

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E  
INVESTIGACIÓN**



Tesis para obtención:  
**Doctor en Ciencias en Ingeniería Química**

**Proyecto:**  
ENTRECRUZAMIENTO DE ADHESIVOS  
BASE SOLVENTE CON COPOLÍMEROS  
SBS Y SBR

**Presenta:**  
M.C. BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ  
D91070140

**Asesor:**  
Dr. José Luis Rivera Armenta

**Cd. Madero, Tamps.**

**Noviembre de 2014**

"2014, Año de Octavio Paz"

Cd. Madero, Tamps; a **24 de Octubre de 2014.**

OFICIO No.: U1.604/14  
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**M.C. BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ**  
**NO. DE CONTROL D91070140**  
**PRESENTE**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado del Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SECRETARIO :	DR. SERGIO MOCTEZUMA ESPIRICUETO
VOCAL 1:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
VOCAL 2:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
VOCAL 3:	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
DIRECTOR DE TESIS :	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DR. SERGIO MOCTEZUMA ESPIRICUETO

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"ENTRECruzAMIENTO DE ADHESIVOS BASE SOLVENTE CON COPOLÍMEROS SBS Y SBR"**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®

  
**M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO**  
**JEFA DE LA DIVISIÓN**



c.c.p.- Minuta  
Archivo

MYCHC 'TLR'.jar



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz, Col. Los Mangos, CP. 89440 Cd. Madero, Tam.  
Tel. (833) 357 48 20, Fax, Ext. 1002. e-mail: itcm@itcm.edu.mx

[www.itcm.edu.mx](http://www.itcm.edu.mx)



## ÍNDICE

RESUMEN.....	1
1. MARCO TEÓRICO.....	3
1.1 Generalidades de los adhesivos.....	3
1.1.1 Desarrollo de los Adhesivos.....	4
1.1.2 Tipos de adhesivos.....	6
1.1.3 Componentes de una mezcla adhesiva.....	9
1.1.4 Relación entre Adhesivo y Adhesión.....	10
1.1.5 Teoría de la adhesión.....	11
1.2 Copolímeros SBS y SBR en adhesivos.....	12
1.3 Efecto de la resina en la mezcla adhesiva.....	15
1.4 Parámetros de solubilidad.....	17
1.4.1 Miscibilidad de mezclas adhesivas.....	19
1.5 Proceso de entrecruzamiento de mezclas adhesivas.....	20
1.5.1 Proceso de entrecruzamiento de adhesivos con peróxidos.....	20
1.6 Métodos de aplicación en adhesivos.....	24
1.7 Ventajas y desventajas de los Adhesivos.....	25
1.8 Diseño de uniones adhesivas.....	26
2. MATERIALES, TÉCNICAS Y METODOLOGÍA.....	29
2.1 Materiales.....	29
2.1.1 Copolímeros.....	29
2.1.2 Resinas.....	30
2.1.3 Agente de curado.....	30
2.1.4 Solventes orgánicos.....	31
2.2 Metodología de mezclado.....	31
2.2.1 Preparación de películas adhesivas.....	33
2.3 Diseño de Experimentos.....	33
2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	34
2.4.1 Análisis de los puntos de reticulación por FTIR.....	34

2.4.2	Cálculo de densidad de entrecruzamiento .....	35
2.4.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	36
2.4.4	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	37
2.4.5	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	38
2.4.6	Análisis Dinámico mecánico (DMA).....	38
2.4.7	Análisis Reológico .....	39
2.4.8	Viscosidad Brookfield .....	39
2.4.9	Determinación de sólidos no volátiles.....	41
2.4.10	Pruebas mecánicas de fractura .....	42
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	45
3.1	Caracterización de adhesivos por FTIR.....	45
3.2	Resultados de prueba de hinchamiento.....	62
3.3	Análisis morfológico por Microscopía Electrónica de Barrido SEM.....	66
3.4	Análisis de estabilidad térmica por TGA .....	70
3.5	Estudio cinético del proceso de descomposición /reticulación de las mezclas adhesivas por DSC .....	72
3.5.1	Comprobación del mecanismo de reacción de entrecruzamiento de orden n....	75
3.5.2	Análisis cinético a partir de curvas dinámicas .....	82
3.5.3	Método Ozawa .....	83
3.5.4	Método Kissinger .....	83
3.5.5	Resultados de parámetros cinéticos a partir de curvas dinámicas .....	84
3.6	Análisis dinámico mecánico (DMA) .....	93
3.7	Análisis Reológico por plato paralelo .....	97
3.8	Análisis de viscosidad de los adhesivos.....	99
3.9	Análisis del contenido de sólidos no volátiles del adhesivo .....	102
3.10	Resistencia mecánica a la tensión.....	104
4.	CONCLUSIONES. ....	110
5.	BIBLIOGRAFÍA.....	113

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Mecanismo de unión entre adhesivo y sustrato. ....	3
Figura 1.2 Estructura de copolímeros en bloque de estireno-butadieno. ....	13
Figura 1.3 Estructura química de copolímeros SBS y SBR. ....	14
Figura 1.4 Parámetro de solubilidad de copolímeros <sup>[4]</sup> .....	18
Figura 1.5 Rotura homolítica con reacción de abstracción y $\beta$ – escisión .....	21
Figura 1.6 Pasos realizados durante la reacción con PDC. ....	22
Figura 1.7 Reacciones secundarias típicas: (A) Reacción $\beta$ -escisión y (B) Desproporción	23
Figura 1.8 Fuerzas típicas en uniones adhesivas .....	27
Figura 1.9 Diseños típicos de uniones adhesivas.....	27
Figura 1.10 Esfuerzos en una unión traslape simple.....	28
Figura 2.1 Proceso de mezclado de mezcla adhesiva .....	33
Figura 2.2 Esquema del fenómeno de reflexión múltiple .....	35
Figura 2.3 Equipo de viscosidad brookfield.....	41
Figura 2.4 Análisis de esfuerzo-tensión (a), análisis de fractura (b) .....	42
Figura 2.5 Forma y dimensiones de la probeta de madera para prueba tensil single-lap <sup>[41]</sup>	43
Figura 3.1 Espectro IR de la mezcla (P0-1(SBS)/Sylvalite RE100L/3.60pch PDC) evaluada a 170°C.....	46
Figura 3.2 Proceso de entrecruzamiento con peróxido de dicumilo y SBS propuesto.....	47
Figura 3.3 Efecto del tiempo para la mezcla adhesiva (P-05/3.60pch/SylvaliteRE100L) evaluada a 170°C .....	50
Figura 3.4 Efecto de la concentración de PDC en la mezcla adhesiva (P- 02_SylvalyteRE100L) evaluada a 90min y 170°C, a) 3.60pch y b) 0.81pch.....	53
Figura 3.5 Efecto de la concentración de PDC en la mezcla adhesiva (P-05_Sylvalyte RE100L) evaluada a 90min y 170°C, a) 3.60pch y b) 0.81pch.....	55
Figura 3.6 Espectros IR de las resinas sylvalite 100L (a) y piccolite HM106 (b).....	56
Figura 3.7 Efecto de la resina en IR para la mezcla (P02_3.60pch pdc) evaluada a 170°C	58
Figura 3.8 Efecto de la resina en IR para la mezcla (P05_0.81pch pdc) evaluada a 170°C	60

Figura 3.9 Efecto del peso molecular en IR para la mezcla (a) P02,b) P01 y c)P05/Sylvalite RE100L /3.60pch PDC) evaluada a 170°C .....	61
Figura 3.10 Efecto del porcentaje de hinchamiento y $V_{2m}$ de las mezclas adhesivas con resina Piccolyte HM106 a diferentes relaciones de PDC.....	63
Figura 3.11 Efecto del porcentaje de hinchamiento de las mezclas adhesivas con resina Sylvalite a diferentes relaciones de PDC .....	63
Figura 3.12 Variación del parámetro de Flory vs fracción de volumen del polímero hinchado, $V_{2m}$ , para resinas adhesivas con P-05. ....	64
Figura 3.13 Variación del parámetro de Flory vs fracción de volumen del polímero hinchado, $V_{2m}$ , para mezclas adhesivas con A) P-01 y B)P-02.....	65
Figura 3.14 Micrografías de mezcla adhesiva P-02/sylvalite/0.81PDC, sin curada A) y curada B), 2.0 kV y 500 X.....	67
Figura 3.15 Micrografías SEM de mezcla adhesiva P-02/sylvalite/0.81PDC, sin curada A) y .....	69
Figura 3.16 Termograma TGA para el PDC, resina Piccolyte HM106 y Sylvalite RE100L .....	70
Figura 3.17 Análisis de Estabilidad térmica por TGA para la mezcla adhesiva (P-01 _sylvaliteRE100L). ....	75
Figura 3.18 Análisis DSC modo isotérmico para la mezclaP-01/0.81pdc/sylvalite @ 170°C .....	77
Figura 3.19 Reproducción de curvas $\alpha$ vs t a partir de parámetros cinéticos de mezclas adhesivas P-01/Sylvalite/0.81PDC (A) y P-01 Sylvalite/3.60PDC (B).....	80
Figura 3.20 Reproducción de curvas $\alpha$ vs t a partir de parámetros cinéticos de mezclas adhesivas P-05/Piccolyte/3.60PDC (A) y P-05/Sylvalite/3.60PDC (B).....	82
Figura 3.21 Influencia de la velocidad de calentamiento en la $T_p$ en la mezcla SBS-2/3.6 pch PDC .....	84
Figura 3.22 Regresión lineal para cálculo $E_a$ , por el métodos Ozawa y Kissinger en la mezcla adhesiva .....	86
Figura 3.23 Regresión lineal para cálculo $E_a$ , por el métodos Ozawa y Kissinger en la mezcla adhesiva .....	87

Figura 3.24 Regresión lineal para cálculo $E_a$ , por el métodos Ozawa y Kissinger en la mezcla adhesiva .....	88
Figura 3.25 Regresión lineal para cálculo $E_a$ , por el métodos Ozawa y Kissinger en la mezcla adhesiva .....	89
Figura 3.26 Regresión lineal para cálculo $E_a$ , por el métodos Ozawa y Kissinger en la mezcla adhesiva .....	90
Figura 3.27 Regresión lineal para cálculo $E_a$ , por el métodos Ozawa y Kissinger en la mezcla adhesiva .....	93
Figura 3.28 Efecto de la resina en la prueba DMA, para el copolímero P-01/3.60pch PDC95	
Figura 3.29 Efecto de la resina SylvaliteRE100L en la prueba DMA, para el copolímero P-01 y P-02/3.60pch PDC.....	96
Figura 3.30 Efecto de la temperatura en el $G'$ para la mezcla adhesiva con P-02/PiccolyteHM106 .....	97
Figura 3.31 Barrido de frecuencia de mezcla adhesiva P-02/Piccolyte a 195°C.....	98
Figura 3.32 Efecto de la viscosidad en mezclas adhesivas con resina piccolyte HM106 y sylvalite RE100L .....	100
Figura 3.33 Mezclas realizadas con resina Sylvalite RE100L y Piccolite HM106 .....	101
Figura 3.34 Contenido de sólidos no volátiles de mezclas adhesivas con resina PiccolyteHM106 y su efecto en la estructura química.....	103
Figura 3.35 Contenido de sólidos no volátiles de mezclas adhesivas con resina Sylvalite RE100L y su efecto en la estructura química.....	103
Figura 3.36 Determinación de esfuerzo en pruebas single Lap-shear a 25°C para mezclas adhesivas con copolímero P-01y 0.73pch PDC.....	105
Figura 3.37 Resistencia mecánica a la tracción de la película de adhesivo sin curar evaluada a diferentes tiempos. ....	107
Figura 3.38 Prueba single Lap-shear curadas a 170°C para mezclas adhesivas.....	108

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Resinas asociadas a la fase de bloque del hule termoplástico <sup>[4]</sup> .....	17
Tabla 2.1 Comparación de propiedades básicas de los copolímeros utilizados .....	30
Tabla 2.2 Formulación estándar de una mezcla adhesiva <sup>[4,29]</sup> .....	32
Tabla 2.3 Matriz experimental de las mezclas adhesivas.....	34
Tabla 3.1 Efecto de bandas características en el proceso de descomposición de PDC .....	47
Tabla 3.2 Cuantificación de área analizando las señales principales en modo de absorbancia	49
Tabla 3.3 Temperatura inicial y máxima de descomposición de los componentes .....	71
Tabla 3.4 Temperaturas características del proceso exotérmico de los sistemas SBS y.....	73
SBR / PDC.....	73
Tabla 3.5 Parámetros cinéticos obtenidos a partir de isotermas DSC.....	76
Tabla 3.6 Temperatura $T_p$ y $\Delta H_R$ a diferentes velocidades de calentamiento con resina PiccolyteHM106 .....	84
Tabla 3.7 Temperatura $T_p$ y $\Delta H_R$ a diferentes velocidades de calentamiento con resina Sylvalite	84
Tabla 3.8 Parámetros cinéticos a partir de las curvas dinámicas en DSC.....	91
Tabla 3.9 Valores de $E_a$ encontrados en la bibliografía para el peróxido de dicumilo.....	92
Tabla 3.10 Determinación del tipo de falla en pruebas esfuerzo single Lap-shear a 25°C para mezclas adhesivas con copolímero P-01y 0.73pch PDC.....	105

## ***RESUMEN***

Con el desarrollo de la tecnología para elaborar polímeros sintéticos, el impulso de los adhesivos ha podido ser dirigido a mercados de alta especialidad, por lo que hoy en día los adhesivos son utilizados en todo tipo de manufactura, desplazando otras formas de unión y están disponibles en una amplia variedad de bases poliméricas como lo son: los acrílicos, metacrilicos, siliconas, policloroprenos y copolímeros estireno-butadieno (SBR) entre otros. Uno de los polímeros más ampliamente utilizados son los estirénicos tipo A-B-A, donde “A” representa el bloque estirénico y “B” representa el bloque elastomérico, pudiendo ser insaturado como el poliisopreno (SIS) y el polibutadieno (SBS), o saturado como en el caso del etileno butileno (SEBS).

Los adhesivos formulados a base de SBS, por su carácter termoplástico no poseen buena resistencia a los químicos y especialmente no pueden ser utilizados a altas temperaturas. Sin embargo, cuando se incluye un proceso de entrecruzamiento para el copolímero base en este tipo de adhesivos las características mencionadas son potenciadas generándose un desempeño muy superior para el adhesivo. Existen varios procesos de entrecruzamiento para la base polimérica en adhesivos, siendo uno de los más comunes el entrecruzamiento con luz ultravioleta (UV), pero también pueden ser curados por una variedad de agentes entrecruzantes. El azufre es de los sistemas más frecuentemente utilizados en el proceso de curado. El curado con peróxidos orgánicos, es la segunda técnica más común de vulcanización, y se realiza a materiales poliméricos que requieren mayor estabilidad térmica o cuando la naturaleza del polímero hace imposible el uso de azufre, sin embargo, en adhesivos no existe mucha información con respecto al proceso de entrecruzamiento con peróxidos.

Dentro de las tecnologías más utilizadas en la formulación de adhesivos, están las basadas en el uso de solventes, por tratamiento térmico o hot-melt y por emulsiones acuosas, su aplicación dependerá de factores como la naturaleza de la base polimérica y el resto de los componentes en la formulación, además de la aplicación específica a la cual están orientadas. Dentro de la formulación de un adhesivo se incluyen otros ingredientes para

alcanzar propiedades específicas, entre los cuales podemos mencionar: las resinas y sus derivados que ayudan a optimizar las propiedades de adherencia, plastificantes que modifican la viscosidad proporcionándole flujo al adhesivo, además de cargas y aditivos de entrecruzamiento.

En la tecnología de formulación de adhesivos base solvente, el policloropreno es el principal polímero utilizado para aplicaciones en la industria maderera, por su resistencia a altas temperaturas y gran fuerza cohesiva, sin embargo, estos polímeros generan subproductos halogenados no aceptables ambientalmente, esto aunado a su alto costo y combinado con diferentes situaciones de mercado genera la necesidad de buscar nuevas opciones para sustituirlos.

Con base en lo anterior, se realizó la presente investigación para una formulación adhesiva base solvente, utilizando copolímeros lineales de estructura SBR y SBS, evaluando el efecto de la adición del peróxido de dicumilo (PDC) como agente entrecruzante, utilizando dos resinas promotoras de adhesión, una compatible al bloque poliestirénico (PS) y otra compatible hacia el bloque polibutadiénico (PB), y estudiando la relación de estructura copolímero-resina-agente entrecruzante

En este trabajo se presenta un análisis de resultados sobre el efecto de la concentración del PDC en la formulación adhesiva con respecto al tiempo, a la estructura del copolímero y al tipo de resina adhesiva utilizada, cuando son activadas a altas temperaturas.

El proceso de entrecruzamiento es evaluado por medio de análisis infrarrojo (FTIR), para observar los cambios estructurales por el análisis de señales características que se presentan durante la reticulación. También se evaluó el efecto del PDC en el adhesivo, en su comportamiento dinámico-mecánico (DMA), analizando los cambios de transición vítrea  $T_g$ , el efecto de las resinas en los bloques PS y PB, los cambios en los módulos elástico ( $G'$ ) y módulo viscoso ( $G''$ ). Se realizó un análisis cinético del proceso de entrecruzamiento que sufre el adhesivo a altas temperaturas estableciendo como temperatura de estudio  $170^\circ\text{C}$ , y por último se evaluó el desempeño del adhesivo en sustratos de madera evaluando esfuerzos internos en análisis de fractura realizados a altas temperaturas.

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 Generalidades de los adhesivos

Los adhesivos son materiales utilizados para unir dos sustratos, que pueden ser iguales o diferentes, normalmente estos son aplicados en la superficie de uno o ambos sustratos, para generar la unión entre ambas superficies. Las características que presenta la unión se pueden explicar mediante mecanismos de adhesión (desarrollados en la interface entre adhesivo y sustrato) y mecanismos de cohesión (desarrollados en el interior del propio adhesivo) como se muestra en la Figura 1.1. Los adhesivos son capaces de formar conexiones fuertes con pequeñas cantidades en comparación al peso final de las piezas a unir <sup>[1]</sup>. Se denominan sustratos a los materiales que se pretenden unir por medio del adhesivo y pueden ser iguales o de diferente naturaleza. La adhesión es definida como una propiedad referida a un conjunto de fenómenos interrelacionados que generan fuerzas que son capaces de mantener la unión de dos sustratos y son explicados mediante leyes físicas, requiriendo varias pruebas para predecir la fuerza con la que el adhesivo mantiene la unión generada <sup>[2]</sup>.

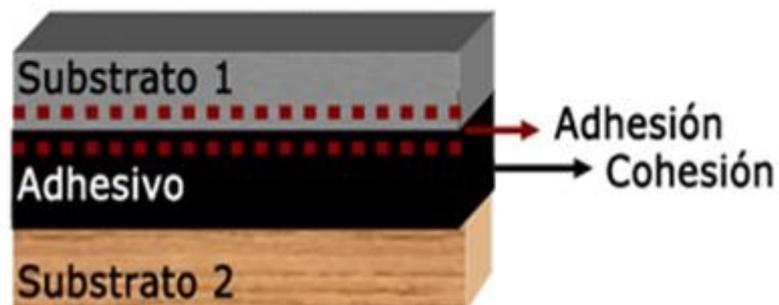


Figura 1.1 Mecanismos de unión entre adhesivo y sustrato.

Existe una amplia variedad de adhesivos actualmente en el mercado, estos se clasifican de acuerdo a diferentes características en común. La clasificación de adhesivos tiene como objetivo simplificar y entender su origen, su función o su posible aplicación, por ejemplo: dentro de la clasificación realizada tomando en cuenta su origen y naturaleza, se encuentran los adhesivos de origen natural y adhesivos de origen sintético, debido a que estos últimos están basados en polímeros sintéticos, se clasifican de acuerdo a su estructura y naturaleza polimérica por ejemplo: adhesivos termoplásticos y adhesivos termoestables, otra clasificación de acuerdo a su tecnología de formulación es: adhesivos hotmelt, adhesivos en base solvente y adhesivos en base agua.

Existe una gran variedad de polímeros que son utilizados en la formulación de adhesivos sintéticos, entre los más utilizados están: el copolímero estireno-butadieno aleatorizado (SBR) que es utilizado por tener características similares al hule natural, el policloropreno fué el primer elastómero sintético utilizado para desarrollar adhesivos industriales ya que además de tener muchas propiedades del hule natural presenta una excelente resistencia a solventes y aceites, dentro de los adhesivos termoplásticos el copolímero estireno-butadieno-estireno en bloque (SBS) es el más empleado para sistemas hotmelt y actualmente se realizan desarrollos para su aplicación en adhesivos base solvente.

Los componentes principales de una mezcla adhesiva son: polímeros, plastificantes, solventes, rellenos, agente de curado, estabilizantes, espesantes y diversos, los cuales serán descritos más adelante. Las tecnologías de procesamiento para formulaciones adhesivas son: base solvente, base agua y tipo hotmelt.

### ***1.1.1 Desarrollo de los Adhesivos***

El uso de adhesivos se remonta a la prehistoria hallando vestigios del uso de la sangre animal como agente cohesivo para unir collares que datan del año 4000 A.C., o adhesivos que procedían de cocción de huesos de animales para unir láminas de madera hacia 1800 A.C <sup>[1,2]</sup>. De igual manera a lo largo de la historia se han utilizado almidón, breas ceras, gran número de materiales naturales, para resolver situaciones que requieran unir dos materiales como en la fabricación de utensilios cotidianos y armas para cacería.

En 1750 fue expedida la primera patente para pegamento o adhesivo en Gran Bretaña, hecho a partir de pescado. Rápidamente se patentaron otros adhesivos que utilizaban caucho natural, hueso de animales, almidón y proteína de la leche o caseína. Sin embargo, el uso masivo de los adhesivos no comienza hasta finales del siglo XIX, con la primera emisión de sellos de correos en 1840 adhesivos a base de almidón. En 1845 Horace H. Day inventa y patenta los primeros adhesivos sensitivos a la presión basados en gomas naturales. Charles Goodyear en 1884 desarrolla mediante los procesos de vulcanización la adhesión directa de caucho sobre metal.

El mayor impulso que experimentó la industria adhesiva fue provocado por las necesidades de la II Guerra Mundial. En 1909 Leo H. Baekeland patentó la resina fenólica, comenzado la era de los plásticos y adhesivos industriales. En 1920 Richard G. Drew desarrolla los primeros adhesivos para las cintas de enmascaramiento utilizadas en el proceso de pintura de la industria automovilística. En 1937 Otto Bayer patenta los poliuretanos, siendo un impulso para la historia de los adhesivos. En 1940 Norman A. Bruyne descubrió la resina fenólica modificada, permitiendo realizar uniones estructurales metálicas mediante adhesivos, este hecho impulso la industria aeroespacial. Así, en este período se empieza a comercializar, entre otras resinas, los adhesivos epóxicos (adhesivos bicomponentes normalmente), cuya patente había aparecido alrededor 1943, algunos de ellos desarrollados por Eduard Preiswerk abriendo así un gran campo de posibilidades de aplicación de adhesivos estructurales.

La tecnología anaeróbica para la formulación de adhesivos tiene su aplicación en la industria armamentista a partir de 1953. Posteriormente se introduce también en la industria de la automotriz. Los adhesivos reforzados con caucho comienzan a emplearse a partir de 1965, cubriendo aquellas aplicaciones en las cuales las uniones adhesivas pueden ser sometidas a esfuerzos de pelado. En 1967 se desarrollan los primeros adhesivos resistentes a altas temperaturas (300°C) con base de poliamida. En 1970 se desarrollan en Japón los adhesivos basados en silanos modificados. A partir de 1980 se desarrollan en USA los Hotmelts o adhesivos termofusibles. Y en el año 2000 se aplica la ciencia nanotecnología en el desarrollo y formulaciones de nuevos adhesivos.

Es necesario considerar los pros y los contras de los diferentes tecnologías para formular adhesivos para su desarrollo comercial <sup>[1,2,4]</sup>.

### 1.1.2 Tipos de adhesivos.

Los adhesivos deben aplicarse en los sustratos con características fluidas, para que mojen completamente la superficie y no dejen espacios o burbujas que reduzcan o limiten el área de contacto de la unión, esto se debe considerar incluso en superficies ásperas. La gran variedad de adhesivos y selladores que existen actualmente generan la necesidad de clasificarlos para entender de manera sencilla como se originan, como funcionan para cada uno de los sustratos que se requiere unir y definir así las posibles aplicaciones que pudieran tener. Como ya mencionamos anteriormente se los adhesivos se pueden modificar:

#### **De acuerdo a su origen:**

Naturales, son aquellos que se producen o se extraen de los materiales naturales por ejemplo almidón, proteínas, ceras, resinas, etc.

Sintéticos, su característica principal es que están basados en polímeros presentan altas propiedades mecánicas, físicas y químicas frente a los adhesivos de origen natural.

#### **Por la estructura y naturaleza polimérica:**

Adhesivos termoplásticos, están formados por polímeros que se encuentran unidos mediante fuerzas intermoleculares o fuerzas de Van der Waals, presentando estructuras lineales o ramificadas.

Adhesivos elastoméricos, constituidos por polímeros que se encuentran unidos por medio de enlaces químicos adquiriendo una estructura final ligeramente reticulada.

Adhesivos termoestables, conjunto de unidades poliméricas unidas mediante enlaces químicos adquiriendo una estructura final altamente reticulada.

#### **Por tipo de curado:**

Adhesivos de curado químico, como por ejemplo por poliadición, por polimerización, policondensación.

Adhesivos de curado físico, por ejemplo adhesivos hotmelt, base solvente, base agua, de contacto, de dispersión, plastisoles, de presión (PSA), entre otros.

#### **Por requerimiento de uso:**

Adhesivos estructurales, deben soportar una carga mayor que el peso adherente.

Adhesivos de sostén, soportan solo el peso de los adherentes.

Adhesivos selladores, previenen el paso de fluido a través de una junta.

#### **Por soporte químico:**

Es el medio en el que se encuentra el adhesivo antes de ser aplicado en la estación adhesiva Adhesivos en base agua (dispersiones), el soporte químico es agua, después de la aplicación el agua es evaporada.

Adhesivos en base solvente, el soporte es un disolvente orgánico y este se evapora durante el secado.

Adhesivos Hotmelt, son 100 % sólidos, utilizan plastificantes los cuales se funden con todos los componentes de la formulación, siendo su limitación su resistencia al calor.

#### **Por características de aplicación:**

Adhesivos de contacto, se distribuyen sobre las dos superficies a unir, se deja evaporar parcial del disolvente que los acompaña se unen ambas partes formando un fuerte enlace con elevada resistencia al deslizamiento.

Adhesivos sensitivos a la presión, se adhieren a temperatura ambiente por aplicación de una breve presión, encuentran su aplicación esencialmente en cintas y bandas adhesivas.

Selladores, material no metálico capaz de unir dos superficies rellenando el espacio existente entre ambos, creando una barrera de protección la cual impide posibles entradas y/o fugas de materiales sólidos, líquidos o gaseosos <sup>[1,4,5]</sup>.

Preferentemente los adhesivos deben tener baja viscosidad al momento de ser aplicados, cuando se completa la unión con el adhesivo se genera una fuerza cohesiva, debido a que la última capa es soluble con el sustrato generando una conexión entre ellos, la película soluble puede estar formada usualmente, de material fundible y termoplástico altamente viscoso, material entrecruzado, resinas termofijas o hule <sup>[4,5]</sup>.

La transición de fluido a sólido puede lograrse en varias formas:

1. Enfriamiento de termoplásticos, los termoplásticos son suaves y fluidos cuando son calentados y se endurecen cuando son enfriados, el calentamiento debe ser elevado para alcanzar alta fluidez y un adecuado mojado en el sustrato.

2. **Base solvente**, estos adhesivos están constituidos por la mezcla de agua o solventes orgánicos, presentan una baja viscosidad que permite una adecuada mojabilidad en el sustrato, sin embargo es necesario permitir el exceso de solvente hasta formar una capa de adhesivo.

La aplicación frecuentemente utilizada es por aspersion con pistola “*spray*”, este método de aplicación es el que mejor funciona para uniones laminadas, debido a que permite impregnar eficientemente la superficie del sustrato a unir, facilita la evaporación del solvente del adhesivo, y se obtienen películas delgadas y uniformes de la película adhesiva. Sin embargo, para emplearla es necesario que el adhesivo se encuentre a una baja viscosidad (800 a 400 cP) <sup>[4]</sup> y que a su vez ésta se conserve en el tiempo en que la pistola de aspersion pueda contener el adhesivo.

3. **Polimerización en situ**, todas las resinas termofijas se engloban en esta clasificación incluyendo aquellas en donde primero es aplicado al sustrato en forma de solución, como elastómeros vulcanizables, metil metacrilato, ésteres cianoacrilatos.
4. **Adhesivos sensitivos a la presión (PSA)**, estos adhesivos no presentan incremento progresivo de viscosidad, permanentemente presentan nivel de adherencia. Uno de sus principales beneficios es que pueden removerse sin que dejen marcas o residuos de adhesivo en el sustrato. Sin embargo un importante avance en esta tecnología fue el descubrimiento de curado parcial en las películas adhesivas logrando la remoción del adhesivo sin dejar residuos de adhesivos.

Los adhesivos sensitivos a la presión (PSA) son resistentes y permanecen unidos al sustrato sobre el que se ha aplicado, no requieren activación por agua, solventes o calor, ejerce una fuerte fuerza de retención, poseen cohesividad, elasticidad y pueden ser retirados de la superficie sin dejar residuos <sup>[2]</sup>. Los materiales utilizados usualmente para PSA, están disponibles en sistemas de solvente y hot melt. Existen dos clases principales de adhesivos, los que se comportan en forma de PSA que son inherentemente sensitivos a la presión y los que requieren poco o nada de curado. Dentro de los materiales que se incluyen en la categoría de PSA están los copolímeros tribloque de polidieno (SBS, SIS), cuyo uso se ha incrementado debido a su fuerza cohesiva resultado de la red física que forma el bloque estirénico <sup>[3]</sup>. En otras palabras,

los PSA pueden ser viscoelásticos, dentro los polímeros que constituyen los PSA listados en orden decreciente de volumen e incremento en costo están: el hule natural, SBS, polímeros funcionalizados, neoprenos, el hule nitrilo butadieno (NBR), los elastómeros termoplásticos, poliacrilatos, polivinilacrilato y siliconas.

### ***1.1.3 Componentes de una mezcla adhesiva.***

Los principales componentes que intervienen en una formulación de adhesivos son:

1. **Polímeros**, Son materiales que tienen alto peso molecular, presentando numerosas variaciones en estructura, en número y tipo de bloques en la cadena (dos, tres o multibloques), en configuración donde se puede presentar de forma lineal, ramificado, radial o multirama. La diferencia en bloques proporciona a la mezcla fuerza cohesiva.
2. **Resinas**, Son sólidos o líquido de bajo peso molecular, proporcionando adhesividad a la mezcla adhesiva, las resinas mejoran la cinética de mojado e incrementan de manera general la Tg de la composición adhesiva. Las resinas típicas para SBR son las rosinas, resinas hidrocarbonadas, aromáticas, alfa pinene, cumarona indene y algunas resinas fenólicas.
3. **Plastificantes**, Son de constitución líquida, como por ejemplo aceites parafínicos y aromáticos entre otros, pueden ser utilizados con elastómeros para mejora la compatibilidad del polímero con otros aditivos, cambiando las características del polímero proporcionándole flujo al adhesivo
4. **Solventes**, proporcionan flujo a la mezcla, tiene la característica de interactuar con el sustrato disolviéndolo parcialmente, son volátiles, modifican el comportamiento de secado y unión entre los aditivos.
5. **Rellenos**, se utilizan para minimizar los costos de la formulación, entre las principales modificaciones que pueden lograr son cambios en color, opacidad,

densidad, incrementa el contenido de sólidos y cambios en su reología, algunos ejemplos son: el carbonato de calcio, arcillas y sílicas.

6. **Agentes de Curado**, su constitución puede ser en estado sólido o líquido, son utilizados para entrecruzar el sistema, presentando un comportamiento más resistente en el adhesivo, algunos ejemplos son el azufre, formaldehído condensado, peróxidos entre otros.
7. **Estabilizadores**, su constitución puede ser sólida o líquida, su función es brindar protección la cual puede ser térmica, a la luz UV o a la oxidación,
8. **Espesantes**, estos actúan como modificadores de la viscosidad, también puede actuar para eliminar agua tanto en el sustrato y durante el secado, algunos ejemplos son: las gomas, almidón, proteínas entre otros.
9. **Micelaneos**, son materiales adicionados con propósitos especiales como por ejemplo antiespumantes entre los más utilizados se encuentran siliconas, aceite mineral y surfactantes <sup>[4]</sup>.

#### ***1.1.4 Relación entre Adhesivo y Adhesión***

Cuando dos materiales son unidos, la composición resultante implica cinco elementos: sustrato No. 1, interfase, adhesivo, interfase, sustrato No.2 (Figura 1.1), si un sustrato es débil y se aplica una fuerza de despegue este se desgarrará, y si los sustratos son sólidos fuertes, la falla se presenta en forma adhesiva en uno de los sustratos, o de forma cohesiva dentro del adhesivo. La falla no se presenta en la interfase siempre que la superficie del sustrato haya sido preparada apropiadamente.

Es necesario considerar que los adhesivos usualmente se encogen cuando endurecen. La polimerización, la pérdida de solvente, incluso el enfriamiento de un adhesivo hotmelt puede causar encogimiento del adhesivo, lo anterior mencionado induce al adhesivo a alejarse del sustrato. A continuación se establecen varias alternativas para minimizar el daño ocasionado por estas fallas.

1. Seleccionar resinas de baja contracción (encogimiento), epóxicas en lugar de poliésteres insaturados.

2. Seleccionar adhesivos menos rígidos que adherentes, la flexibilidad será causa de concentración de esfuerzos en la línea adhesiva (sin embargo, excesiva flexibilidad en el adhesivo genera baja fuerza cohesiva).
3. Mantener una línea adhesiva lo más delgada posible, en relación a la flexibilidad del sustrato, cuando los esfuerzos son principalmente a la tensión. Sin embargo, si los sustratos tiene poros y se expondrán a esfuerzos de corte considerables, la línea adhesiva deberá ser gruesa.

### ***1.1.5 Teoría de la adhesión***

La formación de una unión adhesiva tiene como objetivo conseguir un contacto interfacial íntimo entre el adhesivo y los sustratos, estableciendo fuerzas de adhesión intrínsecas fuertes y estables a través de la interfase adhesivo/sustrato. Se han desarrollado diversas teorías para tratar de explicar la teoría de adhesión, aunque cada una es apropiada para ciertas uniones en particular, pero hasta ahora, no existe una teoría de adhesión universal

A continuación se enumeran algunas teorías de adhesión más importantes.

**Teoría de la interconexión mecánica.** Considera que la adhesión se realiza mediante la penetración del adhesivo en los poros y cavidades de la superficie del sustrato. La rugosidad del sustrato proporciona una gran superficie de contacto que permite una buena conexión mecánica sustrato-adhesivo.

**Teoría de difusión.** Considera que la adhesión se debe a una interdifusión de las moléculas del adhesivo y el sustrato a través de la interfase. Es aplicable a polímeros con cadenas moleculares de fácil movilidad, como por ejemplo en adhesivos base solvente con capacidad de disolver la superficie del sustrato a unir.

**Teoría electrostática.** De acuerdo con esta teoría, en la interfase formada al poner en contacto dos materiales de naturaleza diferente, se crea una doble capa eléctrica equiparable a las placas de un condensador plano, generándose una atracción por diferencia de cargas.

**Teoría de la adsorción.** Según esta teoría, las interacciones físicas intermoleculares (tipo Van der Waals, enlace de hidrógeno), son suficientemente fuertes para generar una buena

adhesión, pero es necesario que se produzca un adecuado mojado del adherente por el adhesivo.

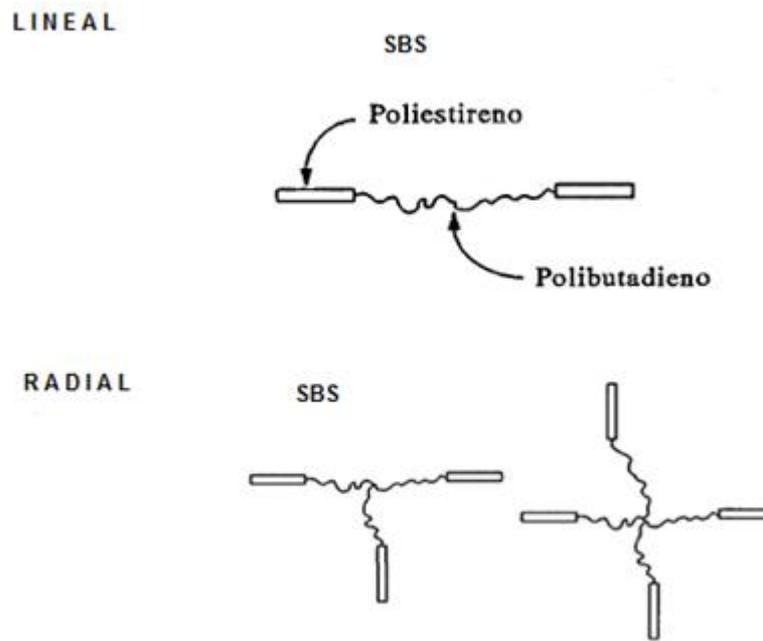
**Teoría de las capas débiles.** Enuncia la existencia de zonas débiles entre las uniones sustrato/adhesivo, que facilitan el proceso de ruptura tras someter las uniones a esfuerzos mecánicos. Son varios los factores que pueden originar capas débiles como los son, la presencia de impurezas, aditivos y contaminantes capaces de migrar hacia la interfase, aire atrapado en la interfase y productos de reacción con el aire (óxidos).

**Teoría de la adhesión química.** Esta teoría considera la existencia de enlaces covalentes o iónicos (químicos) en la interfase, que son los que proporcionan a la unión adhesiva su resistencia a la separación <sup>[4,1,7,8]</sup>.

## ***1.2 Copolímeros SBS y SBR en adhesivos.***

Los copolímeros estireno-butadieno (SBR) establecen su importancia industrial durante la segunda guerra mundial (1939-1945), cuando establecen un punto clave en la sustitución del hule natural. Los copolímeros SBR son utilizados como una opción de materiales lineales para adhesivos, estos pueden ser del tipo A-B-A, donde A representa el bloque estirénico que presenta en estado rígido a temperatura ambiente, y B el bloque elastomérico, el cual puede ser insaturado como el isopreno en los SIS o el polibutadieno en los SBS, y saturado como el etileno butileno en los SEBS.

En los copolímeros de bloque estireno-butadieno el contenido de poliestireno tiene una marcada influencia sobre la rigidez del polímero, y se le atribuye fuerza cohesiva debido a que permite el desarrollo de redes termoplásticas con el polímero, generando una buena adhesión entre sustratos, como por ejemplo en los sustratos de madera, pero no en sustratos de plásticos, excepto a sí mismo. Son numerosas las variaciones que presentan los polímeros en estructura, en su peso molecular, en su contenido de estireno, así como en el número y tipos de bloque en la cadena (dos, tres o multibloques), su configuración pueden ser lineal, ramificado o radial como lo muestra la Figura 1.2, Dependiendo de la secuencia de polimerización, el ordenamiento de los monómeros en la cadena polimérica será diferente pudiéndose obtener configuraciones al azar, alternantes o en bloque <sup>[1,4,9,10]</sup>.



*Figura 1.2 Estructura de copolímeros en bloque de estireno-butadieno.*

En los copolímeros aleatorios (SBR), la fracción terminal de copolímero estirénico (Figura 1.3), es importante cuando en la formulación del adhesivo se requiere de una alta fuerza de despegue (peel) y un alto esfuerzo de corte (shear). Sin embargo, en la estructura SBR no se forma un entrecruzamiento físico como en los copolímeros SBS, debido a la existencia de dos fases separadas. Estos materiales presentan dos transiciones vítreas ( $T_g$ ), una correspondiente al bloque de poliestireno y otra asociada al de polibutadieno. Cuando se presenta la  $T_g$  del bloque poliestirénico, se alcanza la temperatura límite de operación y empieza a presentarse fallas en la aplicación. <sup>[4,11]</sup>.

Esta estructura de bloques proporciona características particulares, los segmentos de poliestireno de los copolímeros SBS no son compatibles con los segmentos intermedios del polibutadieno y esta incompatibilidad hace que el poliestireno se separe en dominios o grupos, formando agregados unidos por cadenas flexibles de butadieno (Figura 1.3) <sup>[11]</sup>.

Los dominios de poliestireno actúan como reticulaciones físicas que mantienen la cohesión de la fase polibutadieno y producen una estructura comparable a la que resulta en cauchos sometidos a vulcanización. Sin embargo, si se aplica calor se funden los dominios del

poliestireno y se disloca toda la red, apareciendo moléculas de polímero separadas, de esta forma, los copolímeros SBS tienen la solubilidad y propiedades termoplásticas del poliestireno y la resistencia y dureza del butadieno.

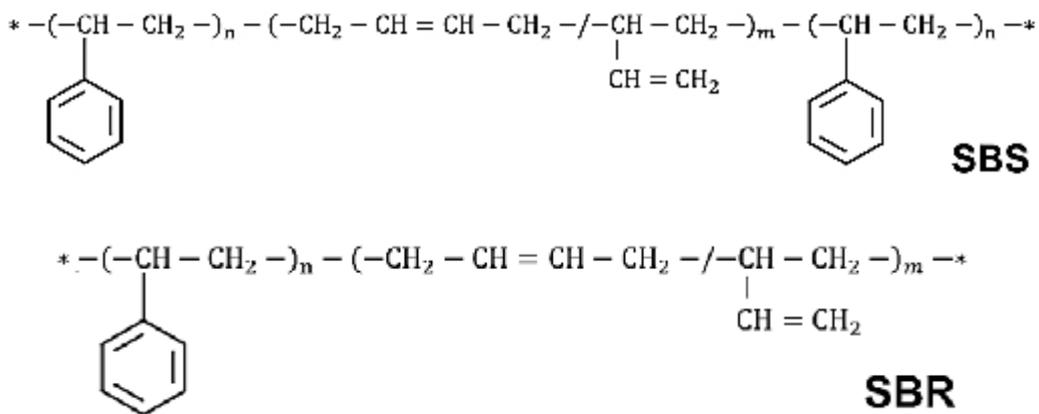


Figura 1.3 Estructura química de copolímeros SBS y SBR.

Para conseguir una elevada elasticidad, y que ésta se conserve en estados deformados retenidos, es necesario unir las cadenas entre sí hasta formar un retículo estable, proceso que se denomina vulcanización o curado. La estructura de una red de polímero está definida por varios parámetros como: número de entrecruzamientos, funcionalidad y distribución de los nodos en la masa del polímero, cantidad de entrelazamientos, así como algunos defectos de cadena, como los segmentos terminales y lazos de cadenas.

El comportamiento de los copolímeros SBS es único debido a los dos tipos de segmentos diferentes presentes en la molécula. Cada segmento posee su propio parámetro de solubilidad, por tanto, un disolvente para SBS debe disolver los dos tipos de bloques. El comportamiento del SBS es similar al copolímero SBR en disoluciones de metiletilcetona, metacrilato, estireno por mencionar algunos, con respecto al efecto de la temperatura y a la concentración. Dentro de los mejores disolventes para SBS son los que tienen parámetros de solubilidad entre 7.4 y 10.3. Los copolímeros estireno-butadieno son menos polares que los nitrilos, acrilatos y neoprenos por mencionar algunos. En tales circunstancias la contribución de las fuerzas de London o las fuerzas de dispersión deben ser reorganizadas, esas fuerzas al igual que de Van der Waals son débiles. Sin embargo, los copolímeros SB

son relativamente suaves y muchos puntos de contacto pueden realizarse con el sustrato, además la adhesión de un adhesivo no polar a una superficie polar puede aumentar la cohesión del mismo adhesivo <sup>[4,5,7]</sup>.

Los cauchos SBS son importantes comercialmente debido a sus adecuadas propiedades físicas y químicas. Pueden ser modificados química o físicamente dependiendo de sus aplicaciones. La modificación de los copolímeros SBS es posible por la estructura insaturada de la unidades de polibutadieno, teniendo aplicación principalmente en aquellos campos en los que las ventajas del procesado de materiales termoplásticos se combinan con las propiedades elásticas, flexibilidad a baja temperatura, etc., como por ejemplo, adhesivos, sellantes, películas y recubrimientos.

### ***1.3 Efecto de la resina en la mezcla adhesiva.***

Las resinas adhesivas son en general: rosinas y derivados, terpenes y sus derivados modificados. Las resinas adhesivas son materiales de bajo peso molecular, presentan una Tg mayor que la del polímero o copolímero, mejoran la cinética de mojado, aumentar la adhesión de adhesivos no polares e incrementan su polaridad, alterando las propiedades viscoelásticas de la masa adhesiva. Las resinas adhesivas permiten que el adhesivo entre en contacto más íntimamente con el sustrato lo que produce un aumento en su fuerza de enlace.

Por lo tanto, una resina sólida aromática combina preferentemente con la fase estirénica del copolímero eleva o disminuye la temperatura límite de servicio, esto dependerá de la Tg de la resina y en relación con la Tg del estireno en bloque terminal. La resina del bloque terminal tiende a alcanzar módulos que aumentan los dominios de poliestireno; por otro lado, una resina sólida de carácter alifático, como una rosin éster, una resina politerpene, o una resina sintética de hidrocarbano C<sub>5</sub>, se combina fácilmente con la fase elastomérica, por consiguiente disminuyen los módulos de la formulación y cambia la Tg del segmento suave hacia valores positivos en función de la relación resina/polímero. Simultáneamente la disminución en concentración del bloque poliestirénico terminal provoca la suavidad en la formulación <sup>[4,6,8]</sup>.

Los modificadores de adhesividad son representados por infinidad de resinas con diversidad de estructuras químicas y propiedades físicas, los termoplásticos y generalmente de la forma amorfa son capaces de ampliar el rango de su temperatura de ablandamiento, son generalmente poco solubles en solventes alifáticos e hidrocarburos aromáticos, así como en solventes orgánicos típicos, las resinas adhesivas comúnmente exhiben pesos moleculares de 200 a 1500, siendo sus estructuras largas y rígidas <sup>[3,4]</sup>.

Las resinas típicas que son comercializadas en la industria de adhesivos son mostradas en la Tabla 1.1, la selección de estas influye en la calidad del adhesivo desde el punto de vista de su adhesividad, fuerza ténsil, color y su resistencia a la oxidación. Una goma sin modificar o resina de madera puede convertirse a éster, la cual puede exhibir propiedades adhesivas iniciales favorables, pero pueden disminuir por efectos de envejecimiento en las características finales de aplicación.

Las resinas tipo rosin éster tienen que ser estabilizadas contra el ataque de oxígeno por hidrogenación o por polimerización, considerándose la mejor combinación de características para el uso en adhesivos <sup>[4,6,8]</sup>.

La fuerza ténsil, es medida por el límite elástico, decrece por la concentración de resina, la máxima elongación de cada mezcla adhesiva incrementa rápidamente cuando la concentración de la resina incrementa de un 40 a 75%. Los cambios en la estructura de las películas adhesivas ocurren con los cambios en la adhesividad inducidos por la variación en la concentración de la resina y por el tipo de resina.

Se ha encontrado por microscopía electrónica de barrido (SEM) que las películas adhesivas contienen segmentos suaves de polímero localizados en superficies uniformes, con el incremento de la resina adhesiva coincide la formación de una segunda fase en la superficie de la película adhesiva, cuando la concentración de la resina incrementa la cantidad de la fase dispersa incrementa al mismo tiempo <sup>[1,2]</sup>.

Tabla 1.1 Resinas asociadas a la fase de bloque del hule termoplástico <sup>[4]</sup>.

<b><i>Resinas para poliestireno (S) bloque terminal</i></b>		
Cumar	Neville	Cumaron-Indeno
Kristalex, Piccotex, Endex, Piccolastic, Picco	Eastman Arizona	Metil estireno, Vinil tolueno, estireno
Sylvarex SA		Metil estireno
<b><i>Resinas para polibutadieno (B) bloque</i></b>		
Foral, Pentalyne	Pinova	Rosin éster
Sylvalite RE	Arizona	Rosin éster
Piccolyte, Permalyn	Eastman	Terpene y Rosin éster hidrogenada
Wingtack 86	Goodyear	Aromática modificada C <sub>5</sub>
Sylvarex ZT	Arizona	Terpene estirenada
<b><i>Resinas para poliisopreno (I) bloque</i></b>		
Piccotac	Eastman	C <sub>5</sub> Hidrocarbonada
Regalez, Regalite	Eastman	Hidrogenada DCPD y C <sub>9s</sub>
Wintack	Goodyear	C <sub>5</sub> Hidrocarbonada, C <sub>5</sub> Aromática
Foral, Pentalyne	Eastman	modificada
Escorez	Exxon	Rosin éster
Sylvalite RE	Arizona	C <sub>5</sub> e hidrogenada DCPD
Sylvarex TR, Sylvarex ZT	Arizona	Rosin éster
Piccolyte, Permalyn	Eastman	Terpene y Terpene estirenada Terpene y Rosin éster hidrogenada

#### 1.4 Parámetros de solubilidad

Una selección adecuada de solventes en PSA, permite enlaces efectivos del polímero teniendo bajas fuerzas intermoleculares. La teoría de los parámetros de solubilidad desarrollada por Hildebrand and Scott <sup>[12]</sup>, contribuido por Burrell <sup>[13]</sup>, Hansen <sup>[14]</sup>, Crowley <sup>[15]</sup> y colaboradores, fue especialmente enfocada en el concepto para formulación de recubrimientos base solvente, y Skeist <sup>[4]</sup> lo aplicó para la selección de adhesivos formulados por plásticos. Los parámetros de solubilidad de polímeros no pueden ser medidos directamente debido a que los polímeros no son volátiles. Esto puede ser calculado por pequeñas constantes de atracción molar, pero preferentemente son inferidos a su máxima solubilidad o a su poder de hinchamiento.

El parámetro de solubilidad es un factor que indica la capacidad de un polímero de disolverse dentro de un solvente, así que mientras más cercanos sean los parámetros de solubilidad del polímero ( $\delta_p$ ) y del solvente ( $\delta_s$ ), mejor será la solubilidad entre ellos, la principal desventaja de los parámetros Hildebrand es que solo considera interacciones

dispersivas, pero no dipolo-dipolo o puentes de hidrogeno. Esto podría considerarse correcto cuando se trate de solventes no-polares tal como el ciclohexano, pero no puede ser adecuado para solventes polares, como el tetrahidrofurano <sup>[16]</sup>. En la Figura 1.4, se muestra una serie de parámetros de solubilidad Hildebrand ( $\delta$ ) y su relación con los bloques de polibutadieno y poliestireno.

La energía cohesiva es derivada de la entalpia de vaporización porque la fuerza de atracción intermolecular la cual tiene que ser superada para vaporizar un líquido, es la misma que tienen que ser superada para se disuelve el mismo. En la termodinámica de polímero – solvente, el parámetro de solubilidad es el factor que indica la capacidad de un polímero para ser disuelto en un solvente, así que mientras más cercano sea el parámetro de solubilidad del polímero ( $\delta_p$ ) y el solvente ( $\delta_s$ ) mejor será la solubilidad entre ellos <sup>[4,16]</sup>.

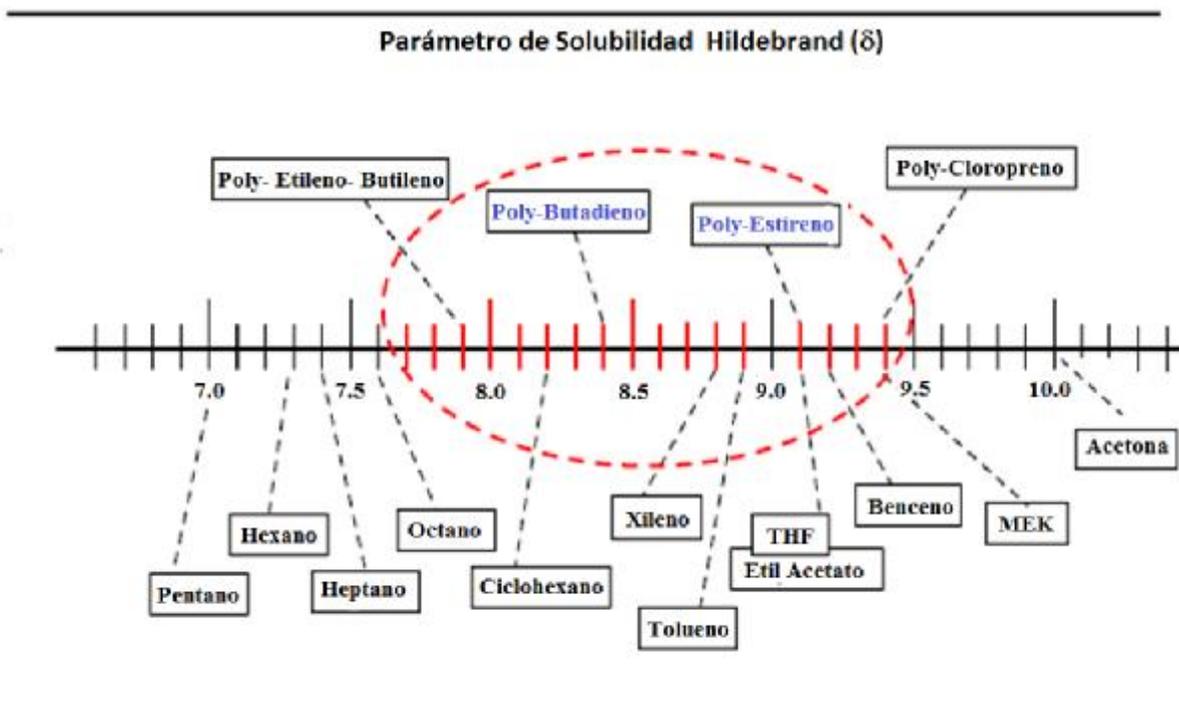


Figura 1.4 Parámetro de solubilidad de copolímeros <sup>[4]</sup>.

### ***1.4.1 Miscibilidad de mezclas adhesivas***

Un sistema adhesivo sintético contiene un componente básico, que es un polímero o macromolécula de origen sintético, resinas secundarias y polímeros auxiliares, aditivos, vehículo dispersante. El vehículo que contienen las mezclas adhesivas puede ser agua, en el caso de dispersiones y emulsiones, o bien, una mezcla de disolventes orgánicos (hidrocarburos, cetonas, éteres y alcoholes) en el caso de adhesivos en solución. Sin embargo, en muchos tipos de adhesivos son las propias resinas líquidas o en estado fundido las que mantienen la mezcla y aportan la acción adhesiva <sup>[15]</sup>.

Es fundamental para el estudio de la mezcla adhesiva, encontrar las diferentes interacciones de los solventes y los componentes de la formulación, para garantizar la miscibilidad de estos en la matriz. Dos propiedades importantes de los sistemas adhesivos base solvente son los parámetros de solubilidad ( $\delta$ ) y los parámetros de Flory Huggins. Si el copolímero se disuelve en un disolvente común para ambas fases y éste es eliminado por evaporación, es de esperar que se produzca un mezclado íntimo de las dos fases sin necesidad de realizar un trabajo mecánico.

El precipitado de una mezcla a partir de una disolución es el método de mezclado más simple, y se utiliza ampliamente a nivel de laboratorio, ya que permite preparar fácilmente pequeñas cantidades de mezcla. El producto resultante es una película que puede ser empleada directamente en un análisis térmico, dinámico-mecánico, microscopía, IR, etc. En la mayoría de los casos, las temperaturas nunca exceden la ambiente, por lo que este método no presenta el problema de la degradación térmica de los materiales.

Este procedimiento presenta una serie de problemas debido a la introducción de un tercer componente. El hecho de que las dos fases del copolímero sean miscibles, no asegura la obtención de una mezcla homogénea debido a que, puede existir separación de fases en presencia del disolvente. Esto ocurre cuando existen diferencias en las interacciones entre el disolvente y cada una de las fases: una puede interactuar fuertemente con el disolvente, y forzará la precipitación del otro con el fin de maximizar, el número de contactos favorables. Por otra parte, se pueden presentar problemas en la eliminación efectiva del

disolvente, especialmente en películas gruesas, lo que afectará a las propiedades del producto final <sup>[14]</sup>.

### ***1.5 Proceso de entrecruzamiento de mezclas adhesivas***

Para mejorar la adhesión entre sustratos existen dos métodos, uno que involucra procesos de entrecruzamiento (vulcanización o curado) y otro utilizando adhesivos sin vulcanizar. Usualmente, ambos procedimientos son utilizados, adicionando a la formulación adhesiva aditivos promotores de adhesión y vulcanización, y en algunos casos aplicando un adhesivo externo en la superficie del sustrato.

El azufre fue el primer aditivo reticulante descubierto y junto con activadores y aceleradores, es de los sistemas más frecuentemente utilizados en el proceso de curado. La reticulación se utiliza en varias tecnologías de interés comercial y científico para controlar y mejorar las propiedades del sistema de polímero resultante o interfase, tales como materiales termoestables y recubrimientos, y puede ser iniciada por el calor, la presión, el cambio en el pH o la radiación. El proceso de entrecruzamiento con peróxidos orgánicos es la segunda técnica más común de vulcanización y se realiza a materiales poliméricos que requiere mayor estabilidad térmica o cuando la naturaleza del polímero hace imposible el uso de azufre.

Sin embargo, en adhesivos no existe mucha información con respecto al proceso de entrecruzamiento con peróxidos. Los enlaces carbono-carbono (C-C) formados durante el proceso de entrecruzamiento con peróxidos proporcionan mayor estabilidad térmica (80 Kcal/mol energía de enlace), que los enlaces carbón-azufre (60 Kcal/mol energía de enlace) y enlaces sulfuro-sulfuro (35 Kcal/mol energía de enlace), formados durante el proceso de entrecruzamiento con sulfuro <sup>[17,18]</sup>.

#### ***1.5.1 Proceso de entrecruzamiento de adhesivos con peróxidos***

El proceso de entrecruzamiento con peróxido inicio su estudio a principio del siglo XX, pero el método no fue popular debido a que los primeros peróxidos eran muy reactivos, recobrando su importancia alrededor 1950, cuando el peróxido de dicumilo (PDC) fue

introducido, el cual es utilizado como referencia en el sistema de curado en la presentación de esta tesis. Los peróxidos orgánicos son componentes de estructura general: RO-OR', los enlaces oxígeno-oxígeno son relativamente débiles y fácil de provocar su ruptura, permitiendo la formación de dos radicales de oxígeno: RO\*, iniciando el proceso de radicales libres (Figura 1.5). Los peróxidos son caracterizados por su tiempo de vida medio ( $t_{1/2}$ ), definido como el tiempo requerido para descomponer la mitad de la cantidad inicial de compuesto a una temperatura dada. Es recomendable que el copolímero seleccionado sea de cadena larga para asegurar que solo una traza del peróxido sin reaccionar permanezca, debido a que el peróxido residual puede iniciar la oxidación, así como generar la reticulación adicional indeseable al producto [15,17,18].

La descomposición del peróxido es una reacción de primer orden, (Figura 1.5), la cual determina la cinética de todo el proceso de reticulación (iniciación). Los radicales de oxígeno son tan energéticos que, una vez formados reaccionan creando inmediatamente nuevos radicales de carbono (propagación), los cuales siguen reaccionando dando inmediatamente un producto estable (terminación) [17,18].

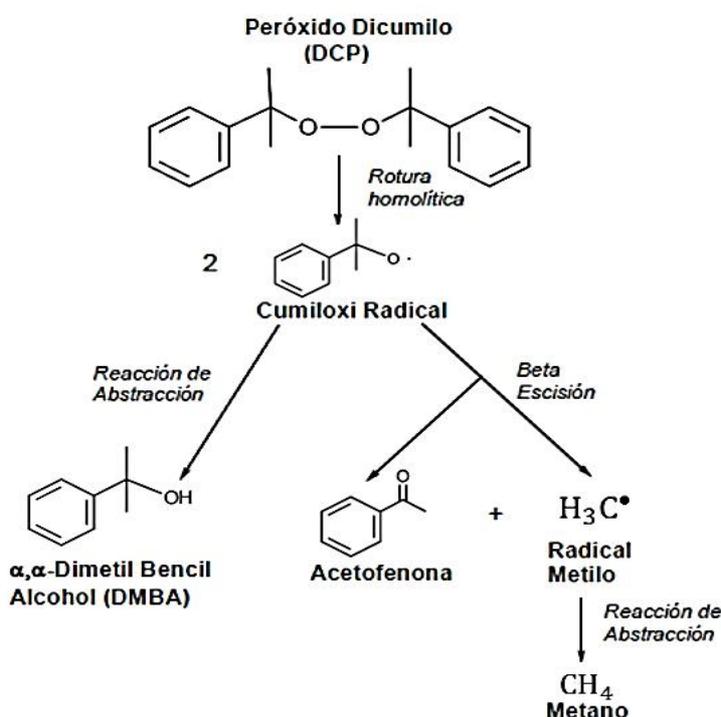


Figura 1.5 Rotura homolítica con reacción de abstracción y  $\beta$  – escisión

Las dos reacciones de propagación más comunes son la abstracción y la adición en enlace múltiple, siendo la primera la que tiene lugar la mayor parte del tiempo. La adición se presenta preferentemente en la presencia de insaturación terminal y es típico para procedimientos de polimerización.

Los átomos de hidrógeno alilo de la cadena del polimérica son atraídos hacia los radicales peróxido presentes creando un macro-radical, si la cantidad de átomos de hidrógeno en las cadenas principales son muy altos, su concentración no varía significativamente durante el proceso de reacción y la cinética de todo el proceso se determina sólo por la concentración radical peróxido, por último, en el paso de terminación dos macro-radicales creados durante el proceso de propagación se aparean para formar un enlace carbono-carbono como puede observarse en la Figura 1.6, estos procesos pueden parecer bastante simple, pero dependiendo del sistema y las condiciones de reacción hay un número de posibles reacciones secundarias.

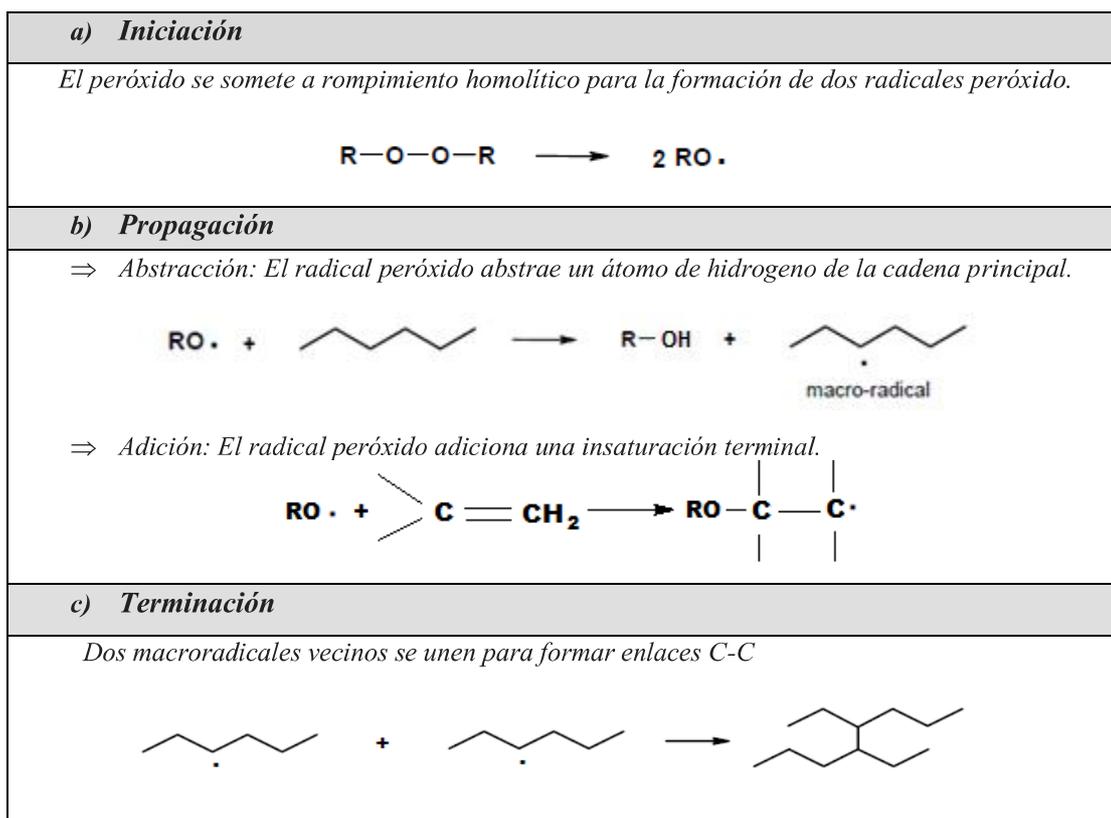
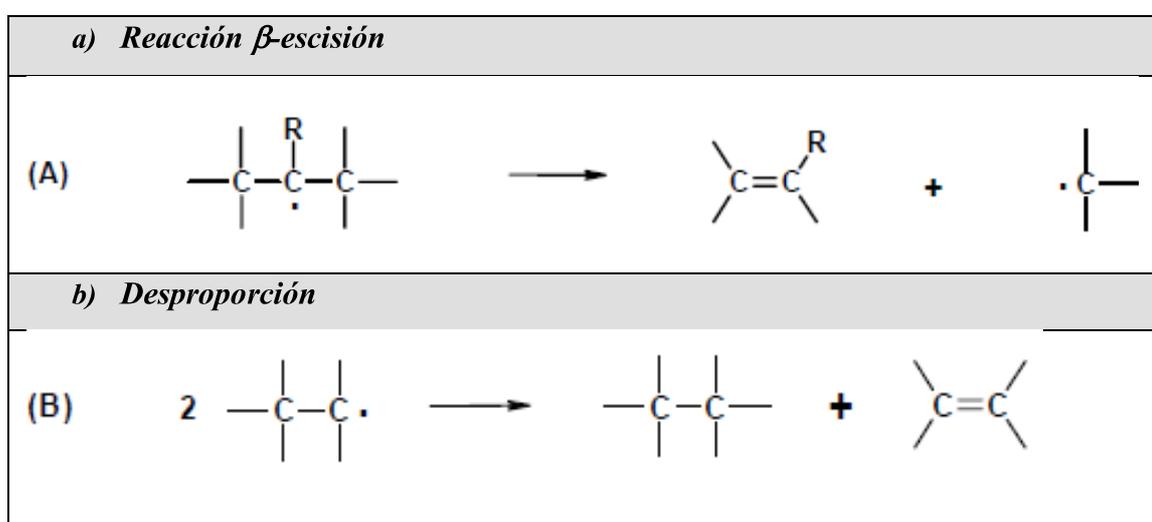


Figura 1.6 Pasos realizados durante la reacción con PDC.

Las reacciones de los radicales son conocidas por su baja selectividad, que generalmente conduce a múltiples productos de reacción y hace que el proceso de reticulación con peróxido sea muy complejo <sup>[17]</sup>. Otra reacción secundaria común es la desproporción como lo muestra la Figura 1.7 (B), que no conduce a una disminución del peso molecular del polímero, pero reduce la eficacia del peróxido.

También es importante saber que la presencia de sustancias ácidas, tales como ciertas cargas, puede causar la descomposición heterolítica o iónica de las moléculas de peróxido y, en consecuencia no forma radicales.



**Figura 1.7 Reacciones secundarias típicas: (A) Reacción  $\beta$ -escisión y (B) Desproporción**

Existen una serie de reacciones secundarias con diferente relevancia, entre ellas la reacción con el oxígeno molecular, pues reacciona fácilmente con los radicales libres formados de la cadena hidrocarbonada, esto implica que la reticulación mediante peróxidos no pueda llevarse a cabo en presencia de aire.

Los radicales peróxido puede abstraer átomos de hidrógeno no sólo a partir de los polímeros sino de cualquier otra fuente disponible. Esto es especialmente importante en el caso de los compuestos de caucho que puede contener cantidades significativas de aceite, por lo que preferentemente para el curado con peróxidos se utilizan aceites parafínicos que son menos reactivos y consumen menos radicales en comparación de los aceites aromáticos y nafténicos <sup>[16]</sup>. Con el fin de minimizar estos problemas se recomienda añadir sustancias

de carácter básico, que puedan ser absorbidas sobre la superficie de la carga antes de incorporar el peróxido <sup>[19]</sup>.

### ***1.6 Métodos de aplicación en adhesivos***

Los adhesivos son convencionalmente aplicados por espray (spray), recubrimiento de cortina, recubrimiento de rodillo, por brocha o extrusión entre otros métodos <sup>[4,1,7,8]</sup>.

1. ***Esprayado (spray)***, permite una rápida formación de película adhesiva, disminuye el tiempo de secado, es económica y la viscosidad del material debe ser menor a 800 cP. Aplica para adhesivos base solvente, hot melt y base agua.
2. ***Recubrimiento de cortina***, es económica, altas velocidades reduce nervios adhesivos, presenta evaporación lenta de solventes, para esta aplicación la viscosidad se requiere entre 200-300 cP, esto también aplica para adhesivos hot melt.
3. ***Recubrimiento con rodillo***, la aplicación a altas velocidades es recomendable para reducir fibrocidades, preferentemente la viscosidad del adhesivo se recomienda en un rango de 500-1000 cP presentando evaporación lenta de solventes, que puede deberse a las características intrínsecas del solvente relacionadas con la temperatura, este método también es aplicable para adhesivos hot melt.
4. ***Por brocheo***, para un sistema solvente debe estar alrededor de 1000 cP, para evitar zonas de aglomeración de material (canales).
5. ***Extrusión***, el material puede presentar altos contenidos de gel y baja viscosidad tixotrópica, el principal candidato para esta aplicación es el neopreno, generalmente la mezcla de solventes (en esta mezcla adhesiva) presenta una rápida evaporación, que de manera individual no disolverían al neopreno.

### 1.7 Ventajas y desventajas de los Adhesivos

Las uniones adhesivas presentan las siguientes ventajas con respecto a otros métodos de ensamblaje de materiales:

- **Distribución uniforme de tensiones.**- son eliminados los puntos de tensión como los generados por tornillos o remaches, así como evitar también cambios estructurales generados por la soldadura a causa del calentamiento en el material.
- **Rigidización de las uniones.**- algunos de los adhesivos forman uniones continuas entre la superficie de la junta, haciendo uniones más rígidas que las realizadas con remaches.
- **No se produce deformación del sustrato.**- Las piezas a unir no se calientan y no sufren deformaciones por calor o esfuerzos mecánicos ni se debilitan por perforaciones.
- **Permiten la unión económica de distintos materiales.**- los adhesivos son por lo general, una solución económica para la unión de materiales diferentes, utilizando de manera adecuada las propiedades de cada uno.
- **Uniones selladas.**- algunos de los adhesivos actúan también como selladores.
- **Aislamiento.**- los adhesivos permiten la unión de diferentes naturaleza, evitando fenómenos como la corrosión y erosión electroquímica.

Las uniones adhesivas presentan las siguientes desventajas:

- **Necesidad de preparar la superficie.**- Para algunos sustratos como los de baja energía superficial, se requiere preparación de la superficie previamente al pegado, lo que contribuye al costo total de operación y puede causar problemas de control de calidad.
- **Tiempo de curado.**- muchos adhesivos requieren varios minutos para alcanzar la fuerza necesaria de unión, y varias horas para una total resistencia, lo cual impacta la productividad de los procesos de fabricación.

- **Desmontaje.-** las uniones adhesivas pueden ser difíciles de desmontar, salvo en aquellos diseñados para ese fin, debido a que generan daño en los sustratos.
- **Resistencia mecánica y temperatura limitada.-** Algunos de los adhesivos son basados polímeros termoplásticos y en consecuencia desarrollan resistencia mecánica y temperatura limitada.

De acuerdo a las ventajas y desventajas mencionadas anteriormente, los adhesivos tienen un gran número de aplicaciones en las diferentes industrias, como la automotriz, la del calzado, la maderera, la eléctrica, electrónica, como también la industria de embarcaciones y la aeroespacial entre otras <sup>[1,4]</sup>.

### **1.8 Diseño de uniones adhesivas**

La unión de diseño es fundamental para el uso exitoso de los adhesivos. Debido a la baja cohesión (fuerzas interfaciales opuestas) de adhesivos, por lo que las uniones de tracción. En el diseño de una unión adhesiva, no es aconsejable suponer que este deba ser igual que para los métodos de tradicionales de fijación como la soldadura, remaches, etc., Lo mejor será, que la carga de servicio se transfiera como una tensión de cizallamiento en oposición a un esfuerzo de tracción.

El diseño de la unión adhesiva jugará un factor significativo en determinar la duración de la carga de servicio. Las cargas externas producen tensiones locales que pueden ser muchas veces el promedio esfuerzos.

Estas concentraciones de esfuerzos son a menudo inesperados, y pueden determinar la fuerza real que la unión puede resistir. Las fuerzas típicas, que pueden ser aplicadas a las uniones adhesivas <sup>[1,4,5]</sup>, se presentan en la Figura 1.8

En el diseño de uniones adhesivas es necesario:

- Maximizar la tensión, las fuerzas de cizallamiento y la compresión;
- Minimizar las fuerzas de pelado y división
- Optimizar el área sobre la cual se distribuye la carga

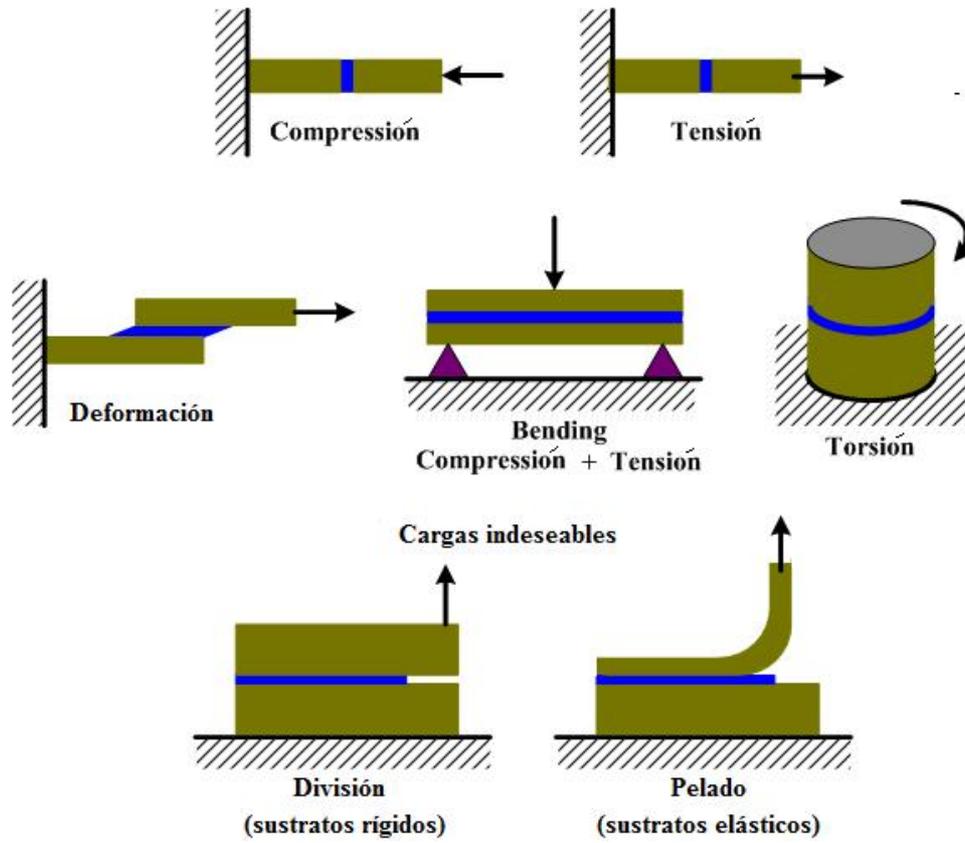


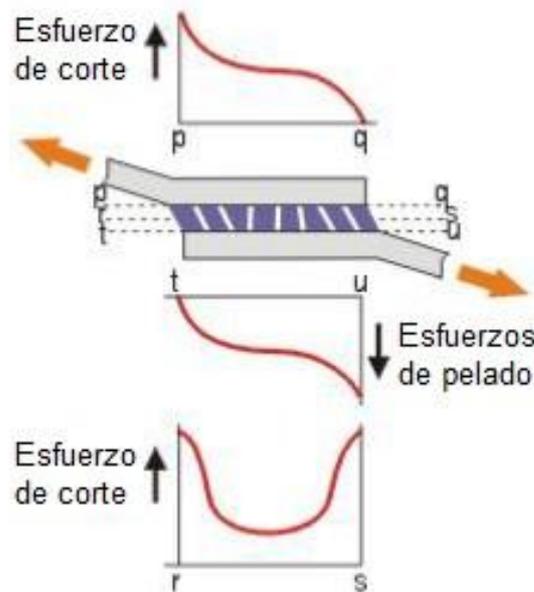
Figura 1.8 Fuerzas típicas en uniones adhesivas

Los diseños típicos de uniones adhesivas se presentan en la Figura 1.9.

<i>a) Unión de traslape simple</i>	<i>b) unión de traslape biselado</i>
<i>c) Unión de traslape en esquina</i>	<i>d) Unión simple de correa</i>
<i>e) Unión doble correa</i>	<i>f) Unión doble correa</i>

Figura 1.9 Diseños típicos de uniones adhesivas

En una unión de traslape simple en sustratos delgados, hay dos tipos de esfuerzos: de corte y de pelado mostrados en la Figura 1.10.



**Figura 1.10** Esfuerzos en una unión traslape simple

Los esfuerzos de corte se producen cuando las fuerzas que actúan en el adhesivo intentan separarse de los sustratos. El esfuerzo de pelado se define como la fuerza que tira de un adhesivo, separando un sustrato flexible y de un sustrato rígido.

Los esfuerzos no son uniformes dentro de la unión adhesiva, y pueden reducir significativamente la fuerza máxima de unión. Las distribuciones de tensiones no-uniformes generalmente no pueden ser eliminados, pero se pueden reducir mediante el diseño adecuado de las uniones y la selección de ciertas variables de diseño <sup>[5]</sup>.

Hay un gran número de variables que afectan en la distribución de tensiones, incluso en el diseño de uniones más comunes. Los siguientes son los más importantes <sup>[4]</sup>:

1. Propiedades de los materiales adhesivos
2. Espesor del adhesivo
3. Propiedades del sustrato
4. Geometría de la unión.

## **2. MATERIALES, TÉCNICAS Y METODOLOGÍA**

### **2.1 *Materiales***

Las formulaciones adhesivas base solvente también llamadas adhesivos sensitivos a la presión, desarrolladas para este trabajo están compuestas por una base polimérica de copolímeros en bloque estireno-butadieno-estireno (SBS), por dos resinas, una compatible hacia el bloque de polibutadieno y otra compatible al bloque de poliestireno, y por último un agente entrecruzante peróxido de dicumilo (PDC), todos estos aditivos se dispersan en medio base solvente, que a continuación se describen a detalle.

#### **2.1.1 *Copolímeros***

Copolímero estireno-butadieno (SBR) de estructura lineal al azar en bloque con un contenido de estireno total de 25 % y de estireno en bloque de 17.5 %, suministrado por Dynasol Elastómeros <sup>[20]</sup> que está identificada en la matriz experimental (Tabla 2.1), como P-05.

Copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) de estructura lineal en bloque con un contenido de estireno total de 33 % y 31 % de estireno en bloque, que da al polímero un comportamiento termoplástico, suministrado por Dynasol Elastómeros <sup>[21]</sup>, identificado en la matriz experimental (Tabla 2.1), como P-01.

Copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) de estructura lineal en bloque con un contenido de estireno total de 31 % y 29 % de estireno en bloque, que da al polímero un comportamiento termoplástico, suministrado por Dynasol Elastómeros <sup>[22]</sup>, identificado en la matriz experimental (Tabla 2.1), como P-02. La forma física de los copolímeros P-01 y P-02 es en forma de pellet poroso y la del P-05 es en bloque al que se reduce su área superficial.

Tabla 2.1 Comparación de propiedades básicas de los copolímeros utilizados

<i>MUESTRA</i>	<i>Viscosidad (5.23 % en Tolueno) cSt</i>	<i>Estireno Total (%)</i>	<i>Estireno en Bloque (%)</i>
<i>P-01</i>	<i>11</i>	<i>33</i>	<i>31</i>
<i>P-02</i>	<i>7</i>	<i>31</i>	<i>29</i>
<i>P-05</i>	<i>----</i>	<i>25</i>	<i>17.5</i>

### 2.1.2 Resinas

Resina politerpene estirenda, actúa como agente de pegajosidad, comercialmente identificada como Piccolyte HM106, su estado físico es de hojuelas de color amarillo ligero, con una temperatura de ablandamiento de 106°C y una viscosidad Brookfield a 140°C de 4300 cP, suministrada por Pinova Inc. <sup>[23]</sup>, identificada en la matriz experimental como piccolyte.

Resina éster de pentaeritritol, actúa como agente de pegajosidad, estable al calentamiento y al envejecimiento, comercialmente identificada como Sylvalite RE100L, su estado físico es de hojuelas amarillas, con una temperatura de ablandamiento de 100°C y una viscosidad Brookfield a 150°C de 955 cP, suministrada por Arizona Chemical Inc. <sup>[24]</sup>, identificada en la matriz experimental como sylvalite.

### 2.1.3 Agente de curado

Peróxido de dicumilo, agente de curado con posibilidad de atribuir al termoplástico las propiedades de un termofijo y a un elastómero propiedades elásticas, comercialmente identificado como peróxido de dicumilo, a temperatura ambiente es un polvo blanco, presenta una temperatura estable de mezclado de 135°C y presenta una temperatura óptima de reticulación de 179°C, suministrado por Retilox Co. <sup>[25]</sup>, identificado en la matriz experimental como PDC.

### **2.1.4 Solventes orgánicos**

Los solventes utilizados fueron seleccionados, de tal forma que fueran compatibles con todos los componentes de la mezcla adhesiva, y que brindarán ciertas propiedades a la mezcla, como optimizar el tiempo de secado en la impregnación de éste en el sustrato, los elegidos fueron los siguientes, ACS n-hexano con punto de ebullición de 69°C <sup>[26]</sup>, ACS tolueno con punto de ebullición de 110-111°C <sup>[27]</sup>, ACS acetona con punto de ebullición de 56°C <sup>[28]</sup>, todos suministrados por Aldrich Chemical Co.

### **2.2 Metodología de mezclado**

El proceso de elaboración de la mezcla adhesiva consistió en utilizar de un reactor de vidrio de tres bocas cerrado herméticamente, al cual es ensamblado un agitador con varilla tipo estrella que genera fuerzas de corte locales y velocidades de mezclado de medias a altas, el agitador utilizado es un modelo IKA EUROSTAR modelo RW16. Se realizó una formulación tipo para esta investigación la cual se especifica en la (Tabla 2.2) en donde se mantiene constante la cantidad de resina piccolyte HM106 y resina sylvalite RE100L variando la cantidad de peróxido de dicumilo. El proceso de mezclado se desarrolló en varias etapas, en la primera fase del proyecto se establecieron las condiciones de operación, para esto se llevaron a cabo diversos experimentos para establecer la secuencia idónea de adición de los componentes a la mezcla, para optimizar el tiempo de mezclado y la dispersión de cada uno de los componentes, tomando en cuenta la solubilidad, color, viscosidad y el tiempo de mezclado.

Con base en lo anterior la secuencia se estableció de la siguiente forma, las cantidades de los componentes fueron establecidas en partes por cien de hule (pch), adicionando primero los solventes y posteriormente el polímero, manteniendo agitación baja constante (500 rpm aprox.) para evitar apelmazamientos de material, por un periodo de 10 minutos o hasta observar una mezcla homogénea, se aumenta la velocidad hasta 1500 rpm evitando salpicaduras dentro del reactor por 30 minutos, se adiciona la resina bajando la velocidad del agitador para evitar pérdidas por salpicaduras continuando la agitación por una hora, se

adiciona el agente entrecruzante PDC hasta su completa dispersión aproximadamente por un periodo adicional de 60 minutos.

*Tabla 2.2 Formulación estándar de una mezcla adhesiva <sup>[4,29]</sup>*

<i>Componentes</i>	<i>Cantidades (pch)</i>
<i>Polímero</i>	<i>100</i>
<i>Resina</i>	<i>40</i>
<i>Peróxido de dicumilo</i>	<i>3.5 - 0.81</i>
<i>Tolueno</i>	<i>150</i>
<i>Hexano</i>	<i>150</i>
<i>Acetona</i>	<i>150</i>

Estas condiciones se consideran estándar para todas las mezclas, el sistema se realiza a condiciones ambientales tanto de presión como de temperatura dentro de una campana de extracción. Al término del mezclado se vierte toda la mezcla en un frasco de vidrio cerrándolo herméticamente, se identifica y se almacena en un área de condiciones controladas ( $50 \pm 2\%$  de humedad relativa y  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  de temperatura). En la Figura 2.1, se muestra la secuencia del proceso de mezclado.



*Figura 2.1 Proceso de mezclado de mezcla adhesiva*

### ***2.2.1 Preparación de películas adhesivas***

Las películas adhesivas se obtienen vertiendo una cantidad específica de la mezcla adhesiva en un recipiente manufacturado con papel siliconado con dimensiones de 10 x 5 x 2 cm y se deja evaporar hasta la total remoción del solvente y la formación de una película, esto es realizado en condiciones ambientales dentro de una campana de extracción, posterior a la remoción de solvente se preparan los especímenes, los cuales fueron curados en una estufa de convección a 170°C por un periodo de 90 minutos, una vez obtenidas las películas con diferentes relaciones de agente entrecruzante PDC (0.0, 0.81, 2.19 y 3.60 pch) fueron caracterizadas por varias técnicas analíticas para su estudio posterior <sup>[32]</sup>.

### ***2.3 Diseño de Experimentos***

La matriz experimental de este estudio se establece con base en las variables de estudio, se ha determinado hacer el estudio sobre 24 formulaciones distintas especificada en la Tabla 2.3, constituida por los copolímeros SBS P-01 con el 33% de contenido de estireno total, el P-02 con el 31% de contenido de estireno y el copolímero SBR P-05 con el 25% de estireno total, en la formulación también se estudia el contenido de dos resinas diferentes de bajo

peso molecular las cuales ayudan a mejorar la adhesividad, una compatible al bloque del polibutadieno (Sylvalite RE100L) y la otra compatible al bloque de poliestireno (Piccolyte HM100), aunado a ello se establecen cuatro relaciones de 0.0, 0.81, 2.19 y 3.60 pch de agente entrecruzante PDC y 150 ml de hexano, tolueno y cetona respectivamente. La formulación queda expresada en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Matriz experimental de las mezclas adhesivas

<b>RESINAS (40 pch)</b>	<b>Piccolyte HM106</b>			<b>Sylvalite RE100L</b>		
<b>POLÍMEROS (100 partes)</b>	<b>P-01</b>	<b>P-02</b>	<b>P-05</b>	<b>P-01</b>	<b>P-02</b>	<b>P-05</b>
<b>PDC (pch)</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0</b>
	<b>0.81</b>	<b>0.81</b>	<b>0.81</b>	<b>0.81</b>	<b>0.81</b>	<b>0.81</b>
	<b>2.19</b>	<b>2.19</b>	<b>2.19</b>	<b>2.19</b>	<b>2.19</b>	<b>2.19</b>
	<b>3.60</b>	<b>3.60</b>	<b>3.60</b>	<b>3.60</b>	<b>3.60</b>	<b>3.60</b>

*pch: partes por cien de hule*

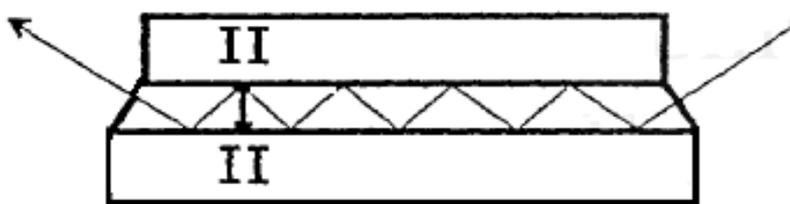
## 2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS

### 2.4.1 Análisis de los puntos de reticulación por FTIR

Los puntos de reticulación en los polímeros han sido analizados mediante Espectroscopía Infrarroja por transformadas de Fourier, utilizándose un espectrómetro FTIR Perkin Elmer spectrum 105, mediante un cristal de diamante/KRS-5, con una resolución de 12 scans en un rango de número de onda de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . Para este estudio se ha recurrido a la técnica de reflectancia total atenuada (ATR), también conocida como reflectancia interna múltiple (MIR).

Es una técnica no destructiva que requiere poco o ninguna preparación de la muestra. En la técnica de ATR la muestra debe estar en contacto íntimo con el cristal de ATR, que debe tener un índice de refracción relativamente alto en comparación con el de la muestra. En el presente estudio se ha utilizado un cristal de haluros de talio (KRS-5) que permite el análisis en un rango de frecuencias comprendido entre  $20000$  y  $250\text{ cm}^{-1}$ . En la Figura 2.2, se muestra un esquema del fenómeno de reflexión múltiple en el que se basa la técnica de ATR<sup>[34,35]</sup>.

Debido a que la profundidad de penetración del haz en la muestra dependerá, entre otros factores, de la longitud de onda de la luz, los espectros obtenidos mediante ATR presentan una mayor resolución de las bandas hacia la zona de mayores longitudes de onda.



*Figura 2.2 Esquema del fenómeno de reflexión múltiple*

#### **2.4.2 Cálculo de densidad de entrecruzamiento**

La densidad de entrecruzamiento de un sistema reticulado es un parámetro de importancia, que está relacionado con las propiedades físicas finales. El método de hinchamiento es el más simple y el más recurrido, en donde la densidad de entrecruzamiento se determina mediante medidas de hinchamiento en equilibrio del sistema reticulado. La estimación de la densidad de entrecruzamiento, en elastómeros vulcanizados se efectúa generalmente por

medio de técnicas de hinchamiento, en solventes adecuados. En muchos casos el tolueno es uno de los solventes utilizados para estos estudios <sup>[37]</sup>. La densidad de entrecruzamiento se calculó usando la ecuación (2.1) de Flory-Rehner <sup>[38]</sup>.

$$\nu = -\frac{1}{V_s} * \frac{\ln(1-V_r)+V_r+X(V_r)^2}{(V_r)^{1/3}-0.5V_r} \quad 2.1$$

Donde  $V_s$  – volumen molar de tolueno [106.3cm<sup>3</sup>/mol],  $X$ - parámetro de interacción del polímero el cual en este caso se estima mediante la ecuación (2.2) de Scott y Magat <sup>[37]</sup>.

$$X = 0.30 + \frac{V_1}{RT} (\delta_s - \delta_r)^2 \quad 2.2$$

Siendo  $\delta_s$  y  $\delta_r$  la solubilidad para el solvente y polímero respectivamente,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura absoluta, considerando  $\delta_s = 8.9$  (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> para tolueno y  $\delta_r = 8.45$  (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> para polibutadieno obteniendo un valor de  $X = 0.34$  a temperatura ambiente<sup>[39]</sup>, y  $V_r$  – fracción del copolímero SBS ó SBR según sea el caso, en la red hinchada [cm<sup>3</sup>/mol], el cual es expresada por la ecuación (2.3):

$$V_r = \frac{1}{A_r+1} \quad 2.3$$

Donde  $A_r$  es la relación del volumen de tolueno absorbido por el copolímero SBS ó SBR después del hinchamiento. El ensayo consiste en sumergir una muestra vulcanizada pesada previamente en un disolvente adecuado, manteniéndola a temperatura ambiente constante, durante 24 horas, al cabo de las cuales se pesa hinchada, y finalmente, una vez seca en estufa a vacío hasta peso constante.

### 2.4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido permite hacer observaciones de la morfología superficial de una muestra. El principio operativo del SEM se puede resumir de la siguiente manera: consiste en una fuente de electrones (con un voltaje operativo de 0.1 a 30 kV),

lentes electromagnéticos para enfocar sobre la muestra donde esta puede estar recubierta o no por una superficie conductora, y un haz de electrones concentrado.

Esta interacción haz-muestra, arranca electrones de la muestra (electrones secundarios) que son captados por detectores situados en la columna del microscopio. A partir de la información proporcionada por estos detectores, el sistema de control del microscopio elabora una imagen en escala de grises de la superficie de la muestra. Normalmente para visualizar las muestras en SEM se puede trabajar a bajos kV, dependiendo de la muestra a observar, de igual forma el equipo tiene la capacidad de realizar análisis químico de la muestra, y en este caso debe trabajar con voltajes mayores, entre 15 y 30 kV.

En el SEM no es necesario trabajar con muestras delgadas, debido a que examina directamente la superficie de la muestra. Sin embargo, es necesario que la superficie a observar sea conductora, por lo que esta se recubre generalmente de una capa delgada de material conductor, que suele ser oro, platino, cobre o aluminio <sup>[39]</sup>.

Mediante esta técnica se puede comprobar la presencia de fases separadas, estudiar interfases, tamaño de los dominios de la fase dispersa; así como, la capacidad de actuación de agentes compatibilizantes <sup>[40,41,42]</sup>.

Los estudios de microscopía electrónica recogidos en esta memoria han sido realizados en un microscopio electrónico de barrido JEOL SEM JMS 7600F. Para la medición de las muestras, se colocaron en un porta celda sujetándolas con cinta adhesiva doble cara.

#### ***2.4.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)***

La termogravimetría es una técnica que permite cuantificar la pérdida de masa que sufre una muestra al calentarla hasta una cierta temperatura <sup>[44]</sup>. Esta técnica es utilizada para el estudio de degradación de polímeros. La termobalanza que se utilizó es el modelo TAINstruments modelo STD2960. El funcionamiento del termogravímetro es sencillo ya que únicamente dispone de una balanza de precisión en el interior de un horno y todo ello es conectado a un ordenador donde se programan las condiciones de medición. En este proyecto la termogravimetría se ha utilizado para estudiar la degradación de los materiales a partir del porcentaje de pérdida de masa mediante calentamiento a velocidad constante

10°C/min, de 40-700 °C en una atmósfera de N<sub>2</sub>. La temperatura de descomposición muestra la resistencia térmica de la muestra. Las muestras son de aproximadamente 10 mg.<sup>[42,43]</sup>

#### 2.4.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El calorímetro utilizado modelo *Perkin Elmer DSC8000* refrigerado mediante nitrógeno líquido. La medición por DSC provee información acerca de las propiedades de fundido, temperaturas de descomposición y cristalización. Las muestras se pesaron en charolas de aluminio, utilizando otra vacía como referencia. Los materiales se analizaron puros y en mezclas en atmósfera de nitrógeno. Para el estudio cinético se realizaron dos métodos, dinámico e isotérmico, el primero se llevó a diferentes velocidades de calentamiento 2, 5, 7, 10, 13, 15, 17 y 20 °C/min y el isotérmico se realizó a 3 diferentes temperaturas por 30 minutos, obteniendo información para calcular parámetros cinéticos como, energía de activación (*E<sub>a</sub>*), orden de reacción (*n*) y constante de reacción (*k*). Las muestras para el DSC son de aproximadamente 10 mg<sup>[44,45,46]</sup>.

#### 2.4.6 Análisis Dinámico mecánico (DMA)

Se ha utilizado un analizador dinamomecánico térmico *TA Instruments DMA 2980* refrigerado mediante un compresor de aire o nitrógeno líquido. El analizador DMA mide la respuesta del material ante deformaciones oscilantes periódicas a una frecuencia determinada. Debido al comportamiento viscoelástica de los polímeros, la tensión sinusoidal de respuesta presenta un desfase  $\delta$  respecto de la deformación sinusoidal aplicada.

Los valores límites de  $\delta$  son 0° (comportamiento puramente elástico) y 90° (comportamiento puramente viscoso). A partir de este desfase se puede definir un comportamiento elástico (mediante módulo de almacenaje, *E'*) y un comportamiento viscoso (módulo de pérdida, *E''*), relacionados mediante el desfase ( $\tan\delta = E''/E'$ ).

El analizador DMA permite detectar de manera precisa e inequívoca relajaciones estructurales de materiales poliméricos tales como la transición vítrea (también llamada relajación  $\alpha$ ), que aparece como un máximo en  $\tan\delta$  o una caída en el módulo elástico de

varios órdenes de magnitud. También pueden determinarse relajaciones de los materiales a temperaturas inferiores a  $T_g$ .

En este proyecto se han analizado muestras prismáticas de 30x10x1 mm en modo de tensión película con frecuencia 1 Hz y amplitud de 15  $\mu\text{m}$ , en un programa de calentamiento de -100 a 200°C a 5°C/min. La preparación de muestras para la técnica del análisis dinámico mecánico se realiza vertiendo adhesivo en una caja elaborada con papel siliconado 10 x 5 x 2 cm y se deja en una campana de extracción hasta su completa evaporación quedando una película la cual se suaja en dimensiones de 2 x 0.5cm manteniendo un espesor relativamente similar <sup>[47,48]</sup>.

#### **2.4.7 Análisis Reológico**

Los estudios reológicos se llevaron a utilizando un reómetro Anton Para MCR300, con una geometría de platos paralelos (25 cm de diámetro) y utilizando el sistema oscilatorio. Los ensayos realizados fueron de dos tipos. En primer lugar se estudió la evolución de los parámetros viscoelásticos ( $G'$ ,  $G''$  y  $\tan\delta$ ) con la temperatura. El intervalo de temperaturas ensayado fue de 140 a 195°C realizando el ensayo a una frecuencia de 1 rad/s y con una deformación del 2%. Por otro lado, se estudió la evolución de los parámetros viscoelásticos con la frecuencia, como por ejemplo el módulo elástico ( $G'$ ), el modulo viscoso ( $G''$ ) y la  $\tan \delta$ . El intervalo de frecuencias ensayado fue de 0.1 a 100 rad/s, aplicándolo a diferentes temperaturas (140, 160, 180 y 195 °C). La amplitud de la deformación en este caso fue también de 2%. Para la realización de estos ensayos se utilizaron películas circulares de adhesivo <sup>[49]</sup>.

#### **2.4.8 Viscosidad Brookfield**

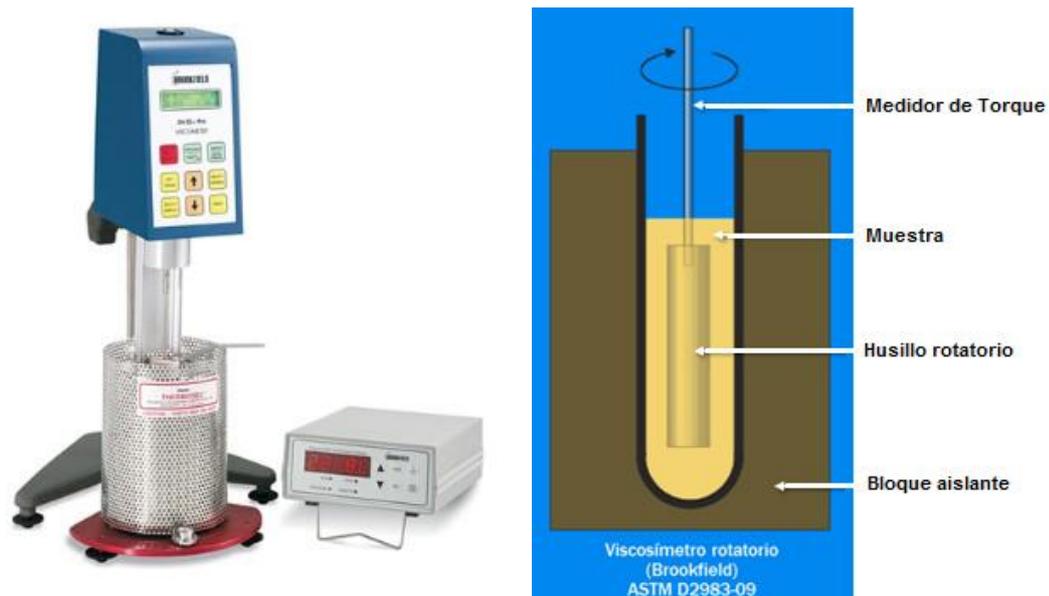
El conocer de la consistencia de los materiales a través de determinaciones de viscosidad es uno de los parámetros principales cuando se quiere medir el comportamiento al flujo de

fluidos líquidos o semisólidos. La viscosidad se define como una medida de la resistencia a la deformación del fluido.

Este concepto relaciona el esfuerzo cortante con la velocidad de deformación. La principal operación del viscosímetro modelo DV II + Pro, figura 2.3, es guiar una aguja (que está sumergida en el líquido a ensayar) a través de un resorte calibrado. El arrastre debido a la viscosidad del fluido contra la aguja, esta medido por la deflexión del resorte, que a su vez está medida por un transductor giratorio.

El principio de medida se basa en aplicar una velocidad de giro constante y medir la resistencia (par de torsión) que ofrece la muestra al giro de la aguja como lo muestra la Figura 2.3 <sup>[50]</sup>. El método empleado es el ASTM D2983-09, el cual consiste en verter la mezcla adhesiva en solución en vaso de precipitado, teniendo cuidado de no producir burbujas de aire. Colocar el vástago y fijarlo al eje, bajar el cabezal del viscosímetro sobre su soporte con el vástago fijo al eje hasta la marca de medición, comprobar verticalidad y temperatura, poner el motor en marcha. Ajustar a la velocidad deseada. Desbloquear la aguja y dejar que gire hasta que se estabilice sobre la muestra.

Generalmente tarda alrededor de 30 segundos en estabilizarse la lectura. Bloquear la aguja y anotar la lectura. Después, volver a poner en marcha el motor y tomar una nueva lectura. Se continúa tomando lecturas hasta que 2 valores consecutivos no difieran en  $\pm 3\%$  el valor de las lecturas, éstas se leen entre 46-95 % de torque, en es ese rango el equipo mantiene la estabilidad de medición <sup>[50,51]</sup>.



**Figura 2.3 Equipo de viscosidad brookfield**

#### **2.4.9 Determinación de sólidos no volátiles**

Este método de análisis cubre el ensayo de calidad para el contenido de no volátiles. Las condiciones de tiempo y temperatura son de 150°C durante 30 minutos o hasta peso constante. Este método es aplicable a productos en proceso y terminados como resinas vinílica o acrílicas, hotmelts, plastisoles, pegamentos asfálticos, pinturas, detergentes, tensoactivos varios, colas sintéticas, recubrimientos, suavizantes, lubricantes, secuestrantes, fijadores entre otros. El método empleado es el ASTM D4758-92, el cual consiste en determinar a peso constante una capsula de aluminio ( $w_1$ ), donde se adicionan aproximadamente 2 g de muestra ( $w_2$ ) se transfiere a la estufa operando a  $150 \pm 2^\circ\text{C}$  dejando la muestras por un periodo de 30 minutos, se deja enfriar en un desecador hasta peso constante ( $w_3$ ), y se repite el proceso para una determinación por duplicado <sup>[51,52]</sup>.

El cálculo del porcentaje de no volátiles del material (%SNV) es determinado por la ecuación (2.4) <sup>[53]</sup>.

$$\%SNV = \frac{(w_3 - w_1)}{(w_2 - w_1)} \times 100 \quad 2.4$$

### 2.4.10 Pruebas mecánicas de fractura

Para la evaluación del desempeño de las mezclas adhesivas fue necesario la evaluación de estos a la ruptura, para esto se realizaron análisis de fractura por el método ASTM D1002 [54], la prueba de fractura unión de traslape simple (*single lap join, SLP*), estas uniones forman cargas de flexión y esfuerzos tensiles al aplicarles esfuerzos de corte, el método tiene limitaciones de exactitud pero son minimizados al estandarizar los parámetros en el diseño de la unión. Los esfuerzos en la región de medición son complejos y dependerán de varios factores:

1. Carga aplicada y deflexión (al incrementar la carga incrementan los esfuerzos).
2. Respuesta mecánica en el adhesivo (comportamiento elástico o plástico elástico).
3. Dureza mecánica del adhesivo (baja dureza permite altos esfuerzos de despegue)
4. Geometría de traslape (la forma de las uniones adhesivas y perfiles de unión)

Para la evaluación del desempeño del adhesivo en esta experimentación, se utilizaron sustratos de madera evaluando los esfuerzos internos (área cohesiva) y los esfuerzos en la interfase de la línea adhesiva, mostrados en la Figura 2.4.

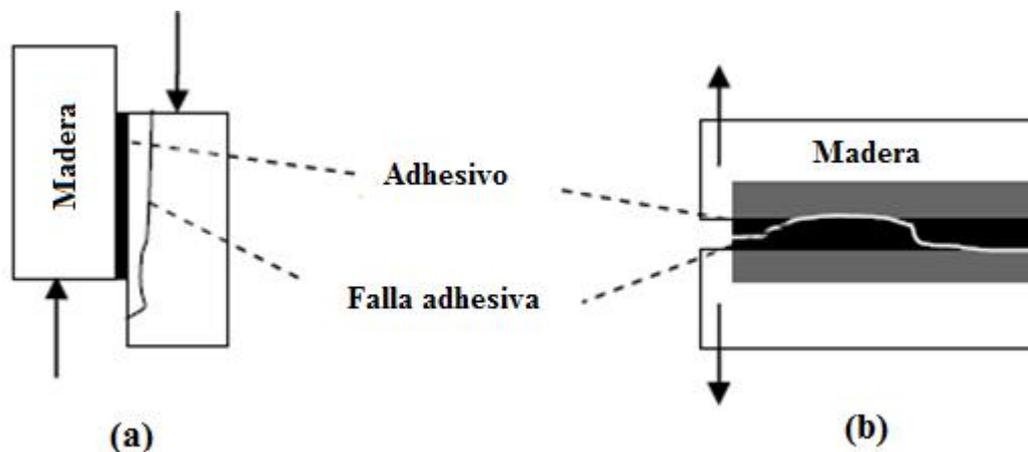


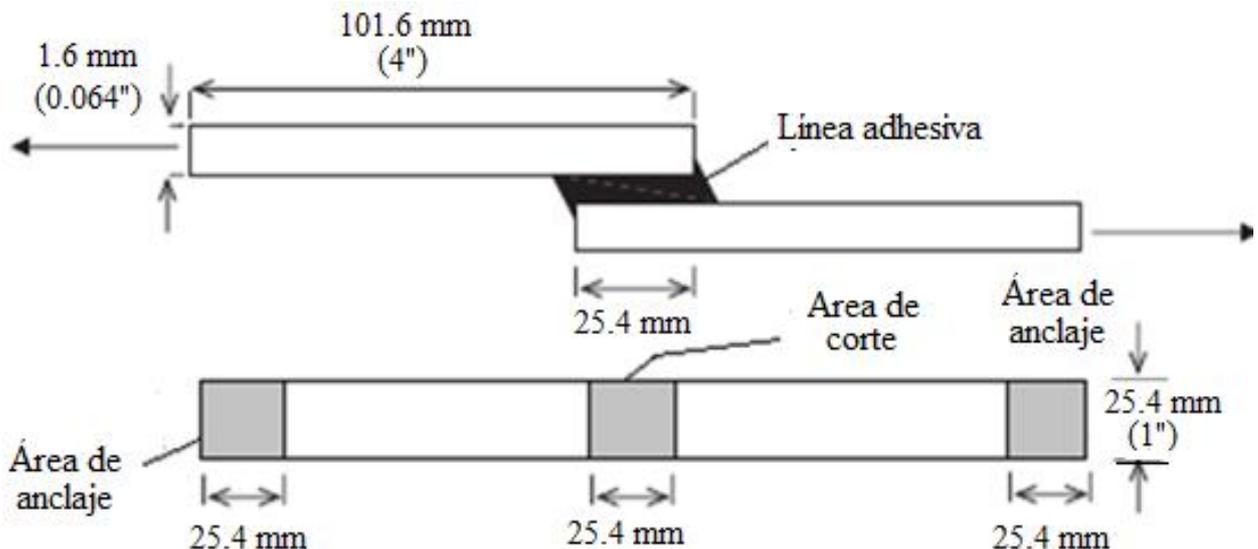
Figura 2.4 Análisis de esfuerzo-tensión (a), análisis de fractura (b)

Las diferentes mezclas adhesivas fueron impregnadas en los sustratos con características específicas y uniformes, con dimensiones de 4 x 1 x 0.064 in (Figura 2.5) [54], debiendo estar

libres de defectos (nudos, grietas, superficies rugosas, decoloración que indique descomposición, arena, polvo y tierra), se acondicionó el sistema en un ambiente con  $50\pm 2\%$  de humedad relativa y una temperatura de  $23\pm 1^\circ\text{C}$ , hasta alcanzar el equilibrio (no existiendo cambio de peso), la superficie fue limpiada con acetona para eliminar cualquier residuo de grasa o polvo <sup>[53]</sup>.

Se adiciona adhesivo a los paneles de madera realizando cinco probetas por cada muestra y se distribuye de manera uniforme con una espátula, a un extremo de una pulgada cuadrada en ambos sustratos, se adicionan dos capas dejando 10 minutos (determinado por la prueba de secado en vidrio) entre cada capa <sup>[53,54,55]</sup>, se coloca paralelamente la pulgada cuadrada impregnada y se presan ambas probetas, estas son evaluadas a 0, 24, 48 y 72 h., con base al método ASTM D1002 <sup>[54]</sup>.

Para determinar la falla máxima de carga ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ ) necesaria para que ocurra la separación y se define el tipo de falla cohesiva o adhesiva entre sustratos <sup>[55,56]</sup>, la misma prueba fue realizada posterior al desarrollo de un proceso de curado, para evaluar el efecto del agente entrecruzante en el adhesivo.



**Figura 2.5** Forma y dimensiones de la probeta de madera para prueba tensil single-lap <sup>[41]</sup>

La exactitud de los resultados de las pruebas de resistencia de las uniones adhesivas dependerá de las condiciones bajo las cuales se realiza el proceso de unión.

Conrad y col. 2004 <sup>[4,81]</sup> mencionaron que la relación entre la humedad y el contenido de fractura es similar para la madera sólida donde la energía máxima de fractura fue encontrada para un contenido de humedad entre el 6 y 8%.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización de adhesivos por FTIR

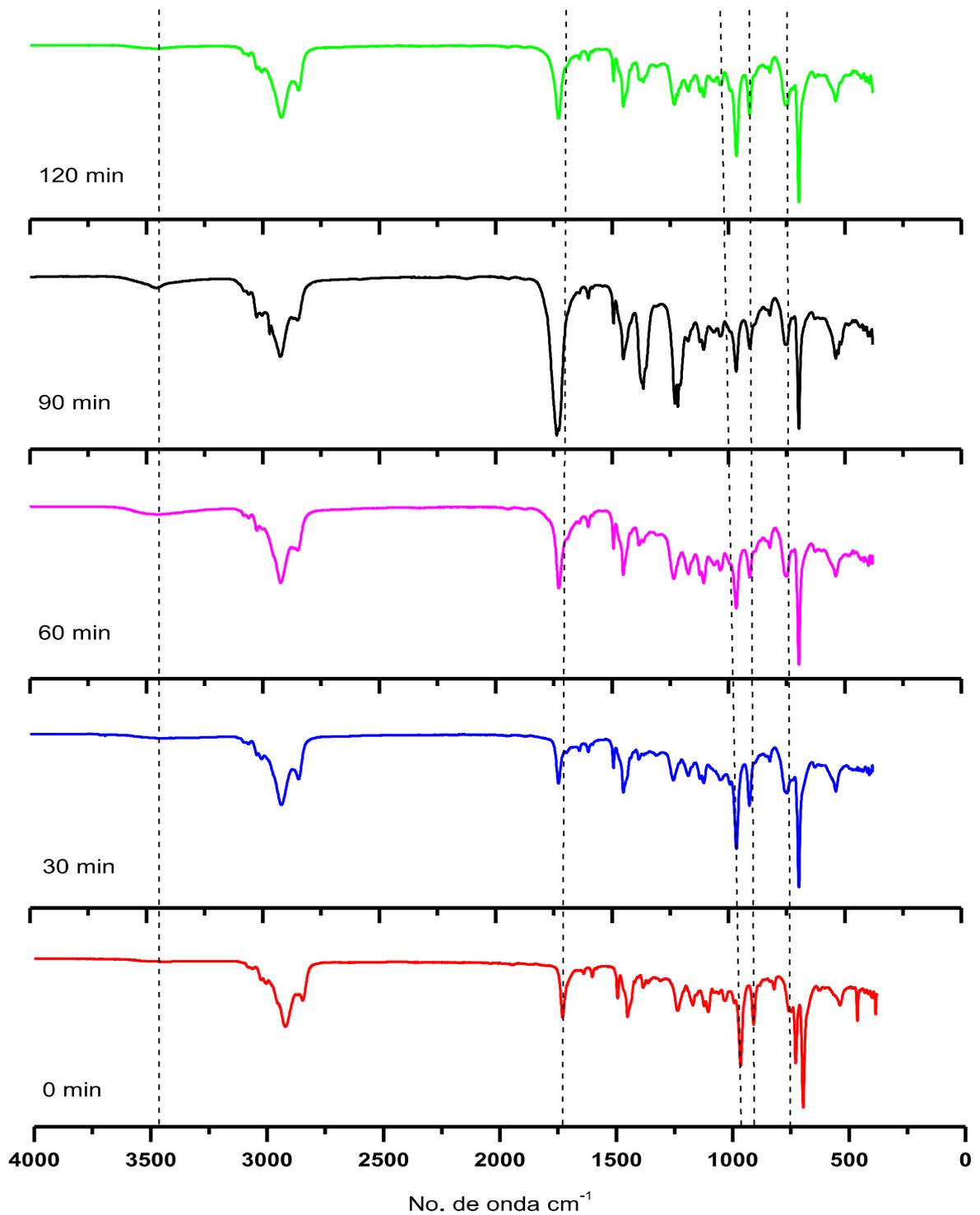
Hay diferentes variables que juegan un rol significativo durante la reacción de entrecruzamiento, entre las más importantes se encuentran: concentración de los aditivos de curado, tiempo de reacción, tipo de resinas, temperatura. Por medio de IR es posible identificar grupos funcionales asociados a la reacción de entrecruzamiento.

El *efecto del tiempo* por IR se muestra en la Figura 3.1 para películas adhesivas curadas (*P-01/ sylveliteRE100L/3.60pchPDC*) a diferentes tiempos; las regiones importantes asociadas a la reacción de entrecruzamiento: 3400, 1724 y 724  $cm^{-1}$ .

Es posible identificar las señales y su efecto con respecto al tiempo de los dobles enlaces atribuidas a las unidades de polibutadieno 966, 724 y 911  $cm^{-1}$ , para la deformación fuera del plano  $\gamma(=C-H)$  *trans*,  $\gamma(=C-H)$  *cis* y  $\omega(=CH_2)$  *vinil* respectivamente <sup>[58]</sup>, donde las dos primeras bandas decrecen con respecto al tiempo debido a la reacción de entrecruzamiento /degradación, lo cual ocurre en los hidrógenos alilos correspondiente a las señales de los dobles enlaces de las unidades de PB.

Por el lado contrario los picos característicos atribuidos a la unidad de poliestireno (1601, 1492, 1450, 699 y 540  $cm^{-1}$ ) permanecen sin cambios significativos <sup>[59,60,61]</sup>. Esto es indicativo que la reacción de entrecruzamiento se lleva a cabo en los dobles enlaces de los dominios de polibutadieno.

El proceso de entrecruzamiento consiste primeramente en la ruptura homolítica del PDC, formando radicales cumiloxi, que por reajustes internos del radical puede generar radicales metilo, los cuales tienen suficiente energía para abstraer un átomo de hidrógeno, correspondiente a los dobles enlaces de la unidad PB, principalmente de los hidrógenos alilos correspondientes a las señales 966 y 724  $cm^{-1}$  de los dobles enlaces  $\gamma(=C-H)$  *trans* y  $\gamma(=C-H)$  *cis* respectivamente, dando la formación de radicales poliméricos los cuales son atraídos entre sí, dando la formación de una red tridimensional. La ruptura del PDC a radical cumiloxi puede estabilizarse formando  $\alpha,\alpha$ , dimetil bencil alcohol y acetofenona.



*Figura 3.1 Espectro IR de la mezcla (P0-1(SBS)/Sylvalite RE100L/3.60pch PDC) evaluada a 170°C*

En la Figura 3.2 se presenta una propuesta del posible proceso de entrecruzamiento que se forma entre el copolímero SBS y el agente entrecruzante peróxido de dicumilo. Cuando se genera la ruptura homolítica del peróxido, los fragmentos radicales pueden sufrir reagrupaciones, por ejemplo el radical cumiloxi puede experimentar beta escisión para formar acetofenona y radical metilo.

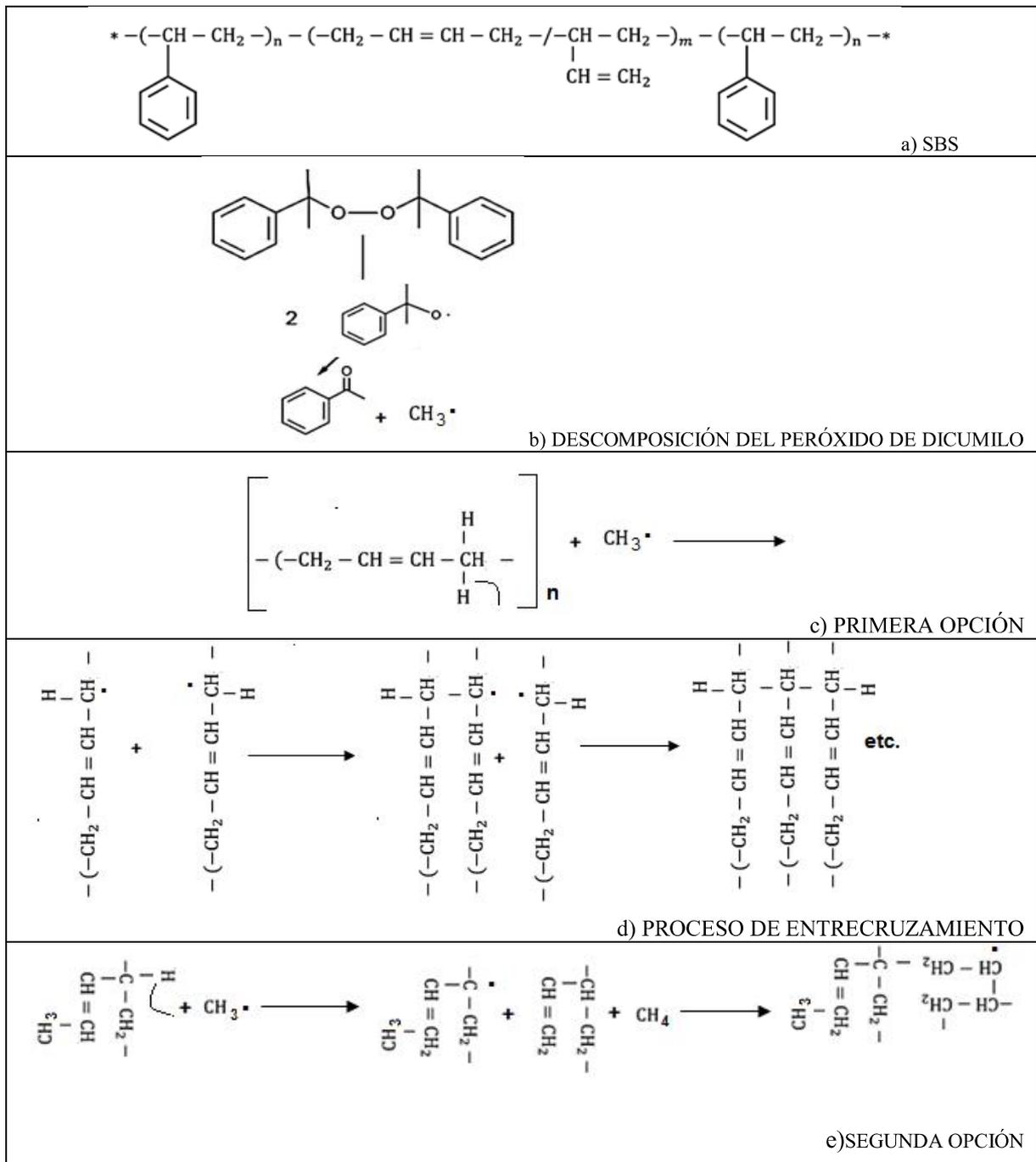


Figura 3.2 Proceso de entrecruzamiento con peróxido de dicumilo y SBS propuesto

La energía del radical metilo es suficiente para extraer hidrógenos, con la ventaja que no está impedido estéricamente como el radical cumiloxi inicial (Figura 3.2).

En el bloque insaturado del PB presenta variantes en la posición del doble enlace siendo la más eficiente 1,2-polibutadieno (Figura 3.2 a), debido a que la composición 1,4 de la unidad PB se degrada más fácilmente <sup>[45]</sup>. En la primera opción, presentada en la Figura 3.2 c), el radical metilo (nivel de energía 100 Kcal/mol) puede abstraer un hidrógeno alilo (nivel de energía 88 Kcal/mol) de la cadena polimérica, por lo que este proceso se realiza con una reducción importante de energía, generando un radical polimérico el cual reacciona con otro radical polimérico, generando un enlace covalente C-C. En la segunda opción (Figura 3.2 e) los dobles enlaces terminales pueden actuar como puntos donde se producen reacciones de adición generando el radical polimérico atrayendo otra macromolécula generando el proceso de entrecruzamiento, esto es debido a que el doble enlace terminal (grupo vinílico) presenta pocos impedimentos estéricos y resulta muy accesible a los radicales <sup>[33,35]</sup>.

Para el análisis semi-cuantitativo de las señales =C-H<sub>trans</sub> a 966 cm<sup>-1</sup> y =C-H<sub>cis</sub> a 724 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración de flexión C-H fuera del plano, se analizan estas en modo de absorbancia con respecto al tiempo, calculando el área bajo la curva, lo mismo se realiza con las señales más importantes asociadas al proceso de entrecruzamiento 3400 y 1724 cm<sup>-1</sup> correspondiente al grupo oxhidrilo y grupo carbonilo respectivamente (Tabla 3.1).

**Tabla 3.1 Cuantificación de área analizando las señales principales en modo de absorbancia**

Tiempo (min)	=C-H <sub>trans</sub> 966 cm <sup>-1</sup>	=C-H <sub>cis</sub> 724 cm <sup>-1</sup>	=C-H <sub>vinilos</sub> 911 cm <sup>-1</sup>	Grupo oxhidrilo 3400 cm <sup>-1</sup>	Grupo carbonilo 1724 cm <sup>-1</sup>
0	16.2	19.8	7.9	13.6	3.9
5	16.4	19.7	7.6	28.9	4.8
10	15.8	19.8	8.0	23.0	10.1
15	15.0	19.4	7.9	24.0	10.3
20	10.2	19.6	8.1	14.7	57.4
25	10.0	20.0	7.9	37.4	58.5
30	9.8	18.0	7.3	11.5	59.8
60	10.1	17.7	7.8	5.8	39.3
90	7.4	18.1	7.7	6.6	30.9

En la tabla 3.2 se observa que la cuantificación de áreas en la señal correspondiente al doble enlace =C-Hvinilos a  $911\text{ cm}^{-1}$  no presenta cambios significativos, de modo contrario, en la señal a  $966\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a =C-Htrans presentan cierta correlación con las obtenidas en la señal a  $1724\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo oxidrilo, indicando la relación en el proceso de entrecruzamiento con los radicales metilos generados en el proceso de reagrupación del radical cumiloxi.

El **efecto de curado** en las películas adhesivas con PDC fue analizado por IR, en la Tabla 3.2 se observa la señal =C-Htrans a  $966\text{ cm}^{-1}$  y =C-Hcis a  $724\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de flexión C-H fuera del plano, y a  $911\text{ cm}^{-1}$  la señal correspondiente al doble enlace =C-H correspondiente al grupo vinyl, evaluado a 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60 y 90 min. Es evidente la disminución en la intensidad de las señales con respecto al tiempo que presentan las regiones a  $966\text{ cm}^{-1}$  y  $724\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo, en la señal  $911\text{ cm}^{-1}$  no se presenta un cambio significativo, debido a que el proceso de entrecruzamiento se realiza en los hidrógenos alilo por el nivel de energía que presentan los radicales.

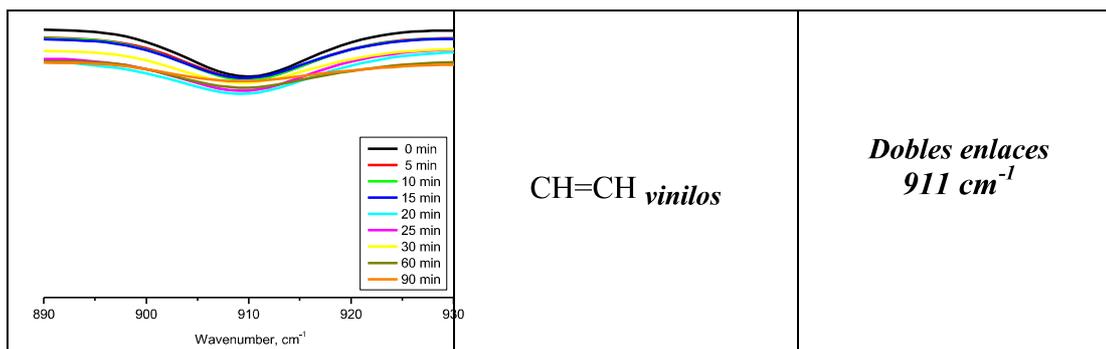
Por otro lado, el incremento de la intensidad de las señales en la región de los  $3450\text{ cm}^{-1}$  y  $1725\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo oxhidrilo y grupo carbonilo respectivamente, confirma la reacción de abstracción y la reacción de  $\beta$ -escisión en el proceso de reticulación con peróxidos. Como consecuencia el radical metilo es obtenido, derivando un ambiente que presenta menor impedimento estérico comparado con el radical cumiloxi.

En la región entre los  $1000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  se presenta una serie de señales indicando la existencia de una estructura compleja. En el proceso de estabilización del radical metilo se generan radicales poliméricos, que se combinan entre sí generando enlaces covalente C-C dando la formación de un red tridimensional. El efecto del tiempo de reacción también fue analizado para las formulaciones adhesivas P-01/piccolyte, P-02/sylvalite y P-02/piccolyte, con diferentes concentraciones de PDC, donde fue observado un similar comportamiento para los tres señales a  $3450$ ,  $1725$  y  $966\text{ cm}^{-1}$ .

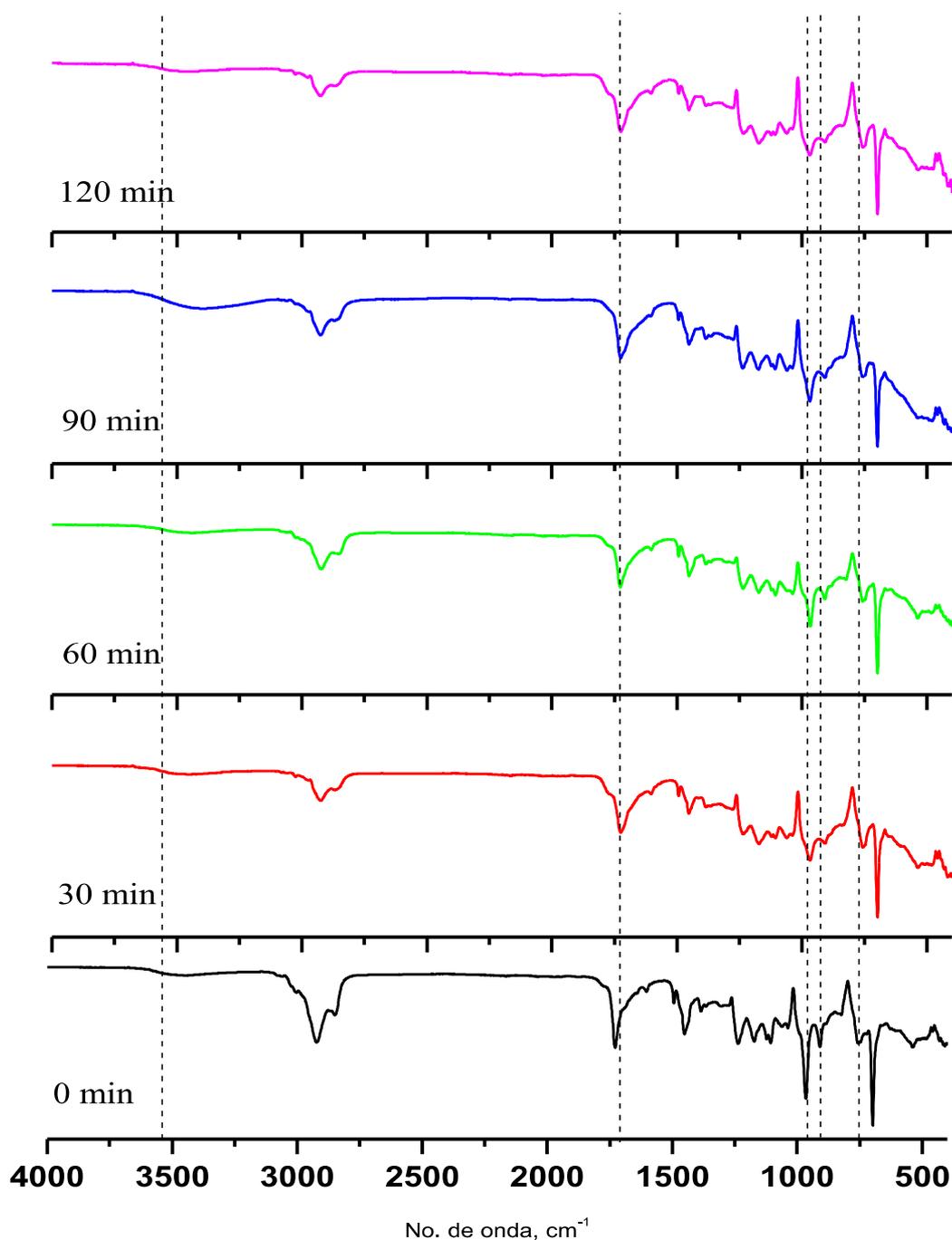
El mismo análisis fue realizado para las formulaciones con P-05 donde la estructura química es del tipo SB, en la Figura 3.3 se muestra el espectro IR para la película adhesiva P-05/SylvaliteRE100L curadas a diferentes tiempos, la cual presenta las señales correspondientes al grupo oxhidrilo, carbonilo ( $3400$ ,  $1725\text{ cm}^{-1}$  respectivamente) siendo las principales asociadas a la reacción de curado.

Tabla 3.2 Efecto de bandas características en el proceso de descomposición de PDC

<p>Wavenumber, <math>\text{cm}^{-1}</math></p>		<p><b>Grupo hidroxilo</b> <math>3450 \text{ cm}^{-1}</math> <b><math>\alpha, \alpha</math>-dimetil bencil alcohol</b></p>
<p>Wavenumber, <math>\text{cm}^{-1}</math></p>		<p><b>Grupo carbonilo</b> <math>1725 \text{ cm}^{-1}</math> <b>Acetofenona</b></p>
<p>Wavenumber, <math>\text{cm}^{-1}</math></p>	<p><math>=\text{CH}_2</math> <i>cis</i></p>	<p><b>Dobles enlaces</b> <math>724 \text{ cm}^{-1}</math></p>
<p>Wavenumber, <math>\text{cm}^{-1}</math></p>	<p><math>=\text{CH}_2</math> <i>trans</i></p>	<p><b>Dobles enlaces</b> <math>966 \text{ cm}^{-1}</math></p>



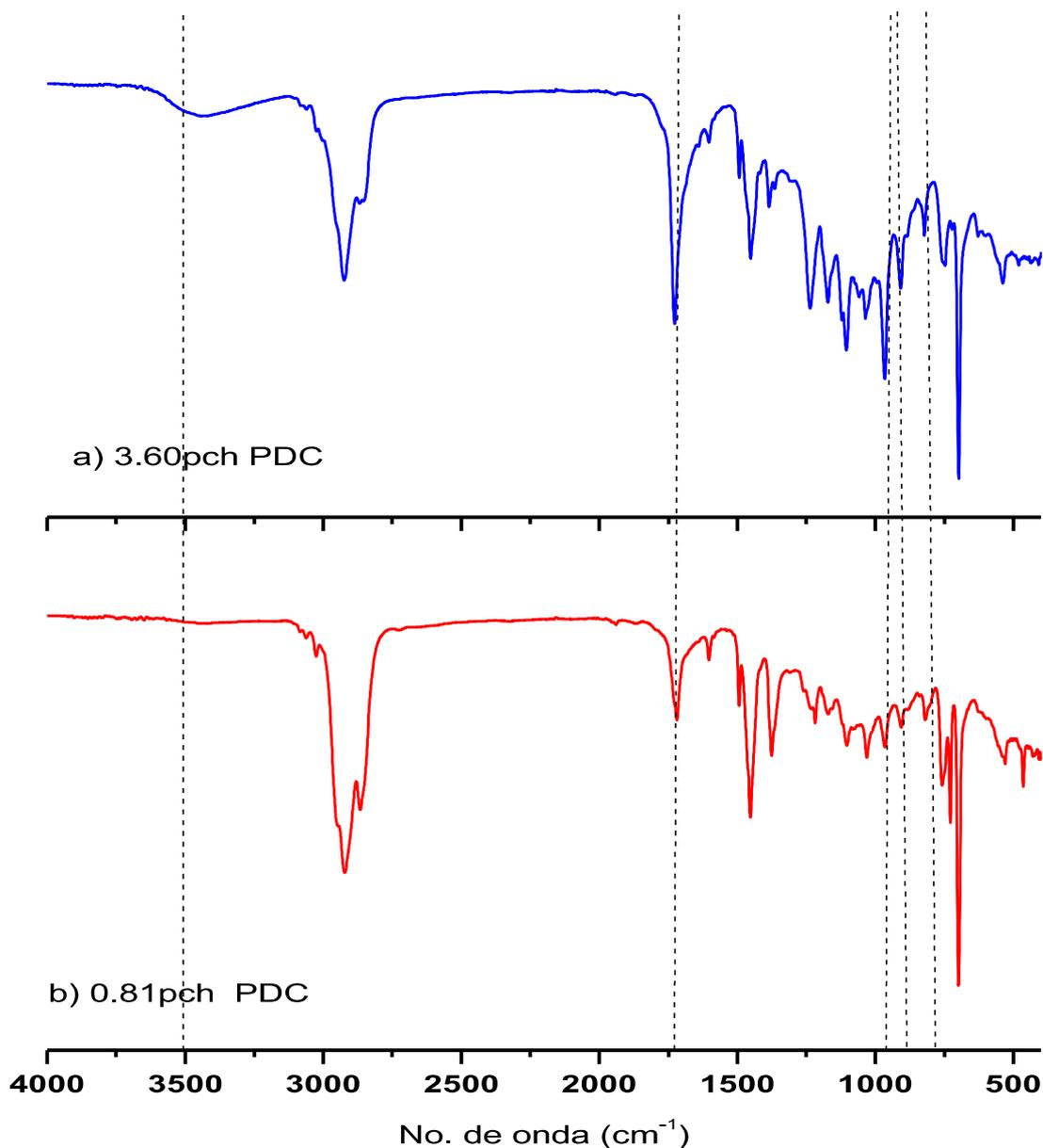
Así como, se identifican las señales y su efecto con respecto al tiempo de los dobles enlaces atribuidas a las unidades de polibutadieno ( $966$  y  $724\text{ cm}^{-1}$ ), donde estas bandas disminuyen con respecto al tiempo debido a la reacción de entrecruzamiento/degradación, se observa que los picos característicos atribuidos a la unidad de poliestireno ( $1601$ ,  $1492$ ,  $1450$ ,  $699$  y  $540\text{ cm}^{-1}$ ) permanecen sin cambios significativos <sup>[59,60,61,62]</sup>.



**Figura 3.3 Efecto del tiempo para la mezcla adhesiva (P-05/3.60pch/SylvaliteRE100L) evaluada a 170°C**

El incremento de la intensidad de las señales en la región de los 1725 y 3450  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al grupo carbonilo y grupo oxhidrilo respectivamente, no es tan intensa en formulaciones P-05/PiccolyteHM106 a diferentes concentraciones de PDC en comparación a las formulaciones realizadas con P-01 y P-02, debido a que el proceso de entrecruzamiento

se ve afectado por la estructura del polímero debido a que los dobles enlaces =CH<sub>trans</sub> se presentan de un 55% a 33% para BS-lineal y BS aleatorizado respectivamente<sup>[33,35]</sup>.



**Figura 3.4 Efecto de la concentración de PDC en la mezcla adhesiva (P-02\_SylvalyterRE100L) evaluada a 90min y 170°C, a) 3.60pch y b) 0.81pch.**

El *efecto de la concentración de PDC* en la reacción de entrecruzamiento, se muestra en la Figura 3.4 (P-02/sylvaliterRE100L). La presencia de reacciones secundarias se identifican cuando la descomposición térmica se lleva a cabo, alrededor de los 3450 y 1725  $cm^{-1}$  presente para los grupos oxhidrilos y carbonilos respectivamente.

Se observa que el adhesivo con alta concentración de PDC muestra incremento en las señales a 3450 y 1725  $cm^{-1}$  [61] comparado con el adhesivo con baja concentración de PDC, esto se debe a que a altas concentraciones de PDC genera mayor cantidad de radicales libres que abstraen los hidrógenos activos del bloque insaturado efectuándose el proceso de entrecruzamiento [19,58,61].

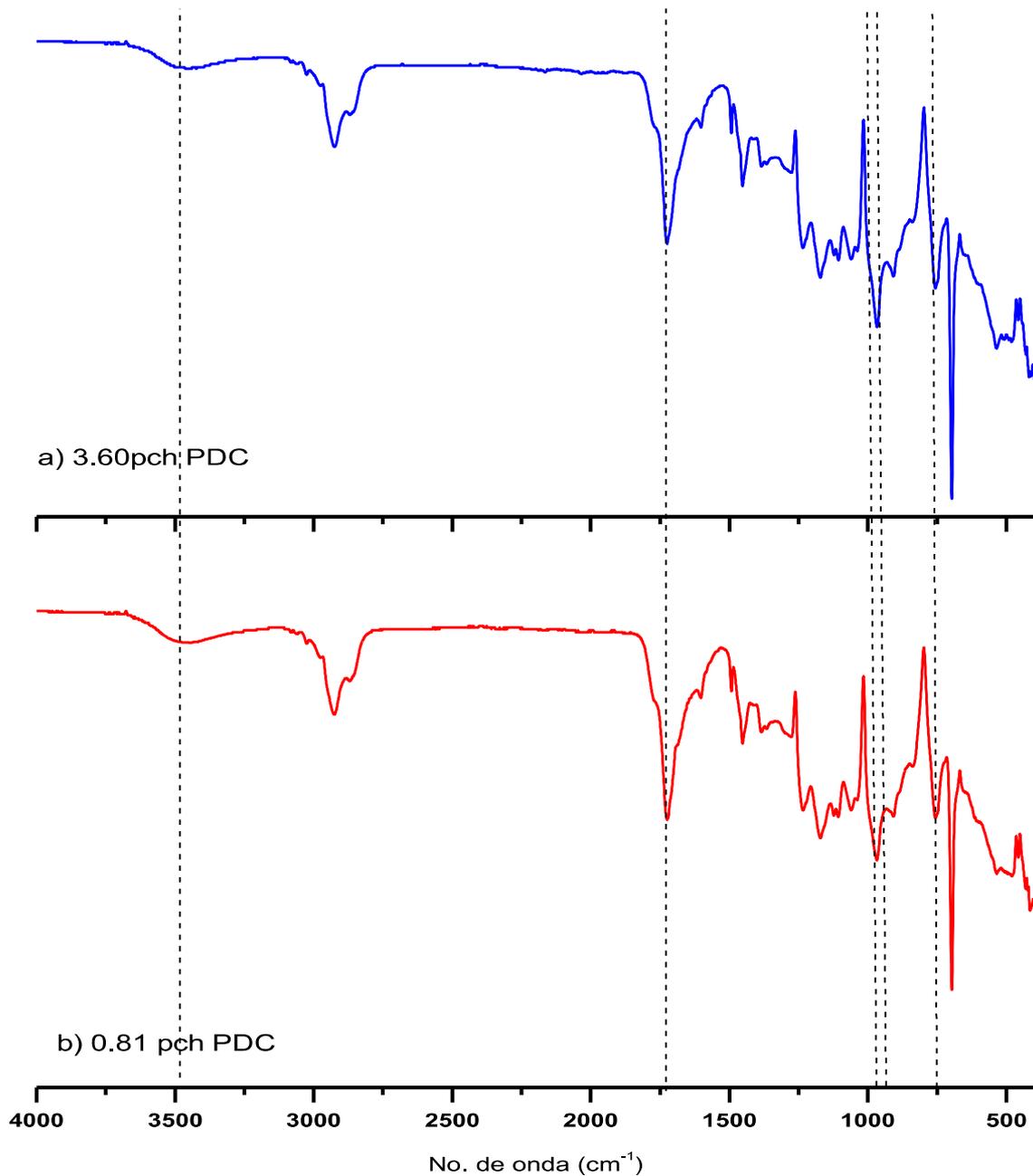
Sin embargo, el comportamiento encontrado en la mezcla adhesiva P-05(SB) / Sylavlite RE100L (Figura 3.5), se observa el efecto contrario a las mismas señales (3450, 1725, 966 y 911  $cm^{-1}$ ) que para las mezclas con P-01 y P-02 (SBS), indicando baja eficiencia del aditivo reticulante, atribuido principalmente al tipo de estructura SB aleatorizada, aunado también a que altas concentraciones de PDC, aumenta la posibilidad de reacciones secundarias, las cuales compiten con la reacción de reticulado [19].

La evidencia de este tipo de reacciones fue encontrada por Bogdanel y col. [35], reportan que debido a que los dobles enlaces =CH $_{trans}$  los cuales se presentan de un 55% a 33% para BS-lineal y BS aleatorizado respectivamente indican la presencia de hidrógenos alilo, que ayudan a generar el proceso de entrecruzamiento entre cadenas poliméricas.

M. Akiba [45] y col. reporta que la eficiencia de entrecruzamiento para polidieno depende de su microestructura, siendo la más eficiente 1,2-polibutadieno, porque la composición 1,4 de la unidad PB se degrada más fácilmente.

Dlezniski [59], reporta que altas concentraciones de PDC aumenta la posibilidad de reacciones secundarias las cuales compiten con la reacción de entrecruzamiento disminuyendo los puntos de reticulación en la cadena principal del polímero.

M.Akiba y col. [45] establece que para polibutadienos con alto contenido 1,2- presentan mayores eficiencias de reticulación, lo que sugiere que las unidades de vinilo de cadena lateral se someten a reacciones de adición más fácilmente que los dobles enlaces en la cadena, debido a que presenta menor impedimento estérico.



**Figura 3.5 Efecto de la concentración de PDC en la mezcla adhesiva (P-05\_Sylvalyte RE100L) evaluada a 90min y 170°C, a) 3.60pch y b) 0.81pch**

Con el fin de determinar cómo la naturaleza de resina afecta a la reacción de entrecruzamiento dos resinas fueron estudiadas. La Figura 3.6 muestra los espectros IR de ambas resinas. La Figura 3.6 a), indica una resina éster hidrocarbonada (Sylvalite RE100L) que presenta señales por debajo de los  $3000 \text{ cm}^{-1}$  indicando la presencia de una estructura lineal insaturada y a  $1755 \text{ cm}^{-1}$  se observa la presencia del grupo éster.

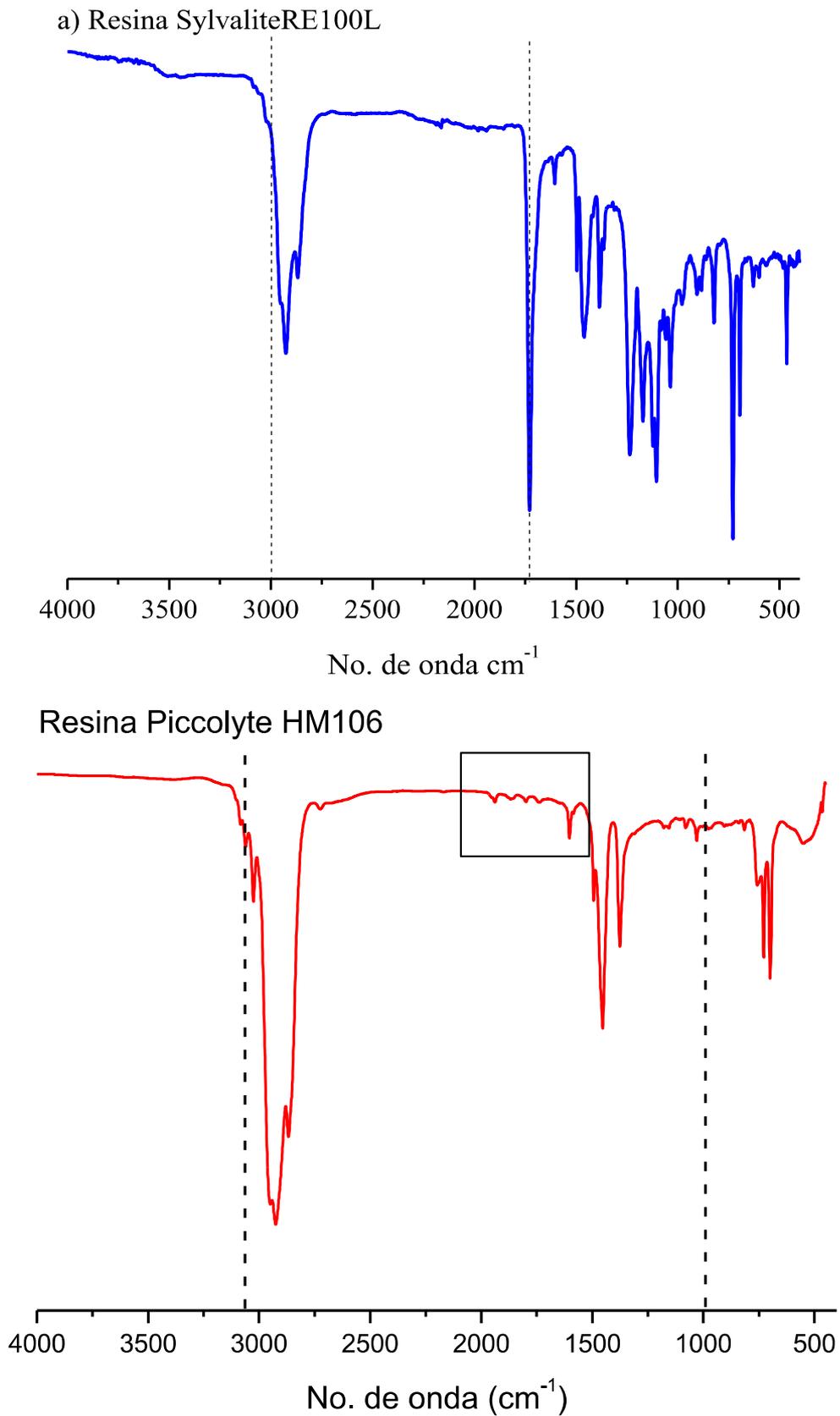


Figura 3.6 Espectros IR de las resinas sylvalite 100L (a) y piccolite HM106 (b)

Lo mencionado en el párrafo anterior, indica que esta resina debido a las insaturaciones presentes la hace compatible hacia el bloque de polibutadieno (PB) en la cadena principal, ayudando esto al proceso de curado con el PDC, y para la resina piccolyte HM106 (Figura 3.6 b) presentan picos alrededor de  $2495\text{ cm}^{-1}$  atribuido al grupo metileno y señales de sobretonos entre  $2000\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  atribuidos a los grupos aromáticos indicativos de una resina estirenada, indicando mayor compatibilidad hacia el bloque poliestirénico (PS) <sup>[60,61]</sup>.

En la Figura 3.7, se muestra el espectro IR para la mezcla adhesiva *P-02/3.60 pchPDC* evaluando el **efecto de la resina** en el proceso de entrecruzamiento, debido a que la polaridad de la resina sylvalite RE100L genera una alta densidad electrónica que ayuda al proceso de reticulación en la mezcla adhesiva observada en el rango de  $1500\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$  donde la presencia de varios picos complejos indican el efecto de reticulado <sup>[58]</sup>.

En la señal de  $1725\text{ y }3450\text{ cm}^{-1}$  se observa el proceso de curado correspondiente al grupo carbonilo e hidroxilo respectivamente. La naturaleza de la resina es significativa de acuerdo con los grupos funcionales y el tipo de reacción que pueden llevar a cabo.

Es importante conocer el contenido de estireno en el polímero por que ciertos grupos funcionales presentes en la resina tienen afinidad con los enlaces vinílicos y esto es de interés para determinar el efecto que tiene el contenido de estireno en la reacción de entrecruzamiento.

Los copolímeros P-01 y P-02 contienen 33 y 31% de estireno total respectivamente ambos de similar estructura (SBS) y el P-05 contiene 25% de estireno siendo de estructura dibloque tipo SB <sup>[52]</sup>, esto nos da un indicativo del impedimento estérico que puede presentar el bloque de poliestireno.

En la Figura 3.7 (*P02/3.60pchPDC*), las señales a  $1725\text{ y }3450\text{ cm}^{-1}$  son relacionadas con el proceso de entrecruzamiento, así como los picos en región de  $1500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de estructura reticulada.

En la evaluación del tipo de resina se consideró el efecto del peso molecular. Para la resina sylvalite se investigó que su compatibilidad es para el segmento del bloque polibutadiénico y se determinó que la resina piccolyte era compatible para el segmento poliestirénico. Sin embargo ambas resinas presentan compatibilidad parcial hacia los otros bloques. Debido a la polaridad, una gran densidad electrónica correspondiente a los grupos carbonilo y oxhidrilo

localizados en región de 1725 y 3450  $\text{cm}^{-1}$  está presente [45,60,61]. Y en la región de 1500-1000  $\text{cm}^{-1}$ , se presentan varias señales atribuidas al proceso de reticulación [60].

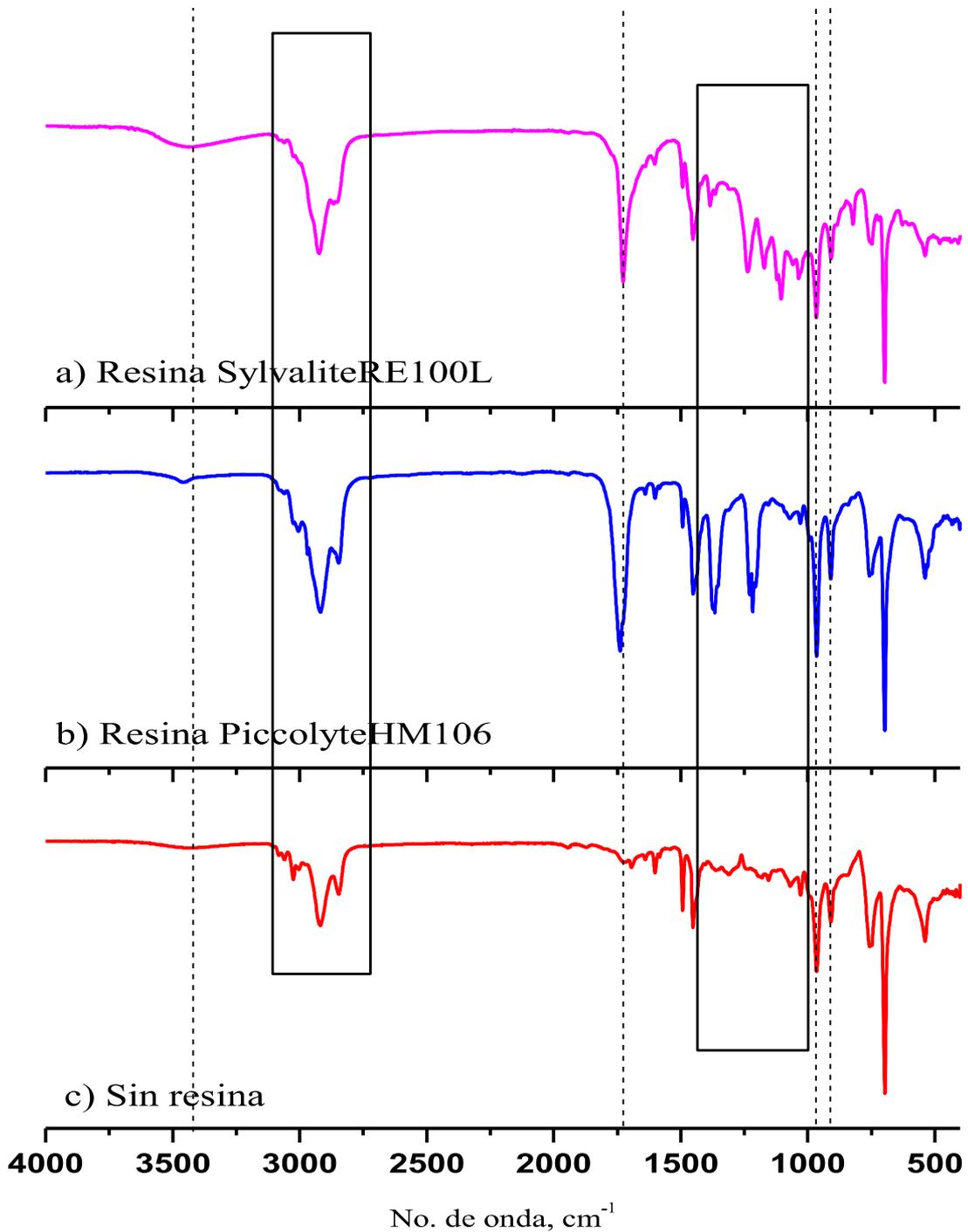


Figura 3.7 Efecto de la resina en IR para la mezcla (P02\_3.60pch pdc) evaluada a 170°C

La formación de macrofases por los dominios de resina y la fuerza de adhesión en el adhesivo son cambios significativos que se presentan cuando los bloques intermedios o terminales son saturados.

Considerando la morfología de los bloques poliméricos la conectividad entre cadenas presentan limitaciones en los grados de libertad de las moléculas evitando la reacción de reticulación. Rohana y col. <sup>[61]</sup>, reportan que para el hule natural curado con PDC presentan fuertes señales en el rango  $1171\text{--}935\text{ cm}^{-1}$  que indican la formación de enlaces C-C en el sistema, producto del efecto de curado.

El **efecto de la resina** en la mezcla adhesiva con el copolímero SB mostrada en la Figura 3.8 (*P-05/0.81pchPDC*) presenta las señales a  $1725$  y  $3450\text{ cm}^{-1}$ , así como el rango de  $1500$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  que son indicativo del efecto reticulado. La afinidad de la resina éster hacia el bloque suave PB genera un ambiente de mayor densidad electrónica que favorece al proceso de reticulación <sup>[45,60]</sup>. Este efecto será correlacionado con pruebas posteriores.

Acerca de efecto que presenta el **peso molecular**, en la Figura 3.9 se muestran los espectros P-01, P-02 y P-05 cada una mezclada con *sylvalite/3.60pchPDC*. El copolímero P-01 tiene mayor peso molecular que el copolímero P-02. Las principales diferencias se identifican en:  $3450$ ,  $1725$ , y  $966\text{ cm}^{-1}$ , señales que indican la presencia de grupos hidroxilo y carbonilo que son asociados a la descomposición térmica con PDC, y al doble enlace, respectivamente.

El alto peso molecular del polímero causa impedimento estérico debido a los radicales generados por la descomposición térmica del PDC, impidiendo abstracción de segmentos insaturados del polímero base, generando una disminución en la reticulación de los radicales poliméricos. Sin embargo, la reticulación se lleva a cabo, debido a que algunos picos son identificados en el rango de  $1500$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  indicando reticulación de los enlaces C-C <sup>[58,59,60]</sup>.

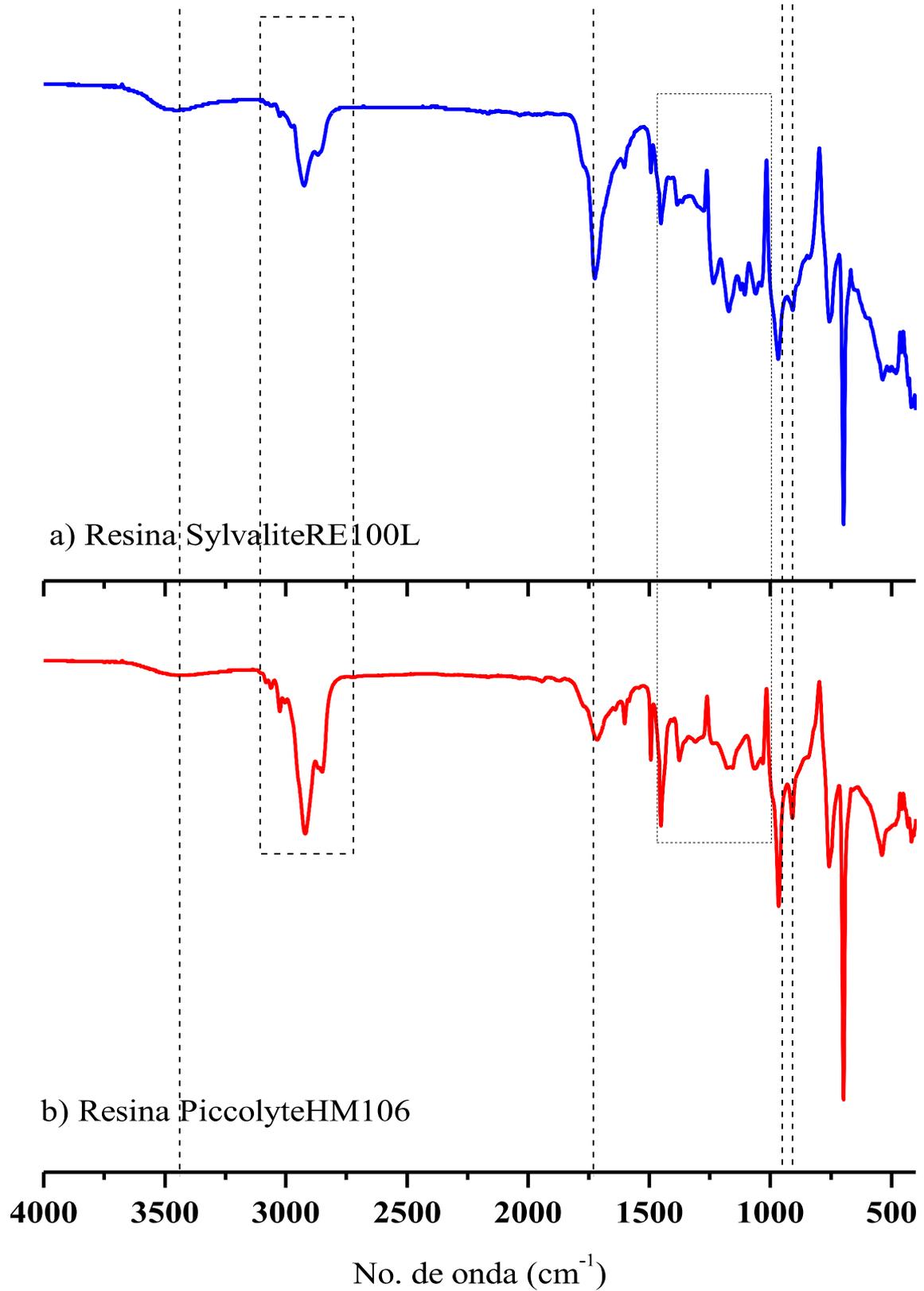
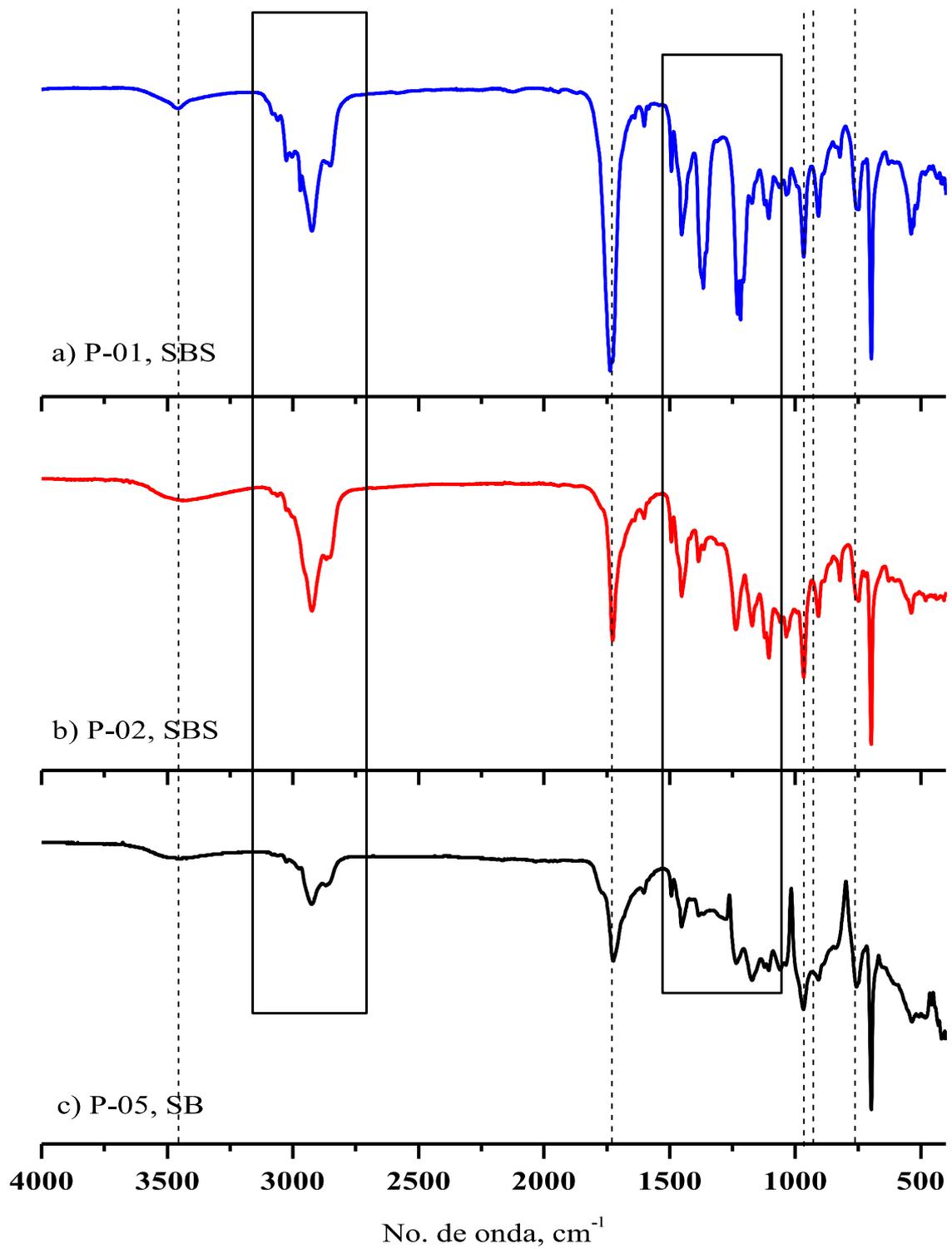


Figura 3.8 Efecto de la resina en IR para la mezcla (P05\_0.81pch pdc) evaluada a 170°C



*Figura 3.9 Efecto del peso molecular en IR para la mezcla (a) P02, b) P01 y c) P05/Sylvalite RE100L /3.60pch PDC) evaluada a 170°C*

### 3.2 Resultados de prueba de hinchamiento.

Los resultados obtenidos en la prueba de hinchamiento para determinar el efecto entrecruzante se muestran en la Figura 3.10, donde se aprecia que el % hinchamiento (%hinch) para la relación de mezclas realizadas con P-01/Piccolyte a diferentes concentraciones de PDC (0.0, 0.81, 2.19 y 3.60 pch) presenta valores menores de este parámetro en relación a las mezclas P-02/Piccolyte/PDC, indicando que la capacidad de hinchamiento es inversamente proporcional efecto de reticulación <sup>[37]</sup>, siendo atribuido al peso molecular de la base polimérica en el adhesivo, donde el bloque insaturado presenta mayor cantidad de dobles enlaces que favorecen el proceso de curado, sin embargo, esto no es tan significativo a altas concentraciones, y es debido por impedimento estérico generado por la estructura reticulada.

Por otro lado, para las mezclas adhesivas con P-05/piccolyte/PDC, presentan %hinch mayores que las otras mezclas adhesivas mencionadas, esto se debe al tipo de estructura del polímero base (SB), debido a que los dobles enlaces =CH<sub>trans</sub> los cuales se presentan de un 55% a 33% para BS-lineal y BS aleatorizado respectivamente indican la presencia de hidrógenos alilo, que ayudan a generar el proceso de entrecruzamiento entre cadenas poliméricas <sup>[35]</sup>.

Para la serie de mezclas con la resina Sylvalite RE100L (Figura 3.11), presenta un efecto similar como lo observado en la Figura 3.10. Con base a lo anterior se explican los resultados de la prueba de hinchamiento con esta resina Sylvalite RE100L, que son ligeramente mayores comparados con las mezclas adhesivas realizadas con resina Piccolyte HM106. Los valores de hinchamiento posteriores a la relación de 2.19 pch no presentan cambios significativos en la mayoría de la serie de mezclas adhesivas, por lo que se establece que esta adición es la óptima y a cantidades mayores no se presentan cambios significativos.

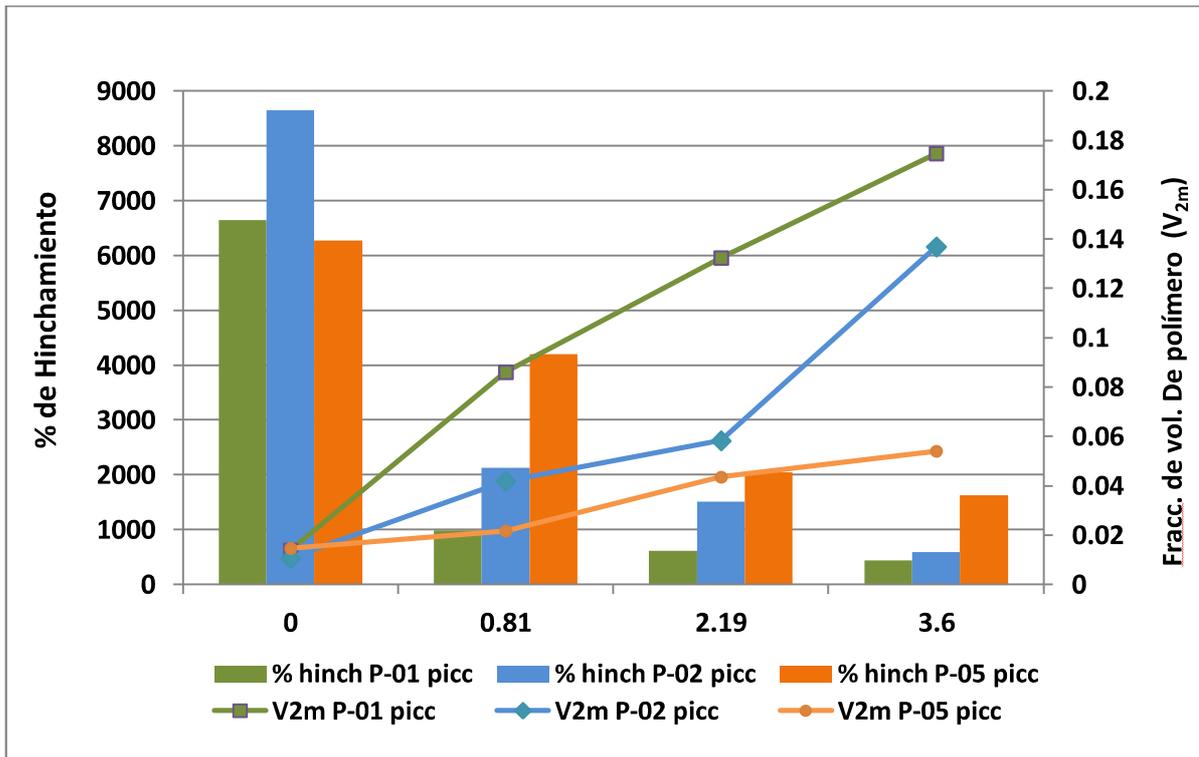


Figura 3.10 Efecto del porcentaje de hinchamiento y V2m de las mezclas adhesivas con resina Piccolyte HM106 a diferentes relaciones de PDC

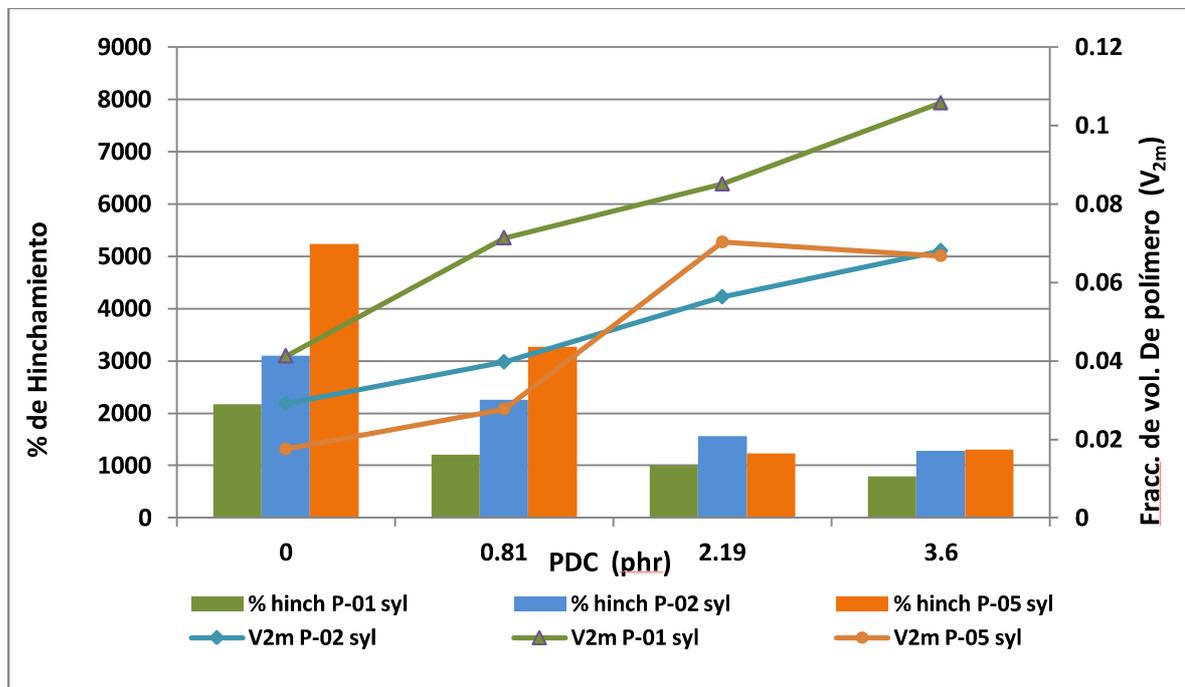


Figura 3.11 Efecto del porcentaje de hinchamiento de las mezclas adhesivas con resina Sylvalite a diferentes relaciones de PDC

Las muestras cuyo estado de vulcanización están entre: levemente subcuradas y levemente sobrecuradas se ajustan al modelo matemático presentado en la ecuación (3.1) del tipo:

$$X = 0.216 + 1.176V_{2m} \quad 3.1$$

Donde  $X$  – parámetro de interacción polímero solvente (tolueno) o parámetro de Flory y  $V_{2m}$  – fracción de volumen de polímero hinchado con un coeficiente de correlación  $R^2 = 0.995$ . Muchas veces a  $X$  se le considera constante para un dado elastómero, pero en general se debe tener en cuenta su dependencia con la estructura de reticulación del elastómero [1]. Esta relación se expresa como una dependencia funcional de  $X$  con la densidad de entrecruzamiento o bien de  $V_{2m}$ . Las microscopías de muestras tratadas en procesos de curado con peróxidos presentan entrecruzamientos regulares, y es debido a un amplio rango de estados entrecruzados ( $0.04 < V_{2m} < 0.26$ )<sup>[38]</sup>.

De las pruebas de *hinchamiento* en tolueno, se evaluó el parámetro  $v_{2m}$ , vs el parámetro de Flory. Las Figuras 3.12 y 3.13, se observa la absorción de tolueno que presentan las mezclas adhesivas durante el ensayo de *hinchamiento*, mostrando que las muestras con resina sylvalite presentan menor absorción y en consecuencia mayor reticulación.

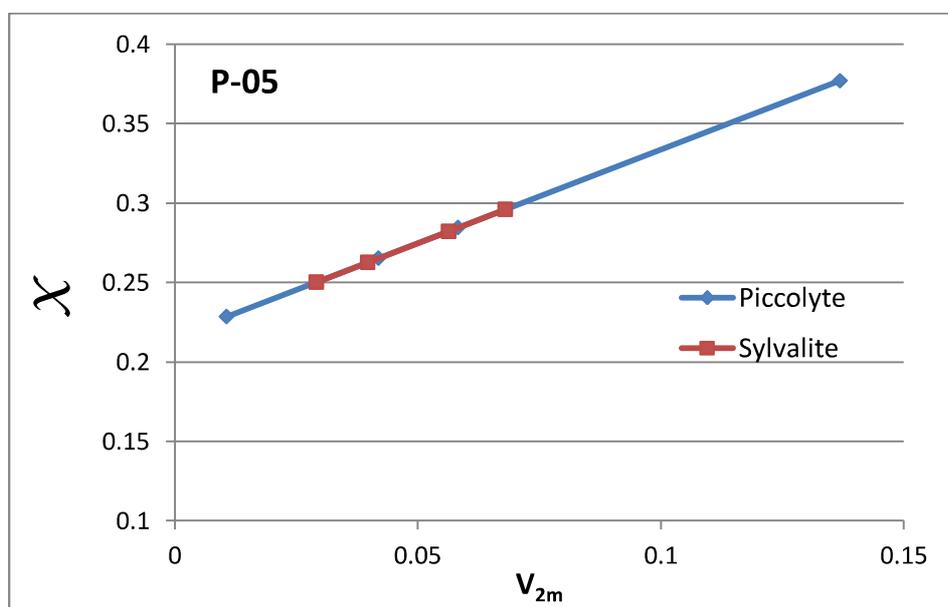


Figura 3.12 Variación del parámetro de Flory vs fracción de volumen del polímero hinchado,  $V_{2m}$ , para resinas adhesivas con P-05.

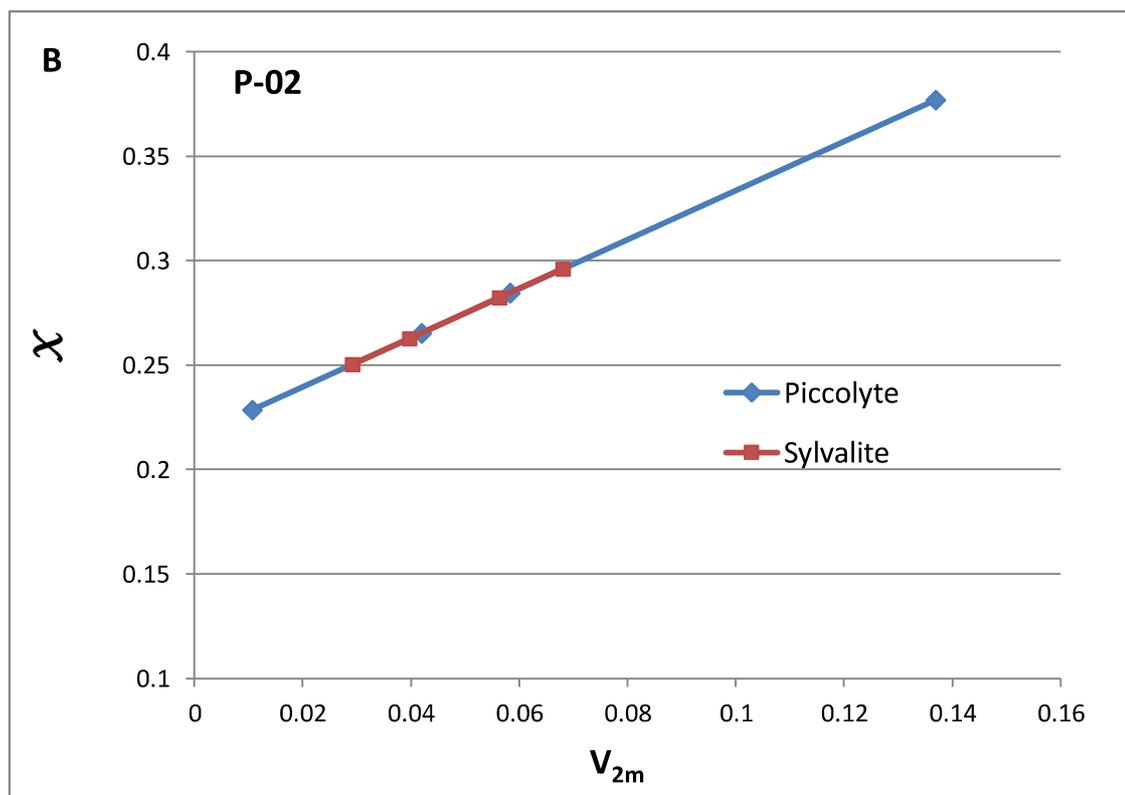
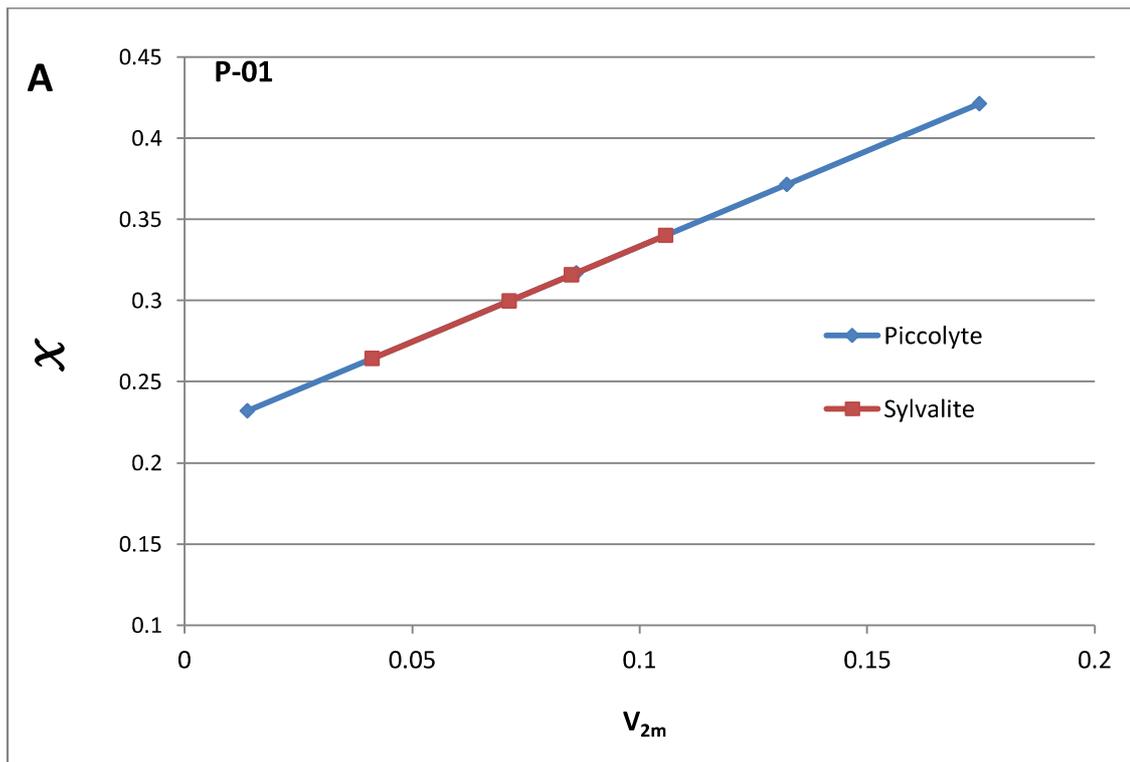


Figura 3.2 Variación del parámetro de Flory vs fracción de volumen del polímero hinchado,  $V_{2m}$ , para mezclas adhesivas con A) P-01 y B) P-02.

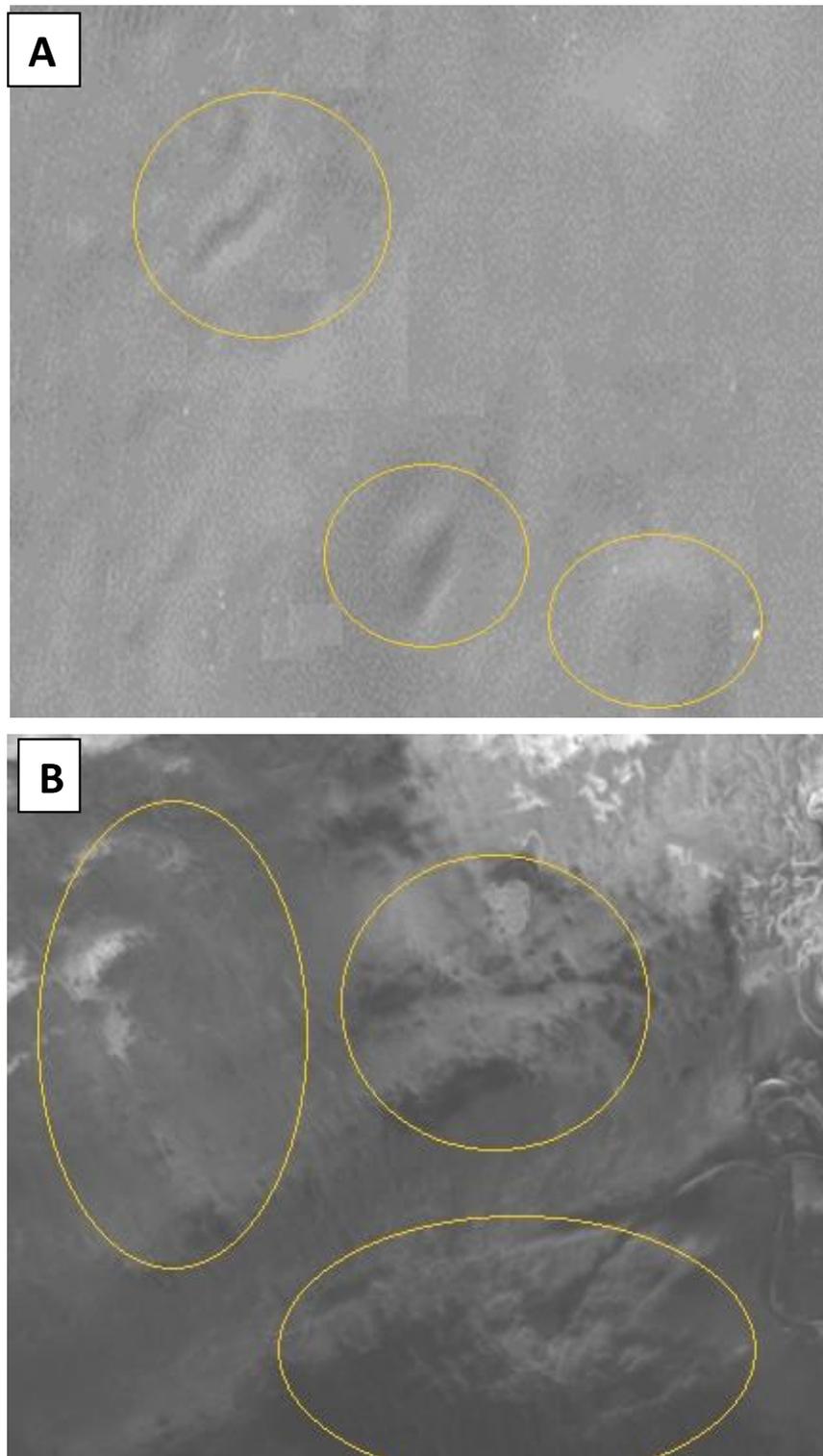
### ***3.3 Análisis morfológico por Microscopía Electrónica de Barrido SEM***

Se observa el efecto de curado por medio de la morfología de las mezclas adhesivas, para los sistemas reticulados, recurriendo a la técnica de microscopía electrónica de barrido.

En la Figura 3.14, correspondiente a la mezcla P-02/piccolyte/0.81PDC, se muestra la morfología de la muestra curada y sin curar, las cuales se analizaron a baja intensidad para realizar el mayor acercamiento en la superficie sin llegar a dañarla, las condiciones alcanzadas para la medición señalada fueron de 2.0 *kV* y 500 aumentos.

Se observa en la muestra A una superficie discontinua que presenta dos contrastes, esto es debido a las características de la muestra que está constituida por dos fases, fase rica en polibutadieno y fase rica en poliestireno<sup>[40]</sup>. La muestra B se muestra la misma mezcla pero reticulada, se observa una alineación de dominios en la parte brillante, este reacomodo indica la modificación de la estructura, y el cambio es atribuido al proceso reticulante realizado por el PDC<sup>[38]</sup>.

Para la mezcla adhesiva P-01/sylvalite/3.60PDC mostrada en la Figura 3.15, se analizó bajo las condiciones de 2.5 *kV* y 1500 *X*, correspondiente a la intensidad y aumentos respectivamente. En la microscopía A, correspondiente a la muestra sin curar se observa una fase discontinua irregular, diferente a la presentada en la Figura 3.14, esto se atribuye a la diferencia de la resina presente en la mezcla, la cual es compatible hacia los bloques suaves PB, sin embargo cuando la muestra es sometida a proceso de reticulación la morfología se presenta discontinua con alineación definida, lo que significa que las muestras curadas presentan mayor fuerza cohesiva, atribuida al mecanismo de reticulación presente en la muestra.

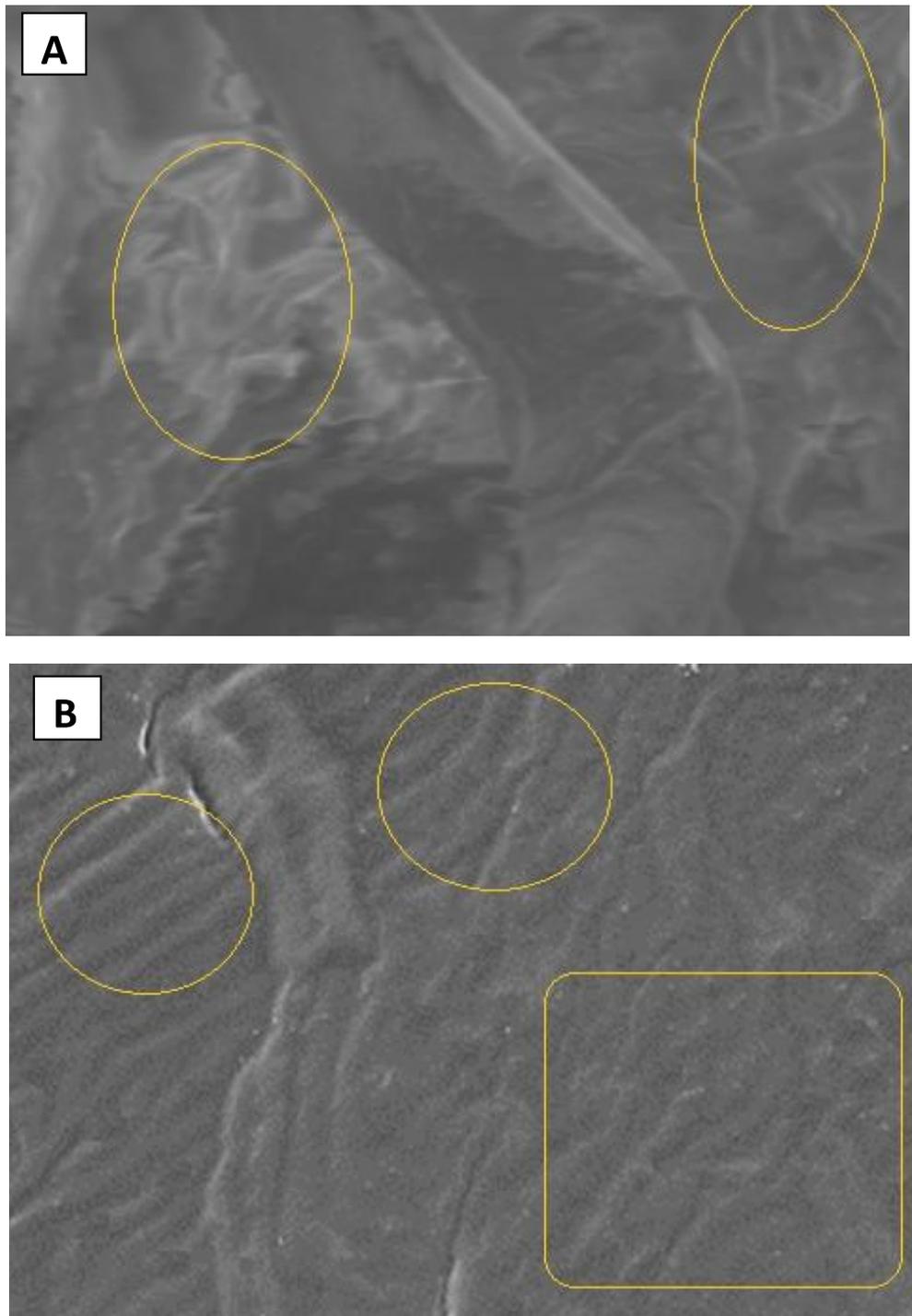


*Figura 3.3 Micrografías de mezcla adhesiva P-02/sylvalite/0.81PDC, sin curada A) y curada B), 2.0 kV y 500 X.*

Para la mezcla adhesiva P-01/sylvalite/3.60PDC mostrada en la micrografía Figura 3.15, se realizó bajo las condiciones de 2.5 *kV* y 1500 *X*, correspondiente a la intensidad y aumentos respectivamente. En la micrografía Figura 3.15 a, correspondiente a la muestra sin curar se observa una fase discontinua irregular señalada en el círculo naranja, diferente a la presentada en la Figura 3.14, esto se atribuye a la diferencia de la resina presente en la mezcla, la cual es compatible hacia los bloques suaves PB.

Sin embargo cuando la muestra es sometida a proceso de reticulación la morfología se presenta discontinua con alineación definida, lo que significa que las muestras curadas presentan mayor fuerza cohesiva, atribuida al mecanismo de reticulación presente en la muestra.

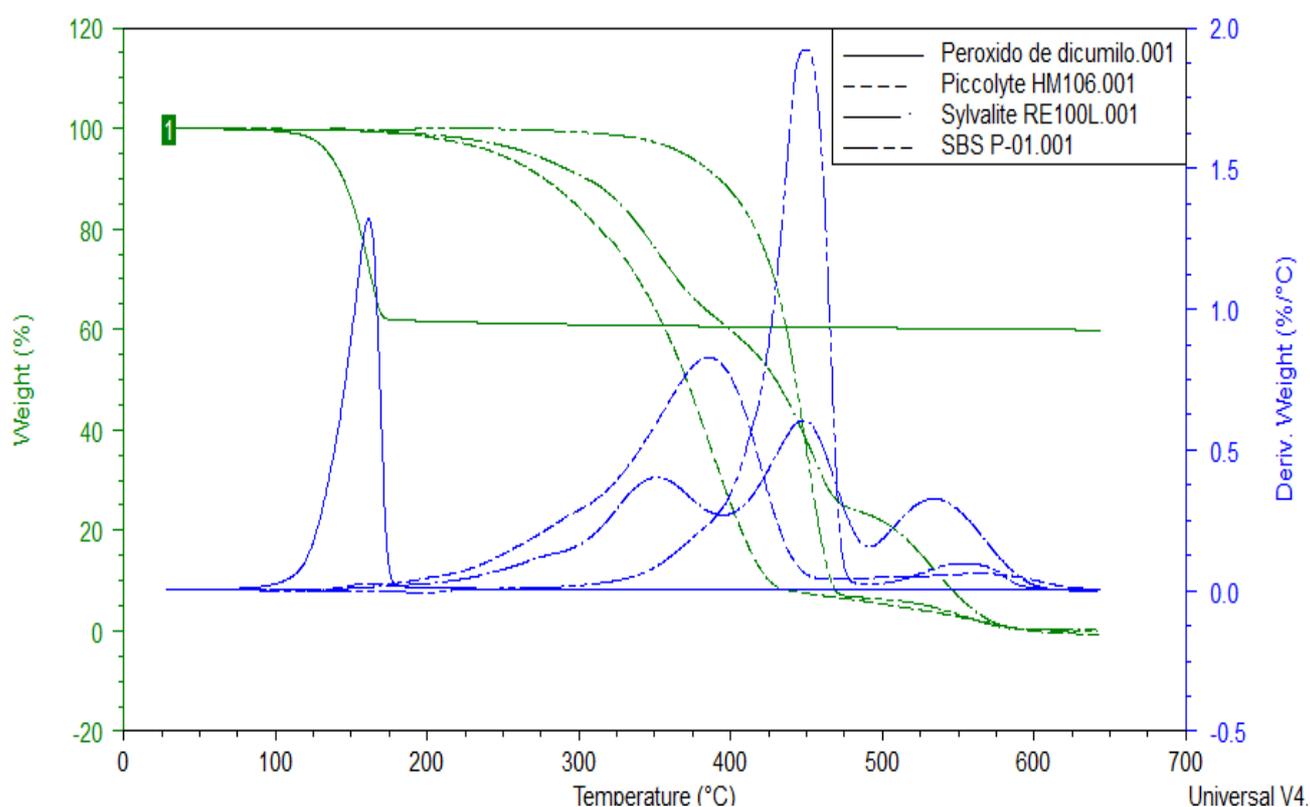
La formación de macrofases separadas por dominios de resina, modifican la resistencia de la pegajosidad del adhesivo, cambiando de manera significativa por la presencia de la estructura donde parte del bloque se presentan saturados. Tomando en cuenta la morfología cerca de la superficie del copolímero, la conectividad de la cadena polimérica de bloque que impone limitaciones sobre los grados de libertad de las moléculas, minimiza la reacción de reticulación <sup>[41,42]</sup>.



*Figura 3.4 Micrografías SEM de mezcla adhesiva P-02/sylvalite/0.81PDC, sin curada A) y curada B), 2.0 kV y 500x.*

### 3.4 Análisis de estabilidad térmica por TGA

Con la finalidad de evaluar la descomposición del DCP, se realizó análisis térmico el cual se llevó a cabo, en atmósfera inerte de nitrógeno, con una rampa de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de  $40\text{-}600^{\circ}\text{C}$ . La Figura 3.16 muestra el termograma por TGA, donde se observa que la descomposición del DCP inicia aproximadamente a  $100^{\circ}\text{C}$  y los copolímeros alrededor de  $300^{\circ}\text{C}$ , esta información es relevante para asegurar la estabilidad térmica de los copolímeros siendo más estables que el agente reticulante (PDC). La temperatura inicial de descomposición es utilizada para predecir la estabilidad térmica de los materiales <sup>[37]</sup>.



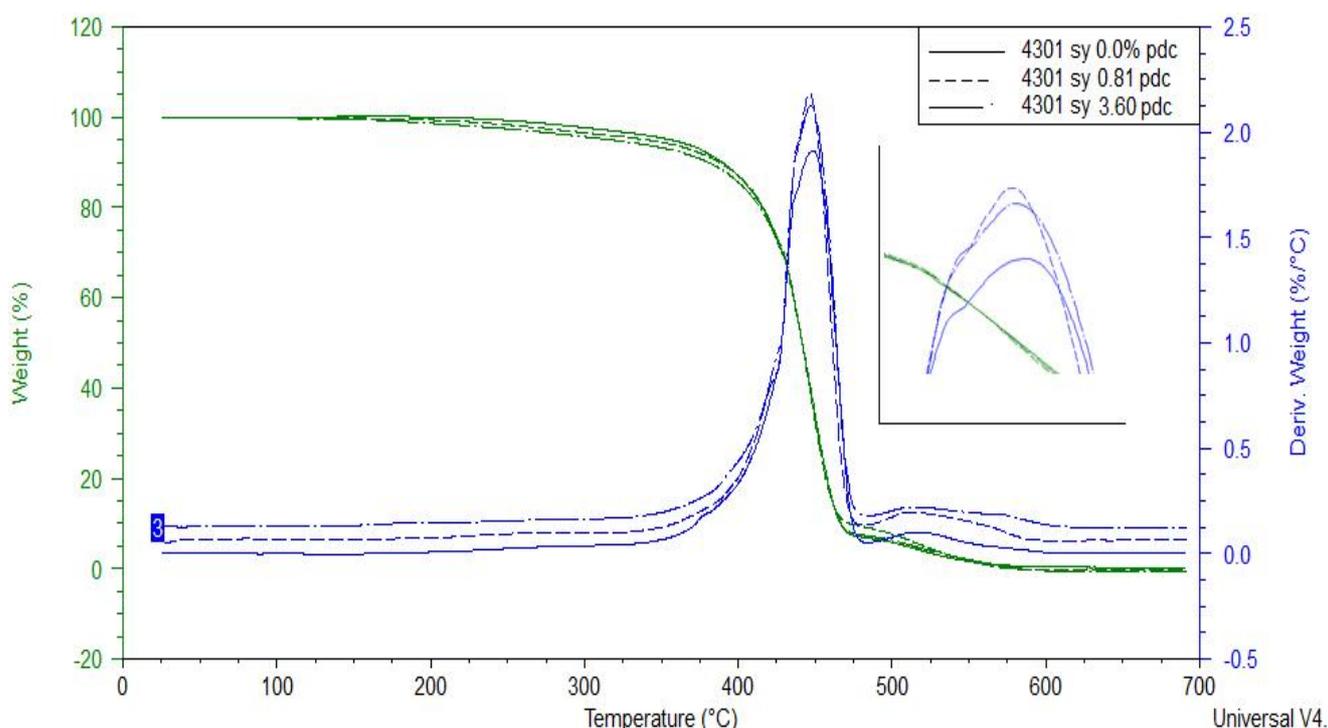
**Figura 3.5 Termograma TGA para el PDC, resina Piccolyte HM106 y Sylvalite RE100L**

La derivada de la curva muestran que la temperatura máxima es de  $450^{\circ}\text{C}$  para los copolímeros y de  $160^{\circ}\text{C}$  para el DCP, lo anterior es indicativo que cualquier proceso exotérmico observado por debajo de  $200^{\circ}\text{C}$  implica solo la activación de peróxido para formar radicales y formación de red tridimensionales <sup>[15]</sup>. Las derivadas de las curvas

termogravimétricas, los datos de descomposición máxima son utilizados como temperaturas de descomposición<sup>[38]</sup>.

Los termogramas correspondientes a la experimentación con estructura SBS para el copolímero P-01 y P-02, y con estructura SB para el P-05, presentan una pérdida de masa por encima de los 300°C, estos resultados permiten concluir, por una parte, que no se produce degradación apreciable del polímero en el intervalo de temperaturas en donde posteriormente sería necesario estudiar los sistemas, asegurando la completa descomposición de los agentes de reticulación (entre 150 y 200°C).

La descomposición térmica de las películas adhesivas por TGA en la Figura 3.17 (P-01/sylvaliteRE100L), analiza el efecto de la concentración del PDC, encontrando que a baja concentración se presenta mayor eficiencia del PDC para el proceso reticulante<sup>[37,38]</sup>.



**Figura 3.6 Análisis de Estabilidad térmica por TGA para la mezcla adhesiva (P-01\_sylvaliteRE100L).**

La Tabla 3.3 muestra las temperaturas inicial y final de descomposición de los materiales de la mezcla adhesiva. La temperatura inicial a la descomposición del PDC es mayor que la del azufre a la descomposición en las mismas condiciones de medición, por esta razón la vulcanización con PDC genera mayor estabilidad en reticulaciones C-C<sup>[60,61]</sup>.

Rohana y col. <sup>[61]</sup> reportaron 255 y 379°C para la temperatura inicial y temperatura máxima del PDC respectivamente, en vulcanización con hule natural, la diferencia de resultados se debe principalmente a que provenía el material de una fuente diferente a la realizada en este trabajo <sup>[62]</sup>.

**Tabla 3.3 Temperatura inicial y máxima de descomposición de los componentes**

<i>Material</i>	<i>T<sub>ini.</sub> Descomposición, (°C)</i>	<i>T<sub>max.</sub> Descomposición, (°C)</i>
<i>PDC</i>	<i>100</i>	<i>160</i>
<i>SylvaliteRE100L</i>	<i>190</i>	<i>390</i>
<i>PiccolyteHM106</i>	<i>190</i>	<i>450</i>
<i>P-01</i>	<i>300</i>	<i>450</i>
<i>P-02</i>	<i>300</i>	<i>450</i>
<i>P-05</i>	<i>300</i>	<i>450</i>

*T<sub>ini.</sub>: Temperatura inicial*

*T<sub>max.</sub>: Temperatura máxima*

### **3.5 Estudio cinético del proceso de descomposición /reticulación de las mezclas adhesivas por DSC**

La calorimetría diferencial del barrido (DSC) es un método ampliamente utilizado para determinar la cinética de curado dando seguimiento a la reacción exotérmica <sup>[19]</sup>, el equipo utilizado para este estudio es un modelo *Perkin Elmer DSC8000*.

La experimentación consistió en analizar 10 mg de película adhesiva en una rampa de temperatura de 10°C/minuto en un rango de 40 hasta 250°C, dependiendo de la concentración de PDC se determinó la energía total para el curado de la reacción. El

objetivo de esta determinación fue encontrar las condiciones recomendables que aseguren una óptima descomposición del agente de reticulación.

El estudio se centró en los sistemas SBS/PDC y SBR/PDC, en concentraciones de 0.81 y 3.60 pch de peróxido de dicumilo y las variaciones correspondientes con la resina piccolyte HM106 y resina sylvalite RE100L.

Los termogramas de DSC muestran un aumento de temperatura a concentraciones altas de peróxido, lo que se traduce en un desplazamiento del pico exotérmico. Por lo que se refiere a los valores de entalpía por gramo de muestra mostrados en la Tabla 3.4, se produce un aumento de la entalpía con el contenido de peróxido, siendo lineal esta variación para contenidos de peróxido iguales o inferiores a 1 pch <sup>[19,62]</sup>. De acuerdo con los resultados anteriores una concentración de 0.81pch da lugar a un proceso energético lo suficientemente energético (pico exotérmico lo suficientemente grande) como para permitir el estudio de la cinética del proceso de reticulación. Al mismo tiempo, los valores de los parámetros cinéticos que se obtengan podrán ser extrapolados a sistemas con menores contenidos de peróxido <sup>[19]</sup>.

Escoto <sup>[19]</sup> reporta sistemas reticulados con SBS/PDC obteniendo una temperatura pico de 174°C y  $\Delta H$  de 125.4 J/g a una concentración de 1 pch, este comportamiento es correlacionado en las mezclas sin resina adhesiva.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 3.4, una concentración de peróxido de 0.81 pch da lugar a procesos exotérmicos suficientemente energéticos, como para permitir el estudio de la cinética del proceso de reticulación. Al mismo tiempo, los valores de los parámetros cinéticos que se obtengan podrán ser extrapolados a sistemas con menor contenido en peróxido <sup>[15]</sup>. Se observa también que las ***T<sub>p</sub>*** son similares para las mezclas adhesivas con composiciones similares.

**Tabla 3.4** Temperaturas características del proceso exotérmico de los sistemas SBS y SBR/PDC

Resina	Copolimero	Mezclas adhesivas pch (PDC)			
			$T_o$ (°C)	$T_p$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
Sylvalite RE100L	P-01	0.81	113.0	157.5	-114.4
		3.60	112.0	160.8	-161.6
Piccolyte HM106		0.81	168.0	184.0	-5.3
		3.60	168.0	189.0	-29.5
<i>s_resina</i>		3.6	151.0	189.0	-166.5
Sylvalite RE100L		P-02	0.81	148.0	181.6
	3.60		161.0	188.0	-13.8
Piccolyte HM106	0.81		150.6	188.3	-7.9
	3.60		171.4	189.4	-12.1
<i>s_resina</i>	3.60		151.0	189.0	-166.5
Sylvalite RE100L	P-05		0.81	126.0	164.0
		3.60	111.0	172.6	-55.7
Piccolyte HM106		0.81	125.0	164.0	-53.8
		3.60	140.0	185.0	-41.8

$T_o$ = Temperatura inicial

$T_p$ = Temperatura pico

$\Delta H$ = Diferencial de entalpía de reacción

### 3.5.1 Comprobación del mecanismo de reacción de entrecruzamiento de orden $n$

Los estudios cinéticos de reacciones en estado sólido se basan en la medida de extensión de la reacción en función del tiempo a una temperatura constante de acuerdo con la ecuación general de velocidad de reacción (3.1).

$$r = \frac{d\alpha}{dt} \quad 3.1$$

Donde  $r$  es la velocidad de reacción,  $\alpha$  es la fracción de material reaccionado  $f(\alpha)$  es una función que depende del tipo de mecanismo de reacción y  $k$  es la constante de velocidad que, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, se relaciona con la energía de activación a través de la ecuación (3.2)

$$k = z e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad 3.2$$

donde  $z$  es el factor de frecuencia y  $E_a$  es la energía de activación aparente del proceso. En el caso de procesos que siguen un mecanismo de reacción de orden  $n$ , la función  $f(\alpha)$  de la ecuación (3.3) toma la forma:

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad 3.3$$

Donde  $n$  es el orden de la reacción, por lo que dicha ecuación (3.4), queda de la siguiente forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad 3.4$$

De acuerdo con la bibliografía <sup>[60,61]</sup> se admite que, tanto los procesos de descomposición de los peróxidos como los procesos de reticulación inducidos por los mismos sobre los

diferentes sistemas poliméricos, siguen un mecanismo de reacción de orden  $n$  y, más concretamente de primer orden. De este modo, es de esperar que los sistemas estudiados sigan una ecuación cinética dada por la ecuación (3.4) con un valor de  $n = 1$  [32,33].

Con el fin de comprobar este supuesto, se realizaron una serie de experimentos en condiciones isotermas por DSC. Las muestras fueron analizadas a 170°C manteniéndola en condiciones isotermas hasta observarse la recuperación de la línea base en el termograma tras el proceso exotérmico.

Los valores del grado de conversión  $\alpha$  y la velocidad de reacción  $r$  a un tiempo dado se relacionan con los datos proporcionados por el equipo DSC a través de las ecuaciones (3.5) y (3.6)

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{tot}} \quad 3.5$$

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{dH}{dt}}{\Delta H_{tot}} \quad 3.6$$

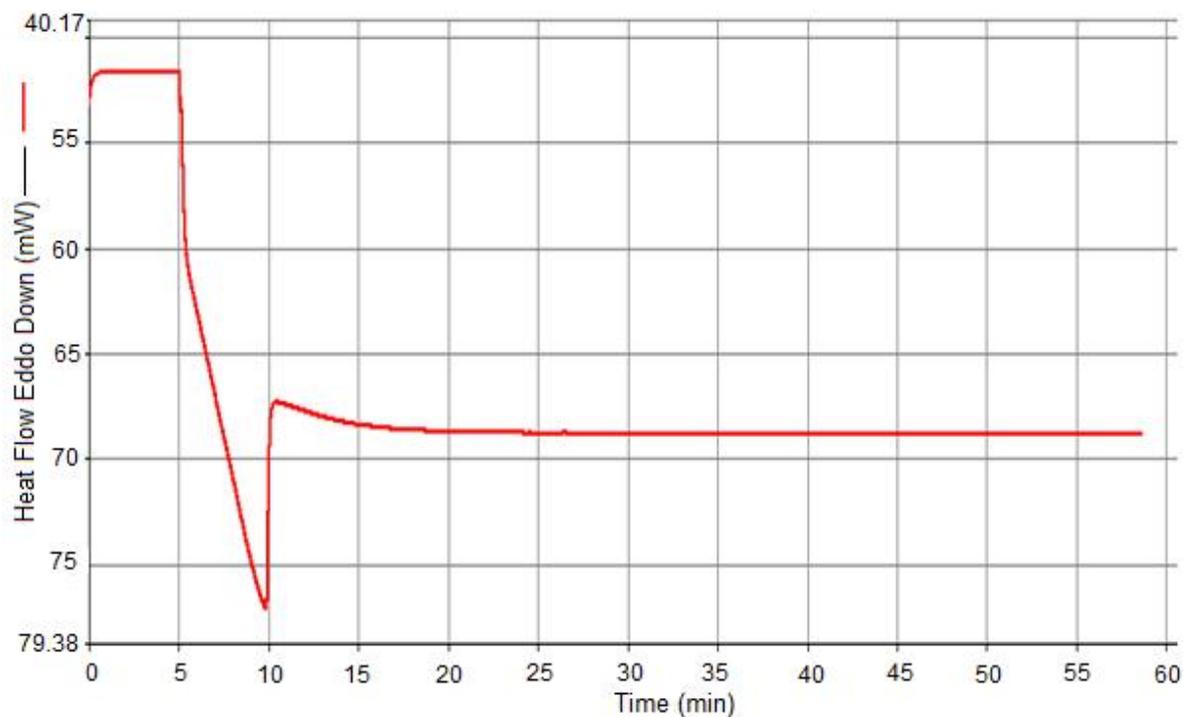
donde  $\Delta H_t$ , es el calor de reacción desarrollado en el tiempo  $t$ , obtenido por integración parcial del área de la curva de DSC;  $\Delta H_{tot}$ , es el calor de reacción desarrollado en el proceso completo y  $dH/dt$  es el flujo de calor medido por el equipo.

A partir de las isotermas obtenidas en DSC, y por regresión lineal simple, se ajustaron los datos experimentales a la ecuación (3.7).

$$\ln r = \ln k + n \ln(1-\alpha) \quad 3.7$$

La elección de las condiciones de estudio se definió tras la realización de pruebas a diferentes temperaturas (150, 160 y 170°C), se observó, que a temperaturas de estudio bajas conducen tiempos de isoterma muy elevados, picos exotérmicos anchos y de poca intensidad, lo que en ocasiones podría dar lugar a relaciones señal/ruido inadecuadas.

En caso de las películas adhesivas se encontró que a una temperatura de 170°C, como muestra en la Figura 3.18, el termograma para el sistema P-01/0.81PDC/sylvalite a 170°C presenta una curva característica de un estudio cinético isotérmico.



**Figura 3.7 Análisis DSC modo isotérmico para la mezcla P-01/0.81pdc/sylvalite @ 170°C**

En estudios isotérmicos para sistemas EVA/peróxido y SBS/peróxido se obtienen picos anchos y poco intensos, lo que da lugar a una alta dispersión de datos experimentales. El estudio para la determinación de parámetros cinéticos como energía de activación y factor de frecuencia en los procesos de descomposición del peróxido y formación de redes poliméricas son establecidas por condiciones dinámicas <sup>[19,58]</sup>.

Se realizaron mediciones isotérmicas a varias temperaturas (150, 160, 170°C), analizando la intensidad del picho y lo ancho del mismo, y se determinó que la mejor temperatura de estudio para los sistemas polímero/resina/peróxido fue la de 170°C.

En la Tabla 3.5, se muestran los parámetros de ajuste obtenidos para sistemas polímero/peróxido/resina estudiados, como lo es  $n$  y  $lnk$ , así como el cuadrado del coeficiente de correlación de ajuste ( $R^2$ ). Los valores encontrados para el orden de la

reacción concuerdan con lo reportado por Escoto <sup>[19]</sup> y Brazier <sup>[44]</sup>, esto es definido con coeficientes de correlación cercanos a la unidad.

**Tabla 3.5 Parámetros cinéticos obtenidos a partir de isotermas DSC**

<i>Mezclas adhesivas (pch)</i>							
<i>Polímero</i>	<i>Resina</i>	<i>PDC</i>	<i>T (°C)</i>	<i>n</i>	<i>lnk (k en s<sup>-1</sup>)</i>	<i>lnk (k en min<sup>-1</sup>)</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
<i>P-01</i>	<i>Piccolyte</i>	0.81	170	1.0512	-3.3322	1.7230	0.9409
	<i>Piccolyte</i>	3.60	170	0.9046	-5.5896	0.2246	0.9988
	<i>Sylvalite</i>	0.81	170	1.0000	-6.7989	0.0632	0.9990
	<i>Sylvalite</i>	3.60	170	1.0158	-3.5976	1.7231	0.9935
<i>P-02</i>	<i>Piccolyte</i>	0.81	170	1.0338	-6.0589	0.1402	0.9858
	<i>Piccolyte</i>	3.60	170	1.0217	-5.7182	0.1971	0.9960
	<i>Sylvalite</i>	0.81	170	0.9030	-4.6784	0.1017	0.9928
	<i>Sylvalite</i>	3.60	170	1.1865	-5.3763	0.2774	0.9991
<i>P-05</i>	<i>Piccolyte</i>	0.81	170	1.0550	-4.7451	0.5216	0.9950
	<i>Piccolyte</i>	3.60	170	1.1317	-5.0633	0.3795	0.9895
	<i>Sylvalite</i>	0.81	170	1.0898	-5.3486	0.2853	0.9974
	<i>Sylvalite</i>	3.60	170	0.9268	-4.7040	0.5435	0.9981

Brazier y col. <sup>[44]</sup>, reportan mecanismos de primer orden para el proceso de descomposición de peróxido de dicumilo.

A partir de los parámetros cinéticos obtenidos se reprodujo la evolución del grado de conversión con el tiempo, curva que se obtuvo a partir de los datos experimentales.

Dichas curvas corresponden a la forma integrada de la ley general de velocidad de reacción. Esta ecuación ha sido integrada para el caso de un mecanismo de orden  $n$  <sup>[19]</sup>, y está dada por la ecuación (3.8) y (3.9).

$$\alpha = 1 - e^{-kt} \quad \text{si } n=1 \quad 3.8$$

$$\alpha = 1 - [(n-1)kt + 1]^{\frac{1}{1-n}} \quad \text{si } n \neq 1 \quad 3.9$$

Al igual que el caso del peróxido puro según Escoto <sup>[19]</sup> el orden de reacción son próximos a la unidad lo que concuerda con los datos encontrados en la bibliografía <sup>[37,38]</sup>, donde se supone mecanismos de reacción de primer orden para los procesos de reticulación de polímeros/peróxido.

El orden de reacción es un indicativo del número de moléculas que forman parte como reactivos para la reacción de curado, por lo que el factor predominante en el proceso cinético de reticulación es la cantidad de peróxido.

En las Figuras 3.19 y 3.20, se calculó por análisis de regresión, a partir de los parámetros cinéticos obtenidos ( $n$ ,  $k$ ), una simulación del grado de conversión con respecto al tiempo ( $\alpha$  vs  $t$ ), mostrando una concordancia aceptable entre los valores experimentales y las curvas correspondientes al mecanismo de orden  $n$  ecuación (3.8), excepto en el sistemas *P-01/Sylvalite/0.81PDC*, donde la dispersión de los valores experimentales presentan una menor tendencia.

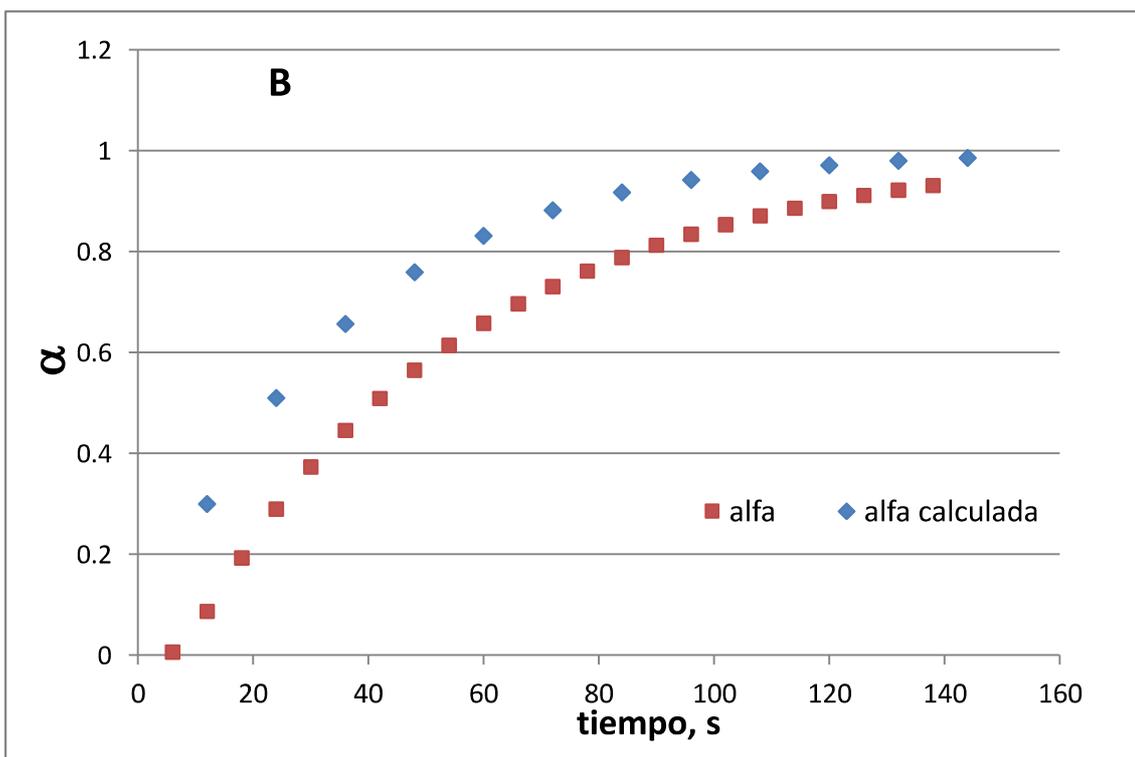
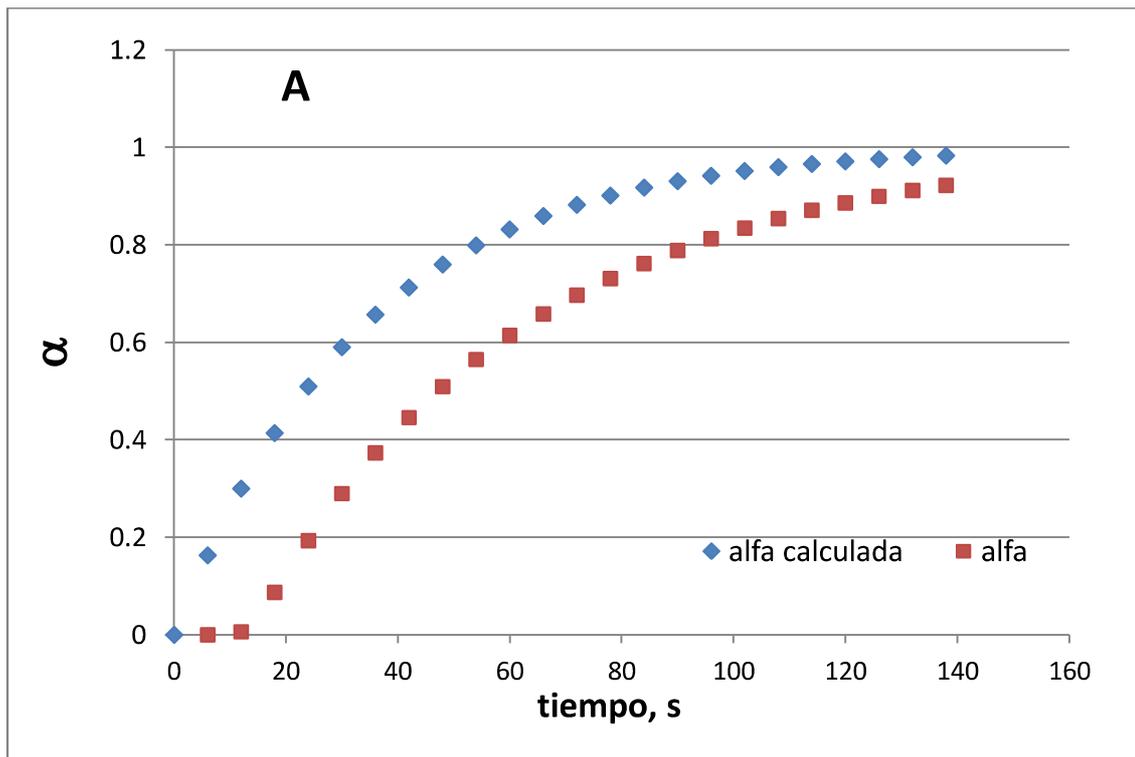


Figura 3.8 Reproducción de curvas  $\alpha$  vs  $t$  a partir de parámetros cinéticos de mezclas adhesivas P-01/Sylvalite/0.81PDC (A) y P-01 Sylvalite/3.60PDC (B).

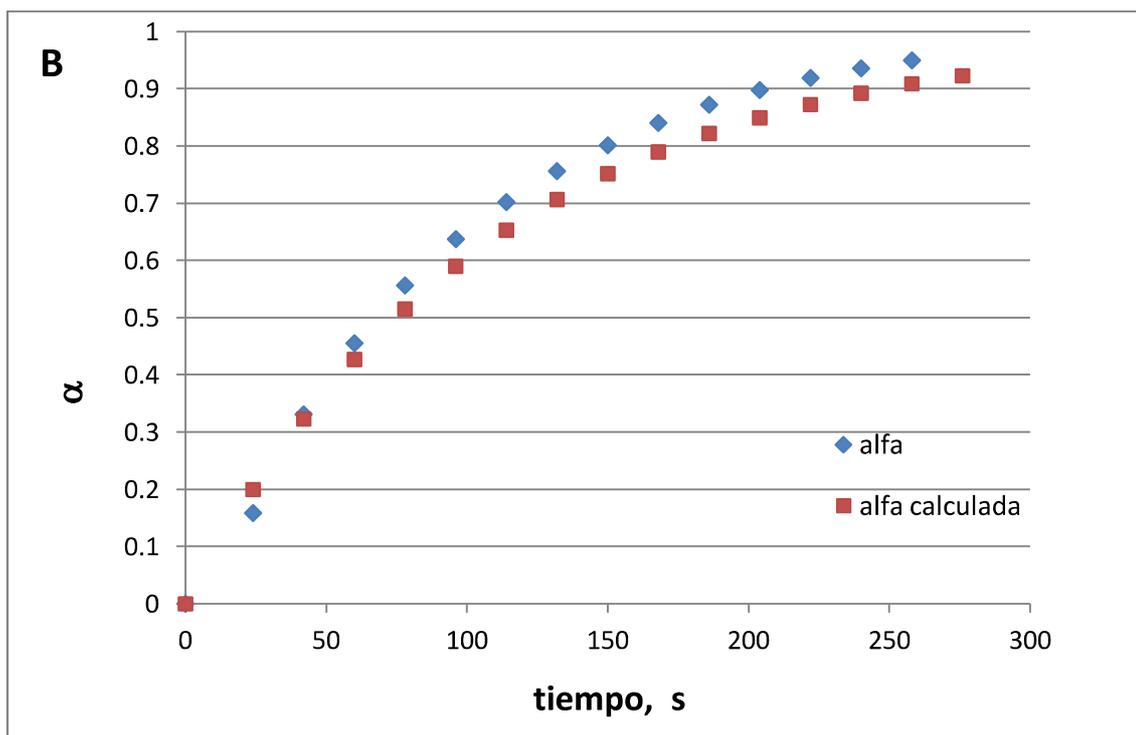
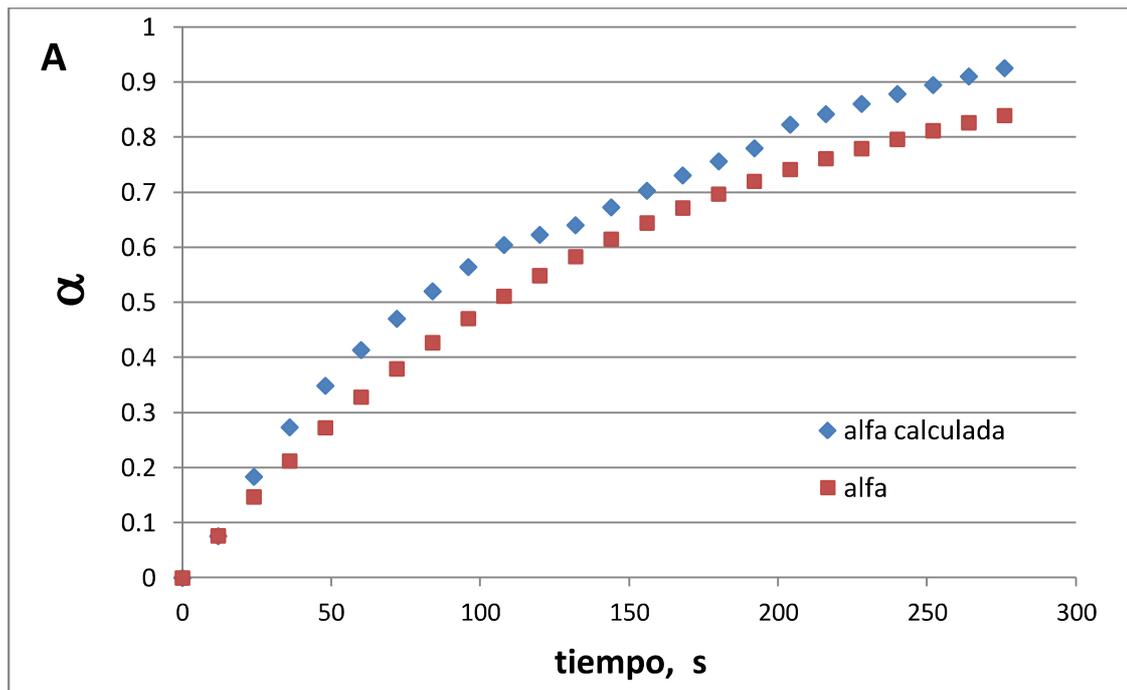


Figura 3.20 Reproducción de curvas  $\alpha$  vs  $t$  a partir de parámetros cinéticos de mezclas adhesivas P-05/Piccolyte/3.60PDC (A) y P-05/Sylvalite/3.60PDC (B)

Los resultados presentados hasta el momento han sido obtenidos por aplicación de procesos isotérmicos, y proporcionan información del proceso de reticulación (orden de la reacción), determinación de la constante de equilibrio ( $k$ ), parámetros que ayudan a simular la evolución de la reacción. Sin embargo, es necesario conocer la cantidad de energía necesaria para efectuar el proceso de reticulación en el sistema adhesivo. La entalpía total de reacción ( $\Delta H_{tot}$ ) esta asociada con la reacción de reticulación, que fue determinada por la integración del área bajo la curva del termograma en el intervalo de temperaturas en las que aparece el pico exotérmico.

Este procedimiento supone un conocimiento de la evolución de la capacidad calorífica en los materiales durante los procesos estudiados y que dicha evolución determinará la línea base a utilizar en la integración de la curva. Sin embargo, en la práctica se desconoce el comportamiento de la capacidad calorífica de los materiales durante la reticulación. Por lo que se utiliza otros procedimientos para el análisis cinético de los procesos observados, métodos para los que no es necesaria la entalpía total de reacción, entre estos métodos se encuentran los procedimientos basados en la obtención de varias curvas de DSC en condiciones dinámicas que se discuten a continuación <sup>[19,58]</sup>.

### ***3.5.2 Análisis cinético a partir de curvas dinámicas***

Cuando la muestra es sometida a calentamiento en el horno DSC, se pone de manifiesto un proceso exotérmico cuyo máximo aparece una temperatura llamada  $T_p$ , los modelos aplicados a los parámetros de cálculo de la energía de activación aparente del proceso de descomposición de reticulación se basa en el desplazamiento que sufre dicho pico al modificar la velocidad de calentamiento ( $q$ ) de la muestra.

El desplazamiento observado en el pico exotérmico cuando modifica la velocidad de calefacción se debe a cambios en el mecanismo de proceso de reticulación. El desplazamiento observado es una consecuencia de la expresión matemática de la ley cinética y fue estudiada por Kissinger <sup>[63]</sup>, y por Ozawa <sup>[64]</sup> donde aplican métodos diferentes para el cálculo de la energía de activación. Estos dos métodos suponen cinéticas de descomposición

de primer orden, y su aplicación se basa en la determinación de la temperatura  $T_p$  del proceso exotérmico a diferentes velocidades de calentamiento de la muestra.

### 3.5.3 Método Ozawa

Según el método de Ozawa <sup>[64]</sup>, la energía de activación cumple la ecuación (3.8).

$$E_a = -2.303R \frac{d(\log q)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} \quad 3.8$$

Representando  $\log(q)$  frente a  $1/T_p$ , se obtiene una recta cuya pendiente dará el valor de  $E_a$ .

### 3.5.4 Método Kissinger

El método propuesto por Kissinger <sup>[63]</sup>, la energía de activación del proceso está dada por la ecuación (3.9).

$$E_a = -2.303R \frac{d\left[\log\left(\frac{q}{T_p^2}\right)\right]}{d\left[\frac{1}{T_p}\right]} \quad 3.9$$

La representación de  $\log\left(\frac{q}{T_p^2}\right)$  entre  $1/T_p$  será una recta cuya pendiente dará el valor de  $E_a$ .

Los modelos anteriores en especial el método de Kissinger, son utilizados para el cálculo de la energía de activación del proceso de descomposición, así como del proceso de reticulación de los polímeros.

### 3.5.5 Resultados de parámetros cinéticos a partir de curvas dinámicas

Para el análisis cinético, muestra fueron sometidas a un barrido de temperatura, desde 40 hasta 250°C en atmósfera de N<sub>2</sub>, a las siguientes velocidades de calentamiento 5, 7, 10, 13, 15, 17, 20°C/min. En la Figura 3.21, se muestra la influencia de la velocidad de calentamiento de la muestra sobre la temperatura pico exotérmico.

En la Tabla 3.6 y 3.7 se muestran los valores de temperatura correspondiente al máximo del pico exotérmico ( $T_p$ ) y los valores de entalpía de reacción ( $J/g$ ) obtenidos a las diferentes velocidades de calentamiento. A partir de los resultados mostrados en las tablas se pueden destacar que en todos los casos se observa un desplazamiento del proceso exotérmico cuando el PDC se encuentra en el seno del adhesivo apareciendo a temperaturas superiores, con el cambio de la velocidad de calentamiento. Este efecto también es reportado por Escoto [19] y mencionado por Akiba y col.<sup>[45]</sup>.

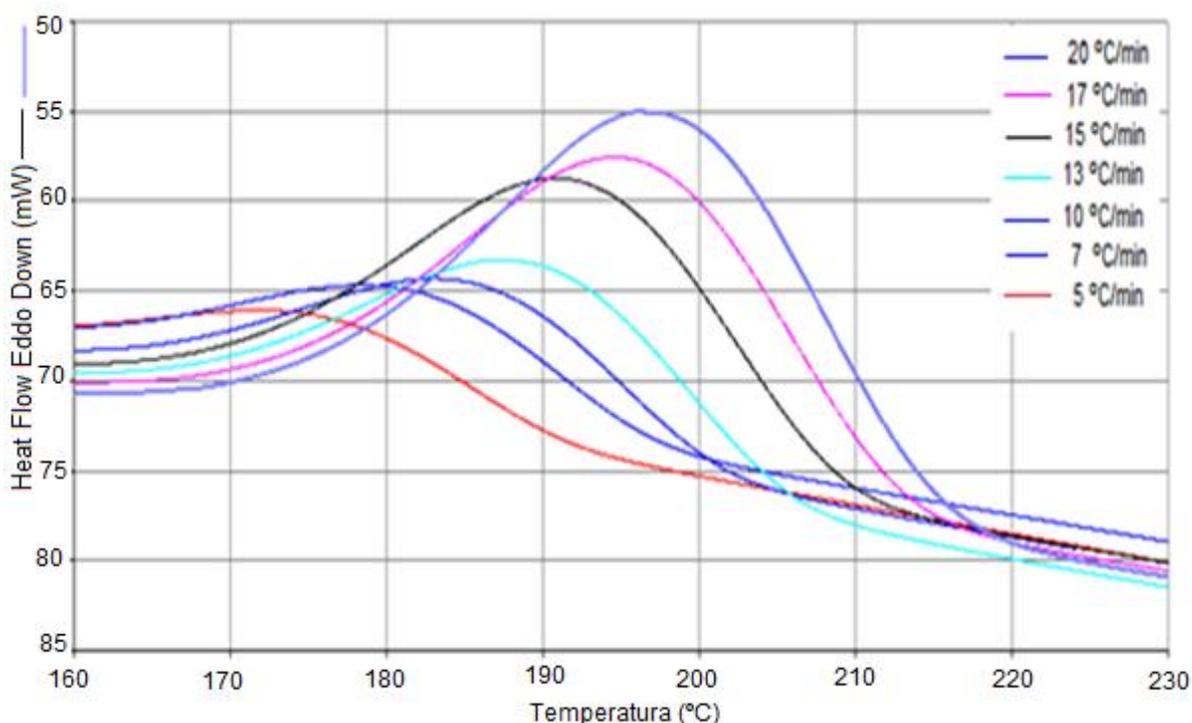


Figura 3.21 Influencia de la velocidad de calentamiento en la  $T_p$  en la mezcla SBS-2/3.6 pch PDC

**Tabla 3.6 Temperatura  $T_p$  y  $\Delta H_R$  a diferentes velocidades de calentamiento con resina PiccolyteHM106**

	$q$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	20		17		15		13		10		7		5	
	Materiales (pch)	$T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_R$ (J/g)												
C / RESINA PICCOLYTE	SBS P-01 3.6 PDC	197	-27.7	195	-31.6	194	-30.8	192	-34.7	189	-30.5	185	-28.5	182	-22.2
	SBS P-01 0.81 PDC	197	-8.9	195	-8.7	194	-10.6	189	-8.6	184	-8.4	184	-11.0	181	-18.5
	SBS P-02 3.6 PDC	199	-32	195	-22.3	194	-20.1	192	-20.8	189	-18.2	185	-18.9	181	-22.7
	SBS P-02 0.81 PDC	198	-8.7	196	-6.7	194	-6.4	193	-7.4	188	-6.4	181	-13.2	180	-29.3
	SBR P-05 3.6 PDC	157	-69.2	180	-33.4	185	-48.5	183	-53.4	185	-63.0	185	-63.2	181	-67.9
	SBR P-05 0.81 PDC	162	-56.3	158	-86.9	162	-54.1	170	-62.5	173	-61.6	173	-64.5	175	-62.3
S/ RESINA	SBS P0-1 3.6 PDC	196	-159	195	-162	193	-171	191	-179	188	-177	184	-176	180	-159
	SBS P0-2 3.6 PDC	198	-145	195	-156	194	-151	192	-163	189	-163	185	-160	181	-192

**Tabla 3.7 Temperatura  $T_p$  y  $\Delta H_R$  a diferentes velocidades de calentamiento con resina Sylvalite**

	$q$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	20		17		15		13		10		7		5	
	Materiales (pch)	$T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_R$ (J/g)												
C / RESINA SYLVALITE	SBS P-01 3.6 PDC	172	-185	171	-154	168	-158	167	-147	158	-153	157	-163	155	-138
	SBS P-01 0.81 PDC	174	-85.9	171	-101	172	-86	167	-83	155	-111	152	-124	152	-112
	SBS P-02 3.6 PDC	194	-14.8	193	-27.9	191	-26.6	187	-20.4	185	-38.4	182	-15	177	-17.9
	SBS P-02 0.81 PDC	193	-18	187	-21	178	-11	177	-24	171	-31	171	-24	163	-2.83
	SBR P-05 3.6 PDC	172	-76.7	159	-99.0	173	-71.0	180	-60.8	172	-79.9	181	-82.2	179	-99.4
	SBR P-05 0.81 PDC	159	-62.4	162	-85.2	169	-71.9	167	-80.6	171	-70.7	172	-89.7	174	-60.2

La entalpía de reacción obtenida para los sistemas SBS/peróxido es superior a la observada en los sistemas SB/peróxido. Estas diferencias pueden deberse a la presencia de dobles enlaces presentes en el bloque de polibutadieno, dependiendo de la posición de los dobles enlaces facilitan el proceso de reticulación <sup>[19]</sup>. La concentración de peróxido afecta directamente proporcional a la energía de activación generando mayor reticulación de los sistemas a altas concentraciones.

Wu y col.<sup>[33]</sup>, reportan que altas proporciones de PDC da la formación de altas concentraciones de radicales libres en el sistema, provocando una cantidad considerable de dobles enlaces por la estructura SBS, generando reacción de reticulación entre cadenas poliméricas. M.Akiba y col.<sup>[45]</sup> establece que para polibutadienos con alto contenido 1,2- presentan mayores eficiencias de reticulación, lo que sugiere que las unidades de vinilo de cadena lateral se someten a reacciones de adición más fácilmente que los dobles enlaces en la cadena. En las figuras 3.22 a 3.27, se muestran la dispersión de datos obtenidos para el cálculo de la energía de activación evaluados por el método Ozawa (3.8) y Kissinger (3.9) reproducidas por duplicado.

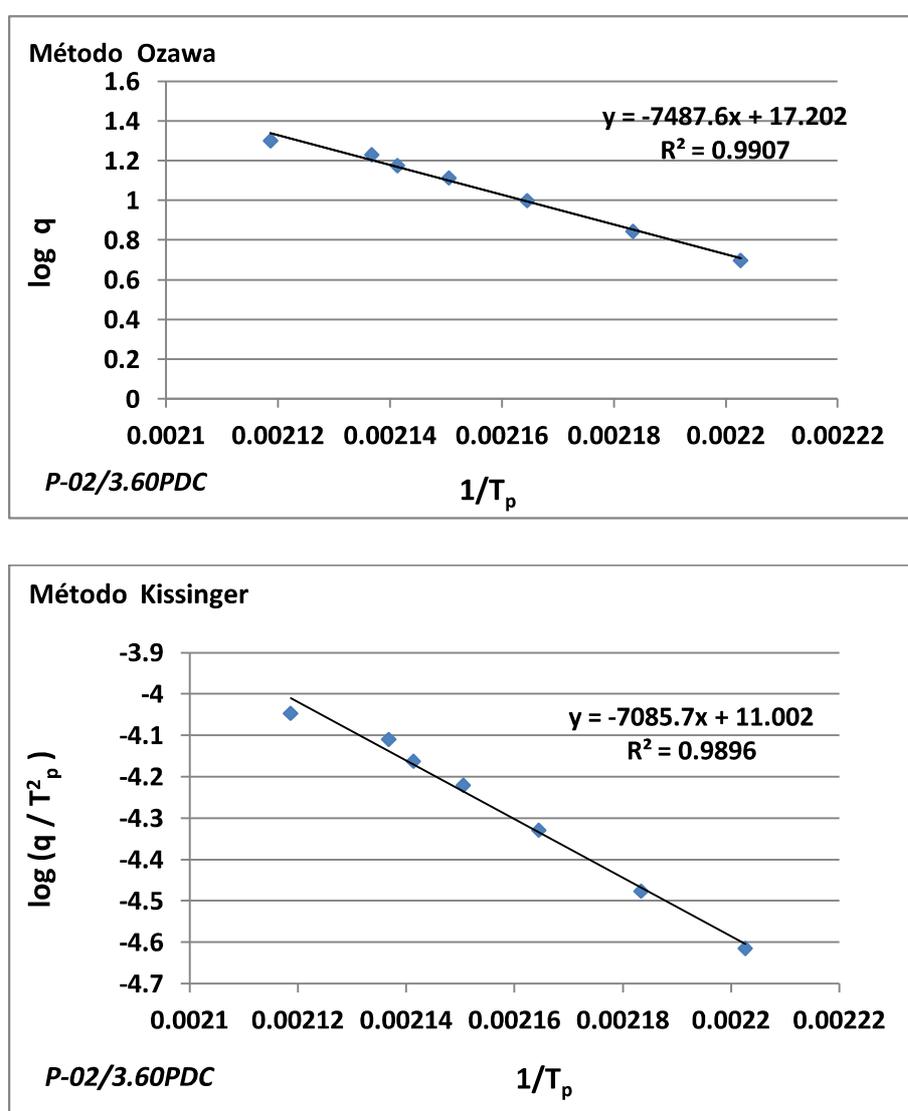


Figura 3.22 Regresión lineal para cálculo  $E_a$ , por el métodos Ozawa y Kissinger en la mezcla adhesiva P-02/3.60PDC/Piccolyte

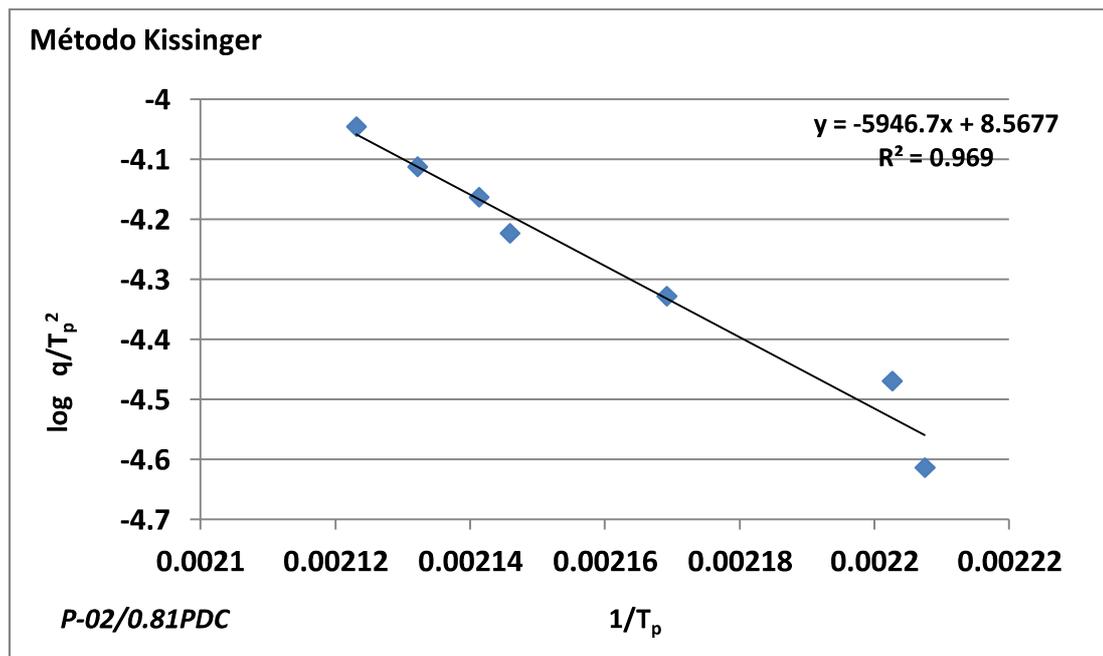
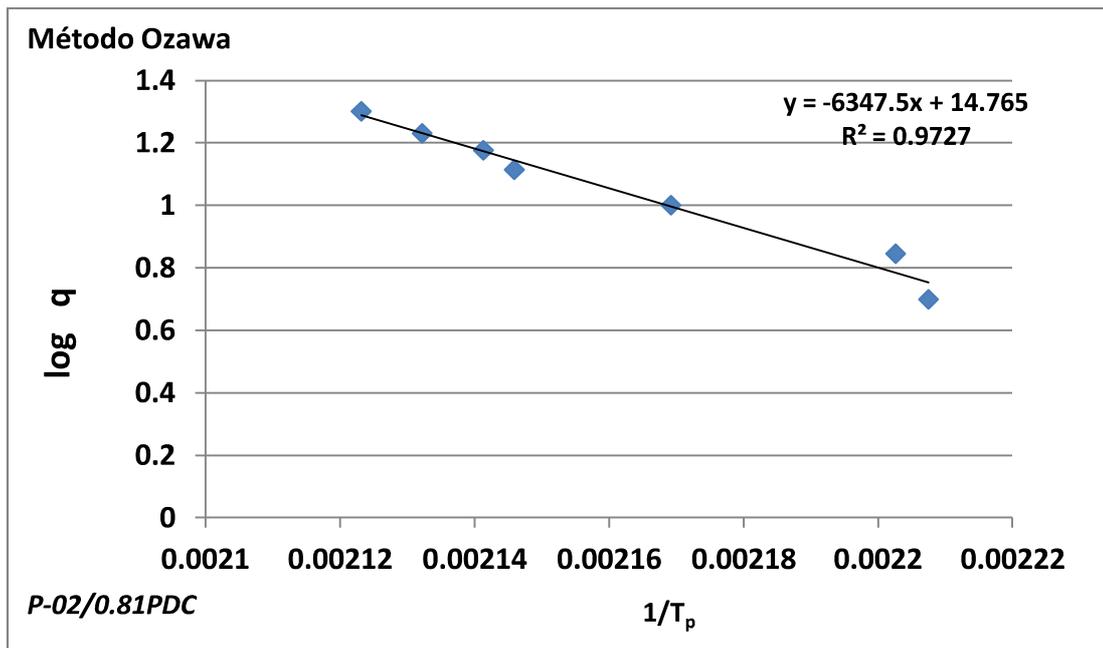


Figura 3.9 Regresión lineal para cálculo  $E_a$ , por el métodos Ozawa y Kissinger en la mezcla adhesiva P-02 0.81PDC/PiccolyteHM106

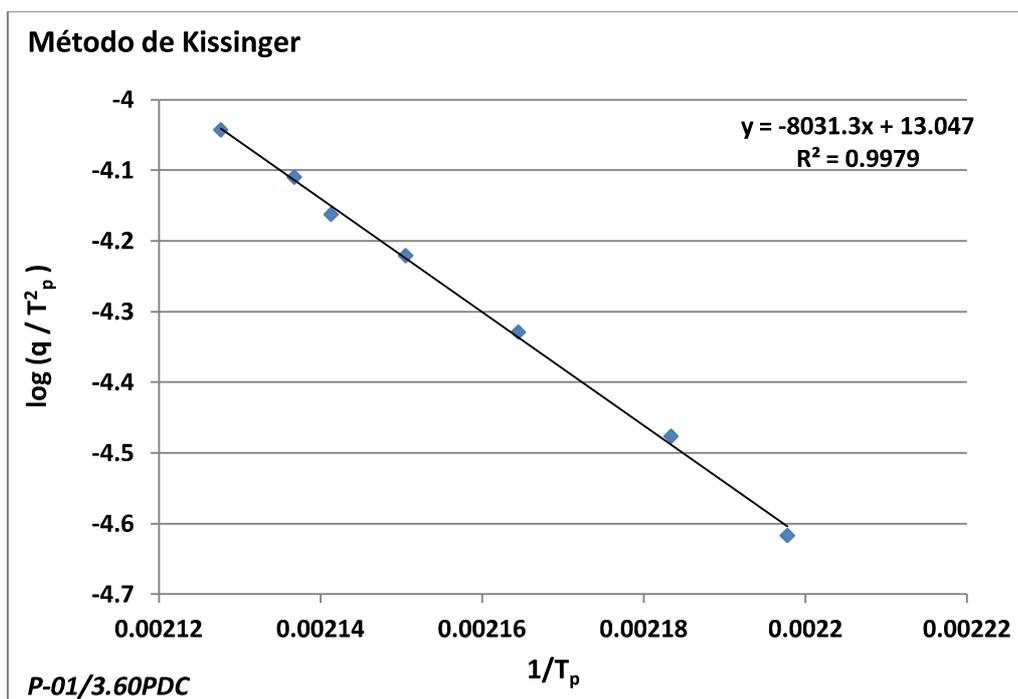
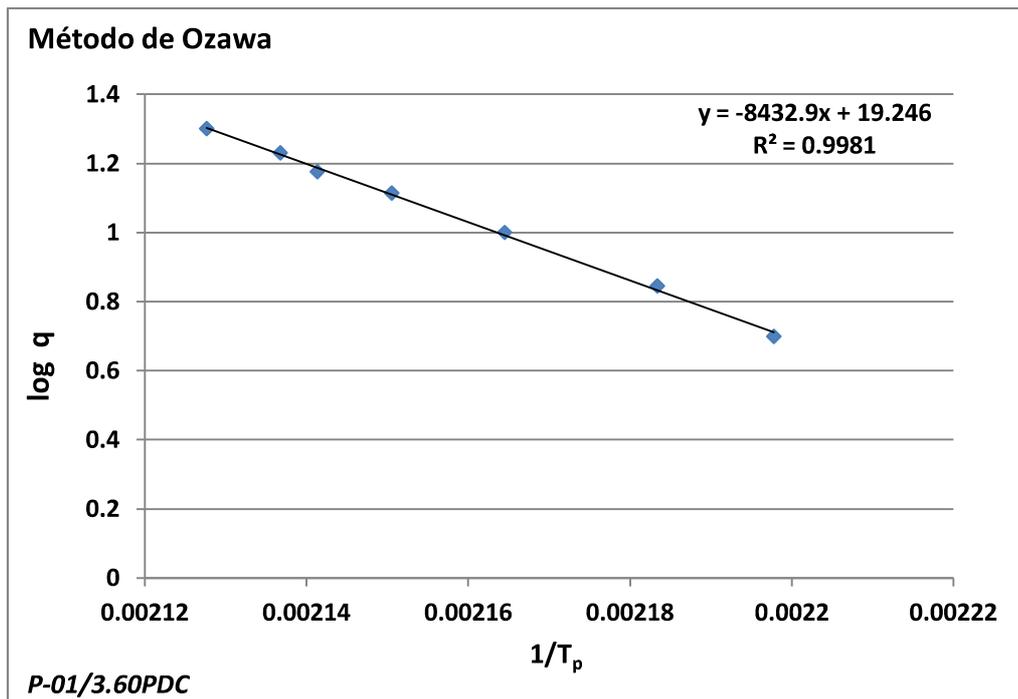


Figura 3.24 Regresión lineal para cálculo  $E_a$ , por el métodos Ozawa y Kissinger en la mezcla adhesiva P-01/3.60 PDC/PiccolyteHM106

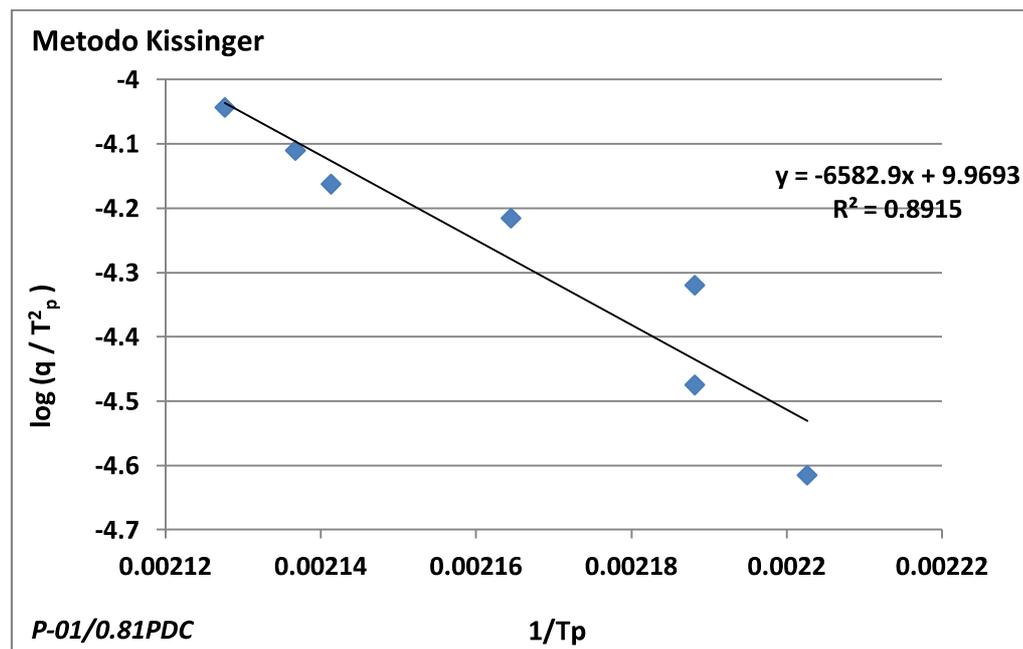
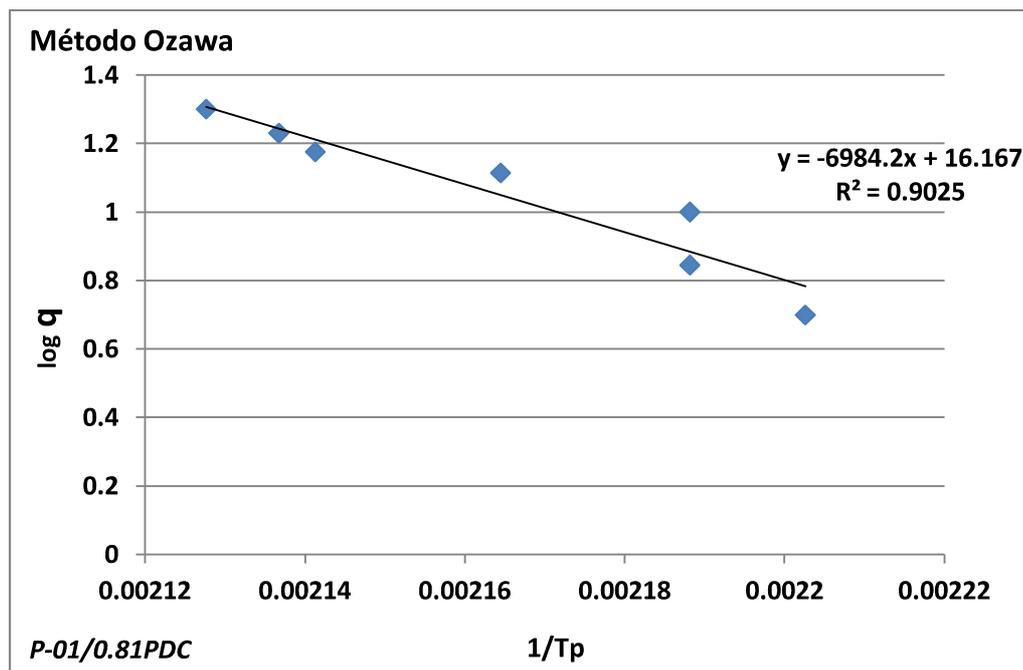


Figura 3.25 Regresión lineal para cálculo  $E_a$ , por el métodos Ozawa y Kissinger en la mezcla adhesiva P-01/ 0.81PDC/PiccolyteHM106

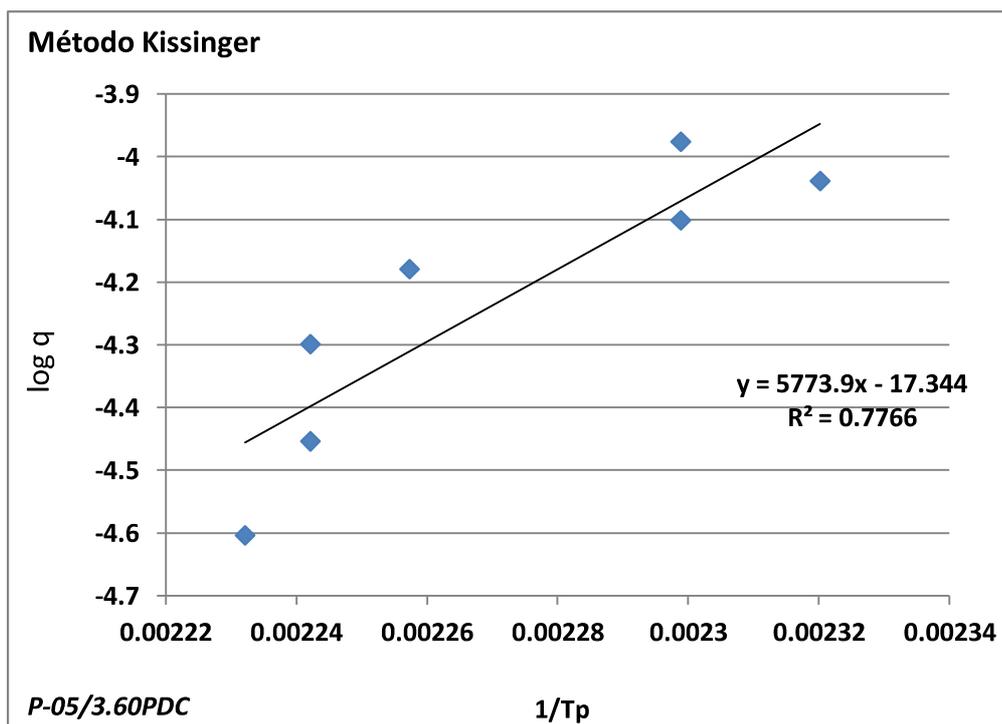
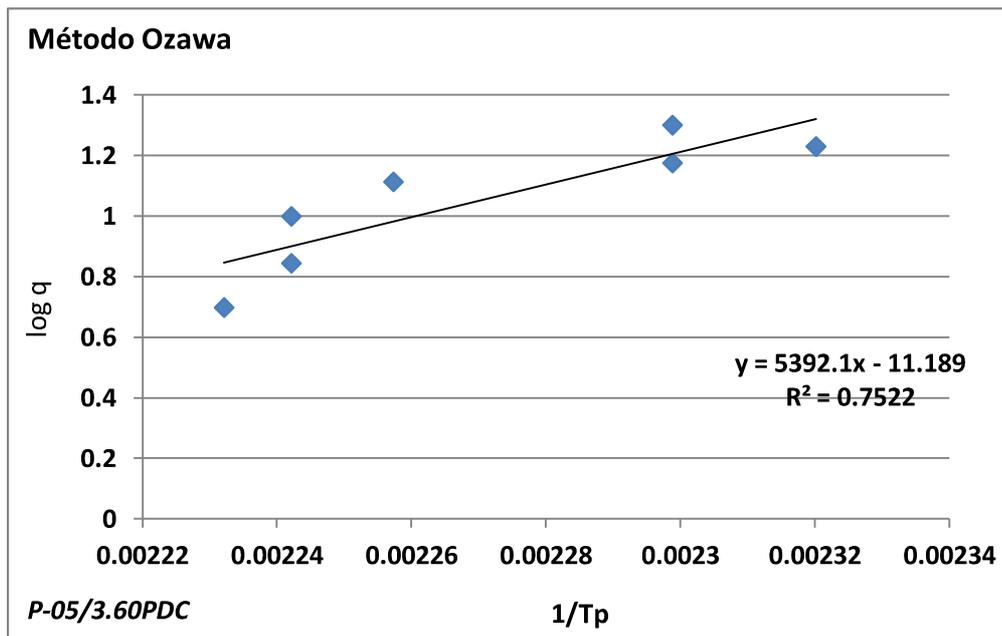


Figura 3.26 Regresión lineal para cálculo  $E_a$ , por el métodos Ozawa y Kissinger en la mezcla adhesiva P-05/3.60 PDC/PiccoliteHM106

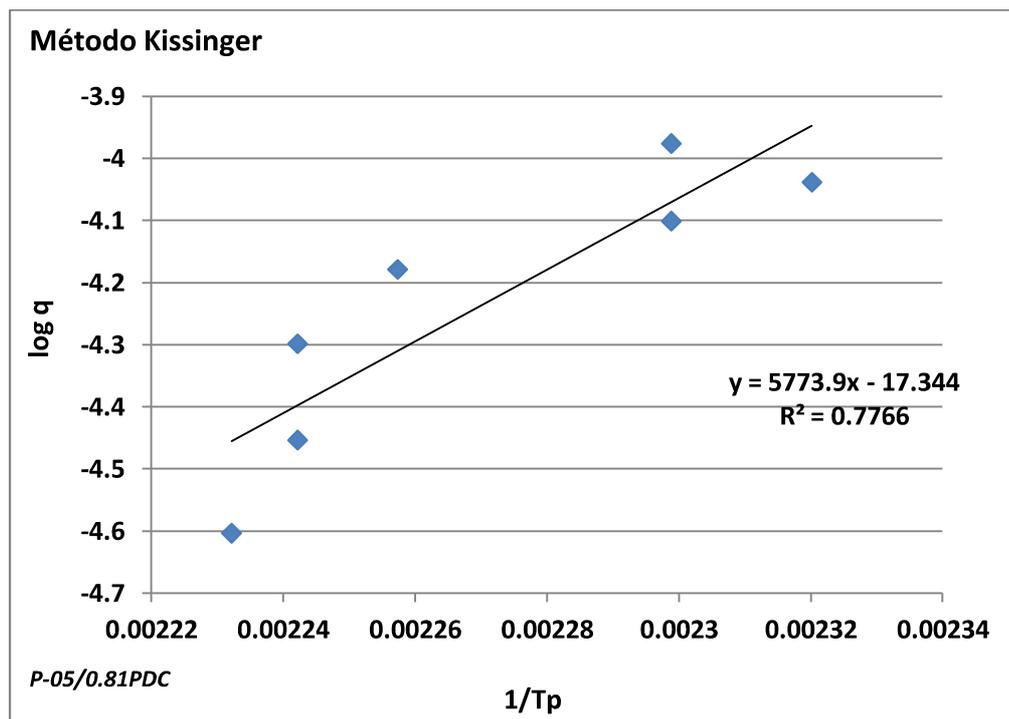
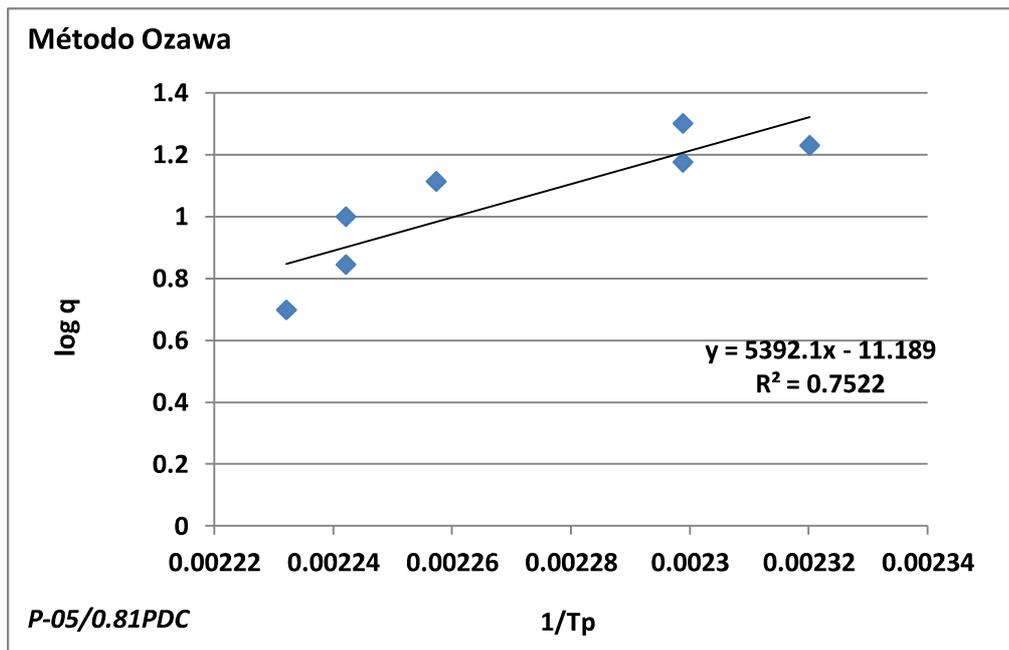


Figura 3.10 Regresión lineal para cálculo  $E_a$ , por el métodos Ozawa y Kissinger en la mezcla adhesiva P-05/0.81PDC/PiccoliteHM106

Las Figuras de la 3.22 a 3.27, muestran también la forma en la cual se determinaron las  $E_a$ , esto se realizó aplicando un método de regresión lineal simple para obtener la pendiente, donde está relacionada con la energía de activación para cada modelo propuesto, ecuación (3.8) y (3.9). Para los cálculos de energía de activación por el método de Ozawa y Kissinger ecuación (3.8) y (3.9) respectivamente, se utiliza una constante de  $R$  de  $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ , para los cálculos de esta por ambos métodos

En la Tabla 3.8, se establecen los valores de la energía de activación obtenidos por la aplicación de los diferentes modelos propuestos así como los valores de error tipo.

*Tabla 3.8 Parámetros cinéticos a partir de las curvas dinámicas en DSC*

resina	Mezcla adhesiva	Ozawa $E_A$ (KJ/mol)	$R^2$	Kissinger $E_A$ (KJ/mol)	$R^2$
Piccolyte HM106	P-01/ 3.6phr PDC	161.46	0.99	153.77	0.99
	P-01/0.81phr PDC	133.72	0.90	126.04	0.89
	P-02/ 3.6phr PDC	143.36	0.99	135.67	0.98
	P-02/0.81phr PDC	121.53	0.97	113.86	0.97
	P-05/ 3.6pch PDC	103.24	0.75	110.55	0.77
	P-05/0.81pch PDC	103.40	0.75	110.00	0.77
Sylvalite RE100L	P-01/ 3.6phr PDC	106.37	0.91	99.11	0.90
	P-01/0.81phr PDC	74.82	0.88	67.58	0.86
	P-02/ 3.6phr PDC	139.91	0.88	132.28	0.85
	P-02/0.81phr PDC	77.73	0.98	70.23	0.97
	P-05/ 3.6pch PDC	65.51	0.72	72.88	0.71
	P-05/0.81pch PDC	130.30	0.78	137.61	0.80
Sin resina	P-01 / 3.6phr PDC	130.09	0.99	123.07	0.99
	P-02/ 3.6phr PDC	148.11	0.99	140.7	0.99

Con el fin de comparar los resultados obtenidos en este trabajo con los encontrados por otros autores, en la Tabla 3.9, se muestran los valores de energía de activación aparente que se han encontrado en bibliografías para el peróxido de dicumilo en diferentes matrices. Se observa que los valores de energía de activación obtenidos en este trabajo son similares a los obtenidos por Brazier <sup>[44]</sup> y Escoto <sup>[19]</sup>.

**Tabla 3.9 Valores de  $E_a$  encontrados en la bibliografía para el peróxido de dicumilo**

<b>Autor</b>	<b>Técnica</b>	<b>Método</b>	<b>Sistema</b>	<b><math>E_a</math> (KJ/mol)</b>
Brazier [37]	DSC	Borchardt-Daniels	SBR/PDC	170-210
Escoto [15]	DSC	ASTM E698	SBS/PDC	149
		Ozawa	SBS/PDC	157
Resultados de este trabajo	DSC	Ozawa	SBS-1/PDC	130.09
			SBS-2/PDC	148.11
		Kissinger	SBS-1/PDC	123.07
			SBS-2/PDC	140.47

Aunque existe una cierta dispersión de resultados en cuanto a la energía de activación calculada por diferentes métodos, en general, los valores obtenidos son coherentes con valores reportados en la literatura <sup>[19,44]</sup>. Es interesante notar que, si bien la energía de activación es el parámetro cinético que se obtiene por ajustes matemáticos, proporciona una idea clara de la cantidad de reticulación presente en el sistema, siendo en este caso la muestra P-01/Piccolyte/3.60PDC.

### **3.6 Análisis dinámico mecánico (DMA)**

Todos los procesos de pegado y despegue son correlacionados con el comportamiento vicoelástico del adhesivo y este comportamiento depende de la correspondiente base polimérica y resina con la que fue desarrollada la formulación.

En la Figura 3.28, se muestra el  $G'$  y  $\tan \delta$  vs la temperatura, donde se aprecia el desplazamiento de la  $\tan \delta$  de las mezclas adhesivas constituidas por el copolímero *SBS P-01* y *3.60 pch de PDC*, en la zona vítrea la muestra con resina *piccolyte HM106* muestra un desplazamiento de la  $\tan \delta$  hacia la zona de relajación ubicándose a  $-38^\circ\text{C}$ , aunado a ello se

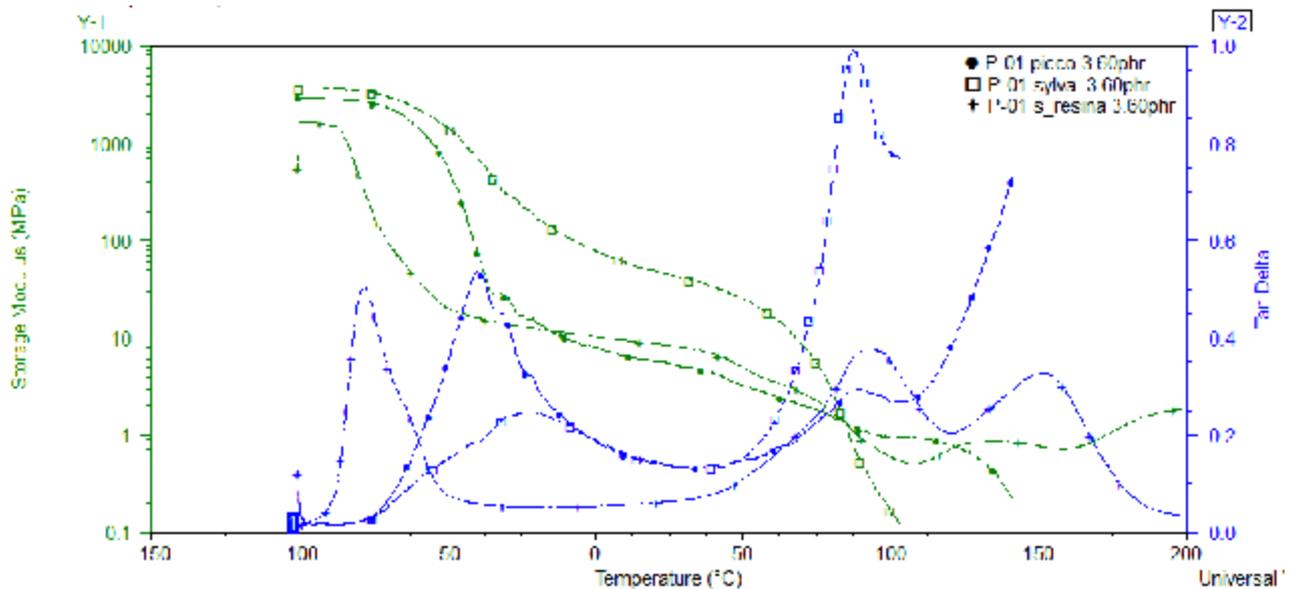
presenta cierta amplitud de dicho pico el cual es un indicativo de la miscibilidad parcial de la resina con el bloque de PB.

Por otro lado, en esta misma zona la muestra adhesiva con resina *sylvalite RE100L* muestra un efecto similar identificando la  $\tan \delta$  a  $-20^{\circ}\text{C}$ , asociando también una mayor del pico y valores más pequeños, lo que indica un material con mayor rigidez dentro de este rango, debido a una mayor compatibilidad de la resina con el bloque de PB <sup>[19,65]</sup>. La  $\tan \delta$  mínima presenta el grado de elasticidad del adhesivo, debido a que en ese punto domina el módulo de almacenamiento ( $G'$ ). Por lo que, un valor bajo nos indica un alto potencial de fuerza de corte.

En la zona de flujo, la muestra con resina *piccolyte HM106* presenta deflexiones antes que la muestra con resina *sylvalite RE100L*, sin embargo, esta cae más rápidamente, esto se debe a la compatibilidad de la resina *sylvalite RE100L* con el bloque de polibutadieno al llegar a la temperatura de transición ( $T_g$ ) los segmentos empiezan disociarse y por ende fluyen. Se considera que la resina *piccolyte* es más compatible hacia el bloque de PS, debido a la forma que presenta el pico de la  $\tan \delta$  en la zona de flujo. En la muestra adhesiva con *P-01-piccolyte* se logran ver dos transiciones a altas temperaturas, la primera es adjudicada a la transición del bloque de PS localizada en  $90^{\circ}\text{C}$  y la segunda se le confiere al efecto de entrecruzamiento que genera el PDC, a  $150^{\circ}\text{C}$ , este comportamiento confirma el efecto de reticulación presente en la formulación.

En ambas muestras con resina se pierde el comportamiento elástico ( $G'$ ), sin embargo, se observa que no hay un desplazamiento significativo de la  $T_g$  de PS ( $88^{\circ}\text{C}$ ), esto indica una compatibilidad parcial de las resinas hacia el bloque de PS, y es de esperarse que la resina *piccolyte HM106* sea más miscible en dicho bloque, lo que es comprobado con la disminución del valor de la  $\tan \delta$  <sup>[46,47,48,49]</sup>.

Por otro lado es importante considerar, que para obtener las propiedades requeridas de adhesión los adhesivos deben tener bajos módulos y periodos cortos de relajación para aliviar tensiones internas. Las resinas asociadas a los bloques suaves disminuyen el módulo en la zona del plateau, lo que mejora la adhesividad, mientras que las resinas asociadas a los bloques más duros disminuyen la cohesión en la matriz <sup>[65,66]</sup>.



**Figura 3.11 Efecto de la resina en la prueba DMA, para el copolímero P-01/3.60pch PDC**

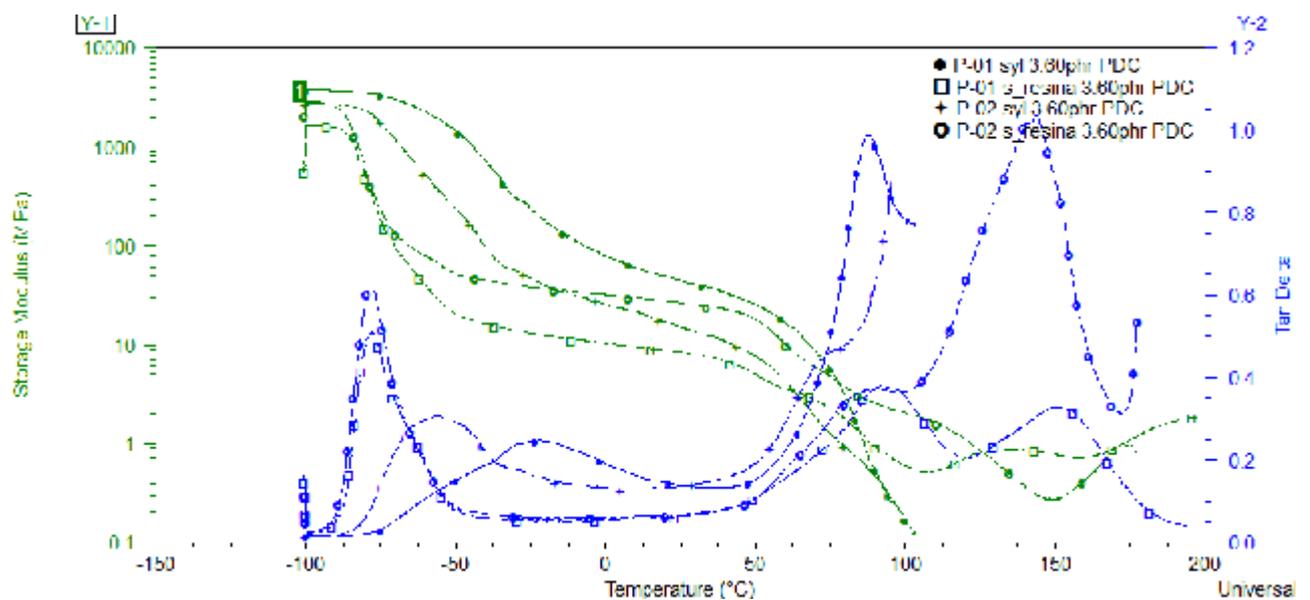
En la Figura 3.29, se observa en la zona de flujo el efecto del contenido de estireno en la mezcla sin resina, la intensidad del pico  $\tan \delta$  en esta zona está directamente relacionado con el contenido de butadieno, independientemente del peso molecular, por lo que la menor intensidad se presenta para el polímero con mayor contenido de estireno debido a que  $\tan \delta = G''/G'$  (P-01=33 y P-02=31%STY).

La zona elastomérica está relacionada directamente con el contenido de STY total de la mezcla adhesiva, a mayor contenido de estireno se presenta un módulo elástico ( $G'$ ) mayor. Sin embargo, esto no se refleja así, y es debido al contenido del PDC en la mezcla, el cual actúa en la región insaturada, donde la mezcla con P-02 genera mayor efecto reticulante debido al menor impedimento estérico del bloque de PS, permitiendo la abstracción de hidrógenos en la zona insaturada y por consiguiente mayor efecto de curado reflejado en un mayor módulo  $G'$ .

En la zona de transición, se aprecia que la misma mezcla (P-02) presenta mayor pendiente, lo que indica una mayor cantidad de energía para la movilidad del bloque de PS. Es importante apreciar el desplazamiento de la  $\tan \delta$  en la zona de relajación, la cual es mayor con la muestra adhesiva con P-01 ( $\tan \delta = -24^\circ\text{C}$ ) en comparación a la muestra adhesiva con P-02 ( $\tan \delta = -60^\circ\text{C}$ ), este desplazamiento está directamente relacionado con la

compatibilidad de la resina con el bloque de PB, el ancho de pico está relacionado con una compatibilidad específica correspondiente a la distribución de la resina en el bloque de PB, donde un pico menos estrecho indica un buen balance en la pegajosidad del adhesivo [46,47,48,49].

La zona elastomérica indica el grado de elasticidad del adhesivo, ya que en este punto domina el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), por lo que un valor bajo indica una estructura con bajo peso molecular, sin embargo el efecto de la resina y el contenido de PDC impactan significativamente en el desempeño de la muestra, esto se comprueba con la prueba de tensión a la ruptura donde el esfuerzo máximo se obtuvo con la mezcla adhesiva P-02/Sylvalite Re100L/0.81 *pch* PDC. Por otro lado, en la zona de flujo tiende a caer más rápidamente la muestra adhesiva con P-02 debido a su bajo contenido de STY y bajo peso molecular lo que le confiere mayor facilidad de movimiento en la zona de flujo [65,66].



**Figura 3.12 Efecto de la resina SylvaliteRE100L en la prueba DMA, para el copolímero P-01 y P-02/3.60pch PDC**

### 3.7 Análisis Reológico por plato paralelo

Este análisis se empleó con el fin de evaluar en el adhesivo sus propiedades viscoelásticas y como estas cambian de acuerdo a la estructura del polímero, al agente de curado, y a la temperatura. Este solo se llevó a cabo en las películas de adhesivo sin curar que fueron aptas por sus características superficiales (películas lisas, homogéneas y sin burbujas o porosidades). Sin embargo, no fue posible realizar la medición en un rango amplio de temperatura, por lo que esta medición se llevó a cabo en un rango de temperaturas 140, 160, 180 y 195°C, determinadas principalmente por las características de la muestra y su facilidad de manipulación. Por lo que, este ensayo solo correspondió a la mezcla adhesiva con P-02/Piccolyte y las relaciones de PDC de 0, 0.81 y 3.60 *pch*.

En la Figura 3.30, se observa el efecto de la temperatura a una frecuencia angular de 1/s, para la mezcla adhesiva P-02 /Piccolyte, se infiere un efecto directamente proporcional con respecto al contenido de PDC, conforme aumenta la temperatura el módulo  $G'$  aumenta, indicando un impedimento en la movilidad de la matriz polimérica y esto es indicativo del efecto de reticulación presente en la muestra <sup>[65,66]</sup>.

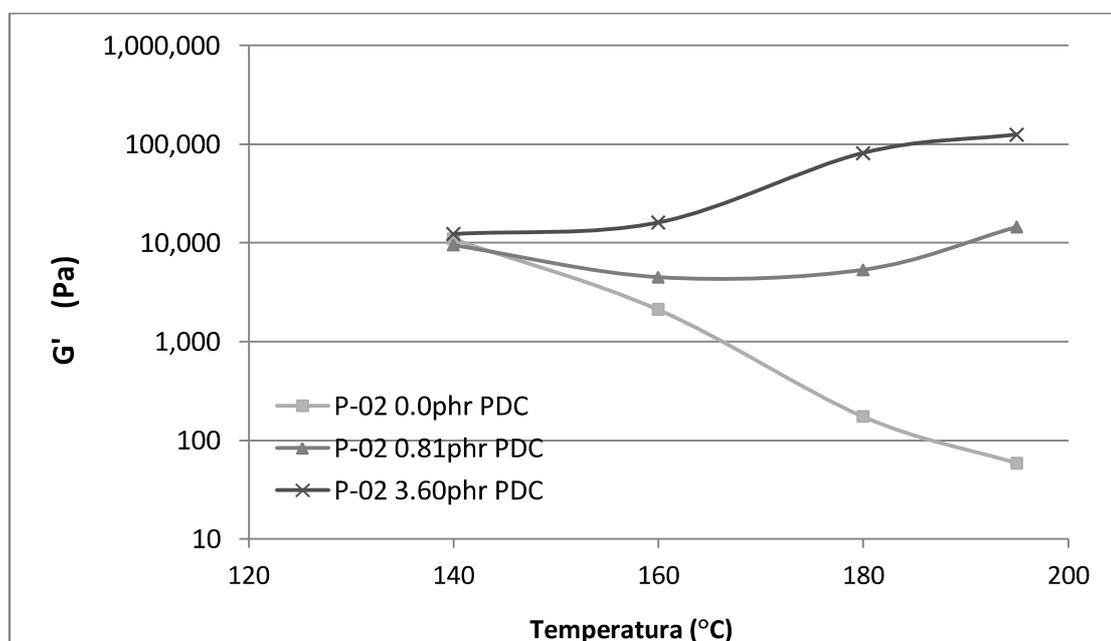


Figura 3.30 Efecto de la temperatura en el  $G'$  para la mezcla adhesiva con P-02/PiccolyteHM106

En la figura 3.31, se muestra el efecto de curado a 195°C para la mezcla adhesiva P-02 con resina Piccolyte HM106. El módulo relativo o el grado de entrecruzamiento en un termoplástico vulcanizado puede ser estimado por el módulo elástico  $G'$ , cuando un termoplástico es curado a altas temperaturas por encima de la temperatura de fundido <sup>[67]</sup>, el componente elástico en la región viscoelástica lineal, muestra un incremento de los segmentos suaves con respecto a las diferentes relaciones de PDC el cual es realizado en mediciones de corte oscilatorias, este efecto se ve claramente reflejado.

En la Figura 3.31, donde el efecto del agente reticulante tiene una relación proporcional en la  $G'$  con base a su contenido en la mezcla. La diferencia de módulos es más pronunciada a bajas frecuencias. Con las relaciones de 0.81 y 3.60 *pch* se observa cómo la región del plateau (bajas frecuencias) <sup>[68]</sup>, resulta en la formación de altos órdenes indicando efecto de estructuras reticuladas, en contraste a la mezcla con 0.0 *pch* de PDC tiene una respuesta menor, en otras palabras la respuesta de un adhesivo curado tiene un comportamiento similar a un sólido viscoelástico <sup>[70]</sup>.

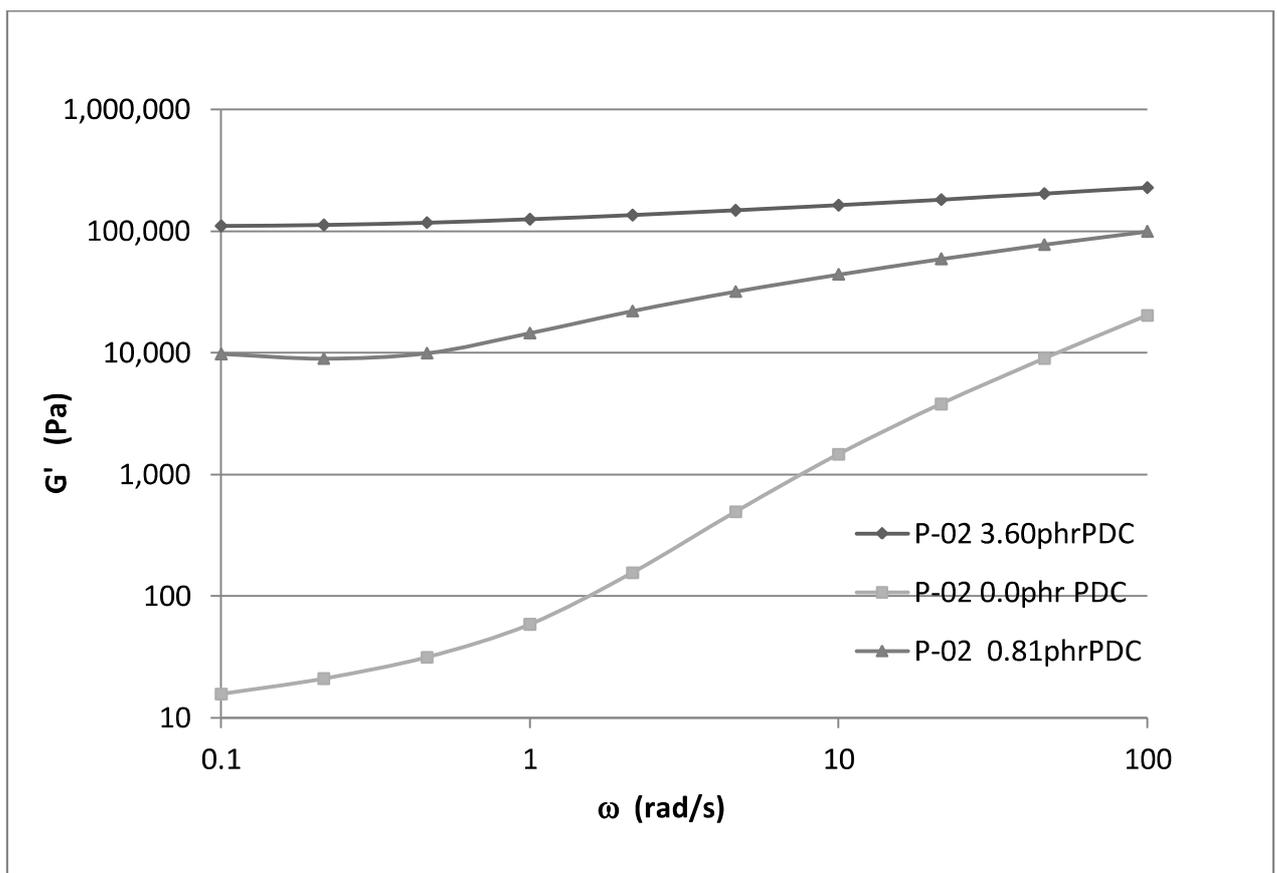


Figura 3.31 Barrido de frecuencia de mezcla adhesiva P-02/Piccolyte a 195°C

### 3.8 *Análisis de viscosidad de los adhesivos*

Los valores de viscosidad fueron medidos en un viscosímetro brookfield modelo DVII+ a 25°C bajo la norma ASTM D-1439<sup>[50]</sup>, en diferentes velocidades de cizalla, de las cuales se seleccionó aquella que desplegara los resultados por arriba del 50% de torque, asegurando una medición confiable (consideraciones manual del equipo), estas mediciones se realizaron con diferentes vástagos de medición (spindle), y se seleccionó el que cumpliera el parámetro anterior establecido (torque)<sup>[47]</sup>, de acuerdo a lo anterior, se determinó para viscosidades altas el spindle No. SS4 y para bajas el No. SS2.

Debido a las características de la muestra y su propiedad de volatilidad se estandarizó, el tiempo de medición a dos minutos para estabilizar el valor de viscosidad y tomar un valor lo más reproducible posible. Esto determinó que las diferencias entre los resultados sean principalmente a la estructura del material<sup>[48,50]</sup>, cada medición fue realizada por duplicado, reportando el promedio de ambas mediciones.

La Figura 3.32, presenta los resultados de la viscosidad medida en las mezclas adhesivos realizadas con resina piccolyteHM106 y sylvaliteRE100L, de acuerdo al diseño de experimentos establecido en la Tabla 2.3. Los copolímeros utilizados en estas formulaciones presentan parámetros Flory Huggins de solubilidad similar, esto se debe principalmente a los bloques que los constituyen, polibutadieno y poliestireno, de acuerdo a Skeist<sup>[4]</sup> el tolueno/n-hexano es la mejor mezcla solventes para bloques terminales.

Yang y col.<sup>[41]</sup> reporta la mezcla de SBS/tolueno al 5 % peso encontrando una evaporación lenta del solvente para la formación de películas, Maria y col.<sup>[42]</sup> hicieron una película adhesiva con 50 % sólidos en una mezcla tolueno/acetona lo que facilitó la eliminación de solvente y disminuyó el contenido de solvente retenido.

Por otro lado el efecto de las resinas en las mezclas principalmente la resina Sylvalite RE100L disminuyó ligeramente la viscosidad por su mayor compatibilidad hacia el bloque de butadieno y generó un efecto de color en la misma (amarillo claro) Figura 3.33.

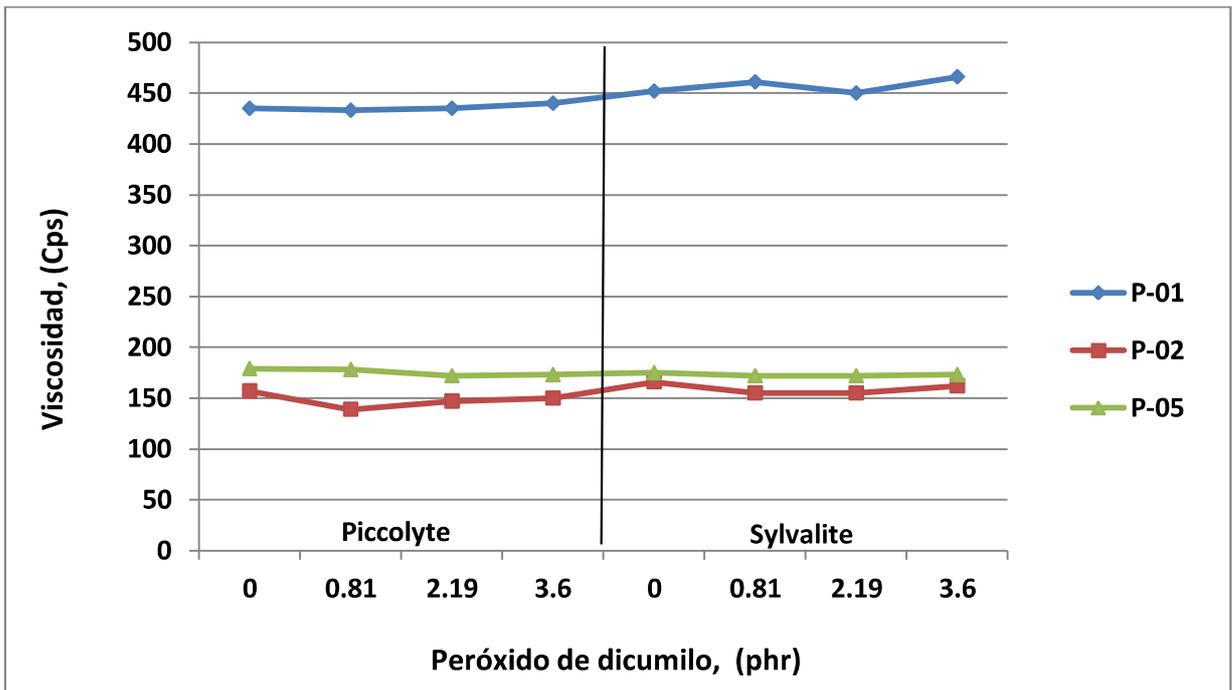


Figura 3.32 Efecto de la viscosidad en mezclas adhesivas con resina piccolyte HM106 y sylvalite RE100L

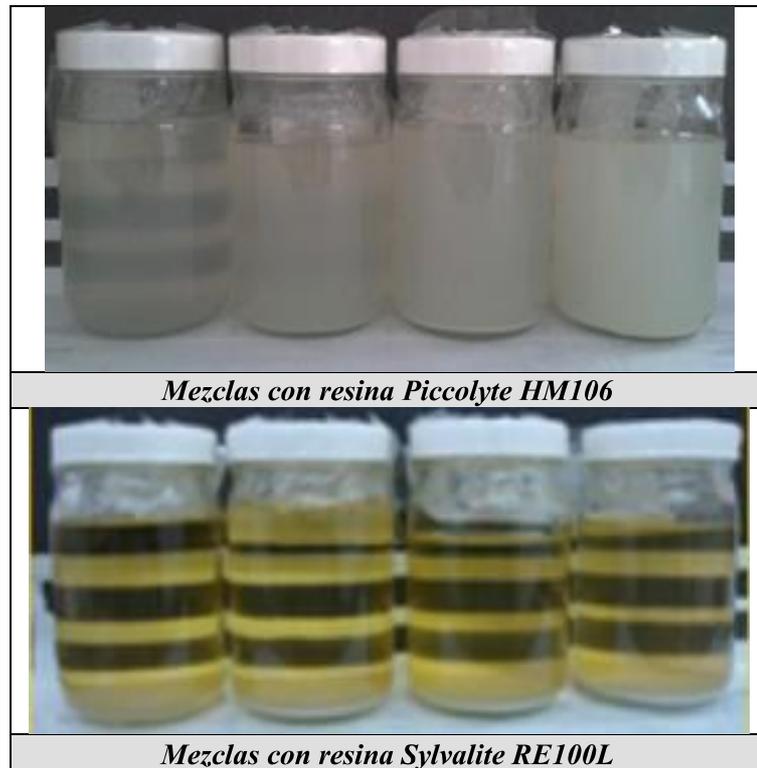


Figura 3.13 Mezclas realizadas con resina Sylvalite RE100L y Piccolite HM106

Las diferentes variables establecidas en las formulaciones de adhesivos, no presentan cambios significativos en la misma serie de mezclas, donde las conformadas por el copolímero P-01 (SBS) presentan una variación de viscosidad de 435-466 *cP*, y las mezclas realizadas con el copolímero P-02 (SBS) muestran una variación de viscosidad de 139-162 *cP*, donde el efecto intrínseco entre ellas es determinado por su peso molecular, siendo mayor la serie realizada con el copolímero P-01.

Ambas resinas no generan un cambio considerable en el parámetro de viscosidad, sin embargo el ligero cambio presentado en el rango de serie de mezclas realizadas con copolímero P-01 y la resina Sylvalite RE100L, es debida a la compatibilidad de esta con el bloque estirénico, aunado al mayor contenido de bloque poliestirénico presente en el polímero.

Por otro lado, al observar las series de mezclas realizadas con el copolímero P-05, se observa una mayor estabilidad de datos en el análisis de dicha propiedad, y es debido principalmente a la conformación de su estructura química que solo presenta dos bloques SBR y reologicamente una sola fase <sup>[4]</sup>.

Por último, el efecto en la viscosidad de las diferentes resinas y las diferentes relaciones de PDC es considerado despreciable, esto se establece con base a la incertidumbre del método <sup>[30]</sup>. La viscosidad afecta parcialmente a la mojabilidad del sustrato, a bajas viscosidades el adhesivo presenta mejor fluidez y mayor mojabilidad en el sustrato. En este trabajo de acuerdo a los valores obtenidos las series de mezclas adhesivas realizadas con copolímeros P-05 y P-01 pueden ser aplicadas por aspersión con pistola o por recubrimiento de cortina y las realizadas con P-02, por recubrimiento de cortina, de rodillo o por brocha, sin embargo la selección de estas también dependerá del tipo de sustrato <sup>[70]</sup>.

En la Figura 3.32, se muestran las mezclas adhesivas desarrolladas con ambas resinas, presentando un ligero cambio la serie de mezclas realizadas con la resina Sylvalite RE100L y el copolímero P-01, y se debe principalmente a la compatibilidad de la resina con el bloque butadieno y el alto peso molecular del copolímero, generando un aumento aproximado del 4% con respecto a la misma serie de mezclas realizadas con la resina Piccolyte HM106.

Los adhesivos presentan propiedades reológicas muy diferenciadas antes y después de su curado. Antes, deben ser fluidos capaces de ser transportados hasta la superficie de los sustratos y cubrir su superficie. Después, deben presentar propiedades mecánicas adecuadas a los requisitos del ensamblaje <sup>[69,70]</sup>, este efecto es analizado y discutido posteriormente.

En resumen, para las mezclas adhesivas realizadas en esta experimentación Tabla 2.3, las diferentes relaciones de peróxido de dicumilo y las dos resinas adhesivas utilizadas no presentan cambios significativos en la propiedad de viscosidad.

Es importante señalar que este parámetro es solo un indicativo de la manipulación del adhesivo, y no es una prueba contundente para establecer un buen desempeño de la mezcla adhesiva.

### ***3.9 Análisis del contenido de sólidos no volátiles del adhesivo***

El porcentaje de contenido de sólidos no volátiles fue determinado en las formulaciones de adhesivo bajo la norma ASTM D4758 <sup>[51]</sup>, realizadas de acuerdo al diseño de experimentos de la Tabla 2.3. Con base en la bibliografía, los adhesivos en disolución contienen hasta un 30% de sólidos cuando se encuentran en base solvente, o hasta un 55% de sólidos cuando se encuentran en emulsión <sup>[49]</sup>. En las Figuras 3.34 y 3.35, se observa que los valores de sólidos no volátiles calculados para todas las mezclas presentan valores de  $73 \pm 1\%$  en peso de sólidos, estableciendo que dichas variaciones no son significativas, considerando este parámetro como constante para este diseño experimental, debido a que estas variaciones se deben a la incertidumbre de la metodología empleada ( $\pm 1\%$  de sólidos).

En la tabla 2.2, se puede identificar que entre los componentes de la mezcla adhesiva, los que contribuyen a la mayor cantidad de contenido de sólidos no volátiles son el copolímero y las resinas, en general, las variaciones en la cantidad de PDC son consideradas sin efecto en el resultado de este parámetro.

El contenido de sólidos no volátiles además de influir sobre las variables del procesamiento y aplicación del adhesivo, por ejemplo, en el método de aspersion con pistola altos contenidos de sólidos (por arriba 50%) se consideran buenos por que disminuyen las fallas por impregnación, además de estar íntimamente relacionado con la resistencia mecánica del

mismo por los puntos de contacto que presenta con la interfase del sustrato, desarrollando fuerzas cohesivas en la película adhesiva gracias al polímero contenido en ella [4].

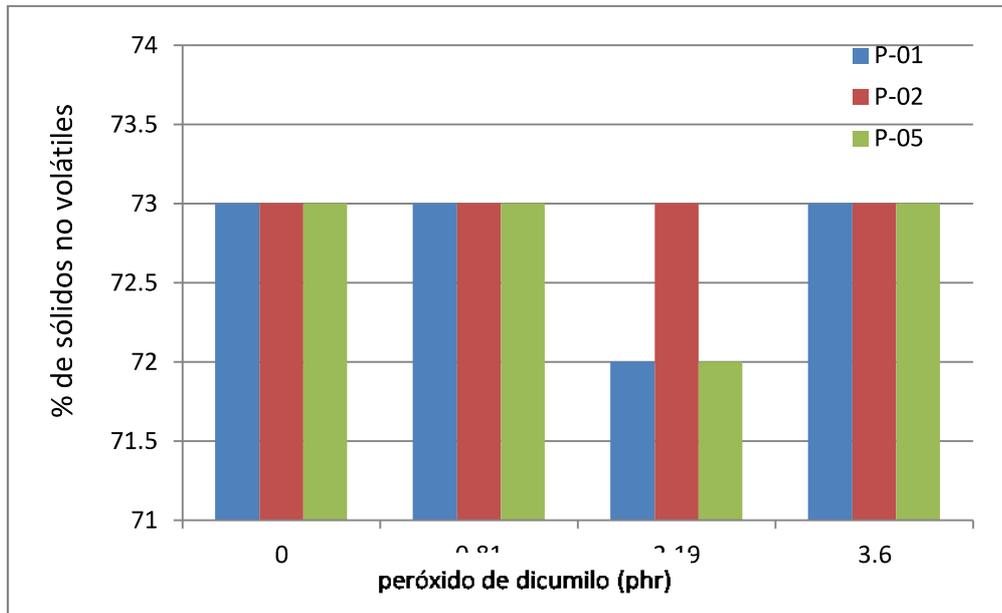


Figura 3.34 Contenido de sólidos no volátiles de mezclas adhesivas con resina PiccolyteHM106 y su efecto en la estructura química

Es importante mencionar que los valores reportados se realizaron por duplicado mostrando el promedio de cada resultado.

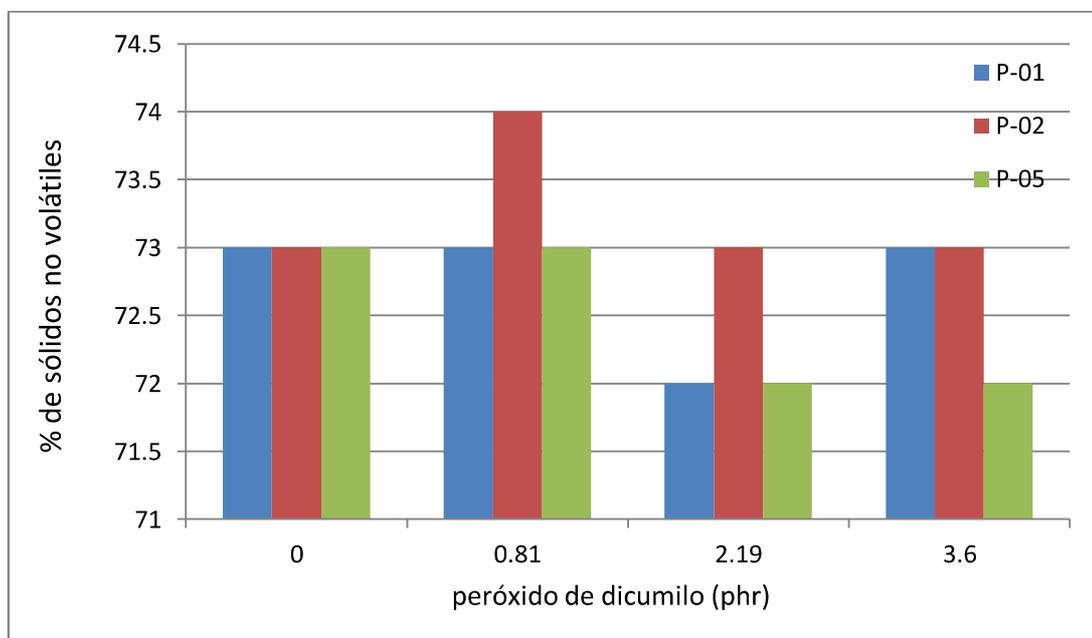


Figura 3.14 Contenido de sólidos no volátiles de mezclas adhesivas con resina Sylvalite RE100L y su efecto en la estructura química

### 3.10 Resistencia mecánica a la tensión.

Para la evaluación del desempeño del adhesivo en esta experimentación, se utilizaron sustratos de madera evaluando los esfuerzos internos (área cohesiva) y los esfuerzos en la interfase de la línea adhesiva, mostrados en la Figura 2.35.

El criterio que se asume para determinar la falla en las uniones de traslape simple (*single lap join, SLP*) fue desarrollada con un espesor de adhesivo de aproximadamente 0.2 mm, con una carga de 10 KN y un desplazamiento de 0.5 in/min<sup>[54]</sup>, cada prueba se realizó con cinco repeticiones.

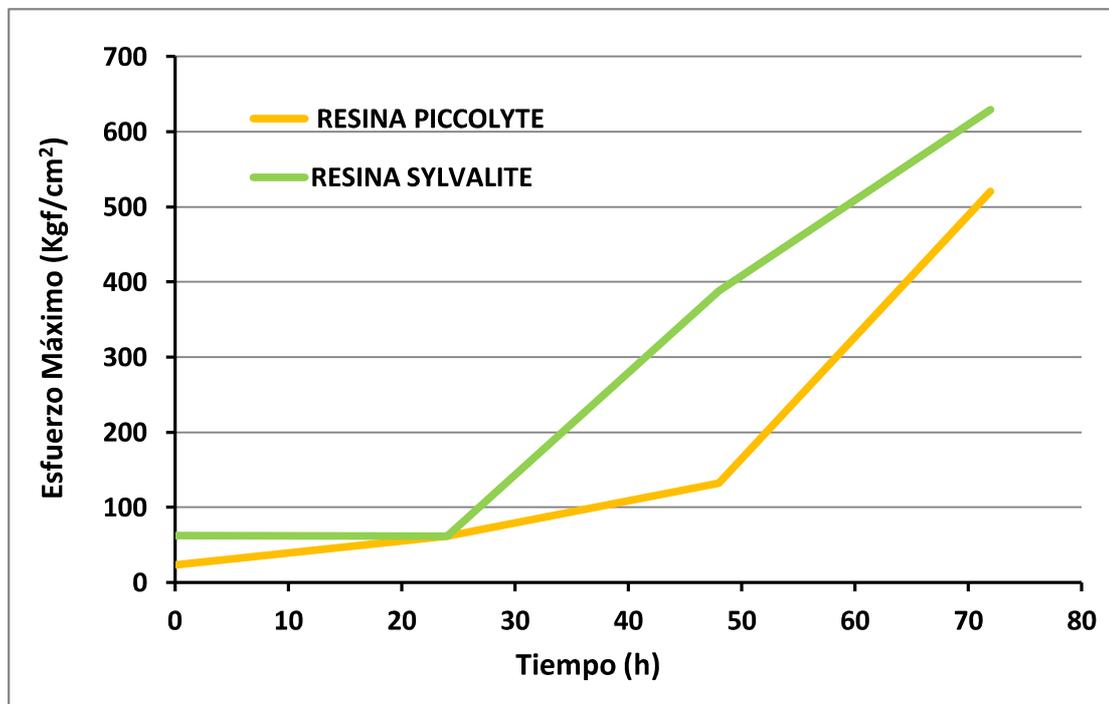
En la Figura 3.36, se muestra la falla máxima de la capa adhesiva observada en el área de traslape, para la muestra P-01/0.73PDC, con ambas resinas a diferentes tiempos de unión, en la figura se observa el comportamiento de la mezcla adhesiva con respecto al tiempo, donde el máximo valor de esfuerzo encontrado fue de 629 Kgf/cm<sup>2</sup>, localizado en el punto máximo de la curva, identificado en la muestra P-01/0.73PDC/sylvaliteRE100L a las 72 h de unión.

Se establecieron varios criterios como constantes en esta medición como lo fue.

- Establecer que en la superposición de la región adherente los esfuerzos de corte son uniformes.
- La madera utilizada para la manufactura de los sustratos fue madera de pino de un lote específico, los cuales fueron diseñados con base al procedimiento ASTM D1002-1<sup>[54]</sup>.
- Los sustratos fueron acondicionados en un área con silica por un periodo de una semana hasta alcanzar una humedad promedio entre 5 y 6%.
- Previo a la aplicación del adhesivo el área fue limpiada con acetona para eliminar cualquier residuo de polvo o grasa.

La falla correspondiente a la matriz adhesiva también fue analizada, esta se presentó de forma adhesiva (interfase sustrato adhesivo) y cohesiva (en el espesor del adhesivo) dependiendo de la mezcla adhesiva, estos resultados son mostrados en la Tabla 3.10, para las muestras con resina piccolyteHM106 se presenta una *falla adhesiva* constante, y para las

muestras con la resina sylvaliteRE100L la falla más repetible es la cohesiva, esto puede deberse a la polaridad presente de esta resina en la mezcla, debido a su grupo carbonilo el cual es determinante para tener mayor afinidad con la superficie del sustrato.



*Figura 3.15 Determinación de esfuerzo en pruebas single Lap-shear a 25°C para mezclas adhesivas con copolímero P-01y 0.73pch PDC*

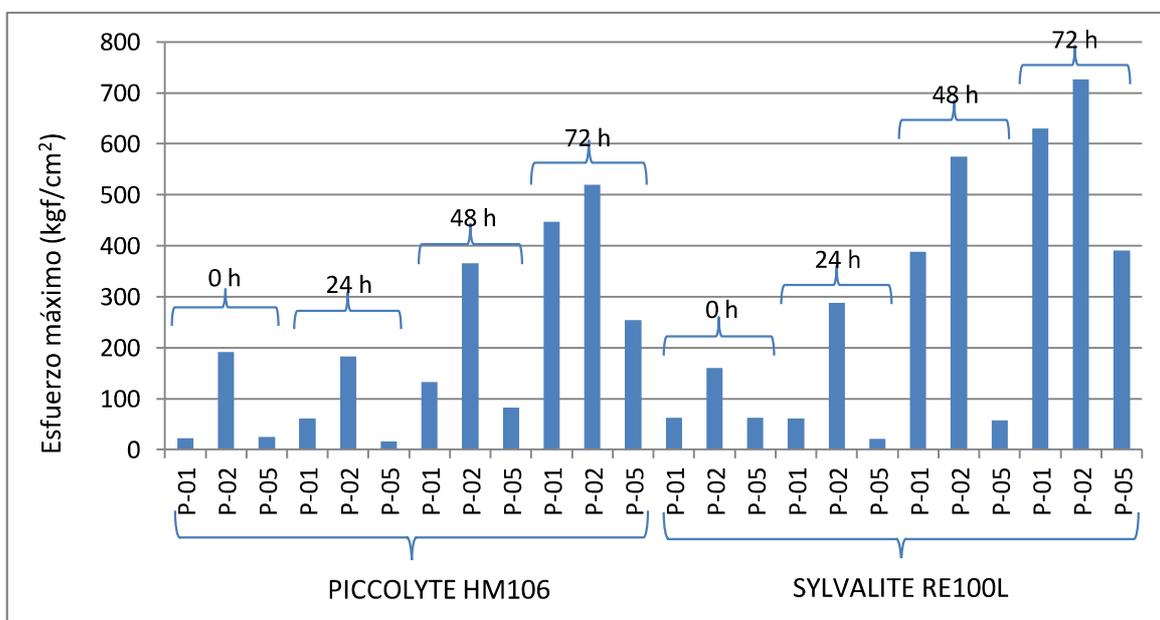
Es importante mencionar que la pegajosidad de estas mezclas es mayor con respecto a la resina Piccolyte HM106, por lo que la adhesividad aumenta, indicando una mayor compatibilidad en la interfase con el sustrato de madera, esto explica también el tipo de falla que se presenta (falla cohesiva). Por otro lado en las mezclas con la resina Piccolyte, la cual es más compatible al bloque de poliestireno, presenta menos adhesividad con el sustrato, presentando la falla en la interfase (falla adhesiva) este comportamiento está reflejado en la Tabla 3.10.

**Tabla 3.10 Determinación del tipo de falla en pruebas esfuerzo single Lap-shear a 25°C para mezclas adhesivas con copolímero P-01y 0.73pch PDC**

<i>Tiempo (h)</i>	<i>Tipo de resina</i>	
	<i>Piccolyte HM106</i>	<i>Sylvalite RE100L</i>
<i>0</i>		
<i>Tipo de falla</i>	<i>cohesiva</i>	<i>cohesiva</i>
<i>24</i>		
<i>Tipo de falla</i>	<i>adhesiva</i>	<i>cohesiva</i>
<i>48</i>		
<i>Tipo de falla</i>	<i>adhesiva</i>	<i>cohesiva</i>
<i>72</i>		
<i>Tipo de falla</i>	<i>adhesiva</i>	<i>cohesiva</i>

En la Figura 3.37, se muestran los tres copolímeros (P-01, P-02 y P-05) utilizados en la investigación de este trabajo con la variación de las dos resinas seleccionadas, donde los tratamientos con resina Sylvalite fueron las pruebas que soportaron mayor esfuerzo de tensión mecánica al despegue, de manera específica y constante fue con el copolímero P-02 debido principalmente a su bajo contenido de estireno, y la mayor compatibilidad de esta resina hacia el bloque de PB.

Estos experimentos fueron llevados a cabo con el fin de identificar que formulaciones presentaban fallas cohesivas siendo esta constante para las mezclas con resina Sylvalite, y los mayores valores de esfuerzo máximo de despegue, debido a que nos da una idea más específica de que materiales son los más óptimos para poder realizar mejoras en las formulaciones.



**Figura 3.16 Resistencia mecánica a la tracción de la película de adhesivo sin curar evaluada a diferentes tiempos.**

Los ensayos de resistencia mecánica a la tracción a los sistemas de con adhesivo curados bajo las condiciones de 170°C por 120min., se presentan en la Figura 3.38.

Los tratamientos que contienen la resina Sylvalite RE100L, son los que presentan mayor tensión a la fuerza de despegue y las formulaciones con un contenido de 0.81pch de PDC presentan el mejor efecto de curado debido a que soportan esfuerzos a la tensión más altos.

Aunado a ello el copolímeros SBS P-02, es el que presenta mejor comportamiento en esta prueba, y esto se debe al menor contenido de estireno que presenta, lo que genera menor impedimento estérico en el proceso de curado.

Al aumentar el contenido de agente reticulante disminuye la resistencia máxima de la unión de esfuerzo de cizalla, por lo que se considera una adición óptima de 0.81 de PDC para las muestras curadas, el aumento del contenido de estireno en el copolímero base presenta un efecto considerable a la resistencia máxima de la unión al esfuerzo de cizalla y esto se debe principalmente al impedimento estérico que presenta el anillo bencénico del bloque PS para el proceso de curado. En la mayoría de las formulaciones el tipo de falla presentada como una constante fue la atribuida a la adhesión.

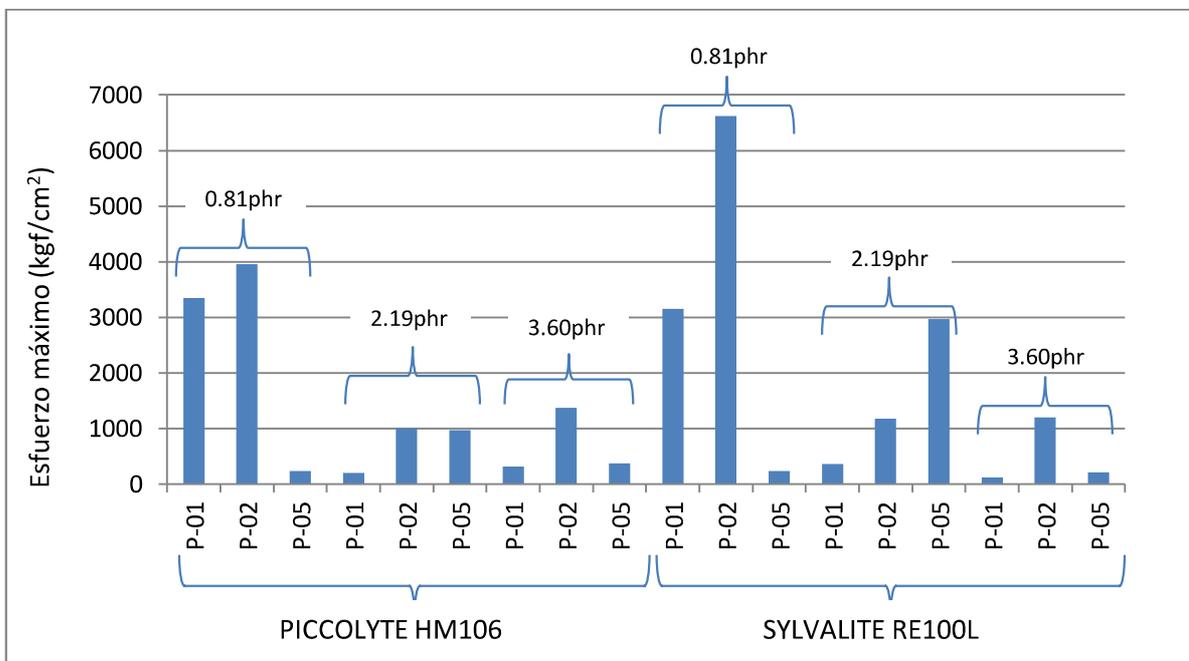


Figura 3.17 Prueba single Lap-shear curadas a 170°C para mezclas adhesivas

Los efectos antes mencionados se deben a que cada uno de los componentes de la formulación tienden a desarrollar las propiedades adhesivas o cohesivas en el adhesivo; y teniendo en cuenta, que lograr una formulación de adhesivo que funcione y sea resistente, es producto de un balance ideal entre fuerzas adhesivas y cohesivas.

En el momento en el que algún exceso o falta de estos componentes se da, es de esperarse que se desbalancen dichas propiedades y el adhesivo no funcione. De manera general se

establece que la mejor formulación en la aplicación para sustratos de madera es para el copolímeros P-02 con resina sylvalite y 0.81pch de PDC.

#### 4. CONCLUSIONES.

1. Mediante FT-IR se puede comprobar que radical cumiloxi puede reaccionar con la región insaturada de los diferentes copolímeros presentes en el diseño P-01, P-02 y P-05, principalmente por el proceso de abstracción del hidrógeno alilo, la reacción de *abstracción* es la más probable dado que es confirmada por la disminución de los grupos insaturados presentes, principalmente en la señal a  $966\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la deformación fuera del plano del  $\gamma(\text{=C-H})$  *trans*, sin embargo, la intensidad de la señal a  $911\text{ cm}^{-1}$  atribuida a  $\omega(\text{=CH}_2)$  *vinil* no presenta cambios significativos con respecto al tiempo.
2. En las mezclas adhesivas curadas realizadas con resina *sylvalite RE100L* presentan un aumento de intensidad en las señales presentadas a  $1724$  y  $3450\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al grupo carbonilo y grupo oxhidrilo respectivamente, confirmando la reacción de  $\beta$ -escisión del radical cumiloxi y en consecuencia la obtención del radical metilo, que, para el proceso de entrecruzamiento presenta menor impedimento estérico comparado con el radical cumiloxi. Sin embargo, la intensidad de las señales es mayor en las regiones a  $1724$  y  $3450\text{ cm}^{-1}$  para las mezclas adhesivas realizadas con resina *piccolyte HM106* indicativo de un mayor efecto de entrecruzamiento debido a su afinidad con el bloque de PB, esto es correlacionado con resultados reológicos donde se observa en los termogramas de DMA que en la región vítrea la  $T_g$  es desplazada hacia la zona de relajación generando una mayor amplitud del pico, indicativo de afinidad hacia el bloque butadiénico.
3. En la mezcla adhesiva con resina *sylvalite RE100L-SBS* y una relación de 2.19 *pch* de PDC muestra incremento en las señales a  $3450$  y  $1725\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al grupo oxidrilo y carbonilo respectivamente, comparado con el adhesivo que contiene una baja concentración de PDC (0.81 *pch*), Sin embargo, el comportamiento encontrado en la mezcla adhesiva *P-05(SB)-Sylvalite RE100L* presenta un efecto contrario a las mismas señales indicando baja eficiencia del aditivo reticulante, atribuido principalmente al tipo de estructura SB aleatorizada, aunado también a que altas concentraciones de PDC aumenta la posibilidad de reacciones secundarias, las cuales compiten con el proceso de entrecruzamiento.

4. Durante el proceso de entrecruzamiento se identificaron por TGA las temperaturas de descomposición, y se definió que a 170°C es una temperatura ideal para realizar el proceso de entrecruzamiento, esto se comprobó cuando se realizaron pruebas a otras temperaturas y se encontró una mayor dispersión de datos experimentales.
5. En el análisis cinético por medio de la técnica de DSC, se observó la presencia de un solo pico de efecto exotérmico, el cual tiene un desplazamiento hacia las altas temperaturas al modificar la temperatura calentamiento  $T_p$ , esto es analizado cuando el peróxido se encuentra en el seno del adhesivo.
6. En el análisis dinámico por DSC se advierten diferencias en los valores de entalpía las cuales varían por efecto del tipo de resina utilizada, y por la estructura del polímero base. La entalpía de reacción obtenida en el caso de los sistemas SBS/peróxido es superior a la observada en los sistemas *SBS/piccolyte/peróxido*, lo que es un indicativo que el efecto de esta resina en la mezcla adhesiva disminuye el proceso de entrecruzamiento. Estas diferencias se deben a que dicha resina es más compatible al bloque estirénico, correlacionado con DMA donde la  $T_g$  del bloque PS presenta una mayor amplitud del pico indicando afinidad, y genera mayor impedimento estérico.
7. En el comportamiento dinámico mecánico se analiza que la propiedad de adhesividad es directamente proporcional al ancho del pico de la  $\tan \delta$  en la región del bloque PB (-70°C), donde se presenta un desplazamiento de la  $T_g$  localizada en la zona vítrea hacia la zona de relajación (-20°C *SBS/sylvalite* y -30°C *SBS/piccolyte*), indicando una mayor miscibilidad en la resina *sylvalite* debido a la mayor amplitud del pico  $\tan \delta$  en comparación a la de la resina *piccolyte*.
8. La relación entre la fuerza de corte y el valor mínimo de la  $\tan \delta$ , en la zona elastomérica, son directamente proporcionales debido a que un bajo valor de la  $\tan \delta$  representa un dominio del módulo de almacenamiento  $G'$  sobre el módulo de pérdida, es necesario el tomar en cuenta que en este valor, se está obteniendo de la relación entre ambos módulos, lo que equivale a un equilibrio entre las fuerzas cohesivas y adhesivas. Esto se correlaciona con los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas a la tensión obteniendo los mejores resultados en las muestras con resina *sylvalite*.
9. En los valores de tensión a la ruptura se observa un aumento en la pérdida de energía a la ruptura después de haber sufrido las muestras un tratamiento térmico (aproximadamente

de un 1000%), donde el grupo de muestras con resina sylvalite RE100L y 0.81pch de PDC son claramente superiores.

- 10.** En la formulación de adhesivo se añadió y evaluó el agente de reticulado, con el fin de observar si éste ayudaba a crear una adhesión resistente a altas condiciones de temperatura y esfuerzos mecánicos, se observó que su efecto está supeditado al tipo de resina utilizada y al tipo de copolímero base en la mezcla, encontrando que la resistencia máxima de la unión al esfuerzo de cizalla fue la obtenida en la formulación del copolímero base P-02/sylvalite/ 0.81pchPDC.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Ebnesajjad, S., “*Adhesives Technology Handbook*”. 2<sup>nd</sup> Ed. Norwich NY USA; William Andrew. 2008.
- [2]. Chaudhury M., Pocius A.V., “*Adhesion Science and Engineering*, vol. 2 Surfaces, Chemistry & Applications”. Amsterdam, The Neetherlands, Elsevier, 2002.
- [3]. Kim J.K., W.H. Lee, D.H., “*Adhesion properties of UV crosslinked polystyrene-block-polybutaidne-block-polystyrene copolymer and tackifier mixture*”. Polymer; 43 (1) 5005-5010, 2002.
- [4]. Skeist, I., *Handbook of adhesive* 3<sup>rd</sup> Ed. New York, NY, United States of America; Chapman & Hall. 1990.
- [5] Ebewele R. O., River B. H. & Koutsky J. A., “*Wood Processing Variables and Adhesive Joint Performance*”, Journal of Applied Polymer Science, 32, 2979-2988, 1986.
- [6] A. Olusanya, “*A comparison of techniques for monitoring the cure of adhesives*”, Centre for materials measurement and technology national physical laboratory, NPL report CMMT(B104), 1996.
- [7] [www.losadhesivos.com/angulo-de-contacto.html](http://www.losadhesivos.com/angulo-de-contacto.html)
- [8] T. Fernández. “*Adición de resinas de hidrocarburos adhesivos de policloropreno*” Tesis de doctorado, Universidad de Alicante, 1995.
- [9] María D., Romero S., Walzak M.J., Torregrosa R., J. Martínez, “*Surface modifications and adhesion of SBS rubber containing calcium carbonate filler by treatment with UV radiation*”, International Journal of Adhesion & Adhesives, 27, 434–445, 2007.
- [10] S.-M. Lai, W. Chen b, C. Chen., “*Preparation, structure, and properties of styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/clay nanocomposites: Part II fracture behaviors*”, European Polymer Journal, 44, 3535–3547, 2008.
- [11] Walker “*Handbook of Thermoplastic Elastomers*”. Ed., Van Nostrand Reinhold Company, 1979.
- [12] Hildebrand J.H. and Scott R.L.”*The solubility of Nonelectrolytes*” 3<sup>ra</sup> Ed. New York, Van Nostrand Reinhold Co., 1950.

- [13] Burrell H., "Solubility parameter for film formers" Official Digest, 27, (369), 726-740, 1955.
- [14] Hansen C.M., "The three dimensional solubility parameter- Key to paint component affinities: II and III, Dyes, emulsifiers, mutual solubility and compatibilities and pigment", J. Paint Technol., 39, 1967.
- [15] Crowley J.D., Teague G.S. and Low J.W., "A three dimensional approach to solubility", J. Paint Technol., 38-39, 1967.
- [16] G. Ovejero, y col. "Thermodynamic interactions of three SBS (styrene-butadiene-styrene) triblock copolymers with different solvents, by means of intrinsic viscosity measurements", European Polymer Journal, 46, 2261-2268, 2010.
- [17] Zielinska AJ., "Cross-linking and modification of saturated elastomers using functionalized azides", PhD thesis, University of Twente, 2011.
- [18] Stevens M.P., *Polymer Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Ed. New York NY. United States of America, Oxford University Press, 1999.
- [19] Escoto Palacios, "Estudio de mezclas de copolímeros en bloque de estireno-butadieno y copolímeros de etileno acetato de vinilo parcialmente reticulada por peróxidos". Tesis doctoral, Universidad de Alicante, 1995.
- [20] [www.dynasolelastomers.com](http://www.dynasolelastomers.com), hoja técnica del Solprene 1205, Dynasol Elastomeros S.A. de C.V., Rev. Diciembre 2003.
- [21] [www.dynasolelastomers.com](http://www.dynasolelastomers.com), hoja técnica del Solprene 4301, Dynasol Elastomeros S.A. de C.V., Rev. Diciembre 2012.
- [22] [www.dynasolelastomers.com](http://www.dynasolelastomers.com), hoja técnica del Solprene 4302, Dynasol Elastomeros S.A. de C.V., Rev. Diciembre 2009
- [23] [www.pinovainc.com](http://www.pinovainc.com), hoja técnica del Piccolyte HM106, Pinova Inc., Rev. Diciembre 2009.
- [24] [www.arizonachemical.com](http://www.arizonachemical.com), hoja técnica resina Sylvalite RE100L, Arizona Chemical Inc., Rev. Octubre 2013.
- [25] [www.retilox.com](http://www.retilox.com), información técnica del peróxido de dicumilo, Retilox Co., Rev. 2010.

- [26] www.sigmaaldrich.com, información técnica del n-hexano ASC, Aldrich Chemical Co., Rev. 2013.
- [27] www.sigmaaldrich.com, información técnica del n-hexano ASC, Aldrich Chemical Co., Rev. 2013.
- [28] www.sigmaaldrich.com, información técnica del n-hexano ASC, Aldrich Chemical Co., Rev. 2013
- [29] L.M. Robeson, “*Applications of polymer blends: emphasis in recent advances*”, Polym. Eng. Sci., 24 (8) , 587-597, 1984.
- [30] Bohwmoick, Stephens, “*Handbook of elastomers. New developments and Technology*”. Ed., New York, 1988.
- [31] J. Royo, “*Manual de la Tecnología del caucho*”, Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, 1985.
- [32] W.M. Barentsen, D. Heikens, P. Piet, “*Effects of addition of graft copolymer of the microstructure and impact strength of PS/LDPE blends*”, Polymer, 15, 119-122, 1974.
- [33] G. Wu, Y. Jiang, L. Ye., “*A novel UV-crosslinked pressure-sensitive adhesive based on photoinitiator-grafted SBS*”, International Journal of adhesion and adhesive, 30, 43-46, 2010.
- [34] Y. Lee, H. Kim, M. Rafailovich, J. Sokolov, “*Curing monitoring of phenolic resol resins via atomic force microscope and contact angle*”, International Journal of adhesion and adhesive, ( 22), 375–384, 2002.
- [35] S. Bogdanel, M. Brebu, C. Vasile, “*Thermal and thermo-oxidative behaviour of butadiene estyrene copolymers with different architectures*”, Polymer Degradation and Stability, 89, 501-512, 2005.
- [36] G. Hunt, J. L. O’Dell, C.R. Frihart, “*High-Temperature Performance of Soy Adhesives*”, Wood Adhesives: Session 3A – Resin Chemistry, 2009.
- [37] Marzocca A., Goyanes S., Rodriguez A., “*Influencia de la estructura de reticulación en el coeficiente de interaccion de flory en el sistema polibutadieno/tolueno*” Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, **30** (1), 67-72, 2010.
- [38] Vallat M., Ruch F, David M., “*A structural study of EPDM networks—the influence*

of the crosslinking mode on their microscopic structure”, European Polymer Journal, 40, 1575–1586, 2004.

[39] Deming C., Yuanyi C., Chifei W., “Morphology and dynamic mechanical properties of high density polyethylene/petroleum resin/polyethylene–octylene elastomer blends” Polym. Bull., 63, 57–67, 2009,

[40] M.M. Sain, I Hudec, J. Beniska, “Use of microscopic methods for estimation of phase morphology in rubber/polyolefin blends”, Polymer Testing, 8, 249, 1989.

[41] Yang H., Sa U., Kang M., Soo H., Yeol Ch, Cho K. ” Near-surface morphology effect on tack behavior of poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) triblock copolymer/rosin films”, Polymer, 47, 3889–3895, 2006.

[42] María D., Romero S., Walzak M.J., Torregrosa R., J. Martínez, “Surface modifications and adhesion of SBS rubber containing calcium carbonate filler by treatment with UV radiation”, International Journal of Adhesion & Adhesives, 27, 434–445, 2007,

[43] D.H. Solomon, J. D. Swift, G. O’Leary, I. G. Treeby, “The mechanism of decomposition of peroxides and hydroperoxides by mineral fillers”, I. Macromol. Sci.-ChemA., 5 (5), 995–1005, 1971.

[44] D.W. Brazier, N. V. Schwartz, “The cure of elastomers by dicumyl peroxide as observed in differential scanning calorimetry”, Thermochimica acta, 39, 7–20, 1980.

[45] M. Akiba, A. S. Hashim, “Vulcanization and crosslinking in elastomers”, Prog. Polym. Sci., 22, 475–521, 1997.

[46] Wu, G. Jiang, Y. Ye, L. ”A novel UV-crosslinked pressure-sensitive adhesive based on photoinitiator-grafted SBS”, International Journal of Adhesion and Adhesive, 30 (1), 43–46, 2010.

[47] Soengas C., García L., “Reología de ligantes asfálticos mediante viscosímetro Brookfield”, Centro de investigaciones viales (LEMAC), 2009.

[48] Madrid Vega, Del Real Romero, J. C., “Reología de los sistemas adhesivos” Madrid, España, 2000.

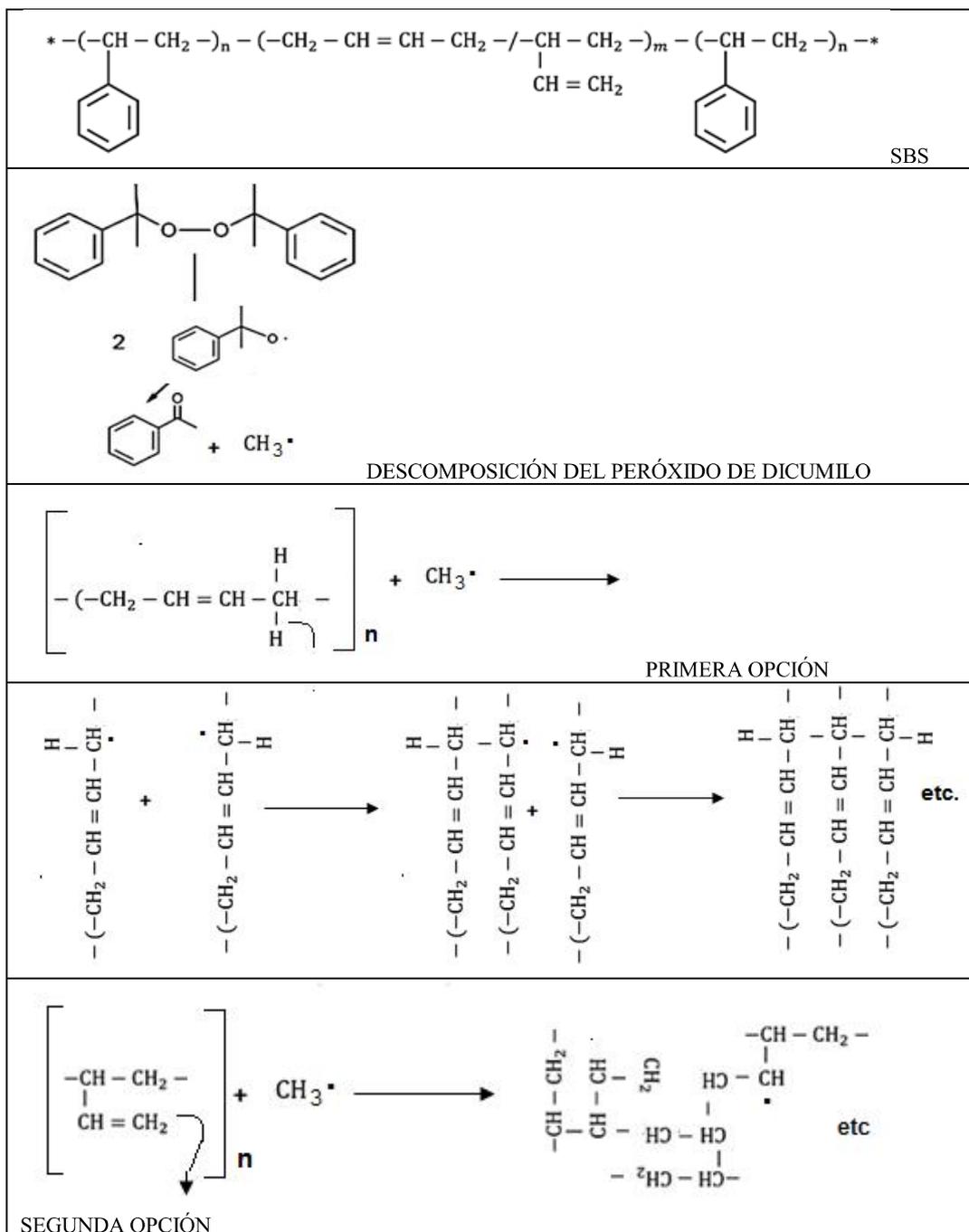
[49] H. Barnes, “A handbook of elementary rheology”, University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, 2000.

[50] Manual de instrucciones de operación del Viscosímetro Brookfield programable DV-II+ No. M/97-164-D1000, Brookfield engineering laboratories, Inc.

- [51] ASTM Standard D4758-92 “*Standard Test Method for Nonvolatile Content of Latexes*”, ASTM International West Conshohocken, Withdrawn, 2007.
- [52] Angel J. Marzocca, Silvia Goyanes, Ana L. Rodriguez Garraza, “*Influencia de la estructura de reticulación en el coeficiente de interacción de flory en el sistema polibutadieno/tolueno*”, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, **30** (1): 67-72, 2010.
- [53] Plastiglas de México S.A. de C.V., “*Manual Técnico de Pegado*”, Nov. 2001.
- [54] ASTM Standard D1002-01, “*Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal)*”, ASTM International West Conshohocken PA, 2001.
- [55] J. Lasprilla B., “*Estudio de la unión adhesiva de caucho a metal desde el enfoque de la formulación del caucho y del adhesivo*”, Tesis de maestría, EAFIT Medellín, 2012.
- [56] Goodrum K., Turner J., Kersey T., “*Performance Properties of Interply Adhesives Used with SBS-Modified Bitumen Membranes*” Building Science and Technology, 2007.
- [57] Skoog D., Holler F., Nieman, “*Principios de análisis instrumental*” Ed. McGraw-Hill, España, 2001.
- [58] Bogdanel S., Brebu M., Vasile C. “*Thermal and thermo-oxidative behaviour of butadiene styrene copolymers with different architectures*”, Polymer Degradation and Stability, 89, 501-512, 2005.
- [59] Dlezneski P.R., “*Peroxide vulcanization of Elastomers. Rubber Chemistry Technology*”, 74(3), 451-492, 2001.
- [60] L.D. Loan, “*Crosslinking efficiencies of dicumil peroxide in unsaturated synthetic rubbers*”, J. Appl. Polym. Sci., 7, 2259-2268, 1963.
- [61] Rohana Y., Azura A., and Ahmad Z. “*Effect of Curing Systems on Thermal Degradation Behaviour of Natural Rubber (SMR CV 60)*”, Journal of Physical Science, 22(2), 1–14, 2011.
- [62] J. Tyczkowski, I. Krawczyk-Kłys, S. Kuberski, P. Makowski. “*Chemical nature of adhesion: Plasma modified styrene–butadiene elastomer and polyurethane adhesive joints*”, European Polymer Journal, 46, 767–773, 2010.
- [63] H.E. Kissinger, “*Kinetics analysis of derivative curves in thermal analysis*”, Journal Thermal Analysis, 2, 301-324, 1970.

- [64] Ozawa T., "Reaction kinetics in differential thermal analysis" *Anal.Chem.*, 29, 1702-1706, 1957.
- [65] S.-M. Lai, W. Chen b, C. Chen., "Preparation, structure, and properties of styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/clay nanocomposites: Part II fracture behaviors", *European Polymer Journal*, 44, 3535–3547, 2008.
- [66] Hansen, C.M. and Beerbower A., in "Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology," Supplementary vol. 2<sup>da</sup> Ed. 889, New York, John Wiley and sons, 1971.
- [67] M.D. Ellul, A. H. Tsou, W. Hu, "Crosslink densities and phase morphologies in thermoplastic vulcanizates", *Polymer*, 45, 3351–3358, 2004.
- [68] R. Babu, N.K. Singha, K. Naskar, "Influence of 1,2-polybutadiene as coagent in peroxide cured polypropylene/ethylene octene copolymer thermoplastic vulcanizates", *Materials and Design*, 31, 3374–3382, 2010.
- [69] S. Daniel, M.K. Chandhury, "Rectified motion of liquid drops on gradient surfaces induced by vibration", *Langmuir*, Vol. 18, No. 9, 3404-3407, 2002.
- [70] H. Barnes, "A handbook of elementary rheology", University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, 2000.
- [71] R. R. Babu, N. K. Singha, K. Naskar, "Studies on the influence of structurally different peroxides in polypropylene/ethylene alpha olefin thermoplastic vulcanizates (TPVs)", *eXPRESS Polymer Letters*, Vol.2, No.3, 226–236, 2008.
- [72] J.H. Chang, I.W.Hunter, "Characterization and control of wettability of conducting polymer thin films", *Materials Research Society*, Vol.1, 228, 2010.
- [73] S.-M. Lai, W. Chen b, C. Chen., "Preparation, structure, and properties of styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/clay nanocomposites: Part II fracture behaviors", *European Polymer Journal*, 44, 3535–3547, 2008.
- [74] T. Fernández, "Adición de resinas de hidrocarburos adhesivos de policloropreno" Tesis de doctorado, Universidad de Alicante, 1995.
- [75] A. Massuda, L.Pardini, F. Bussamra, "Single lap joint bonded with adhesive", 11<sup>th</sup> Pan-American Congress of Applied Mechanics, Brasil, 2010.
- [76] H. Suda, S. Yamada, "Force measurements for movement of water drop on a surface with a surface tension gradient", *Langmuir*, Vol.19, No.3, 529-531, 2003.

- [77] ASTM Standard D1439-03, “Método Brookfield para el análisis de la viscosidad” ASTM International West Conshohocken, PA, 8<sup>va</sup> Ed., 19428-2959, 2005.
- [78] J. Lasprilla B., “*Estudio de la unión adhesiva de caucho a metal desde el enfoque de la formulación del caucho y del adhesivo*”, Tesis de maestría, EAFIT Medellín, 2012.
- [79] G.Tian, “*Mode-I Fracture in Bonded Wood: Studies of Adhesive Thermal Stability, and of the Effects of Wood Surface Deactivation*”, Master of science, Blacksburg, Virginia, 2010.
- [80] R. Ebeuele, B. River & J. Koutsky, “*Wood Processing Variables and Adhesive Joint Performance*”, Journal of Applied Polymer Science, 32, 2979-2988, 1986.
- [81] L. Greenwood, “*The strength of a lap joint, Proceedings of Aspects of Adhesion 5*”, University of London Press, Ed. D Alner, 6, 1968.



ANEXO

**3.2 EFECTO DEL TIEMPO EN LA RETICULACION DE ADHESIVOS CON PDC**

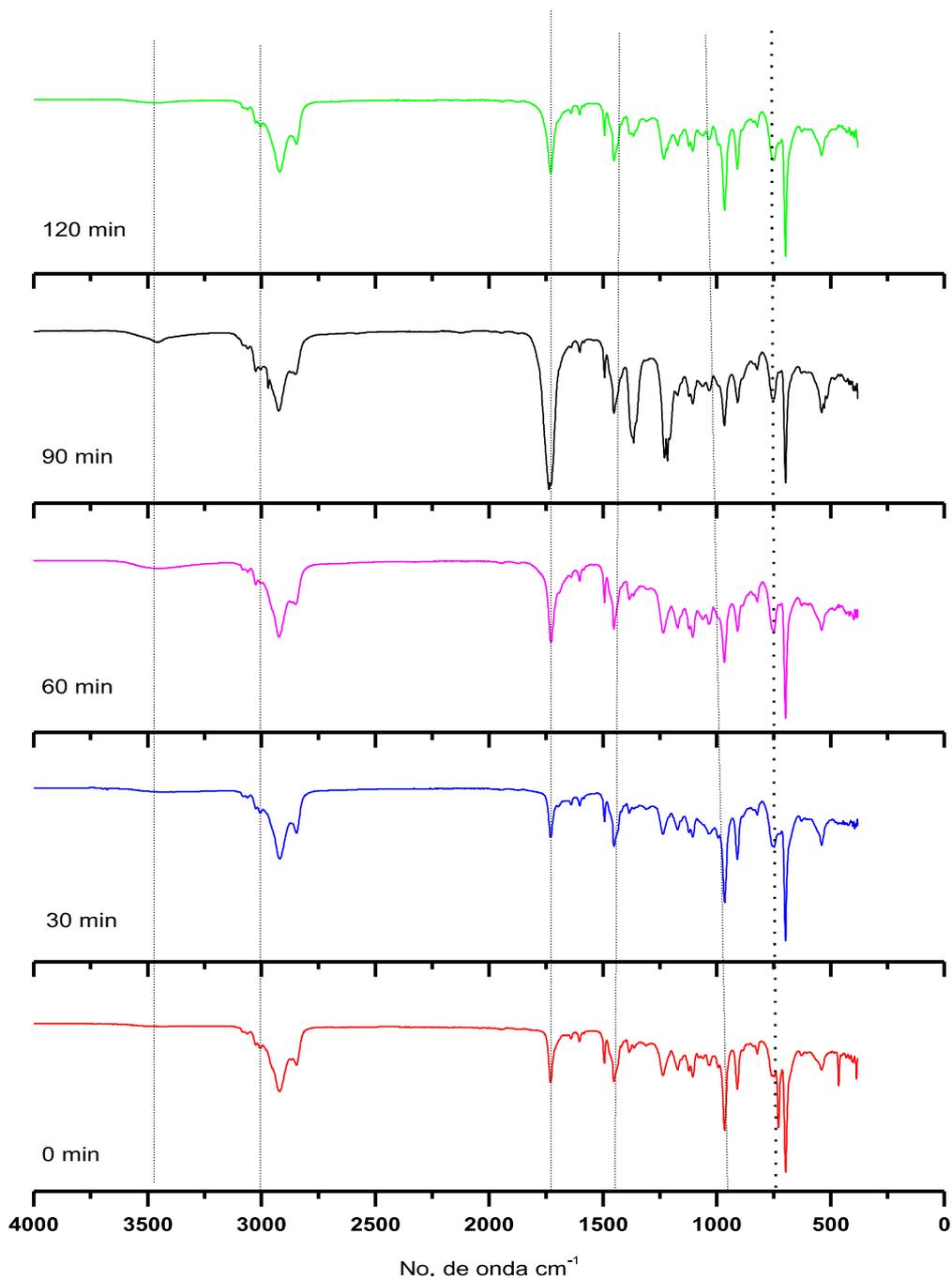


Figura 3.27 Espectro IR de la mezcla (P0-1/Sylvalite RE100L/3.60pch PDC) evaluada a 170°C

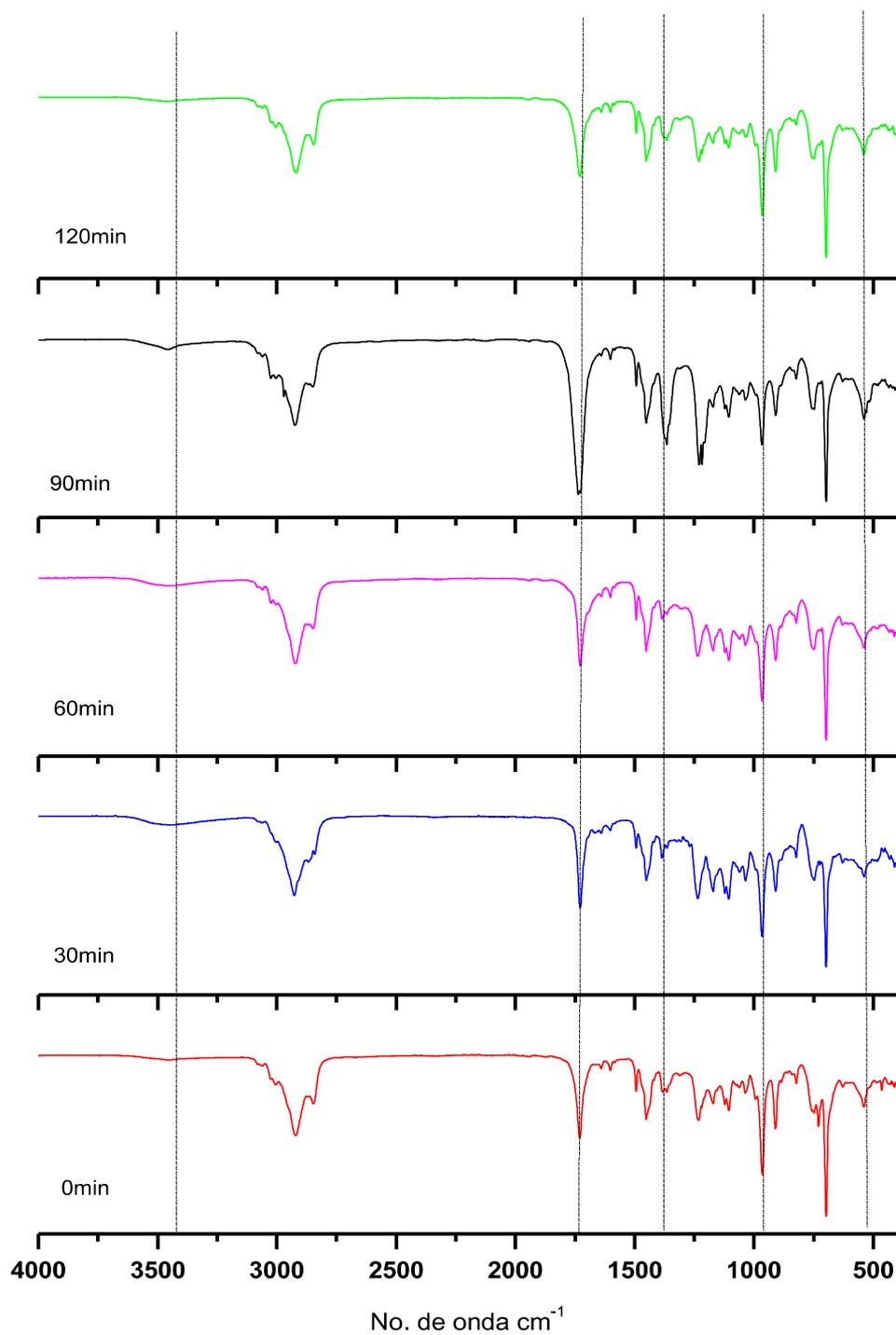


Figura 3.2 Espectro IR de la mezcla (P0-1/Sylvalite RE100L/0.81pch PDC) evaluada a 180°C.

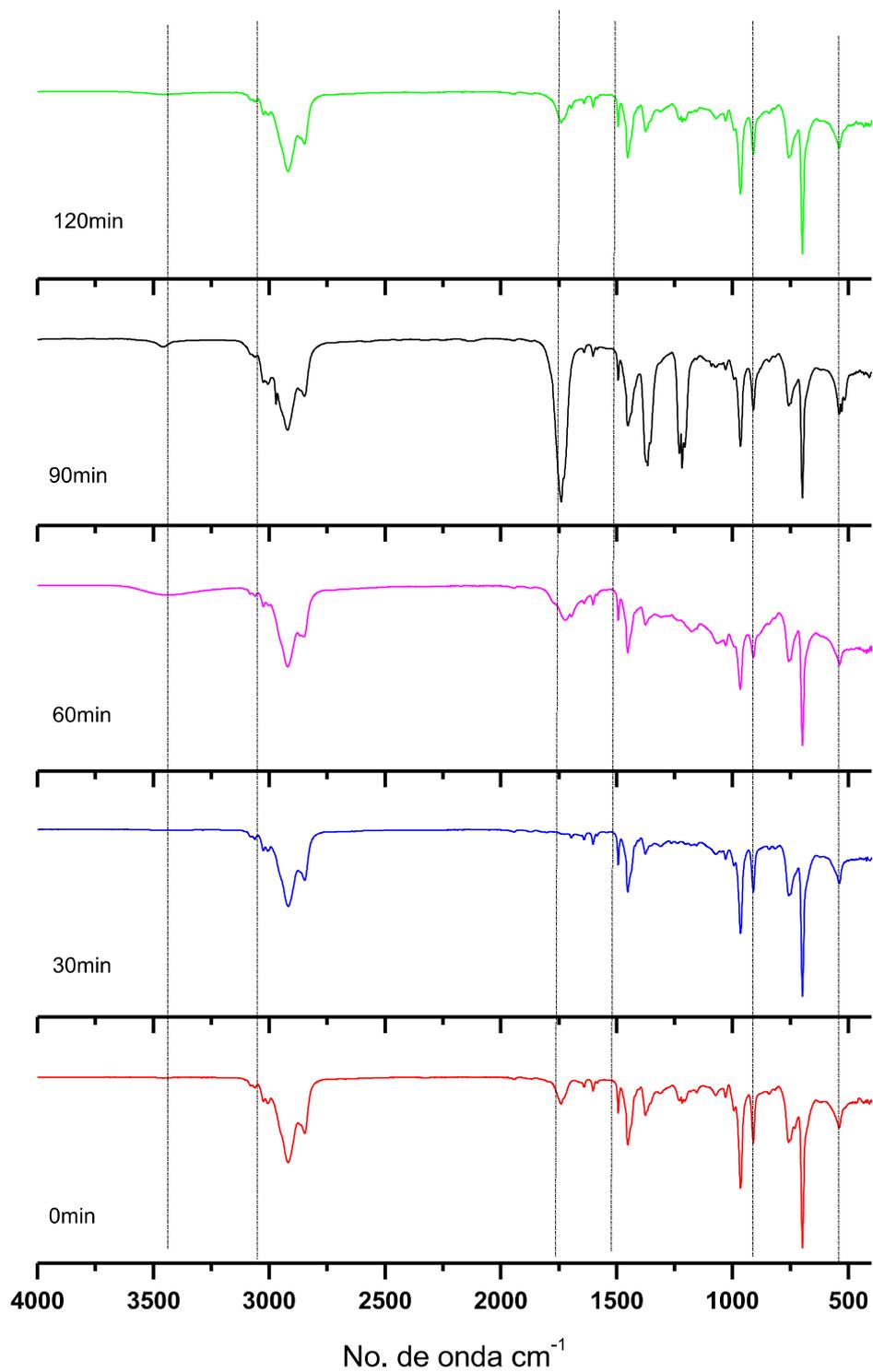


Figura 12. Espectro IR de la mezcla (P0-1/PiccolyteHM106/0.81pch PDC) evaluada a 180°C.

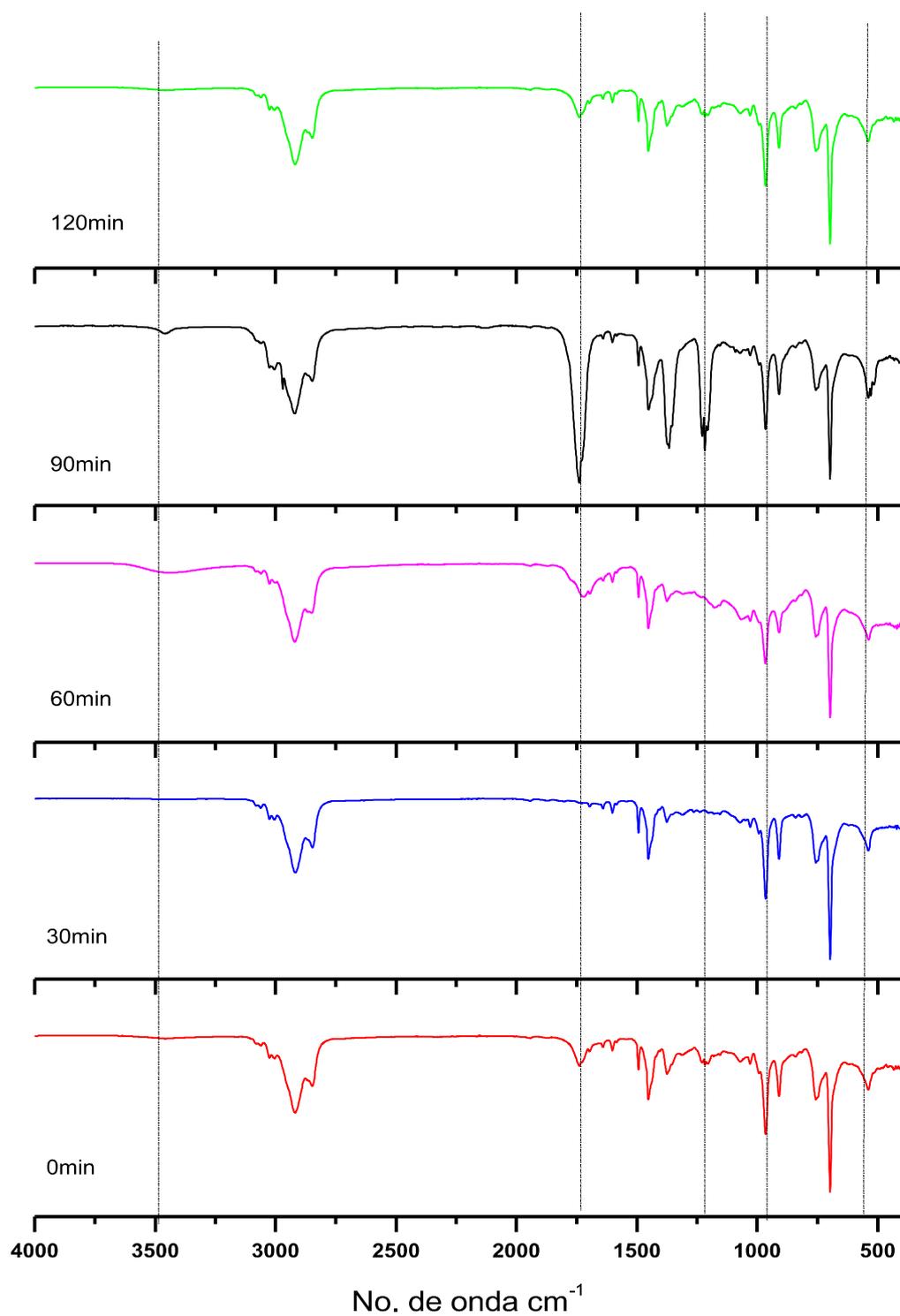


Figura 12. Espectro IR de la mezcla (P0-1/PiccolyteHM106/3.6pch PDC) evaluada a 180°C.

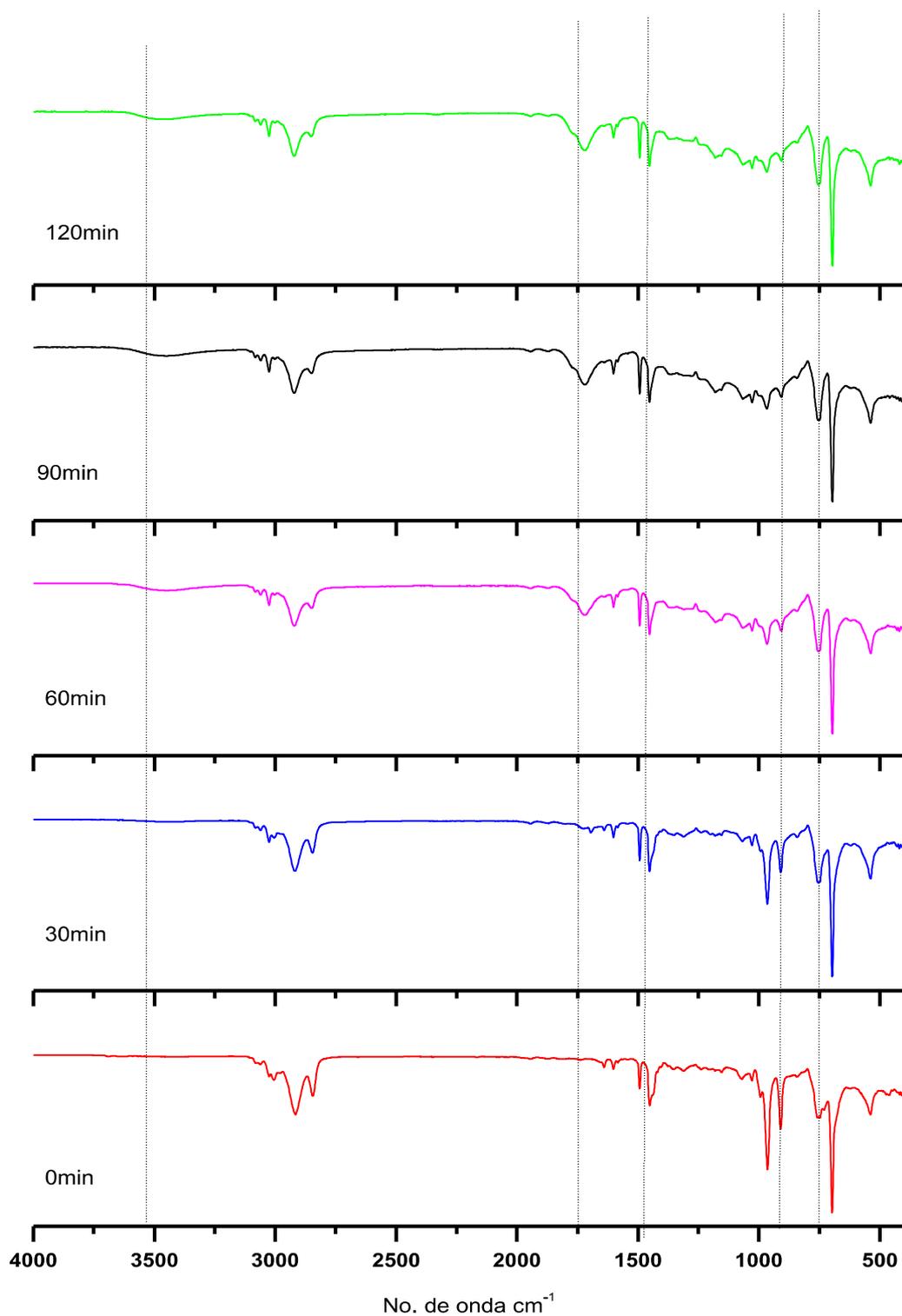


Figura 12. Espectro IR de la mezcla (P0-1/ 0.81pch PDC/s\_resina) evaluada a 180°C.

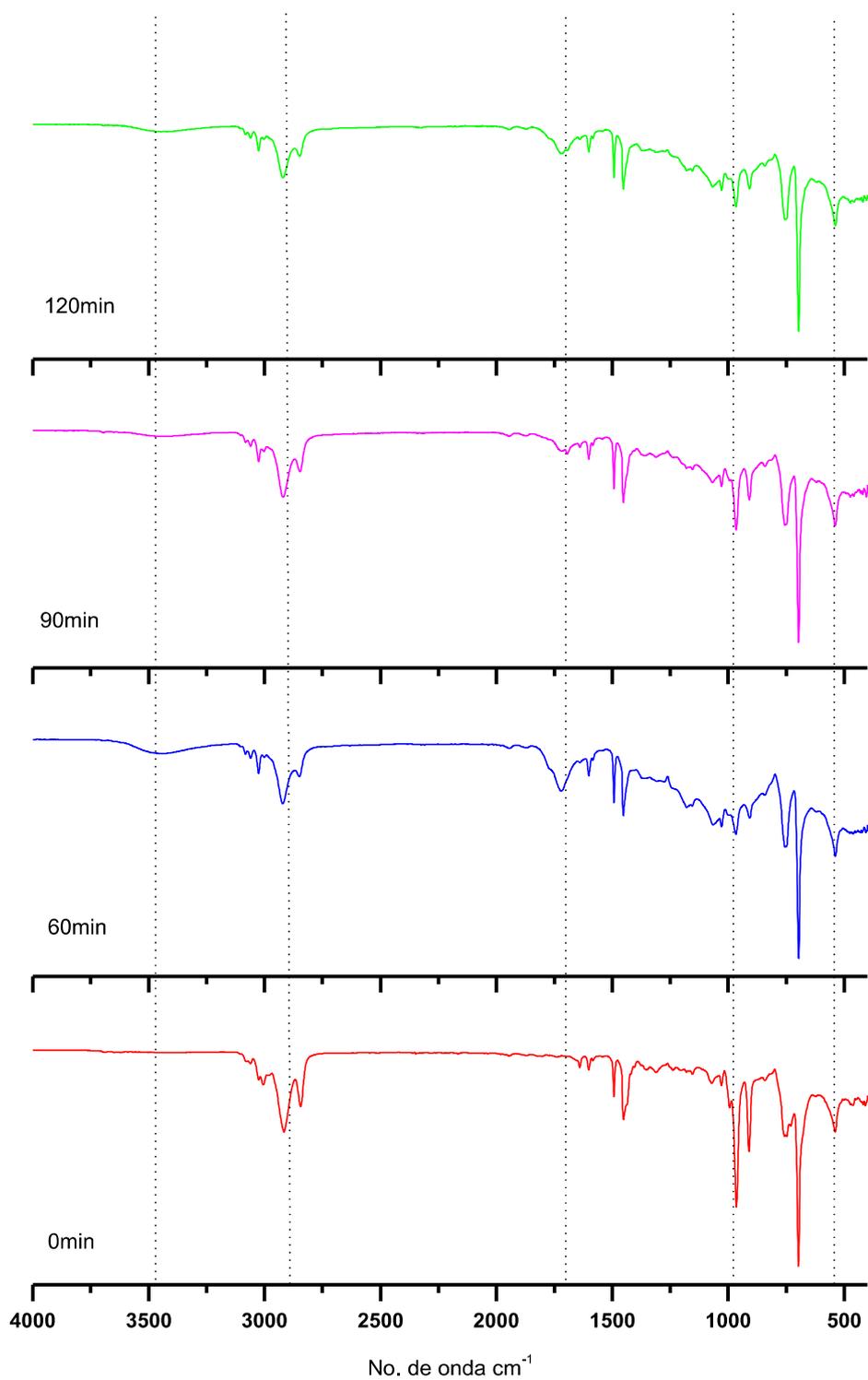


Figura 12. Espectro IR de la mezcla (P0-1/ 3.6pch PDC/s\_resina) evaluada a 180°C.

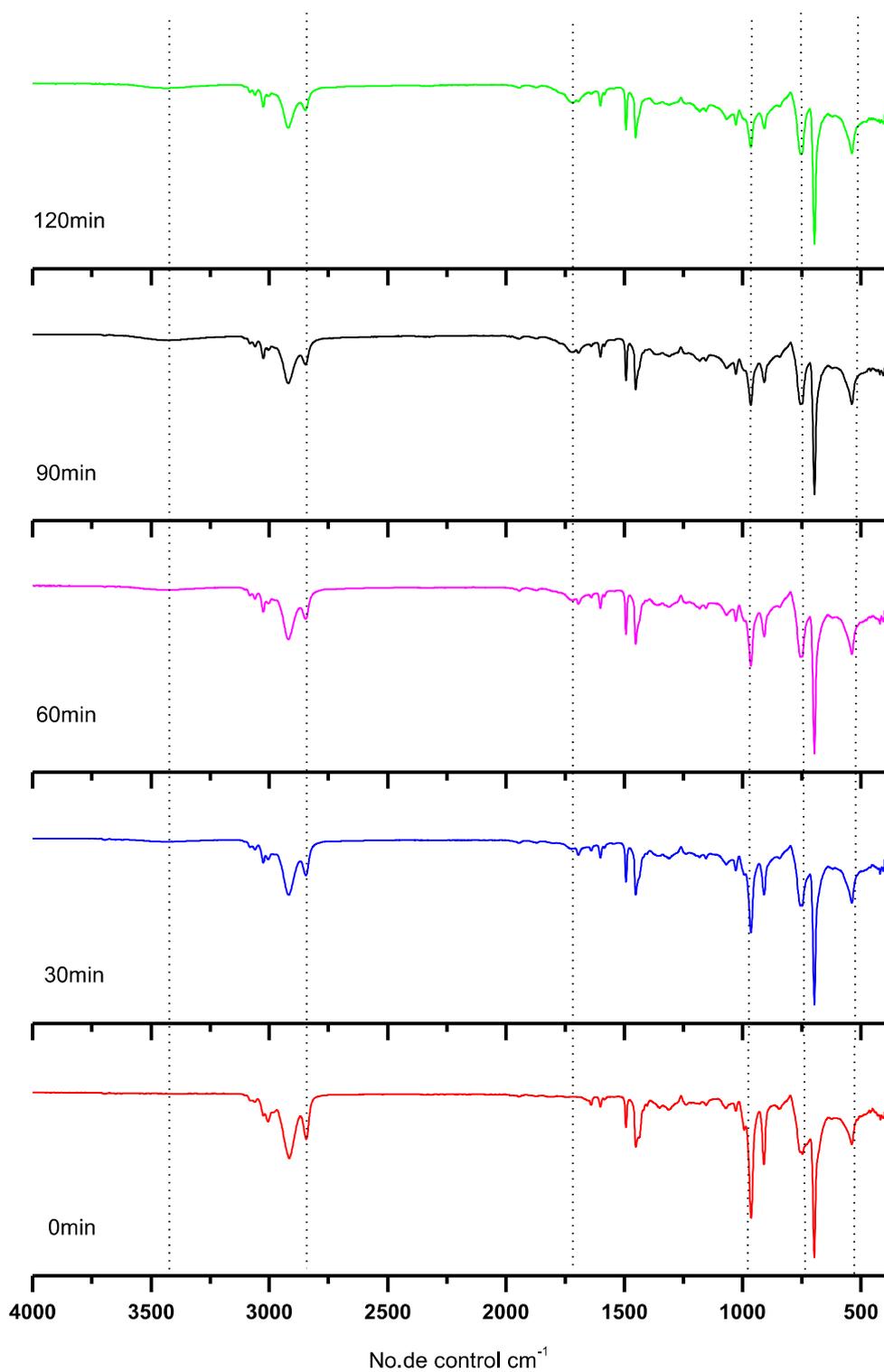


Figura 12. Espectro IR de la mezcla (P-02/ 0.81pch PDC/s\_resina) evaluada a 180°C.

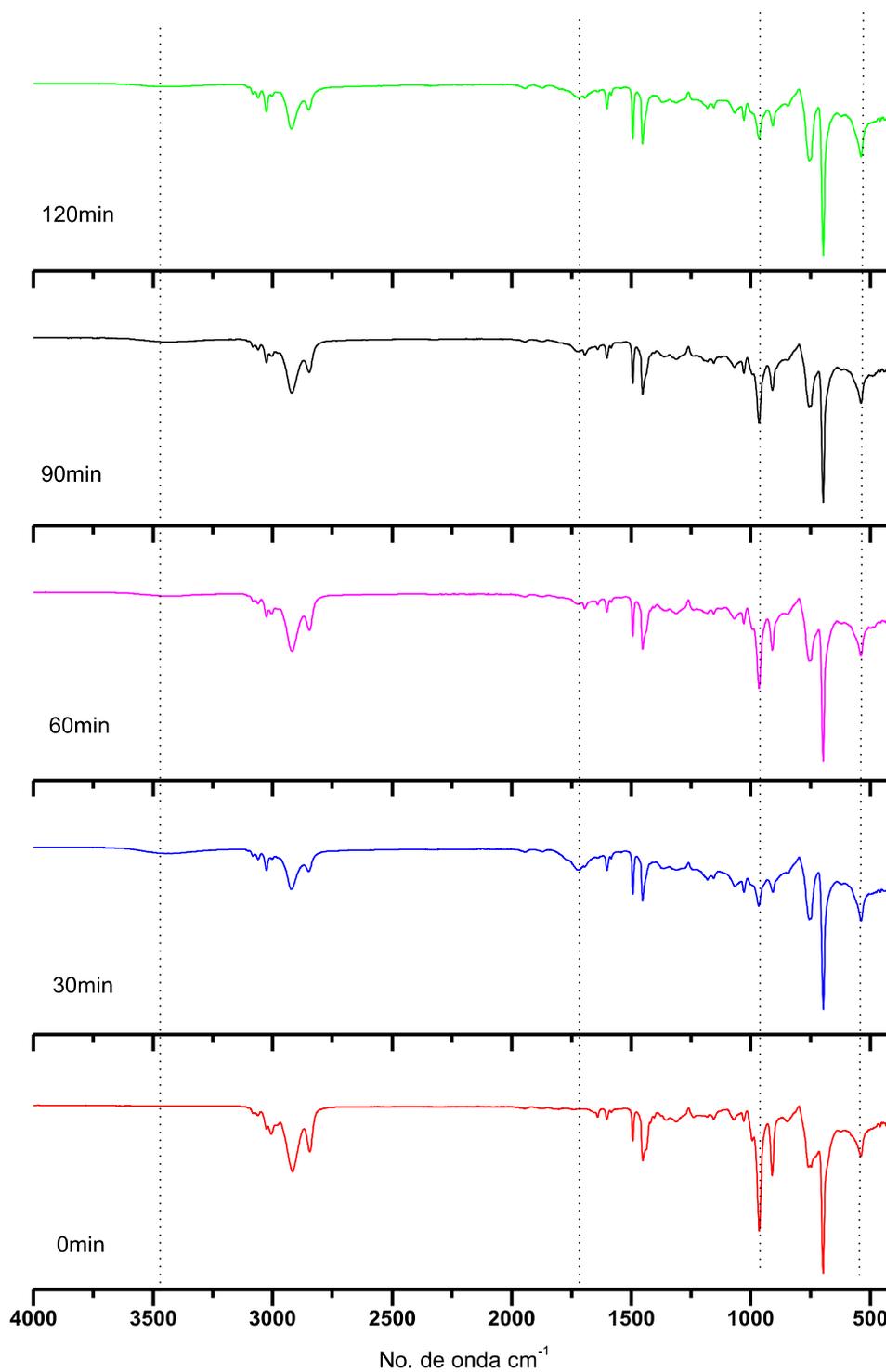


Figura 12. Espectro IR de la mezcla (P-02/3.6pch PDC/s\_resina) evaluada a 180°C.

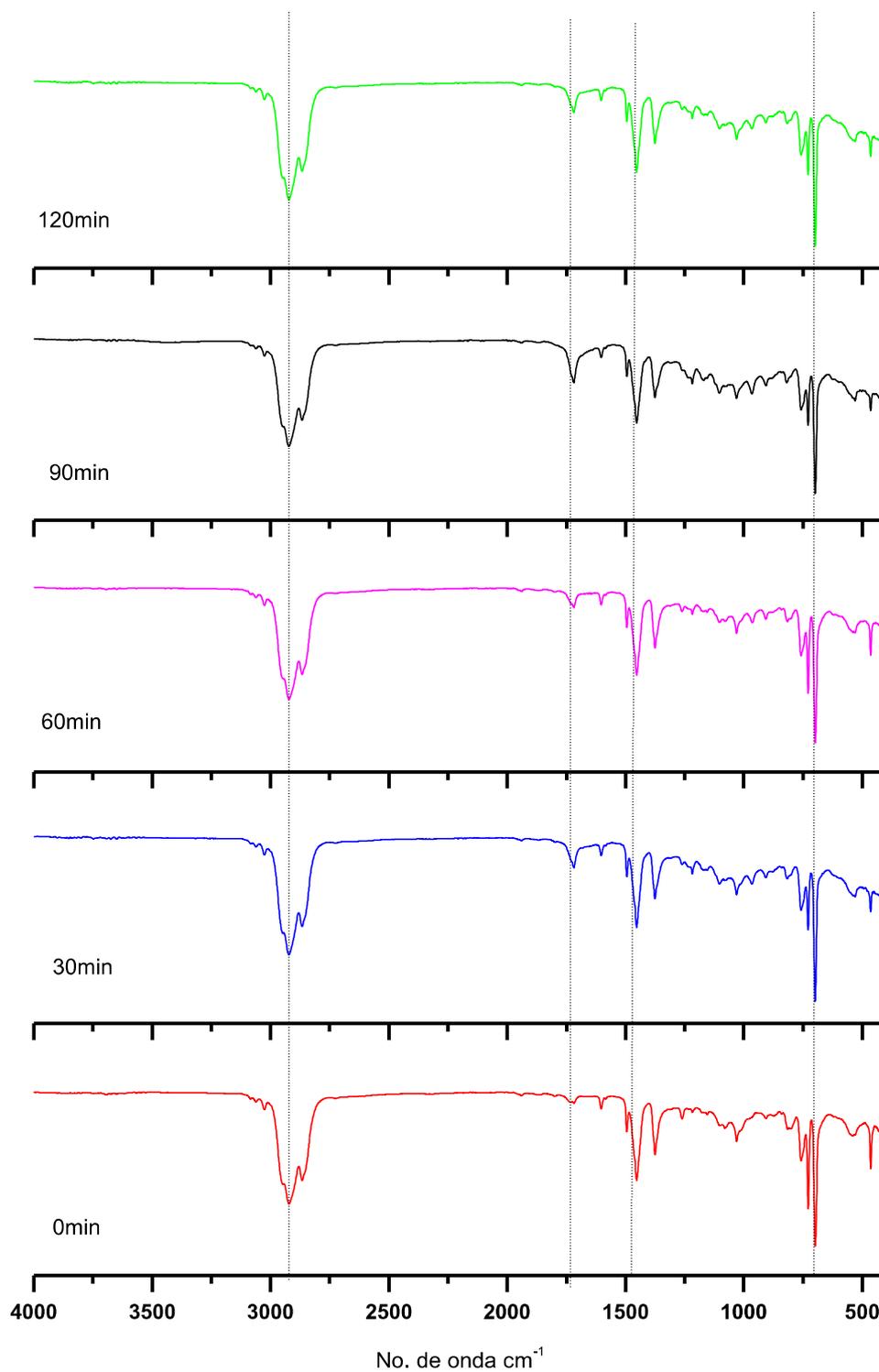


Figura 12. Espectro IR de la mezcla (P0-2/Sylvalite RE100L /0.81pch PDC) evaluada a 180°C

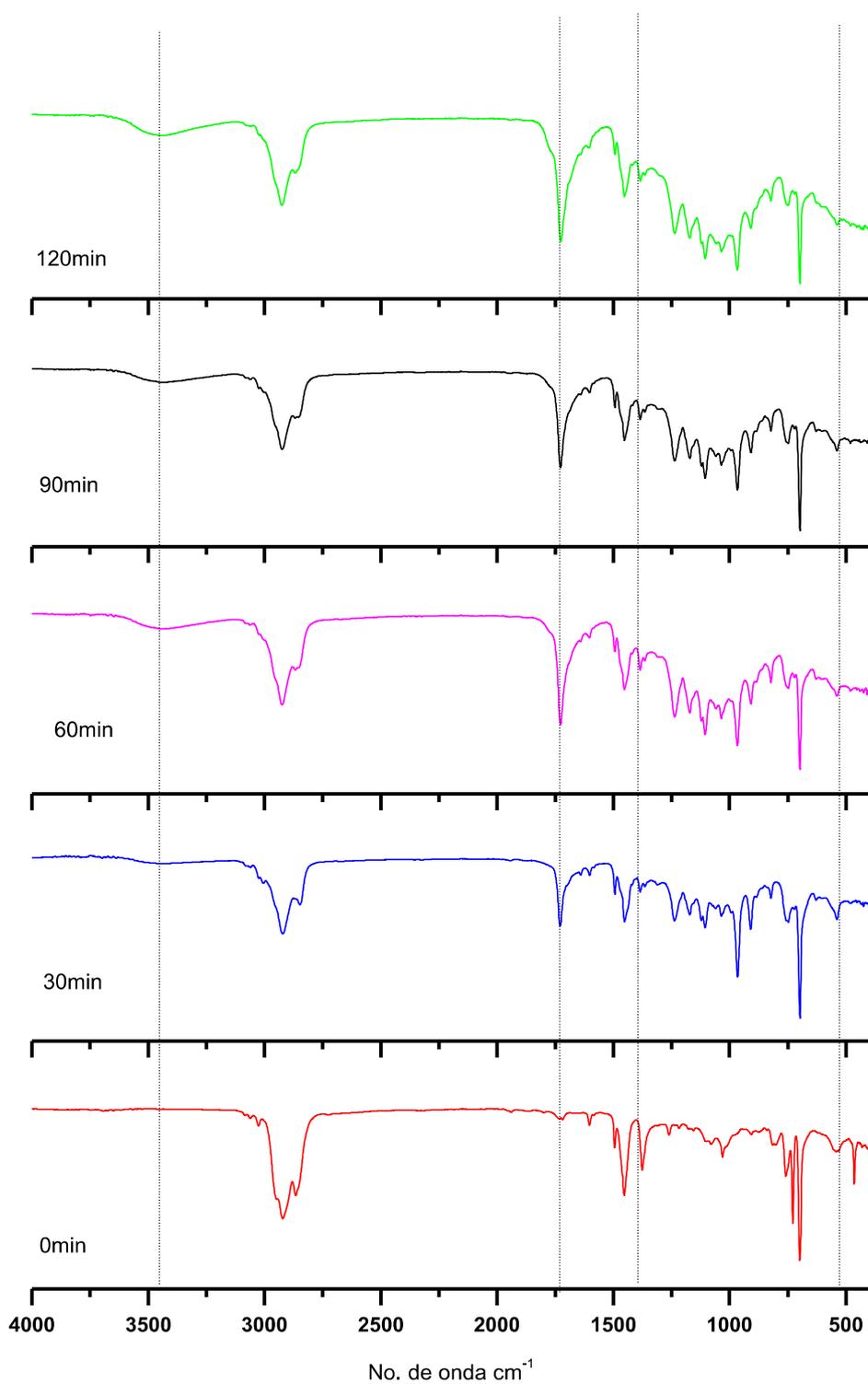


Figura 12. Espectro IR de la mezcla (P0-2/Sylvalite RE100L /3.6pch PDC) evaluada a 180°C

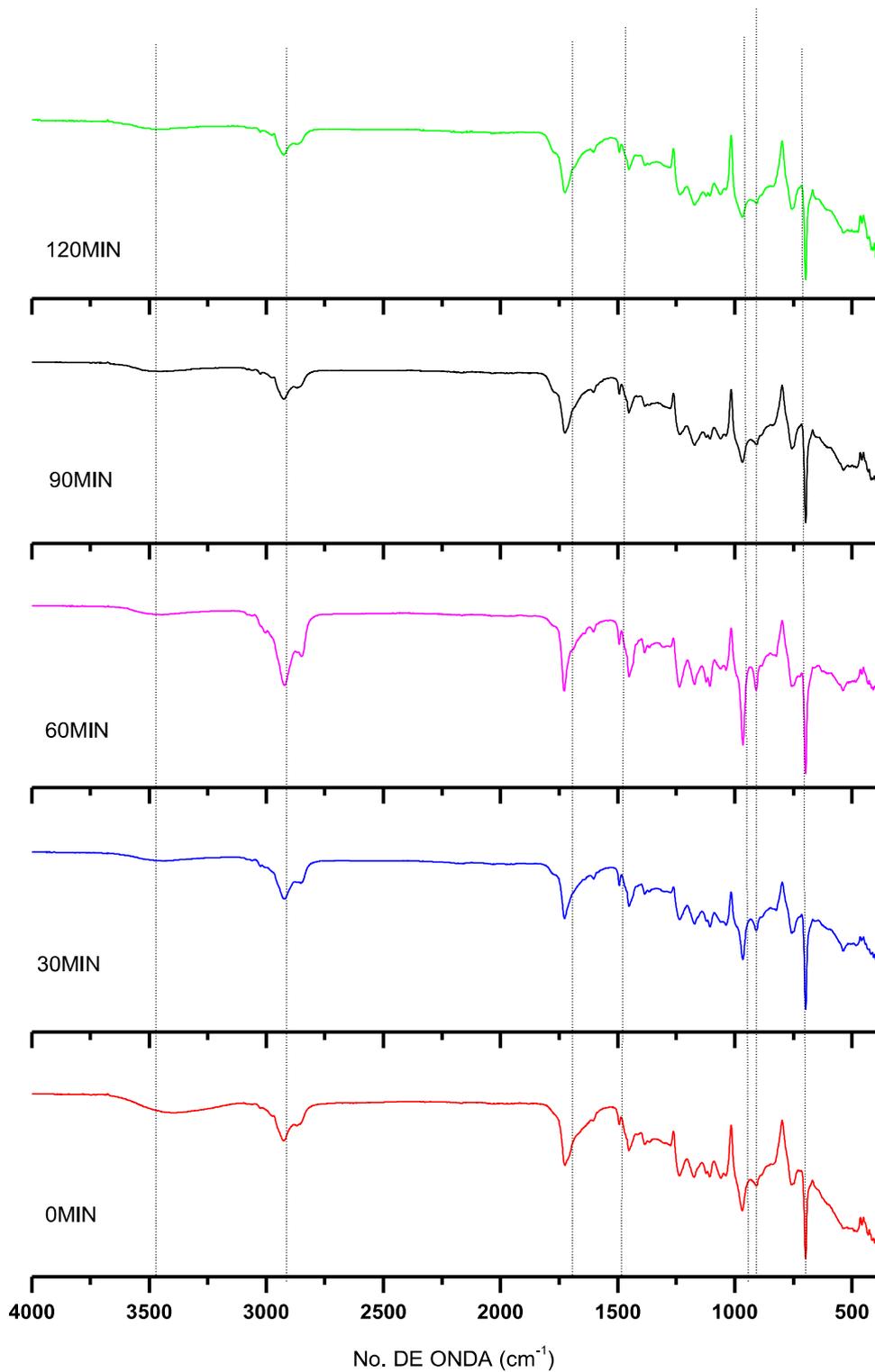


Figura 12. Efecto del tiempo para la mezcla adhesiva (P-05/1.2pdc/SylvaliteRE100L) evaluada a 180°C.

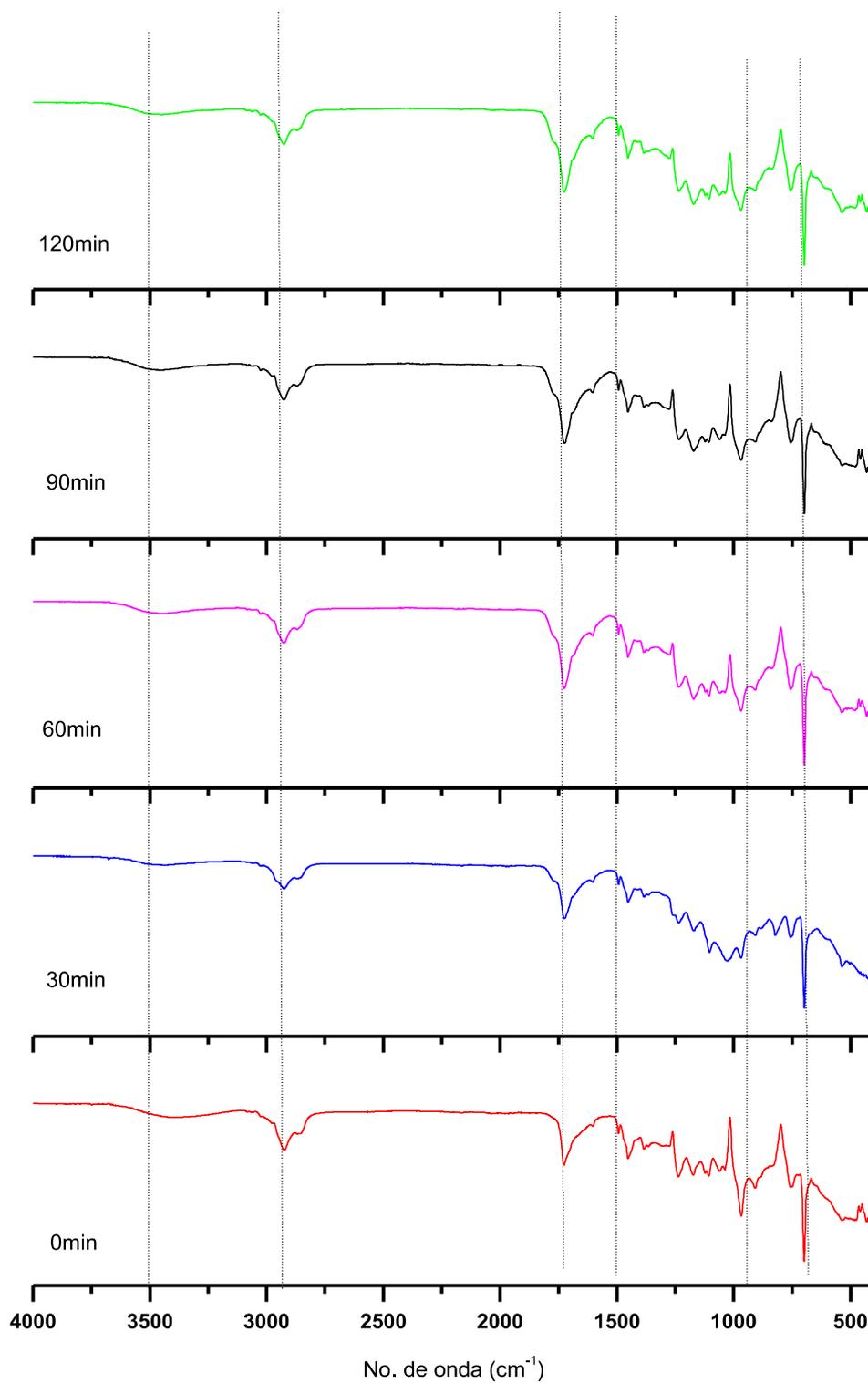


Figura 12. Efecto del tiempo para la mezcla adhesiva (P-05/0.27pdc/SylvaliteRE100L) evaluada a 180°C.

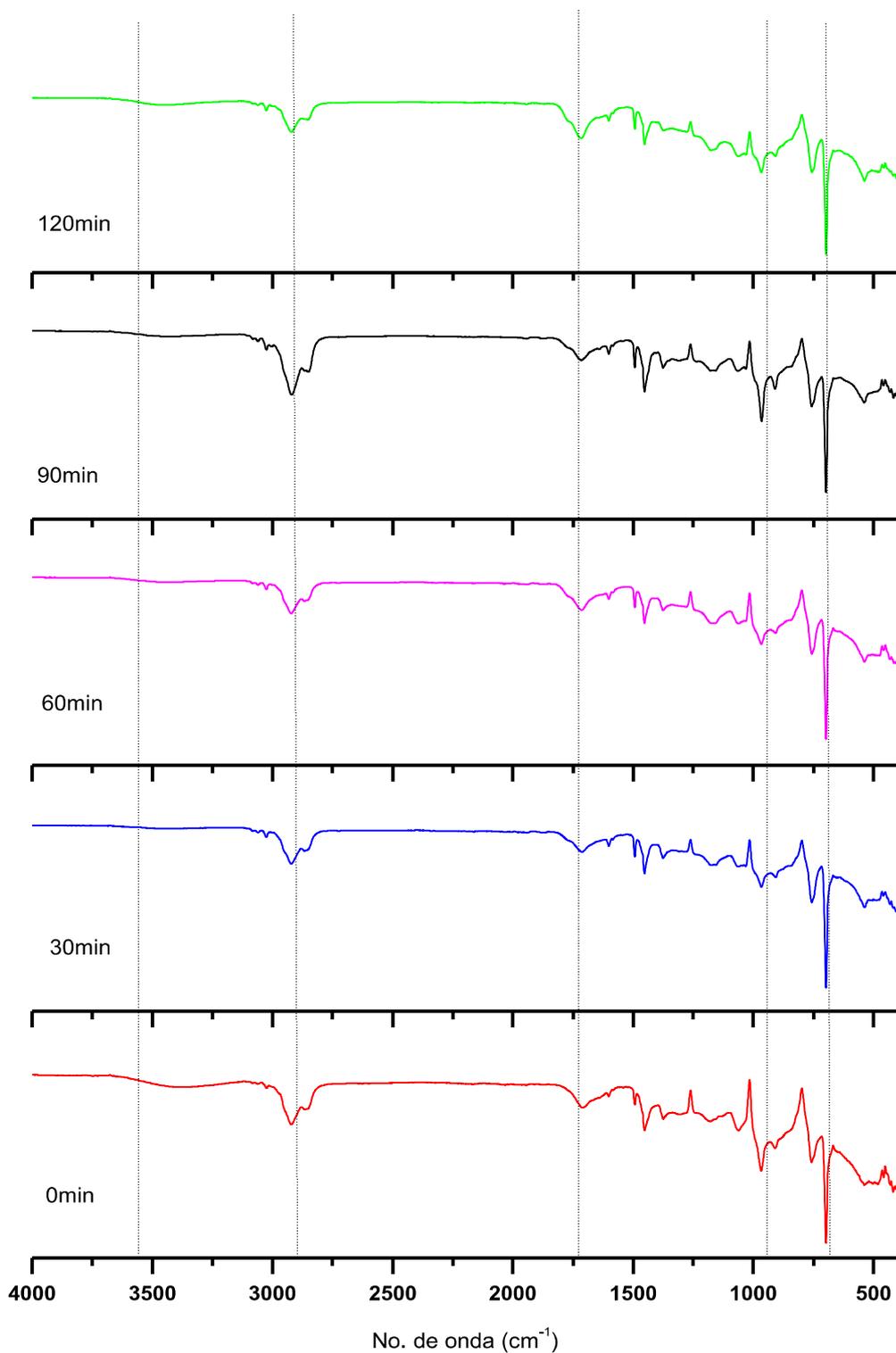


Figura 12. Efecto del tiempo para la mezcla adhesiva (P-05/1.2pdc/PiccolyteHM103) evaluada a 180°C.

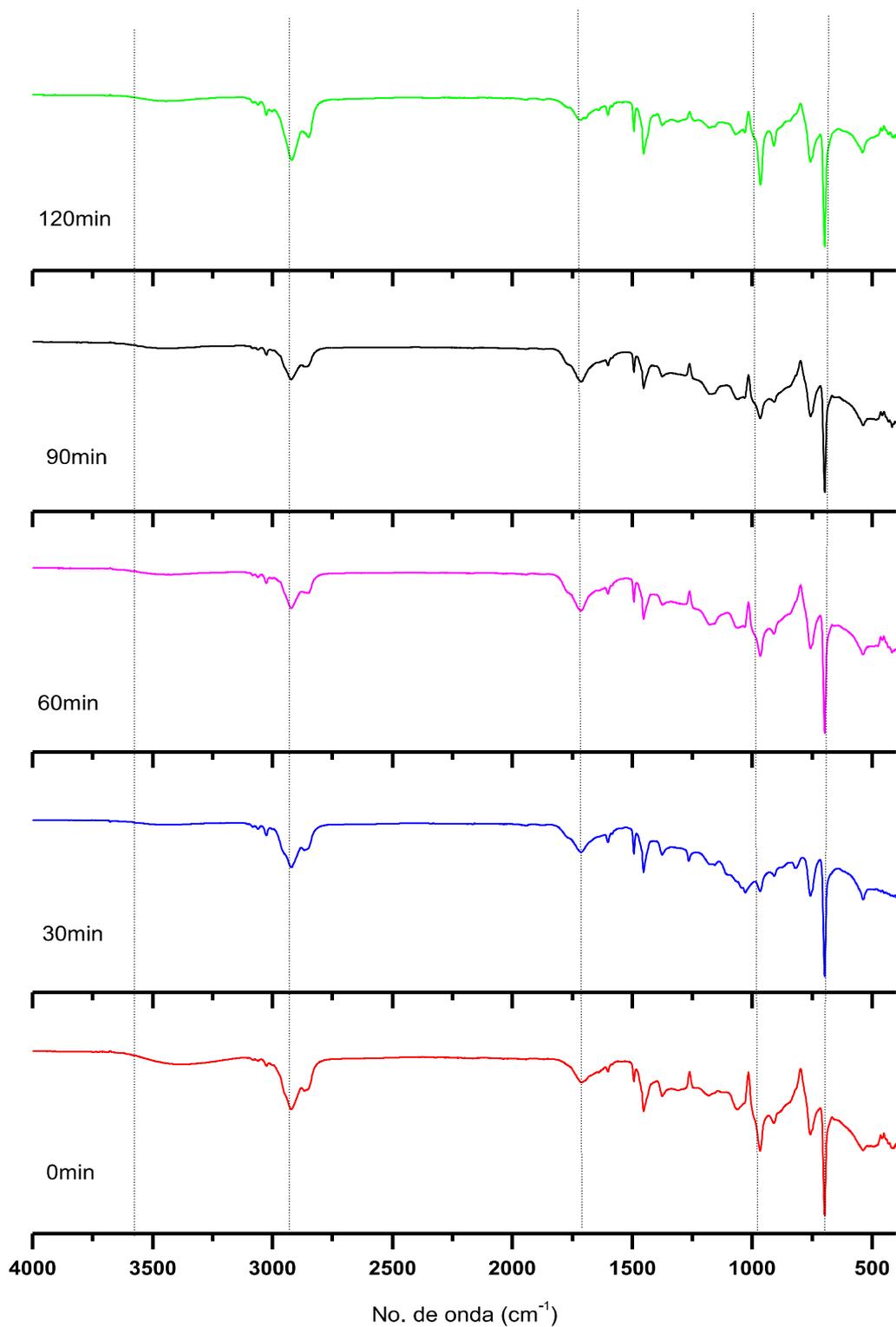


Figura 12. Efecto del tiempo para la mezcla adhesiva (P-05/0.27pd/PiccolyteHM103) evaluada a 180°C.

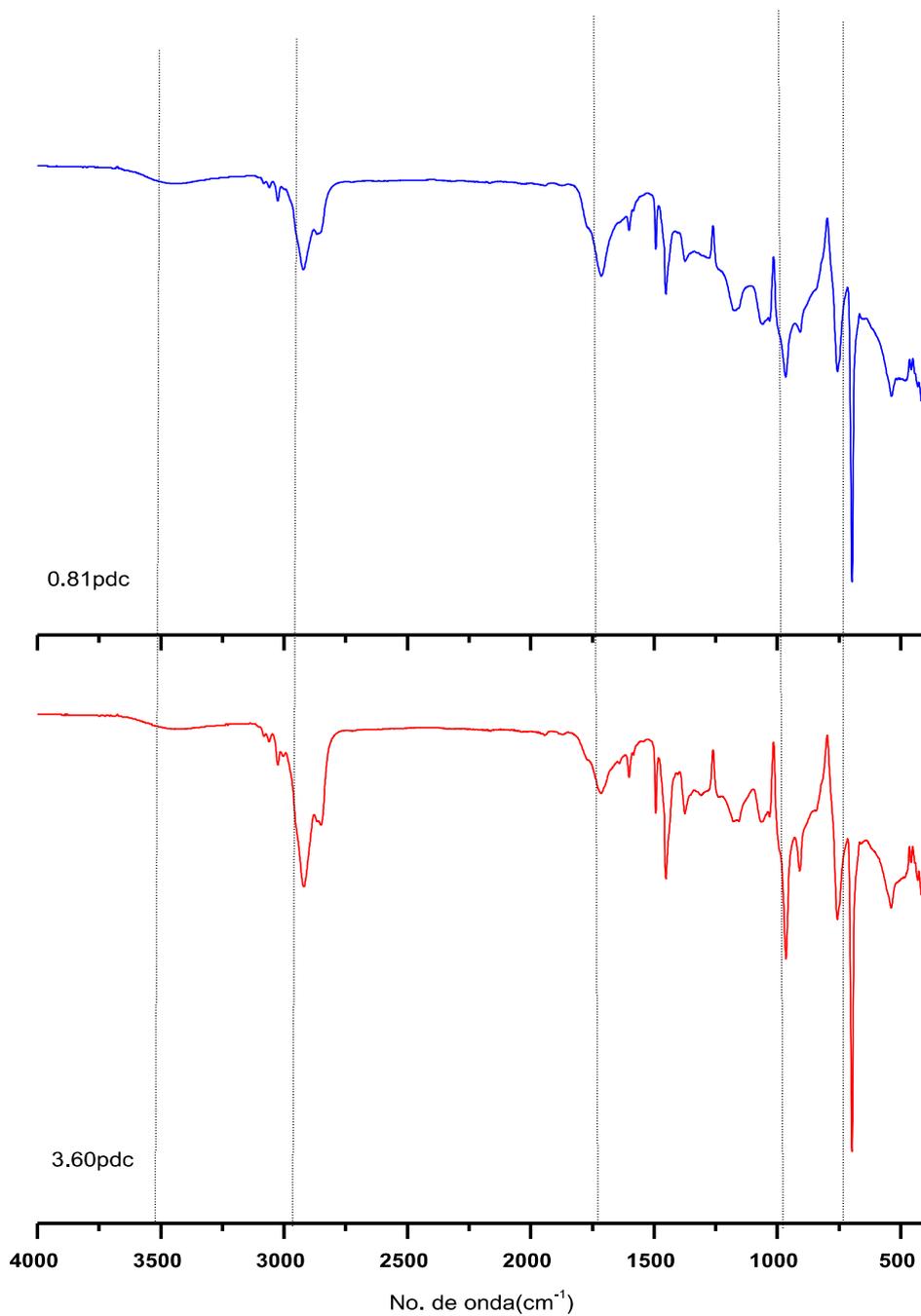
**3.3 EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL PDC EN LA RETICULACION DE ADHESIVOS.**

Figura 12. Efecto de la concentración de PDC en la mezcla adhesiva (P-05/PiccolyteHM103) evaluada a 90min y 180°C.

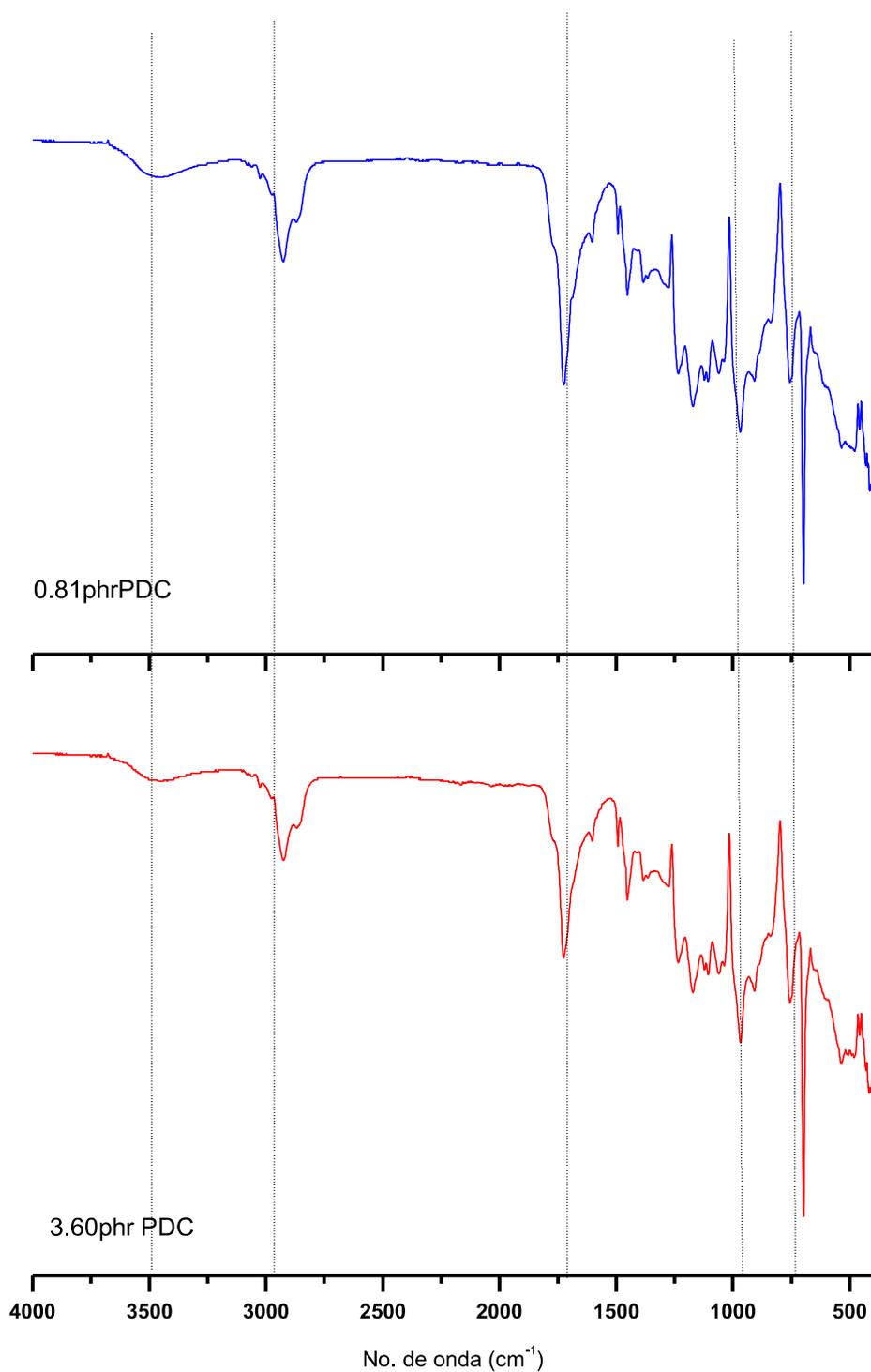
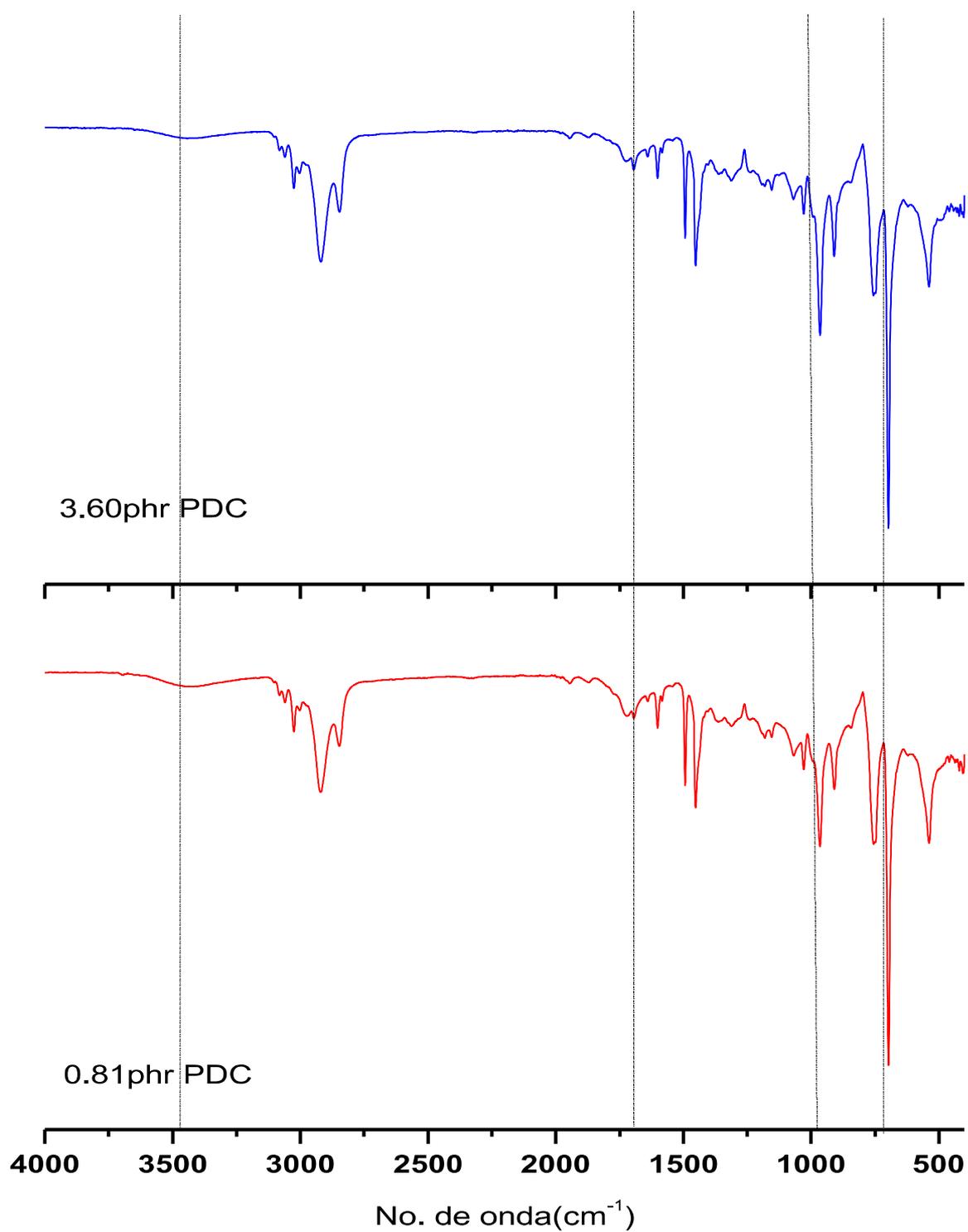
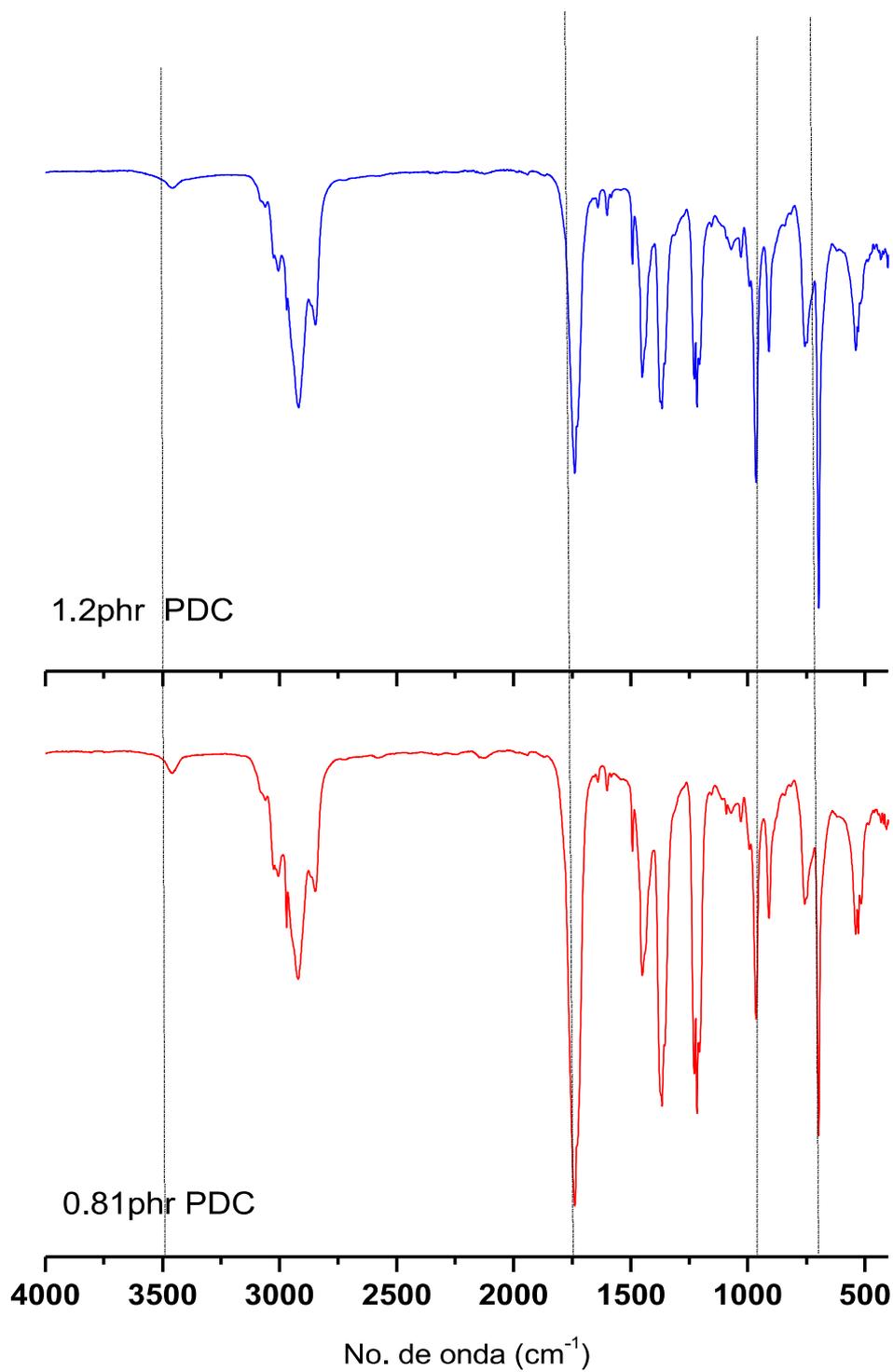


Figura 12. Efecto de la concentración de PDC en la mezcla adhesiva (P-05/SylvalyteRE100L) evaluada a 90min y 180°C.



12. Efecto de la concentración de PDC en la mezcla adhesiva (P-02-s\_resina) evaluada a 90min y 180°C.



12. Efecto de la concentración de PDC en la mezcla adhesiva (P-02/PICCOLYTE) evaluada a 90min y 180°C.

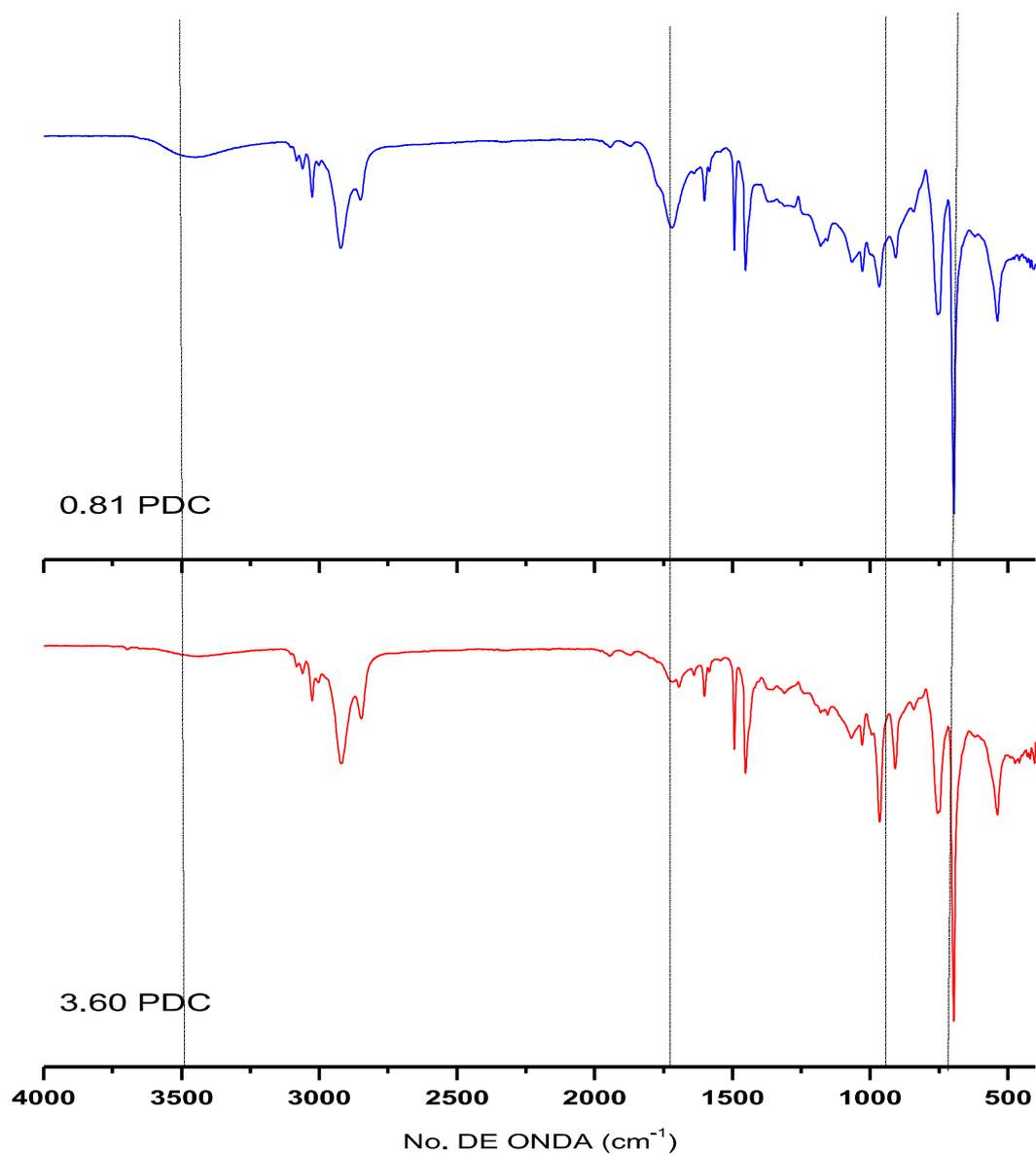


Figura 3.5. Efecto de la concentración de PDC en IR para la mezcla a 90min (P0-1/s\_resina) evaluada a 180°C.

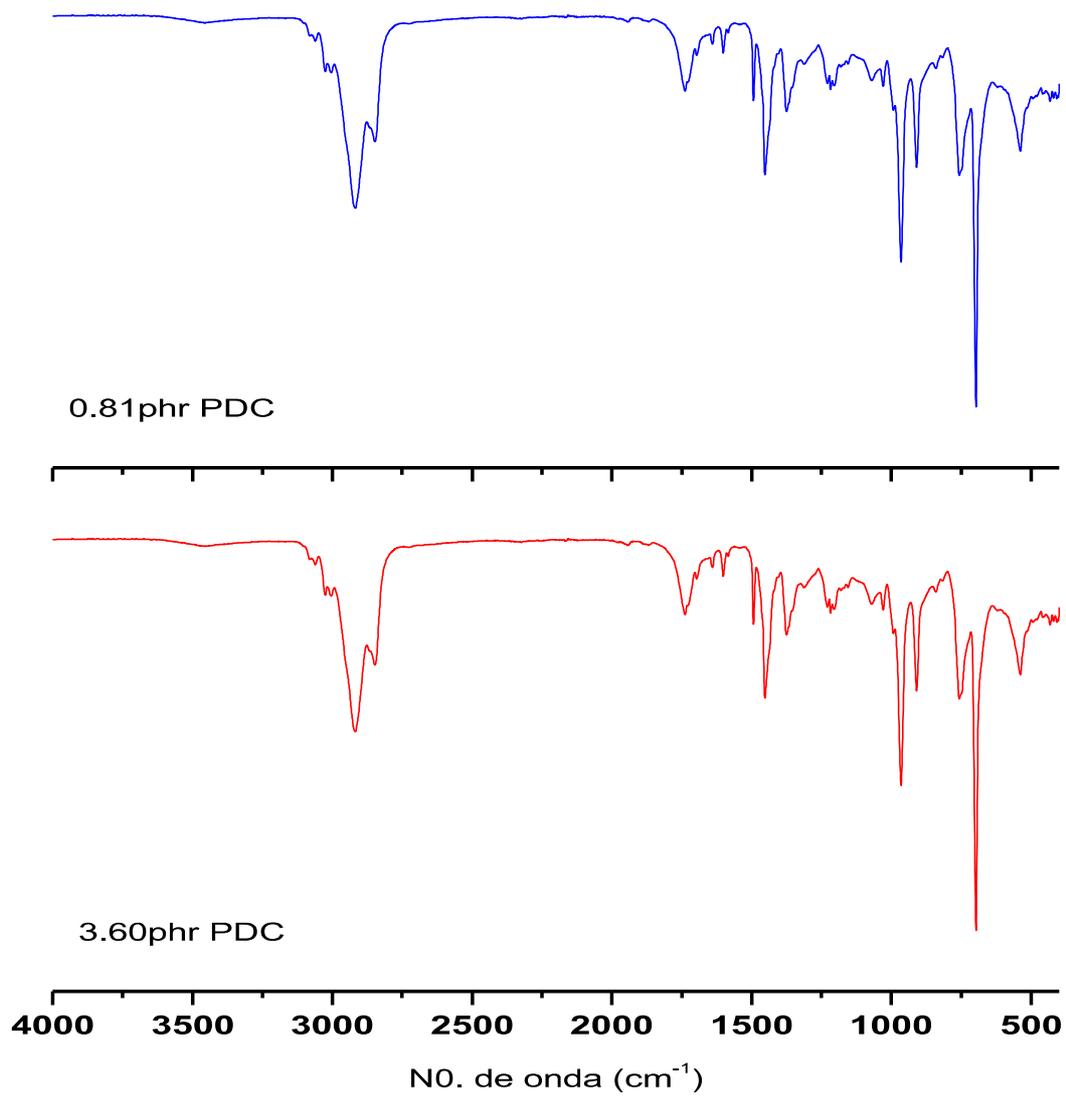


Figura 3.6 Efecto de la concentración de PDC en IR para la mezcla a 90min (P0-1/PiccolyteHM106) evaluada a 180°C.

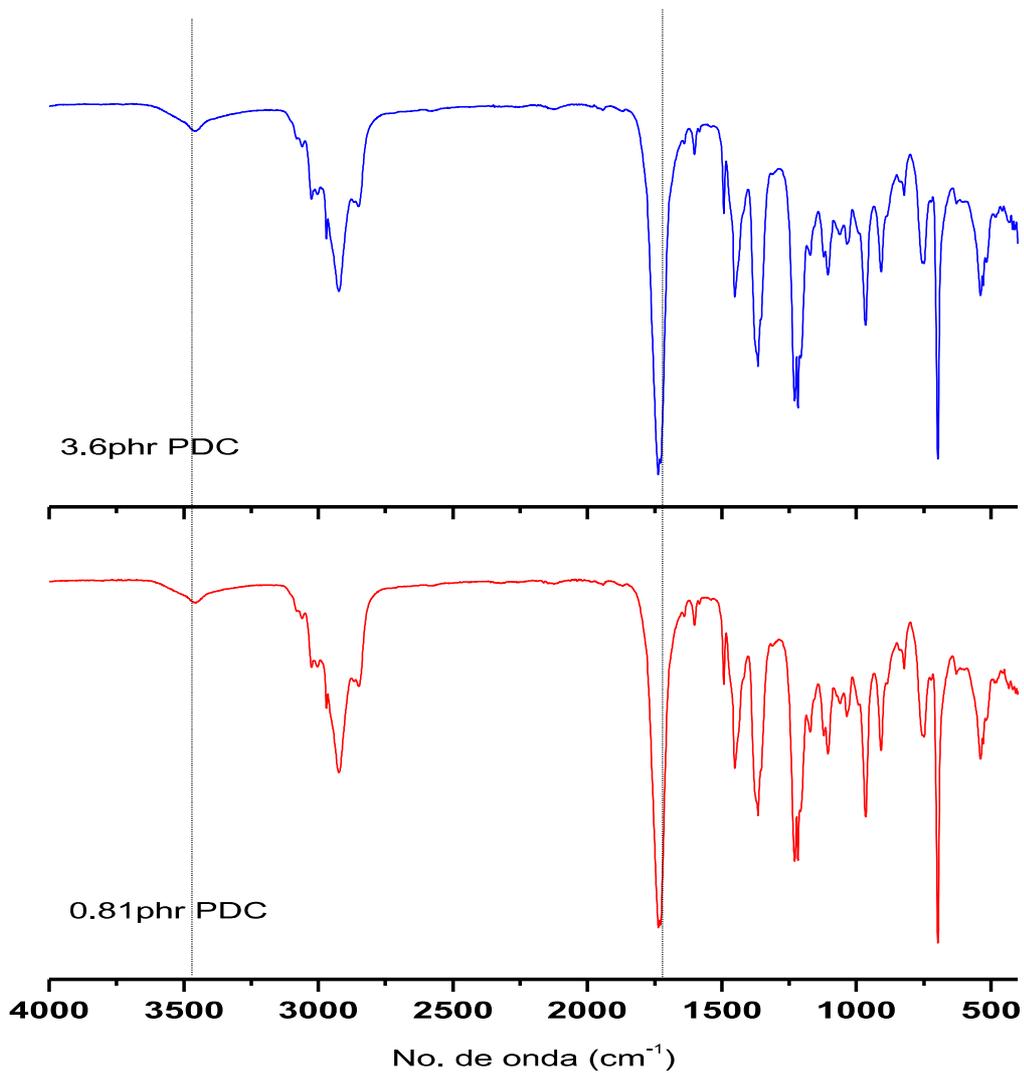


Figura 3.7 Efecto de la concentración de PDC en IR para la mezcla a 90min (P0-1/SylvaliteRE100L) evaluada a 180°C.

### 3.4 EFECTO DE LA RESINA EN EL PROCESO DE RETICULACION DE ADHESIVOS CON PDC.

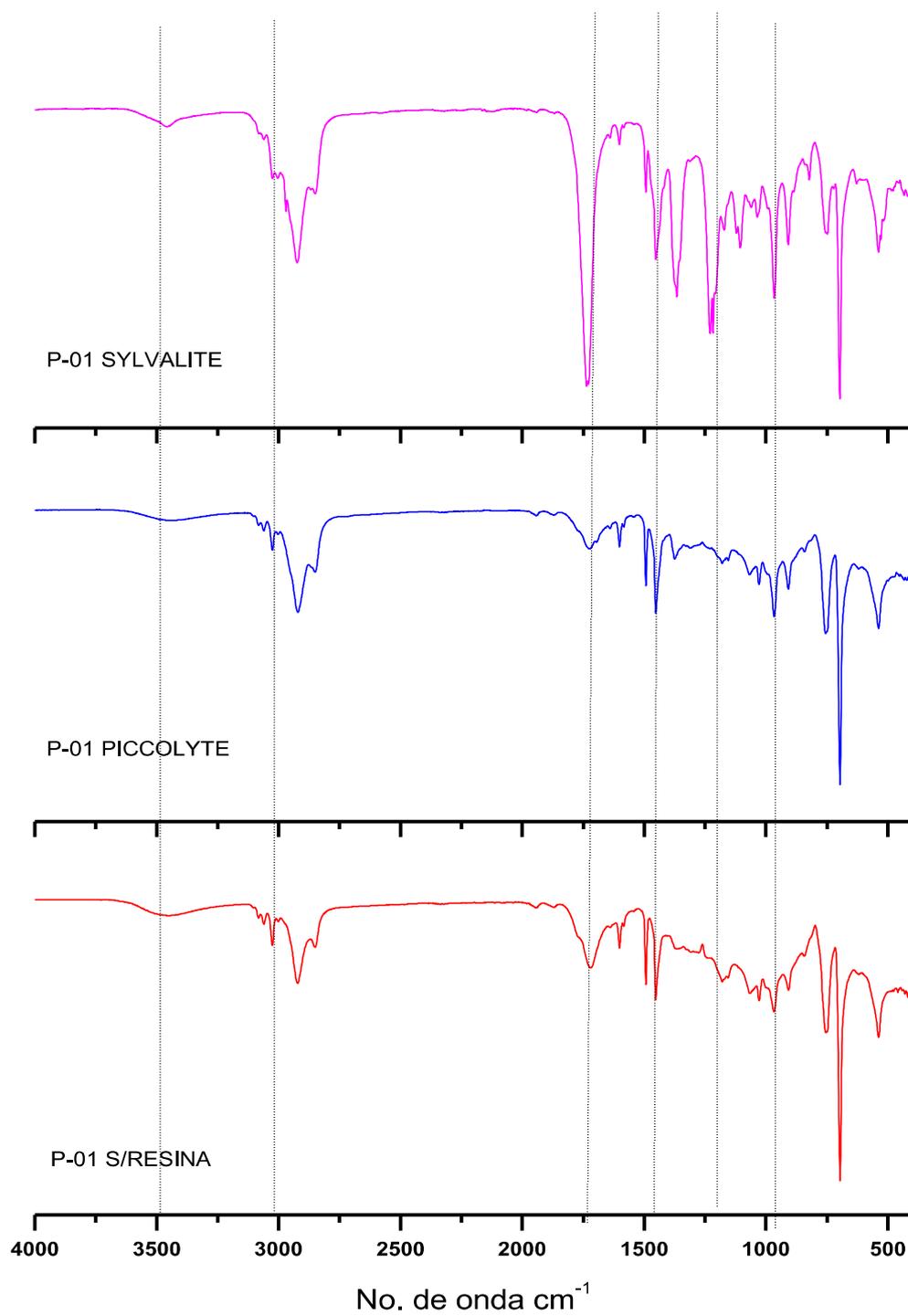


Figura 12. Efecto de la resina en IR para la mezcla (P01/0.27pch pdc) evaluada a 180°C

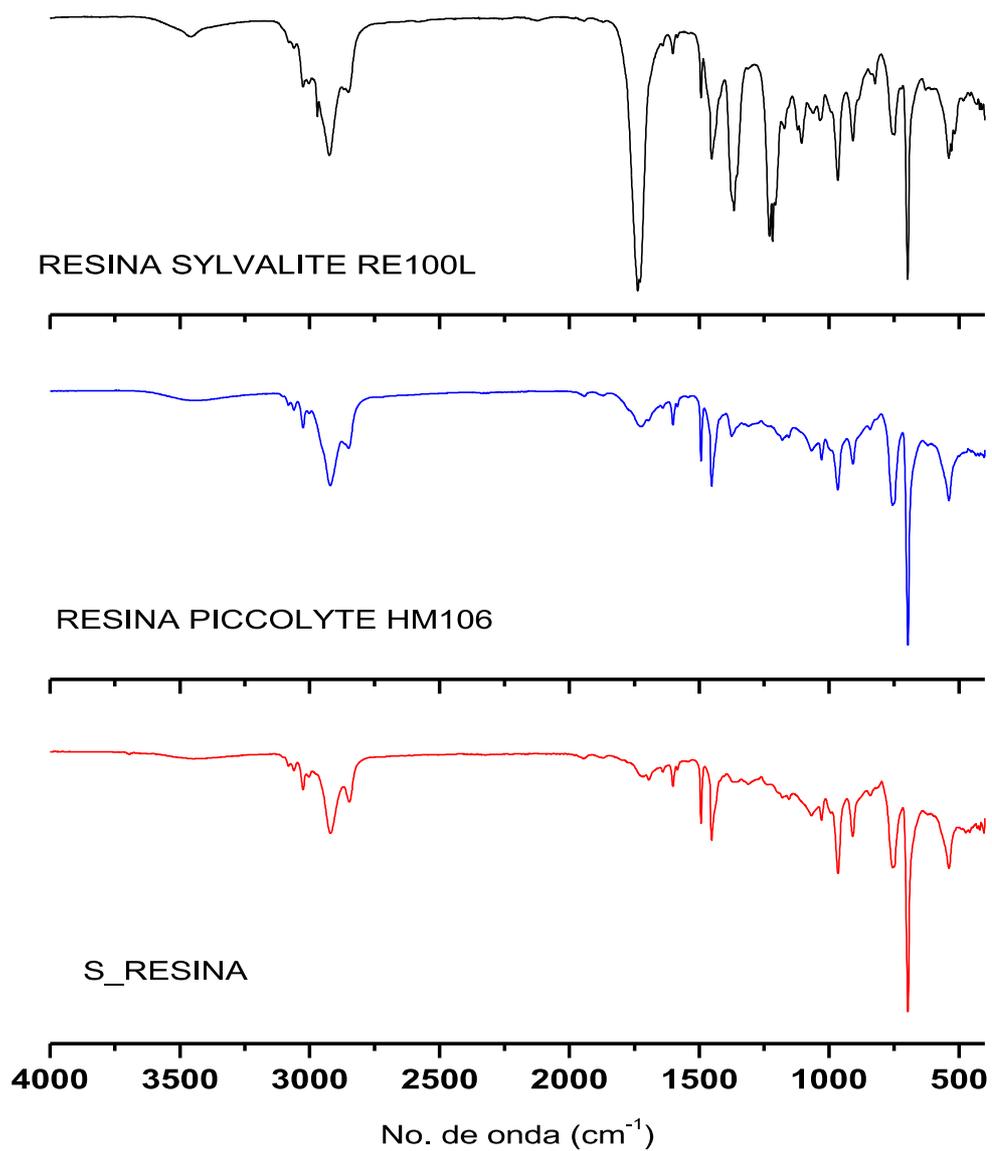


Figura 3.9. Efecto de la resina en IR para la mezcla (P01\_3.60pch pdc) evaluada a 180°C a 90 minutos de curado.

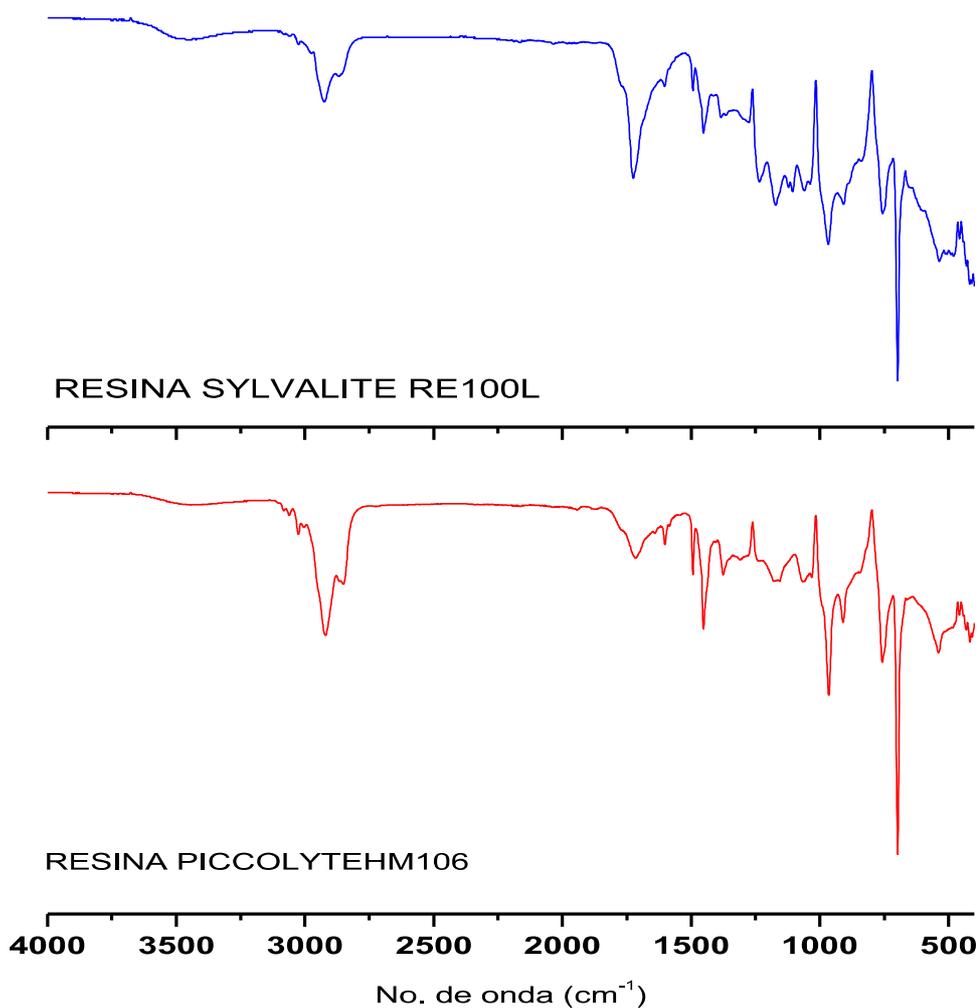
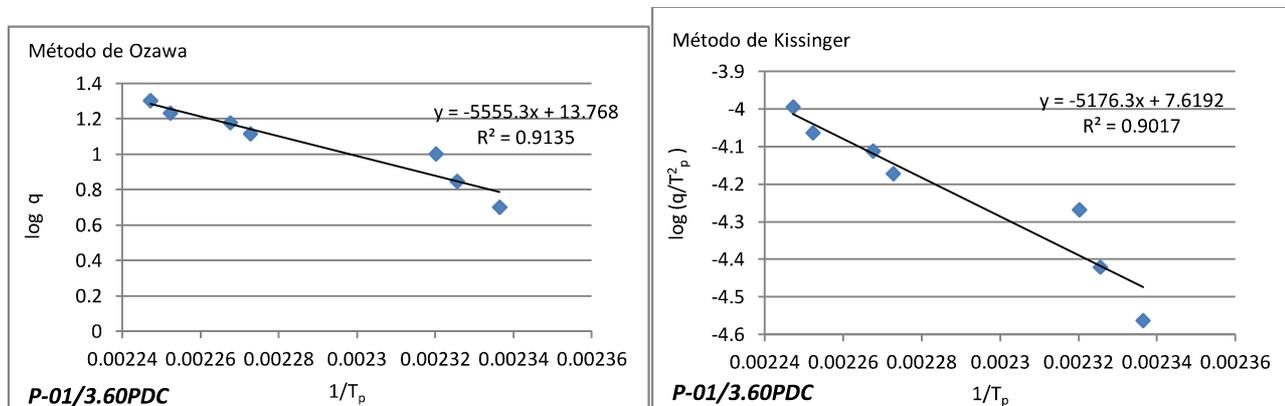


Figura 3.9 Efecto de la resina en la mezcla adhesiva (P-05\_3.6pdc) evaluada a 90min y 180°C.



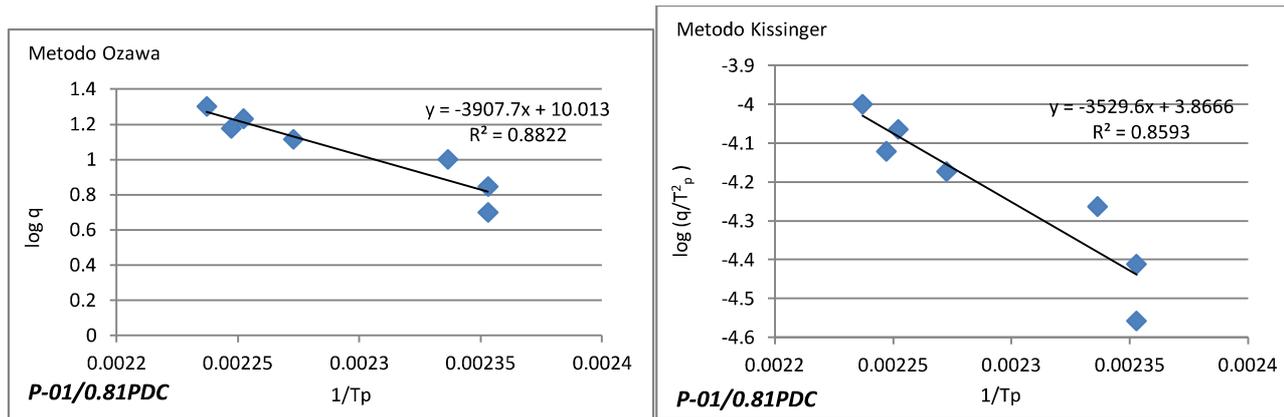


Figura 3. 1 Métodos Ozawa y Kissinger aplicando regresión lineal para la mezcla adhesiva P-01/3.60 y 0.81PDC/SylvaliteRE100L.

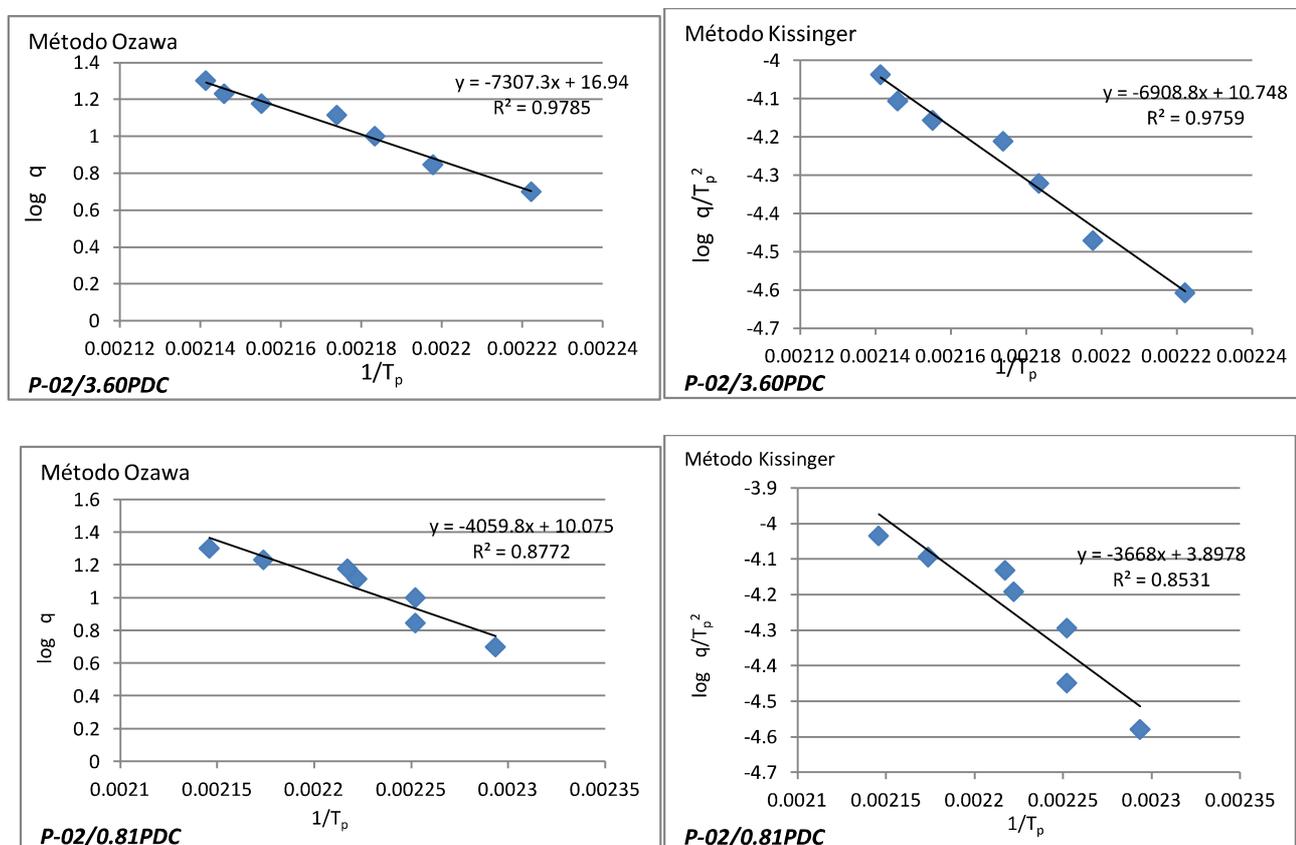


Figura 3. 2 Métodos Ozawa y Kissinger aplicando regresión lineal para la mezcla adhesiva P-02/3.60 y 0.81PDC/SylvaliteRE100L.

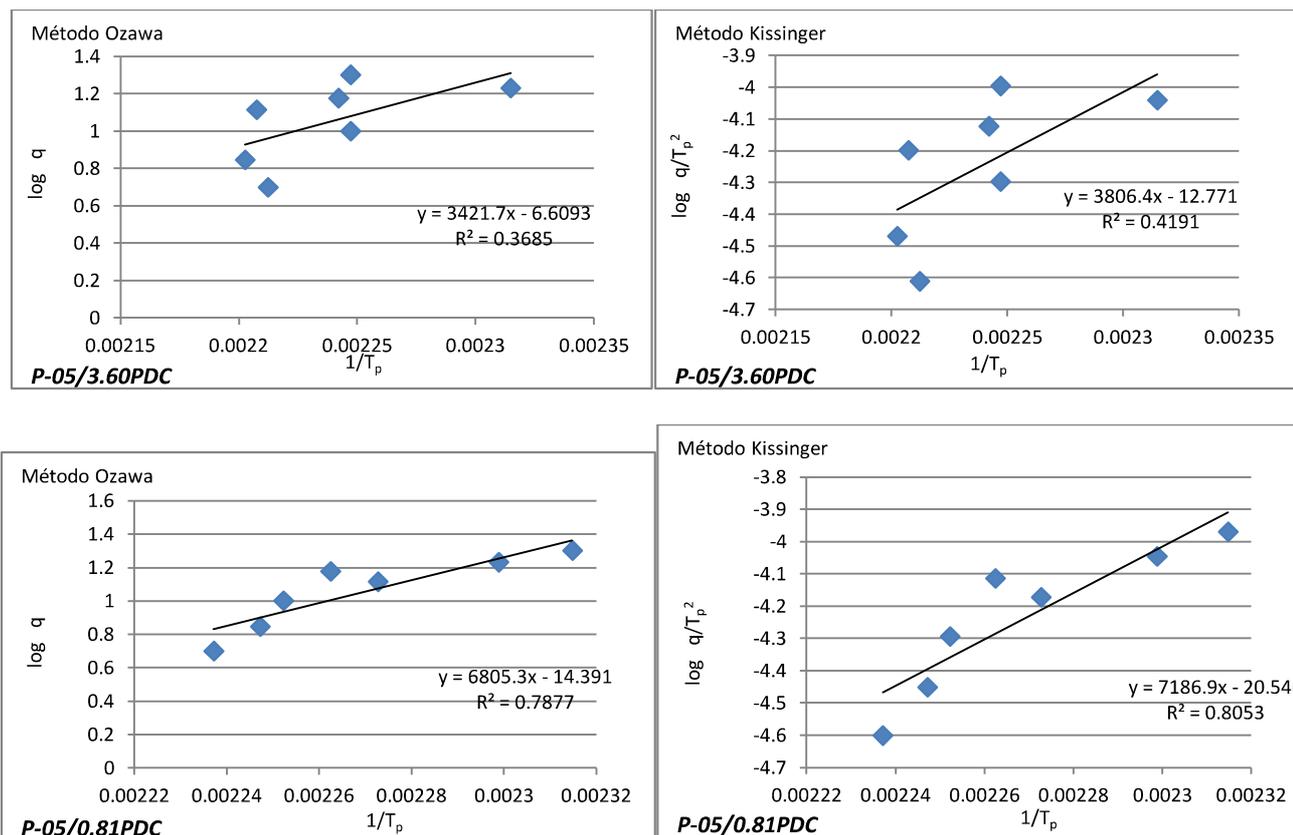


Figura 3. 3 Métodos Ozawa y Kissinger aplicando regresión lineal para la mezcla adhesiva P-05/3.60 y 0.81PDC/SylvaliteRE100L.

