

ESTUDIO REOLÓGICO DE MEZCLAS MALTENOS-COPOLÍMERO MODELO ESTIRENO-BUTADIENO (SB-1430)

J.I. Cruz García⁽¹⁾, R. Herrera Nájera*⁽¹⁾, L. Medina Torres⁽¹⁾

⁽¹⁾ *Facultad de Química, "E, Universidad Nacional Autónoma de México.*

Facultad de Química, "E, L213, U.N.A.M., C.P.04510. México, D.F , Tel. (55)56225360.

e-mail: rherrern@servidor.unam.mx

Abstract

La naturaleza termoplástica de los polímeros estireno-butadieno (SB) a temperaturas elevadas y su capacidad para formar una red a bajas temperaturas explica la preferencia que se tiene por ese tipo de material para modificar los asfaltos. Uno de los resultados más importantes de la investigación en mezclas asfalto-polímero es la demostración de que las propiedades mecánicas de los asfaltos mejoran cuando el polímero modificador crea una red continua ya sea por medio de interacciones moleculares o por reacciones químicas entre el asfalto y el polímero. Se debe enfatizar que solo la parte malténica de los asfaltos es la que interacciona con el polímero modificador (SB) hinchándolo o disolviéndolo. La respuesta reológica de los maltenos a diferentes concentraciones de SB (3, 4, 5 y 7 %) y diferentes temperaturas (25, 40 y 60 °C) presenta una gama de respuestas mecánicas, por ejemplo, un aumento en la viscosidad en función de la concentración y además, un incremento de los módulos, donde $G' > G''$ en todos los casos. Esta respuesta permite identificar cuál de estas condiciones ofrece mejores ventajas en aplicaciones industriales tales como la pavimentación de carreteras, impermeabilización de superficies, sello en uniones soldadas y recubrimiento de algunas superficies para prevenir la corrosión.

Introducción

La naturaleza termoplástica de los polímeros estireno-butadieno (SB) a temperaturas elevadas y su capacidad para formar una red a bajas temperaturas explica la preferencia que se tiene por ese tipo de material para modificar los asfaltos. Uno de los resultados más importantes de la investigación en mezclas asfalto-polímero es la demostración de que las propiedades mecánicas de los asfaltos mejoran cuando el polímero modificador crea una red continua ya sea por medio de interacciones moleculares o por reacciones químicas entre el asfalto y el polímero. De manera práctica y para efecto de este estudio se puede considerar al asfalto como un compuesto formado por dos fases: una fase *malténica* y una fase dispersa de compuestos denominados *asfaltenos*. Se debe enfatizar que sólo los maltenos van a interaccionar con el polímero modificador hinchándolo o disolviéndolo.^{1,2,3}

El asfalto empleado en la pavimentación a temperatura ambiente es un material negro, pegajoso, semisólido y altamente viscoso que está compuesto primordialmente de moléculas complejas de hidrocarburos, debido a esto, se adhiere a las partículas del agregado y puede ser usado para cementarlas o ligarlas dentro del concreto asfáltico.^{1,3}

El SB-1430 es un copolímero lineal de estireno-butadieno de alto peso molecular que contiene 40% de estireno, 30% presente como bloque de poliestireno. El poliestireno es un plástico duro y resistente y le da al SB-1430 su durabilidad. El butadieno es un material parecido al caucho y le confiere al SB-1430 características viscosas.^{1,3}

Las características reológicas de las dispersiones maltenos-SB-1430 son algunos de los criterios esenciales en el desarrollo de nuevas propiedades mecánicas, éstas dependerán del grado de miscibilidad que se obtenga entre el polímero y los maltenos debido a que de ello depende la formación de la red polimérica reforzante. Los principales factores que determinan el grado de

incorporación son: la naturaleza química del asfalto (origen); las características moleculares del polímero modificador, las condiciones de producción del asfalto modificado como composición de la mezcla, el tiempo, temperatura, el grado de homogenización durante el mezclado; las condiciones de almacenamiento y su aplicación.^{1,2,3}

El objetivo de este trabajo fue estudiar las propiedades reológicas de estas dispersiones (SB-1430-maltenos) a diferentes temperaturas (25, 40, 60°C) y concentraciones (3%, 4%, 5% y 7%), las cuales generan una ventana de comportamientos mecánicos de suma importancia en diversas aplicaciones industriales.^{1,2,3}

Sección Experimental

1. Separación de Maltenos y Asfaltenos.

La separación de maltenos y asfaltenos se llevó a cabo según el procedimiento propuesto por los estándares ASTM D3279-90 y ASTM D4124-86.³ Dicho procedimiento consiste en tratar un matraz erlenmeyer (1L) una cantidad conocida de asfalto; en este caso el AC-20 de la refinería de Salamanca, con una relación de n-heptano de 10ml n-C₇/g de asfalto. El recipiente se coloca en una parrilla de calentamiento con agitación magnética a la vez que se conecta a un sistema de reflujo. La mezcla se calienta lentamente hasta llegar a 90°C manteniendo dicha temperatura durante 2 h con agitación constante para obtener la separación de fases: la parte malténica disuelta en el n-heptano y la parte asfáltica no disuelta. El soluto es la recolección de asfaltenos en el papel filtro y el filtrado es la solución de maltenos disueltos en n-C₇. La solución restante de maltenos-n-C₇ se vuelve a introducir al matraz donde se realizó la separación y se conecta a un sistema de destilación que se lleva a cabo a 98°C aproximadamente y a presión atmosférica obteniendo el n-C₇ como producto de la destilación y una solución concentrada de maltenos con restos de n-C₇ como fondo de la destilación. La solución de maltenos se recolecta en recipientes de aluminio y se les trata en una estufa a 100°C durante un periodo de 12 h para eliminar los residuos de n-C₇.

2. Preparación de Mezclas Maltenos-Copolímeros Modelo (SB-1430).

Como se ha mencionado anteriormente, es la parte malténica del asfalto la que va a interactuar con el polímero modificador; por lo tanto se modificó únicamente dicha parte.

Para obtener las concentraciones en peso del polímero para la modificación, se utilizaron los equivalentes a 3, 4, 5 y 7% en peso en la modificación de asfalto AC-20 considerando que éste último contiene 80% en peso de maltenos.³

Tabla 1. Concentraciones de polímero basándose en una masa total de 100g de mezcla asfalto AC-20-polímero

Maltenos (g)	SBS-1430 (g)	% peso del polímero en maltenos	Equivalente a: % peso del polímero en AC-20
77.6	3	3.72	3
76.8	4	4.95	4
76	5	6.17	5
74.4	7	8.59	7

Se coloca en un recipiente de aluminio con capacidad de 150ml la cantidad deseada de maltenos, éste recipiente se coloca a su vez en un baño de aceite caliente (aproximadamente 170°C) para reblandecer los maltenos.

Cuando los maltenos adquieren un aspecto fluido se introduce la flecha con una hélice de ato corte así como un termómetro para conocer la temperatura del sistema. Cuando éste se estabiliza a una temperatura de 160°C se inicia la agitación a 275rpm. Se realiza de manera gradual la adición del polímero SBS-1430, al finalizar se mantiene la agitación y la temperatura durante 3 horas.

Para tener una referencia en la caracterización reológica, se trata de la misma manera una muestra de maltenos a los que no se les agrega polímero con el fin de que todos los sistemas a analizar tengan la misma historia térmica y mecánica y así disminuir el número de variables por las cuales se pudieran presentar diferencias en los datos (resultados).

3. Microscopía de Fluorescencia

Este método es utilizado para observar la compatibilidad y dispersión del polímero modificador en los maltenos. Puede ser el caso que la fase continua es una matriz de maltenos en la que se encuentran dispersas las partículas del polímero ó que haya una inversión de fases y entonces la fase continua es una matriz polimérica en la cual los maltenos se encuentran dispersos.

En esta técnica la muestra es iluminada con luz de pequeña longitud de onda (e.g. ultravioleta o azul). Parte de esta luz es absorbida por la muestra y remitida como fluorescencia. La longitud de onda de la luz remitida es mayor que la de la luz de incidencia.

Se utilizó un microscopio “Axiolab” de lámpara incorporada con diafragma de campo luminoso, bombilla de halógenos de 6V, 30W de luz reflejada, con platina giratoria de desplazamiento en cruz; alimentación eléctrica estabilizada de 100-200V CA, 50-60Hz y longitud de onda de 390-420nm. El objetivo utilizado fue de 40X.

4. Caracterización Reológica de las Mezclas Maltenos-Copolímero(SB-1430).

Las dispersiones preparadas previamente se colocaron en un Reómetro AR2000 de esfuerzo controlado equipado con una geometría de cono y plato con un ángulo de 2° para los maltenos y de placas paralelas de 25 mm de diámetro con un espacio anular de $\Delta h = 0.5$ mm para las mezclas maltenos-SB.

Las pruebas reométricas fueron analizadas en flujo de cizalla oscilatorio en un rango de deformaciones de 1.-250 rad/s, donde previamente se determinó la región de viscoelasticidad lineal para cada una de las condiciones estudiadas. En las pruebas de cizalla oscilatoria de pequeña amplitud de deformación se siguió la evolución de los módulos G' (de almacenamiento) y G'' (viscoso).

Este tipo de experimentos de pequeña amplitud proporciona información del material a tiempos cortos de observación. Cabe mencionar que todas las pruebas se realizaron al menos por duplicado

Resultados y Discusión

Los resultados muestran la evolución de los módulos G' y G'' con respecto a la concentración a diferentes temperaturas y una dependencia con respecto a la deformación,

observándose en todos los casos la misma tendencia de los módulos: $G'' > G'$. (Ver Fig. 1)

En la Figura 2 se muestran los resultados de G' vs G'' , observándose de manera evidente los cambios para estas dispersiones a altas concentraciones del polímero modificador respecto al blanco de maltenos, lo anterior concuerda con el hecho de que los materiales sean termo-reológicamente estables³.

En la Figura 3 se analiza el comportamiento de los módulos G' y G'' en función de la temperatura a una concentración fija del 7 %, donde se observa un comportamiento de fluido viscoelástico mostrando la dependencia de ambos módulos con respecto a la deformación.

Estos comportamientos posiblemente son el resultado de diversos arreglos estructurales que se inducen por las condiciones empleadas, y que finalmente se traducen en propiedades funcionales diferentes. Lo anterior, concuerda con los resultados de análisis de imágenes, donde, las muestras tratadas bajo las mismas condiciones resultan ser muy “homogéneas” a bajas concentraciones de maltenos, en tanto que en procesos con mayor concentración de maltenos se presentaron mayores cambios en la estructura (ver Figura 4).



Maltenos con 3g de SBS-1430

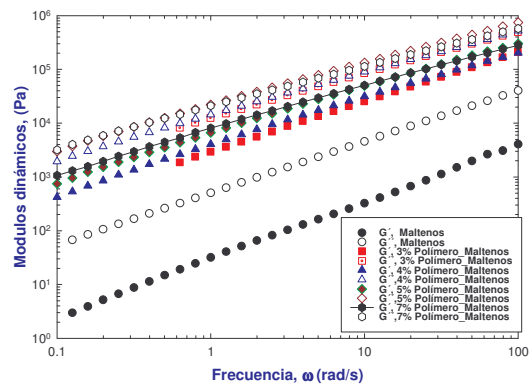


Figura 1. Evolución de los módulos G' vs G'' con respecto a la concentración a 25 °C.

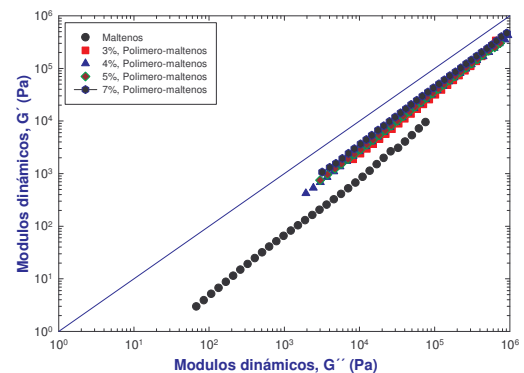


Figura 2. G' vs G'' con respecto a la concentración

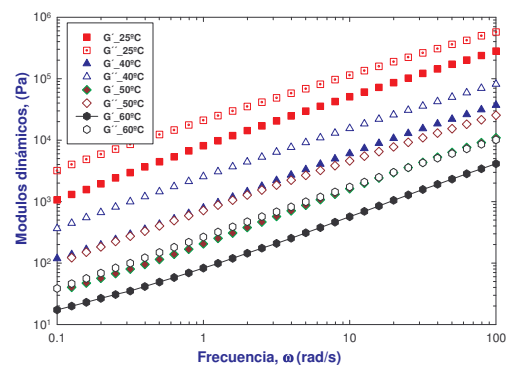


Figura 3. Evolución de los módulos G' y G'' respecto a la temperatura a una concentración fija del 7% SB-1430.



Maltenos con 7g de SBS-1430

Figura 4.

Conclusiones

De los resultados obtenidos se observó en la zona de viscoelasticidad lineal para todas las mezclas que los módulos G' y G'' presentan diferentes comportamientos predominando el carácter viscoso sobre el carácter elástico del material. Esto contrasta con el carácter elástico que presentan los maltenos sin modificar.

Con base en lo anterior podemos concluir que las propiedades mecánicas de los maltenos cuando son modificados con co-polímeros modelo SBS-1430 presentan diferentes comportamientos reológicos en función de la concentración y la temperatura; se puede inferir que posiblemente las propiedades mecánicas del asfalto también van a cambiar si éste es modificado con algún polímero.

Debido a que la resistencia mecánica del asfalto modificado depende del grado de miscibilidad que se obtenga entre el polímero y los maltenos, es importante mencionar que se debe de procurar una incorporación óptima (mejorar la homogenización) entre el polímero y los maltenos; como se mencionó, la técnica utilizada para esta modificación es una técnica propuesta por estándares ASTM pero a pesar de ello cuando se realizaron las pruebas reológicas se presentan dificultades debido a que son dispersiones no homogéneas. Esto nos lleva a sugerir optimizar el proceso de mezclado utilizando otro tipo de impulsores.

Referencias

1. Bird R B. Dynamics of polymeric liquids. Vol 1 Fluid Mechanics. John Wiley & Sons, USA chapter 4.
2. García Leiner Manuel A., “Caracterización reológica de Polibutadienos funcionalizados obtenidos por Polimerización Aniónica” México 1999 /maestría.
3. Herrera Alonso Rafael, “Estudio Reológico de mezclas maltenos-copolímeros estireno-butadieno” México DF 2003 /maestría.