



POLÍMEROS ADHESIVOS Y FORMACIÓN DE UNIONES A TRAVÉS DE REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN Y FUERZAS INTERMOLECULARES

Resumen

Los materiales adhesivos se encuentran presentes en muchos aspectos de nuestra vida cotidiana. Actualmente existe un mercado muy amplio de estos productos químicos que incluye una variedad de productos que difieren en su composición y utilidad, siendo la mayoría de ellos polímeros. Los mecanismos mediante los cuales ocurre el fenómeno de adhesión involucran fenómenos tribológicos, reológicos y químicos. Particularmente, los enlaces químicos ejercen un papel preponderante en el desempeño de estos materiales. En este manuscrito se pretende dar a conocer el aspecto químico de los materiales adhesivos mostrando diferentes ejemplos de materiales poliméricos empleados como adhesivos. Se analiza como la formación de enlaces covalentes en la reacción de polimerización y el establecimiento de fuerzas intermoleculares contribuyen a producir el fenómeno de adhesión.

Palabras clave: Polímeros; Relación estructura-propiedad; Enlace covalente; Fuerzas intermoleculares; Adhesión; Pegamentos; Resinas.

ADHESIVE POLYMERS AND THE FORMATION OF JOINTS THROUGH POLYMERIZATION REACTIONS AND INTERMOLECULAR FORCES

Abstract

Adhesive materials are present in many aspects of our daily life. Currently there is a very broad market for these chemicals that includes a wide range of products that differ in their composition and usefulness, the most of them are polymers. The mechanisms through which the phenomenon of adhesion occurs involve tribological, rheological and chemical phenomena. Particularly, chemical bonds exert a preponderant role in the performance of these materials. In this work, we show different examples of polymeric materials employed as adhesives, analyzing how the formation of covalent bonds and establishment of intermolecular forces contribute to the adhesion phenomena. In this work the effect of the primary and secondary chemical bonds in different adhesives is summarized and analyzed in order to explain the mechanism that produces adhesion.

Keywords: Polymers, Structure-property relationship; Covalent Bond; Intermolecular forces; Adhesion; Glues; Resins

Autores: Martín Caldera Villalobos^{a*} y Ana María Herrera González^a

^a Laboratorio de Polímeros, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México. *Autor para correspondencia: caldera_martin@hotmail.com



POLÍMEROS ADHESIVOS Y FORMACIÓN DE UNIONES A TRAVÉS DE REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN Y FUERZAS INTERMOLECULARES

Introducción

Los adhesivos son materiales constituidos por macromoléculas ampliamente usados en la vida cotidiana. Estos se colocan entre dos superficies para mantenerlas unidas de manera permanente. En la actualidad, los adhesivos son indispensables para la manufactura de una gran variedad de productos, como el aglomerado de madera, libros, juguetes, calzado, electrodomésticos e incluso maquinaria. También los adhesivos son ampliamente usados en el ámbito doméstico en tareas como la reparación de objetos rotos y la unión de tuberías.

El manejo de los adhesivos suele ser tan simple que los usuarios pueden emplearlos sin tener conocimiento de su composición química ni del mecanismo por el cual se produce la unión. Sin embargo, existe la noción de que cada adhesivo es diferente, porque identificamos un adhesivo útil para cada tarea particular. Estas diferencias residen en la composición química del adhesivo, en el tipo de enlaces químicos formados entre las moléculas del adhesivo o las fuerzas intermoleculares establecidas. En este trabajo se busca dar conocer como la formación de enlaces covalentes y el establecimiento de fuerzas intermoleculares contribuye a la formación de uniones adhesivas.

De forma general, el fenómeno de adhesión consiste en un conjunto de fuerzas que mantienen unidas a dos superficies distintas durante la aplicación de una fuerza mecánica externa. De acuerdo con Gierenz y Karmann, la adhesión es el estado en que dos superficies se mantienen juntas a través de enlaces interfaciales (Gierenz & Karmann, 2001). De forma más específica, la adhesión entre dos superficies es el resultado del enclavamiento mecánico entre dos superficies con topografía irregular, de la atracción electrostática entre grupos polares presentes en la superficie y el adhesivo y de la formación de enlaces químicos a través de la interface superficie-adhesivo (Abbey & Zalucha, 2017).

Los adhesivos típicamente se componen de polímeros o macromoléculas, los cuales pueden aplicarse directamente sobre los materiales a unir (cuando están en estado líquido) o bien formarse *in situ* mediante la reacción de polimerización. Esto implica que algunos adhesivos reaccionan químicamente y, la unión formada es el resultado de la creación de nuevos enlaces. En contraparte, existen adhesivos que no reaccionan químicamente y, la unión es formada únicamente a través de fuerzas intermoleculares. El tipo de enlaces formados en el adhesivo ya sean primarios o secundarios, constituye un criterio de clasificación para estos materiales que será analizado a lo largo de este manuscrito. Por lo tanto, los adhesivos se pueden clasificar como adhesivos reactivos y adhesivos no reactivos.

Adhesivos reactivos

Los adhesivos reactivos se caracterizan por la formación de enlaces permanentes entre las superficies o sustratos que proveen resistencia al ataque químico, humedad y al calor (Prane, 1979).

La formación de enlaces covalentes es un fenómeno que se observa en especies capaces de reaccionar químicamente entre sí. En los adhesivos la formación de nuevos enlaces covalentes da como resultado la formación de macromoléculas que unen a dos superficies. Las macromoléculas son moléculas de peso molecular relativamente alto, cuya estructura está formada por la repetición de unidades constituidas por moléculas de bajo peso molecular. A estas macromoléculas también se les denomina polímeros. La reacción de polimerización es el proceso de convertir una mezcla de monómeros o moléculas de bajo peso molecular en un polímero. En los adhesivos es común observar un cambio de fase pasando del estado líquido al estado sólido una vez que ocurre la reacción de polimerización. Las reacciones de polimerización producidas en los adhesivos dan como resultado la formación de nuevos enlaces C-C, C-O, C-N y Si-O según la mezcla de monómeros contenida. Las reacciones de polimerización observadas en los adhesivos ocurren mediante los mecanismos típicos de polimerización en cadena y polimerización por pasos o etapas (Uribe Velasco, 2010). En la Figura 1 se muestran diferentes tipos de adhesivos clasificados de acuerdo al tipo de enlace covalente formado para producir la adhesión.

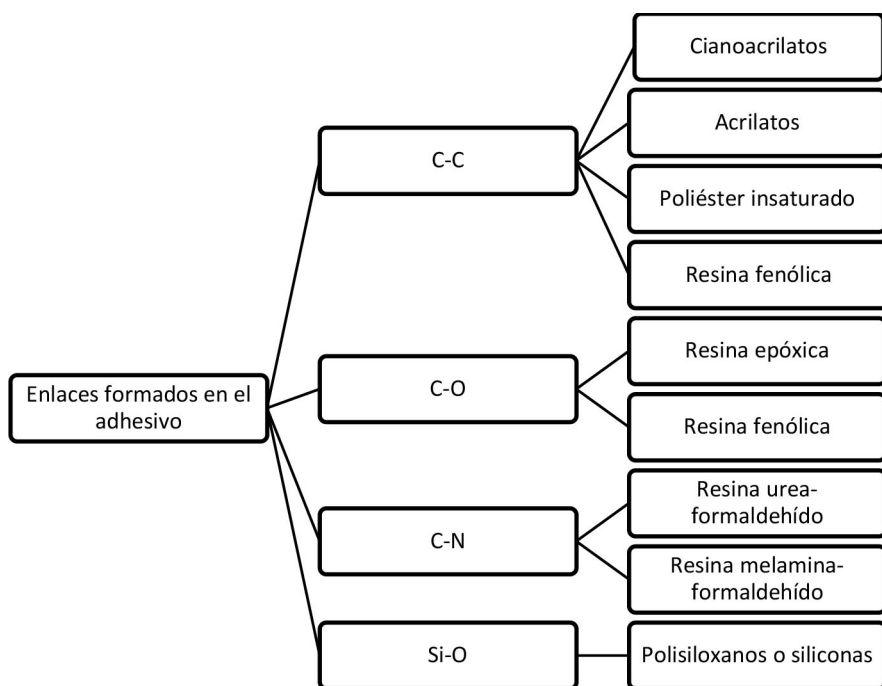
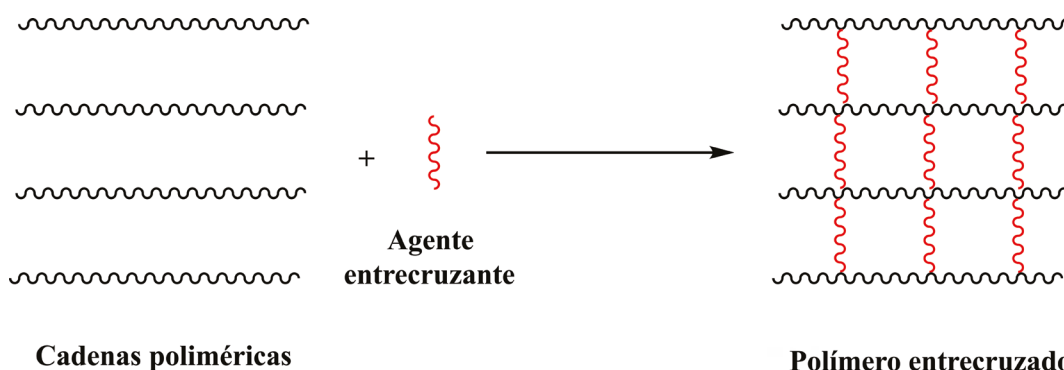


Figura 1. Enlaces covalentes formados en diferentes adhesivos

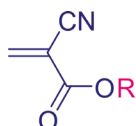
Además de la reacción de polimerización, la reacción de entrecruzamiento también es aplicada en los polímeros adhesivos. Esta reacción involucra a varios centros reactivos o grupos funcionales presentes en los monómeros dando como resultado la formación de una pequeña región en la macromolécula de la cual emanan al menos cuatro cadenas poliméricas (Esquema 1). Esta reacción tiene como función incrementar el peso molecular de los polímeros y disminuir la movilidad de las cadenas poliméricas. Como resultado del entrecruzamiento se incrementa la rigidez en la unión.

**Esquema 1.** Reacción de entrecruzamiento.

A continuación se describirán de manera general las reacciones de polimerización por las cuales se forman macromoléculas responsables del fenómeno de adhesión.

Los adhesivos que polimerizan formando enlaces C-C incluyen a los cianoacrilatos, acrilatos, poliésteres insaturados y resinas fenólicas.

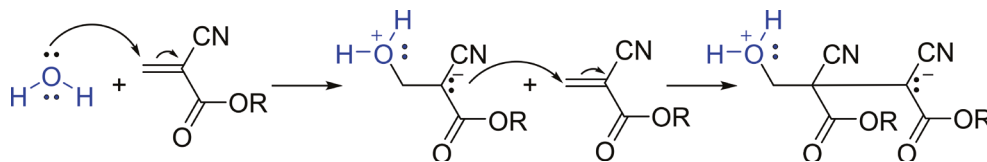
Los adhesivos a base de cianoacrilatos son muy versátiles y pueden unir materiales tan diversos como la madera, el papel, plásticos, metales y porcelana. Además, pueden ser aplicados como selladores y también tienen utilidad como adhesivos quirúrgicos. Por lo anterior se les denomina comúnmente superpegamentos. La fórmula general de los 2-cianoacrilatos de alquilo se muestra en la Figura 2.



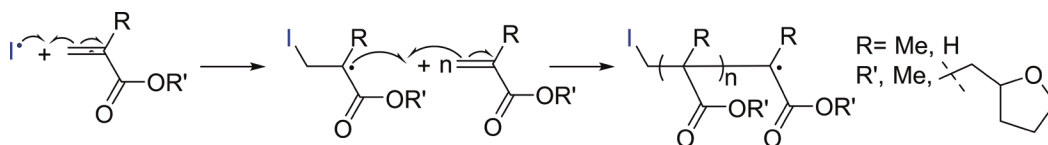
R= Me, Et, *i*-Pr, *n*-Bu, 2-octil, alil, 2-metoxietil, 2-etoxietil, 2-feniletíl.

Figura 2. Estructura general de los monómeros cianoacrilatos.

Estos monómeros polimerizan de forma instantánea al entrar en contacto con la humedad del medio ambiente a través de una reacción de polimerización aniónica como se muestra en el Esquema 2. Los grupos ciano y carbonilo unidos al carbono α del enlace C=C confieren un carácter fuertemente electrofílico al carbono β y por lo tanto este es muy susceptible al ataque nucleofílico. El agua es un nucleófilo capaz de atacar al carbono β para formar un carbanión estable que inicia la polimerización aniónica. La unión formada por estos adhesivos es muy resistente debido a los altos pesos moleculares obtenidos (Duffy, Zetterlund, & Aldabbagh, 2018).

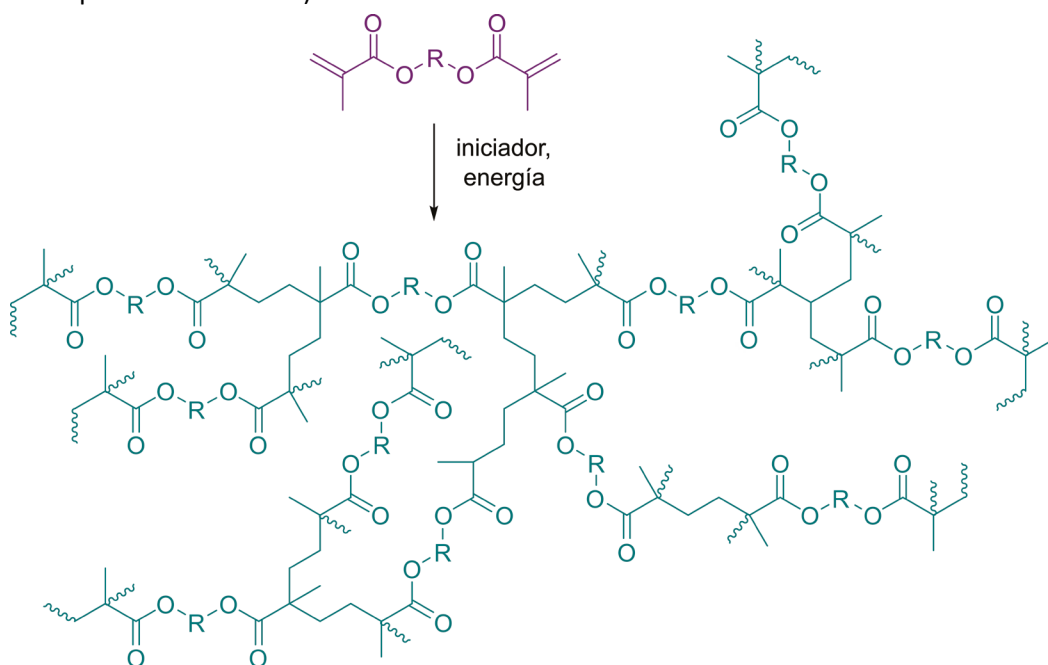
**Esquema 2.** Iniciación y propagación de la reacción de polimerización aniónica de un monómero 2-cianoacrilato en presencia de agua.

Los ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico también pueden ser usados como materiales adhesivos y comúnmente se les conoce como adhesivos acrílicos. Durante el proceso de curado estos adhesivos sufren una reacción de polimerización en cadena vía radicales libres (véase el Esquema 3). En la reacción de polimerización los monómeros acrílicos reaccionan entre sí formando nuevos enlaces C-C mediante la ruptura homolítica de los enlaces C=C de los monómeros. La formación de nuevos enlaces C-C permite crear la unión de dos superficies mediante el adhesivo (Abbey & Zalucha, 2017).



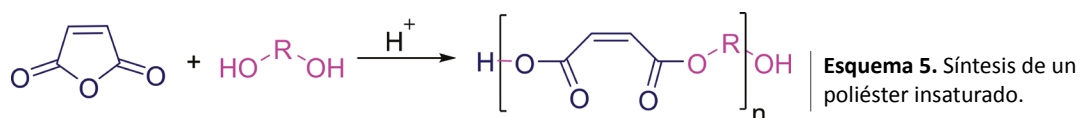
Esquema 3. Iniciación y propagación de la reacción de polimerización vía radicales libres de un monómero acrílico.

Si el monómero empleado contiene dos o más ésteres acrílicos o metacrílicos en su estructura la polimerización dará como producto una red entrecruzada (Esquema 4). La formación de la red entrecruzada mejora las propiedades mecánicas (resistencia a la deformación cuando se aplica una fuerza externa), la estabilidad química (resistencia al ataque por otra sustancia química) y térmica de la unión (resistencia a la descomposición a temperaturas elevadas).



Esquema 4. Red polimérica obtenida de la polimerización de un monómero dimetacrílico.

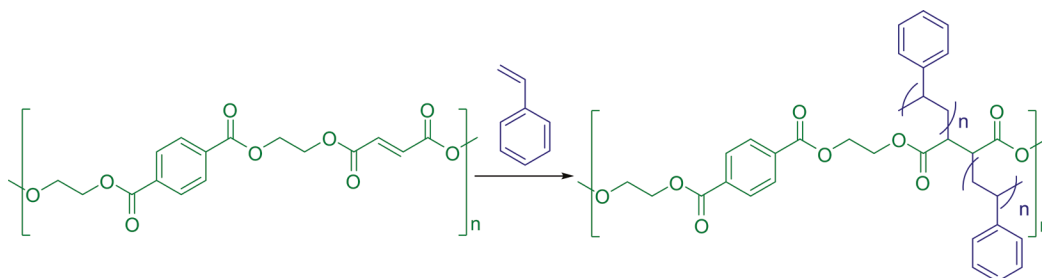
Las reacciones de polimerización en cadena vía radicales libres también son observadas en las resinas de poliéster insaturado. Estos adhesivos consisten en un poliéster que contiene grupos C=C en la cadena polimérica y un monómero. El poliéster se denomina insaturado porque contiene enlaces C=C dentro de la cadena principal y comúnmente se obtiene mediante la polimerización del anhídrido maleico con un glicol como se muestra en el Esquema 5. (Issam, Hena, & Nurul Khizrien, 2012).



Esquema 5. Síntesis de un poliéster insaturado.

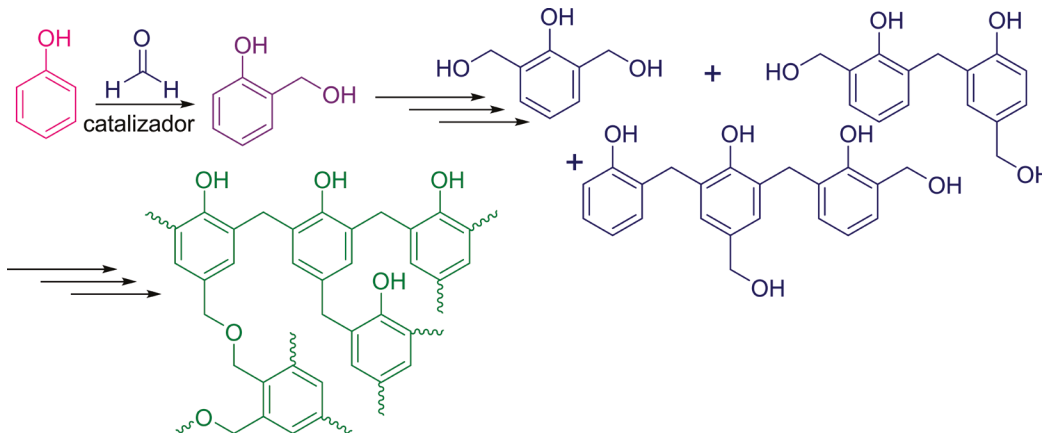
Los enlaces C=C del poliéster son capaces de participar en la reacción de polimerización vía radicales libres de monómeros altamente reactivos como el estireno, el acetato de vinilo o el metacrilato de metilo (Elgegren Lituma & Nakamatsu Kuniyoshi, 2009). Una vez que se inicia la polimerización, los enlaces C=C del polímero reaccionan con los enlaces

C=C de los monómeros para formar una macromolécula altamente entrecruzado (Esquema 6). Esto permite formar una unión con gran resistencia mecánica y estabilidad química elevada. De este modo, la formación de nuevos enlaces C-C entre las moléculas del monómero y las cadenas poliméricas del poliéster constituye el principal mecanismo de adhesión de estos materiales.



Esquema 6. Reacción de un poliéster insaturado con estireno.

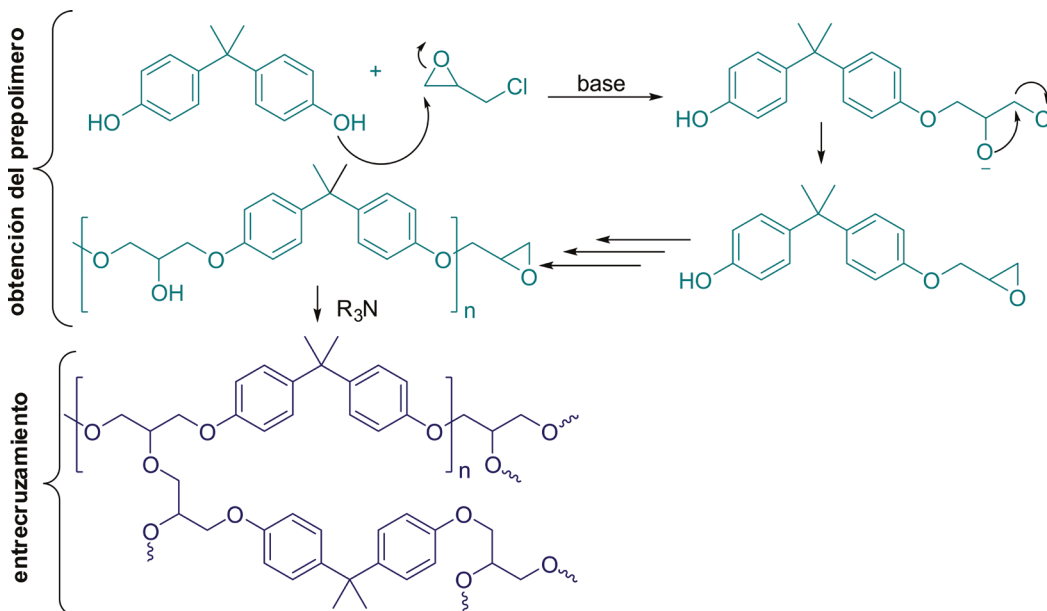
Las resinas fenólicas estas están constituidas por una mezcla de productos formados por la condensación del fenol y el formaldehído. Cuando la reacción se realiza en presencia de un exceso de formaldehído los productos de condensación son fenoles sustituidos con dos o más grupos $-CH_2OH$. Estos grupos se denominan metiloles y pueden reaccionar mediante deshidratación con un carbono no sustituido de otro anillo aromático formando un enlace C-C. La deshidratación entre dos metiloles da como resultado la formación de un enlace C-O en el adhesivo (véase el Esquema 7). La formación de ambos tipos de enlaces (C-C y C-O) es responsable de las propiedades adhesivas de estas resinas (Grenier Loustalot, Larroque, Grenier, Leca, & Bedel, 1994).



Esquema 7. Preparación y entrecruzamiento de una resina fenólica.

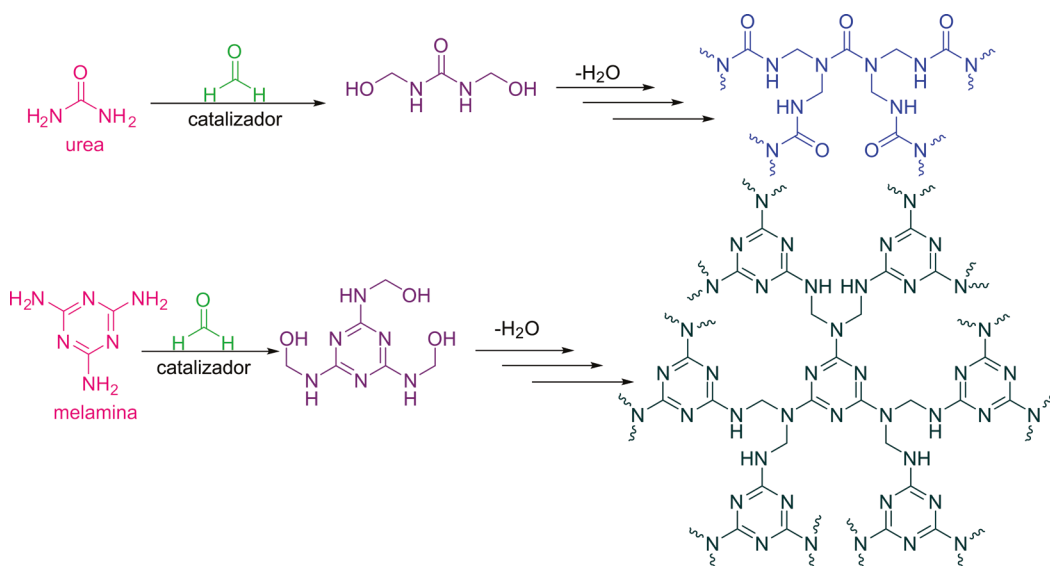
La formación de enlaces C-O también se observa en las resinas epóxicas. Las resinas epóxicas son adhesivos ampliamente difundidos en el mercado. Están constituidos por poliéteres que contienen grupos terminales epóxido (Gonçalves, Barcia, & Soares, 2006). Estos son comercializados como un producto de dos componentes, uno de ellos llamado resina y el otro endurecedor. La resina, típicamente consiste en un polímero lineal obtenido de la polimerización del bisfenol A y la epiclorhidrina. La reacción de polimerización es realizada por apertura de epóxidos en presencia de un exceso de epiclorhidrina, a fin de obtener un polímero con grupos epóxido terminales y grupos pendientes hidroxilo. El endurecedor, este es un catalizador básico que acelera la reacción de los grupos epóxido terminales con los grupos $-OH$ pendientes de la cadena polimérica.

La reacción de entrecruzamiento de la resina epóxica se ilustra en el Esquema 8. Esta reacción química forma nuevos enlaces covalentes C-O en el material produciendo la adhesión entre las superficies donde fue aplicado. (González García, Sampaio, Neves, & Oliveira, 2008).



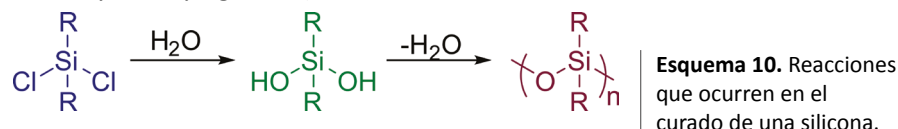
Esquema 8. Preparación curado de una resina epóxica.

La urea y la melamina son compuestos que también pueden reaccionar con el formaldehído formando productos sustituidos con el grupo metilol de forma similar a como ocurre en las resinas fenólicas. Los adhesivos formulados a partir de la urea o la melamina con formaldehído se conocen como aminoresinas. En estos adhesivos la adhesión es el resultado de la formación de nuevos enlaces C-N mediante la reacción de deshidratación como se muestra en el Esquema 9. Considerando que cada átomo de nitrógeno de la urea y la melamina puede formar dos nuevos enlaces C-N el grado de entrecruzamiento que se obtiene es muy elevado (Conner, 1996).



Esquema 9. Síntesis de precursores de las resinas de urea y melamina y reacción de curado por deshidratación.

Finalmente, adhesivos de silicona están constituidos por polisiloxanos que son polímeros orgánico-inorgánicos cuyas cadenas poliméricas están formadas por Si y O. Estos son obtenidos a partir de clorosilanos en dos etapas. En la primera etapa, los clorosilanos son hidrolizados al reaccionar con la humedad ambiental formando silanoles. La segunda etapa consiste en la policondensación de los silanoles para formar el polisiloxano. El proceso de curado de estos adhesivos se muestra en el Esquema 10. Como resultado del proceso de curado, las moléculas de monómero se unen entre sí formando una gran cantidad de enlaces Si-O que forman cadenas poliméricas de alto peso molecular (Min, Qiuyu, & Jiying, 2011).



Adhesivos no reactivos

Los adhesivos donde no ocurre una reacción química están constituidos por polímeros termoplásticos (polímeros que reblandecen por efecto de la temperatura) que se encuentran en estado sólido, en solución o en emulsión. La capacidad de fluir sobre la superficie es importante para garantizar un contacto íntimo entre el sustrato y el adhesivo. La capacidad de flujo se logra mediante la fusión del polímero termoplástico o bien formando soluciones o emulsiones (Figura 3). La adhesión se produce una vez que el polímero solidifica o se evapora el disolvente. Dado que en este tipo de adhesivos no ocurre la formación de nuevos enlaces, el fenómeno de adhesión se debe al establecimiento de fuerzas intermoleculares entre las cadenas poliméricas del adhesivo.

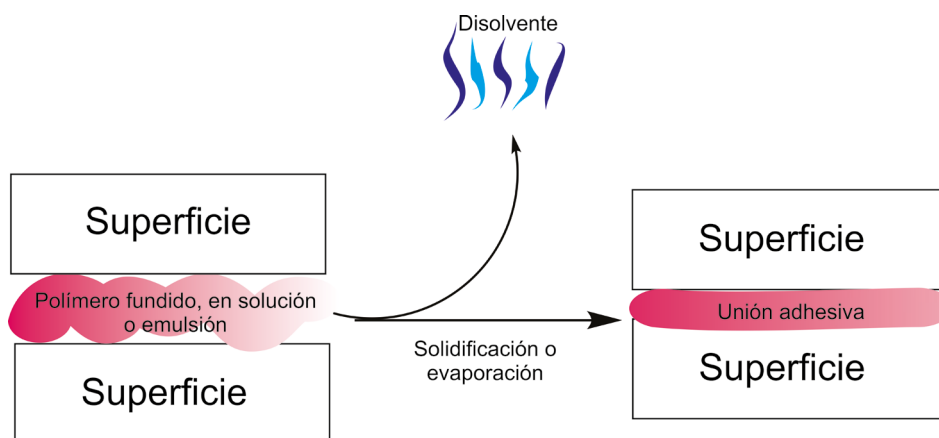


Figura 3. Formación de la unión adhesiva mediante en un adhesivo sin reacción química.

Las fuerzas intermoleculares son fuerzas de atracción entre las moléculas y éstas tienen una gran influencia en las propiedades físicas de la materia condensada como los líquidos y los sólidos. Las fuerzas intermoleculares dan origen a las fuerzas de adhesión en los polímeros adhesivos que no producen reacciones químicas. Particularmente, las fuerzas de van der Waals (fuerzas dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido y las fuerzas de dispersión) son responsables de las propiedades adhesivas de diferentes polímeros. En la Figura 4 se muestran diferentes ejemplos de polímeros adhesivos que no producen reacciones químicas mostrando las fuerzas intermoleculares que ocurren en ellos.

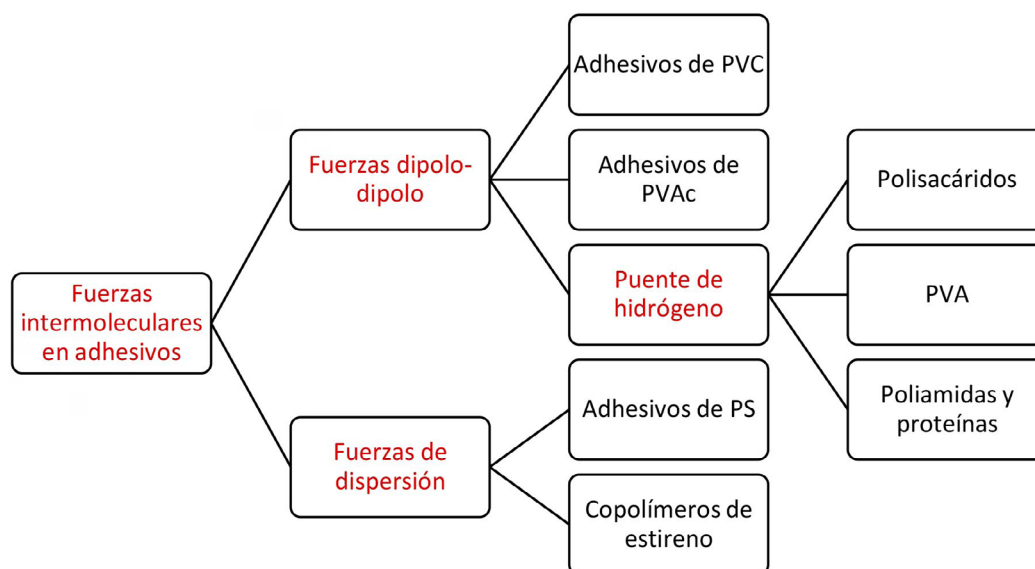


Figura 4. Fuerzas intermoleculares establecidas en diferentes materiales adhesivos.

Las fuerzas dipolo-dipolo consisten en atracciones electrostáticas entre grupos polares y son observadas en polímeros adhesivos como el poli(cloruro de vinilo) y poli(acetato de vinilo) (Figura 5). Los carbonos con cargas parciales positivas son atraídos electrostáticamente por los átomos con cargas parciales negativas. Estas atracciones pueden ocurrir en cualquier segmento de las cadenas poliméricas y el conjunto de todas las interacciones establecidas entre las cadenas produce el fenómeno de adhesión.

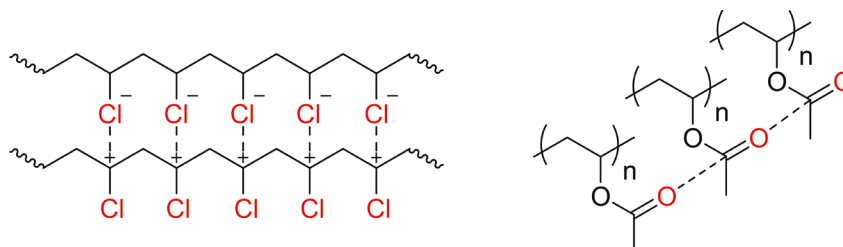
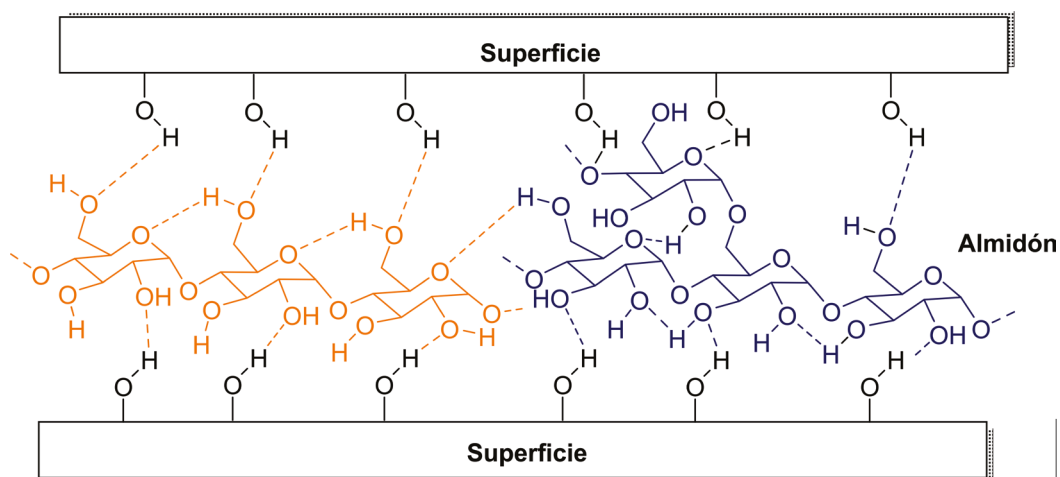
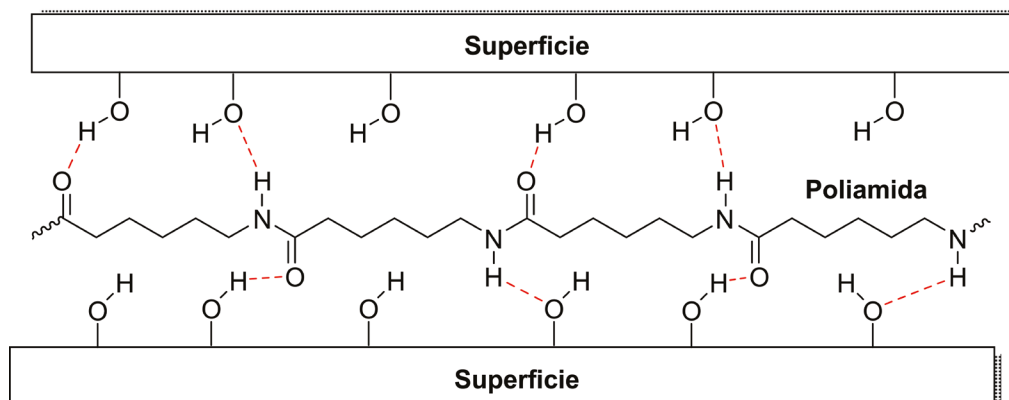


Figura 5. Interacciones dipolo-dipolo observadas en adhesivos a base de PVC y PVAc.

Los puentes de hidrógeno (un tipo especial de interacciones dipolo-dipolo) son observados en materiales adhesivos que contienen grupos -OH y NH en su estructura. Los puentes de hidrógeno son observados en adhesivos hechos a base de polisacáridos, el poli(alcohol vinílico) y las poliamidas (incluyendo proteínas las cuales son poliamidas naturales). En la Figura 6 se muestra como la formación de puentes de hidrógeno inter e intramoleculares en el almidón produce el efecto de adhesión.

**Figura 6.** Unión adhesiva hecha con almidón.

La adhesión debida a puentes de hidrógeno también se observa en las poliamidas ya sean naturales o sintéticas. Las proteínas son cadenas poliméricas formadas por aminoácidos unidos mediante el enlace peptídico, el cual consiste en un grupo amida resultado de la reacción entre los grupo ácido carboxílico y amino presentes en los aminoácidos. Los grupos amida son capaces de formar puentes de hidrógeno para producir la adhesión. Además, los grupos ácido carboxílico, amina, e hidroxilo que se encuentran en las proteínas también pueden establecer puentes de hidrógeno que contribuyen a la adhesión. Por ejemplo, la proteína de soya también ha sido estudiada como material adhesivo. Este material resulta interesante por su origen proveniente de fuentes renovables y amplia biodisponibilidad. (Hernández-Castorena et al., 2015). El fenómeno de adhesión ocurre de forma similar en otras poliamidas naturales como la caseína y la gnetina (referencias).

**Figura 7.** Unión adhesiva hecha con una poliamida.

Con respecto a las fuerzas de dispersión estas son fuerzas intermoleculares producidas en polímeros adhesivos que no contienen grupos polares, como el poliestireno (PS). Estas fuerzas son el resultado de la polarización temporal de los enlaces debido al movimiento de los electrones en los átomos y moléculas. Nótese que el poliestireno contiene enlaces covalentes no polares en su estructura y por lo tanto su capacidad adhesiva de debe a fuerzas de dispersión. Un funcionamiento similar se observa en polímeros hechos a base de copolímeros de estireno como el poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) y poli(estireno-*b*-etileno-*b*-estireno) (SES) (Salazar-Cruz et al., 2015).

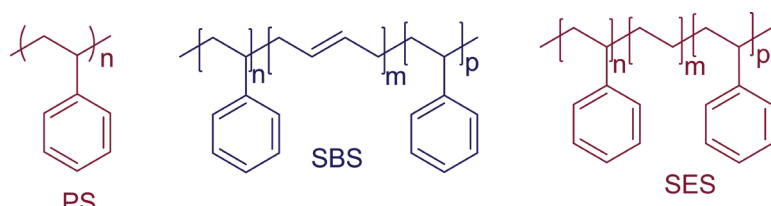


Figura 8. Estructuras de PS, SBS y SES.

Conclusiones

A través de los ejemplos descritos se muestra como la formación de enlaces covalentes y el establecimiento de fuerzas intermoleculares contribuyen a producir el fenómeno de adhesión. En este manuscrito se ha revisado el papel que juega la química de polímeros en el funcionamiento de adhesivos mostrando una parte del impacto de la química en nuestra vida cotidiana.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existe conflicto de intereses.

Referencias

- Abbey, K. J., & Zalucha, D. J. (2017). The chemistry of structural adhesives: epoxy, urethane, and acrylic adhesives. In *Riegel's Handbook of Industrial Chemistry* (pp. 726–754). https://doi.org/10.1007/978-0-387-27843-8_14
- Conner, A. H. (1996). Urea-formaldehyde adhesive resins. *Polymeric Materials Encyclopedia*, 11, 8496–8501.
- Duffy, C., Zetterlund, P. B., & Aldabbagh, F. (2018). Radical polymerization of alkyl 2-cyanoacrylates. *Molecules*, 23(2), 465. <https://doi.org/10.3390/molecules23020465>
- Elgegren Lituma, M., & Nakamatsu Kuniyoshi, J. (2009). Poliésteres Insaturados a Partir de Desechos de PET. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 75(1), 26–32.
- Gierenz, G., & Karmann, W. (2001). Adhesives and adhesive tapes. Alemania: Wiley-VCH.
- Gonçalez, V., Barcia, F. L., & Soares, B. G. (2006). Composite Materials Based on Modified Epoxy Resin and Carbon Fiber. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(6), 1117–1123. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532006000600008>
- González García, F., Sampaio, E. M., Neves, A. F., & Oliveira, M. G. de. (2008). Evaluación de la adherencia de uniones adhesivas metálicas con adhesivos epoxídicos modificados. *Polímeros*, 18(1), 30–44.
- Grenier Loustalot, M. F., Larroque, S., Grenier, P., Leca, J. P., & Bedel, D. (1994). Phenolic resins: 1. Mechanisms and kinetics of phenol and of the first polycondensates towards formaldehyde in solution. *Polymer*, 35(14), 3046–3054. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90418-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90418-9)
- Hernández-Castorena, F., Silva-Guzman, J. A., Manríquez-González, R., López-Dellamary Toral, F. A., Rodríguez-Anda, R., Sanjuán-Deñas, R., & Fuentes-Talavera, F. J. (2015). Efecto de la adición de furfural sobre la capacidad adhesiva de la proteína de soja. *Revista Mexicana de Ciencias Forestales*, 6(28), 8–25.



- Issam, A. M., Hena, S., & Nurul Khizrien, A. K. (2012). A new unsaturated poly(ester-urethane) based on terephthalic acid derived from polyethylene terephthalate (PET) of waste bottles. *Journal of Polymers and the Environment*, 20, 469–476. <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0407-0>
- Magalhães, N. F., & Andrade, C. T. (2010). Calcium bentonite as reinforcing nanofiller for thermoplastic starch. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21(2), 202–208. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532010000200003>
- He, M., Zhang, Q.Y., & Guo, J.G. (2011). Synthesis and characterization of silicone based Pressure sensitive adhesive. *Advanced Materials Research*, 306–307, 1773–1778. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.306-307.1773>
- Prane, J. W. (1979). Reactivde adhesives. En R. B. Seymour, Plastic Mortars, Sealants, and Caulking Compounds (págs. 107-112). USA: American Chemistry Society.
- Salazar-Cruz, B. A., Rivera-Armenta, J. L., García-Alamilla, R., Mendoza-Martínez, A. M., Esquivel-de la Garza, A., & Moctezuma-Espiricueto, S. (2015). Evaluación térmicadel curado de adhesivos base SBR usando peróxido de dicumilo. *Quim. Nova.*, 38(5), 651–656. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150067>
- Uribe Velasco, M. (2010). Los polímeros: síntesis, caracterización, degradación y reología. México: Insituto Politécnico Nacional.