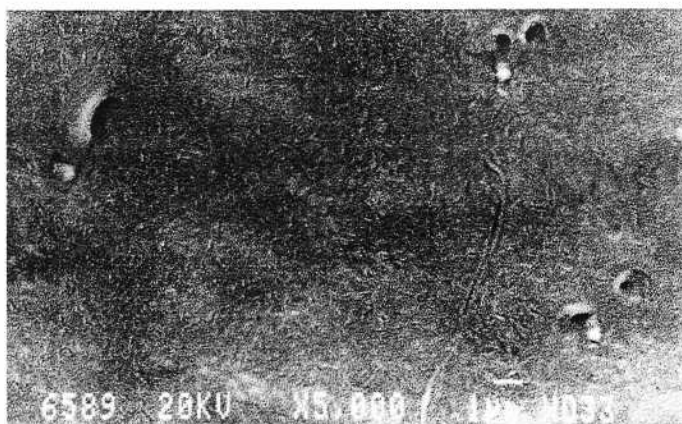
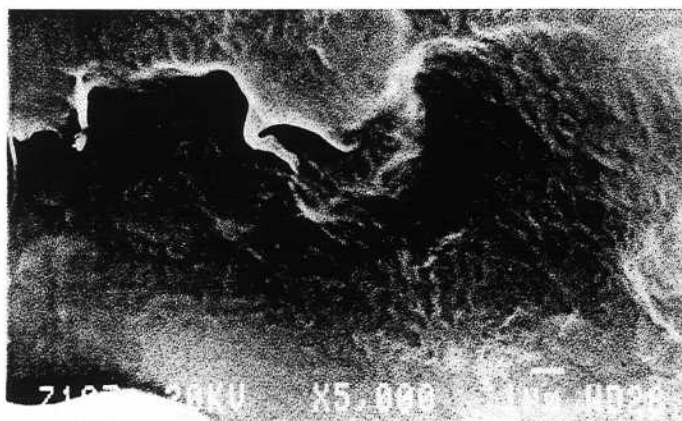
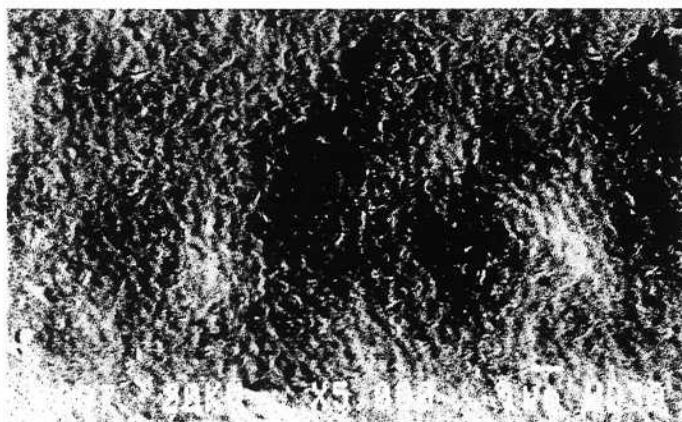
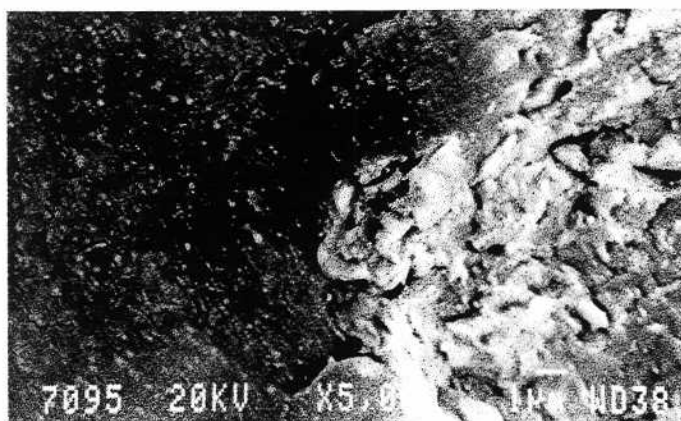
**B****I****K**

Figura IV.11. Fotos de microscopía electrónica de barrido de las películas de TPU (x5000).



B4A6



I4A6



K4A6

Figura IV.11.Continuación.

Fotos de microscopía electrónica de barrido de las películas de TPU (x5000).

Las secciones de los 3 blancos (controles) son bastante homogéneas y similares entre sí. En las 3 películas con carga se observa la sílice pirogénica en forma de pequeñas partículas redondeadas, bien dispersadas y embebidas en la matriz polimérica; y la sepiolita en forma de grandes aglomerados compactos, poco embebidos en el TPU. La sílice pirogénica y la sepiolita presentan el mismo aspecto, independientemente de la naturaleza del poliuretano empleado en la preparación de los adhesivos. Por lo tanto, el tipo de TPU no determina la morfología o distribución de las cargas en el seno de matriz polimérica.

IV.3.3. Propiedades adhesivas.

La Figura IV.12 muestra las fuerzas de pelado en T de uniones PVC/adhesivo de poliuretano y caucho R1/adhesivo de poliuretano obtenidas a diferentes tiempos después de la formación de la unión adhesiva (30 segundos y 72 horas), y después de someter las uniones a ensayos de envejecimiento acelerado. Es significativo el aumento de las fuerzas de pelado en T inmediatas (30 s) de las uniones realizadas con adhesivos que contienen cargas (con respecto a las obtenidas con adhesivos sin cargas), en cambio, los ensayos a las 72 h y después del envejecimiento acelerado, no presentan grandes diferencias en fuerzas de pelado en T realizadas con adhesivos que contienen o no cargas, independientemente del material con el que se haya realizado la unión (PVC o R1 lijado). En las uniones PVC/adhesivo de poliuretano, el ensayo de pelado inmediato mostró un fallo de cohesión en el adhesivo, mientras que en el ensayo a las 72 h y después del envejecimiento acelerado el fallo de la unión es de adhesión. Todos los ensayos realizados con uniones de caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano presentan fallo de adhesión.

Las fuerzas de pelado en T obtenidas 30 segundos después de realizarse la unión adhesiva PVC/adhesivo de poliuretano, tienen una relación cualitativa con las propiedades mecánicas y con los módulos elástico y viscoso de las películas de TPU exentas de disolvente, de manera que la película de TPU que tiene mayores módulos elástico y viscoso, y menor tensión a rotura, es la que presenta mayores fuerzas de pelado en T inmediatas.

Las fuerzas de pelado en T obtenidas 72 horas después de realizar la unión adhesiva son mayores en los adhesivos B y B4A6 que en los demás, para las uniones de PVC/adhesivo de poliuretano. La unión caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano no muestra diferencias entre los diferentes adhesivos de TPU empleados. Esta diferente tendencia en función del sustrato se debe a que el proceso de adhesión está determinado por las propiedades del adhesivo en las uniones realizadas con PVC,

mientras que la rugosidad del caucho R1 (adhesión mecánica) predomina sobre las propiedades del adhesivo en la unión del caucho R1 lijado.

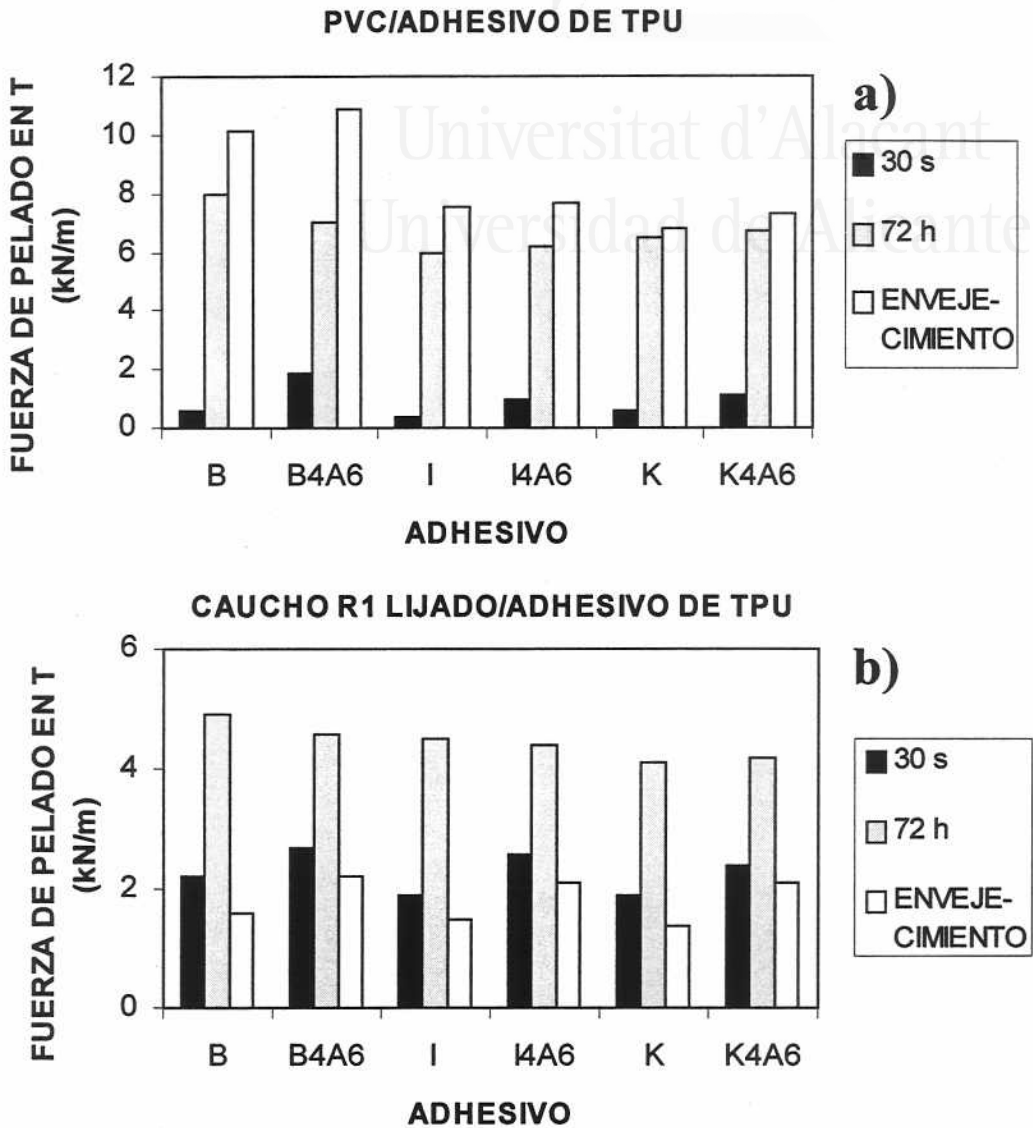


Figura IV.12. Fuerzas de pelado en T de uniones de **a)** PVC/adhesivo de poliuretano y **b)** caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano obtenidas a diferentes tiempos después de la formación de la unión adhesiva (30 segundos y 72 horas), y después de someter las probetas a envejecimiento acelerado.

Por último, conviene resaltar las diferencias en las fuerzas de pelado en T obtenidas después de someter las uniones de caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano a

ensayos de envejecimiento térmico, las cuales dependen del material empleado en la formación de la unión. Al someter las uniones de PVC/adhesivo de poliuretano a ensayos de envejecimiento acelerado se incrementan las fuerzas de pelado en T, como consecuencia de la reticulación del adhesivo producida por la temperatura y humedad. En cambio, al someter las uniones de caucho R1/adhesivo de poliuretano a envejecimiento acelerado, las fuerzas de pelado en T obtenidas disminuyen notablemente. Esta disminución se debe a la degradación interfacial causada por la penetración del agua en la superficie rugosa del caucho. Posiblemente, el agua se difunde a través de la película de adhesivo, llegando a la interfase. De nuevo, las diferencias se pueden achacar a los diferentes mecanismos de adhesión de las uniones realizadas con los dos materiales.

IV.4. Conclusiones.

1. Las tres granzas de TPU utilizadas en este trabajo poseen diferente relación entre segmentos duros y blandos. El TPU B posee lo mayores pesos moleculares promedio, la mayor Tg, separación de fases y proporción de segmentos duros. Los TPUs K e I poseen pesos moleculares promedio similares, en cambio, el TPU I presenta mayor proporción de segmentos duros, mayor Tg y menor separación de fases que el TPU K.
2. La mezcla de cargas 6% sílice pirogénica + 4% sepiolita produce efectos similares en adhesivos de poliuretano de distinta naturaleza. Las propiedades reológicas y mecánicas que imparte la mezcla de cargas son poco dependientes de la naturaleza del poliuretano empleado en la preparación de los adhesivos.
3. La naturaleza del poliuretano influye en las propiedades de los adhesivos, cuando la viscosidad que presenta el poliuretano en disolución es baja. Una baja viscosidad favorece la sedimentación de la carga con la correspondiente pérdida de sólidos por parte del adhesivo, que puede influir negativamente en la resistencia mecánica de la película de polímero y en las fuerzas de pelado en T inmediatas. Esto se comprobó preparando un adhesivo idéntico al B4A6 pero conteniendo 160 gramos de poliuretano. Este adhesivo presentaba un contenido en sólidos y viscosidad menor que los preparados en este capítulo con la granza de TPU B, por lo que una vez transcurridos 2 semanas desde su preparación, las cargas sedimentaban en el seno de la disolución.

4. La adición de cargas mejora la adhesión inmediata en todos los adhesivos, pero la naturaleza del poliuretano no influye demasiado en las propiedades adhesivas, obteniéndose en todas las uniones fuerzas de pelado en T similares. Los adhesivos B y B4A6 presentan mayores valores de adhesión en uniones de PVC/adhesivo de poliuretano que los demás, posiblemente debido a sus mejores propiedades mecánicas.

IV.5. Bibliografía.

1. J. H. Saunders, K. C. Frisch. *"Polyurethanes, Chemistry and Technology: Part I. Chemistry"*. R. E. Krieger. Malabar (1962).
2. G. Woods. *"The ICI Polyurethanes Book"*. ICI Polyurethanes y John Wiley and Sons. Nueva York (1990).
3. G. Oertel. *"Polyurethane Handbook"*, Hanser, Munich (1985).
4. Bayer, AG. *Technical Information*. Leverkusen (1996).
5. Morton. *Technical Information*. Osnabrück (1997).
6. Merquinsa S.A.. *Technical Information*. Barcelona (1997).
7. R. B. Seymour y C. E. Carraher. *"Introducción a la química de los polímeros"*. Reverté, Barcelona (1995).
8. T. HataKeyama y F. X. Quinn. *"Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Polymer Science"*. John Wiley and Sons, Londres (1994).
9. M. S. Sánchez Adsuar. *Tesis Doctoral*, Universidad de Alicante (1996).
10. M. S. Sánchez Adsuar y J. M. Martín Martínez. *J. Adhesion Sci. Technol.*, aceptado para publicar (2000).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

**V. Influencia de diversas variables del método de
preparación de adhesivos de poliuretano que
contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita**



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

V.1. Introducción.

Cuando se adiciona una carga a cualquier líquido o disolución, su grado de dispersión determina, entre otras, sus propiedades reológicas. Se han publicado diversos estudios que consideran la influencia del método de dispersión de sílices en disoluciones de poliéster insaturado [1-3]. Una dispersión adecuada de la carga en el seno de la matriz polimérica facilita el contacto entre los componentes en una formulación determinada, mejorando sus características y propiedades. En concreto, una velocidad de agitación (cizalla) elevada durante el proceso de dispersión de la carga en el seno de la matriz polimérica puede modificar considerablemente las propiedades adhesivas de dicha dispersión.

La influencia de las variables del proceso de dispersión de la sílice pirogénica durante la preparación de adhesivos de poliuretano en sus propiedades adhesivas se ha estudiado con anterioridad [4], obteniéndose las siguientes conclusiones:

- El incremento de la velocidad de cizalla durante la preparación de adhesivos de poliuretano que contienen sílice pirogénica modifica las propiedades reológicas y mecánicas de los mismos.
- Una velocidad de cizalla superior a 2000 r.p.m. durante el proceso de predispersión de la sílice pirogénica en los adhesivos de poliuretano modifica considerablemente su comportamiento reológico, haciéndolos más pseudoplásticos. Con velocidades de cizalla superiores y aumentando el tiempo de predispersión por encima de 5 minutos, se obtienen los mismos resultados experimentales.

En este capítulo se ha considerado la adición de una mezcla de 6% sílice pirogénica + 4% sepiolita a adhesivos de poliuretano en base disolvente. El método de preparación de los adhesivos se realizó usando el proceso de predispersión de la carga antes de adicionar el poliuretano. La adición de la carga se realizó a 2500 r.p.m. durante 10 minutos para asegurar que se cumplían las condiciones en las que se ha mostrado que se consigue la mejor dispersión de la carga, y se modificaron otros factores durante el proceso de preparación de los adhesivos.

El objetivo de este capítulo será analizar la influencia de diferentes variables del método de preparación de los adhesivos que contienen una mezcla de sílice pirogénica + sepiolita, analizando las diferencias en las propiedades reológicas,

mecánicas y adhesivas de los adhesivos en disolución y de las películas de poliuretano exentas de disolvente.

V.2. Materiales y técnicas experimentales.

V.2.1. Materiales.

Las cargas empleadas en este capítulo han sido una sílice pirogénica suministrada por Degussa Hüls (Hanau, Alemania) y una sepiolita suministrada por Bentonitas Especiales, S.A. (Lorca, Murcia, España). Algunas de las características de estas cargas se incluyeron en la Tabla II.1. La morfología de estas cargas se analizó en el Capítulo II mediante fotos de microscopía electrónica de barrido (Figura II.1) donde se mostró la morfología globular de las partículas de sílice pirogénica (diámetro $\approx 10 \mu\text{m}$) y los grandes aglomerados compactos de sepiolita (diámetro $\approx 10\text{-}40 \mu\text{m}$).

Para la preparación de los adhesivos se empleó la misma granza de poliuretano que en el Capítulo II, es decir, un poliéster uretano de alta velocidad de cristalización y baja termoplasticidad suministrado por Bayer (Leverkusen, Alemania) [5]. El disolvente empleado fue 2-butanona (MEK).

Los adhesivos se prepararon mediante 3 métodos diferentes:

1. Método 1 (adición de las cargas por separado). Este método se realizó siguiendo 2 etapas consecutivas: *i)* Las cargas y la sal de amonio cuaternario se mezclan en una pequeña cantidad de disolvente a 2500 r.p.m. durante 10 minutos en un mezclador de laboratorio, Dispermix DL-A (Figura V.1) suministrado por Oliver-Battle (Barcelona, España). Se utilizó un agitador tipo Cowles con las dimensiones indicadas en la Figura V.1. Inicialmente se adicionó al mezclador el disolvente y el tensioactivo, en agitación continua hasta que el tensioactivo se mezcló correctamente. Posteriormente, se adicionó la sílice pirogénica poco a poco, para evitar la formación de grumos, hasta que su dispersión fue completa; por último se adicionó la sepiolita también muy lentamente. *ii)* Se adicionó el poliuretano a la mezcla disolvente + cargas, al mismo tiempo que se adicionó el resto de disolvente necesario para obtener el contenido en sólidos deseado. La mezcla se agitó a 2000 r.p.m. durante 120 minutos.

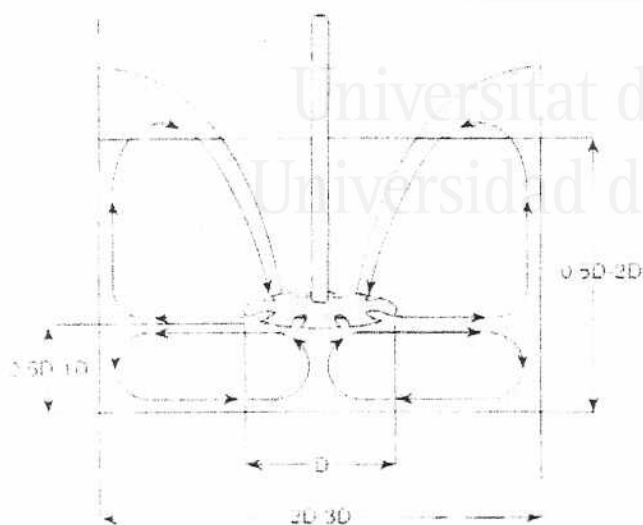


Figura V.1. Esquema del agitador Cowles empleado para la preparación de los adhesivos de TPU. D = diámetro del agitador Cowles.

2. Método 2 (adición de las dos cargas a la vez). Este método también se realizó en 2 etapas consecutivas: *i*) Las cargas (sepiolita y sílice pirogénica) y la sal de amonio cuaternario se mezclaron con una pequeña cantidad de disolvente a 2500 r.p.m. durante 10 minutos en el mezclador de laboratorio. Inicialmente, se adicionó al mezclador el disolvente y el tensioactivo, en agitación continua hasta que el tensioactivo se mezcló correctamente. Posteriormente, se adicionó la mezcla de sílice pirogénica + sepiolita que había sido anteriormente mezclada y homogeneizada manualmente mediante una varilla de vidrio. *ii*) Se adicionó el poliuretano a la mezcla disolvente + cargas, al mismo tiempo que se adicionó el resto de disolvente hasta conseguir el contenido en sólidos deseado. La mezcla se agitó a 2000 r.p.m. durante 120 minutos.
3. Método 3 (secado en estufa). Este método se realizó en 4 etapas: *i*) Las cargas (sílice pirogénica + sepiolita) y la sal de amonio cuaternario se mezclaron con una pequeña cantidad de disolvente a 2500 r.p.m. durante 10 minutos en el mezclador de laboratorio. *ii*) La mezcla resultante se introdujo en una estufa (Selecta 2000208) a 50 °C durante 1 día, con el propósito de evaporar

el disolvente y favorecer la interacción entre las dos cargas y el tensioactivo. *iii)* La mezcla de sílice pirogénica + sepiolita + tensioactivo, una vez seca, se volvió a mezclar con una pequeña cantidad de disolvente a 2500 r.p.m. durante 10 minutos en el mezclador de laboratorio. *iv)* Se adicionó el poliuretano a la mezcla disolvente + cargas, al mismo tiempo que se adicionó el resto de disolvente hasta ajustar el contenido en sólidos al deseado. La mezcla se agitó a 2000 r.p.m. durante 120 minutos.

La nomenclatura de los adhesivos empleada en este capítulo se muestra en la Tabla V.1. Se prepararon 4 adhesivos de TPU diferentes: un control sin carga (B) y 3 adhesivos de TPU que contienen una mezcla de 6% sílice pirogénica + 4% sepiolita. Las propiedades reológicas se analizaron 1 día, y 2 meses después de la preparación de los adhesivos, por lo que se adicionó un (2) a la nomenclatura, indicativo de 2 meses después de la preparación de las disoluciones adhesivas.

Tabla V.1. Nomenclatura de las disoluciones adhesivas de poliuretano.

Adhesivo	Método de preparación	PU (g)	Carga*	MEK (g)	Tensioac tivo (g)
B	Sin carga	189	—	811	—
B1	Cargas por separado	170	6.8 g sep + 10.2 g sil	811	2.0
B2	Adición cargas a la vez	170	6.8 g sep + 10.2 g sil	811	2.0
B3	Secado en estufa	170	6.8 g sep + 10.2 g sil	811	2.0

*Sep = sepiolita, sil = sílice pirogénica.

El contenido en sólidos de los adhesivos de poliuretano fue de un 18.9% en peso, es decir, el adhesivo de poliuretano sin carga contenía 18.9% en peso de poliuretano y los adhesivos de poliuretano con carga contenían 17.0% en peso de poliuretano + 1.7% en peso de carga (10.0% con respecto al contenido de poliuretano) + 0.2% de una sal de amonio cuaternario suministrada por Akzo Chemical, S.A. (Barcelona, España).

Los contenidos en sólidos esperado y el experimental de las diferentes disoluciones adhesivas de TPU se incluyen en la Tabla V.2. Una vez transcurridas 2 semanas desde la preparación de los adhesivos se observó sedimentación parcial de las cargas en la disolución adhesiva B3 (secado en estufa), de ahí que el contenido en sólidos experimental fuera algo menor con respecto al esperado para esta disolución adhesiva.

Tabla V.2. Contenidos en sólidos esperado y experimental de las diferentes disoluciones adhesivas de TPU.

Adhesivo de TPU	Esperado (% en peso)	Experimental (% en peso)
B	18.9	19.1
B1	18.9	19.0
B2	18.9	18.9
B3	18.9	18.3*

*Sedimentación parcial de la carga.

Algunos resultados experimentales fueron obtenidos usando películas de TPU exentas de disolvente. Estas películas de poliuretano fueron preparadas colocando 100 ml de adhesivo (1 día después de su preparación) en un molde de teflón y permitiendo una lenta evaporación del disolvente durante 4 días, para evitar la formación de burbujas de aire en las películas, que interferirían en las medidas de las propiedades mecánicas y reológicas de los poliuretanos.

V.2.2. Técnicas experimentales.

Las distintas disoluciones adhesivas de TPU y las películas de TPU exentas de disolvente se caracterizaron usando las siguientes técnicas experimentales:

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Esta técnica ya fue descrita en el apartado II.2.2 del Capítulo II.
- Viscosimetría Brookfield. Ya fue descrita en el apartado II.2.2 del Capítulo II.
- Contenido en sólidos. Ya ha sido descrito en el apartado II.2.2 del Capítulo II.
- Reología de las disoluciones adhesivas de TPU. Ya fue descrita en el apartado II.2.2 del Capítulo II.
- Reología de las películas de poliuretano exentas de disolvente. Ya ha sido descrita en el apartado II.2.2 del Capítulo II.
- Ensayo de esfuerzo-deformación de las películas de poliuretano exentas de disolvente. Ya fue descrito en el apartado II.2.2 del Capítulo II.

- Ensayos de fuerzas de pelado en T. Ya han sido descritos en el apartado II.2.2 del Capítulo II.

V.3. Resultados y discusión.

V.3.1. Caracterización de las disoluciones adhesivas de TPU.

La Figura V.2 muestra los valores de viscosidad Brookfield de las disoluciones adhesivas de TPU preparadas usando diferentes métodos, 1 día, y 2 meses después de su preparación.

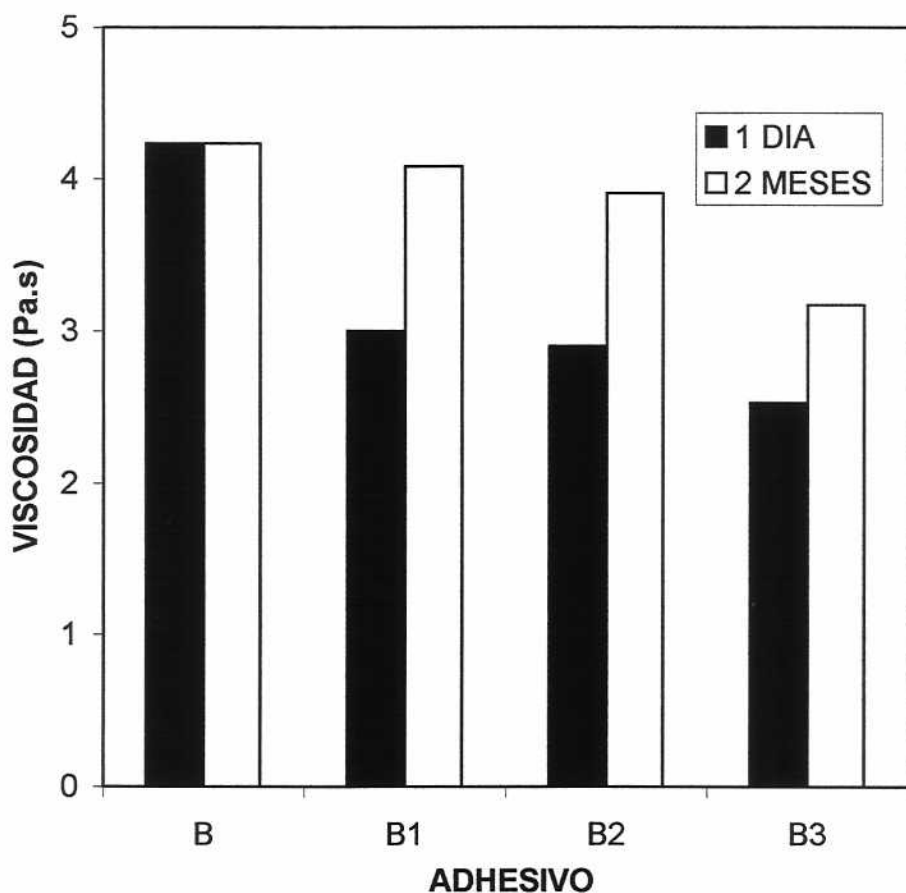


Figura V.2. Valores de viscosidad Brookfield de las disoluciones adhesivas de TPU preparadas usando diferentes métodos, 1 día, y 2 meses después de su preparación.

Las disoluciones adhesivas que contienen cargas 1 día después de su preparación, presentan viscosidades menores que el control, como consecuencia del menor contenido en poliuretano que presentan los adhesivos que contienen cargas (17%) frente al control (18.9%). De hecho, se preparó un adhesivo de poliuretano conteniendo un 17% en peso de poliuretano, y su viscosidad Brookfield fue de 3.4 Pa.s.

Al comparar las viscosidades de las disoluciones adhesivas (1 día después de su preparación) que contienen una mezcla de 6% sílice pirogénica + 4% sepiolita entre sí, se observa que los adhesivos B1 (método 1, cargas por separado) y B2 (método 2, cargas adicionadas a la vez) presentan viscosidades similares, mientras que la viscosidad del adhesivo B3 (método 3, secado en estufa) es ligeramente menor, debido a la sedimentación parcial de las cargas en el seno de la disolución adhesiva.

Una vez transcurridos 2 meses desde la preparación de los adhesivos, las viscosidades de las disoluciones adhesivas que contienen cargas aumentan con respecto a la que tenían al día siguiente de su preparación, obteniéndose en algunos casos viscosidades superiores al control, cuya viscosidad no evoluciona con el tiempo. Este aumento de viscosidad con el tiempo es menor para el adhesivo B3(2) (método 3, secado en estufa) debido a la pérdida de sólidos que se produce por sedimentación de la carga. El aumento de viscosidad que experimentan los adhesivos que contienen cargas con el tiempo, se debe a la aparición de interacciones entre el polímero, las cargas y/o el disolvente, de ahí que los adhesivos B1(2) y B2(2) (las cargas no sedimentan) sufran aumentos de viscosidad considerables, mientras que B3(2) (las cargas sedimentan parcialmente) muestra un aumento menor y el control (sin cargas) no varía su viscosidad con el tiempo.

La Figura V.3 muestra la variación de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla de las disoluciones adhesivas de TPU preparadas usando diferentes métodos, 1 día, y 2 meses después de su preparación. Los resultados son muy similares a los obtenidos con el viscosímetro Brookfield en cuanto a los valores de viscosidad y su evolución con el tiempo. Todos los adhesivos presentan un comportamiento Newtoniano, es decir, la viscosidad es constante e independiente de la velocidad de cizalla a la que se somete la disolución adhesiva.

Para confirmar que la sedimentación de las cargas y las inferiores propiedades reológicas de la disolución adhesiva B3 se pueden deber a un mayor tamaño de las partículas de las cargas producido por aglomeración durante el proceso de secado en estufa, se preparó otra disolución adhesiva usando el método 3 (secado en estufa), pero en la etapas i) y ii) sólo se mezcló la sepiolita con el tensioactivo, mientras que

la sílice pirogénica se adicionó separadamente en la etapa iii). El adhesivo resultante (al que se denominó B3') no mostró sedimentación de las cargas y presentó propiedades reológicas similares a las de las disoluciones adhesivas B1 y B2 (Figuras V.4 y V.5).

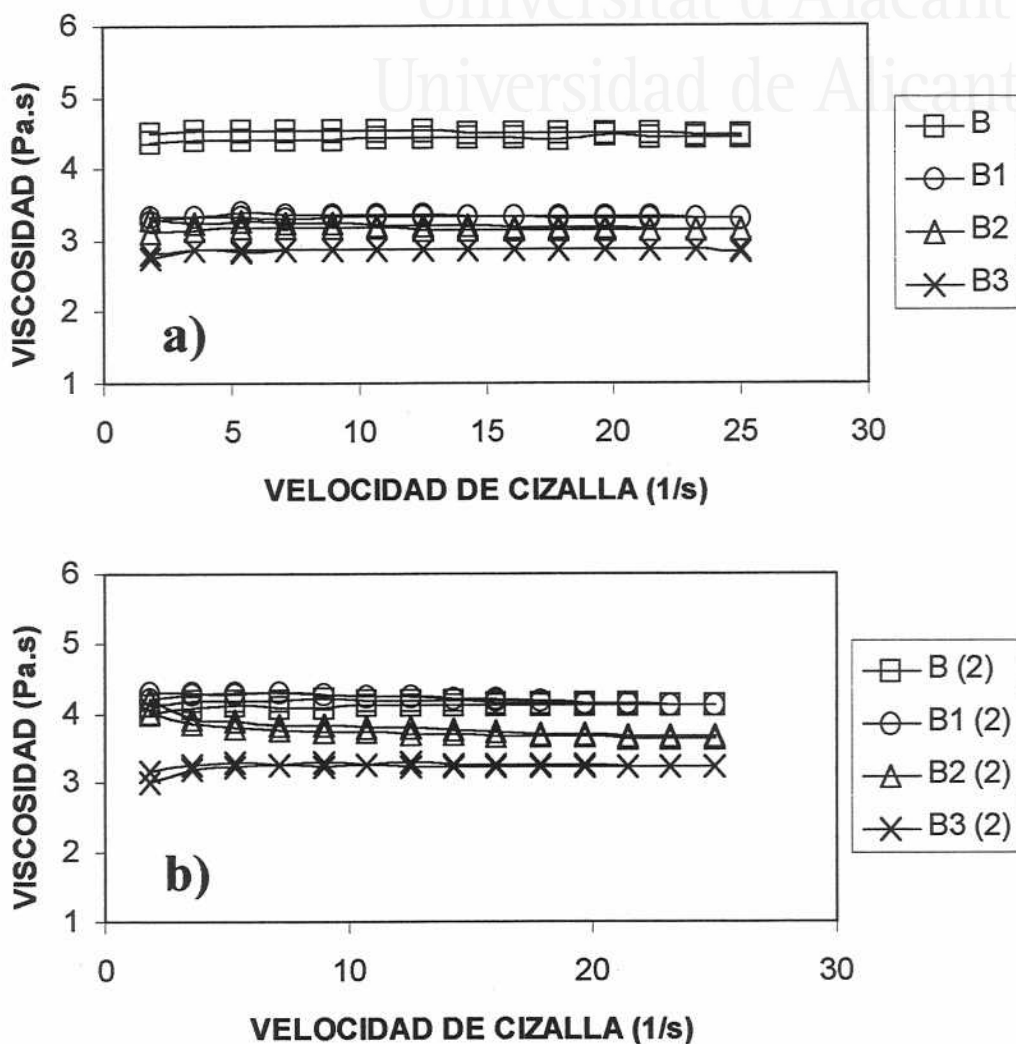


Figura V.3. Variación de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla de las disoluciones adhesivas de TPU preparadas usando diferentes métodos, a) 1 día, y b) 2 meses después de su preparación.

Las Figuras V.4 y V.5 muestran las viscosidades Brookfield y la variación de la viscosidad con respecto a la velocidad de cizalla respectivamente, incluyendo los resultados obtenidos para la disolución adhesiva B3'. Tanto la viscosidad Brookfield, como la variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla son similares en las disoluciones adhesivas B1 y B3', lo que confirma que la sedimentación de la mezcla de cargas en la disolución adhesiva B3 se produce porque durante el proceso de secado del disolvente de la mezcla "sepiolita + sílice pirogénica + tensioactivo" en la estufa, se produce un incremento del tamaño de las partículas debido a su aglomeración.

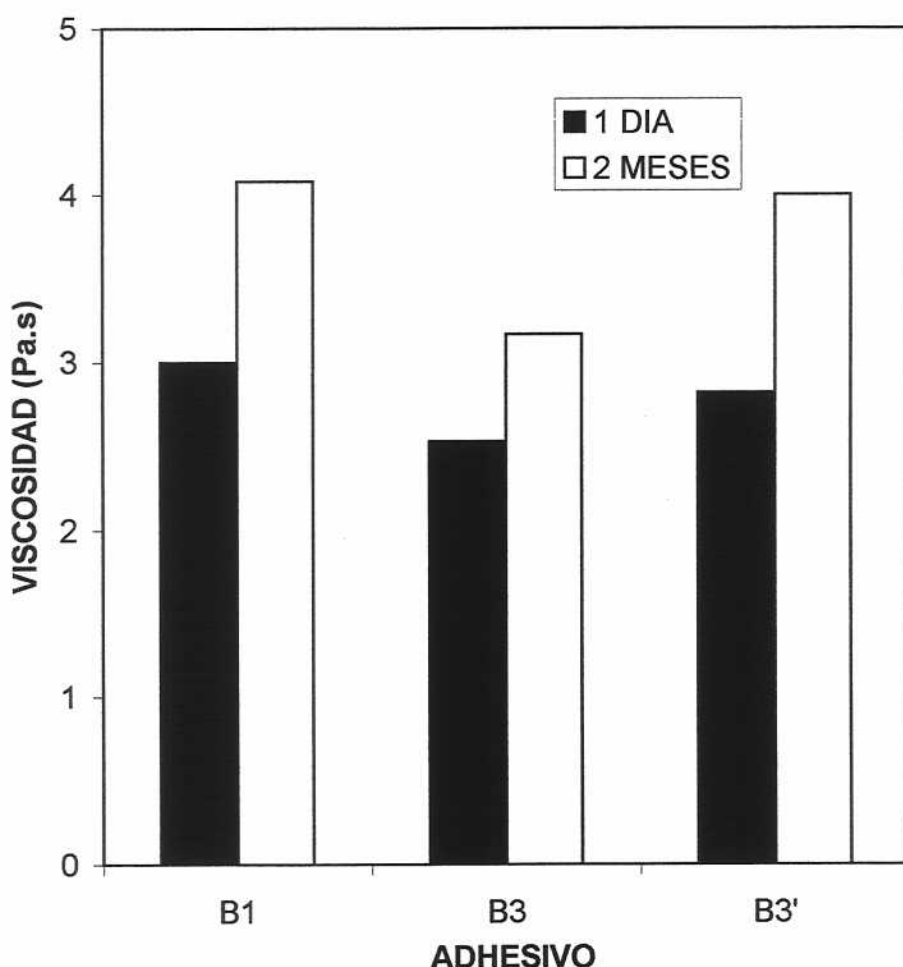


Figura V.4. Valores de viscosidad Brookfield de algunas disoluciones adhesivas de TPU preparadas usando diferentes métodos, 1 día, y 2 meses después de su preparación. Influencia del proceso de secado en estufa de las cargas en las propiedades reológicas de las disoluciones adhesivas B3 y B3'.

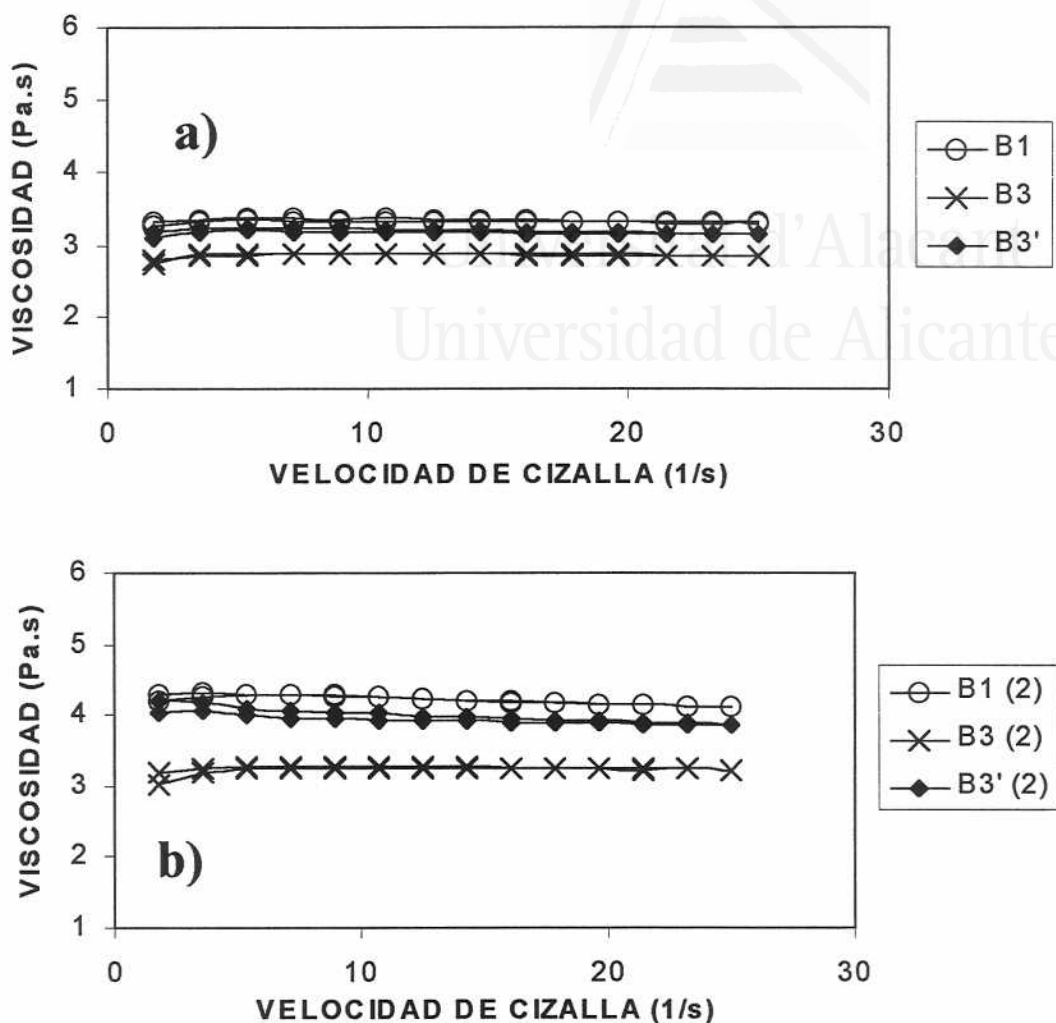


Figura V.5. Variación de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla de algunas disoluciones adhesivas de TPU preparadas usando diferentes métodos, a) 1 día, y b) 2 meses después de su preparación. Influencia del proceso de secado en estufa de las cargas en las propiedades reológicas de las disoluciones adhesivas B3 y B3'.

V.3.2. Caracterización de las películas de TPU exentas de disolvente.

La Figura V.6 muestra la variación de los módulos elástico y viscoso de las películas de TPU exentas de disolvente, en función de la temperatura. Los módulos de las

películas de TPU que contienen cargas son mayores que los del control, y no muestran diferencias marcadas entre sí para temperaturas inferiores a 100°C.

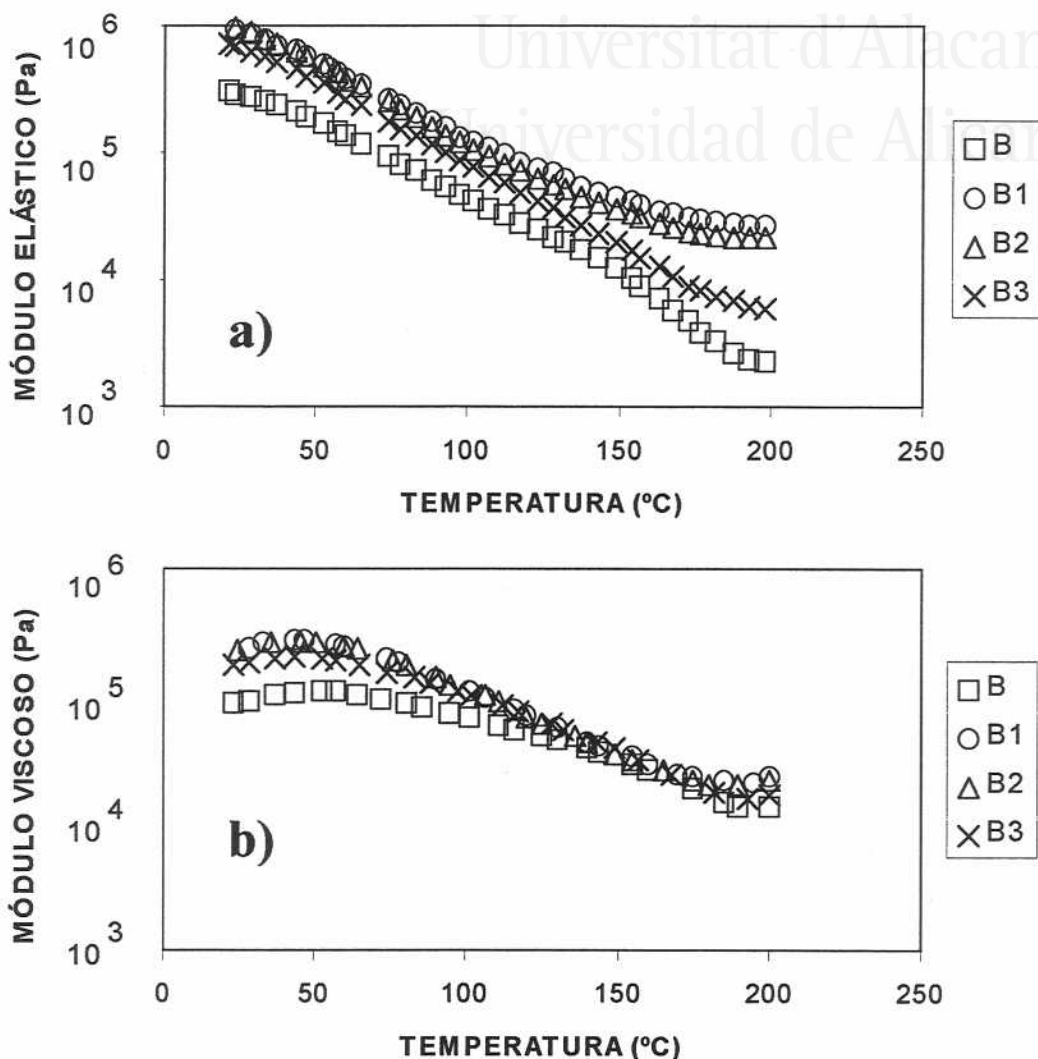


Figura V.6. Variación de los módulos a) elástico, y b) viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente en función de la temperatura.

Entre 100°C y 200°C, los módulos elásticos de las películas que contienen cargas siguen siendo mayores que el del control, siendo las películas B1 y B2 las que mayores módulos elásticos presentan, mientras que los módulos de la película de B3 (las cargas sedimentan en la disolución adhesiva) son ligeramente más bajos. La Figura V.7 muestra la variación de los módulos elástico y viscoso de las películas de

TPU exentas de disolvente en función de la temperatura, incluyendo los valores medidos en la película B3'. Los módulos de la película de TPU B3' son mayores que los que presenta la película B3 y similares a los de las películas B1 o B2, mostrando que el secado en la estufa de las cargas es el responsable del deterioro en las propiedades reológicas de la película de B3. Por otra parte, los módulos viscosos son similares en todas las películas que contienen cargas.

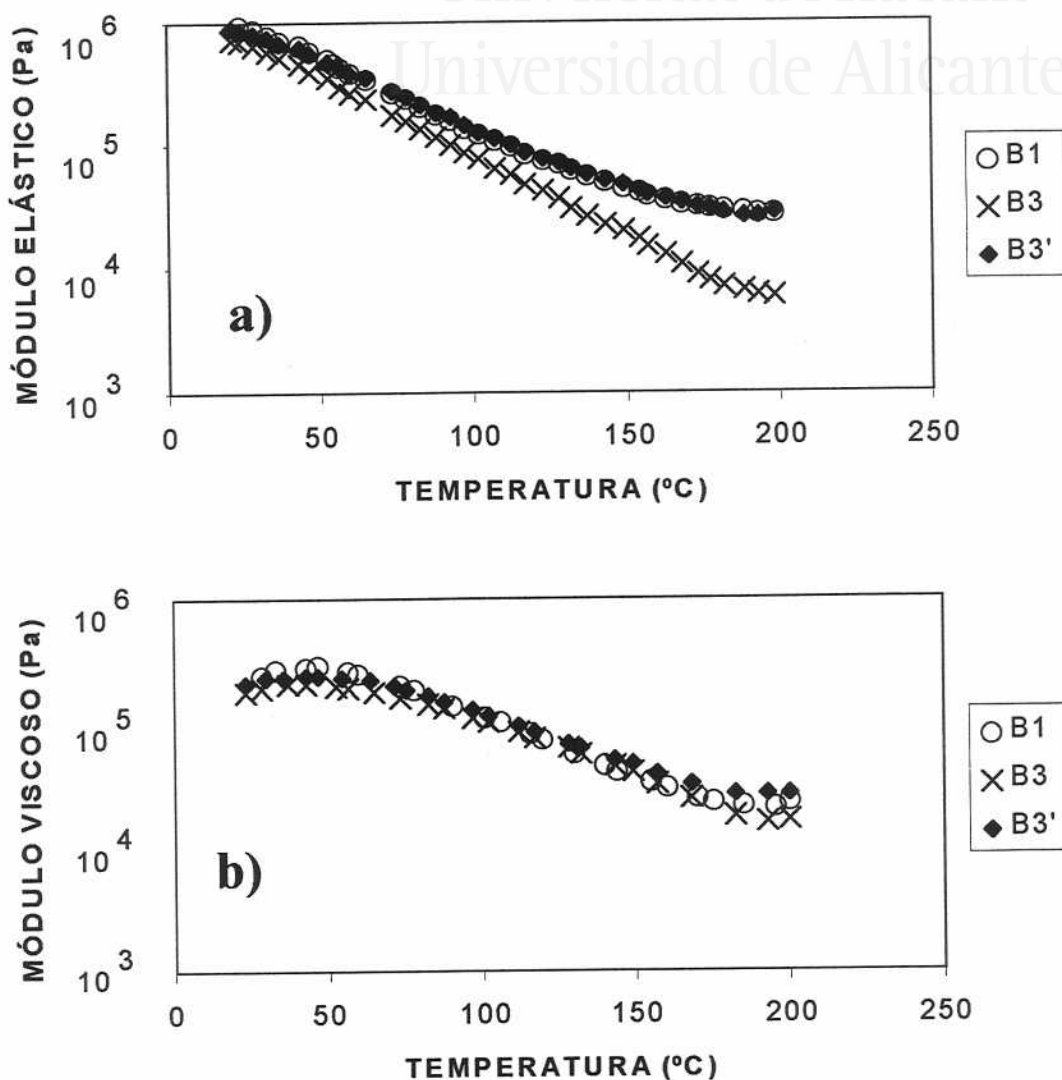


Figura V.7. Variación de los módulos a) elástico, y b) viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente en función de la temperatura. Influencia del proceso de secado en la estufa de las cargas en las propiedades reológicas de las películas de B3 y B3'.

La Figura V.8 y la V.8.Continuación incluyen la variación de los módulos elástico y viscoso en función de la temperatura y el punto de corte entre módulos de algunas películas de TPU exentas de disolvente. La películas de TPU B y B3 presentan un punto de corte entre sus módulos elástico y viscoso, mientras que la película de TPU B1, B2 y B3' no presentan corte entre sus módulos, mostrando un comportamiento de sólido elástico en todo el rango de temperatura que evita el excesivo reblandecimiento de la película de TPU.

La Tabla V.3 incluye la temperatura y el valor del módulo en el punto de corte entre los módulos elástico y viscoso de las películas de TPU exentas de disolvente. Las películas B1 y B2 (las cargas no sedimentan) no presentan punto de corte, es decir, el módulo elástico es mayor que el módulo viscoso en todo el rango de temperaturas ensayado, por lo que las películas tienen un comportamiento predominante de sólido elástico incluso a altas temperaturas. Por otra parte, la película B3 (la carga sedimenta parcialmente) al igual que B (sin carga) presentan un punto de corte entre los módulos elástico y viscoso en el rango de temperaturas estudiado, produciéndose este corte a una temperatura más alta y con un mayor valor del módulo en la película B3.

Por lo tanto, la adición de cargas produce una mejora en las propiedades reológicas más marcadas en las películas B1 y B2 que provienen de disoluciones adhesivas preparadas por los métodos 1 y 2 consecutivamente, mientras que la película de TPU B3 que proviene de una disolución adhesiva preparada por el método 3 y en el que se producía sedimentación de la carga, presenta propiedades intermedias entre las películas B1 o B2, y el control. Por otra parte, la película de TPU B3' que procede de una disolución adhesiva preparada por el método 3 pero con la variante de no secar las sílice pirogénica en la estufa presenta propiedades mejoradas con respecto a la película B3 y similares a las películas B1 y B2.

Tabla V.3. Temperatura y valor del módulo en el punto de corte entre los módulos elástico y viscoso de las películas de TPU exentas de disolvente.

Película de TPU	Temperatura de corte (°C)	Módulo en el pto. de corte (Pa)
B	72	112000
B1	No cruzan	—
B2	No cruzan	—
B3	81	145000
B3'	No cruzan	—

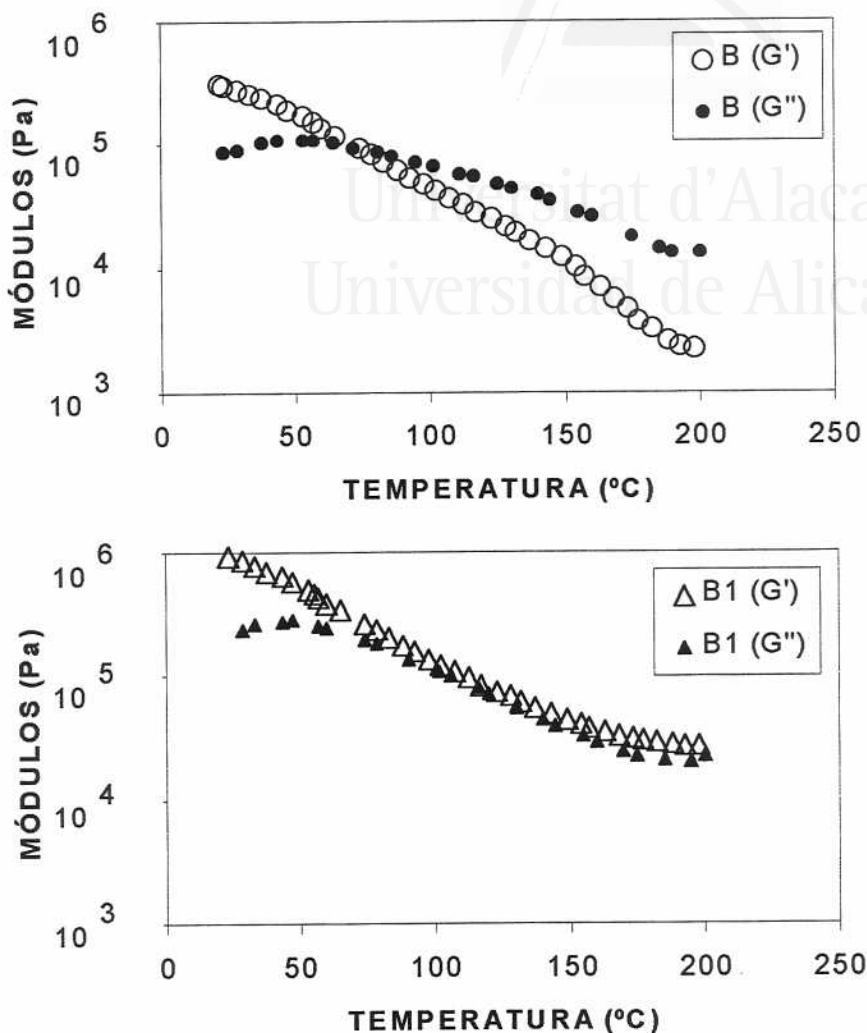


Figura V.8. Variación de los módulos elástico y viscoso en función de la temperatura y punto de corte entre los módulos de algunas películas de TPU exentas de disolvente.

La Figura V.9 incluye los valores de tensión a rotura, "yield point" o punto de fluencia y alargamiento a rotura de las películas de TPU exentas de disolvente. Las propiedades mecánicas impartidas por las cargas, se traducen en una disminución de la tensión a rotura (mayor fragilidad) y un aumento del yield point o punto de fluencia (mayor rigidez). En cambio, no se observan diferencias importantes en las

propiedades elásticas (alargamiento a rotura) de las películas con y sin carga. Por otra parte, no existen diferencias significativas entre las propiedades mecánicas de las películas de TPU B1, B2, B3 y B3'.

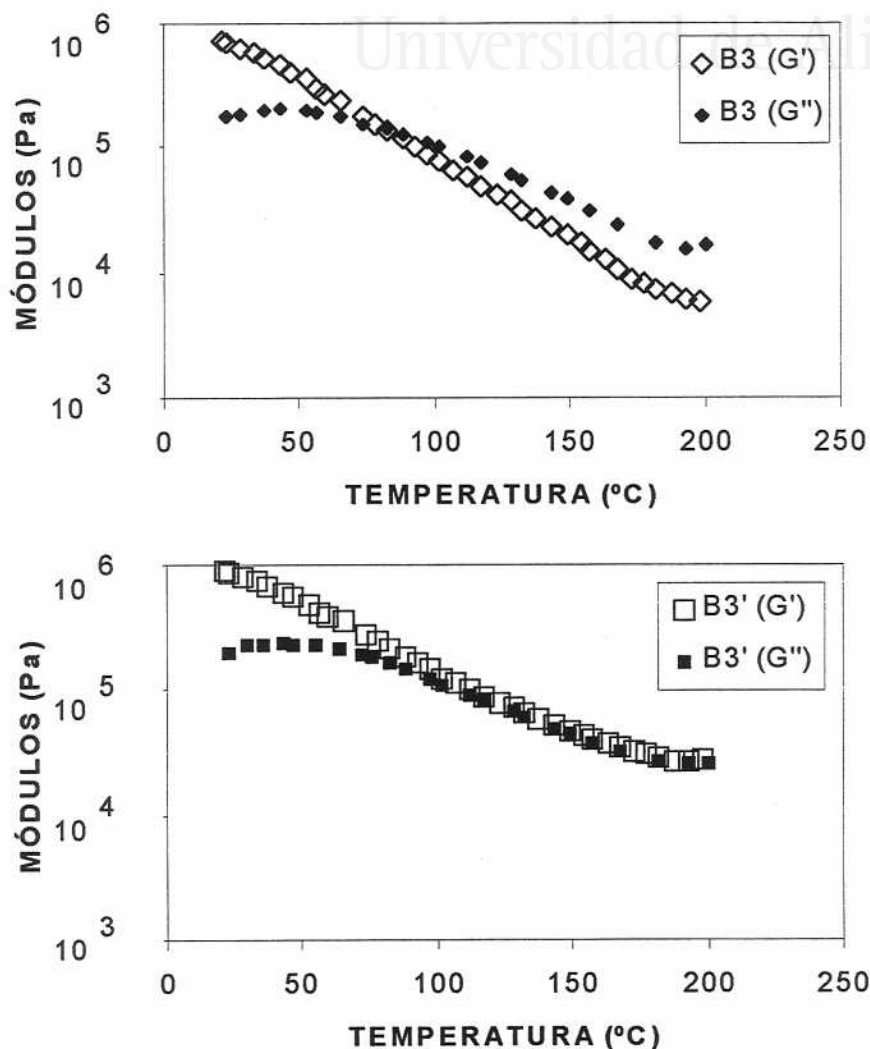


Figura V.8.Continuación.

Variación de los módulos elástico y viscoso en función de la temperatura y punto de corte entre los módulos de algunas películas de TPU exentas de disolvente.

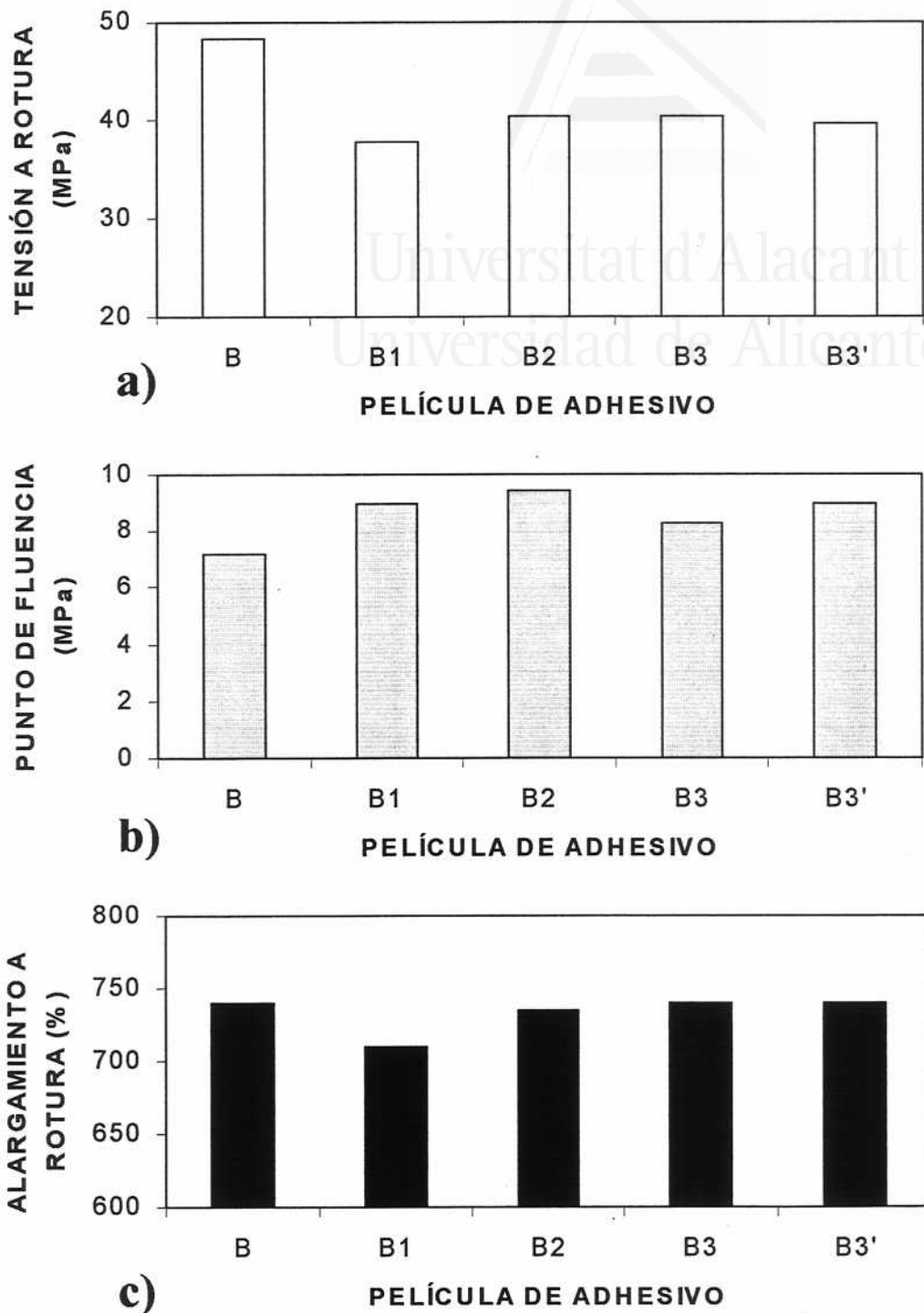
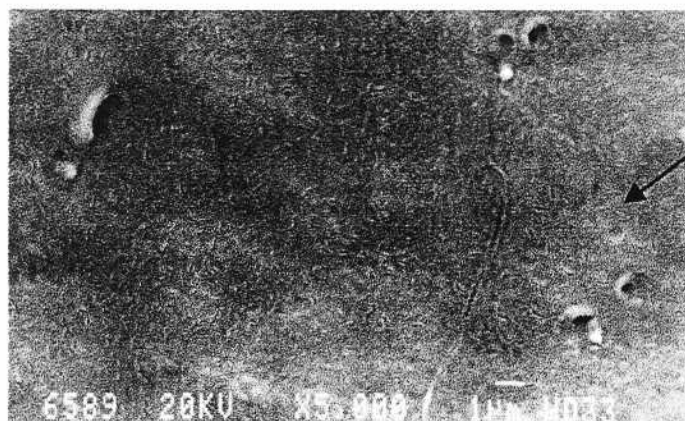


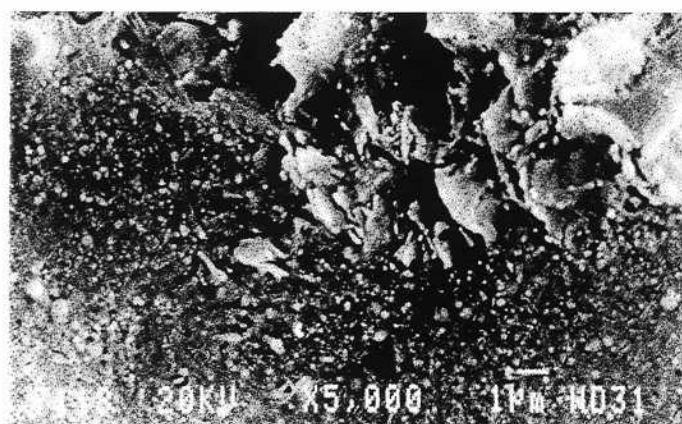
Figura V.9. Valores de **a)** tensión a rotura, **b)** yield point o punto de fluencia, y **c)** alargamiento a rotura de las películas de TPU exentas de disolvente. Influencia del método de preparación de las disoluciones adhesivas en las propiedades mecánicas de las películas de TPU.

La Figura V.10 incluye las fotos de microscopía electrónica de barrido de las secciones transversales de las películas de TPU exentas de disolvente.



Cristalitas

B



B1



B2

Figura V.10. Fotos de microscopía electrónica de barrido de las películas de TPU exentas de disolvente obtenidas usando diferentes métodos de preparación (x5000).

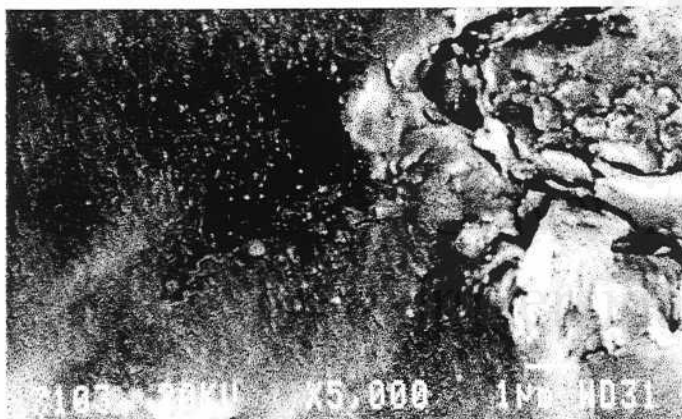
**B3****B3'**

Figura V.10.Continuación.

Fotos de microscopía electrónica de barrido de las películas de TPU exentas de disolvente obtenidas usando diferentes métodos de preparación (x5000).

El control (B) muestra una sección homogénea, en la que se observan pequeñas cristalitas del polímero bien distribuidas por toda la sección. Las cristalitas se hacen indistinguibles en la película de poliuretano cuando ésta contiene cargas. La sección de las películas que contienen la mezcla 6% sílice pirogénica + 4% sepiolita muestra grandes aglomerados de sepiolita separados de la matriz polimérica, mientras que las partículas de sílice pirogénica aparecen distribuidas de forma más homogénea y con un pequeño tamaño (diámetro $\approx 0.1 \mu\text{m}$). Estas partículas de sílice se encuentran bien embebidas en la matriz polimérica. No se observan diferencias en la morfología y tamaño de partícula de las cargas en las películas de poliuretano preparadas por diferentes métodos de incorporación de las cargas al adhesivo.

V.3.3. Propiedades adhesivas.

La Figura V.11 incluye los valores de fuerzas de pelado en T de las uniones de PVC y caucho R1 lijado con adhesivos de poliuretano preparados usando diferentes métodos.

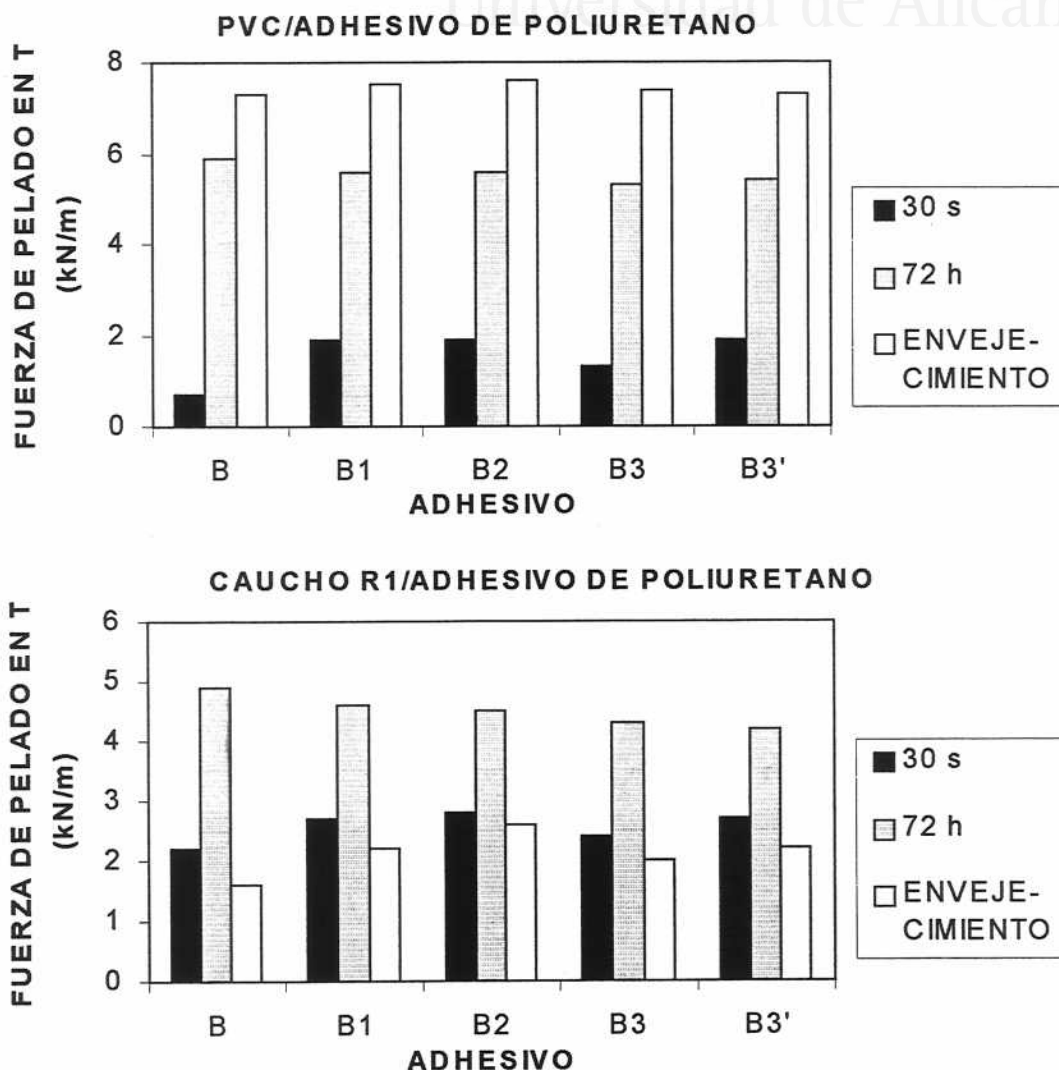


Figura V.11. Fuerzas de pelado en T de las uniones a) PVC/adhesivo de poliuretano y b) caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano. Influencia del tiempo desde la formación de la unión adhesiva (30 segundos y 72 horas), del envejecimiento acelerado (50°C/95% h.r./72 h) y de los diferentes métodos de preparación de los adhesivos.

En el ensayo de pelado realizado a los 30 segundos después de realizar las uniones PVC/adhesivo de poliuretano se observó un fallo de cohesión del adhesivo, mientras que en el resto de ensayos realizados con uniones de PVC/adhesivo de poliuretano y todas las realizadas con uniones caucho R1/adhesivo de poliuretano, se observó un fallo de adhesión. La adición de cargas a adhesivos de poliuretano mejora las fuerzas de pelado en T inmediatas (30 s) en los dos tipos de uniones. Esta mejora es mayor para las uniones realizadas con los adhesivos B1, B2 y B3', mientras que con el adhesivo B3 se obtienen valores intermedios entre el control y los adhesivos B1, B2 y B3'. Los resultados de fuerzas de pelado en T inmediatas se correlacionan con los módulos elásticos de las películas de TPU exentas de disolvente, de modo que las películas con mayores módulos, muestran las mayores fuerzas de pelado en T inmediatas. El proceso de secado en la estufa de las cargas durante la preparación del adhesivo B3, además de afectar negativamente a las propiedades reológicas de la disolución adhesiva y de la película de TPU exenta de disolvente, disminuye ligeramente las fuerzas de pelado en T inmediatas de las uniones.

No se encuentran diferencias significativas en las fuerzas de pelado en T obtenidas en los ensayos realizados 72 horas desde la formación de la unión adhesiva y después de someter las uniones a ensayos de envejecimiento acelerado, entre los adhesivos de poliuretano preparados utilizando diferentes procedimientos.

V.4. Conclusiones.

Las conclusiones que se pueden establecer a partir de los datos experimentales de este capítulo son las siguientes:

1. Las disoluciones adhesivas preparadas por los métodos 1 (cargas por separado) y 2 (cargas adicionadas a la vez) no muestran sedimentación de las cargas en la disolución adhesiva. En cambio, la disolución adhesiva preparada por el método 3 (secado de las cargas en la estufa) produce sedimentación de la carga sedimenta en el seno de la disolución adhesiva, presentando menor viscosidad y contenido en sólidos, así como inferiores propiedades reológicas y adhesivas. La sedimentación parcial de la carga que se produce en la disolución adhesiva preparada por el método 3 (secado de las cargas en la estufa), se debe a la aglomeración de las partículas principalmente de sílice pirogénica (aumentando su tamaño de partícula) y a la pérdida parcial de su química superficial producida durante el proceso de secado en la estufa.

2. Las disoluciones adhesivas preparadas por los métodos 1 y 2 presentan módulos elásticos y viscosos, "yield point", tensión a rotura y fuerzas de pelado en T inmediatas superiores al resto de disoluciones adhesivas. Las películas de TPU B1 y B2 no presentan punto de corte entre sus módulos, mostrando mayor resistencia a las altas temperaturas.
3. Las fuerzas de pelado en T inmediatas de uniones PVC/adhesivo de poliuretano y caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano mejoran cuando se usan adhesivos de poliuretano que contienen cargas, siendo el aumento mayor cuando se usan los adhesivos B1 y B2. Ninguno de los adhesivos muestra diferencias significativas en las fuerzas de pelado en T obtenidas 72 horas después de realizar las uniones y tras realizarse el ensayo de envejecimiento acelerado.

V.5. Bibliografía.

1. H. Ferch. *Defazet-Aktuell*. **26**, 201 (1972).
2. Degussa AG. *Technical Bulletin Pigments N° 54*. 3ª ed. Frankfurt (1981).
3. Degussa AG. *Technical Bulletin Pigments N° 23*. 6ª ed. Frankfurt (1989).
4. T. G. Maciá Agulló. *Tesis Doctoral*. Universidad de Alicante, Alicante (1995).
5. Bayer AG. *Información técnica sobre Desmocoll 530*. Leverkusen (1996).



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VI. Conclusiones



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Considerando la discusión de los resultados experimentales realizada en los capítulos previos, se pueden establecer las siguientes conclusiones generales:

1. El adhesivo de poliuretano que contiene un 10% en peso (con respecto al contenido de poliuretano) de sílice pirogénica presenta propiedades reológicas de la disolución adhesiva y de la película exenta de disolvente muy similares a las del adhesivo que contiene una mezcla 8% en peso sílice pirogénica + 2% en peso sepiolita. Por lo tanto, la sustitución parcial de la sílice pirogénica por sepiolita se puede llevar a cabo sin que el adhesivo pierda prestaciones. Una mayor proporción de sepiolita en la mezcla de cargas provoca un descenso de los valores de viscosidad y de los módulos elástico y viscoso (con respecto a los obtenidos con el adhesivo que contiene un 10% en peso de sílice pirogénica).
2. Las fuerzas de pelado en T inmediatas obtenidas en uniones de PVC plastificado/adhesivo de poliuretano y en caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano son mayores cuando los adhesivos de poliuretano contienen cargas, aunque no se ha encontrado dependencia entre el aumento de estas fuerzas de pelado en T inmediatas y el contenido de sílice pirogénica en el adhesivo.
3. El adhesivo de poliuretano que contiene un 10% en peso de sepiolita desfibrada (con respecto al contenido de poliuretano) presenta mejores propiedades reológicas en el adhesivo y en la película exenta de disolvente, mayor grado de reforzamiento de la película y fuerzas de pelado en T inmediatas superiores a las del adhesivo que contiene un 10% en peso de sepiolita aglomerada (con respecto al contenido de poliuretano). No obstante, cuando cada una de las dos sepiolitas se mezcla con sílice pirogénica, las propiedades de los adhesivos de poliuretano que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita aglomerada son muy similares a las propiedades de los adhesivos que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita desfibrada.
4. Los adhesivos que contienen mezclas de sílice pirogénica + sepiolita imparten buenas viscosidades, aumentan las fuerzas de pelado en T inmediatas de uniones de PVC/adhesivo de poliuretano y caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano, y

una mayor resistencia de las películas de poliuretano exentas de disolvente a fluir a altas temperaturas, en comparación con los adhesivos que contienen únicamente sepiolita o que no contienen carga.

5. La adición de una mezcla de 6% en peso de sílice pirogénica y 4% en peso de sepiolita produce propiedades similares en adhesivos de poliuretano de distinta naturaleza. Por tanto, las propiedades impartidas por una mezcla de cargas son independientes de la naturaleza del poliuretano empleado en la preparación de los adhesivos. Por otra parte, de los tres poliuretanos comerciales empleados en la preparación de los adhesivos, el poliuretano B (mayor peso molecular, mayor proporción de segmentos duros y mayor temperatura de transición vítrea) es el que produce una mayor adhesión inicial y mejores propiedades reológicas.
6. Los adhesivos de poliuretano preparados por incorporación de las cargas “a la vez” o “por separado” no muestran sedimentación de las cargas en el seno de la disolución adhesiva. En cambio, el adhesivo de poliuretano preparado usando el mezclado íntimo de las cargas, seguido de secado en estufa, no evita la sedimentación de las cargas en el seno de la disolución adhesiva, produciendo una reducción en propiedades reológicas, mecánicas y adhesivas. La sedimentación de la carga que se produce en este adhesivo, se debe principalmente a la aglomeración de las partículas primarias de sílice pirogénica, produciendo una pérdida parcial de su química superficial.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VII. Listado de tablas y figuras



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VII.1. Listado de tablas.

		Página
Tabla I.1.	Comportamiento reológico de diferentes líquidos según su respuesta a un ciclo de flujo.....	9
Tabla II.1.	Características de la sílice pirogénica y la sepiolita.....	36
Tabla II.2.	Nomenclatura de los adhesivos de poliuretano usados en este trabajo.....	38
Tabla II.3.	Contenido en sólidos de las disoluciones adhesivas de poliuretano.....	39
Tabla II.4.	Formulación del PVC plastificado.....	43
Tabla II.5.	Formulación del caucho R1.....	43
Tabla II.6.	Temperatura y valor del módulo en el punto de corte entre el módulo elástico y viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente.....	49
Tabla III.1.	Características de la sílice pirogénica, sepiolita aglomerada y sepiolita desfibrada.....	64

	Página
Tabla III.2. Nomenclatura de los adhesivos de poliuretano (sílice pirogénica = sil, sepiolita aglomerada = asepi, sepiolita desfibrada = fsep).....	66
Tabla III.3. Contenidos en sólidos de las disoluciones adhesivas de poliuretano.....	67
Tabla III.4. Temperatura y valor del módulo en el punto de corte entre el módulo elástico y el viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente.....	76
Tabla IV.1. Algunas propiedades de las granzas de TPU comerciales usadas en este estudio.....	94
Tabla IV.2. Nomenclatura de los adhesivos de TPU usados en este capítulo.....	94
Tabla IV.3. Contenidos en sólidos esperado y experimental de las diferentes disoluciones adhesivas de TPU.....	95
Tabla IV.4. Señales de RMN- ¹ H de las tres granzas de TPU empleadas en la preparación de las disoluciones adhesivas.....	100
Tabla IV.5. Proporción de segmentos duros en la estructura de los TPUs usados en este capítulo, obtenidos a partir de datos de RMN- ¹ H.....	101

	Página
Tabla IV.6. Pesos moleculares promedio e índice de polidispersidad obtenidos con cromatografía de permeación en gel (GPC) para las tres granzas de TPU..	101
Tabla IV.7. Temperatura de transición vítrea (T _g), temperatura de fusión (T _m) y variación de entalpía de fusión (ΔH) de las tres granzas de TPU usadas en este capítulo.....	103
Tabla IV.8. Temperatura y valor del módulo en el punto de corte entre los módulos elástico y viscoso de las películas de TPU exentas de disolvente.....	107
Tabla V.1. Nomenclatura de las disoluciones adhesivas de poliuretano.....	122
Tabla V.2. Contenidos en sólidos esperado y experimental de las diferentes disoluciones adhesivas de TPU.....	123
Tabla V.3. Temperatura y valor del módulo en el punto de corte entre los módulos elástico y viscoso de las películas de TPU exentas de disolvente.....	131

VII.2. Listado de figuras.

Figura I.1. Fórmula general del grupo uretano.....	4
Figura I.2. Esquema general de la estructura de un elastómero de poliuretano.....	5

	Página
Figura I.3. Estructura segmentada de un TPU. a) Estructura segmentada de un poliuretano termoplástico sometido a un esfuerzo. b) Separación de dominios duros y blandos en un poliuretano termoplástico en reposo.....	6
Figura I.4. Modelo de un fluido en régimen laminar.....	10
Figura I.5. Respuesta viscoelástica de un material a un esfuerzo oscilatorio en un ensayo dinámico de cizalla simple.....	11
Figura I.6. Esquema de la formación de la estructura tridimensional de una sílice pirogénica mediante enlaces de hidrógeno.....	14
Figura I.7. Esquema del método de preparación de sílices pirogénicas hidrófilas.....	17
Figura I.8. Esquema de una partícula de sílice pirogénica hidrófila...	18
Figura I.9. Diferentes grupos silanol existentes en la superficie de las partículas de sílice pirogénica.....	19
Figura I.10. Esquema del método de preparación de sílices pirogénicas hidrófobas.....	20
Figura I.11. Esquema de una partícula de sílice pirogénica hidrófoba.	20

	Página
Figura I.12. Modificación química de una sílice pirogénica hidrófila..	21
Figura I.13. Modelo esquemático de la estructura de la sepiolita.....	23
Figura II.1. Fotos de microscopía electrónica de barrido de la sílice pirogénica y de la sepiolita (x 5000).....	37
Figura II.2. Dimensiones estándar de una probeta de poliuretano con forma de halterio utilizada en los ensayos de tracción y alargamiento. Norma ISO 37-77.....	41
Figura II.3. Curva Esfuerzo-deformación típica de un poliuretano.....	41
Figura II.4. Unión adhesiva empleada para el ensayo de fuerzas de pelado en T.....	42
Figura II.5. Variación de la viscosidad Brookfield frente al contenido de sílice pirogénica (SiO ₂) en los adhesivos de poliuretano. Valores obtenidos 1 día, y 2 meses después de la preparación de los adhesivos.....	44
Figura II.6. Variación de la viscosidad de los adhesivos de poliuretano en función de la velocidad de cizalla. a) 1 día después de la preparación de los adhesivos. b) 2 meses después de la preparación de los adhesivos.....	46

	Página
Figura II.7. Variación del índice de pseudoplasticidad (S.T.I.) en función del contenido de sílice pirogénica en los adhesivos de poliuretano (1 día, y 2 meses después de la preparación de los adhesivos).....	47
Figura II.8. Variación del a) módulo elástico, y b) módulo viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente en función de la temperatura.....	48
Figura II.9. Variación de los módulos elástico y viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente, B (control), V6A4 (6% sepiolita + 4% sílice pirogénica) y A10 (solamente contiene sílice pirogénica) en función de la temperatura.....	50
Figura II.10. Variación de a) la tensión a rotura, b) el “yield point” o punto de fluencia, y c) el alargamiento a rotura de las películas de poliuretano exentas de disolvente en función del contenido en sílice pirogénica.....	51
Figura II.11. Fotos de microscopía electrónica de barrido de la secciones de las películas de poliuretano exentas de disolvente (x 5000).....	53
Figura II.11. Fotos de microscopía electrónica de barrido de la secciones de las películas de poliuretano exentas de disolvente (x 5000).....	54
Continuación	

	Página
Figura II.12. Fuerzas de pelado en T de uniones a) PVC/adhesivo de poliuretano y b) caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano en función del contenido de sílice pirogénica en el adhesivo. Influencia del tiempo desde la formación de la unión adhesiva (desde 30 segundos hasta 72 horas) y del envejecimiento acelerado (50°C/95% h.r./72 h).....	56
Figura III.1. Fotos de microscopía electrónica de barrido (x 5000) de la sílice pirogénica, sepiolita aglomerada y sepiolita desfibrada.....	65
Figura III.2. Variación de la viscosidad Brookfield de las disoluciones adhesivas de poliuretano en función del contenido en sepiolita a) 1 día; y b) 2 meses después de la preparación de los adhesivos.....	69
Figura III.3a. Variación de la viscosidad de las disoluciones adhesivas de poliuretano en función de la velocidad de cizalla, 1 día después de la preparación de los adhesivos.....	71
Figura III.3b. Variación de la viscosidad de las disoluciones adhesivas de poliuretano en función de la velocidad de cizalla, 2 meses después de la preparación de los adhesivos.....	72
Figura III.4a. Variación del módulo elástico de las películas de poliuretano exentas de disolvente en función de la temperatura.....	74

	Página
Figura III.4b. Variación del módulo viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente en función de la temperatura.....	75
Figura III.5a. Variación de los módulos elástico y viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente, en función de la temperatura. Películas B, BF2 y BF10.....	77
Figura III.5b. Variación de los módulos elástico y viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente, en función de la temperatura. Películas BG2 y BG10.....	78
Figura III.6. Variación de a) la tensión a rotura; b) el "yield point" o punto de fluencia; y c) el alargamiento a rotura de las películas de poliuretano exentas de disolvente en función de su contenido en sepiolita en la mezcla de cargas (% en peso con respecto al poliuretano).....	80
Figura III.7. Fotos de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las películas de poliuretano exentas de disolvente (x5000).....	81
Figura III.7. Fotos de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las películas de poliuretano exentas de disolvente (x5000).....	82
Continuación 1.	
Figura III.9. Fotos de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las películas de poliuretano exentas de disolvente (x5000).....	83
Continuación 2.	

	Página
Figura III.8. Fuerzas de pelado en T de uniones a) PVC/adhesivo de poliuretano y b) caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano tras diferentes tiempos desde la formación de la unión adhesiva.....	84
Figura IV.1. Distribución de pesos moleculares típica de un polímero.....	97
Figura IV.2. Determinación de la temperatura de transición vítrea mediante DSC.....	98
Figura IV.3. Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de las granzas de TPU empleadas en la preparación de las disoluciones adhesivas.....	99
Figura IV.4. Curvas de DSC de las tres granzas de TPU utilizadas en este capítulo.....	102
Figura IV.5. Viscosidad Brookfield de las disoluciones adhesivas preparados con diferentes TPUs, 1 día, y 2 meses después de su preparación.....	103
Figura IV.6. Variación de la viscosidad de las disoluciones adhesivas de poliuretano en función de la velocidad de cizalla, a) 1 día, y b) 2 meses después de la preparación de los adhesivos preparados con diferentes TPUs.....	105

	Página
Figura IV.7. Variación de los módulos a) elástico, y b) viscoso de las películas de TPU exentas de disolvente, en función de la temperatura.....	106
Figura IV.8. Variación de los módulos elástico y viscoso de las películas de TPU K y K4A6, en función de la temperatura.....	108
Figura IV.9. Curvas esfuerzo-deformación de las películas de TPU exentas de disolvente.....	109
Figura IV.10. Valores de a) tensión a rotura, b) "yield point" o punto de fluencia, y c) alargamiento a rotura de las películas de TPU.....	110
Figura IV.11. Fotos de microcopía electrónica de barrido de las películas de TPU (x 5000).....	111
Figura IV.11. Fotos de microcopía electrónica de barrido de las Continuación películas de TPU (x 5000).....	112
Figura IV.12. Fuerzas de pelado en T de uniones de a) PVC/adhesivo de poliuretano y b) caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano obtenidas a diferentes tiempos después de la formación de la unión adhesiva (30 segundos y 72 horas), y después de someter las uniones a ensayos de envejecimiento acelerado.....	114

	Página
Figura V.1. Esquema del agitador Cowles empleado para la preparación de los adhesivos de TPU. D = diámetro del agitador Cowles.....	121
Figura V.2. Valores de viscosidad Brookfield de las disoluciones adhesivas de TPU preparadas usando diferentes métodos, 1 día, y 2 meses después de su preparación...	124
Figura V.3. Variación de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla de las disoluciones adhesivas de TPU preparadas usando diferentes métodos, a) 1 día, y b) 2 meses después de su preparación.....	126
Figura V.4. Valores de viscosidad Brookfield de algunas disoluciones adhesivas de TPU preparadas usando diferentes métodos, 1 día, y 2 meses después de su preparación. Influencia del proceso de secado en estufa de las cargas en las propiedades reológicas de las disoluciones adhesivas B3 y B3'.....	127
Figura V.5. Variación de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla de algunas disoluciones adhesivas de TPU preparadas usando diferentes métodos, a) 1 día, y b) 2 meses después de su preparación. Influencia del proceso de secado en estufa de las cargas en las propiedades reológicas de las disoluciones adhesivas B3 y B3'.....	126
Figura V.6. Variación de los módulos a) elástico, y b) viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente en función de la temperatura.....	129

Página

Figura V.7.	Variación de los módulos a) elástico, y b) viscoso de las películas de poliuretano exentas de disolvente en función de la temperatura. Influencia del proceso de secado en la estufa de las cargas en las propiedades reológicas de las películas de TPU B3 y B3'.....	130
Figura V.8.	Variación de los módulos elástico y viscoso en función de la temperatura y punto de corte entre módulos de algunas películas de TPU exentas de disolvente.....	132
Figura V.8. Continuación	Variación de los módulos elástico y viscoso en función de la temperatura y punto de corte entre módulos de algunas películas de TPU exentas de disolvente.....	133
Figura V.9.	Valores de a) tensión a rotura, b) yield point o punto de fluencia, y c) alargamiento a rotura de las películas de TPU exentas de disolvente. Influencia del método de preparación de las disoluciones adhesivas en las propiedades mecánicas de las películas de TPU.....	134
Figura V.10.	Fotos de microscopía electrónica de barrido de las películas de TPU exentas de disolvente obtenidas usando diferentes métodos de preparación (x5000).....	135
Figura V.10. Continuación	Fotos de microscopía electrónica de barrido de las películas de TPU exentas de disolvente obtenidas usando diferentes métodos de preparación (x5000).....	136

Página

Figura V.11. Fuerzas de pelado en T de las uniones **a)** PVC/adhesivo de poliuretano y **b)** caucho R1 lijado/adhesivo de poliuretano. Influencia del tiempo desde la formación de la unión adhesiva (30 segundos y 72 horas), del envejecimiento acelerado (50°C/95% h.r./72 h) y de los diferentes métodos de preparación de los adhesivos..... 137