

Universidad de Huelva

**Departamento de Ingeniería Química,
Química Física y Química Orgánica**



**Universidad
de Huelva**

Diseño de nuevos ligantes sintéticos a partir de materiales reciclados

**Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:**

Cristina Fuentes Audén

Fecha de lectura: 8 de julio de 2008

Bajo la dirección de los doctores:

Francisco José Martínez Boza
Críspulo Gallegos Montes

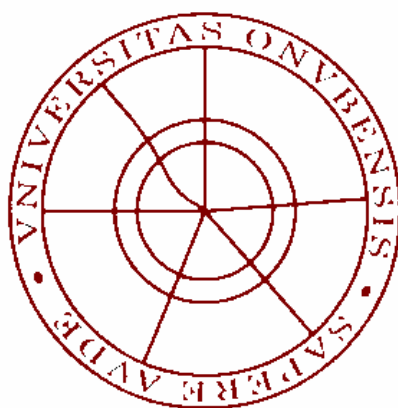
Huelva, 2008

ISBN: 978-84-96826-80-9

D.L.: H 233-2008

Universidad de Huelva

*Departamento de Ingeniería Química,
Química Física y Química Orgánica*



Diseño de Nuevos Ligantes Sintéticos a partir de materiales reciclados

TESIS DOCTORAL

Presentada por: Cristina Fuentes Audén

Dirigida por: Dr. Francisco José Martínez Boza

Dr. Crispulo Gallegos Montes

Diseño de nuevos ligantes sintéticos a partir de materiales reciclados

*Memoria que presenta D. Cristina Fuentes Audén
para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Huelva.*

Huelva, 2008

Fdo: Cristina Fuentes Audén

Agradecimientos

" Usted cree en un Dios que juega a los dados, y yo, en la ley y el orden absolutos en un mundo que existe objetivamente, y el cual, de forma insensatamente especulativa, estoy tratando de comprender [...]."

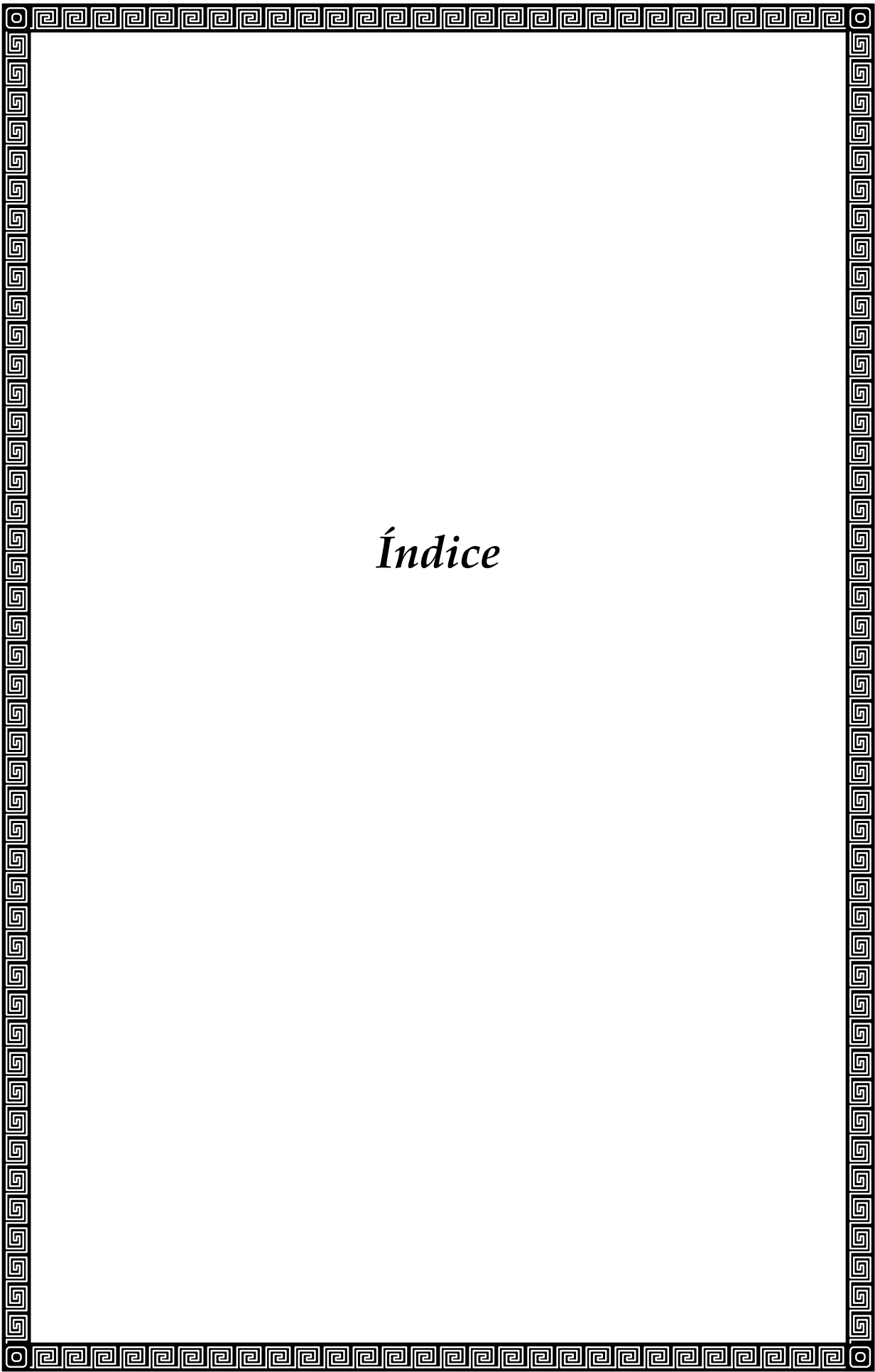
[Carta de Einstein dirigida a Max Born.]

La naturaleza debe ordenarse de acuerdo con una serie de parámetros, o por lo menos es lo que los científicos creemos. Por esto, tratamos de traducir al lenguaje humano sus aparentemente para nosotros *intrincadas* leyes, no sin cierto aire de autosuficiencia. Tratar de poner orden en un aparente caos natural no es tarea fácil, más aún en los tiempos que corren, en los que, a diferencia de lo que ocurría en el Renacimiento, la totalidad de conocimientos acumulados por el ser humano es tal que ni con varias vidas alcanzaríamos el saber absoluto.

Es por ello que debo agradecer en primer lugar, la ayuda de mi tutor Francisco José Martínez Boza, quien me ayudado a poner en orden el caos experimental, y el de mis propias ideas. Mis compañeros, los sufridos doctorandos y becarios, me han apoyado en cada momento, y prestado su ayuda cuando se la he pedido. Asimismo, todos los integrantes del grupo de Reología, me han aconsejado de una u otra forma, o simplemente me han animado. También en el Departamento, el resto de profesores me han demostrado su calidad humana en más de una ocasión. Por supuesto, mis amigos y sobre todo mi familia, que es *"el cayado que me sostiene"*, han ayudado a que mi voluntad no decayese.

"La ciencia será siempre una búsqueda, jamás un descubrimiento real. Es un viaje, nunca una llegada."

[Karl Popper]



Índice

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	5
2.1 LIGANTES SINTÉTICOS.....	7
2.1.1 Origen de los Ligantes Sintéticos.....	7
2.1.1.1 Aplicación de capas pigmentadas	8
2.1.1.2 Pigmentos disueltos en ligantes adhesivos.....	9
2.1.1.3 Adición de pigmentos al betún	9
2.1.1.4 Uso de ligantes sintéticos coloreables.....	11
2.1.2 Componentes de los ligantes sintéticos	12
2.2 ACEITES DE PETRÓLEO	13
2.2.1 El aceite de petróleo como plastificante	13
2.3 RESINAS	16
2.3.1 Resinas de petróleo.....	16
2.3.2 Resinas de cumarona-indeno	17
2.3.3 Resinas epoxi.....	17
2.3.4 Resina de colofonia	18
2.3.4.1 Descripción y aplicaciones	18
2.4 POLÍMEROS	23
2.4.1 Composición.....	24
2.4.2 Los compuestos de vinilo	25
2.4.2.1 Características.....	26
2.4.3 Plásticos reciclados de la actividad agrícola.....	28
2.4.4 Polímeros utilizados en la formulación de ligantes	29

2.5 ENSAYOS REOLÓGICOS	30
2.5.1 Caracterización reológica de un material	30
2.5.1.1 Comportamiento viscoelástico lineal.....	30
2.5.1.2 Ensayos de flujo en estado estacionario	36
2.5.2 Reología de polímeros	38
2.6 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	40
2.6.1 Introducción	40
2.6.2 Capacidad Calorífica	41
2.6.3 La Temperatura de Transición Vítrea	42
2.6.4 Cristalización.....	43
2.6.5 Fusión	44
2.6.6 Señales térmicas.....	45
2.6.7 Grado de cristalinidad	46
2.7 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	48
2.8 ENSAYOS TECNOLÓGICOS	50
2.8.1 Superpave	50
2.8.1.1 Reómetro de cizalla dinámico	51
2.8.2 Ensayos tecnológicos tradicionales.....	53
2.8.2.1 Ensayo de penetración	53
2.8.2.2 Temperatura de reblandecimiento anillo-bola	54
2.8.2.3 Viscosidad cinemática a 135°C.....	55
2.9 BIBLIOGRAFÍA	56
3 EXPERIMENTAL.....	59
3.1 MATERIALES DE PARTIDA.....	61
3.1.1 Aceite	61
3.1.2 Polímero	62

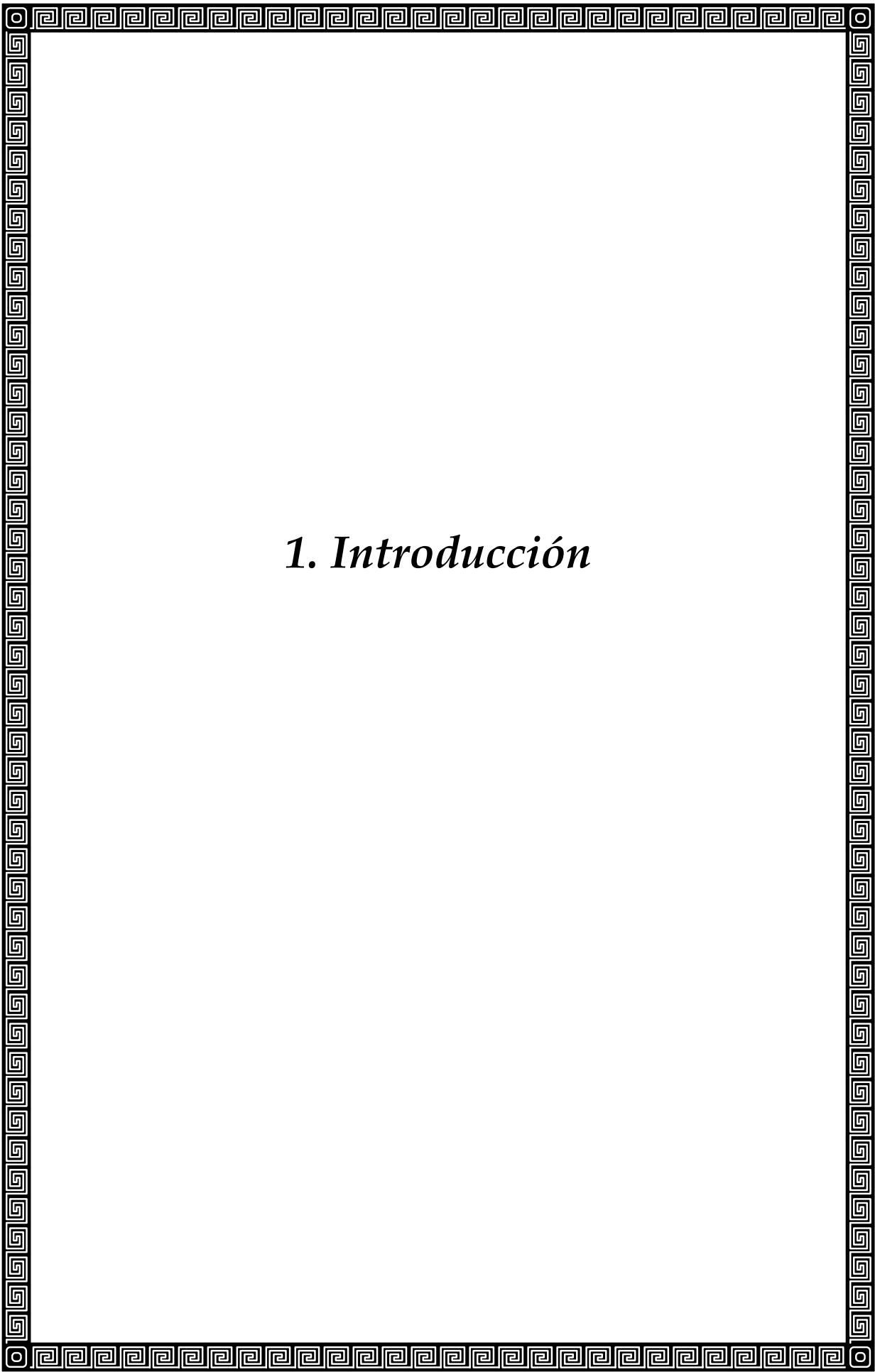
3.1.3 Resina	64
3.2 PROCESADO DE LIGANTES SINTÉTICOS	66
3.2.1 Relación de muestras procesadas	66
3.2.2 Sistemas de procesamiento	68
3.3 ESTUDIO TERMOMECAÁNICO Y ESTRUCTURAL	70
3.3.1 Preparación de las muestras	70
3.3.2 Ensayos reológicos	71
3.3.3 Análisis térmico	73
3.3.4 Ensayos tecnológicos	74
3.3.5 Microscopía óptica	76
3.4. BIBLIOGRAFÍA	77

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... 79

4.1 SISTEMAS ACEITE-RESINA.....	81
4.1.1 Caracterización mecánica	82
4.1.1.1 Ensayos de flujo en estado estacionario	82
4.1.1.2 Barridos dinámicos de temperatura	88
4.1.2 Caracterización calorimétrica	90
4.1.2.1 Dependencia de la viscosidad con la temperatura.....	92
4.1.3 Conclusiones	98
4.1.4 Bibliografía	99
4.2 SISTEMAS ACEITE-POLÍMERO.....	101
4.2.1 Introducción.	101
4.2.2 Caracterización mecánica	101
4.2.2.1 Barridos de frecuencia	101
4.2.2.2 Barridos de temperatura en cizalla oscilatoria	104

4.2.3 Influencia de la concentración de polímero en la reología de las mezclas	107
4.2.4 Caracterización térmica	110
4.2.5 Relación entre reología y microestructura.....	113
4.2.6 Conclusiones	116
4.2.7 Bibliografía	117
 4.3 SISTEMAS RESINA-POLÍMERO.....	119
4.3.1 Introducción	119
4.3.2 Caracterización mecánica	120
4.3.2.1 Barridos de frecuencia	120
4.3.2.2 Barridos de temperatura en cizalla oscilatoria	128
4.3.3 Caracterización térmica	132
4.3.3.1 Correlación entre las transiciones térmicas y la concentración de polímero reciclado	134
4.3.4 Conclusiones	137
4.3.5 Bibliografía	138
 4.4 LIGANTES SINTÉTICOS	141
4.4.1 Introducción	141
4.4.2 Caracterización mecánica de los ligantes sintéticos ...	142
4.4.3 Influencia de la adición de polímero a una mezcla binaria aceite-resina	150
4.4.3.1 Barridos de frecuencia	150
4.4.3.2 Barridos de temperatura en cizalla oscilatoria	155
4.4.3.3 Caracterización térmica	158
4.4.4 Influencia de la adición de resina a una mezcla binaria aceite-polímero	160

4.4.4.1 Barridos de frecuencia	160
4.4.4.2 Barridos de temperatura en cizalla oscilatoria	165
4.4.4.3 Caracterización térmica	169
4.4.5 Relación entre transiciones térmicas y reológicas	170
4.4.6 Ensayos normalizados	173
4.4.6.1 Viscosidad a 135°C	173
4.4.6.2 Barridos de temperatura en cizalla oscilatoria a una frecuencia de 10 rad/s	175
4.4.6.3 Penetración.....	176
4.4.6.4 Temperatura de reblandecimiento anillo-bola	177
4.4.7 Conclusiones	179
4.4.8 Bibliografía	180
 5 CONCLUSIONES.....	181
 5.4 SISTEMAS ACEITE-RESINA.....	183
5.5 SISTEMAS ACEITE-POLÍMERO.....	184
5.6 SISTEMAS RESINA-POLÍMERO.....	185
5.7 LIGANTES SINTÉTICOS.....	186
 ANEXOS	187



1. Introducción

1. INTRODUCCIÓN

La mayor parte de los pavimentos actuales están fabricados con una mezcla de áridos minerales ligados con betún de petróleo llamada asfalto. Esta mezcla posee unas propiedades mecánicas que la hacen adecuada para soportar la carga del tráfico en un amplio rango de temperatura y situaciones de carga.

El uso del betún como ligante en la construcción de pavimentos tuvo su expansión en los primeros años del siglo pasado, aunque se conoce desde la antigüedad. Con el paso del tiempo, la tecnología del betún ha tenido que adecuarse a las nuevas exigencias que le impone un sistema de transporte que demanda cada vez mejores propiedades de resistencia y durabilidad de los pavimentos bituminosos. De esta forma, el betún suministrado para la construcción de carreteras y autopistas, está siendo modificado, mediante la adición de polímeros, para adaptarse a estas demandas de resistencia y durabilidad. Por otra parte, existen una serie de aplicaciones especiales en las que el betún es sustituido por materiales de diseño, llamados ligantes sintéticos.

Generalmente, los ligantes sintéticos son una mezcla de un aceite, que actúa como fase dispersante, una resina que le otorga propiedades de adhesividad y consistencia, y un polímero que les confiere propiedades de elasticidad, de resistencia a la carga, y que forma la red estructural. Eligiendo adecuadamente los componentes, aceite, resina y polímero, así como la proporción entre ellos, puede cubrirse un amplio intervalo de propiedades mecánicas y, de este modo, adaptarse a las demandas del mercado. En este sentido, los ligantes sintéticos son considerados materiales de diseño.

Por otra parte, los componentes de los ligantes sintéticos pueden ser transparentes u opacos, así como vírgenes o reciclados. Estas distintas propiedades, aumentan la versatilidad técnica de estos materiales. Asimismo, son capaces de mejorar otras características de

los mismos, como, por ejemplo, su coloreabilidad, o su interés medioambiental, cuando se trata de materiales reciclados.

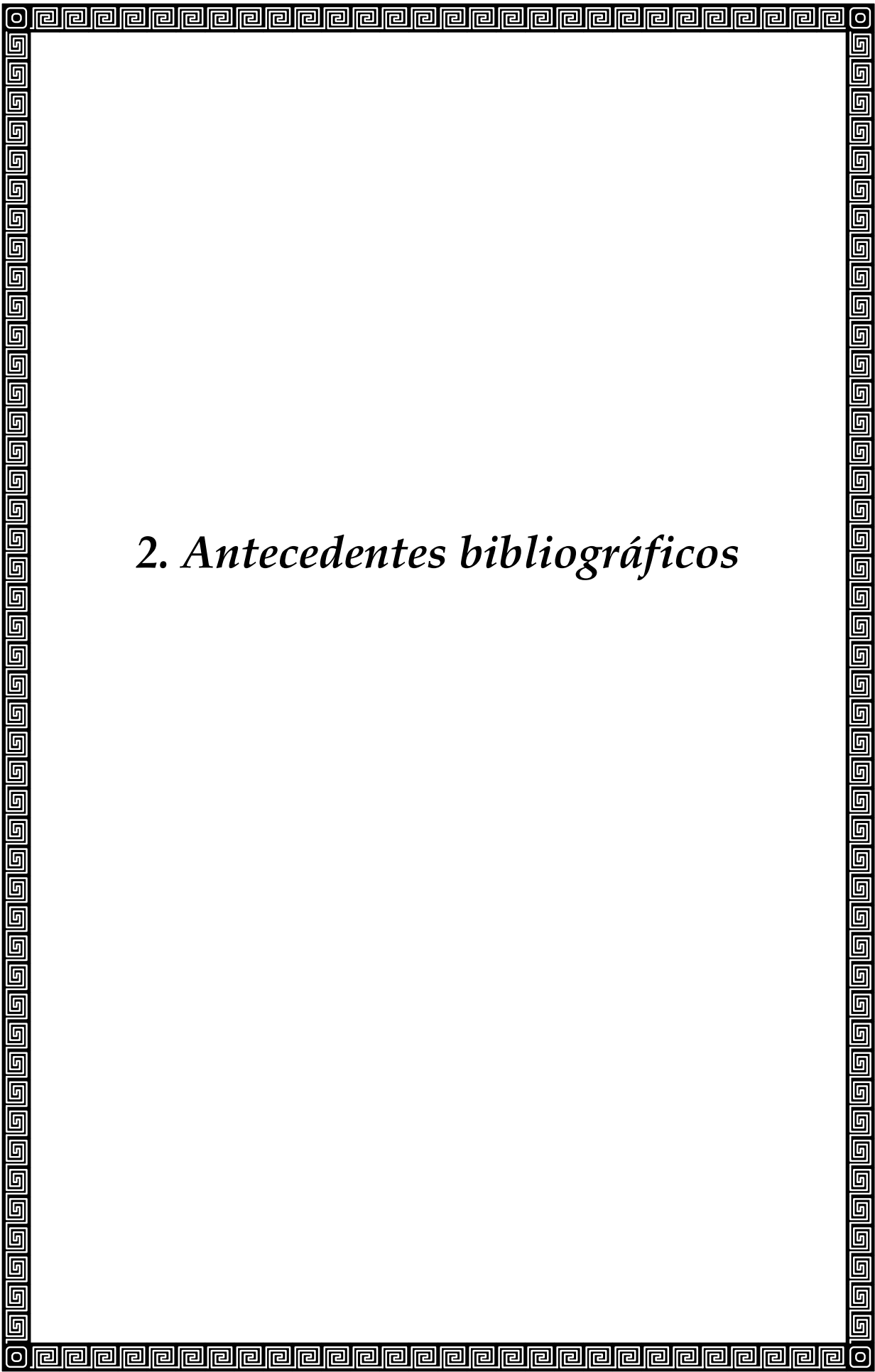
El presente trabajo tiene como objetivo el diseño y caracterización de ligantes sintéticos de propiedades seleccionadas. En su desarrollo, se ha comenzado con el estudio de las propiedades mecánicas y térmicas de los componentes puros, continuando con el estudio de las mezclas binarias: aceite-resina, aceite-polímero y resina-polímero. El estudio de los sistemas binarios permitirá establecer una base de conocimiento para el diseño de ligantes sintéticos de propiedades seleccionadas, preparados a partir de una mezcla binaria a la que se le añade el tercer componente, quedando así formulado el ligante sintético.

Esta memoria de Tesis se estructura en diversos capítulos. En el capítulo 2 (antecedentes bibliográficos), se describen la naturaleza fisico-química de los componentes que forman parte de los ligantes sintéticos, así como los métodos de caracterización mecánica y térmica empleados en este estudio.

En el capítulo 3 se describen las propiedades de los materiales utilizados, la composición de las mezclas estudiadas y los equipos y protocolos experimentales empleados en la preparación y la caracterización de las mezclas estudiadas.

En el capítulo 4 se describen e interpretan los resultados más relevantes obtenidos a partir de la caracterización mecánica y térmica de los componentes puros, mezclas binarias y ligantes sintéticos preparados, concluyendo con la relación entre composición, estructura y propiedades de los sistemas estudiados.

Las conclusiones de este estudio se presentan en capítulo 5, demostrándose que la resina es la responsable de la consistencia del ligante, mientras que el polímero le confiere propiedades elásticas y resistencia a la carga. Por su parte, el aceite es un medio dispersante de estos dos componentes, cuya proporción determina el balance entre la consistencia y la elasticidad, así como el rango de temperatura donde dominan dichas propiedades.



2. Antecedentes bibliográficos

2 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1 Ligantes Sintéticos

2.1.1 Origen de los Ligantes Sintéticos

La apariencia habitual de los pavimentos de la red viaria, de color negro con líneas blancas marcadas en diversas partes de la vía, cumple de forma adecuada con el propósito al que se destina, esto es, delimitar o señalar. A pesar de esto, hay ocasiones en las que la tonalidad cromática de los betunes tradicionales no es apropiada, ya sea por motivos de seguridad o bien por cuestiones de tipo estético. Las causas más comunes por las que se requiere la modificación del color de los betunes tradicionales son las siguientes:

- Señalar situaciones especiales de circulación con objeto de aumentar la seguridad vial en cruces, carriles de bicicletas, de autobuses, etc.
- Indicar distintas zonas de uso de los pavimentos (aparcamientos, vías de servicio, etc.).
- Incrementar el efecto de la iluminación en zonas donde ésta es especialmente necesaria, como túneles, pistas de aterrizaje, etc.
- Aumentar el atractivo de zonas deportivas, pistas de atletismo, canchas de tenis, circuitos de Fórmula 1, etc.
- Disminuir el impacto ambiental en el paisaje de paseos, jardines, etc.

2.1.1.1 Aplicación de capas pigmentadas

Una de las formas más frecuentes de coloración de pavimentos es la aplicación de capas de pequeño grosor, que dan las características de coloración.

Existe un amplio conjunto de métodos de coloración de pavimentos, que se aplican una vez que éstos han sido construidos. Se pueden añadir partículas coloreadas minerales disueltas en resinas que se adhieren a la superficie [1], aplicándolas mediante rodillo o atomizadores. Se han propuesto emulsiones de polímeros acrílicos [2, 3], que con cantidades de pigmento entre el 0,5 y el 3% consiguen coloraciones duraderas, resistentes al agua, la abrasión y los agentes químicos.

Es frecuente el uso de agregados coloreados en la formulación de la mezcla asfáltica. Por lo general, se emplean pequeñas capas superficiales extendidas sobre la base asfáltica.

Existen diversas formas de extensión de capas. Una de ellas es el riego atomizado de una mezcla de betún con sólidos minerales coloreados, finamente divididos [4]. El resultado obtenido es una capa coloreada que se comporta satisfactoriamente respecto a la carga del tráfico y es resistente al agua.

Se utilizan mezclas coloreadas en las que el pigmento se dispersa en ligantes transparentes, los cuales se añaden al asfalto en el momento de la compactación [5]. Estas mezclas no necesitan la aplicación en caliente y pueden ser extendidas en capas permeables, manteniendo esta propiedad después de la aplicación sin tener influencia en el comportamiento mecánico.

2.1.1.2 Pigmentos disueltos en ligantes adhesivos

Los ligantes adhesivos son sustancias poliméricas de bajo peso molecular, que se utilizan como medio dispersante del pigmento y como compactante de capas de pigmentos en la mezcla bituminosa. Sus propiedades mecánicas son más de resistencia al desprendimiento de la capa coloreada que de resistencia a la carga, papel que se deja a las capas de asfalto sobre las que se aplica.

Estos ligantes, por lo general, están formados por resinas de poliuretanos [6], a los que se añaden los agentes de curado antes de la aplicación. Después de un tiempo, que oscila desde varias horas hasta un día, la capa coloreada queda perfectamente fijada. Presentan la ventaja de que el material adhesivo es también coloreado, por lo que el desarrollo del color es aún mejor.

Otro tipo de adhesivos coloreados de politerpenos [7] y EVA (etilen vinil acetato) se puede aplicar con los equipos tradicionales de asfaltado. El ligante se añade al árido mezclándose con éste, puede ser compactado, presentando buena resistencia y conservación.

2.1.1.3 Adición de pigmentos al betún

La mayoría de las mezclas coloreables (Figura 2- 1) se fabrican mediante la adición de un pigmento, normalmente óxido de hierro, durante las operaciones de mezcla del betún con el árido. Este proceso conlleva una serie de limitaciones en cuanto a la gama de colores obtenida, restringidos a tonos rojos y grises. Asimismo, se necesitan considerables cantidades de pigmento para conseguir una coloración aceptable.



Figura 2- 1. Asfaltos coloreados

Principalmente, los asfaltenos son los responsables de la dificultad de coloración de los betunes tradicionales, ya que estos sólidos, de color negro, impiden u ocultan el desarrollo del color del pigmento.

Los procesos de eliminación de los asfaltenos, además de encarecer el betún, pueden llegar a tener una influencia negativa en las propiedades reológicas del mismo, por lo que, en la práctica, no se utilizan. Se han desarrollado diversas formas de coloración de los betunes, cada una de ellas con ventajas e inconvenientes.

En general, la incorporación de pigmentos al betún necesita grandes proporciones de éstos, y no se consigue toda la gama de colores. Se producen buenas coloraciones rojas y grises, por adición de óxidos metálicos fundamentalmente.

En otras ocasiones, se añaden áridos minerales coloreados, sulfatos, carbonatos, y tierras metálicas [8]. Estas partículas forman con el betún una mezcla a la que se ajusta el índice de penetración según las necesidades. Este tipo de mezcla presenta la ventaja de ser menos pegajosa y se puede almacenar a temperatura ambiente. Después, mediante calentamiento, se transforma en un producto sólido resistente.

Otra forma de coloración es la adición de polímeros de etileno y propileno y copolímeros de estireno-butadieno, etileno-vinílicos, etc., que dan color a una resina termoplástica [9]. Este tipo de materiales, además

de permitir la coloración del betún, lo modifican, proporcionándole mejores propiedades reológicas.

Se han empleado mezclas de pigmentos inorgánicos [10], como óxidos de metales, compactadas previamente, formado granos esféricos o cilíndricos de 1 mm que se adicionan a la mezcla asfáltica en el momento de la compactación en obra y que proporcionan coloración. Este procedimiento tiene un uso limitado, debido a la escasa gama de colores que de él se obtiene.

Otros métodos de coloración son la adición de fangos rojos a las mezclas de pavimentación [11] y la adición de vidrios coloreados [12] que aumentan la fortaleza de la unión adhesiva del ligante al árido.

2.1.1.4 Uso de ligantes sintéticos coloreables

Los ligantes sintéticos se definen como mezclas no bituminosas que pueden ser coloreadas por adición de pigmentos o de agregados coloreados. A pesar de que la composición química de los ligantes sintéticos es muy diferente a la de los betunes de petróleo, ambos pueden poseer propiedades reológicas similares, presentando los ligantes sintéticos la ventaja de fácil coloración [13], como queda demostrado en la bibliografía [14, 15, 16]. Los ligantes sintéticos son llamados, a veces, mezclas coloreadas, por el hecho de que no contienen asfaltenos, que son los componentes que proporcionan al betún el color negro. Se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- los que, además de facilitar la coloración, proporcionan las propiedades mecánicas de resistencia a la carga necesarias y propias de los betunes,
- y aquéllos que sólo son un medio de aplicación y adhesión del color, mientras que una base asfáltica bituminosa mantiene las propiedades mecánicas.

En cuanto a la aplicación de las mezclas del primer grupo, no se necesita maquinaria especial, al contrario de lo que ocurre con el

segundo grupo, para el que puede ser necesaria una modificación de la maquinaria.

2.1.2 Componentes de los ligantes sintéticos

Como se ha señalado, las dificultades para obtener mezclas coloreables a partir de betunes han obligado a la investigación y producción de sustancias sintéticas fácilmente coloreables, con propiedades mecánicas parecidas a las del betún, que permitan su uso en la mayoría de las aplicaciones donde las mezclas coloreadas se aconsejan. Estos productos, llamados ligantes sintéticos o ligantes claros, debido a sus tonos acaramelados, son una mezcla de sustancias que forman un sistema macroscópicamente compatible. Su coloración es fácil, y, con cantidades de pigmento del 1 al 2% p/p, se obtienen colores de tonalidades aceptables en casi toda la gama cromática [17].

Los ligantes sintéticos presentan un comportamiento parecido a los betunes destilados de crudo, con propiedades mecánicas y comportamiento reológico similar, o incluso superior, al de los betunes normales y modificados.

En general, un ligante sintético está constituido por tres grupos de componentes:

- Un grupo aceitoso, que tendría un papel estructural correspondiente a la fase malténica de los betunes, es decir: medio dispersante de componentes de mayor peso molecular.
- Otro de naturaleza resínica, de pesos moleculares medios, responsable de las propiedades de adhesividad y consistencia.
- Y un tercer grupo, con pesos moleculares más altos, de naturaleza polimérica, que formaría una red estructural, y responsable fundamentalmente de las propiedades de elasticidad y resistencia a la carga.

Desde el punto de vista estructural, el sistema anterior sería una dispersión de las cadenas de polímero en un medio aceite-resina, como más adelante se discutirá. Las propiedades mecánicas de este sistema, dependen de su proporción relativa, de su naturaleza química, así como de las distintas interacciones e incompatibilidades entre los componentes.

2.2 Aceites de petróleo

El medio dispersante en los ligantes sintéticos lo constituyen los aceites de petróleo de naturaleza diversa (parafínica, aromática, y nafténica), obtenidos en distintos puntos del proceso de refino. En la mayoría de los casos, se prefieren aceites de naturaleza aromática y nafténica, teniendo las parafinas influencias negativas en las propiedades reológicas [18].

Las características específicas de estos aceites dependen del tipo de crudo de procedencia, así como del tipo de proceso por el que se obtienen. Se han utilizado extractos aromáticos, procedentes de tratamiento de aceites lubricantes, como furfural, fenol, “bright stock”, etc.

2.2.1 El aceite de petróleo como plastificante

La elasticidad y rigidez de los polímeros son, en ocasiones, unas de las mayores desventajas de su utilización en numerosos campos de estudio [19]. Los plastificantes son ampliamente empleados en la industria de los plásticos para mejorar la procesabilidad, flexibilidad y ductilidad de muchos polímeros. En los polímeros semicristalinos, como el polietileno, un plastificante eficaz debe ser capaz de reducir la temperatura de transición vítrea (T_g) de las regiones amorfas.

La T_g se define, en los polímeros amorfos y semicristalinos, como la temperatura a la que el movimiento de las cadenas poliméricas está

altamente restringido, de forma que dota al material de una elevada rigidez, y como consecuencia de ésta, de una enorme fragilidad [20]. Si la T_g en los polímeros semicristalinos esta próxima a la temperatura ambiente o por debajo de ella, se mejora la flexibilidad.

En ciertos casos, la adición de un aceite plastificante a un polímero cristalino desplaza el punto de fusión de la fase cristalina hacia temperaturas más bajas, por lo que se reduce la temperatura de procesado y con ello se evita su posible descomposición térmica a alta temperatura.

Los aceites minerales provenientes de la destilación del crudo son plastificantes efectivos del polietileno, pero bajo determinadas condiciones tienden a migrar hacia la superficie del material, provocando que ésta se torne resbaladiza. La eficiencia de los plastificantes se evalúa en términos del desplazamiento de la T_g y de la mejora de las propiedades mecánicas. Por ejemplo, la T_g del polietileno decrece a medida que aumenta el contenido en plastificante [21]. El incremento de la concentración de plastificante puede alterar el grado de cristalinidad del polímero, así como desplazar la temperatura de fusión de la fase cristalina a temperaturas más bajas.

El descenso de la T_g con la adición de plastificante es satisfactoriamente descrito por diversas ecuaciones que correlacionan el desplazamiento de la T_g con la concentración de plastificante. Una de ellas fue propuesta por Fox para mezclas de polímeros miscibles:

$$\frac{1}{T_{g(\text{mezcla})}} = \frac{\omega_2}{T_{g2}} + \frac{\omega_1}{T_{g1}} \quad \text{ecuación 2- 1}$$

donde ω_i es la fracción en peso o volumen de cada componente i y T_{gi} es la temperatura de transición vítrea del componente i de la mezcla.

Otra expresión, descrita por Gordon y Taylor, se define del modo siguiente:

$$T_{g(\text{mezcla})} = \frac{\omega_1 \cdot T_{g1} + k \cdot \omega_2 \cdot T_{g2}}{\omega_1 + k \cdot \omega_2} \quad \text{ecuación 2- 2}$$

donde ω_i y T_{gi} son la fracción en peso o volumen y la Tg del componente i de la mezcla, respectivamente, y k es un parámetro de ajuste.

La influencia del contenido de plastificante sobre la temperatura de fusión del polímero depende de la concentración y de las interacciones polímero-plastificante, según expresa la ecuación de Flory:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{V_u}{V_1} \cdot (\phi_1 - \chi_1 \cdot \phi_1^2) \quad \text{ecuación 2- 3}$$

donde T_m^0 y T_m son las temperaturas de fusión del polímero puro y del polímero en una mezcla con una fracción volumétrica del diluyente ϕ_1 , respectivamente; ΔH_u y V_u son los calores de fusión y el volumen molar parcial por unidad de repetición polimérica; V_1 es el volumen molar de diluyente; y χ_1 es el parámetro de interacción polímero-diluyente.

No obstante, la aplicación de plastificantes provoca algunos efectos adversos, como el deterioro de las propiedades de adhesión. La migración de los plastificantes hacia la superficie de los polímeros es un proceso que reduce la capacidad de adhesión. Los plastificantes más adecuados son aquellos con un punto de ebullición lo suficientemente alto como para evitar pérdidas de los mismos durante el procesado.

2.3 Resinas

Los componentes resínicos fundamentales que se utilizan en la formulación de ligantes sintéticos son compuestos de origen natural o artificial, de pesos moleculares medios, con propiedades de adhesividad y plasticidad que posibilitan la cohesión de la mezcla final.

2.3.1 Resinas de petróleo

Se han utilizado resinas de petróleo [22], constituidas por hidrocarburos termoplásticos derivados del craqueo intenso de aceites de petróleo. Son compuestos de peso molecular en torno a 2000 g/mol. Están compuestos por hidrocarburos polimerizados y, dependiendo de su grado de saturación, son más o menos resistentes a la oxidación. Su color suele ser claro, deseable en este tipo de aplicaciones. Estas resinas se han obtenido también como subproducto del procesado de gasolinas y lubricantes.

Las resinas de petróleo pueden obtenerse sintéticamente a partir de la copolimerización de mezclas de olefinas y diolefinas puras [23]. Las resinas de petróleo poseen un punto de reblandecimiento anillo-bola entre 100 y 110°C su densidad oscila entre 0,7 y 1,0 g/ml. Presentan buena compatibilidad con los aceites de petróleo, resinas naturales y sintéticas, y con las parafinas.

En su aplicación como compuestos resínicos en la formulación de ligantes sintéticos, se prefiere una resina lo más clara posible, que tenga buena compatibilidad con los polímeros que se utilicen. Se añade en cantidades que oscilan entre el 30 y el 60%, dependiendo de los valores que se quieran obtener de índice de penetración y punto de reblandecimiento anillo-bola.

2.3.2 *Resinas de cumarona-indeno*

Las resinas de cumarona-indeno se han empleado como componentes de ligantes sintéticos coloreables [24, 25]. Estas resinas son termoplásticas, de peso molecular relativamente bajo, producidas por la polimerización catalítica de la cumarona (benzofurano) y el indeno. La fuente de producción es la nafta pesada del aceite de alquitrán de hulla.

Sus propiedades dependen de la forma en que se haya producido. El color varía desde el ámbar hasta el pardo oscuro, con puntos de reblandecimiento anillo-bola entre 5 y 215 °C. Las resinas de color pálido se obtienen cuando las mezclas de monómeros purificados se tratan con ácido alquilsulfónico [26]. Los polímeros, de color más claro, se pueden obtener por polimerización a 200-260°C de aceites que contienen cumarona, indeno, y dicitlopentadieno [27], dependiendo las coloraciones de las condiciones de control térmico. También se pueden conseguir resinas prácticamente incoloras, a partir de las coloreadas, mediante procesos de hidrogenación [28].

2.3.3 *Resinas epoxi*

Las resinas epoxi poseen pesos moleculares desde 200 hasta 8000 g/mol. Tienen aspecto de líquidos viscosos o sólidos quebradizos, son transparentes y solubles en aceites de petróleo dependiendo de su peso molecular.

Se han empleado compuestos epóxidos en la formulación de ligantes coloreables en pavimentación [29, 30]. Las resinas epoxi son productos termoestables que se convierten rápidamente en polímeros mediante una reacción de curado. Esto implica unas condiciones de utilización distintas a las de los ligantes termoplásticos, en los que no es necesaria la existencia de una reacción de curado. La mezcla, una vez

curada, posee gran resistencia mecánica y térmica, elasticidad, buenas propiedades de adherencia y resistencia química.

2.3.4 Resina de colofonia

2.3.4.1 Descripción y aplicaciones

Se denomina colofonia a las resinas extraídas de coníferas, como el pino, abeto, y alerce. El nombre viene del latín “Colofonia”, que fue en épocas clásicas el nombre de una ciudad en Lidia, en el este de Asia menor. Se obtiene de la trementina o de la madera de tocones de pinos y contiene principalmente ácidos resínicos con pequeñas cantidades de compuestos no ácidos. Su color varía de amarillo pálido a marrón más o menos oscuro, según la fuente y el método de recogerla o tratarla. Es translúcida, vítrea, frágil a temperaturas ordinarias y tiene ligero olor y sabor, parecidos a los de la trementina. Es insoluble en agua, pero se disuelve bien en la mayoría de las grasas y disolventes orgánicos (alcoholes, ésteres, benceno, disulfuro de carbono, etc).

En la actualidad son tres las fuentes que existen para la obtención de productos resinosos (colofonia y aguarrás).

- Miera (resinación de árboles vivos).
- Madera de coníferas
- Aceite de sebo o “tall-oil” (subproducto del proceso al sulfato para la obtención de pasta celulósica).

Son tres los métodos de obtención industrial más importantes:

- Extracción con disolvente de la madera de tocones de pino.
- Incisión del árbol vivo.
- Separación a partir del aceite de resina.

La colofonia empleada tal cual se extrae se denomina colofonia sin modificar. Si recibe algún tipo de tratamiento químico (hidrogenación,

desproporcionamiento, polimerización, etc.), se denomina colofonia modificada.

La colofonia sin modificar se usó extensamente en las industrias de tintas tipográficas, linóleo, barnices, aislamiento eléctrico, fundiciones, aceites para núcleo de vaciado, cuero, fósforos, adhesivos, construcción, fundentes, papel cazamoscas, moldeo de termoplásticos, depilatorio, etc. Puede sufrir tres procesos fundamentales:

- Tendencia a cristalizar en los disolventes empleados
- Oxidación por el oxígeno
- Reacción con sales de metales pesados, como en los barnices.

2.3.4.1.1 Composición: colofonias de resina y de madera

Las colofonias están compuestas, aproximadamente, de 90% de ácidos resínicos y 10% de materia no ácida.

2.3.4.1.1.1 *Fracción resinosa ácida*

Los ácidos resínicos son ácidos monocarboxílicos de alquilhidrofenantrenos. Los ácidos, con dos dobles enlaces, tienen la fórmula empírica $C_{19}H_{20}COOH$, y los ácidos de tipo abiético y pimárico tienen las estructuras que se representan en las Figuras 2-2 y 2-3, en las que las líneas de trazos representan las diferentes posiciones de los dobles enlaces. El grupo carboxílico está unido a un átomo de carbono terciario y se halla rodeado por otros grupos, lo que da lugar a un gran impedimento estérico. Por ello, las reacciones del grupo carboxilo se producen con dificultad.

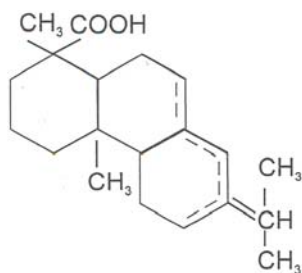


Figura 2- 2. Ácido abiético

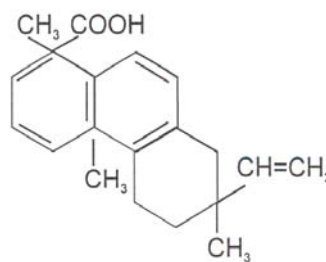


Figura 2- 3. Ácido pimárico

Los ácidos resínicos se clasifican en dos grupos, atendiendo al tipo de ácido del que proceden: abiético y pimárico (Figura 2- 4) [31].

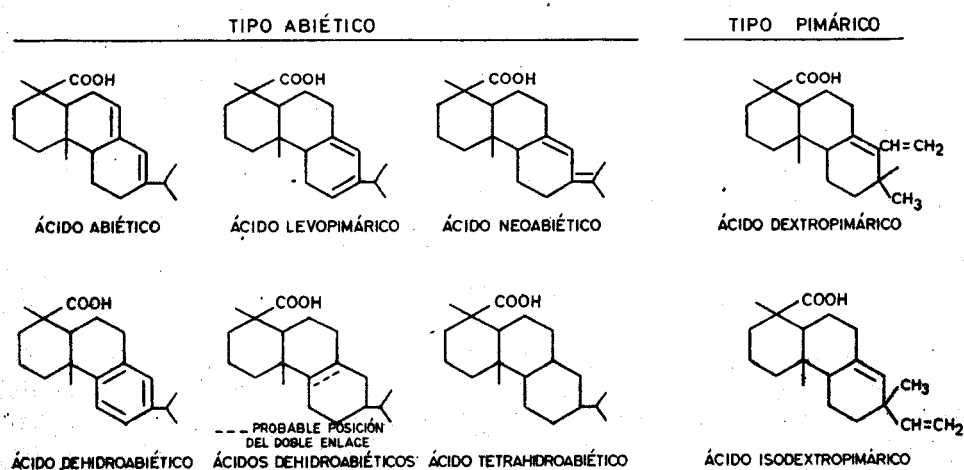


Figura 2- 4. Fórmulas estructurales de ácidos resínicos

Los dobles enlaces de los ácidos de tipo abiético son conjugados, mientras que los del tipo ácido pimárico no pueden serlo, por la naturaleza cuaternaria del átomo de carbono en posición 7.

La estabilidad relativa de los dos tipos guarda relación, indudablemente, con esta última diferencia; el tipo abiético es susceptible de isomerización por el calor y por los ácidos y de oxidación por el oxígeno atmosférico, mientras el tipo pimárico es estable en estas condiciones. Los ácidos con dos dobles enlaces tipo abiético se isomerizan por la acción del calor o de los ácidos hasta una mezcla en equilibrio que contiene principalmente ácido abiético [32]. En las mismas

condiciones se desproporcionan y dan mezclas de ácidos dehidroabiético e hidroabiético.

Las cantidades relativas de ácidos resínicos en las colofonias de trementina y de madera, como resultado del proceso de elaboración, son esencialmente las mismas, por lo que la diferencia entre las dos está presumiblemente en la fracción resinosa neutra [31]. Sin embargo, antes del tratamiento, las proporciones de los ácidos resínicos en la oleorresina recogida cuidadosamente difieren considerablemente de las que existen en la colofonia que de ella se obtiene. El principal componente de la oleorresina es el ácido levopimárico.

2.3.4.1.2 Reacciones y derivados

La molécula de ácido resínico tiene dos centros de actividad química: los dobles enlaces y el grupo carboxilo. Gracias a ellos, se obtienen muchas modificaciones en la estructura y numerosos derivados. Como la colofonia está compuesta por numerosos ácidos resínicos, la química de sus reacciones es compleja.

2.3.4.1.2.1 *Reacciones en el doble enlace: isomerización*

Los tres ácidos que contienen dos dobles enlaces conjugados, esto es, los ácidos abiético, neoabiético y levopimárico, son inestables al calor y en medio ácido. Por el contrario, el ácido pimárico, que carece del sistema de dobles enlaces conjugados, no sufre estos cambios. La isomerización tiene importancia práctica por los cambios que ocurren en el tratamiento de la trementina y de los extractos de madera en la producción de colofonia, y porque la reacción se usa para obtener colofonias modificadas, más estables, y derivados.

2.3.4.1.2.2 *Oxidación al aire*

Una de las reacciones de los ácidos resínicos, centrada en los dobles enlaces, que causa mayores problemas y, por ello, de gran importancia, es la oxidación con el oxígeno atmosférico. Los ácidos del tipo abiético, con sistema de dobles enlaces conjugados, absorben fácilmente oxígeno, mientras que los del tipo pimárico son relativamente inertes. En la oxidación de dienos, que probablemente se produce por un mecanismo de radical libre en cadena, se forman peróxidos y grupos hidroxilos. En uno de los casos, el grupo metileno activado en C-6 es atacado y forma un hidroxiperóxido, que se descompone y da un hidroxilo en esa posición; en el otro caso, el sistema de dobles enlaces reacciona con formación de un peróxido que se abre y da un glicol. Indudablemente, las reacciones siguen más adelante y se forma una mezcla compleja de productos de oxidación, en los que no siempre queda intacto el núcleo hidrofenantreno, y que no son fáciles de caracterizar.

Por ello, cuando se expone al aire la colofonia durante algún tiempo, las superficies expuestas se oxidan y resulta un producto de color mucho más oscuro y, en muchos casos, de menor valor. Por lo mismo, se obtienen colofonias de grado inferior si se deja el producto fundido en contacto excesivo con el aire durante el proceso de refinado.

Se ha dedicado alguna atención al uso de la reacción de oxidación para obtener colofonias de punto de reblandecimiento más alto, llamadas colofonias endurecidas. Un método eficaz para obtenerlas es inyectar aire en resinato de calcio fundido durante 6 horas, a 200-212°C. Se produce un aumento de más de 20°C en el punto de reblandecimiento, debido a la oxidación y a las sales cálcicas de punto de fusión más alto.

Como la oxidación de los ácidos tipo abiético y de la colofonia ocurre en el sistema de dobles enlaces conjugados, un método para reducir la oxidación al aire de las colofonias tendría que basarse en la alteración de estos dobles enlaces. Se han empleado industrialmente,

para obtener colofonias más estables, la hidrogenación, el desproporcionamiento y la polimerización.

2.3.4.1.2.3 Polimerización

Los ácidos con dos dobles enlaces tipo abiético, que se degradan fácilmente por la oxidación al aire, se estabilizan en condiciones cuyo resultado final es su polimerización. La colofonia polimerizada industrial se obtiene por la acción de haluros alquílicos, o metálicos, o de ácidos inorgánicos sobre la colofonia, a temperatura ambiente, durante tiempo prolongado. El resultado final de la reacción es la polimerización de una gran parte de los ácidos de tipo abiético, con formación de un dímero heterogéneo.

Una propiedad notable del sistema de doble enlace resultante en el dímero es su menor susceptibilidad al ataque por el oxígeno atmosférico, con lo cual se efectúa la deseada estabilización de los ácidos de tipo abiético con dos dobles enlaces.

2.4 Polímeros

Los polímeros son materias primas naturales o sintéticas que están constituidos por una sustancia orgánica de peso molecular elevado. Se sintetizan mediante reacciones de polimerización, partiendo de compuestos químicos relativamente sencillos (monómeros).

Entre los distintos tipos de polímeros, se distinguen los termoplásticos, termoestables y elastómeros. Los primeros son permanentemente fusibles, es decir, que alternativamente se funden o se reblandecen por el calor y se endurecen cuando se enfrían. Los segundos fraguan con el calor y son permanentemente infusibles en los productos moldeados terminados. Por último, los elastómeros forman una red tridimensional con altas propiedades elásticas.

Los polímeros termoplásticos pueden hincharse o disolverse en algunos disolventes orgánicos, mientras que los plásticos termoestables son insolubles después del proceso de curado.

2.4.1 Composición

Los plásticos se usan, a veces, sin la adición de plastificantes o de rellenos para la fabricación de productos comerciales. Sin embargo, suelen modificarse por la adición de plastificantes, rellenos, colorantes y pigmentos, para comunicarles las propiedades deseadas para usos comerciales y para su tratamiento. Los plastificantes, ya sean líquidos o sólidos, por lo general, son compuestos químicos que poseen una tensión de vapor muy baja, que se añaden en la proporción de 10-40% en peso respecto a la composición final para:

- Mejorar la capacidad de moldeo.
- Aumentar la plasticidad y la flexibilidad.
- Aumentar la resistencia a la humedad, a los compuestos químicos, a los agentes atmosféricos, etc.

Los rellenos se usan para dar al producto plástico las propiedades mecánicas y eléctricas deseadas, para mejorar la estabilidad interna y para aumentar la resistencia en diversas condiciones de servicio. Aunque la cantidad de relleno en una composición suele estar comprendida entre 20 y 50% en peso de la composición final, algunas pueden contener hasta 60%.

Para refuerzo, se usan rellenos de fibras de madera, de algodón y de vidrio, cáñamo, asbesto y pulpa de madera. Para aumentar la dureza pueden utilizarse carburos metálicos, nitruros metálicos, cuarzo y mica. La función de otros rellenos es comunicar resistencia al calor, al agua y a los agentes químicos, y para ello se usan asbesto, grafito, polvos metálicos, diatomita, cuarzo, arena, óxidos metálicos y diversos metales pulverizados.

Los colorantes y los pigmentos se emplean para obtener colores deseados, pero pueden ser también utilizados como materiales de relleno. No puede darse ningún esquema sistemático sencillo para elegir los colorantes y los pigmentos, por ser muy grande la diversidad de los mismos.

Los estabilizadores se añaden para aumentar la resistencia a alguna fuerza degradante exterior, como el calor y la luz ultravioleta. Por ejemplo: el dilaurato de dibutil-estaño inhibe la descomposición del plástico de cloruro de polivinilo durante el calentamiento y el salicilato de fenilo retarda la degradación de los plásticos celulósicos por la luz del sol.

2.4.2 *Los compuestos de vinilo*

Las resinas de ésteres de vinilo se conocen desde hace más de 100 años, pero su desarrollo comercial es mucho más reciente. Las más importantes industrialmente son los acetatos polivinílicos, los cloruros polivinílicos, los copolímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo y los acetales polivinílicos. La formación de una resina partiendo de acetato de vinilo, especialmente en presencia de óxidos o peróxidos, fue registrada por Klatte y Rollet en 1917 [33].

El copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) es uno de los derivados poliméricos más empleados hoy día. Se forma introduciendo grupos de acetato de vinilo que rompen la simetría de la cadena poliolefínica del polietileno. Esto permite obtener una poliolefina con un comportamiento más elástico y altamente flexible, rompiendo, en parte, su estructura cristalina. Cuanta mayor cantidad de acetato de vinilo se incorpora, menor tendencia a cristalizar tiene el polietileno y, en consecuencia, se obtiene un termoplástico con un comportamiento altamente elástico.

El grado de cristalinidad depende de la longitud de las cadenas, así como a su grado de linealidad. Así, cuanto más cortas y lineales sean las cadenas, mayor grado de cristalinidad. (Figura 2- 5).

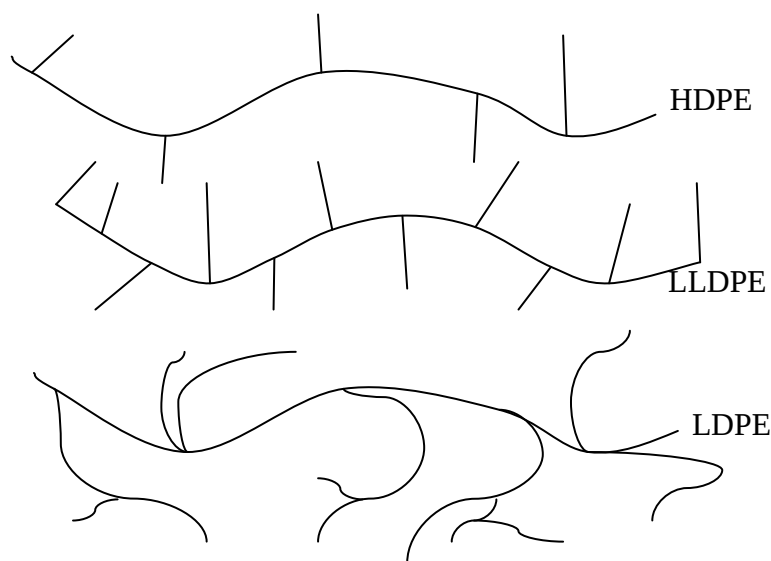


Figura 2- 5. Distintas estructuras de polietileno

Por lo tanto, el grado de cristalinidad en un copolímero EVA, vendrá dado, por un lado, por la estructura del polietileno y, por otro, por el contenido en vinil acetato.

2.4.2.1 Características

En general, un copolímero, formado por homopolímeros en bloque incompatibles, presenta una estructura polifásica. Esta estructura se manifiesta macroscópicamente homogénea, existiendo una temperatura de transición, T_s , entre un sistema homogéneo de red tridimensional y la separación de microfases, situación que tiene gran influencia en el comportamiento reológico del copolímero, sus disoluciones y mezclas [34, 35].

La estructura del EVA se representa mejor por el siguiente esquema:

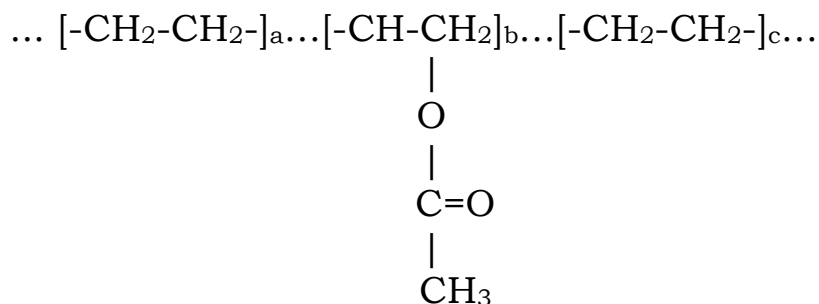


Figura 2- 6. Estructura del EVA.

Estos copolímeros EVA están compuestos, en general, por una fase cristalina (formada por unidades polimetilénicas), una región interfacial (formada por unidades etilénicas y segmentos de vinil acetato), y una fase amorfa compleja (con segmentos metilénicos no cristalizados y unidades de vinil acetato).

2.4.2.1.1 Degradación

Las resinas de acetato de polivinilo son resistentes a la luz solar y a la oxidación del aire. La luz ultravioleta produce rápidamente un ligero cambio en la superficie, que vuelve la película opaca para longitudes de onda por debajo de 3200 Å. El polímero no muestra decoloración visible.

Cuando se calienta por encima de la temperatura ambiente, se hace muy flexible a 50°C, resiste durante horas el calor a 125°C, sin alterarse, pero, a 150°C, su color se oscurece gradualmente y a unos 225°C libera ácido acético y forma una resina parda insoluble, que a su vez se carboniza a una temperatura mucho más alta. Al enfriarse por debajo de la temperatura ambiente, el acetato de polivinilo se vuelve frágil a 10-15°C.

Las cualidades de envejecimiento son excelentes a causa de la resistencia a la oxidación y de la inercia a los efectos de la luz ultravioleta.

2.4.3 *Plásticos reciclados de la actividad agrícola*

La aplicación de materiales poliméricos en agricultura y horticultura ha crecido considerablemente en los últimos años, no sólo como sustituto de materiales tradicionales, sino como medio de consecución de mejoras [36]. La aplicación de plásticos ha producido importantes mejoras en los procesos de crecimiento y mantenimiento de las cosechas, así como en las tecnologías de riego de los cultivos. El tiempo de vida media de las láminas de plásticos, expuestas a condiciones ambientales, es de 2 años aproximadamente, siendo descartados tras su uso. Los residuos plásticos de la agricultura se convierten en un problema medioambiental en aquellos países en los que el cultivo mediante plásticos en invernaderos es una práctica común. Las administraciones públicas han considerado, en los últimos tiempos, las tecnologías de reciclado y las estrategias para la reutilización de materiales reciclados como un método adecuado de gestión medioambiental.

La gestión de los residuos plásticos es un problema medioambiental global, que puede ser reducido por medio de la ruta de las 4 R: reducción en la fuente, reuso, reciclaje, y recuperación. Como consecuencia del elevado consumo de plásticos para agricultura, se originan cada año grandes volúmenes de plásticos de desecho en la Comunidad Autónoma de Andalucía, que desde hace algún tiempo vienen causando grandes problemas medioambientales.

Los residuos plásticos pueden ser reciclados mecánicamente, para obtener un nuevo plástico con propiedades y aplicaciones similares o inferiores al de origen, o químicamente, a fin de obtener materias primas [37, 38].

El reciclaje mecánico y reuso de los films procedentes de los residuos plásticos generados de los invernaderos puede contribuir a paliar en parte este problema [39].

El procedimiento que se sigue para reciclar mecánicamente plásticos consiste en trocear el material e introducirlo en una extrusora para fabricar granza reciclada [40]. Un plástico que ha sido reciclado pierde en cierto grado sus propiedades, bien debido a la degradación que haya podido sufrir durante su uso, bien por el propio proceso de reciclado. Esta merma de propiedades hace que estos plásticos reciclados deban emplearse en la fabricación de productos de menor exigencia.

En la Comunidad Autónoma de Andalucía se concentra el mayor volumen de utilización de plásticos para cubiertas de cultivo e invernaderos [40]. Los dos tipos de polímeros más empleados son el polietileno de baja densidad (LDPE) y el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), sin olvidar los policarbonatos y el PVC en el caso de cubiertas de invernaderos [41]. El copolímero EVA es uno de los polímeros reciclados más importantes para dichos films [42].

2.4.4 Polímeros utilizados en la formulación de ligantes

Los polímeros utilizados en la preparación de ligantes sintéticos son del mismo tipo que los empleados en la modificación de betunes, fundamentalmente copolímeros de estireno y butadieno [43], estireno-isopreno [44], etileno-acetato de vinilo, algunos acrílicos, poliuretanos, [45, 46], etc.

El copolímero EVA se ha utilizado ampliamente como modificante de los betunes [47, 48, 49], mezclado con un agente plastificante [50, 51, 52, 53], o como componente de los ligantes sintéticos [54, 55, 56, 57].

Los polímeros se dispersan en el medio aceitoso de los betunes o ligantes sintéticos, con el que deben tener cierto grado de compatibilidad, jugando un papel estructural en el ligante. Así, son los componentes de más alto peso molecular y responsables de la mejora del comportamiento mecánico.

Las características moleculares, peso molecular medio, distribución de pesos moleculares, longitud de bloques y ramificación tienen una gran influencia en el comportamiento estructural y, por tanto, mecánico que ejerce el polímero en el ligante.

2.5 Ensayos reológicos

El desarrollo de la industria química a principios del siglo XX, seguido de la llegada de la producción a gran escala de polímeros sintéticos, resultó en la aparición de un gran número de nuevos materiales que presentaban unas características de flujo especiales. En 1920, el profesor Eugene Bingham [58], de la Universidad de Lehigh, con el fin de designar de una forma más precisa la mecánica de los cuerpos deformables, restringida hasta entonces a la elasticidad clásica y la mecánica de fluidos, acuñó el término Reología. El término proviene del griego ρεῖν, que significa fluir. La Reología es, por tanto, la ciencia que estudia la deformación y el flujo de los materiales.

Así, la Reología estudia [59] la relación existente entre las fuerzas externas que actúan sobre un cuerpo y la deformación que éstas producen. Dado que el movimiento de cada una de las partículas que forman el cuerpo está sometido a las leyes de la Mecánica, la Reología se basa en dicha rama de la Física.

2.5.1 *Caracterización reológica de un material*

2.5.1.1 Comportamiento viscoelástico lineal

Los efectos de memoria de los materiales se manifiestan fundamentalmente en experimentos en los que el fluido se somete a tensiones dependientes del tiempo. El estudio de estos efectos de memoria en materiales cuyo comportamiento es intermedio entre sólidos y líquidos, se conoce como viscoelasticidad. El término viscoelasticidad

se usa para describir situaciones comprendidas entre los límites clásicos de la respuesta elástica hookeana y el comportamiento viscoso newtoniano.

Si la tensión o deformación aplicada es lo suficientemente pequeña para considerar la respuesta independiente de la magnitud de la misma, se tiene una respuesta viscoelástica lineal. Esta respuesta proporciona información del comportamiento del material en un estado donde su estructura permanece prácticamente inalterada.

Para un material viscoelástico, comportamiento intermedio entre los límites clásicos, los esfuerzos internos son función no sólo de la deformación instantánea, sino también de la historia de la deformación. En los materiales reales, la historia más reciente es más importante que la más distante, por lo que pueden definirse como materiales con memoria débil. En el caso de que tanto el esfuerzo como la deformación sean infinitesimales, las relaciones entre ambas magnitudes a lo largo del tiempo se pueden describir mediante ecuaciones diferenciales lineales de coeficientes constantes. Se estará definiendo, de este modo, un comportamiento viscoelástico lineal, lo cual implica que, en un determinado ensayo, la relación entre la deformación y el esfuerzo es únicamente función del tiempo y no depende de la magnitud del esfuerzo [60].

En la Figura 2- 7, pueden observarse, comparativamente, las respuestas características de materiales viscosos puros (de Newton), elásticos puros (de Hooke) y viscoelásticos lineales a diversos ensayos típicos: fluencia y recuperación, relajación del esfuerzo y oscilación.

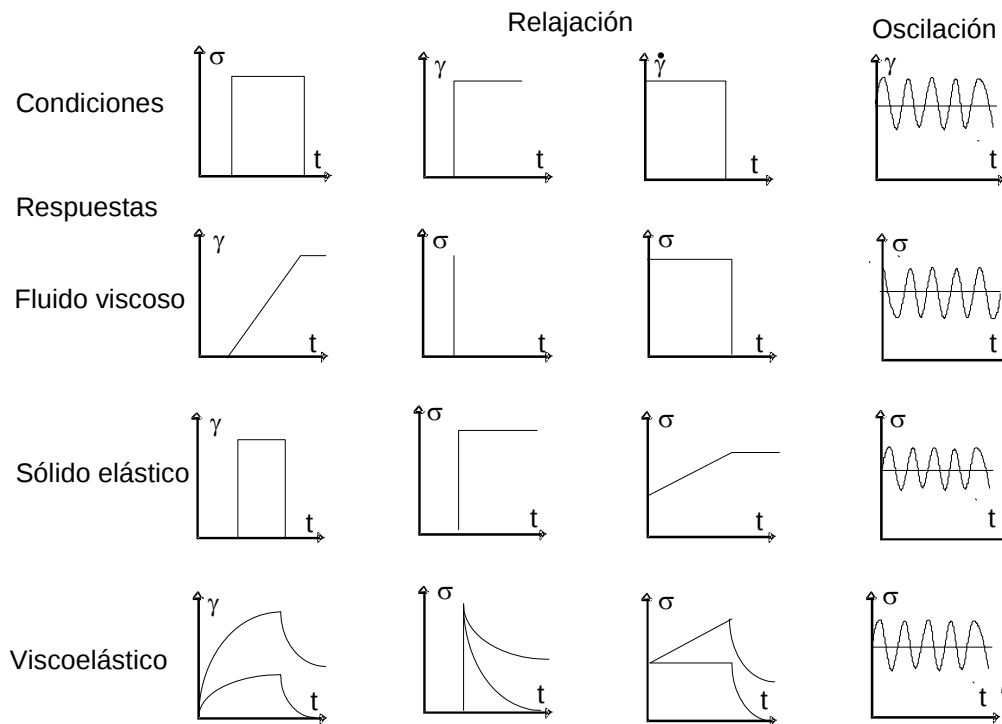


Figura 2- 7. Solicitación aplicada y respuesta producida para distintos tipos de materiales

2.5.1.1.1 Funciones viscoelásticas lineales

Un material puede ser descrito reológicamente mediante ciertas funciones respuesta de éste. Estas funciones pueden ser evaluadas experimentalmente y los resultados ajustarse a un modelo de forma empírica. En general, variaciones infinitesimales de esfuerzo, deformación o velocidad de deformación, en función del tiempo, definen adecuadamente las propiedades viscoelásticas lineales, lo que se consigue con los ensayos de relajación del esfuerzo y fluencia. Si el ensayo es de oscilación, la variable independiente es la frecuencia.

2.5.1.1.2 Ensayos dinámicos en cizalla oscilatoria

Estos ensayos consisten en la aplicación de un esfuerzo o deformación por cizalla sinusoidal, representada por una función seno o coseno:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos \omega t \quad \text{ecuación 2- 4}$$

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \cos(\omega t + \delta) \quad \text{ecuación 2- 5}$$

y en la medida de la respuesta, en función de la frecuencia, de la deformación o el esfuerzo. Esta respuesta está desfasada respecto a la sollicitación aplicada $\pi/2$ rad, en el caso de líquidos viscosos, no existiendo desfase para sólidos elásticos. Los materiales viscoelásticos dan respuestas intermedias entre estos límites.

Se define el módulo de cizalla complejo, G^* , como la relación entre el esfuerzo y la deformación [61]:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad \text{ecuación 2- 6}$$

La componente en fase, módulo de almacenamiento y denotada por G' , representa el carácter elástico del material. La componente desfasada, módulo de pérdidas G'' , representa el carácter viscoso. La tangente del ángulo de desfase δ es llamada, a veces, tangente de pérdidas, y es una medida de la relación entre energía almacenada y disipada por ciclo:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{ecuación 2- 7}$$

Siguiendo un desarrollo análogo al indicado, al recíproco del módulo complejo se le define como capacitancia dinámica o compleja:

$$J^*(\omega) = \frac{1}{G^*(\omega)} = J'(\omega) + iJ''(\omega) \quad \text{ecuación 2- 8}$$

siendo J' la capacitancia de almacenamiento y J'' la capacitancia de pérdidas.

Otra función viscoelástica muy utilizada es la viscosidad compleja, $\eta^*(\omega)$, que viene definida en términos de esfuerzo y velocidad de deformación:

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) + i\eta''(\omega) \quad \text{ecuación 2- 9}$$

Puesto que las funciones resultantes de los ensayos de relajación del esfuerzo, fluencia y oscilatorio, son medidas diferentes de las mismas propiedades, no son independientes, sino que están interrelacionadas [61] como sigue:

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad \text{ecuación 2- 10}$$

$$J' = \frac{G'}{|G^*|^2} \quad \text{ecuación 2- 11}$$

$$J'' = \frac{G''}{|G^*|^2} \quad \text{ecuación 2- 12}$$

$$\eta' = \frac{G'}{\omega}$$

ecuación 2- 13

$$\eta'' = \frac{G''}{\omega}$$

ecuación 2- 14

2.5.1.1.2.1 Principio de superposición tiempo-temperatura

Si un material es termorreológicamente simple se puede generalizar el comportamiento de una función viscoelástica lineal, aplicando el principio de superposición tiempo-temperatura. Este método permite obtener una curva maestra de dicha función viscoelástica en el intervalo de tiempo o temperatura estudiado. Según este principio, se demuestra que cualquier función viscoelástica lineal medida en función de la frecuencia, a una temperatura T , difiere de la misma función, a la temperatura T_0 de referencia, en un factor constante en la escala de frecuencia.

Dicho factor, representado como a_T , se denomina factor de superposición, y debe ser obtenido midiendo la cantidad de desplazamiento a lo largo del eje x necesario para superponer las curvas. Dicho parámetro a_T vale la unidad a la temperatura de referencia, y es función únicamente de la temperatura. La dependencia con la temperatura del factor de superposición se puede expresar de forma analítica como:

– Ecuación WLF ($T_g < T < T_g + 100$):

$$\log a_T = \frac{-C_1 \cdot (T - T_{ref})}{C_2 + T - T_{ref}}$$

ecuación 2- 15

donde C_1 , C_2 son constantes y T_{ref} es la temperatura de referencia elegida.

- Ecuación Arrhenius ($T > T_g + 100$):

$$\ln a_T = \ln A + \frac{E_a}{R \cdot T} \quad \text{ecuación 2- 16}$$

donde A es una constante, E_a es la energía de activación y R es la constante de los gases.

2.5.1.2 Ensayos de flujo en estado estacionario

Un fluido viscoelástico, sometido a cizalla estacionaria, puede ser estudiado desde el punto de vista de su comportamiento viscoso o viscoelástico.

Los materiales que presentan un comportamiento no newtoniano pueden ser clasificados por la forma en que el esfuerzo varía con la velocidad de cizalla, o en términos de variación de la viscosidad aparente con el esfuerzo o con la velocidad de cizalla.

2.5.1.2.1 Comportamiento pseudoplástico o reofluidificante

Estos materiales muestran un descenso de su viscosidad aparente (Figura 2- 8) al aumentar la velocidad de cizalla. Es el tipo de comportamiento no newtoniano más común, presentándolo los polímeros fundidos y/o en disolución, las fases micelares de disoluciones de tensioactivos, las suspensiones, betunes, etc.

Una generalización de este comportamiento corresponde a los denominados fluidos estructurales. Estos materiales presentan una región de viscosidad constante, η_0 , a bajas velocidades de cizalla, seguida de una región no lineal a velocidades intermedias. A altas velocidades de cizalla tienden nuevamente hacia una viscosidad constante, η_∞ .

La aparición de estas regiones se relaciona con cambios de estructura del material debidos al efecto de la velocidad de cizalla, de ahí el término fluido estructural. Este efecto es muy común en disoluciones micelares, lubricantes, etc.

2.5.1.2.2 Comportamiento dilatante.

Algunos materiales experimentan un aumento de su viscosidad aparente (Figura 2- 8) al aumentar la velocidad de cizalla. Este comportamiento es mucho menos común que el pseudoplástico, encontrándose en algunas suspensiones concentradas de sólidos, proteínas y ciertas disoluciones de polímeros y tensioactivos.

2.5.1.2.3 Comportamiento plástico

La plasticidad es un fenómeno mostrado por algunos materiales que se comportan como sólidos elásticos, cuando se someten a un esfuerzo cortante por debajo de cierto valor umbral, τ_0 . Para esfuerzos superiores al umbral, el material se deforma continuamente como un fluido (Figura 2- 8).

Presentan este comportamiento ciertas pastas, pinturas, cristales líquidos obtenidos a partir de tensioactivos y polímeros, suspensiones, etc.

En 1985, Barnes y Walters [62] publicaron un trabajo cuestionando la existencia real del umbral de fluencia como propiedad reológica. Estos autores argumentaban que, utilizando reómetros capaces de medir velocidades de cizalla del orden de 10^{-6} s^{-1} , se puede observar cómo fluyen muestras de comportamiento supuestamente plástico. Desde esa fecha mucho se la polemizado sobre la existencia o no del esfuerzo umbral. En cualquier caso, es perfectamente admitido desde el punto de vista ingenieril.

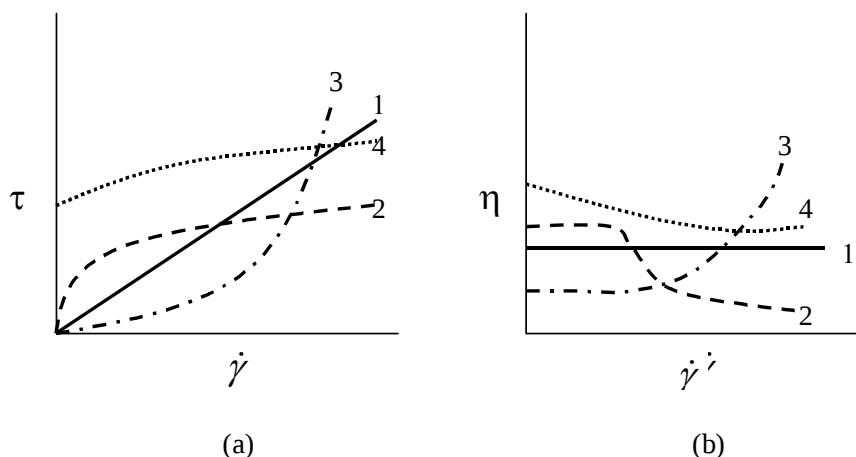


Figura 2- 8. Curvas de flujo (a) y viscosidad (b) para fluidos: [1] newtoniano, [2] pseudoplástico, [3] dilatante, [4] plástico

2.5.2 Reología de polímeros

En las mezclas complejas con polímeros, el comportamiento de la fase polimérica juega un papel principal en las propiedades del sistema. Existe un gran número de factores que influyen en las propiedades de un tipo determinado de polímero, como la distribución de pesos moleculares, la existencia y número de ramificaciones laterales, los entrecruzamientos químicos, el estado amorfo o cristalino, etc. Si la fase polímero está en disolución, influye también el tipo de disolvente, la concentración, así como las interacciones polímero-disolvente.

Mediante ensayos reológicos, puede obtenerse información sobre la microestructura de los polímeros y de cómo una modificación de la misma influirá de modo significativo en el comportamiento reológico de los mismos. Los polímeros son materiales viscoelásticos, por tanto, es muy importante conocer la relación de propiedades viscosas y elásticas a diferentes temperaturas. Mediante ensayos de cizalla oscilatoria se puede estudiar el comportamiento característico de los polímeros al aplicarles esfuerzos sinusoidales a distintas frecuencias.

En cizalla oscilatoria, en viscoelasticidad lineal, los polímeros fundidos y disoluciones concentradas de los mismos presentan un

comportamiento característico. Así, se pueden distinguir varias zonas características, según la región de frecuencias en la que se encuentre el material.

A bajas frecuencias, el valor del módulo de almacenamiento se aproxima a cero al disminuir la frecuencia, lo que indica que la energía almacenada es despreciable en comparación con la disipada. Existe una frecuencia a partir de la cual G' se hace proporcional a ω^2 . En esta zona de muy bajas frecuencias, el módulo de pérdidas, G'' , se hace proporcional a ω . Esta es la denominada zona terminal. Esto equivale a una situación en la que las cadenas poliméricas disponen en cada ciclo de tiempo suficiente para deslizar unas sobre otras, produciendo un flujo efectivo.

A valores intermedios de frecuencia, la función G' llega a ser casi independiente de la misma, obteniéndose un valor constante en un cierto intervalo. Dicha región equivale a una relajación muy pequeña, siendo el comportamiento casi perfectamente elástico, disipándose, por tanto, poca energía en las deformaciones periódicas. Por otra parte, G'' tiende a ser considerablemente menor que G' en esta zona, pudiendo presentar un valor mínimo. A esta región se le conoce como región “plateau” o de entrelazamientos.

A altas frecuencias, el módulo de almacenamiento queda por encima del de pérdidas: es la región vítrea. En esta región el movimiento de las cadenas está restringido a pequeños segmentos moleculares, movimientos de corto alcance. Existe una zona de transición, entre la región de entrecruzamientos y la zona vítrea, donde se producen reordenamientos configuracionales de segmentos y cadenas, y los valores de G'' están por encima de los de G' .

No todos los materiales presentan todas las regiones citadas. Así, por ejemplo, el betún no presenta la región plateau, sino que su comportamiento pasa de una región vítrea, donde los movimientos moleculares están restringidos a corto alcance, a una región terminal.

2.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

2.6.1 Introducción

La Calorimetría Diferencial de Barrido, comúnmente conocida como DSC, acrónimo del inglés “Differential Scanning Calorimetry”, es la técnica experimental térmica más directa y precisa para sistemas moleculares bien definidos, cuyas estructuras están estabilizadas por distintos tipos de fuerzas [63]. Por consiguiente, son susceptibles de experimentar transiciones conformacionales y/o cambios de fase al calentar o enfriar en un intervalo de temperatura experimentalmente accesible. La fusión de un polímero cristalino, así como la transición vítrea, son ejemplos de transición térmica. Es, consecuentemente, la técnica más adecuada para caracterizar termodinámicamente los sistemas. El dispositivo empleado para ello es similar a la figura que se representa a continuación:

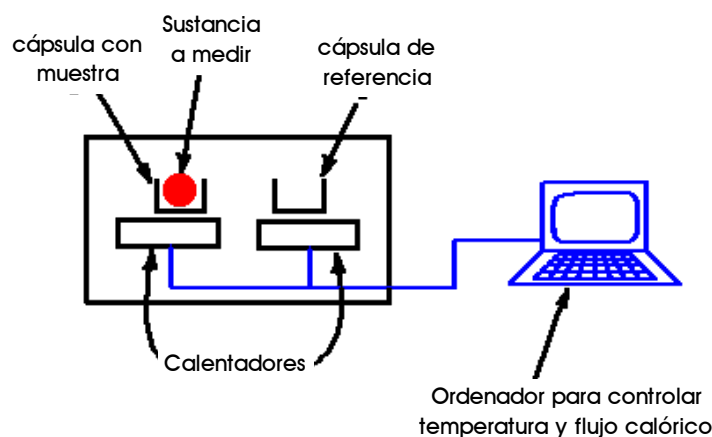


Figura 2- 9. Esquema básico de un sistema DSC

Esta técnica mide la capacidad calorífica aparente de una sustancia como una función continua de la temperatura. A partir de esta función, es posible, si el sistema macromolecular está bien definido, la determinación de los parámetros termodinámicos asociados a la transición inducida por temperatura: cambios de entalpía, ΔH , de

entropía, ΔS , de energía de Gibbs, ΔG , y de la capacidad calorífica, ΔC_p . Así, la Calorimetría Diferencial de Barrido es la única técnica que mide directamente la función de partición a través del incremento de entalpía (ΔH) observable; esta peculiaridad la diferencia del resto de las técnicas experimentales.

El conocimiento de los valores de los parámetros termodinámicos y su dependencia de las condiciones de entorno, tales como pH, fuerza iónica, naturaleza del disolvente, presencia de ligandos, etc., unidos al conocimiento detallado de la estructura tridimensional de las macromoléculas, la posibilidad de observar los cambios introducidos por mutaciones específicas y la modelización computacional, permite interpretar y relacionar la energética de los procesos de plegamiento/desplegamiento de las moléculas en términos de cambios estructurales asociados.

2.6.2 Capacidad Calorífica

El flujo de calor, a una temperatura dada, será expresado como calor, q , suministrado por unidad de tiempo, t . La velocidad de calentamiento es el incremento de temperatura, T , por unidad de tiempo, t .

$$\frac{\text{Calor}}{\text{Tiempo}} = \frac{q}{t} = \text{Flujo de calor} \quad \text{ecuación 2- 17}$$

$$\frac{\text{Incremento de temperatura}}{\text{Tiempo}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{Velocidad de calentamiento} \quad \text{ecuación 2- 18}$$

Si ahora se divide el flujo de calor q/t por la velocidad de calentamiento T/t , se tendrá el calor suministrado dividido por el incremento de temperatura.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\Delta T} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacidad calorífica} \quad \text{ecuación 2- 19}$$

Cuando se aporta una cierta cantidad de calor a una sustancia, su temperatura se incrementará en una cierta cantidad, y la cantidad de calor necesaria para producir ese determinado incremento se llama *capacidad calorífica*, o C_p . La capacidad calorífica se obtiene dividiendo el calor suministrado por el incremento resultante de temperatura, es decir, se ha deducido la capacidad calorífica a partir del gráfico de calorimetría diferencial de barrido.

2.6.3 La Temperatura de Transición Vítrea

Un parámetro característico en materiales amorfos es su temperatura de transición vítrea (T_g). La temperatura de transición vítrea representa un límite en la movilidad a nivel molecular, y se detecta como un salto en la curva del flujo de calor, como el que se representa en la siguiente figura:

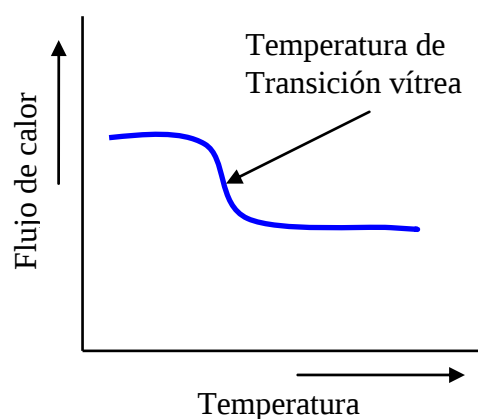


Figura 2- 10. Transición vítrea

Este salto es consecuencia de que el material posee un valor mínimo de la capacidad calórica en estado vítreo. Por tanto, la transición puede ser detectada estudiando los cambios en la curva de flujo de calor en función de la temperatura, siendo la calorimetría diferencial de barrido una de las técnicas más utilizadas para su determinación. El cambio al estado vítreo no ocurre repentinamente, sino que tiene lugar a lo largo de un intervalo de temperaturas. Esto hace que resulte un poco complicado escoger una T_g discreta, pero generalmente se toma como T_g el punto medio del salto (escalón).

2.6.4 Cristalización

Por encima de la transición vítrea, las sustancias poseen una gran movilidad en el estado fundido y nunca permanecen en una misma posición durante largo tiempo. Cuando desciende la temperatura, y se alcanza una temperatura característica, pueden adoptar una disposición sumamente ordenada, en forma de cristales. Los ordenamientos cristalinos, liberan calor, que es detectado como un incremento del flujo de calor en función de la temperatura.

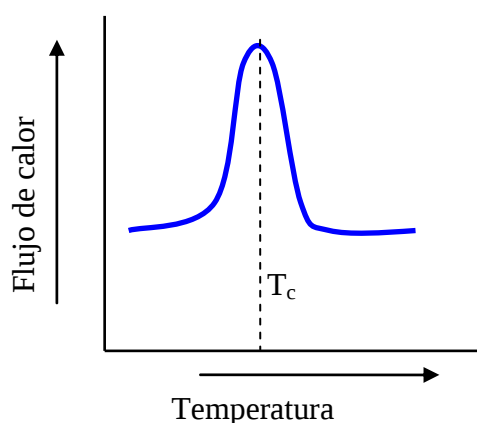


Figura 2- 11. Cristalización

La temperatura en el máximo de la curva de flujo de calor se considera, generalmente, como la temperatura de cristalización de la sustancia, T_c . También se puede medir el área de este pico, lo cual dará la energía latente de cristalización de la sustancia. Dado que el polímero cede calor cuando cristaliza, se dice que la cristalización es una transición *exotérmica*.

2.6.5 Fusión

Si se sigue calentando una sustancia más allá de su T_c , finalmente se llegará a otra transición térmica que se denomina fusión. Cuando se alcanza la temperatura de fusión de la sustancia, T_m , los cristales comenzarán a fundirse. Las cadenas abandonan sus conformaciones ordenadas y comienzan a moverse libremente.

Cuando los cristales funden, deben absorber calor para lograrlo. Esto quiere decir que, cuando se alcanza la temperatura de fusión, la temperatura de la sustancia no se incrementará hasta que hayan fundido todos los cristales. Este calor suministrado durante la fusión aparece como una gran depresión en la curva de flujo de calor respecto a la temperatura, como se muestra en la figura 2-12:

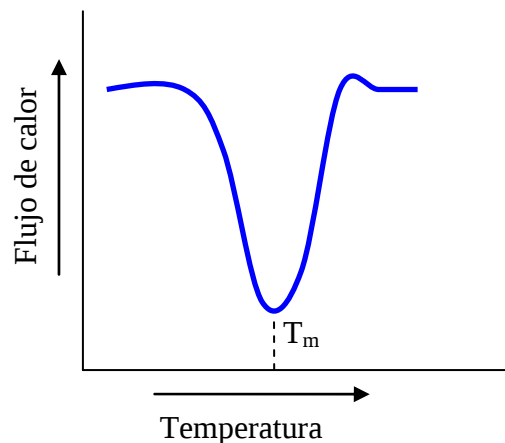


Figura 2- 12. Fusión

Se puede medir el calor latente de fusión cuantificando el área de este pico. Para ello, se considera la temperatura en el mínimo como la temperatura de fusión de la sustancia, T_m . Puesto que se ha suministrado energía para que la sustancia funda, se dice que la fusión es una transición *endotérmica*.

2.6.6 Señales térmicas

Una curva de calorimetría diferencial de barrido suficientemente completa tendría una forma similar a la que se presenta en la siguiente figura:

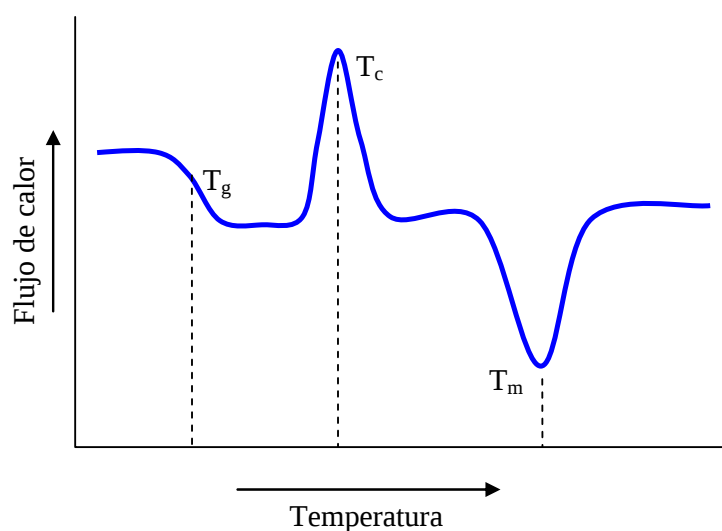


Figura 2- 13. DSC completo

Normalmente, no todo lo que se ve aquí estará presente en una curva de calorimetría diferencial de barrido. Las señales que representan la cristalización y la depresión de la fusión solamente aparecerán en las sustancias capaces de formar cristales. Las sustancias completamente amorfas no exhibirán cristalización ni fusión. Pero las sustancias que contengan dominios tanto cristalinos como amorfos, es decir, las sustancias semicristalinas, mostrarán todas las características que se ven arriba.

Si se observa atentamente la curva de calorimetría diferencial de barrido, se aprecia una gran diferencia entre la transición vítrea y las

otras dos transiciones térmicas, cristalización y fusión. En el caso de la transición vítrea, no hay ninguna depresión, ni ningún pico. Esto es porque durante la transición vítrea, no hay calor latente cedido o absorbido. Pero la fusión y la cristalización sí involucran cesión o absorción de calor. Lo único que se ve en la temperatura de transición vítrea es un cambio en la capacidad calorífica del polímero.

Puesto que hay un cambio de capacidad calorífica, pero no hay calor latente involucrado en la transición vítrea, se dice que ésta es una *transición de segundo orden*. Las transiciones como la fusión y la cristalización, que sí tienen calores latentes, son denominadas *transiciones de primer orden*.

2.6.7 Grado de cristalinidad

La calorimetría diferencial de barrido también puede informar acerca de qué proporción de la sustancia es cristalina y qué proporción es amorfa.

El calor de fusión de la sustancia se determina midiendo el área del pico de fusión en el gráfico del flujo calórico, por gramo de material, frente a la temperatura.

$$\text{área} = \frac{\text{calor} \times \text{temperatura}}{\text{tiempo} \times \text{masa}} = \frac{J \cdot K}{s \cdot g} \quad \text{ecuación 2- 20}$$

Por lo general, se divide el área por la velocidad de calentamiento en el experimento de calorimetría diferencial de barrido. La velocidad de calentamiento está dada en unidades de K/s. Por lo tanto la expresión se hace más simple:

$$\frac{\text{área}}{\text{velocidad de calentamiento}} = \frac{\frac{J \cdot K}{s \cdot g}}{\frac{K}{s}} = \frac{J}{g} \quad \text{ecuación 2- 21}$$

Dado que se conoce la masa de la muestra, se puede simplificar.

$$\left(\frac{J}{g}\right) \times g = J \quad \text{ecuación 2- 22}$$

De este modo, se calcula el calor total suministrado cuando la sustancia funde. Si se hace el mismo cálculo para la depresión obtenida en la curva de calorimetría diferencial de barrido para la cristalización de la sustancia, se puede obtener el calor total absorbido durante la cristalización. Llámese $H_{m,\text{total}}$ al calor total cedido durante la fusión, y $H_{c,\text{total}}$ al calor de la cristalización.

Restando uno de otro:

$$H_{m,\text{total}} - H_{c,\text{total}} = H' \quad \text{ecuación 2- 23}$$

H' es el calor liberado por esa porción de la muestra que ya estaba en estado cristalino *antes* de que se calentara por encima de su T_c . Si se quiere conocer qué proporción del polímero ya era cristalino antes de la transición, se resta el calor liberado durante la cristalización.

Con H' se puede deducir el porcentaje de cristalinidad, dividiendo por el calor específico de fusión H_c^* (cantidad de calor liberada por una cierta cantidad de sustancia, generalmente un gramo). H' está dado en julios y el calor específico de fusión está dado, por lo general, en julios por gramo, así que el resultado, m_c vendrá dado en gramos.

$$\frac{H'}{H_m^*} = m_c = \frac{J}{\frac{J}{g}} = g \quad \text{ecuación 2- 24}$$

Esta es la cantidad total de sustancia expresada en gramos, que era cristalina por debajo de la Tc. Si ahora se divide este número por el peso de nuestra muestra, m_{total} , se obtiene la fracción de muestra que era cristalina y por lo tanto, el porcentaje de cristalinidad.

$$\frac{m_c}{m_{total}} = \text{fracción cristalina} \quad \text{ecuación 2- 25}$$

$$\text{fracción cristalina} \times 100 = \% \text{ cristalinidad} \quad \text{ecuación 2- 26}$$

2.7 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (Termogravimetric Analysis, TGA) es una técnica analítica empleada para determinar la estabilidad térmica de un material y su fracción de componentes volátiles, monitorizando el cambio de peso que se produce cuando se calienta la muestra. La medida se lleva a cabo normalmente en aire, o en atmósfera inerte (helio o argón), y el peso es registrado en función del incremento de la temperatura. A veces, la medida se lleva a cabo en una atmósfera pobre en oxígeno (entre el 1 al 5% de O₂ en N₂ ó He), para minimizar la oxidación.

En muchos casos, el TGA es llevado a cabo en una atmósfera oxidativa (aire, o mezclas de oxígeno y gas inerte) con una rampa de temperatura lineal. La temperatura máxima se selecciona de forma que el peso de la muestra es estable al final del experimento, lo que implica que todas las reacciones químicas se han completado (como, por

ejemplo, la combustión). Esto proporciona dos importantes fuentes de información: contenido en cenizas (masa residual, M_{res}) y temperatura de oxidación (T_0) (Figura 2- 14). Mientras que la definición del contenido en cenizas es clara, la temperatura de oxidación se puede definir de muchas formas, como, por ejemplo, el máximo del pico de la velocidad de pérdida de masa (dm/dT_{max}), o bien como la temperatura inicial (T_{onset}). Lo primero se refiere a la temperatura correspondiente a la máxima velocidad de oxidación, mientras que lo segundo hace referencia a la temperatura a la que comienza la oxidación. Se prefiere utilizar la primera definición, por dos razones: la primera, es que la temperatura de inicio de oxidación es difícil de determinar, ya que la oxidación comienza de forma gradual. En segundo lugar, la pérdida de peso debida a la oxidación del carbono está normalmente sobrestimada.

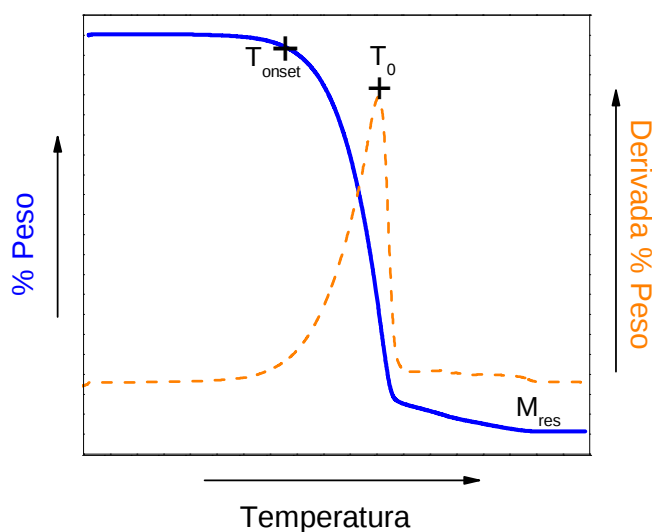


Figura 2- 14. TGA típico

En muestras heterogéneas, se obtendrán pérdidas de peso diferentes en cada experimento. Esta fuente de error puede subsanarse repitiendo el experimento varias veces. Asimismo, durante las combustiones, se observa un retroceso de la línea base. Esto se debe a la

rápida pérdida de masa que se produce en la combustión (la muestra debe pesar unos 10 mg aprox.), y que da lugar a éste fenómeno.

2.8 Ensayos tecnológicos

2.8.1 *Superpave*

El protocolo SHRP (Strategic Highway Research Programme) fue establecido por el Congreso de los Estados Unidos en 1987 para mejorar el funcionamiento y durabilidad de los autopistas y hacerlas más seguras para los usuarios. Como consecuencia surge SUPERPAVE, un producto de la investigación que el protocolo SHRP realiza sobre el asfalto, el cual integra especificaciones basadas en el funcionamiento del asfalto, métodos de ensayo, equipos y protocolos.

Ensayos tradicionales como los de penetración o viscosidad no se relacionan adecuadamente con el comportamiento y funcionamiento del pavimento. El principal objetivo del protocolo SHRP fue desarrollar especificaciones basadas en el funcionamiento para los betunes y betunes modificados.

Superpave introduce un nuevo sistema de gradación basado en el comportamiento, denominado “grado asfáltico” (PG), que fue adoptado por AASHTO (American Association of State Highway and Transportation Officials) como MP1. Este sistema está basado tanto en la determinación de la temperatura máxima promedio del pavimento en un período de siete días como en la temperatura mínima del mismo. Un ejemplo es el betún PG 64-28. El primer número indica que el betún reúne las propiedades idóneas para satisfacer las necesidades hasta 64°C, mientras que el último indica que el betún se comportará adecuadamente hasta un valor mínimo de -28°C.

A raíz de las investigaciones realizadas en el marco del protocolo SHRP surgieron nuevos métodos de caracterización de betunes y

betunes modificados. Éstos permiten relacionar resultados a escala de laboratorio con las temperaturas adecuadas para su puesta en servicio.

Mediante la reometría de cizalla oscilatoria se obtienen medidas de propiedades reológicas como el módulo de cizalla complejo (G^*) y el ángulo de fase (δ) en un intervalo de temperatura de 0 a 90°C, según AASHTO TP5. Según las especificaciones que se presentan en AASHTO MP1, deben obtenerse ciertos valores para que la temperatura a la que se realizan los ensayos pueda ser considerada como temperatura máxima en la gradación del betún. Los ensayos se realizan tanto sobre muestras no envejecidas como envejecidas:

- $G^*/\sin\delta > 1,0$ kPa
- $G^*/\sin\delta > 2,2$ kPa
- $G^*\cdot\sin\delta < 5000$ kPa

Para ser considerados adecuados para la pavimentación, según AASHTO MP1 (ASTM D4402-87), la viscosidad de los betunes o betunes modificados sin envejecer, medidos a 135°C, no deberían superar los 3 Pa·s.

2.8.1.1 Reómetro de cizalla dinámico

El reómetro de cizalla dinámico es empleado en el sistema Superpave para determinar las características reológicas de los ligantes a temperaturas medias y elevadas. Las temperaturas previstas en el área en la que el ligante asfáltico será aplicado, determinan la temperatura del ensayo.

Los ensayos básicos emplean una muestra de ligante asfáltico colocada entre dos platos. El plato inferior está fijo, mientras que el superior oscila a una frecuencia de 1,59 Hz (10 radianes/s), para generar un efecto de cizalla. Estas oscilaciones pretenden simular el efecto de la acción cortante que ejerce el tráfico a una velocidad media de 90 km/h.

Las mezclas asfálticas, en el rango de media a alta temperatura, se comportan en parte como un sólido elástico (la deformación debida a la carga es recuperable, es decir, es capaz de volver a su forma original una vez cesada la carga aplicada), y como un líquido viscoso (la deformación debida a la carga no es recuperable, es decir, no es capaz de volver a su forma original una vez cesada la carga aplicada). A través de la medida de G^* (módulo complejo) y δ (ángulo de fase), el reómetro de cizalla dinámico es capaz de determinar el módulo complejo total, así como sus componentes elástica y viscosa.

Los parámetros G^* y δ son empleados como factores para predecir los siguientes parámetros:

- “Rutting” (surcos causados por el tráfico rodado). Para resistir el “rutting”, una mezcla asfáltica debe ser rígida (no deformarse demasiado) y debe ser elástica (debe ser capaz de retornar a su forma original, tras la aplicación de una deformación). Por consiguiente, la componente elástica del módulo complejo, $G^* \cdot \cos\delta$, debe ser grande. Es decir, cuando se produce el “rutting” en mayor medida, esto es, durante la etapa temprana y media de la vida del pavimento, Superpave especifica un valor mínimo para la componente elástica del módulo complejo. Intuitivamente, cuanto mayor es el valor del módulo complejo, más rígido será el asfalto (capaz de resistir la deformación), y cuanto menor sea el valor de δ , mayor será la proporción elástica de G^* (es decir, más capaz de recuperar su forma original tras la aplicación de una deformación).
- Fatiga. Para resistir la fractura por fatiga, una mezcla asfáltica debe ser elástica (capaz de disipar energía al recuperar y no al fracturarse) pero no demasiado rígida (las sustancias excesivamente rígidas se fracturarán más que las que se recuperan tras deformarse). Por consiguiente, la componente viscosa del módulo complejo, $G^* \cdot \sin\delta$, debe ser

pequeña. Por lo tanto, cuando la ruptura por fatiga es un factor importante (cuando ha transcurrido mucho tiempo de la vida del pavimento), Superpave especifica un máximo valor para la componente viscosa del módulo complejo. Esta relación entre $G^*\sin\delta$ y la ruptura por fatiga, es más tenue que la relación para el rutting discutida en el apartado anterior

El ensayo estándar con el reómetro de cizalla dinámico es: AASHTO TP5. “Determinación de las propiedades reológicas de una mezcla asfáltica empleando un reómetro de cizalla dinámico” (Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR)).

2.8.2 Ensayos tecnológicos tradicionales

2.8.2.1 Ensayo de penetración

El ensayo de penetración es el más antiguo que existe. En 1888, H.C. Bowen, de la “Barber Asphalt Paving Company”, inventó el precursor del equipo que se emplea en este ensayo, la “Bowen Penetration Machine”. Su principio básico de funcionamiento, que es el mismo que el del ensayo de penetración, era el de determinar la profundidad a la que una aguja de coser truncada del n° 2 penetraba una muestra de asfalto bajo unas condiciones específicas de carga, tiempo y temperatura. En 1915, la ASTM fue incluso más lejos en las especificaciones para este ensayo: ASTM D5. “Penetración de materiales bituminosos” (Penetration of Bituminous Materials).

El actual ensayo de penetración (ver Figura 2- 15), publicado por primera vez en 1959, describe el procedimiento básico a seguir:

En primer lugar, se debe fundir y congelar la mezcla asfáltica bajo condiciones controladas. A continuación, se mide la penetración de una aguja estándar en la mezcla asfáltica bajo las siguientes condiciones:

- Carga: 100 gramos
- Temperatura: 25°C
- Tiempo: 5 segundos



Figura 2- 15. Ensayo de penetración

La profundidad de la penetración es medida en unidades de 0,1 mm, y convertida a unidades de penetración (por ejemplo, si la aguja penetra 8 mm, el número de penetración del asfalto es de 80). El grado de penetración se basa en el ensayo de penetración.

2.8.2.2 Temperatura de reblandecimiento anillo-bola

El punto o temperatura de reblandecimiento anillo-bola se define como la temperatura a la que una muestra de betún se deforma ante el peso de una bola de acero de 3,5 gramos. Aunque es comúnmente utilizado en Europa, es más empleado para asfaltos de impermeabilización en los Estados Unidos. Básicamente, dos discos horizontales de betún fundidos en anillos acodados de metal (ver Figura 2- 16) son calentados a una velocidad controlada en un baño líquido, mientras que cada uno soporta una bola de metal. El punto de reblandecimiento es definido como la media de las temperaturas a las

que los dos discos se reblandecen lo suficiente para permitir que cada bola, envuelta en betún, caiga una distancia de 25 mm (1 pulgada). La norma en concreto es: AASHTO T 53 (ASTM D 36); Punto de reblandecimiento del betún; aparato anillo-bola (Softening Point of Bitumen; Ring-and-Ball Apparatus).

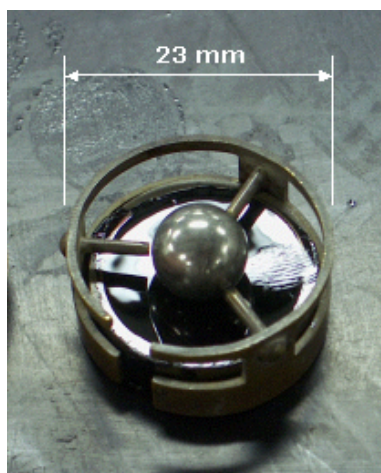


Figura 2- 16. Muestra del ensayo del punto de reblandecimiento

2.8.2.3 Viscosidad cinemática a 135°C

La viscosidad cinemática de un líquido es la viscosidad absoluta (o dinámica) dividida por la densidad del líquido a la temperatura de medida. El ensayo a 135°C fue escogido para simular las temperaturas de mezclado y vertido típicas encontradas en la construcción de un pavimento.

Los ensayos básicos de viscosidad cinemática miden el tiempo que tarda, para un volumen fijo de mezcla asfáltica, en fluir a través de un viscosímetro capilar bajo estrictas condiciones controladas (ASTM, 2001).

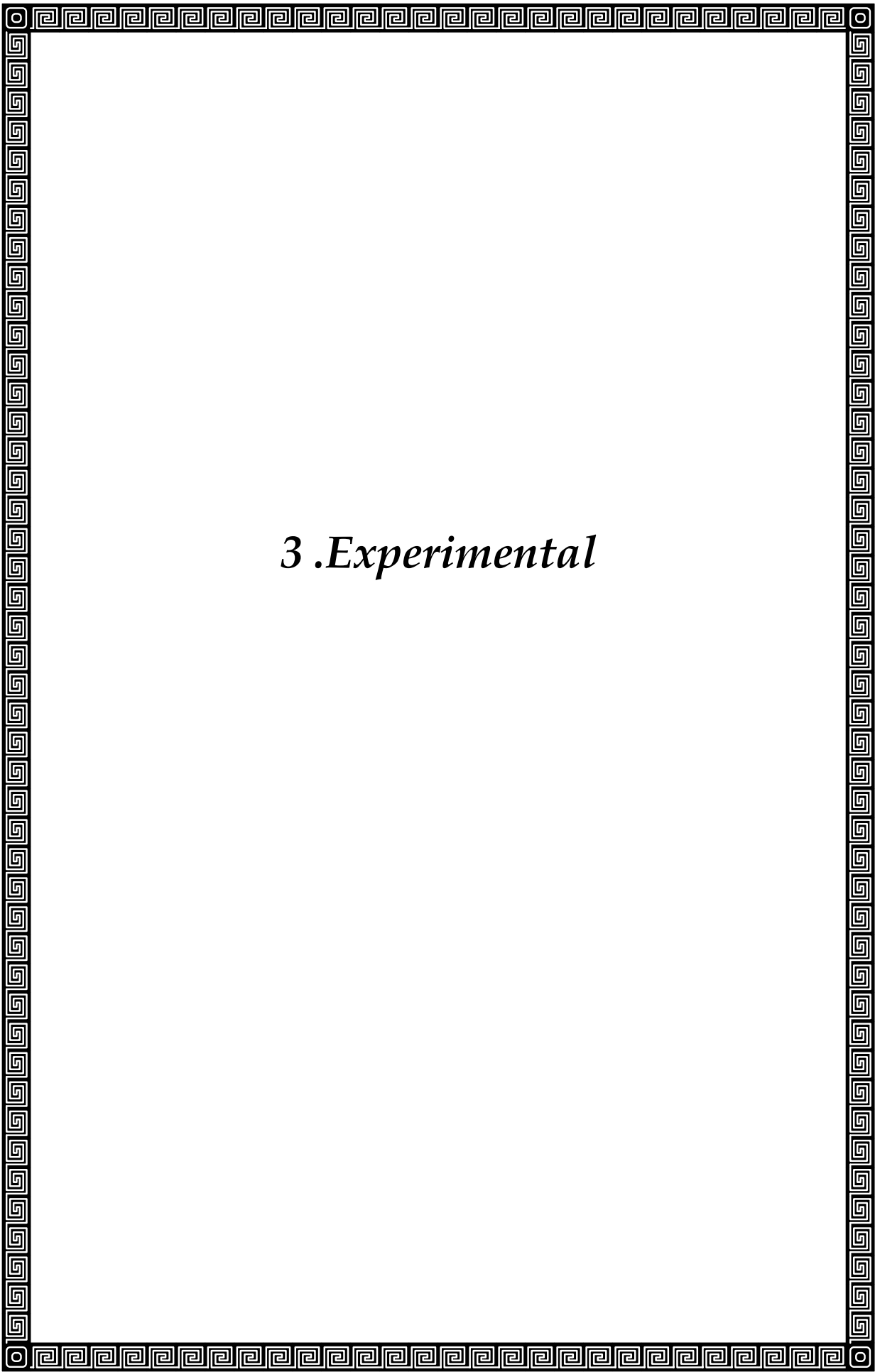
El ensayo de viscosidad cinemática estándar es: AASHTO T 201 (ASTM D 2170). “Viscosidad cinemática de asfaltos (betunes)”. (Kinematic Viscosity of Asphalts (Bitumens))

2.9 Bibliografía

- [1] Abe, S, JP Pat nº 6129097, (1994).
- [2] Daicel Chem., Ind. K.K., JP Pat nº 59008747, (1984).
- [3] Daicel Chem., Ind. K.K. JP Pat nº 88029900, (1988).
- [4] Casima Doro KK., JP Pat nº 5320522, (1994).
- [5] Bishu Kogio KK., JP Pat nº 2240301, (1990).
- [6] Gunei Kogaku Kogio K.K., JP Pat nº 58118865, (1983).
- [7] Norishita Gumi K.K., JP Pat nº 58083702, (1983).
- [8] Shokoa Shell Sekiyu KK., JP Pat nº 6073294, (1994).
- [9] Sumica Color, KK., JP Pat nº 6057148, (1994).
- [10] Toda Kogyo KK., JP Pat nº 3233005, (1991).
- [11] Renichi, O., Shiyouchi M., JP Pat nº 58021449, (1983).
- [12] Bass Mikhail G; Bondarev Konstantin T; Bondarenko Stepan A; Bagdasarov Mikhail S; et al, Glass Res. Inst., SU Pat nº 887683, (1981).
- [13] Andersen, E., WO Pat nº 03/062315 (2003).
- [14] Jan Van Beem, E., GB Pat nº 1226234 (1971).
- [15] Syrier Johannes L. M., Vonk W. C., EP Pat nº 0179510A, (1986).
- [16] Vonk W. C., EP Pat nº 0330281A (1989).
- [17] Schellekens, J.C.A. Korenstra, J. Shell Bitumen Review 627, 22, (1987).
- [18] Pérez P., Barrón, E. Díaz, P. La Llave, J. Comunicación privada.
- [19] Smith, R., "Biodegradable Polymers for Industrial Applications", Woodhead Publishing, Cambridge, England, (2005).
- [20] Balart Gimeno, R., López Martínez, J., García Sanoguera, D., Parres García, F., "Técnicas Experimentales de Análisis Térmico de Polímeros", Editorial de la Universidad Politécnica de Valencia, (2004).
- [21] Ivanov, I., Muke, S., Kao, N., Bhattacharya, Polymer, 42, p 9809-9817, (2001).
- [22] Fukada K., Omichi M., Yoshida H., Nisshin Kasey K.K., JP Pat nº 4359063, (1992).
- [23] Garber, J.D. Standard Oil Development Company, US Pat nº 2507100 (1950).
- [24] Murakami, M., Nichireki Chem Ind Co., JP Pat nº 62189203 (1987).

-
- [25] Kinoshita K., Fukakusa K., Fukuzumi T., Takahata N., Nichireki Kagaku Co., JP Pat n° 6166156 (1994).
- [26] Anderson, G.K. Neville Co., US Pat n° 2047247 (1936).
- [27] Carmody, W.H. Neville Co., US Pat n° 2067073 (1937).
- [28] Carmody, W.H. Neville Co., US Pat n° 2266675 (1941).
- [29] Daicel Chem. Ind. K. K., JP Pat n° 58044104 (1983).
- [30] Daicel Chem. Ind. K. K., JP Pat n° 87015681 (1987).
- [31] Harris, G. C., Wood Chemistry, Reinhold, N. Y., vol. I, p 590-617, (1952).
- [32] Ritchie, P.F., y McBurney, L. F., J. Am. Chem. Soc, 71, p 3736 (1949).
- [33] Hildebrant, F. M., Foods Inds., 13, 8, p 47 (1941).
- [34] Gouinkok, E., Porter, R., Polym Eng. Sci., 17, p 535 (1977).
- [35] Widmaier, J. M., Meyer, G. C., J. Polym Sci. Polym. Phys., 18, p 2217 (1980).
- [36] Chanda M and Roy SK. "Plastics Technology Handbook", 3ª Ed., Marcel Dekker, New York (1998).
- [37] Tzankova Dintcheva, N., Jilov, N., La Mantia, F. J., Polymer Degradation and Stability, 57, p 191-203, (1997).
- [38] Serrano, D. P., Aguado, J., Escola, J. M., Garagorri, E., Rodríguez, J. M., Morselli, L., Palazzi, G., Orsi, R., Applied catalysis B: Environmental 49, p 257-265, (2004).
- [39] Andel-Bary, E. M., Ismail, M. N., Yehia, A. A., Abdel-Hakim, A. A., Polymer Degradation and Stability, 62, p 111-115, (1998).
- [40] Gómez MR., Gil JR. "Los plásticos y el tratamiento de sus residuos", Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid (1997).
- [41] Robledo De Pedro F, Martín Vicente L. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid (1981).
- [42] Yamaki, S. B., Prado, E. A., Atvars, T. D: Z., European Polymer Journal, 38, p 1811-1826, (2002).
- [43] Nisshin Kasei K. K., JP Pat n° 6157917 (1994).
- [44] Nisshin Kasei K. K., JP Pat n° 4359063 (1992).
- [45] Nichireki Kagaku K. K., JP Pat n° 62189203 (1987).
- [46] Nichireki Kagaku K. K., JP Pat n° 94035563 (1994).
- [47] Airey, G. D., Construction and Building Materials, 16, p 473-487, (2002).
-

-
- [48] García-Morales, M., Partal, P., Navarro, F. J., Martínez-Boza, F., Gallegos, C., González, N., González, O., Muñoz, M. E., *Fuel*, 83, p 31-38, (2004).
- [49] González, O., Muñoz, M. E., Santamaría, A., García-Morales, M., Navarro, F. J., Partal, P., *European polymer Journal*, 40, p 2365-2372, (2004).
- [50] Vasconcelos Barbosa, R., Baumhardt-Neto, R., Santos Mauler, R., Perez Gorga, C. J., Tedesco, A., *Journal of Applied Polymer Science*, 84, p 1544-1555, (2002).
- [51] Barral, M. S., Lizaso, I., Muñoz, M. E., Santamaría, A., *Rheol Acta*, 40, p 193-195, (2001).
- [52] Barral, M., Santamaría, A., Peña, J. J., Muñoz, M. E., *Macromolecular Materials and Engineering*, 288, p 951-956, (2003).
- [53] Ivanov, I., Muke, S., Kao, N., Bhattacharya, S. N., *Polymer*, 42, p 9809-9817, (2001).
- [54] Loeber, L., Muller, G., Morel, J., Sutton, O., *Fuel*, 77, p 1443-1450, (1998).
- [55] Martinez-Boza, F., Partal, P., Navarro, F. J., Gallegos, C., *Rheol. Acta*, 40, p 153-141, (2001).
- [56] Partal, P., Martínez-Boza, F., Conde, B., Gallegos, C., *Fuel*, 78, p 1-10, (1999).
- [57] Fuentes-Audén, C., Martínez-Boza, F., Navarro, F. J., Partal P., and Gallegos C., *Fluid Phase Equilibria*, 237 1-2 p 117-122, (2005).
- [58] Macosko CW. "Rheology: principles, measurements and applications". VCH Publishers Inc., NY (1994).
- [59] Van Wazer JR, Lyons JN, Colwel RE. "Viscosity and flow measurements". Interscience Publishers, NY (1963).
- [60] Dealy JM. "Rheometers for molten plastics". Van Nostrand, NY (1982).
- [61] Ferry JD. "Viscoelastic properties of polymers". John Willey & Sons Inc., NY (1980).
- [62] Barnes H.A., Walters K. *Rheol. Acta*, 24, p 323 (1985).
- [63] Balart Gimeno, R., López Martínez, J., García Sanoguera, D. y Parres García, F., "Técnicas Experimentales de Análisis Térmico de Polímeros", Universidad Politécnica de Valencia, (2004).
-



3 .Experimental

3 EXPERIMENTAL

3.1 Materiales de partida

3.1.1 *Aceite*

El aceite utilizado en el presente trabajo, de naturaleza nafténica (SR-10), ha sido suministrado por la empresa Verkol Lubricantes, (España) y procede del refinado de petróleo.



Figura 3- 1. Aceite SR-10

Se almacenó en recipientes de aluminio, a temperatura ambiente hasta el momento de preparar las muestras. Las propiedades físicas del aceite utilizado se resumen en la tabla siguiente:

Tabla 3- 1. Propiedades físicas del aceite SR-10 de Verkol.

Propiedad	Método ASTM	Valor
Contenido en aromáticos	D2140	11 %
Análisis del tipo de hidrocarburo	C _A	IR
	C _N	IR
	C _P	IR
Hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAN)	IP346	20 %
Sulfuros	D2622	0,06 %
Acidez	D974	<0,01 mg KOH
Densidad (15°C)	D4052	0,916 Kg/dm ³

El ensayo termogravimétrico realizado (TGA) (Figura 3- 2) revela que el aceite empieza a evaporarse a partir de 150°C.

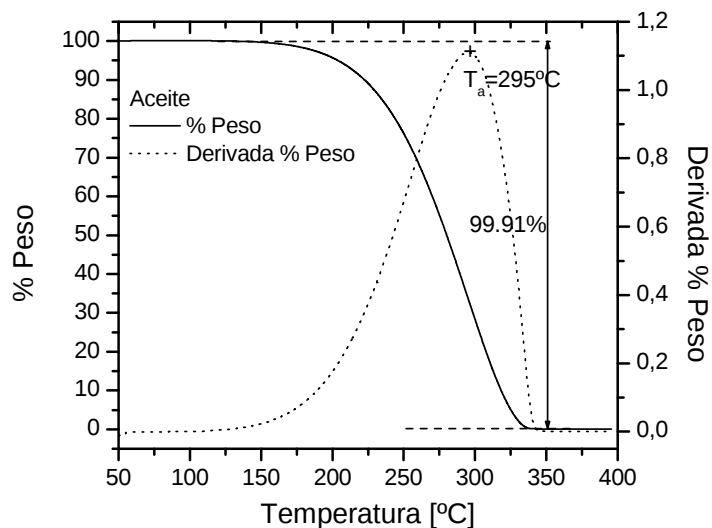


Figura 3- 2. TGA del aceite nafténico empleado

3.1.2 Polímero

El polímero utilizado en el presente estudio (Figura 3- 3) ha sido suministrado, en forma de granza, por la empresa EGMASA (España) y procede del reciclado de plásticos de la actividad agrícola de Andalucía.



Figura 3- 3. Polímero reciclado.

Se realizaron numerosos análisis, que se muestran en la Tabla 3- 2, para determinar la composición del polímero, llegándose a la

conclusión de que se trataba del copolímero EVA (etileno-acetato de vinilo), cuya estructura se presenta a continuación.

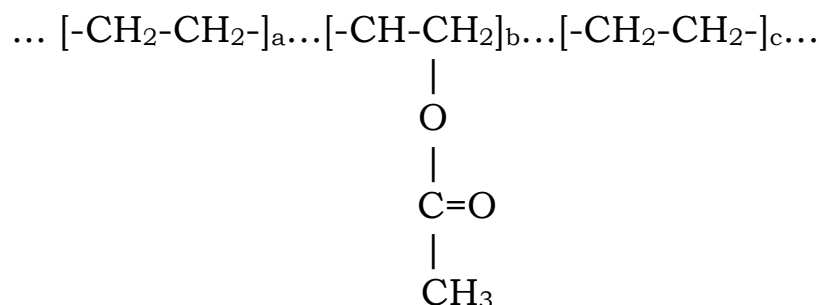


Figura 3- 4. Estructura del copolímero EVA.

Tabla 3- 2. Propiedades del copolímero EVA reciclado.

Propiedad	Valor
Contenido en acetato	5,4 % p/p
Residuo inorgánico	<3% p/p
Negro de humo	<1 % p/p
Mw	$1,23 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Mn	$1,17 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Polidispersidad (Mw/Mn)	10,54

El polímero reciclado se descompone según se muestra en el análisis termogravimétrico realizado, y cuyos resultados se presentan en la siguiente Figura (Figura 3- 5). El polímero reciclado empieza a descomponerse a 250°C, presentando un máximo final a 472°C. En este ensayo, el polímero reciclado presenta tres temperaturas características diferentes: la emisión de ácido acético (T_a) que se relaciona con el porcentaje de vinil acetato del copolímero, la decomposición de los grupos polietileno procedentes de los grupos vinil acetato (T_b), y la descomposición de la cadena de polietileno (T_c) [1].

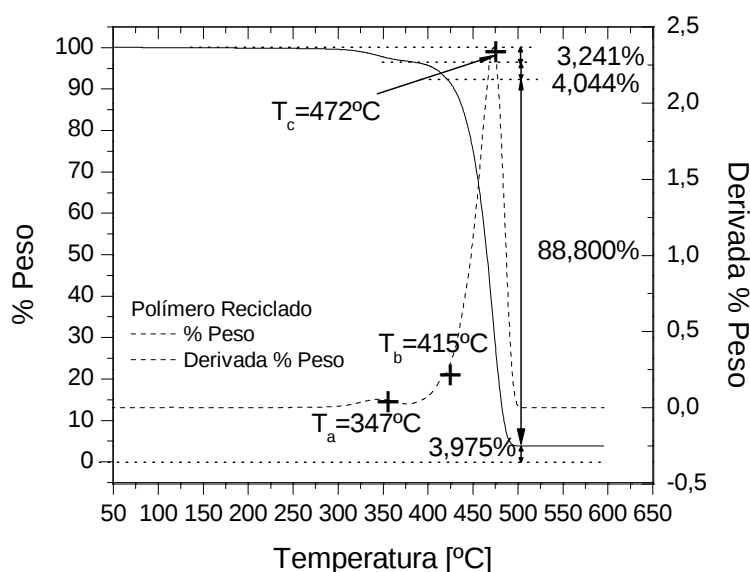


Figura 3- 5. TGA del polímero reciclado.

3.1.3 Resina

La resina empleada (Figura 3- 6) ha sido suministrada por la empresa Valcan, S.A (España) y procede de la extracción de pino piñonero (*Pinus pinea* L.). La resina es sólida a temperatura ambiente y no ha sido modificada por métodos físico-químicos. Sus propiedades se encuentran recogidas en la Tabla 3-3.



Figura 3- 6. Resina de colofonia.

Tabla 3- 3. Propiedades de la resina de colofonia.

Propiedad		Valor
Fracción	Neutros	10 %
	Ácidos tipo abiético de doble enlace.	53 %
	Ácidos-Dihidro (tipos abiético y pimárico)	13 %
	Ácidos-Tetrahydro (contienen ácidos tipo pimárico)	16 %
	Ácidos Dehidroabiéticos	2 %
	Bicarbonatos-solubles (ácidos oxidados)	6 %
Punto de reblandecimiento		73°C

La resina de colofonia se descompone según se muestra en el ensayo de termogravimetría diferencial de la Figura 3- 7. La resina de colofonia empieza a descomponerse a 150°C aprox., alcanzando a 303°C su máxima descomposición. La máxima pérdida de peso en la resina se produce debido a la desorción de componentes volátiles de bajo peso molecular, esto es, hemicelulosas y ligninas procedentes del vegetal del que fue extraída la resina [2, 3, 4]. Estas dos moléculas son las responsables de la formación de los alquitranes y de los residuos carbonizados.

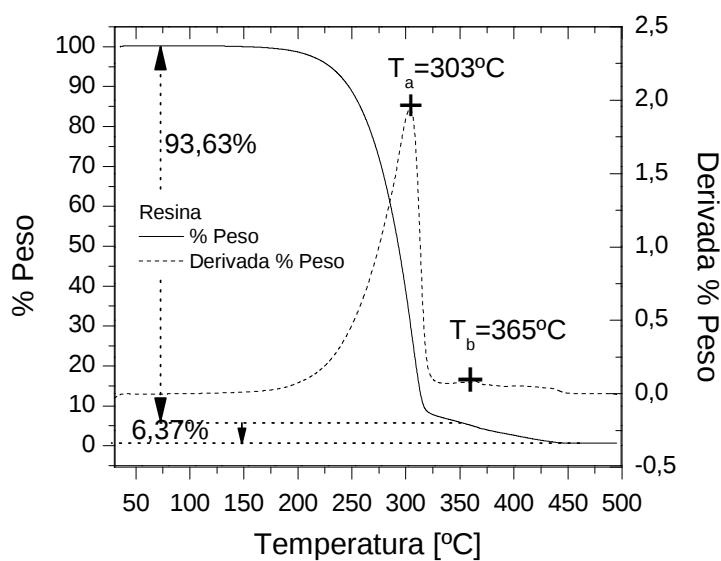


Figura 3- 7. TGA de la Resina de Colofonia.

3.2 Procesado de ligantes sintéticos

3.2.1 *Relación de muestras procesadas*

Las mezclas binarias, así como los ligantes sintéticos que se han preparado, se detallan en la

Tabla 3- 4, y se representan en la Figura 3- 8:

Tabla 3- 4. Relación de muestras procesadas.

Sistema	Muestra	% p/p Aceite	% p/p Resina	% p/p Polímero Rec.
Aceite-Resina	AR20	80	20	0
	AR40	60	40	0
	AR60	40	60	0
	AR80	20	80	0
Aceite-Polímero	AP05	95	0	5
	AP10	90	0	10
	AP20	80	0	20
	AP30	70	0	30
	AP40	60	0	40
Resina-Polímero	RP05	0	95	5
	RP10	0	90	10
	RP15	0	85	15
	RP20	0	80	20
	RP30	0	70	30
	RP40	0	60	40
	RP60	0	40	60
Ligantes Sintéticos	Sintético 1	36	55	9
	Sintético 2	19	76	5
	Sintético 3	18	70	12
	Sintético 4	32	47	21
	Sintético 5	23	62	15
	Sintético 6	44	45	11

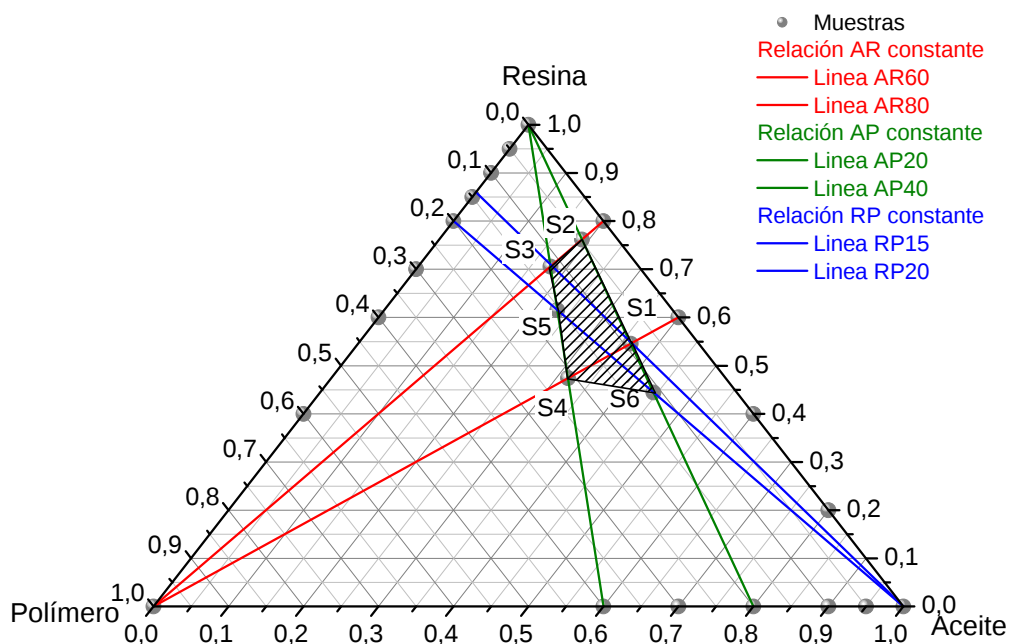


Figura 3- 8. Composiciones de los sistemas estudiados

En la preparación de los ligantes sintéticos, se ha estudiado la influencia de la adición del tercer componente a una mezcla binaria. Por ello, se han preparado ligantes de relaciones binarias conocidas, aceite-resina, aceite-polímero, y resina-polímero, con la posterior adición del tercer componente, polímero, resina, y aceite, respectivamente. Este procedimiento permite, por una parte, dilucidar la influencia por separado de cada componente en la mezcla ternaria, y por otra parte, abre la posibilidad de diseñar ligantes sintéticos de propiedades determinadas a partir de las propiedades de las mezclas binarias.

3.2.2 Sistemas de procesado

El procesado de las mezclas binarias se llevó a cabo con diferentes equipos, dependiendo de la muestra en cuestión, según se detalla en la Tabla 3-5. El protocolo que se siguió fue el siguiente: en primer lugar, se procedió a termostatar el sistema hasta la temperatura de procesado. Seguidamente, se adicionaron al recipiente de mezclado las proporciones adecuadas de los componentes en cada caso, y se esperó hasta que se alcanzase la temperatura de proceso. A continuación, se agitó la mezcla hasta que todos los componentes formaran una mezcla homogénea. Una vez finalizado el procesado, se almacenó la muestra en el congelador hasta su uso.

Tabla 3- 5. Sistemas de procesamiento por muestra.

Sistemas	Recipiente	Sistema de agitación	Agitador	Sistema de termostatización
Aceite-Resina	Vidrio cilíndrico (60 x 140mm)	IKA modelo RW-20	turbina de 4 palas de acero inox., (50 x 8 mm)	Baño con cabeza termostática (polietilenglicol)
Aceite-Polímero	Vidrio cilíndrico (60 x 140mm)	IKA modelo RW-20	turbina de 4 palas de acero inox., (50 x 8 mm)	Baño con cabeza termostática (polietilenglicol)
Resina-Polímero	Polylab	Mezclador modelo 3000 p	Rotor tipo "Roller"	Polylab (sistema eléctrico)
Ligantes Sintéticos	Polylab	Mezclador modelo 3000 p	Rotor tipo "Roller"	Polylab (sistema eléctrico)

La elección de diferentes sistemas de procesamiento se debe a la diferente naturaleza de las mezclas. Desde las muestras fluidas de los sistemas aceite-resina, que eran imposibles de procesar en el módulo Polylab, hasta mezclas de elevada elasticidad difícilmente procesables en un agitador convencional, siendo necesario recurrir a métodos de amasado.



Figura 3- 9. Agitador IKA



Figura 3- 10. Baño termostático

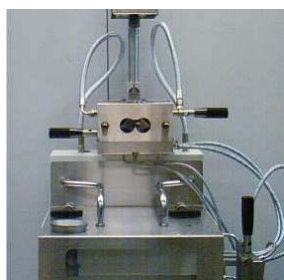


Figura 3- 11. Mezclador 300p



Figura 3- 12. Polylab

Los sistemas objeto de estudio fueron sometidos a las condiciones de procesamiento que se detallan en la Tabla 3- 6:

Tabla 3- 6. Parámetros de proceso.

Sistema	Temperatura	Tiempo	Velocidad de agitación
Aceite-Resina	120 °C	1,5 h	60 rpm
Aceite-Polímero	130 °C	6 h	450 rpm
Resina-Polímero	130 °C	6 h	20 rpm
Ligantes Sintéticos	130 °C	6 h	20 rpm

Las condiciones empleadas proporcionaron una adecuada homogeneización de todos los sistemas bajo estudio. Como se ha señalado en el apartado anterior, estas condiciones de procesamiento se han variado en función de las características de las mezclas y procurando, siempre, que el procesamiento sea lo menos agresivo posible para frenar, en la medida de lo posible, el deterioro de los sistemas estudiados.

3.3 Estudio termomecánico y estructural

3.3.1 *Preparación de las muestras*

Para preparar las muestras fluidas para su caracterización reológica, se colocó una cantidad suficiente de muestra en la placa inferior del reómetro, se llevó la placa superior a la posición de medida, aplicando calor cuando era necesario, y se eliminó adecuadamente (en su caso) la muestra que sobresalía por los lados de ambas placas.

Para muestras tipo sólido o semisólido, se prepararon previamente moldes de las mismas mediante una prensa (Figura 3- 13) de acero inoxidable, de 1 mm de espesor. Las muestras se prensaron a una temperatura de 135°C, durante 15 minutos, a 50 kg/cm² de presión.

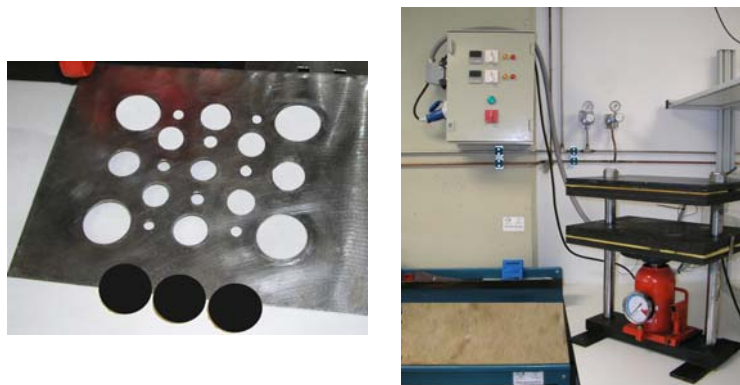


Figura 3- 13. Sistema de preparación de muestras sólidas.

3.3.2 Ensayos reológicos

Los ensayos reológicos fueron realizados con un reómetro (Figura 3- 14) de esfuerzo controlado RS-150, (HAAKE, Alemania) y con un controlador de temperatura tipo Peltier (HAAKE, Alemania). La geometría seleccionada fue de placas lisas paralelas, de 35 y 60 mm de diámetro, para las muestras aceite-resina, y de placas rugosas paralelas, de 20 mm de diámetro, para los sistemas aceite-polímero y resina-polímero, con una distancia entre placas de 1 mm, para las muestras aceite-resina, y en torno a 1 mm para los sistemas aceite-polímero y resina-polímero. El intervalo de esfuerzos aplicado varió según la muestra y la temperatura de medida, siendo el rango de temperaturas abarcado desde -10 hasta 130°C.



Figura 3- 14. Reómetro rotacional RS-150

Se llevaron a cabo diferentes pruebas reológicas:

- Ensayos en flujo estacionario, a diferentes temperaturas, observando la variación de la viscosidad con la velocidad de deformación.
- Barridos de esfuerzo, a distintas temperaturas, con objeto de localizar la zona viscoelástica lineal.
- Barridos de frecuencia a diferentes temperaturas, y en un rango de frecuencias desde 0,1 hasta 100 rad/s.
- Barridos de temperatura en ensayos de flujo, a una velocidad de calentamiento constante de 1°C/min y a una velocidad de deformación de 1s⁻¹.
- Barridos dinámicos de temperatura, observando la variación de los módulos elástico y viscoso con respecto a la temperatura, a una velocidad de calentamiento constante de 1°C/min, y a una deformación de un 1%.

3.3.3 Análisis térmico

Los ensayos se llevaron a cabo con un equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC), modelo Q-100 (TA Instruments, EEUU) (Figura 3- 15), usando nitrógeno como gas de purga (50 ml/min). Se prepararon cápsulas herméticas de aluminio con una prensa para su sellado, colocando en el interior de las mismas una cantidad de muestra de entre 5-10 mg.



Figura 3- 15. Calorímetro diferencial de barrido (DSC).

En todos los casos, se realizaron ensayos de calorimetría diferencial en el intervalo de $[-80 \rightarrow 200^{\circ}\text{C}]$, a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Se realizaron 3 ciclos: un primer ciclo de calentamiento hasta 200°C , seguido de un enfriamiento hasta -80°C , para finalizar con un nuevo calentamiento hasta 200°C . Con el objeto de que todas las muestras tuvieran la misma historia térmica, fueron todas termostatzadas a -80°C durante 5 minutos, y mantenidas también 5 minutos a temperatura constante entre ciclo y ciclo.

En los sistemas resina-polímero, apareció una transición térmica en torno a 50°C , que se interpretó mediante la aplicación de un nuevo protocolo en el rango $[-50 \rightarrow 150^{\circ}\text{C}]$, realizando rampas de temperatura a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El nuevo protocolo se basa en los siguientes pasos: en primer lugar, se fundió la muestra a 150°C , y se mantuvo durante 10 minutos a esta temperatura. A

continuación, se sometió la muestra a una rampa de enfriamiento desde 150 hasta 50°C. Seguidamente, se mantuvo la muestra durante 1 hora a 50°C, con objeto de que cristalizara la mayor cantidad posible de fracciones presentes en la muestra. Se volvió entonces a enfriar hasta -50°C, y se mantuvo a esta última temperatura durante 10 minutos. Finalmente, se realizó una rampa de calentamiento desde -50 hasta 150°C.

Los análisis termogravimétricos se realizaron en un TGA Q50 (TA Instruments, EEUU), que es un equipo provisto de una microbalanza (Figura 3- 16), capaz de registrar pérdidas de masa con la variación de la temperatura. Los ensayos se realizaron desde temperatura ambiente hasta 500°C (aprox.), a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, usando nitrógeno como gas de purga.



Figura 3- 16. Analizador Termogravimétrico (TGA).

3.3.4 Ensayos tecnológicos

El ensayo de penetración es uno de los ensayos más significativos, y se basa en la profundidad que alcanza una aguja suspendida en un eje, a los que se acopla un peso, que en total suma 100g. Este peso se deja caer durante 5s sobre una muestra que está termostatizada a una temperatura de 25°C. La penetración resultante, esto es, la profundidad que alcanza la aguja, se mide en mm (ensayo basado en la norma ASTM D5). Este ensayo se ha realizado tanto a betunes comerciales de índices

de penetración 60/70 y 150/200, como a los ligantes sintéticos preparados.



Figura 3- 17. Penetrómetro

Otro ensayo interesante es el punto de reblandecimiento anillo-bola, que determina el punto de fusión de materiales semisólidos mediante un sistema normalizado. Este ensayo consiste en la colocación de dos esferas de 9,5 mm de diámetro y 3,50 g sobre dos anillos metálicos, rellenos de betún, y sumergidos en un baño con agua (o glicerina), que se calienta a una velocidad de 5°C/min. La temperatura de reblandecimiento anillo-bola se calcula como la temperatura media entre las temperaturas a las que caen las dos bolas, a una profundidad de 25 mm (ensayo basado en la normativa ASTM D36). Como en el caso anterior, se comparan dos betunes comerciales con los ligantes preparados.



Figura 3- 18. Dispositivo Anillo-Bola

3.3.5 Microscopía óptica

Se ha empleado un microscopio óptico Olympus BX51 (Figura 3-19), con diferentes lentes de magnificación: 4x, 10x, 20x y 50x. Este microscopio se ha adaptado para ser acoplado a una cámara digital Olympus Camedia C-5050ZOOM (zoom óptico 3x y una máxima resolución de 5.0 Mega Píxeles), una video cámara a color JVC TK-C1481B, (velocidad de 50 frames/segundo) y a los sistemas Linkam Cryo-CSS450 y Linkam LTS350.

Las muestras, depositadas sobre un portamuestras, se prepararon llevándolas a su temperatura de fusión, y enfriando hasta temperatura ambiente. Éstas se han observado y se han tomado fotografías a distinta magnificación, empleando filtros de luz polarizada, que permiten observar las fracciones cristalinas presentes en las muestras.



Figura 3- 19. Microscopio óptico

3.4 Bibliografía

- [1] Marcilla, A., Gómez, A., Menargés, S., *Journal Applied Pyrolysis*, 74, p 224-230 (2005).
- [2] Pappa, A., Tzamtzis, N., Statheropoulos, M., Fasseas, C., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 55, p 195-202, (2000).
- [3] Mandaogadea, P.M., Satturwara, P.M., Fulzelea, S.V., Gogte, B.B., Dorle, A.K., *Reactive & Functional Polymers* 50 p 233–242, (2002).
- [4] Zhang, Y., Heath, R. J., Hourston, D. J., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 75, p 406–416, (2000).

4. Resultados y Discusión

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los ligantes sintéticos estudiados en esta tesis se han preparado mezclando tres componentes; aceite, resina de colofonia y polímero reciclado. Dada la complejidad de estos sistemas, se ha realizado un estudio previo de las propiedades mecánicas y térmicas de las mezclas binarias de estos tres componentes. Así, la composición del ligante sintético puede diseñarse partiendo de una mezcla binaria (base), a la que se adiciona el tercer componente.

Los ligantes preparados están constituidos por un aceite de bajo peso molecular, que actúa como dispersante de las moléculas más grandes [1, 2, 3, 4, 5]. Una resina, de peso molecular intermedio, es la encargada de dotar a la mezcla de propiedades de adhesividad y consistencia. Por su parte, el polímero es responsable de la elasticidad del material y de la resistencia a la carga. Desde el punto de vista estructural, estos sistemas son básicamente multifásicos, debido a cierto grado de incompatibilidad entre sus componentes [6]. Las mezclas aceite-resina son sistemas monofásicos, mientras que las mezclas aceite-polímero y resina-polímero podrían no ser compatibles, dando lugar a sistemas polifásicos.

4.1 Sistema aceite-resina

Las propiedades mecánicas de mezclas aceite-resina, tales como el comportamiento en flujo y el comportamiento viscoelástico lineal, en función de la composición son cruciales para el diseño de mezclas sintéticas con unas características adecuadas, sobre todo en el caso en el que la fase continua del ligante sea una mezcla de aceite-resina, donde se dispersa el polímero. Asimismo, la evolución de la viscosidad con la temperatura y la composición determina las condiciones de procesamiento de las mezclas. Las propiedades de fluencia viscosa de las

mezclas aceite-resina se pueden expresar en función de la composición y de la temperatura, por medio de reglas de mezcla y de modelos viscosidad-temperatura, como las ecuaciones de Arrhenius o de Williams-Landel-Ferry, con objeto de modelizar la consistencia de las mismas [7].

Por otra parte, la fragilidad de los ligantes en la región de baja temperatura está relacionada con su temperatura de transición vítrea. Por tanto, la medida de la temperatura de transición vítrea de las mezclas es necesaria para determinar tanto las propiedades a baja temperatura como el grado de compatibilidad de sus componentes, y consecuentemente, la naturaleza de la fase continua [8, 9, 10].

4.1.1 Caracterización mecánica

4.1.1.1 Ensayos de flujo en estado estacionario

En las Figura 4-1 aFigura 4-6, se presentan los resultados de los ensayos de flujo en estado estacionario, en función de la temperatura, para el aceite, la resina y las mezclas aceite-resina.

Todos los sistemas presentan un comportamiento newtoniano en el intervalo de temperaturas estudiado. Asimismo, para cada sistema particular, se observa una disminución de la viscosidad con el aumento de la temperatura.

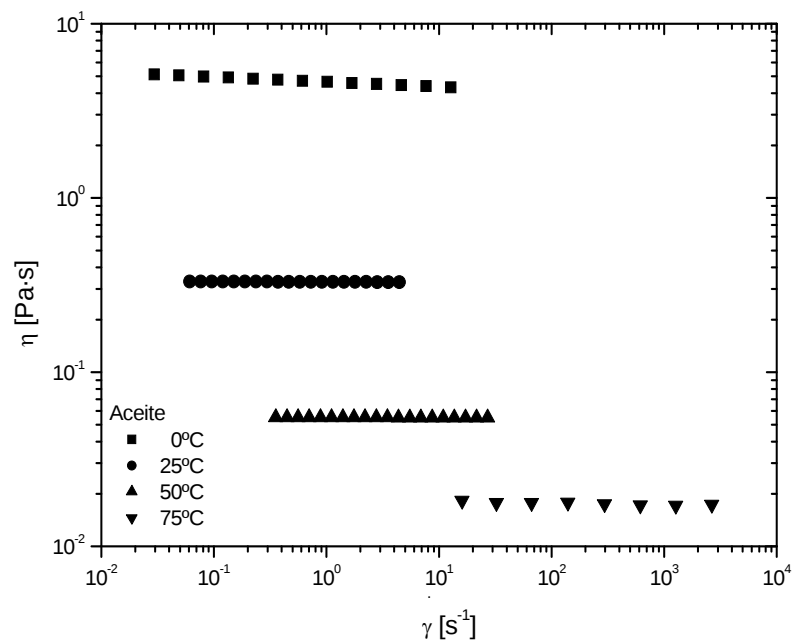


Figura 4-1. Ensayos de flujo viscoso para el aceite a varias temperaturas.

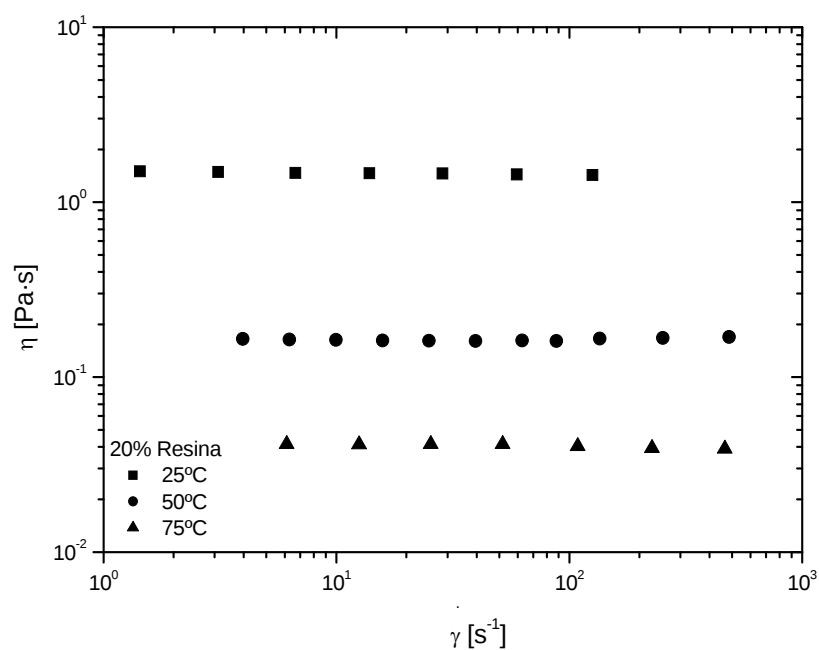


Figura 4-2. Ensayos de flujo viscoso para las mezclas aceite-resina, al 20% p/p de resina, a varias temperaturas.

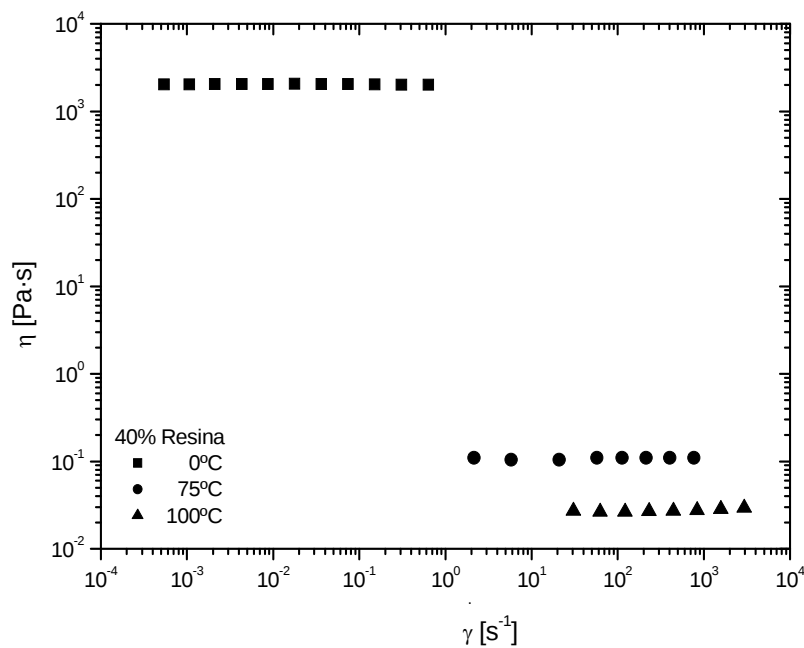


Figura 4-3. Ensayos de flujo viscoso para las mezclas aceite-resina, al 40% p/p de resina, a varias temperaturas.

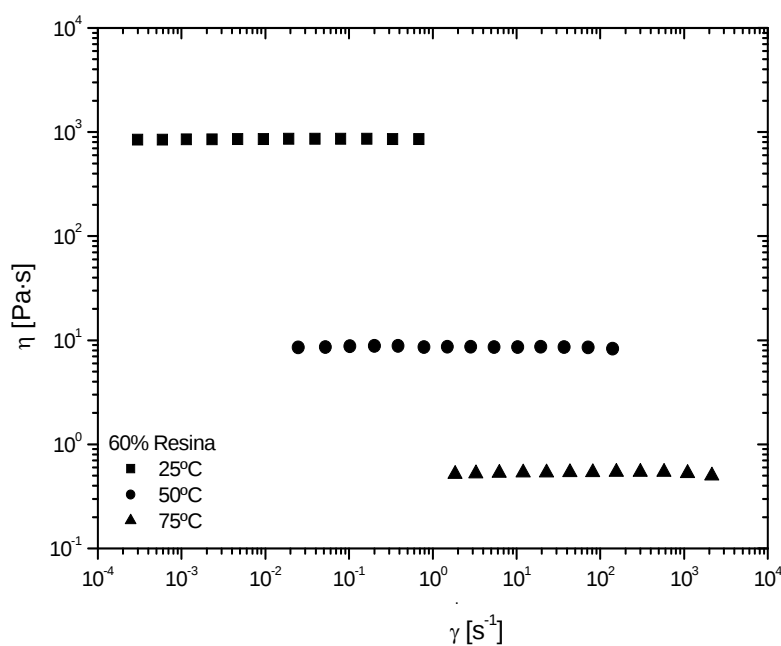


Figura 4-4. Ensayos de flujo viscoso para las mezclas aceite-resina, al 60% p/p de resina, a varias temperaturas.

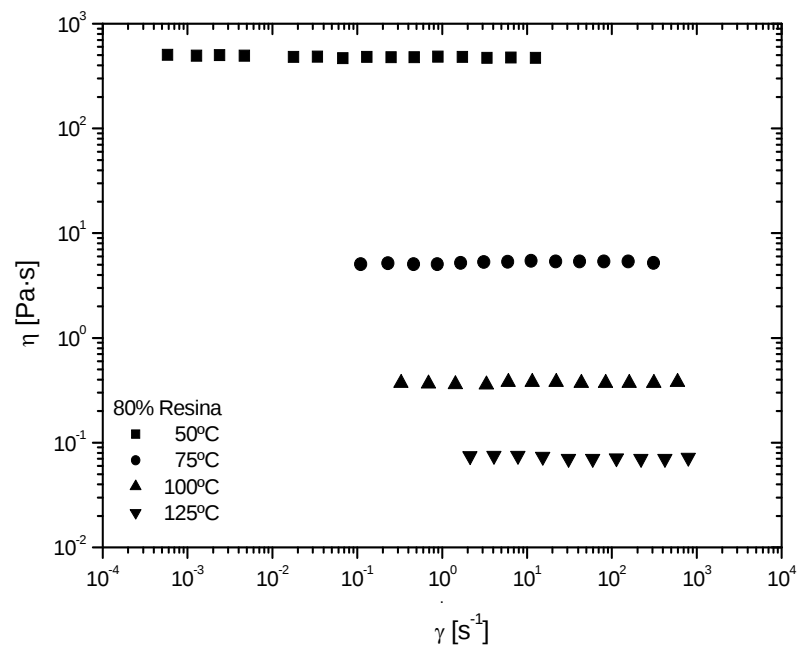


Figura 4-5. Ensayos de flujo viscoso para las mezclas aceite-resina, al 80% p/p de resina, a varias temperaturas.

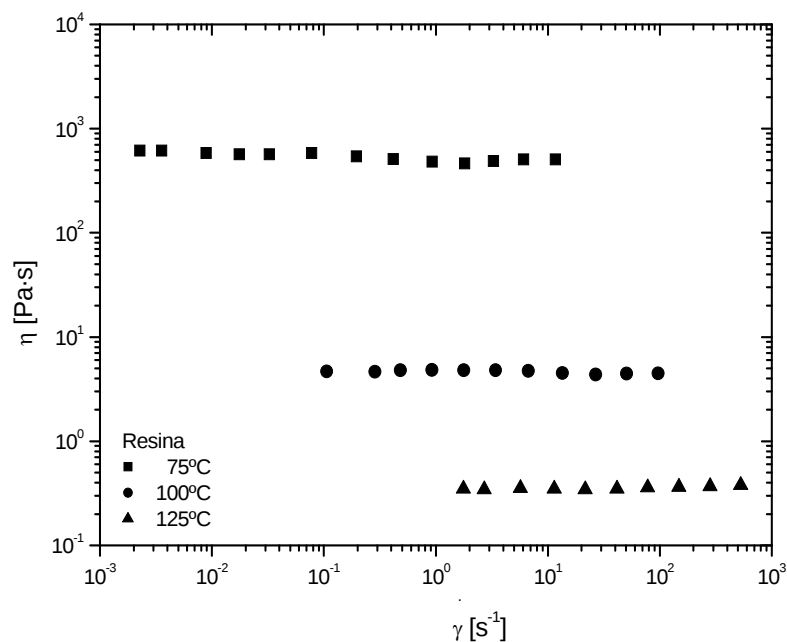


Figura 4-6. Ensayos de flujo viscoso para la resina a varias temperaturas.

En la Figura 4-7, se muestran las curvas de flujo, a 75°C, de las mezclas, para diferentes relaciones aceite-resina (0, 20, 40, 60, y 100% en peso de resina). A esta temperatura, la resina presenta la mayor consistencia, mientras que el aceite presenta una viscosidad mucho menor, si se compara con la de la resina (casi cinco órdenes de magnitud). Las mezclas binarias presentan viscosidades intermedias entre los componentes puros, aumentando sus valores a medida que se incrementa el contenido en resina, lo que indica el efecto plastificante que sobre ésta ejerce el aceite [11].

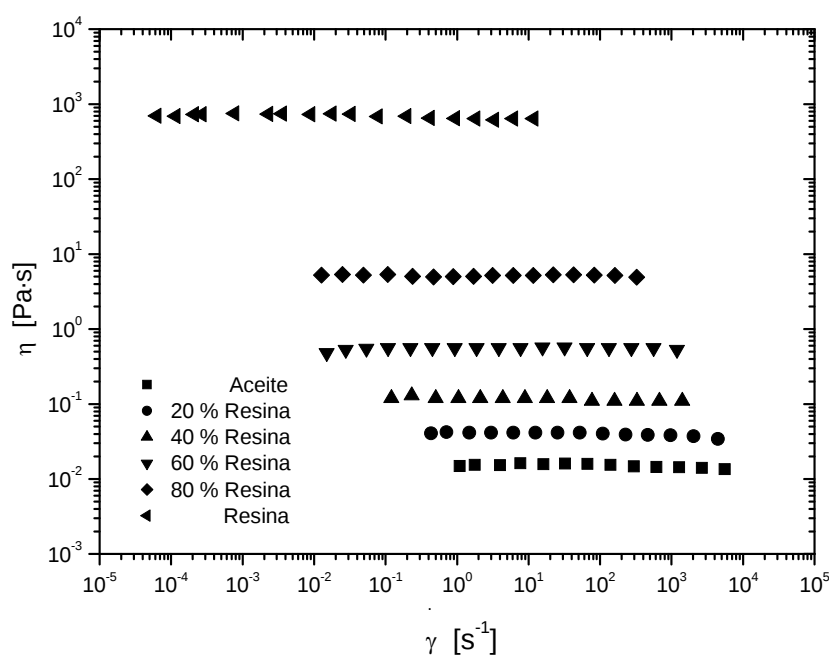


Figura 4-7. Ensayos de flujo viscoso para las muestras aceite-resina a 75°C.

La similitud entre los sistemas binarios estudiados sugiere que la viscosidad puede relacionarse con la composición mediante reglas de mezclado, en función de la viscosidad de los componentes puros y de las fracciones en peso de los componentes presentes en la mezcla binaria.

La regla de mezcla potencial ha resultado ser la más adecuada para describir la evolución de la viscosidad con la composición de las mezclas aceite-resina [7]. Esta regla de mezcla se define como:

$$\eta = (v_o \cdot \eta_o^n + v_r \cdot \eta_r^n)^{1/n} \quad \text{ecuación 4-1}$$

donde v_o , v_r son las fracciones en volumen de los componentes puros, aceite y resina, η_o , η_r son los valores de las viscosidades de esos componentes a una temperatura determinada, y n es un parámetro ajustable.

En la Figura 4- 8, se representan los valores experimentales de viscosidad newtoniana, así como sus estimaciones, según la regla de mezclado potencial, en función de la composición, y en un rango de temperaturas comprendido entre 50 y 100°C (donde los valores experimentales de aceite y de resina son accesibles). Como puede observarse, las viscosidades de las mezclas binarias aceite-resina se predicen bastante bien, a partir de las del aceite y de la resina, mediante la regla de mezclado potencial.

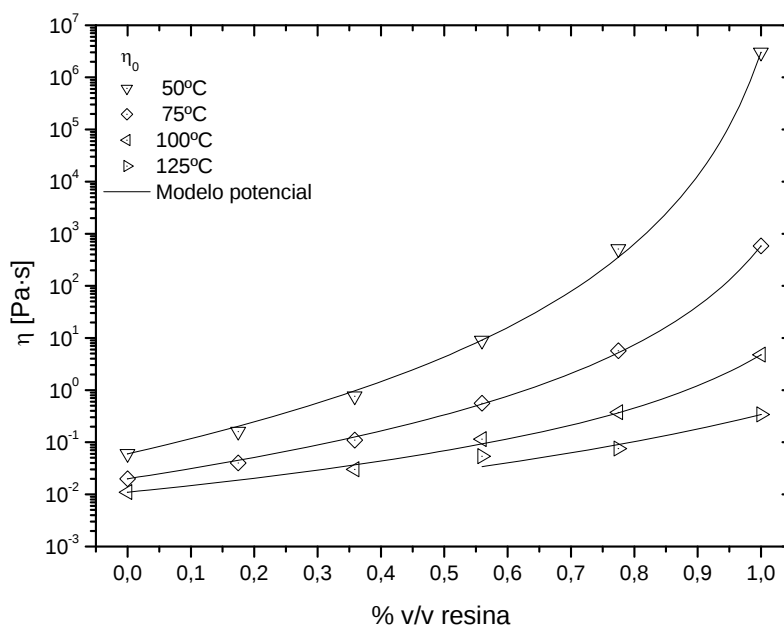


Figura 4-8. Representación de los valores de viscosidad para las mezclas aceite-resina en función de la concentración de resina.

En la Tabla 4-1, se presentan los valores del parámetro n , obtenidos a cada temperatura, aplicando el modelo potencial. También se representan los valores de viscosidad de los componentes puros.

T [°C]	n	η_1 (resina)	η_2 (aceite)	r^2
50	-0,14	$3,02 \cdot 10^6$	0,06	0,942
75	-0,21	586	0,02	0,987
100	-0,30	4,80	0,01	0,971

Tabla 4-1. Valores del ajuste potencial de las viscosidades límite para las muestras aceite-resina.

Como se observa, el parámetro n es dependiente de la temperatura. Consecuentemente, la modelización de las mezclas binarias respecto de la temperatura necesita un parámetro adicional, con objeto de obtener una expresión capaz de predecir la evolución de la viscosidad de las mezclas binarias respecto a la temperatura (estando ésta comprendida entre 50 y 100°C) y la composición. Por todo ello, es necesario utilizar otro modelo más apropiado.

4.1.1.2 Barridos dinámicos de temperatura

Dada la naturaleza newtoniana de las mezclas aceite-resina, puede afirmarse que la viscosidad depende únicamente de la temperatura, siendo independiente de la velocidad de cizalla en el rango de velocidades estudiado. En estas situaciones, es posible obtener curvas viscosidad-temperatura a velocidad de cizalla constante, las cuales dan información de la evolución de la viscosidad en un amplio rango de temperaturas. Asimismo, si se cumple la regla de Cox-Merz:

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)| \quad \text{con} \quad \dot{\gamma} = \omega$$

ecuación 4- 2

Es posible combinar medidas dinámicas y medidas de fluencia viscosa, extendiendo el intervalo de temperaturas de estudio.

La influencia de la temperatura sobre el comportamiento dinámico de los sistemas se ha estudiado mediante barridos de temperatura a la frecuencia de 1 Hz. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4-9. Para un mismo valor de temperatura, la componente viscosa (G'') presenta un valor superior a la componente elástica (G') en todo el intervalo de temperaturas estudiado. Si se calculan los valores de la viscosidad compleja (η^*) para todas las mezclas, y se representan junto a los obtenidos en los barridos de temperatura en flujo viscoso (η), se observa una marcada similitud entre ambos, cumpliéndose la regla de Cox-Merz (ver Figura 4-10). Por tanto, los sistemas aceite-resina pueden considerarse termorreológicamente simples.

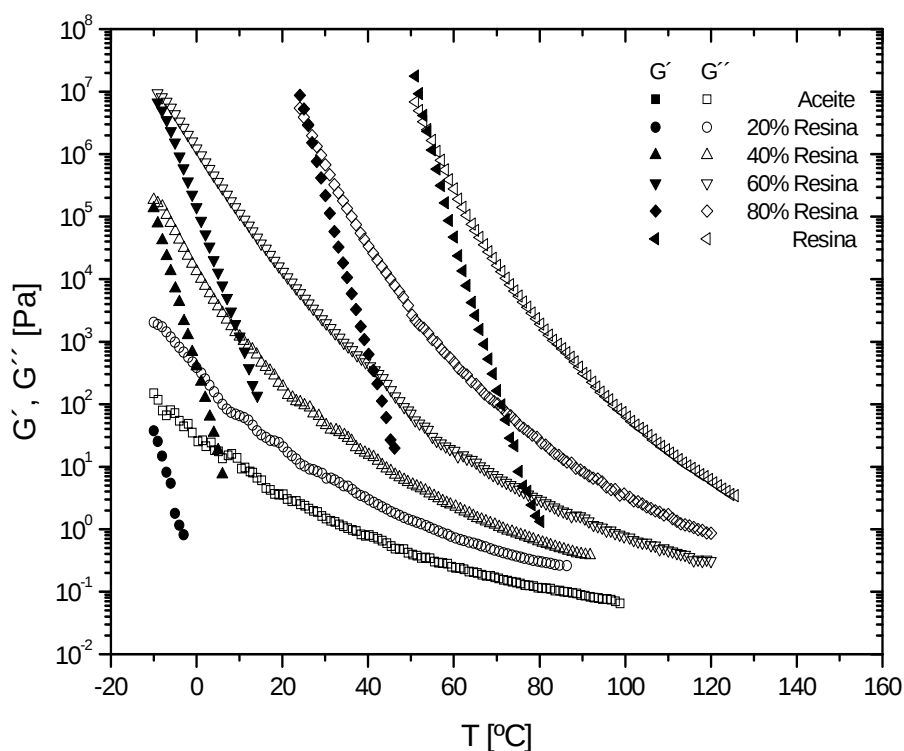


Figura 4-9. Barridos de temperatura en cizalla oscilatoria a la frecuencia de 1 Hz, para las muestras aceite-resina

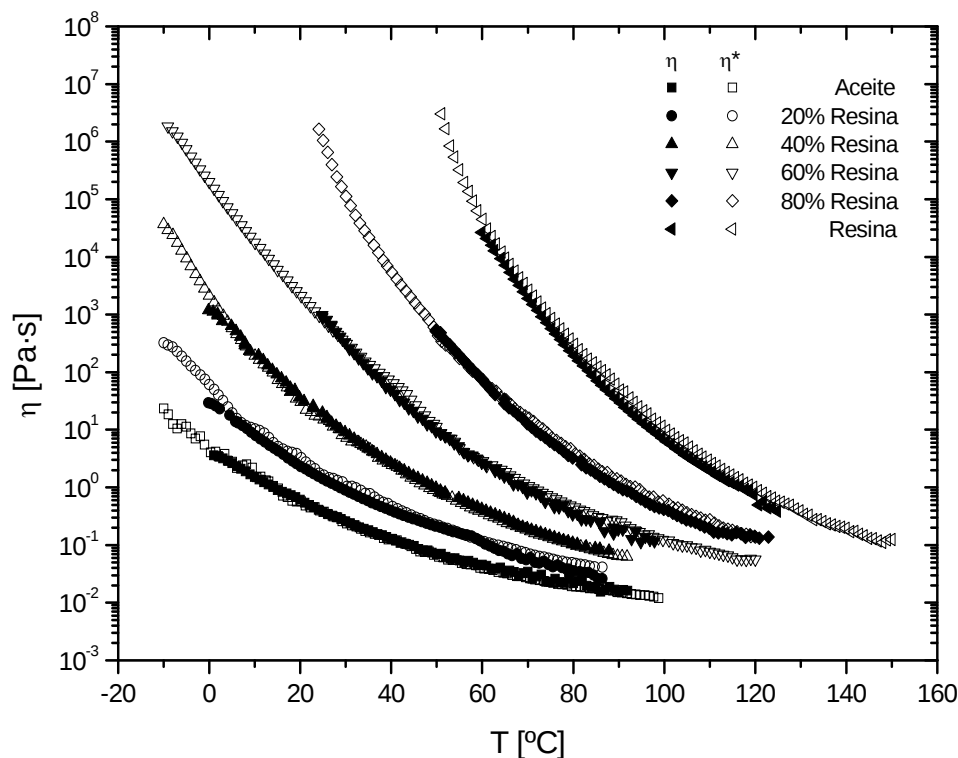


Figura 4-10. Comparación entre las viscosidades obtenidas en los barridos de temperatura en cizalla estacionaria y en cizalla oscilatoria.

4.1.2 Caracterización calorimétrica

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es un método empleado frecuentemente para la determinación de la miscibilidad de mezclas [12, 13, 14, 15]. En una mezcla de dos componentes con diferentes temperaturas de transición vítrea (T_g), la presencia de una única T_g indica el carácter monofásico del sistema, y por tanto, la compatibilidad del mismo, desde un punto de vista termodinámico[16].

En la Figura 4-11, se representan los termogramas del aceite, la resina y las mezclas aceite-resina. Todas las muestras presentan un único evento térmico: una transición vítrea. La transición vítrea del aceite se produce a baja temperatura (-58°C) mientras que la resina la presenta a temperaturas más altas (33°C). Por su parte, las mezclas aceite-resina presentan una única transición vítrea comprendida entre la

transición vítrea del aceite y la de la resina. Este hecho pone de manifiesto la compatibilidad termodinámica de aceite y resina.

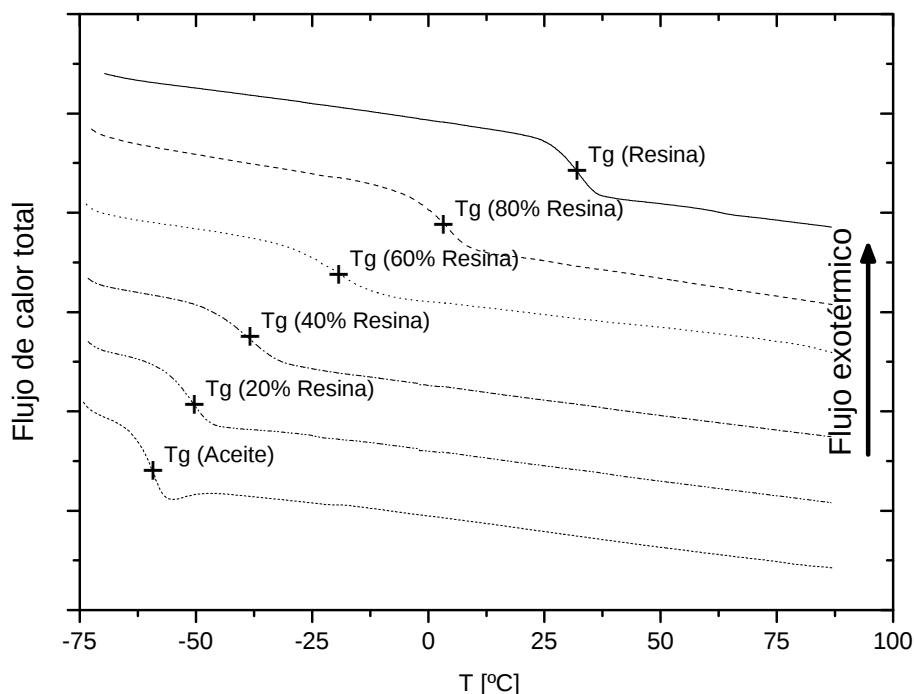


Figura 4-11. Termogramas DSC de los sistemas aceite-resina.

Si se representa la temperatura de transición vítrea frente a la concentración en volumen de resina (Figura 4-12), la dependencia de T_g con la concentración puede ajustarse a un modelo de mezclado basado en la ecuación de Gordon-Taylor [15, 10, 17], que viene dada por la siguiente expresión:

$$T_g = \frac{v_o \cdot T_{g_o} + k \cdot v_r \cdot T_{g_r}}{v_o + k \cdot v_r} \quad \text{ecuación 4-3}$$

donde v_o , v_r son las fracciones en volumen de cada uno de los componentes de la mezcla binaria, aceite y resina, T_{g_o} , T_{g_r} son las temperaturas de transición vítrea y k es un parámetro semiempírico, cuyo valor equivale a 1,72 en este caso. La temperatura de transición vítrea de las mezclas presenta una desviación negativa respecto a la

regla lineal de mezcla simple, acentuándose el efecto plastificante que ejerce el aceite sobre la resina.

El parámetro k es un parámetro ajustable que actúa como medida semi-cuantitativa de la interacción existente entre los componentes que conforman la mezcla y depende de la diferencia existente entre los coeficientes de expansión térmica entre los estados gomoso y vítreo para los componentes que integran dicho sistema [18, 19].

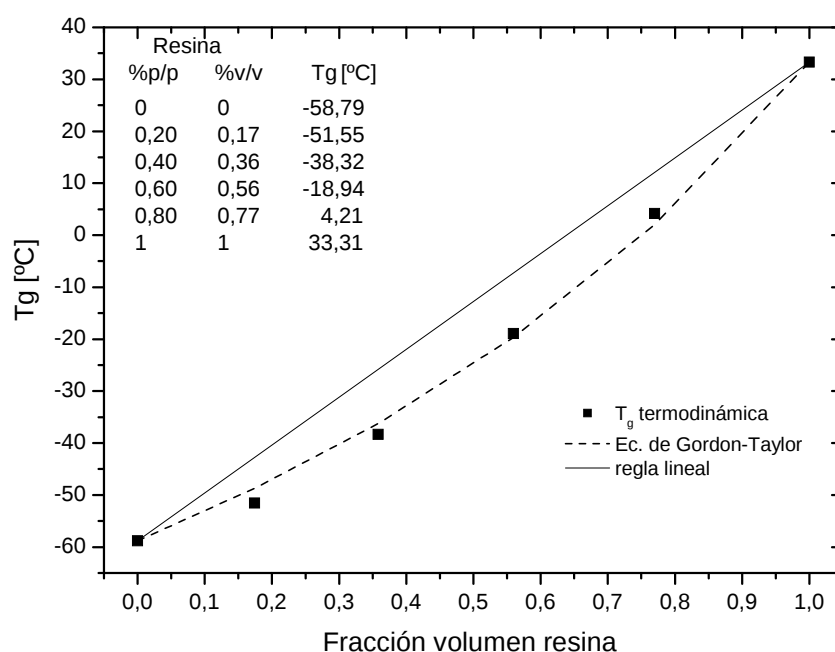


Figura 4-12. Valores de T_g frente a la concentración en volumen de resina. Los valores se ajustan al modelo propuesto por Gordon-Taylor

4.1.2.1 Dependencia de la viscosidad con la temperatura

Los modelos de Arrhenius y Williams-Landel-Ferry (WLF) se han empleado para predecir la dependencia de la temperatura con la viscosidad compleja para muchos materiales [20]. El modelo de Arrhenius ha sido previamente empleado para modelizar la relación viscosidad-temperatura para mezclas de aceites aromáticos de procesado

con resinas, así como para modelizar los ligantes sintéticos formulados a partir de las citadas mezclas [3].

En la Figura 4-13, se representan los valores de viscosidad obtenidos, para las muestras aceite-resina estudiadas, expresadas como fracción en peso de resina, mediante ensayos de flujo en estado estacionario y los valores de viscosidad obtenidos mediante barridos de temperatura a velocidad de cizalla constante ($\dot{\gamma} = \omega$). La dependencia de la viscosidad con la temperatura puede representarse por el modelo WLF [19]:

$$\log \left(\frac{\eta}{\eta_{ref}} \right) = \frac{-C_1 \cdot (T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \quad \text{ecuación 4-4}$$

donde C_1 , C_2 son constantes, T_{ref} es una temperatura de referencia que puede identificarse con la temperatura de transición vítrea, y η_{ref} es la viscosidad a esa temperatura [20].

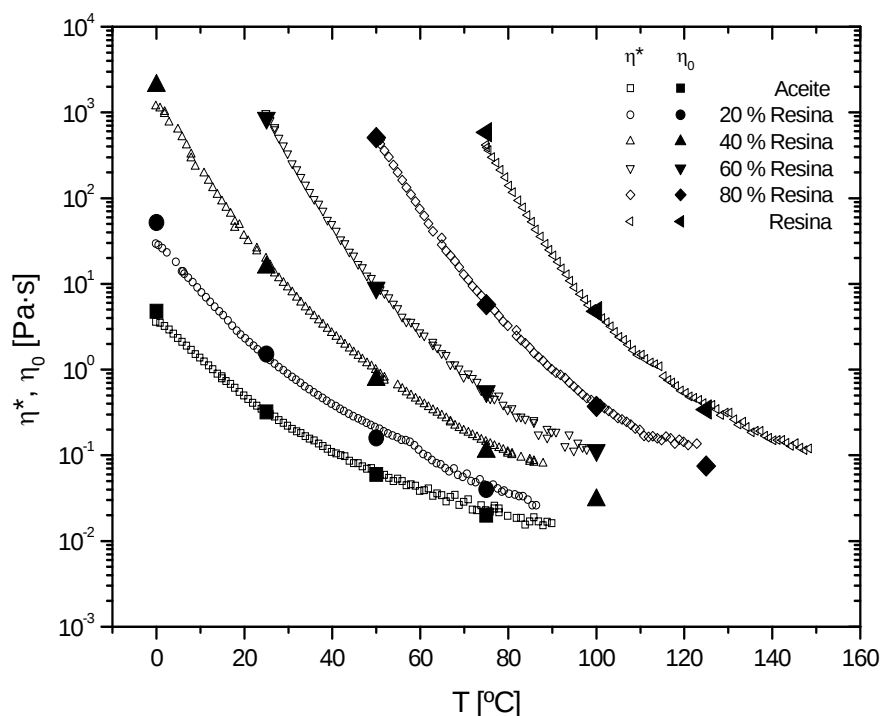


Figura 4-13. Evolución de la viscosidad con la temperatura para distintas mezclas aceite-resina, expresadas como fracción en peso.

Si se aplica el modelo a cada sistema, y se toma como T_{ref} la T_g obtenida en DSC, se obtienen los resultados que se muestran en la Tabla 4-2. El modelo WLF se ajusta bastante bien tanto a las curvas de los componentes puros como a las de sus mezclas.

Fracción peso resina	Fracción volumen resina	$T_{\text{ref}} = T_g$ [°C]	η_{ref} [Pa·s]	C_1 [-]	C_2 [°C]	r^2
0	0	-58,8	$3,98 \cdot 10^{12}$	16,79	24,04	0,983
0,20	0,18	-51,6	$1,86 \cdot 10^{12}$	16,85	30,94	0,987
0,40	0,36	-38,3	$1,42 \cdot 10^{13}$	17,89	31,35	0,994
0,60	0,56	-18,9	$1,44 \cdot 10^8$	15,85	88,15	0,977
0,80	0,77	4,2	$4,94 \cdot 10^{11}$	17,05	40,91	0,994
1	1	33,3	$6,74 \cdot 10^{10}$	16,50	45,40	0,983

Tabla 4-2. Valores de los parámetros del modelo WLF para mezclas aceite-resina, empleando los valores obtenidos de T_g en ensayos de DSC como temperatura de referencia.

La evolución viscosidad-temperatura de estas muestras puede expresarse mediante una curva maestra, utilizando un procedimiento descrito por otros autores [20].

Así en la Figura 4-14, se presenta la curva maestra viscosidad-temperatura-composición para las mezclas aceite-resina estudiadas. El procedimiento de superposición consiste en desplazar, en el eje de abscisas, la curva viscosidad-temperatura del aceite hasta $T-T_g$, siendo T la temperatura experimental y T_g la temperatura de transición vítrea termodinámica del aceite. Para el resto de muestras, cada una de ellas con diferentes concentraciones de resina, los valores experimentales de las curvas viscosidad-temperatura se han superpuesto a la del aceite, desplazando los datos experimentales del eje de abscisas $T-T_{g_{\text{Rheo}}}$, donde $T_{g_{\text{Rheo}}}$ ha sido obtenida a través de procedimientos de ajuste lineales, para cada muestra [21].

Esta temperatura de transición vítrea reológica (T_{gRheo}) se muestra en la Figura 4-15. Como puede observarse, los valores de la temperatura de transición vítrea reológica difieren de los datos termodinámicos (T_g) obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). La relación con la composición de esta temperatura de transición vítrea reológica es también diferente de la termodinámica. Así, los valores termodinámicos de T_g obedecen a una regla de mezclado tipo Gordon-Taylor, mientras que los reológicos son linealmente dependientes de las fracciones en volumen de los componentes de las mezclas, según la expresión siguiente:

$$T_{g\ Rheo} = v_o \cdot T_{g\ Rheo\ (o)} + v_r \cdot T_{g\ Rheo\ (r)} \quad \text{ecuación 4-5}$$

donde v_o y v_r son las fracciones en volumen del aceite y la resina, y $T_{gRheo(o)}$ $T_{gRheo(r)}$, son las temperaturas de transición vítrea del aceite y la resina, respectivamente.

Esta desviación entre la T_g termodinámica (DSC) con respecto de la T_g reológica (modelo WLF) puede estar relacionada con la dependencia de la T_g reológica con la frecuencia [22].

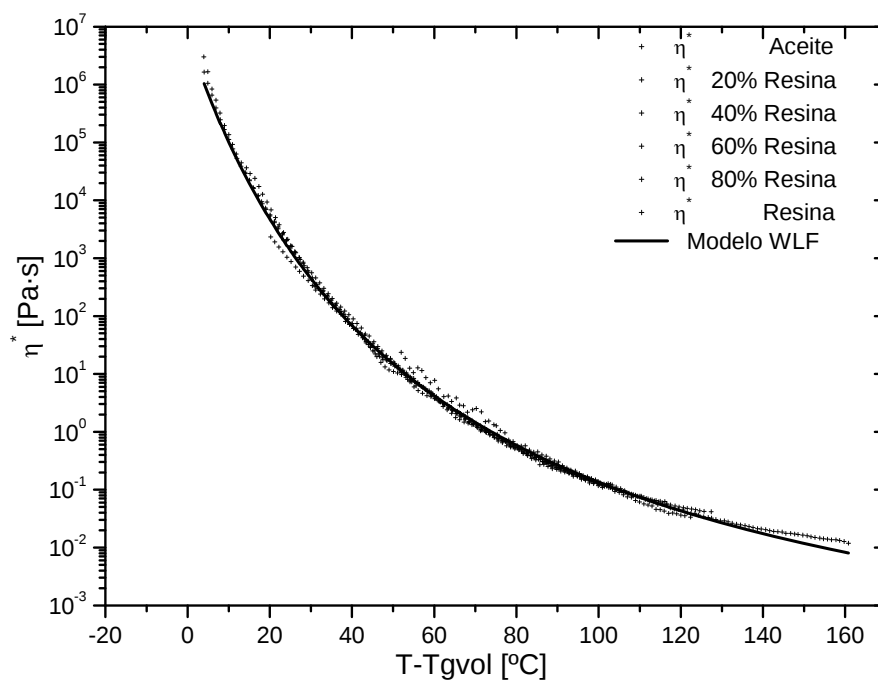


Figura 4-14. Curva maestra viscosidad/temperatura/concentración para los sistemas aceite-resina.

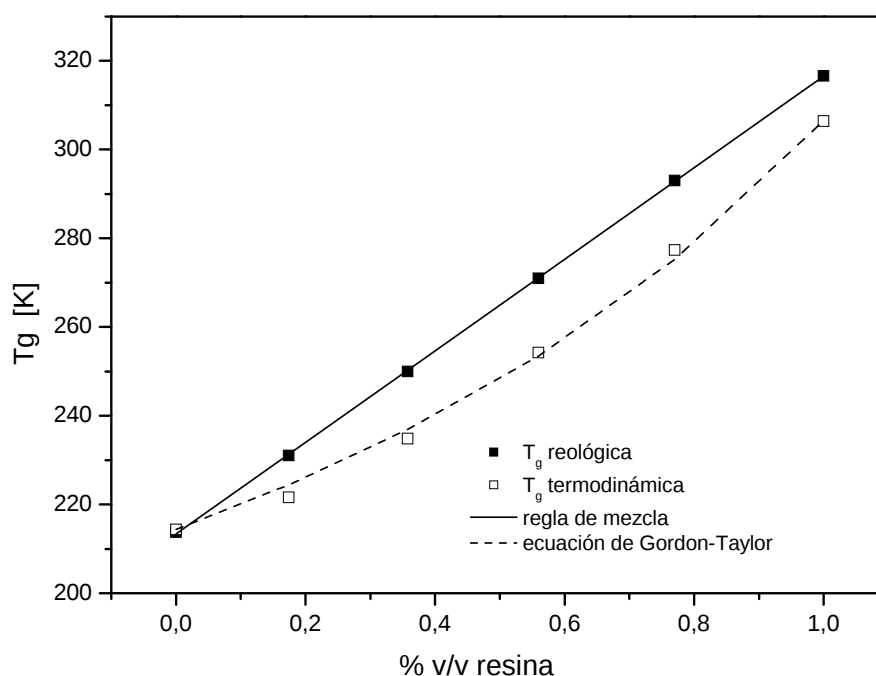


Figura 4-15. Comparación entre los valores las T_g obtenidas a partir de los ensayos reológicos y térmicos.

El modelo WLF ha sido también empleado para describir el comportamiento de la curva maestra arriba mencionada. En este caso, la temperatura de referencia elegida ha sido 0°C. Los parámetros obtenidos para este ajuste se muestran en la tabla siguiente.

--	T _{ref} [°C]	η _{ref} [Pa·s]	C ₁ [-]	C ₂ [°C]	r ²	Desviación Media (%)
Superposición	0°C	6,39·10 ⁶	12,05	56,99	0,988	12,6

Tabla 4-3. Valores del ajuste del modelo WLF a la curva maestra, siendo 0°C el valor de T_g de referencia.

4.1.3 Conclusiones

Las mezclas binarias estudiadas muestran un comportamiento newtoniano en el rango de temperaturas estudiado. Tanto una regla de mezclado de tipo potencial como la ecuación WLF pueden predecir las viscosidades de las mezclas aceite-resina partiendo de la viscosidad de los componentes puros, en función de la composición y de la temperatura, respectivamente. La regla de mezclado potencial necesita una relación adicional entre el exponente n con la temperatura, mientras que la ecuación WLF puede ser aplicada mediante la obtención de una única curva maestra de viscosidad para los componentes puros y sus mezclas.

Respecto a los ensayos de calorimetría, puede concluirse que las mezclas entre el aceite y la resina conforman un sistema monofásico, debido a la existencia de una única temperatura de transición vítrea, en todas las mezclas binarias. Se ha encontrado una dependencia tipo Gordon-Taylor de la temperatura de transición vítrea con respecto a la fracción el volumen de resina presente en la mezcla. No obstante, los valores termodinámicos de T_g empleados para obtener una curva maestra de viscosidad siguen una dependencia lineal respecto al contenido en resina.

4.1.4 Bibliografía

- [1] Hughes, R.H., Redding, J.N., US Pat. N° US 6358621 B1, (2002).
- [2] Partal P., Martínez-Boza F., Conde B., Gallegos C., *Fuel* 78 p 1-10 (1999).
- [3] Martínez-Boza F., Partal P., Conde B., Gallegos C., *Fuel* 80 p 357-365 (2001).
- [4] Saunders A.G., UK Pat. N° GB 218750, (1924).
- [5] Andersen E.O., Int. Pat. N° WO 03/062315 A1, (2003).
- [6] Martínez-Boza F.J., Partal P., Conde B., Gallegos C., *Energy Fuel* 14 p 131-137 (2000).
- [7] Barrufet M.A., Setiadarma A., *Fluid Phase Equilibria* 213 p 65-79, (2003).
- [8] Couchman P.R., *Macromolecules*, 16 p 1924-1925, (1983).
- [9] Lu X., Weiss R.A., *Macromolecules*, 25 p 3242-3246, (1992).
- [10] Kwei T.K., Pearce E.M., Pennacchia J.R., *Macromolecules* 20 p 1174-1176, (1987).
- [11] Cobbold, P.R., Jackson, M.P.A., *Tectonophysics*, 210 p 255-271(1992).
- [12] Harrison J.R., Wang G., Hsu T.C., Report SHRP-A/URF-92-612, *Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington D.C.*, (1992).
- [13] Planché J. P., Claudy P., Létoffé J.M., Martin D., *Thermochim. Acta* 324 p 223-227, (1998).
- [14] Wunderlich, B., *Thermochim. Acta* 340 p 37-52 (1999).
- [15] Gordon, M., Taylor, T.S., *Journal of Applied Chemistry*, , vol. 2 (9) p 493-500, (1952).
- [16] Lu, X., Weiss, R.A., *Macromolecules*, vol. 25 (12), p 3242-3246, (1992).
- [17] Belorgey G., Aubin M., Prud'homme R.E., *Polymer* 23 p 1051-1056, (1982).
- [18] Chiu, F.C. Min, K., *Polym. Int.* 49 p 223-234, (2000).
- [19] Ferry, J.D., "Viscoelastic properties of polymers". John Willey & Sons Inc., NY (1980).
- [20] Lazaridou, A., Biliaderis, C. G., Bacandritsos, N., Sabatini A. G., *Journal of Food Engineering*, 64, p 9-21, (2004).
- [21] Makosco, C.W., "Rheology, principles and applications", VCH Publishers, (1994).

[22] Kasapis, S., Al-Marhoobi, I. M., Mitchell, J., *Carbohydrate Research*, 338 p 787-794, (2003).

4.2 Sistema aceite-polímero

4.2.1 *Introducción*

Los plásticos reciclados de invernaderos pueden ser mezclados con agentes plastificantes para diversas aplicaciones [1, 2]. Este es el caso de las mezclas aceite-polímero reciclado que se estudian en el presente capítulo, puesto que pueden utilizarse como mezcla base en la elaboración de ligantes sintéticos [3, 4]. Por todo ello, es fundamental conocer las posibles interacciones que puedan producirse entre ambos componentes, ya que el polímero constituye la base elástica del ligante sintético. Con objeto de comparar las propiedades de estas mezclas con las de las mezclas aceite-resina, se ha realizado un estudio de la evolución de la viscosidad (a partir de ensayos en cizalla oscilatoria) con la temperatura y la composición. Esta variable se puede expresar en función de la composición y de la temperatura por medio de reglas de mezcla, como la regla de Lecyar [5, 6].

Es importante remarcar que el comportamiento elástico de los ligantes sintéticos, en la región de alta temperatura, está relacionado con el desarrollo de un entramado polimérico en el sistema [7, 8], como se discutirá más adelante.

4.2.2 *Caracterización mecánica*

4.2.2.1 Barridos de frecuencia

La Figura 4.2- 1 muestra los resultados obtenidos en los ensayos oscilatorios realizados sobre tres muestras aceite-polímero seleccionadas, en un rango de temperaturas de 0 a 125°C. Las mezclas aceite-polímero reciclado presentan un comportamiento predominantemente tipo gel, en la zona de baja temperatura, mostrando valores del módulo elástico (G') mayores que los del módulo viscoso (G''). Así, se observa una región “plateau” bien definida, en todo el rango de

frecuencias estudiado, a temperaturas inferiores a 75°C. A esta temperatura, los valores del módulo de almacenamiento y de pérdidas son casi independientes de la frecuencia. A temperaturas superiores a 75°C, los módulos se tornan fuertemente dependientes de la frecuencia y, como consecuencia, aparece un cruce entre la componente elástica y viscosa, que señala la transición del comportamiento elástico hacia un comportamiento fundamentalmente viscoso. Este comportamiento ha sido previamente detectado en mezclas de polímeros termoplásticos con aceite usado de motor [9, 10].

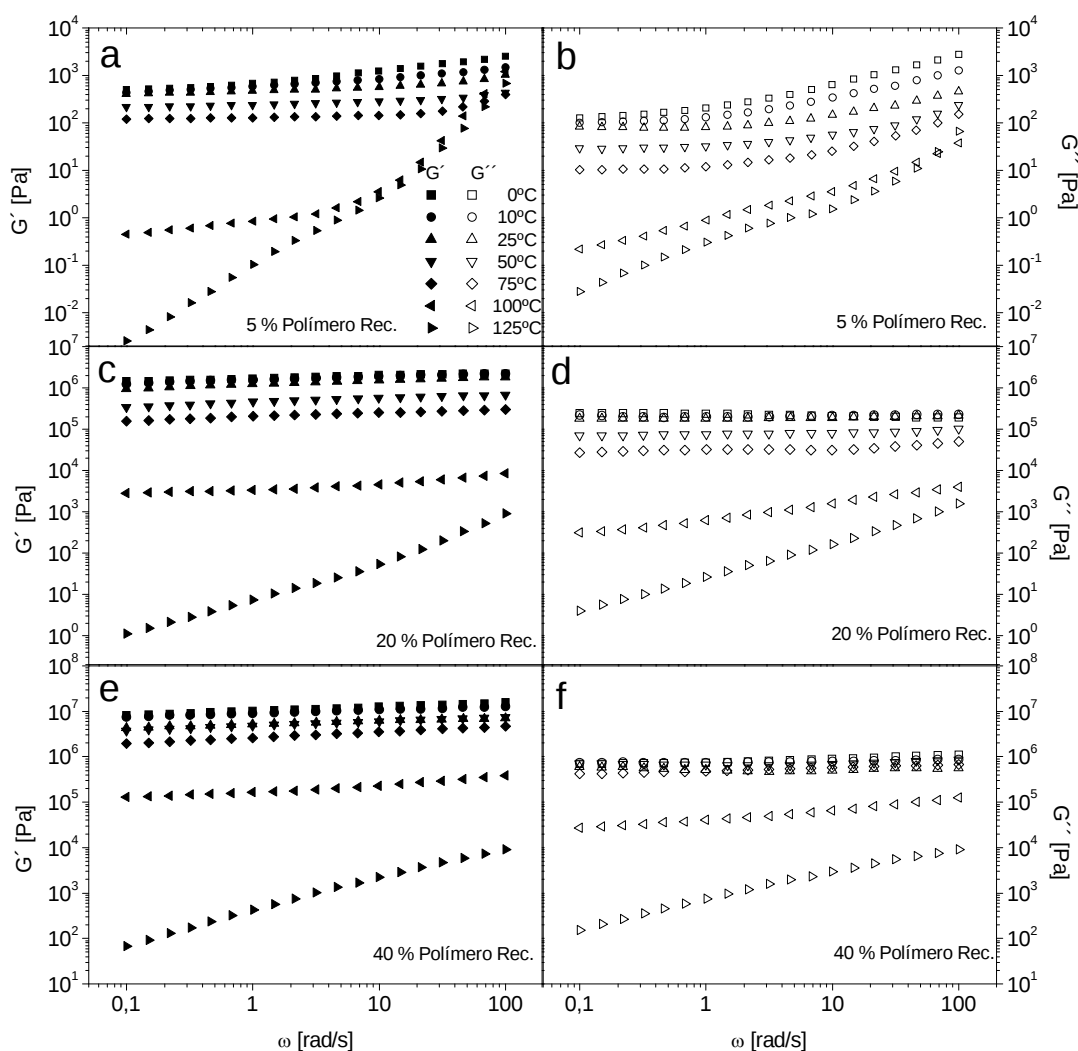


Figura 4.2- 1. Evolución de las funciones viscoelásticas G' y G'' con la frecuencia para diversas mezclas aceite-polímero reciclado.

La temperatura a la que la transición ocurre aumenta progresivamente con el contenido en polímero. Como en el caso de los copolímeros de bloque, los cuales forman entramados estructurales de tipo físico, el polímero reciclado es capaz de formar una red entrelazada. Estas estructuras pueden ser responsables del comportamiento tipo gel mostrado por estos materiales en un amplio rango de frecuencias y temperaturas [11].

Las características mecánicas observadas en las mezclas aceite-polímero reciclado las hacen especialmente útiles para la formulación de ligantes sintéticos, puesto que estos materiales muestran un comportamiento predominantemente viscoso en la región de altas temperaturas, donde se lleva a cabo el procesado. Por otro lado, en el intervalo de bajas temperaturas, donde se exige un adecuado rendimiento en servicio, el fuerte comportamiento tipo gel y su baja susceptibilidad térmica (ver Figura 4.2- 1) hacen a estos materiales suficientemente aptos como para ser empleados en una amplia gama de aplicaciones comerciales, tales como impermeabilización, pavimentación, etc., en un amplio rango de temperaturas de servicio [12].

El diagrama de Black es útil para obtener información de los aspectos estructurales y morfológicos de las mezclas a diferentes temperaturas y frecuencias. En estos diagramas, la simplicidad termorreológica se refleja como una curva maestra uniforme, mientras que la complejidad termorreológica se manifiesta con la evolución no uniforme del ángulo de fase frente al módulo complejo [13].

En cuanto al comportamiento termomecánico de estas mezclas, el diagrama de Black (Figura 4.2- 2) revela que son termorreológicamente complejas, al no seguir las propiedades mecánicas una evolución equivalente con la temperatura y el tiempo. Este hecho se produce en todos los sistemas estudiados, así como en el polímero puro. La complejidad termorreológica viene, por lo tanto, asociada al polímero, puesto que el aceite, como se vio en la anterior sección, es termorreológicamente simple. Ésta puede deberse al desarrollo de estructuras multifásicas dependiendo de la temperatura y del contenido

en polímero [14]. Tales estructuras interaccionan entre si, originando diferentes respuestas mecánicas con la variación del tiempo y de la temperatura.

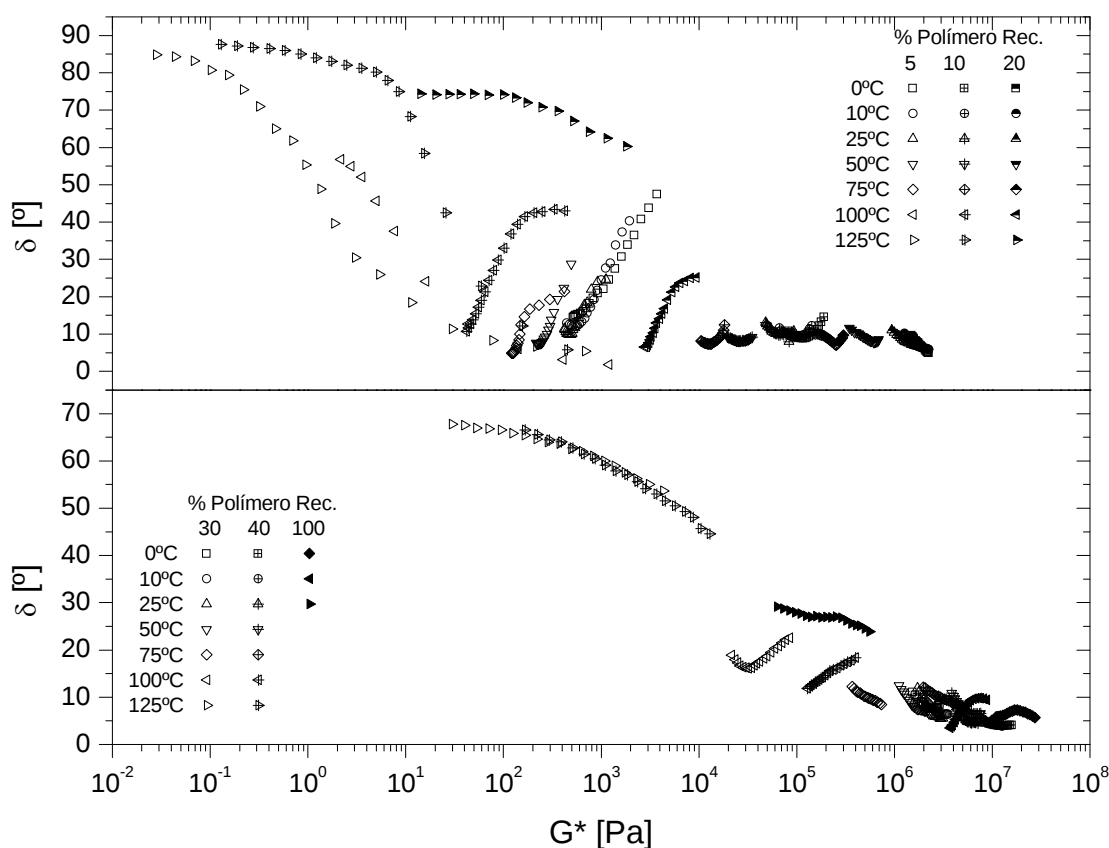


Figura 4.2- 2. Diagramas de Black de las mezclas aceite-polímero reciclado estudiadas

4.2.2.2 Ensayos de barridos de temperatura en cizalla oscilatoria

A través de ensayos de barridos de temperatura en cizalla oscilatoria se puede caracterizar la evolución de las propiedades viscoelásticas lineales de un material en un amplio rango de temperaturas, a una frecuencia determinada. Estos ensayos son especialmente útiles cuando no se cumple el principio de superposición tiempo-temperatura. En este sentido, en la Figura 4.2- 3 se muestra la

evolución de los módulos de almacenamiento y de pérdidas con la temperatura para las citadas muestras.

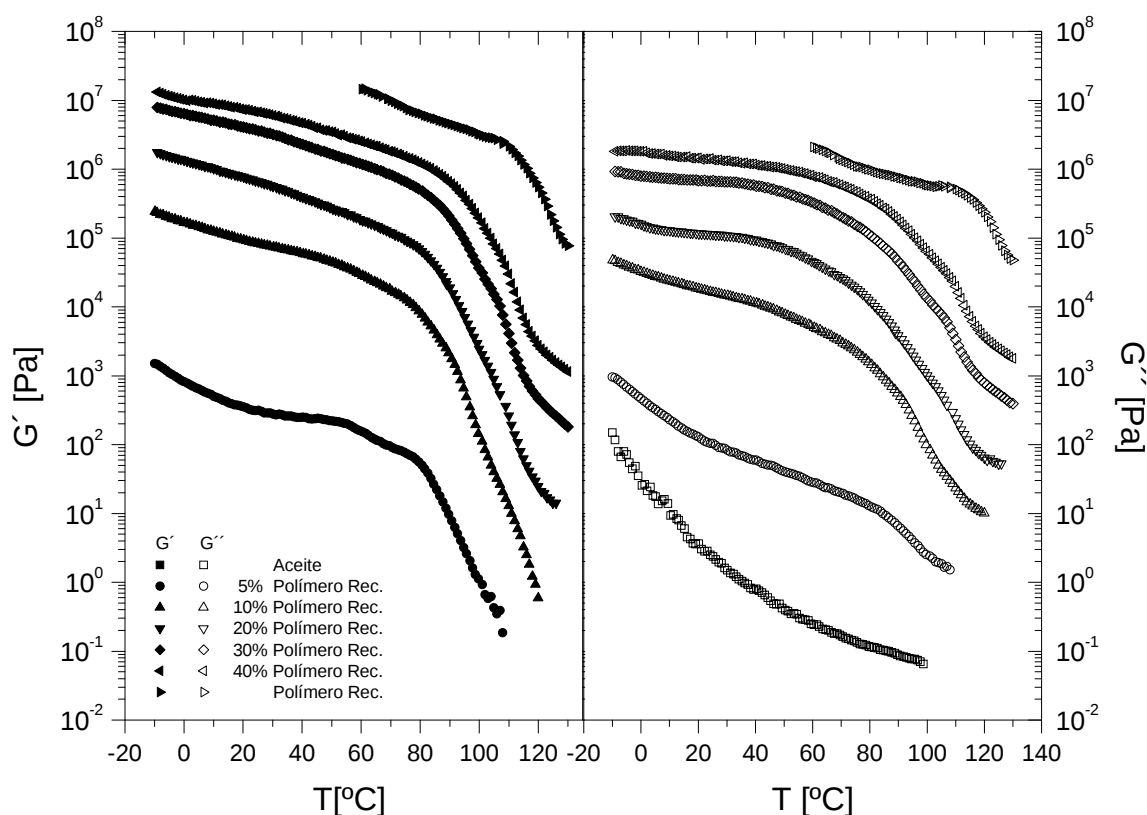


Figura 4.2- 3. Valores de los módulos de almacenamiento y de pérdidas obtenido a partir de barridos de temperatura en cizalla oscilatoria para distintas mezclas aceite-polímero reciclado.

Como puede observarse, los módulos de almacenamiento y de pérdidas descenden a medida que la temperatura aumenta. No obstante, se aprecia una menor variación del módulo de pérdidas hasta aproximadamente 75°C en mezclas aceite-polímero que contienen al menos un 10% de polímero reciclado. Por ello, esas mezclas binarias muestran una baja susceptibilidad térmica en el referido intervalo de temperatura. Los valores más elevados de los módulos se obtienen para la muestra de polímero reciclado en todo el rango de temperatura ensayado, mostrando un comportamiento predominantemente elástico ($G' > G''$). Como cabría esperar, las mezclas binarias de aceite-polímero reciclado presentan un comportamiento mecánico similar al del

polímero, aunque, en general, los valores de los módulos descienden a medida que aumenta el contenido en aceite. En la región de alta temperatura ($T > 75^{\circ}\text{C}$), se observa un acusado descenso en los valores de los módulos viscoelásticos, poniendo de relieve la mencionada transición desde el comportamiento tipo gel hacia el viscoso.

Esta temperatura de transición puede ser también observada en la Figura 4.2- 4, puesto que se produce un espectacular incremento en los valores de la tangente de pérdidas. Como es de esperar, la transición se desplaza a temperaturas más bajas a medida que aumenta el contenido en aceite de la mezcla. Además, todas las muestras revelan características de un comportamiento fundamentalmente elástico por debajo de la temperatura de transición, es decir, valores de la tangente de pérdidas por debajo de la unidad.

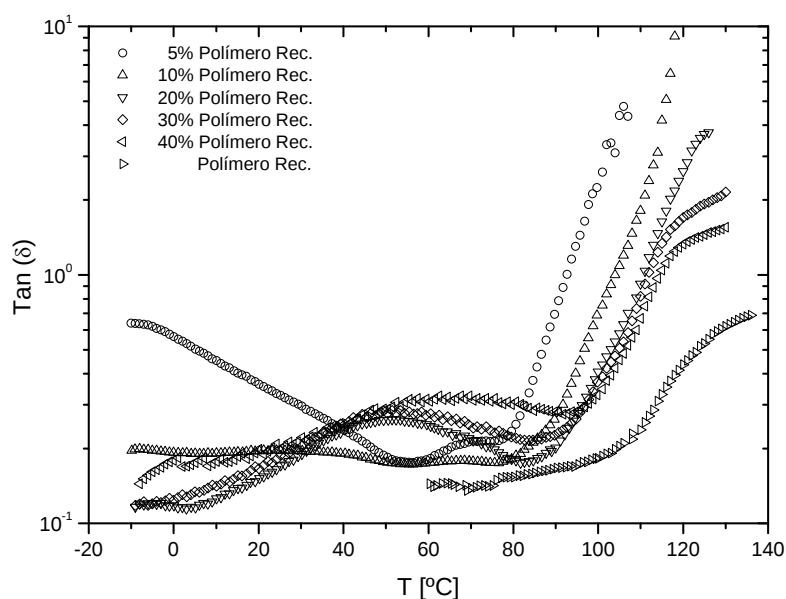


Figura 4.2- 4. Valores de la tangente de pérdidas en función de la temperatura para los sistemas aceite-polímero estudiados.

Para muestras con un bajo contenido en polímero (5% p/p), se observa una región no lineal en la evolución de G' con la temperatura, que podría ser debida a complejas interacciones entre diferentes regiones

estructurales poliméricas, a temperaturas inferiores a la temperatura de transición antes mencionada.

Por otro lado, esta transición microestructural separa dos importantes intervalos de temperatura, relativos a la aplicabilidad de los ligantes sintéticos formulados con estas mezclas. A temperaturas por debajo de la de transición (región de servicio), un ligante estándar debe de tener suficiente consistencia para resistir a la deformación permanente y, por otra parte, tener la suficiente flexibilidad para evitar la fractura a bajas temperaturas. A temperaturas por encima de la de transición (región de procesado), se requiere una viscosidad lo suficientemente baja para bombear el ligante, y permitir un apropiado recubrimiento de los áridos minerales en la mezcla asfáltica.

4.2.3 Influencia de la concentración de polímero en la reología de las mezclas.

Como se ha mencionado anteriormente, desde un punto de vista práctico, el estudio de la influencia de la concentración de polímero en las funciones viscoelásticas lineales es útil para diseñar ligantes sintéticos con propiedades seleccionadas adecuadas.

Todas las mezclas de aceite-polímero reciclado preparadas en el presente trabajo muestran valores de la viscosidad compleja intermedios entre los del aceite y los del polímero, como se refleja en la Figura 4.2- 5, donde se representan las curvas de viscosidad dinámica de las muestras estudiadas, a 1 Hz (6,28 rad/s), frente a la temperatura.

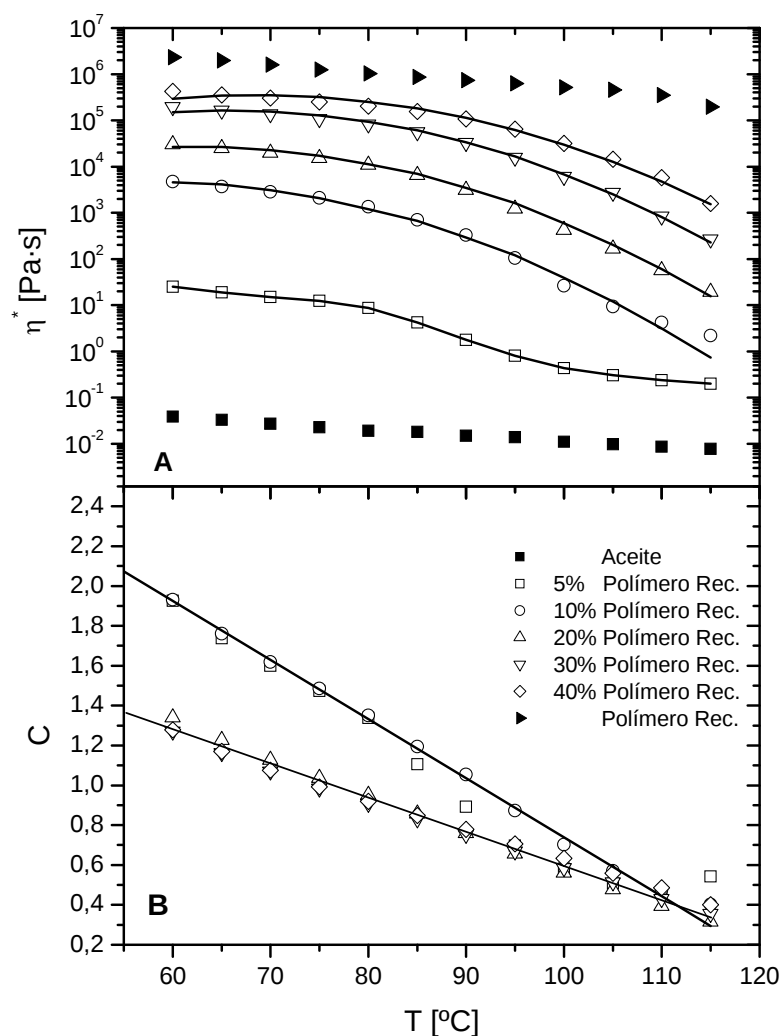


Figura 4.2- 5. Viscosidad compleja frente a la temperatura, y sus ajustes mediante el modelo de Lecyar (Figura A), para las distintas mezclas estudiadas. Valores del parámetro de ajuste del modelo de Lecyar frente a la temperatura (Figura B).

La viscosidad compleja de estas mezclas, a una temperatura dada, puede ser predicha a partir de los valores de viscosidad compleja de los componentes puros, esto es, del aceite y del polímero reciclado, empleando la regla de mezclado de Lecyar [5, 6]:

$$\text{Log}(\eta^*) = x_o^3 \cdot \log(\eta_o^*) + x_p^3 \cdot \log(\eta_p^*) + C \cdot x_o^2 \cdot x_p + D \cdot x_o \cdot x_p^2 \quad \text{ecuación 4- 1}$$

donde η^* es la viscosidad compleja, x la fracción en peso, y C y D son parámetros de ajuste. Los subíndices o y p se refieren al aceite y al polímero reciclado, respectivamente.

Los parámetros C y D son funciones de la temperatura. En este caso, tras diferentes ajustes, el parámetro D se ha igualado a cero, y el parámetro C se ha correlacionado con la temperatura en el rango de 60 (temperatura mínima a la que los valores de viscosidad compleja del polímero son medibles) a 115°C, según la expresión:

$$C = (a - b \cdot T) \frac{T}{2} \quad \text{ecuación 4- 2}$$

donde T es la temperatura (°C) y a (°C⁻¹) y b (°C⁻²) son constantes independientes, cuyos valores se reflejan en la Tabla 4.2- 1.

% p/p Polímero	a	$b \cdot 10^2$
5	3,70	2,3
10	3,70	2,3
20	2,44	1,8
30	2,22	1,6
40	2,16	1,5

Tabla 4.2- 1. Valores de los parámetros de ajuste del modelo de Lecyar

La evolución del parámetro C con la temperatura se refleja en la Figura 4.2- 5. Como puede observarse, los valores de C disminuyen a medida que aumenta la temperatura. Asimismo, la pendiente del parámetro C frente a la temperatura es más elevada para muestras con bajo contenido en polímero (<10% p/p), lo que evidencia una menor susceptibilidad térmica para las muestras con un mayor contenido en polímero. Este resultado sugiere que se desarrollan dos estructuras diferentes en las mezclas, en función de la concentración de polímero, lo que se discutirá más adelante.

4.2.4 Caracterización térmica

El polímero reciclado (ver Tabla 4.2) se compone mayoritariamente de polietileno, con un contenido en vinil acetato de un 5% p/p [15, 8]. El polímero reciclado también contiene pequeñas cantidades de rellenos inorgánicos, añadidos durante el proceso de reciclaje, como el negro de carbono.

Los termogramas del aceite, polímero reciclado y de las mezclas binarias se muestran en la Figura 4.2- 6.

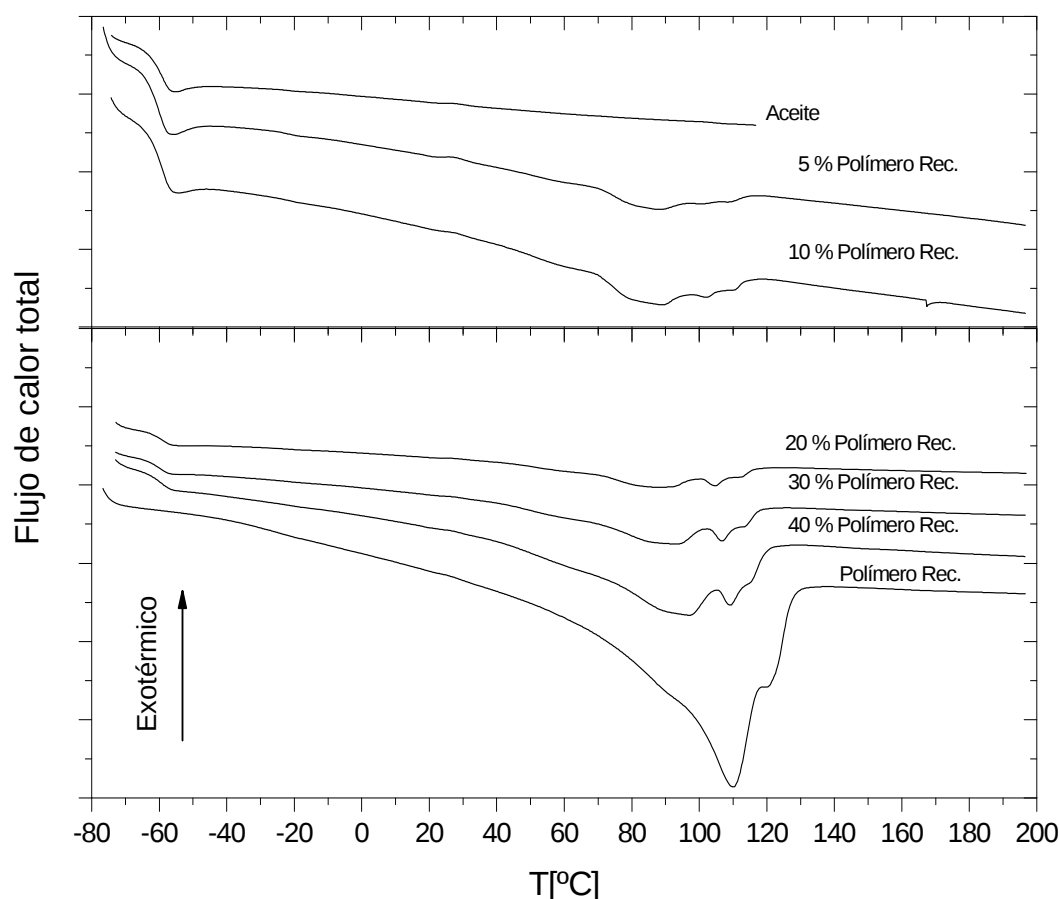


Figura 4.2- 6. Termogramas de los sistemas aceite-polímero estudiados.

La curva de flujo de calor del polímero reciclado muestra un amplio pico endotérmico principal, centrado a 109°C, atribuido a la fusión de la fase cristalina del polietileno de baja densidad (LDPE), el componente mayoritario de este material [16]. Así mismo, se observa, a

121°C, un pico secundario, que puede deberse a una pequeña cantidad de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), probablemente añadido para mejorar las propiedades mecánicas. La aparición del pico principal y pico secundario en los termogramas de polímeros reciclados de plásticos agrícolas ha sido previamente documentada [17, 18], y podría ser indicativa de la presencia de fases cristalinas separadas en la mezcla LDPE/LLDPE. La amplitud del pico de fusión puede relacionarse con diferentes fracciones de cadenas poliméricas de distinto peso molecular, teniendo en cuenta la elevada polidispersidad del polímero (ver Tabla 3.2).

Las mezclas de aceite-polímero reciclado muestran dos principales eventos térmicos. El primer evento térmico aparece en la región de baja temperatura, alrededor de los -60°C, y corresponde a la transición vítrea del aceite nafténico. El segundo evento tiene lugar en la región de alta temperatura, y es un doble pico endotérmico que aparece más claro a medida que la concentración de aceite disminuye, o lo que es lo mismo, a medida que aumenta la concentración de polímero reciclado. Este evento se ha identificado como la respuesta de la fusión de diferentes fases cristalinas de diversos tamaños [19], como puede observarse en la imagen de la Figura 4.2- 9.

Se sabe que la depresión del punto de fusión y el ensanchamiento del intervalo de fusión ocurren cuando un material externo de bajo peso molecular se mezcla uniformemente con un polímero cristalino [19]. Las mezclas de aceite-polímero reciclado presentan una notable depresión del punto de fusión. Sin embargo, no se observa ningún desplazamiento en la Tg del aceite, indicando que la parte amorfa del polímero reciclado y el aceite muestran una gran incompatibilidad en este rango de concentraciones [20, 21] .

En la Figura 4.2- 7, se representa el grado de cristalinidad aproximado del polímero puro y de sus mezclas en función de la concentración del polímero. El grado de cristalinidad se ha determinado dividiendo el área del pico de fusión de la Figura 4.2- 6 por el valor de la entalpía de fusión de un cristal perfecto de polietileno, 293 J/g [22].

Como puede observarse, el grado de cristalinidad de las mezclas de aceite-polímero reciclado estudiadas es proporcional al contenido en polímero.

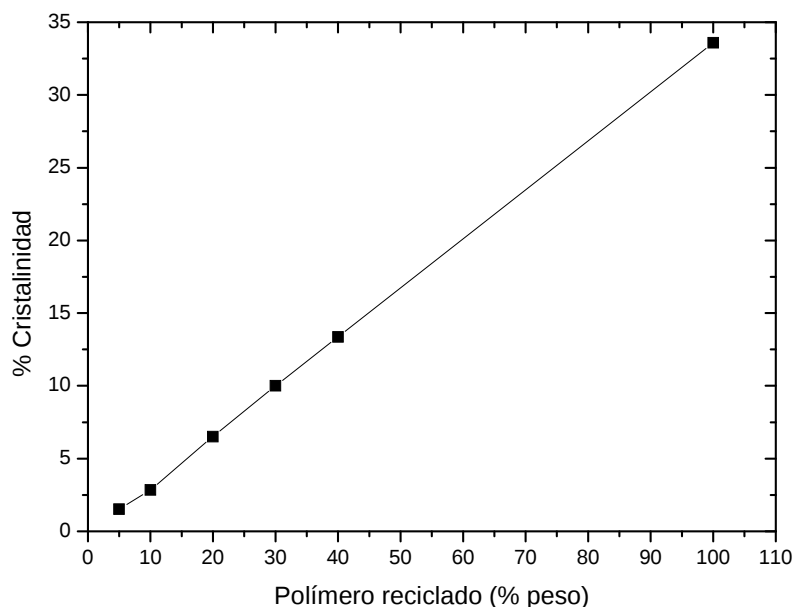


Figura 4.2- 7. Porcentajes de cristalinidad relativos de las muestras estudiadas en función de la concentración de polímero. Las entalpías de cada mezcla se refieren a la del polímero reciclado.

De los resultados experimentales, puede concluirse que la presencia de aceite no modifica significativamente el grado de cristalinidad del polímero reciclado. Además de esto, como el valor de la temperatura de transición vítrea no se altera ostensiblemente con el contenido en polímero, el aceite actúa probablemente como un lubricante entre las cadenas de polímero, en lugar de comportarse como un disolvente termodinámico [21].

4.2.5 Relación entre reología y microestructura

El comportamiento mecánico de los sistemas aceite-polímero reciclado es consecuencia de la microestructura desarrollada en las mezclas, que depende del contenido en polímero de éstas. De los ensayos reológicos y térmicos realizados, pueden obtenerse una serie de parámetros característicos de la estructura del material y de los cambios de ésta en función de la temperatura.

La Figura 4.2- 8 muestra la evolución de las diferentes temperaturas características obtenidas en los ensayos de DSC (ver Figura 4.2- 6) y en los barridos de temperatura en cizalla oscilatoria (véanse las Figuras 4.2- 3 y 4.2- 4), en función de la concentración de polímero reciclado. Así, de los termogramas de la Figura 4.2- 6, la temperatura T_{DSC1} corresponde al pico de fusión más bajo de la curva de flujo de calor, T_{DSC2} al pico de fusión intermedio y T_{DSC3} al pequeño pico que se produce a temperatura más alta. Por otro lado, T_{RHEO1} corresponde al incremento de la tangente de pérdidas tras el mínimo en la Figura 4.2- 4, T_{RHEO2} representa la temperatura de transición desde el comportamiento tipo gel al flujo viscoso y T_{Cruce} es la temperatura a la que $\tan \delta = 1$ o $G' = G''$ en la Figura 4.2- 3 y Figura 4.2- 4.

En la Figura 4.2- 8, se observa que las temperaturas de fusión aumentan proporcionalmente al contenido de polímero reciclado de la mezcla. Asimismo, en dicha Figura se comparan las temperaturas características, obtenidas a partir del DSC, con las obtenidas a partir de los ensayos reológicos dinámicos. Puede observarse que los valores de las siguientes temperaturas termodinámicas y reológicas T_{DSC1}/T_{RHEO1} ; T_{DSC2}/T_{RHEO2} ; T_{DSC3}/T_{Cruce} son muy similares para mezclas que contienen altas concentraciones de polímeros. Por el contrario, para mezclas con bajo contenido en polímero reciclado, la temperatura de transición desde el comportamiento tipo gel hasta la fluencia viscosa, T_{RHEO2} , y la temperatura de cruce, T_{Cruce} , son más bajas que T_{DSC2} y T_{DSC3} , respectivamente. Este hecho puede ser explicado teniendo en cuenta las

diferentes microestructuras desarrolladas en las mezclas en función de la concentración de polímero [21].

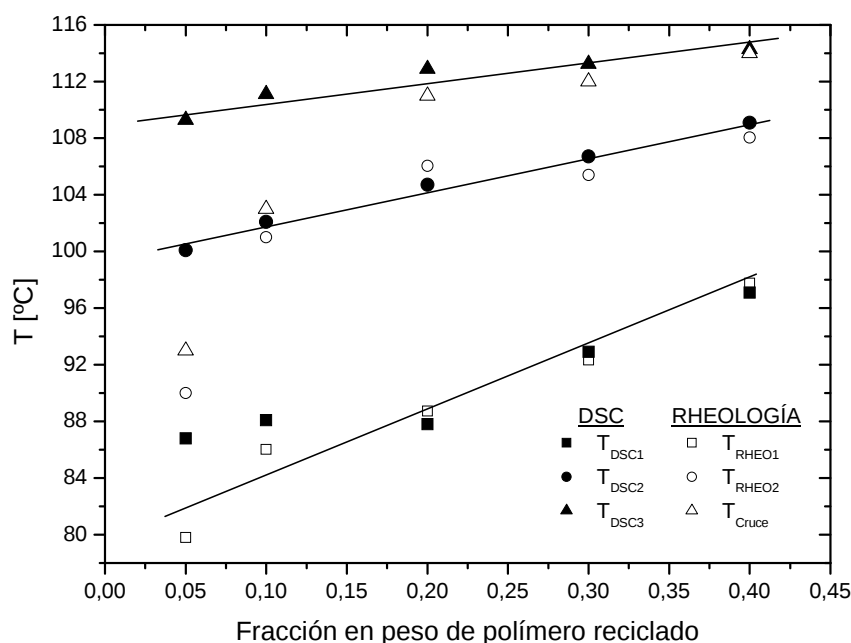


Figura 4.2- 8. Evolución de los sucesos térmicos en función de la concentración de polímero reciclado

Así, para muestras que contienen menor o igual cantidad del 10% p/p de polímero reciclado, se desarrolla una fase dispersa rica en polímero en una fase continua de aceite. Esta fase rica en polímero está constituida por partes cristalinas y amorfas del polímero reciclado plastificado por el aceite a temperaturas por debajo de la primera endoterma de fusión. El efecto lubricante del aceite puede ser responsable de las bajas viscosidades dinámicas de estas mezclas. Del mismo modo, la aparición de fases cristalinas en la mezcla pueden observarse mediante microscopía óptica con luz polarizada. Estas fases cristalinas dispersas pueden ser observadas como zonas iluminadas en la imagen de la Figura 4.2- 9 A y B para las muestras que contienen 5 y 10 % p/p de polímero reciclado, respectivamente.

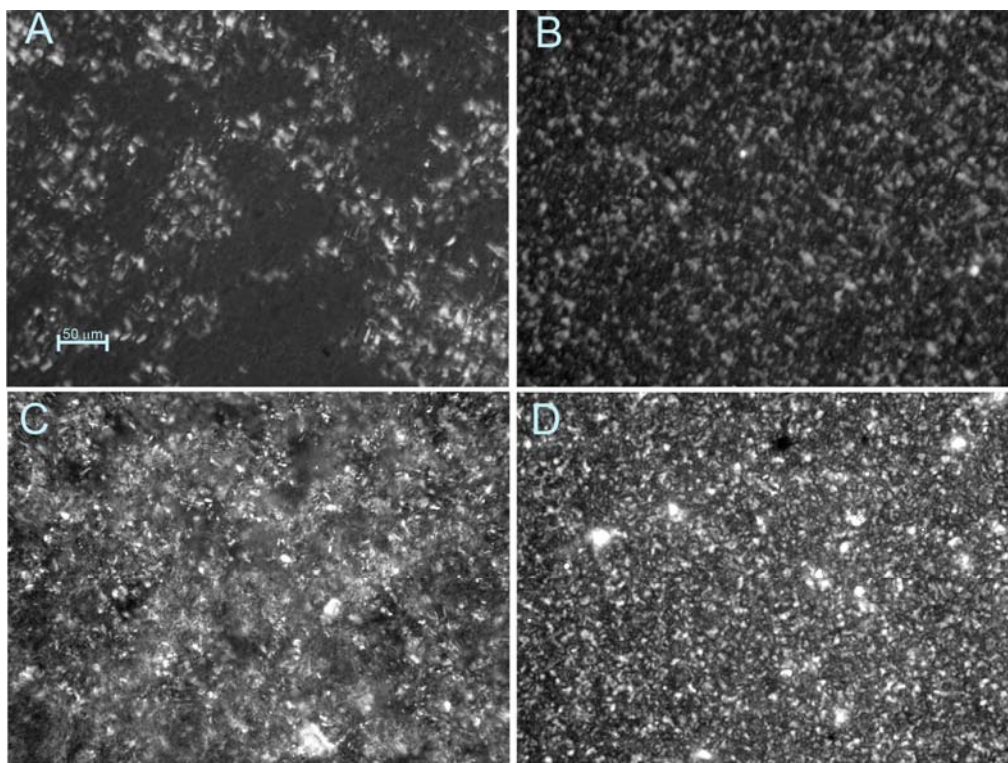


Figura 4.2- 9. Imágenes ópticas, obtenidas mediante microscopía de polarización, para los sistemas estudiados (A=5, B=10, C=20, y D=30% de polímero reciclado).

A temperaturas por encima del primer punto de fusión, la fase dispersa desaparece, lo que lleva a un descenso en los valores de las funciones viscoelásticas lineales observadas en la Figura 4.2- 3, debido a la transición desde el comportamiento tipo gel al viscoso. A medida que aumenta el contenido en polímero, desde el 5 al 10% p/p, se amplía el intervalo de temperatura en el que el comportamiento tipo gel se manifiesta.

Por otro lado, las mezclas con concentraciones de polímero por encima del 20% p/p desarrollan un entramado continuo (ver Figura 4.2- 9 C y D), en el cual queda atrapada la fase aceitosa. Tales mezclas muestran unos valores elevados de las funciones viscoelásticas, y consecuentemente, el efecto lubricante es menos apreciable, presentando una buena correspondencia entre el proceso de fusión y la transición reológica gel-flujo viscoso.

4.2.6 Conclusiones

Las mezclas aceite-polímero reciclado estudiadas en el presente capítulo son materiales termorreológicamente complejos, debido a las interacciones entre partes amorfas y cristalinas del polímero disperso en el aceite. Estas mezclas muestran un comportamiento predominantemente tipo gel a temperaturas bajas e intermedias con una región plateau bien desarrollada. En la región de alta temperatura, se observa una transición desde el comportamiento elástico hacia el viscoso, que se ha relacionado con el proceso de fusión de las fases cristalinas del polímero reciclado.

Los valores de viscosidad compleja de estas mezclas son intermedios entre los del aceite y los del polímero, y pueden ser predichos a partir de las viscosidades dinámicas de los componentes puros, esto es, aceite y polímero reciclado, empleando la regla de mezclado de Lecyar. Las fuertes desviaciones positivas de la regla de mezclado lineal sugieren que el aceite actúa como lubricante entre las cadenas poliméricas, en lugar de como un disolvente.

El polímero reciclado y el aceite empleados en estas mezclas constituyen fases incompatibles desde el punto de vista termodinámico, ya que la temperatura de transición vítrea del aceite no depende del contenido de polímero. Sin embargo, el aceite interacciona con el polímero bajando el punto de fusión del mismo y promoviendo la aparición de diferentes fases cristalinas, aunque el grado de cristalinidad no depende del contenido en aceite.

4.2.7 Bibliografía

- [1] Vasconcelos Barbosa, R. Baumhardt-Neto, R. Santos Mauler, R. Perez Gorga C. J., Tedesco A., *J App Polym Sci*, 84, p 1544, (2002).
- [2] Airey G. D., *Construction and Building Materials*, 16, p 473, (2002).
- [3] Martinez-Boza F., Partal P., Navarro F.J., Gallegos C., *Rheol. Acta*, 40, p 153, (2001).
- [4] Partal P., Martínez-Boza F., Conde B., Gallegos C., *Fuel*, 78, p 1, (1999).
- [5] Carley J. F., *Polym Eng Sci*, 25, p 1017, (1985).
- [6] Soontaranun W., Higgins J.S., Papathanasiou T.D., *Fluid Phase Equilibr.*, 121, p 273, (1996).
- [7] García-Morales M., Partal P., Navarro F. J., Martínez-Boza F., Gallegos C., González N., González O., Muñoz M. E., *Fuel*, 83, p 31, (2004).
- [8] González O., Muñoz M. E., Santamaría A., García-Morales M., Navarro F. J., Partal P., *Eur Polym J*, 40, p 2365, (2004).
- [9] Barral M. S., Lizaso I., Muñoz M. E., Santamaría A., *Rheol Acta*, 40, p 193, (2001).
- [10] Barral M., Santamaría A., Peña J. J., Muñoz M. E., *Macromol Mater Eng*, 288, p 951, (2003).
- [11] Laurer J. H., Mulling J. F., Khan S. A., Spontak R. J., Lin J. S., Bukovnik R., *J Polym Sci Polym Phys*, 36, p 2513, (1998).
- [12] Navarro F.J., Martinez-Boza F.J., Partal P., Gallegos C., Munoz M.E., Areizaga J., Santamaria A., *Polym Eng Sci*, 41(12) p 2216, (2001).
- [13] Loeber L., Muller G., Morel J., Sutton O., *Fuel*, 77, p 1443-1450, (1998).
- [14] Ferry, J.D., *Viscoelastic properties of polymers*. John Willey & Sons Inc., NY. (1980).
- [15] Serrano D. P., Aguado J., Escola J. M., Garagorri E., Rodríguez J. M., Morselli L., Palazzi G., Orsi R., *App Catal B_Environ*, 49, p 257, (2004).
- [16] Cser F., Rasoul F., Kosior E., *J Therm Anal Calorim*, 52, p 293 (1998).
- [17] Run M., Gao J., Li Z., *Thermochim Acta*, 429 (2), p 171 (2005).
- [18] Wang J., He J., Liu C., *Polymer*, 43(13), p 3811, (2002).

- [19] Bershtein V. A., Egorov V. M.. *Differential Scanning Calorimetry of Polymers*. Pearson Education, (2002).
- [20] Yamaki S. B., Prado E. A., Atvars T. D. Z., *Eur Polym J*, 38, p 1811, (2002).
- [21] Naito K., Wada N., Inoue S., Nishi T., *J App Polym Sci*, 61, p 755, (1996).
- [22] Mathot V. B. F., *Polymer*, 25, p 579, (1984).

4.3 Sistema resina-polímero

4.3.1 *Introducción*

Las mezclas resina-polímero se emplean ampliamente como base para la fabricación de adhesivos termofusibles [1, 2, 3, 4, 5]. Asimismo, pueden ser también utilizadas, al igual que las composiciones binarias descritas en los capítulos anteriores, como mezclas base en la elaboración de los ligantes sintéticos, añadiéndoles posteriormente el tercer componente, es decir, el aceite [6, 7, 8, 9]. Como se ha mencionado a lo largo de la presente memoria, los ligantes sintéticos aquí descritos son básicamente mezclas de tres elementos: aceite, resina y polímero. Las posibles interacciones del polímero y la resina deben ser estudiadas, ya que son los componentes que forman el entramado del ligante y le otorgan consistencia.

Puesto que las propiedades de las mezclas finales pueden ser sustancialmente diferentes de las presentadas por las sustancias individuales, debido a posibles interacciones que pueden surgir entre los componentes, en este capítulo se estudiarán las propiedades reológicas, térmicas y microestructurales de las mezclas resina-polímero, empleando para este fin ensayos oscilatorios y de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Asimismo, se analizará en detalle la dependencia de la viscosidad compleja de estos sistemas frente a la composición y la temperatura, en la región viscoelástica lineal.

4.3.2 Caracterización mecánica

4.3.2.1 Barridos de frecuencia en cizalla oscilatoria

En las Figura 4.3- 1 a Figura 4.3- 4 se muestra la evolución de los módulos elástico y viscoso, así como de la tangente de pérdidas con la frecuencia para los distintos sistemas estudiados. Estos ensayos se han realizado a 50, 75, 100 y 125°C, con el objetivo de caracterizar el material en un rango amplio de temperatura, a valores superiores e inferiores a de la temperatura de fusión del polímero reciclado.

Como puede observarse, a 50°C (Figura 4.3- 1 y Figura 4.3- 2), los valores de los módulos de almacenamiento y de pérdidas aumentan con la concentración de polímero (al menos en la región de bajas frecuencias). A esta temperatura, únicamente la resina se ha fundido por completo. Asimismo, aparece un cambio sustancial en la evolución de dichos módulos para las mezclas con alto contenido en polímero respecto a las más ricas en resina. Así, la influencia de la frecuencia es más acusada para mezclas con baja concentración de polímero, disminuyendo progresivamente la pendiente a medida que aumenta la concentración de polímero. En este sentido, la resina y las mezclas con baja concentración de polímero presentan la región terminal de flujo viscoso a bajas frecuencias. Sin embargo, los sistemas con concentraciones mayores o iguales al 30% p/p de polímero reciclado no presentan dicha zona terminal, lo que denota un cambio en su comportamiento mecánico atribuible a un mayor desarrollo del entramado polimérico.

Si se incrementa la temperatura hasta 75°C, la diferencia cualitativa entre el comportamiento de las mezclas con bajas y altas concentraciones de polímero se atenúa. En este caso, los valores de los módulos dependen monotómicamente de la concentración de polímero, y la evolución de las pendientes de las funciones viscoelásticas lineales con la frecuencia es más gradual. Dicha evolución puede explicarse teniendo en cuenta que el entramado polimérico, que se desarrolla a

altas concentraciones de polímero, ha comenzado a fundirse. La resina y las mezclas con baja concentración de polímero muestran aquí valores del módulo de pérdidas superiores a los del módulo de almacenamiento, en todo el intervalo de frecuencias estudiado. Sin embargo, las mezclas con concentraciones mayores o iguales al 30% p/p de polímero reciclado, como ocurría a 50°C, no presentan zona terminal, lo que revela nuevamente un cambio de comportamiento mecánico, debido a un mayor desarrollo de la red polimérica.

Sin embargo, si se observa detenidamente la mezcla al 20% p/p de polímero reciclado, se observan dos tiempos de relajación (es decir, dos cruces entre ambos módulos) en los módulos viscoelásticos lineales: uno presente a 50°C, y otro a 100°C. Estos tiempos de relajación se han relacionado con la presencia de una estructura multifásica.

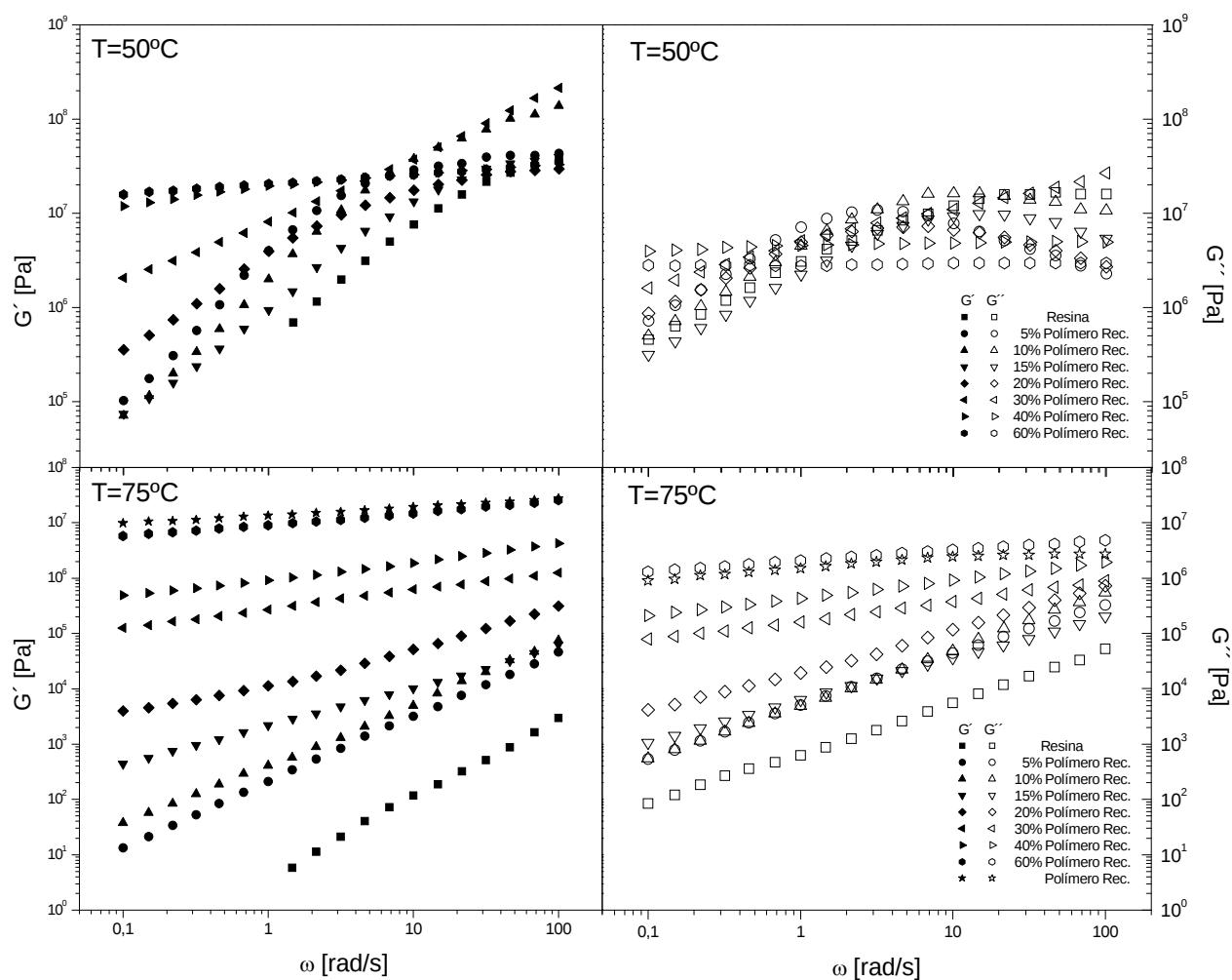


Figura 4.3- 1. Módulos de almacenamiento y de pérdidas en función de la frecuencia para mezclas resina-polímero reciclado, a 50 y 75°C.

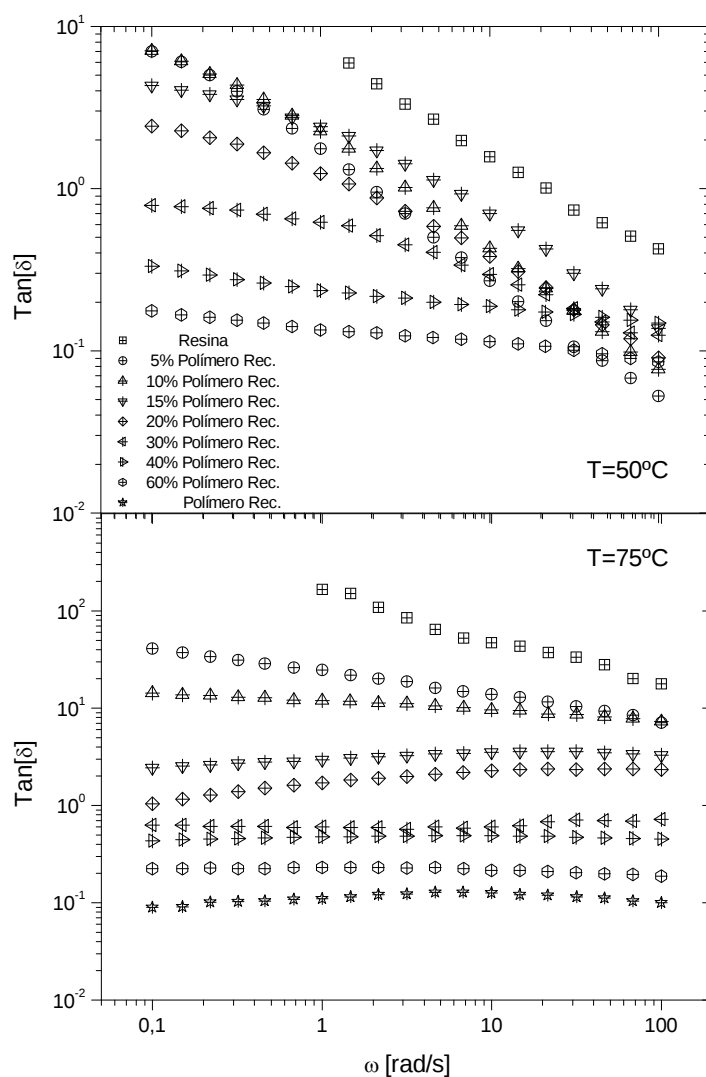


Figura 4.3- 2. Tangente de pérdidas en función de la frecuencia para mezclas resina-polímero reciclado, a 50 y 75°C.

A temperaturas más elevadas (Figura 4.3- 3 y Figura 4.3- 4) cercanas a la fusión polimérica (100°C) o posteriores a la misma (125°C), los valores de las funciones viscoelásticas lineales de las mezclas disminuyen de forma generalizada respecto a los que presentan a temperaturas menores. Un aumento de la concentración de polímero produce un incremento sucesivo de dichas funciones.

Esta disminución en los valores de las funciones viscoelásticas lineales a partir de cierta temperatura, dependiente de la concentración de polímero, se relaciona con el proceso de debilitación de la estructura de polímero como consecuencia del proceso de la fusión del mismo, dando lugar al inicio de la región de flujo viscoso. La región terminal o viscosa es claramente visible para mezclas con bajas concentraciones de polímero. Si embargo, para concentraciones altas de polímero (30% p/p en adelante), la zona terminal no llega a alcanzarse, predominando en las mezclas un comportamiento elástico, similar al del polímero reciclado puro.

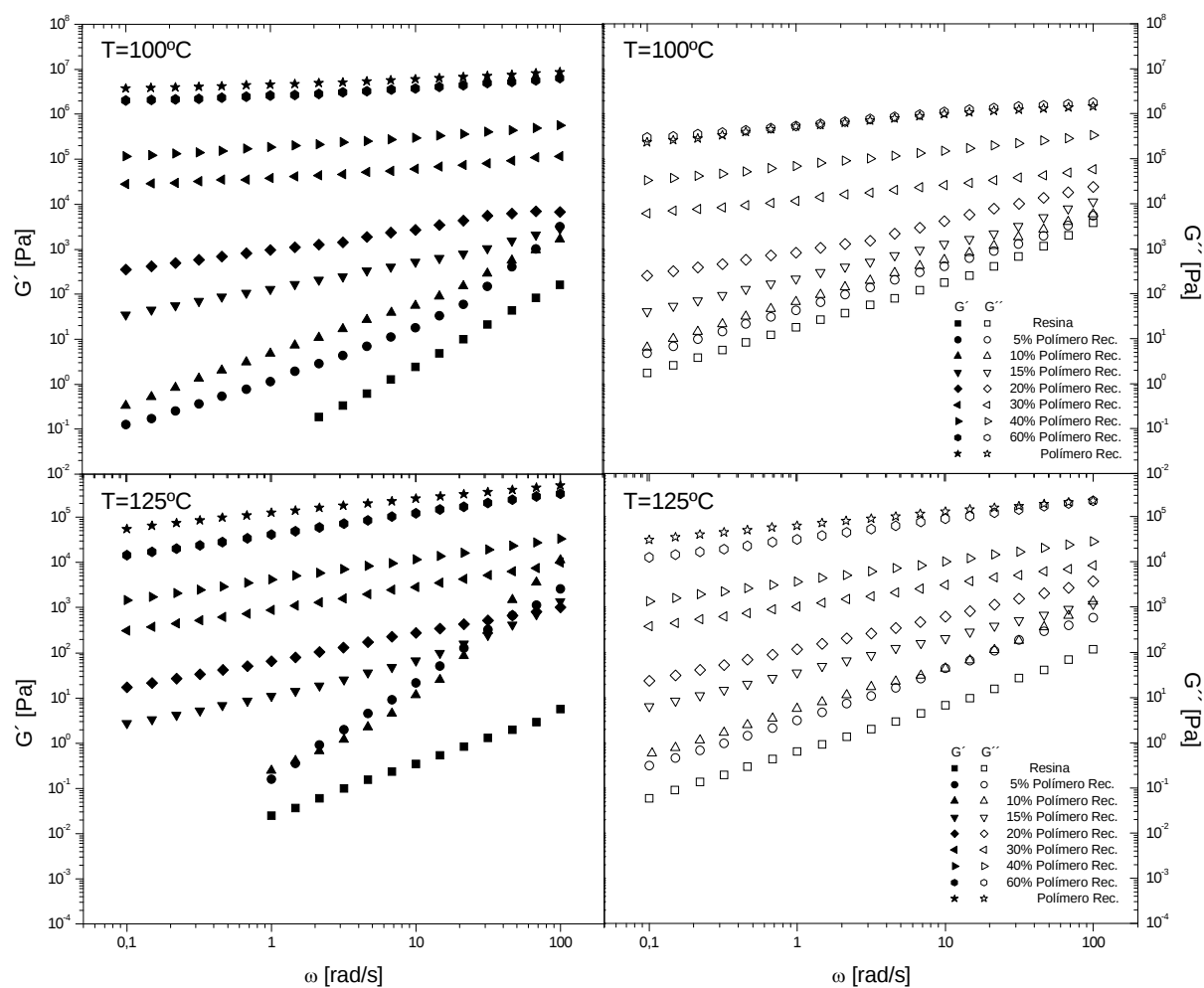


Figura 4.3- 3. Módulos de almacenamiento y de pérdidas en función de la frecuencia para mezclas resina-polímero reciclado, a 100 y 125°C.

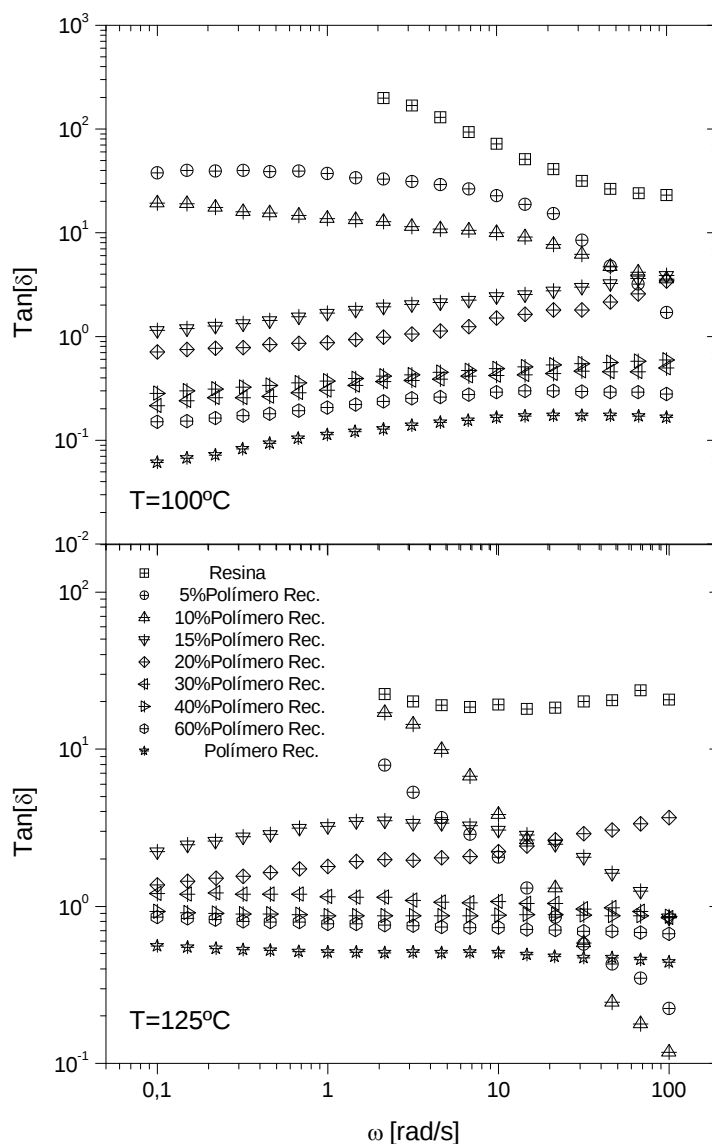


Figura 4.3- 4. Tangente de pérdidas en función de la frecuencia para las mezclas resina-polímero reciclado, a 100 y 125°C.

En los diagramas de Black que se representan en la Figura 4.3- 5, se observa una evolución gradual desde un comportamiento termorreológicamente simple [6, 8, 10], característico de la resina de colofonia y de mezclas con bajas concentraciones de polímero, hasta un comportamiento termorreológicamente complejo, característico del polímero y de las mezclas con concentración más alta de polímero. Este hecho se relaciona con los cambios estructurales presentes en las mezclas binarias en función de su contenido en polímero.

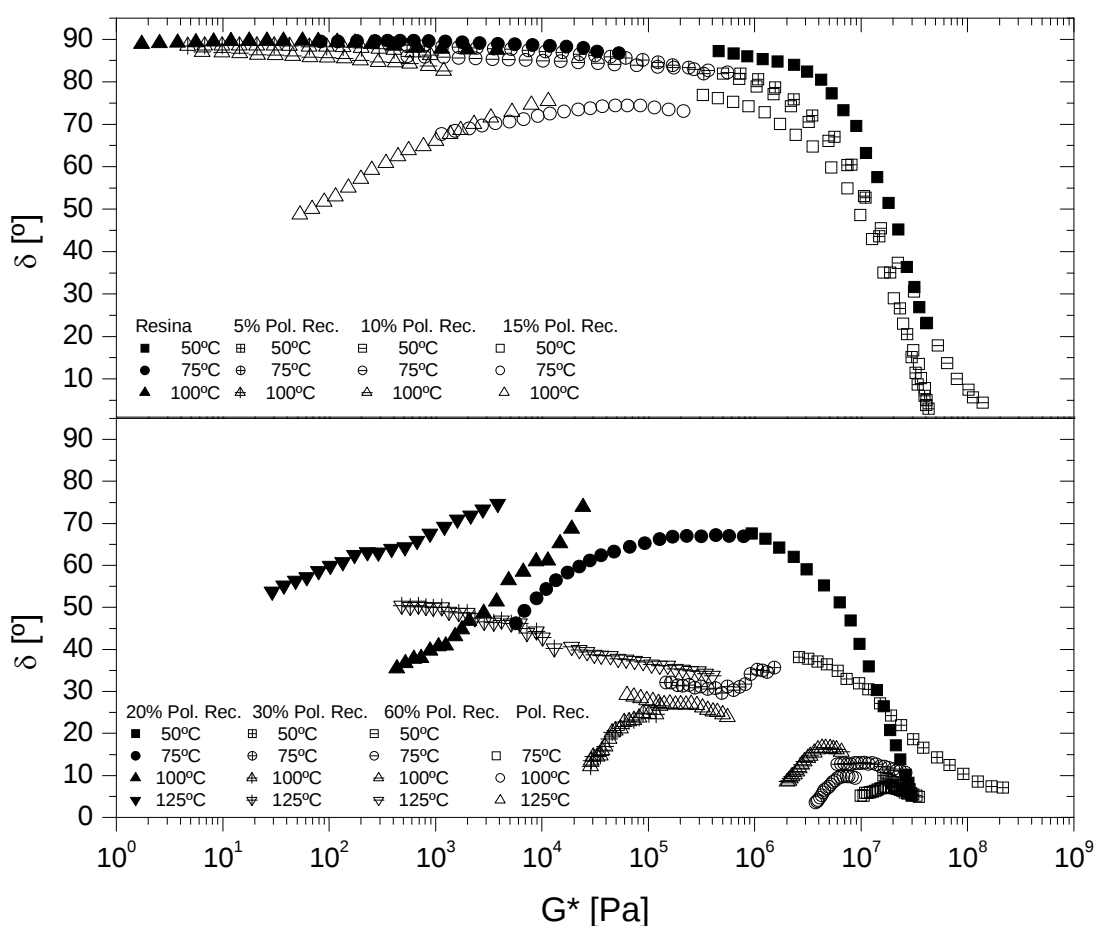


Figura 4.3- 5. Diagramas de Black para las mezclas resina-polímero reciclado.

Cuanto más elevada es la concentración de polímero en las mezclas binarias, más bajo es el ángulo de fase, lo cual implica una mayor elasticidad. A temperaturas bajas, las mezclas con altas

concentraciones de polímero poseen menor rigidez que las de más baja concentración. Además, la longitud total de los diagramas de Black, en las mezclas de alta concentración de polímero, para un mismo intervalo de frecuencias, es más estrecha, indicando una caída en la susceptibilidad mecánica. No obstante, esta menor longitud en el intervalo de frecuencias indica una menor uniformidad y homogeneidad estructural, debido a la complejidad termorreológica que lleva asociada el polímero reciclado.

4.3.2.2 Barridos de temperatura en cizalla oscilatoria

Como se ha mencionado en el capítulo dedicado a las mezclas aceite-polímero, las mezclas resina-polímero presentan un comportamiento termorreológicamente complejo [11]. Los barridos de temperatura en cizalla oscilatoria son especialmente útiles en estos casos, cuando no se cumple el principio de superposición tiempo-temperatura.

Dichos barridos de temperatura (Figura 4.3- 6 y Figura 4.3- 7) se llevaron a cabo en la región de temperaturas de fusión de las mezclas, entre 50 y 130°C.

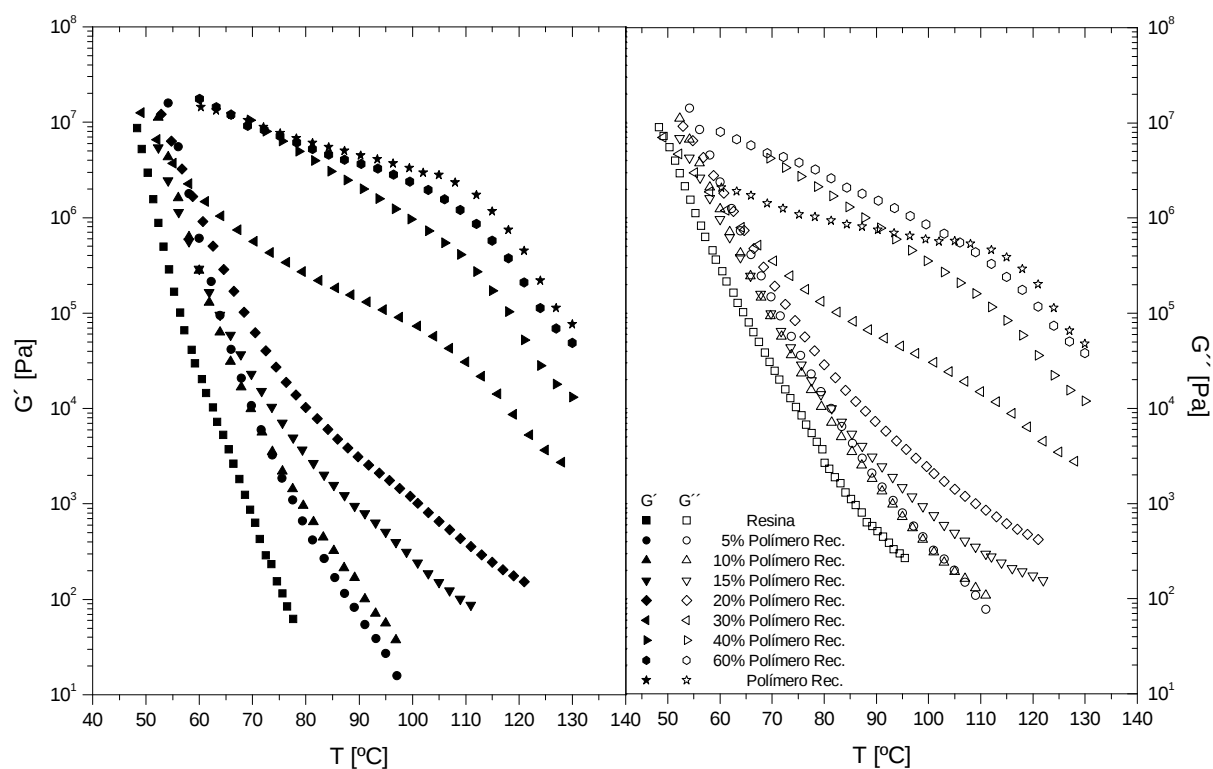


Figura 4.3- 6. Influencia de la temperatura sobre los módulos de almacenamiento y de pérdidas para las mezclas resina-polímero reciclado.

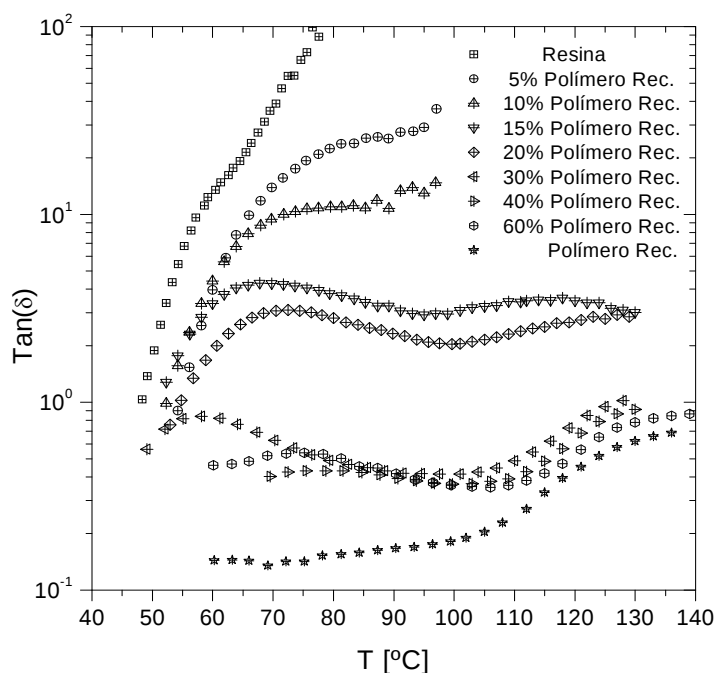


Figura 4.3- 7. Influencia de la temperatura sobre la tangente de pérdidas para las mezclas resina-polímero reciclado.

La resina presenta un comportamiento predominantemente viscoso, en el rango de temperaturas estudiado. Por el contrario, el polímero reciclado se comporta como un material elástico. Asimismo, se observa una evolución gradual de las funciones viscoelásticas de las mezclas binarias con el contenido en polímero reciclado. A bajas concentraciones de polímero reciclado, las mezclas binarias presentan un comportamiento análogo al de la resina, pero con valores de los módulos algo mayores. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de polímero, los módulos aumentan, pero el grado de termo-susceptibilidad - esto es, la dependencia de dichos módulos con la temperatura - disminuye. Asimismo, se observa una región de transición a un 30% p/p de polímero reciclado. Para dicha concentración, las curvas de los módulos adoptan un doble comportamiento claramente diferenciado: a temperaturas inferiores a unos 80°C , la forma de las curvas se asemeja a las de las mezclas de bajas concentraciones de

polímero, pero con valores mayores de los módulos viscoelásticos lineales. Sin embargo, a partir de esta temperatura, las funciones viscoelásticas adoptan el aspecto de las del polímero reciclado, pero sus valores son algo menores que los de las mezclas de altas concentraciones de polímero. Este cambio es indicativo de que se está desarrollando un entramado polimérico en las mezclas binarias que, a esta concentración de polímero, depende enormemente de la temperatura. A concentraciones de polímero reciclado por encima del 30% p/p, las similitudes con el polímero reciclado son mucho mayores. A pesar de ello, la influencia de la resina en el comportamiento de las mezclas binarias se sigue manifestando como un aumento del valor del módulo de pérdidas respecto al del polímero reciclado.

Los resultados arriba descritos avalan la existencia de una inversión de fase, que se manifiesta en la mezcla del 30% p/p de polímero. Así, se produce una evolución desde sistemas resínicos, con una matriz resínica que contiene polímero reciclado disperso en ella, hasta mezclas elásticas, que están compuestas por un entramado de polímero reciclado, que presenta inclusiones resínicas en él. Por este motivo, la concentración de polímero reciclado es una variable de capital importancia en las morfologías de los sistemas resina-polímero reciclado, y, por extensión, en las propiedades de los ligantes sintéticos. Por un lado, las características de los sistemas binarios a bajas temperaturas son similares a las de la resina, es decir, son materiales vítreos, con una elevada susceptibilidad térmica. Por otro lado, las propiedades de las mezclas binarias, a elevadas temperaturas, indican un descenso de la susceptibilidad térmica y una respuesta elástica mejorada proporcionalmente al contenido en polímero de las mismas. Este hecho sugiere una nueva diferenciación en el comportamiento basado en el rango de temperaturas en las mezclas: la matriz resínica domina a bajas temperaturas, mientras que el entramado polimérico predomina a altas temperaturas.

4.3.3 Caracterización térmica

En la Figura 4.3- 8, se representan los termogramas de todos los sistemas estudiados. Con objeto de determinar, con mayor exactitud, los eventos térmicos relativos al polímero, al estar solapados por la amplia zona de fusión polimérica (ver capítulo 4.2), sobre todo a bajas concentraciones, se ha empleado un nuevo protocolo de calentamiento [12,13], que se describe en el apartado experimental. Mediante este nuevo procedimiento, isoterma a 50°C durante 60 minutos, se pretende cristalizar la mayor cantidad de polímero posible, pues la temperatura de cristalización del vinil-acetato ronda los 50°C [14]. Una vez que éste ha cristalizado, se realiza un segundo calentamiento, y se recogen los datos de este último.

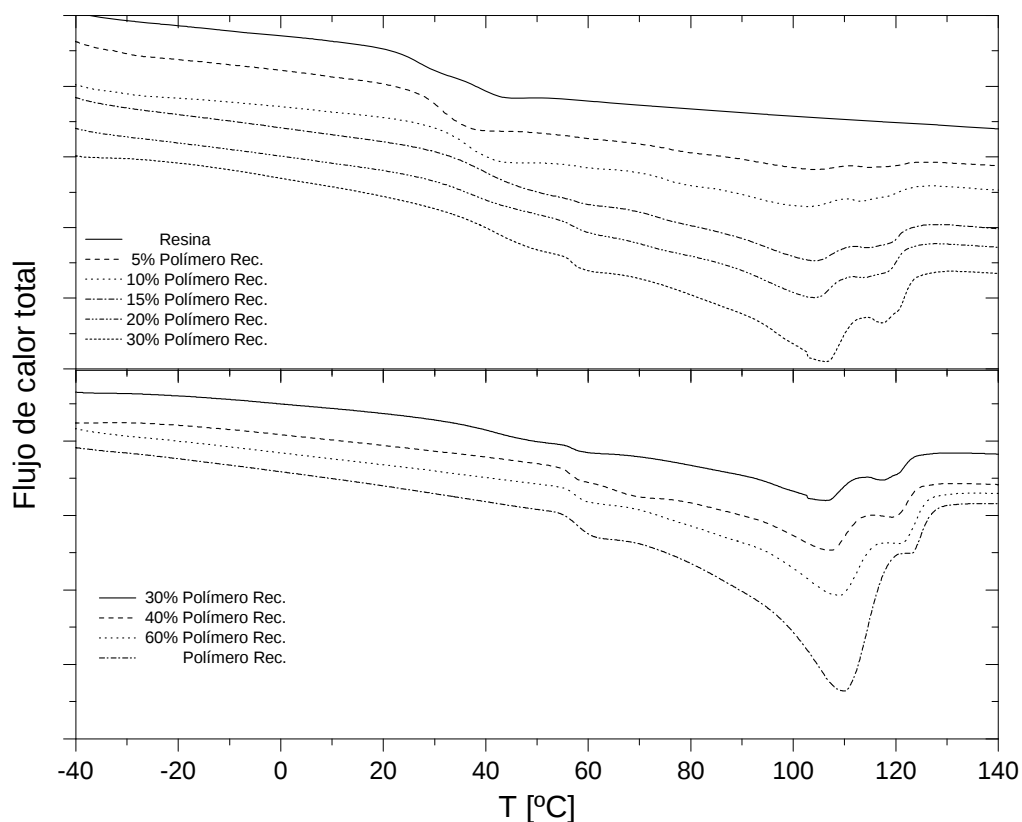


Figura 4.3- 8. Termogramas de las mezclas binarias resina-polímero reciclado.

Como se ha discutido en capítulos anteriores, la resina es un material amorfo, mientras que el polímero reciclado es un sólido cristalino multifásico que presenta una amplia región de fusión.

Las mezclas binarias resina-polímero presentan características similares a las de los componentes individuales. A bajas concentraciones de polímero reciclado, en una región similar a la de la temperatura de transición vítrea de la resina, se observa una endoterma, que se corresponde con el inicio de la fusión de los grupos vinil-acetato del polímero. Esta fusión se observa únicamente en la curva de enfriamiento (Figura 4.3- 9).

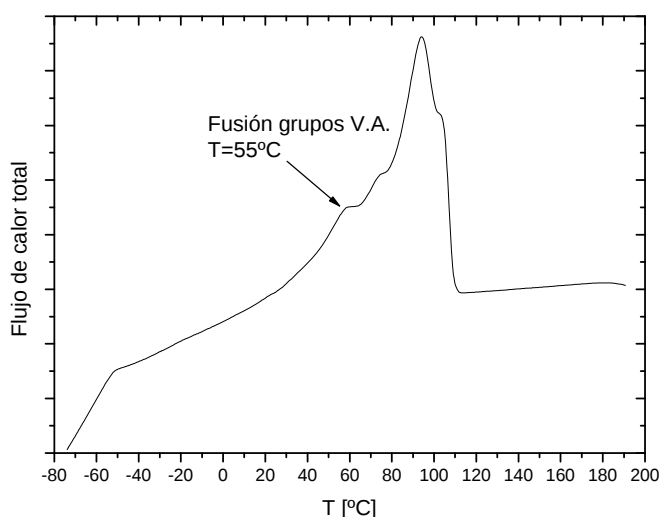


Figura 4.3- 9. Curva de enfriamiento para el polímero reciclado

Como puede observarse, esta endoterma, situada cerca de la Tg de la resina, aumenta a medida que lo hace la concentración de polímero en las mezclas binarias. Esta interacción puede ser atribuida a una compatibilidad parcial entre la polaridad de los grupos vinil-acetato presentes en el polímero reciclado con la naturaleza aromática de la resina de colofonia [3].

A medida que aumenta la concentración de polímero, se observa un desplazamiento de esa endoterma en las mezclas binarias, así como un incremento y acentuación de la señal. A concentraciones mayores del

40% p/p de polímero, la señal de la citada endoterma desaparece, probablemente porque se superpone al resto de la curva de fusión del polímero reciclado.

4.3.3.1 Correlación entre las transiciones térmicas y la concentración de polímero reciclado

La evolución de los principales picos de fusión del polímero reciclado con la concentración del mismo, así como la variación del porcentaje relativo de cristalinidad del polímero, se representan en la Figura 4.3- 10.

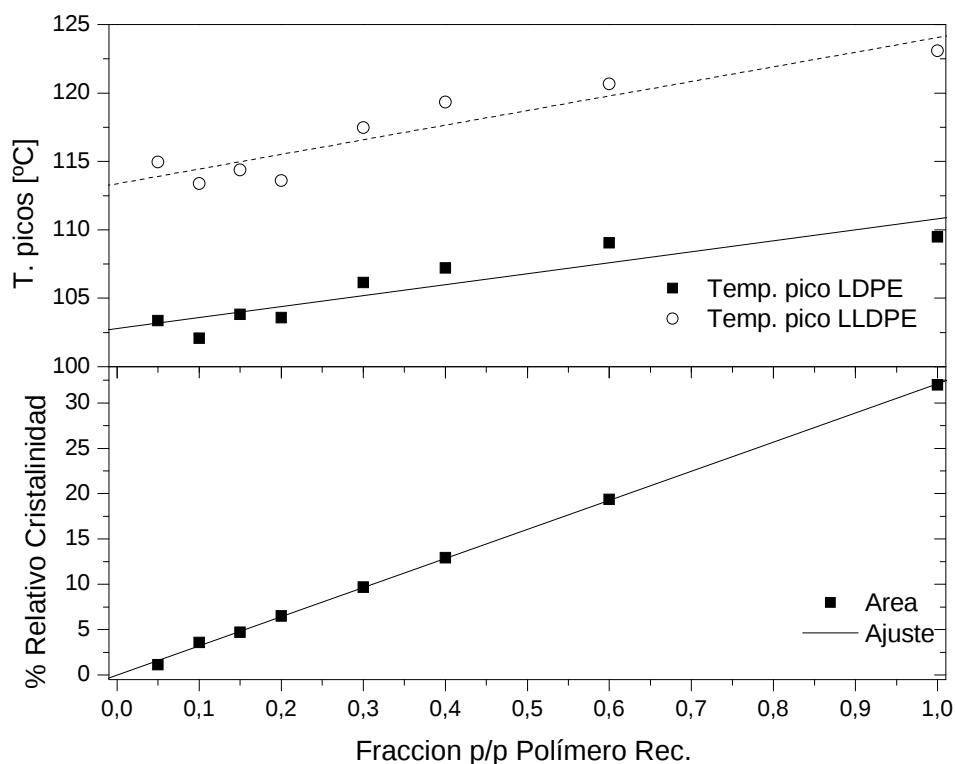


Figura 4.3- 10. Influencia de la concentración de polímero reciclado en el desplazamiento del pico de fusión de las mezclas binarias. Relación entre el porcentaje de cristalinidad y la concentración de polímero.

Como puede observarse, a medida que desciende la concentración de polímero, se produce una disminución de la temperatura del pico de fusión de las fases poliméricas de LDPE y LLDPE [15, 16, 17]. Este hecho es indicativo de que se produce una interacción entre las fases resina-polímero reciclado, al igual que en el caso aceite-polímero (ver Figura 4.3-11). Sin embargo, la variación de la temperatura de fusión con la concentración es muy distinta. Para las mezclas aceite-polímero la pendiente es 24,9 para la fase LDPE y 13,7 para la fase LLDPE, mientras que para las mezclas resina-polímero la pendiente es 12,4 para la fase LDPE y 10,7 para la fase LLDPE. Este hecho pone de manifiesto una mayor interacción del aceite con la estructura cristalina del polímero.

Asimismo, se ha determinado el porcentaje de fracción cristalina de polímero dividiendo el área del pico global de fusión por la entalpía de un cristal perfecto de polietileno (293 J/g) [18]. Como puede observarse en la Figura 4.3- 10, el grado de cristalinidad de las mezclas de resina-polímero reciclado estudiadas es proporcional a la concentración de polímero. Consecuentemente, puede deducirse que la presencia de resina no afecta significativamente el grado de cristalinidad del polímero reciclado. Así, una clara dependencia de tipo lineal se observa con la concentración de polímero.

Si se comparan los porcentajes relativos de cristalinidad de las mezclas resina-polímero con las que se obtuvieron en las mezclas aceite-polímero (Figura 4.3- 11), se observa claramente que ambas evoluciones coinciden. Este hecho pone de manifiesto que, tanto el aceite como la resina, ejercen un efecto similar sobre el grado de cristalinidad, aunque no así sobre el punto de fusión del polímero.

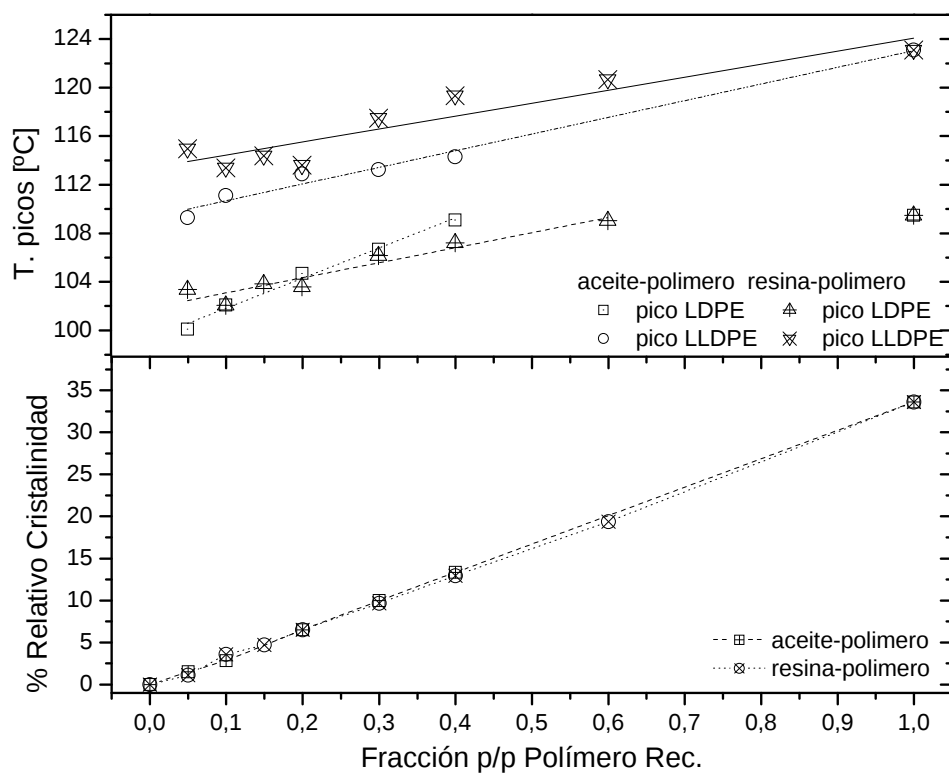


Figura 4.3- 11. Comparación de las evoluciones de la temperatura de fusión y de la fracción cristalina de polímero en mezclas aceite-polímero y resina-polímero.

4.3.4 Conclusiones

Los sistemas binarios resina-polímero presentan un comportamiento reológico intermedio entre el de la resina y el del polímero reciclado. Las mezclas resina-polímero reciclado se comportan como materiales viscosos o como sólidos elásticos, dependiendo de la concentración de polímero reciclado.

Los ensayos reológicos revelan que el rango de temperaturas modifica el comportamiento de las mezclas resina-polímero. Mientras que a bajas temperaturas predomina el comportamiento de la matriz resínica sobre las propiedades reológicas, a temperaturas más elevadas el polímero impone sus propiedades mecánicas.

Las mezclas binarias resina-polímero son sistemas bifásicos. La temperatura de fusión de la fase polimérica depende del contenido en resina, pero en menor grado que del contenido en aceite. Sin embargo, el grado de cristalinidad del polímero reciclado no está afectado por la presencia de resina en las mezclas, y sigue la misma evolución que en las mezclas aceite-polímero.

4.3.5 Bibliografía

- [1] Park Y. J., Kim H. J., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 23 p 383-392, (2003).
- [2] Park Y. J., Joo H. S., Kim H. J., Lee Y. K., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 26 p 571-576, (2006).
- [3] Barrueso-Martínez M. L., Ferrándiz-Gómez T. P., Cepeda-Jiménez C. M., Sepulcre-Guilabert J. and. Martín-Martínez J. M, *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol 15, 2, p 243-263, (2001).
- [4] Takemoto M., Kajiyama M., Mizumachi H., Takemura A., Ono H., *Journal of Applied Polymer Science*, vol 83, p 719-725, (2002).
- [5] Park Y. J., Kim H. J., Rafailovich M. and Sokolov J., *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol 17, 13, p 1831-1845, (2003).
- [6] Loeber L., Muller G., Morel J., Sutton O., *Fuel*, 77, p 1443-1450, (1998).
- [7] Partal P., Martínez-Boza F., Conde B., Gallegos C., *Fuel*, 78, p 1-10, (1999).
- [8] Fuentes-Audén C., Martínez-Boza F., Navarro F. J., Partal P., and Gallegos C. *Fluid Phase Equilibria*, vol 237 (1-2) p 117-122, (2005).
- [9] Fuentes-Audén C., Martínez-Boza F. J., Navarro F. J., Partal P., Gallegos C., *Polymer Testing* 26, p 323-332, (2007).
- [10] de Zarraga A., Villanueva S., Muñoz M. E., Obeso R., Peña J. J., Pascual B., Santamaría A., *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 289, p 648-652, (2004).
- [11] Ferry J.D., *Viscoelastic properties of polymers*. John Willey & Sons Inc., NY. (1980).
- [12] Yunchuan X., Zhang Q., Fan X., *Journal of Applied Polymer Science*, 89, p 2686-2691, (2003).
- [13] Cser F., Hopewell J. L., Tajne K., Shanks R. A., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 61, p 687-700, (2000).
- [14] Hoshi T., Sawaguchi T., Matsuno R., Konno T., Takai M., Ishihara K., *J. of Supercritical Fluids*, in press, (2007).

-
- [15] Corradini E., Forti Rubira A. and Curti Muniz E., *European Polymer Journal*, vol. 33, 10-12, p. 1651-1658, (1997).
- [16] Perez E., Benavente R., Bello A., Perefia J. M., Zucchi D. and Sacchi M. C., *Polymer* vol 38, 21, p 5411 - 5418, (1997).
- [17] Pau R. K.I, Pillai C. K. S., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 84, p 1438–1447 (2002).
- [18] Mathot V. B. F., *Polymer*, 25,p 579,(1984).

4.4 Ligantes Sintéticos

4.4.1 *Introducción*

Los ligantes sintéticos estudiados, como se ha remarcado a lo largo de esta memoria, son mezclas complejas *tri-componentes* que contienen materiales poliméricos reciclados, que pueden emplearse como sustitutos de los betunes comerciales derivados del petróleo [1, 2, 3]. Estos nuevos materiales, dada su naturaleza, pueden ser formulados “a la carta”. En otras palabras, modificando las composiciones de los mismos, es posible llegar a establecer un amplio abanico de aplicaciones [4, 5]. El estudio de las mezclas binarias es el punto de partida, como se pone de manifiesto a lo largo del presente capítulo, para llevar a cabo el análisis de las propiedades de los ligantes sintéticos, el cual se ha realizado comparando las propiedades de varias muestras preparadas en las mismas condiciones de procesado.

Los resultados experimentales demuestran que los ligantes sintéticos son sistemas termorreológicamente complejos, que presentan un comportamiento de naturaleza dual, dependiendo del intervalo de temperaturas considerado. Mientras que el comportamiento de la fase aceite-resina es la que prevalece en condiciones de bajas temperaturas, es el polímero el que adquiere protagonismo a temperaturas elevadas. No obstante, la fase aceite-resina es la que otorga la necesaria cohesión al ligante y es necesaria para que éste sea aplicable, dispersándose en ella las cadenas poliméricas.

Sin embargo, las propiedades de los ensayos tecnológicos normalizados, como la penetración y la temperatura anillo-bola, se agrupan según concentraciones constantes de relaciones aceite-polímero. Esto indica que la influencia del polímero en las propiedades mecánicas de estos ligantes es notable. Por último, si se comparan las propiedades viscoelásticas de los ligantes sintéticos con las de betunes comerciales, se observa una clara mejora de sus propiedades en todo el

rango de temperaturas. Mientras que a bajas temperaturas disminuye la fragilidad, a temperaturas más altas se amplía el intervalo de temperaturas de servicio del ligante, debido al aumento de la elasticidad del ligante inducida por el polímero.

4.4.2 Caracterización mecánica de los ligantes sintéticos

En las Figura 4.4- 1 aFigura 4.4- 6 se presenta la evolución con la frecuencia de los módulos elástico y viscoso a diversas temperaturas, obtenidos en ensayos viscoelásticos dinámicos para los ligantes sintéticos preparados. Del mismo modo, en la Figura 4.4- 7, se muestran los diagramas de Black para cuatro de los ligantes procesados. Las composiciones de los ligantes sintéticos y de las mezclas binarias de las cuales proceden se presentan en la Tabla 4.4-1.

Tabla 4.4- 1. Composiciones de los ligantes sintéticos y de las correspondientes mezclas binarias de partida.

	% p/p			% p/p			
	%A	%R	%P	AR60+%P	AR80+%P	AP20+%R	AP40+%R
S1	36	55	9	91 + 9	--	45 + 55	--
S2	19	76	5	--	95 + 5	24 + 76	--
S3	18	70	12	--	88 + 12	--	30 + 70
S4	32	47	21	79 + 21	--	--	53 + 47
S5	23	62	15	--	--	--	38 + 62
S6	44	45	11	--	--	55 + 45	--

Para el ligante sintético 1 (Figura 4.4- 1), se aprecia un descenso de los valores de los módulos al aumentar la temperatura. A bajas temperaturas (0 - 10°C), los módulos viscoelásticos presentan una clara dependencia de la frecuencia, que se hace más importante a medida que aumentan los valores de ésta. A temperaturas intermedias (25 - 75°C), se observa una extensa región plateau en el espectro mecánico del ligante. A altas temperaturas (100 - 125°C), cuando se alcanza el intervalo de fusión del polímero, los valores de los módulos vuelven a depender claramente de la frecuencia, al igual que a baja temperatura, aunque no de forma tan importante.

Desde el punto de vista de los valores relativos de ambos módulos, se observan estas mismas regiones, en función de la temperatura. En la primera, entre 0 y 25°C, se puede observar la región de transición vítrea ($G'' > G'$) a la gomosa ($G' > G''$). Se aprecia en esta región un cruce entre los módulos elástico y viscoso, aumentando la frecuencia a la que se produce dicho cruce a medida que aumenta la temperatura. En la segunda región, a temperaturas comprendidas entre 50 y 100°C, las propiedades elásticas del material dominan sobre las viscosas ($G' > G''$). En esta zona el comportamiento mecánico está caracterizado por una región plateau en la evolución del módulo elástico con la frecuencia. Por último, en la tercera zona, a temperaturas cercanas a 125°C, el material exhibe la zona terminal del espectro mecánico ($G'' > G'$), pero sin llegar a alcanzar las pendientes valores de 1 y 2 en las componentes viscosa y elásticas, respectivamente, del módulo de cizalla complejo.

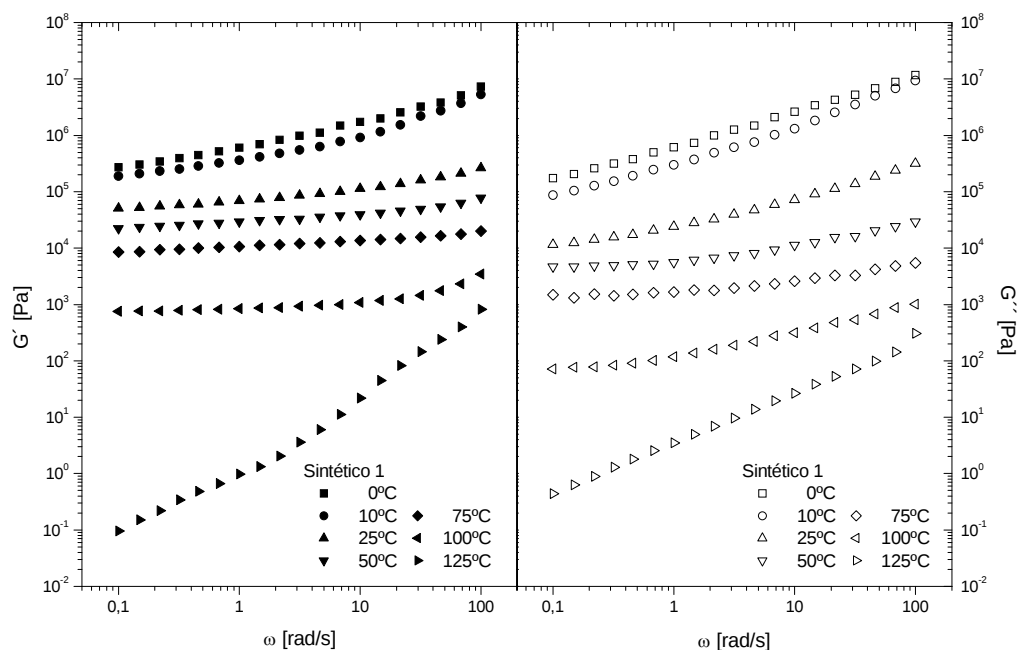


Figura 4.4- 1. Valores de los módulos elástico y viscoso obtenidos en los barridos de frecuencia en cizalla oscilatoria para el ligante 1 a diversas temperaturas.

El ligante sintético 2 (Figura 4.4- 2) presenta un comportamiento análogo al ligante sintético 1. Al igual que en el caso anterior, se observan tres regiones en el espectro mecánico del ligante en función de la temperatura. En la primera región (baja temperatura) se produce la transición desde la zona vítrea ($G'' > G'$) hasta la gomosa. En este intervalo, se observa un cruce entre las funciones viscoelásticas lineales, produciéndose un desplazamiento del punto de cruce (transición vítreo-gomosa) hacia frecuencias más altas, a medida que aumenta la temperatura, como en el caso anterior. Una segunda región elástica o región plateau del espectro ($G' > G''$) está presente a temperaturas intermedias (75-100°C), y una tercera zona se observa a temperaturas cercanas a 125°C, donde el comportamiento elástico evoluciona hacia la región de fluencia viscosa ($G'' > G'$), con valores de la tangente de pérdidas superiores a la unidad.

El ligante 2 posee la misma relación aceite-polímero que el 1, pero un mayor contenido en resina. Este componente dota al material de una consistencia mucho mayor a bajas temperaturas, pero, en cambio, le confiere mayor termo-susceptibilidad (elevada variación de los módulos con la temperatura). Esta mayor consistencia hace que se produzca la transición de la zona vítrea a la gomosa a mayor temperatura. No obstante, la transición entre la región plateau y la terminal se produce a la misma temperatura que en el caso anterior. Este hecho demuestra que la influencia de la resina es mayor a temperaturas bajas, pero que, a elevadas temperaturas, es el polímero quien tiene el papel predominante.

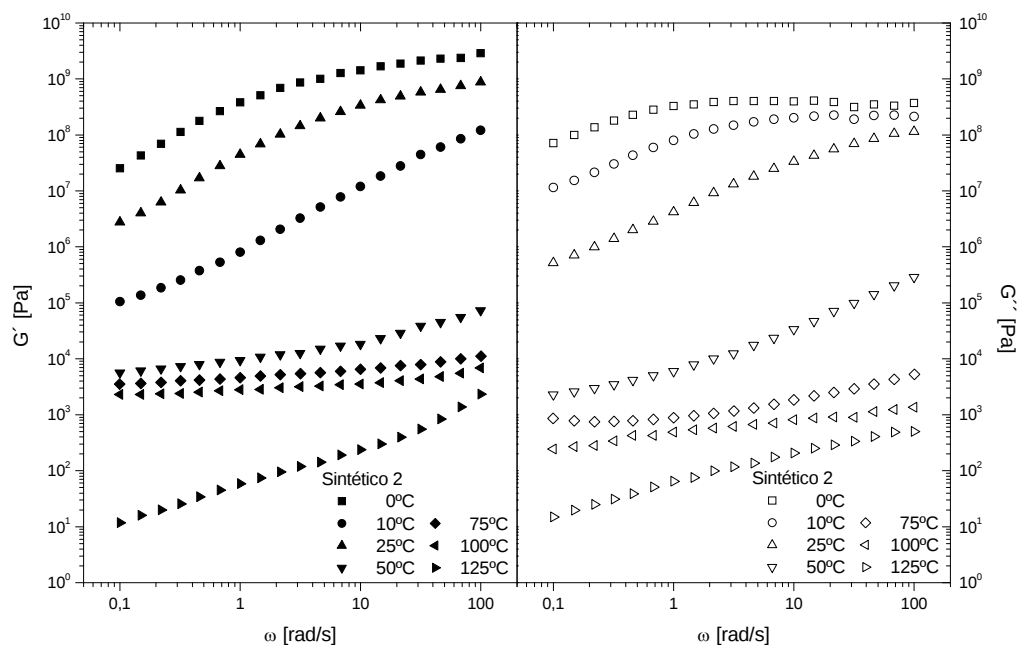


Figura 4.4- 2. Valores de los módulos elástico y viscoso obtenidos en los barridos de frecuencia en cizalla oscilatoria para el ligante 2 a diversas temperaturas.

Los valores de la componente elástica y viscosa del ligante 3, en función de la frecuencia, para distintas temperaturas, se presentan en la Figura 4.4- 3. Como en los ligantes anteriores, se observan las mismas regiones: vítrea, gomosa y terminal.

El ligante 3 comparte con el ligante 2 una relación constante de aceite-resina, pero el doble de cantidad de polímero. El mayor contenido en polímero conduce a una menor sensibilidad térmica, aunque el comportamiento en la región de baja temperatura está definido por el contenido en resina.

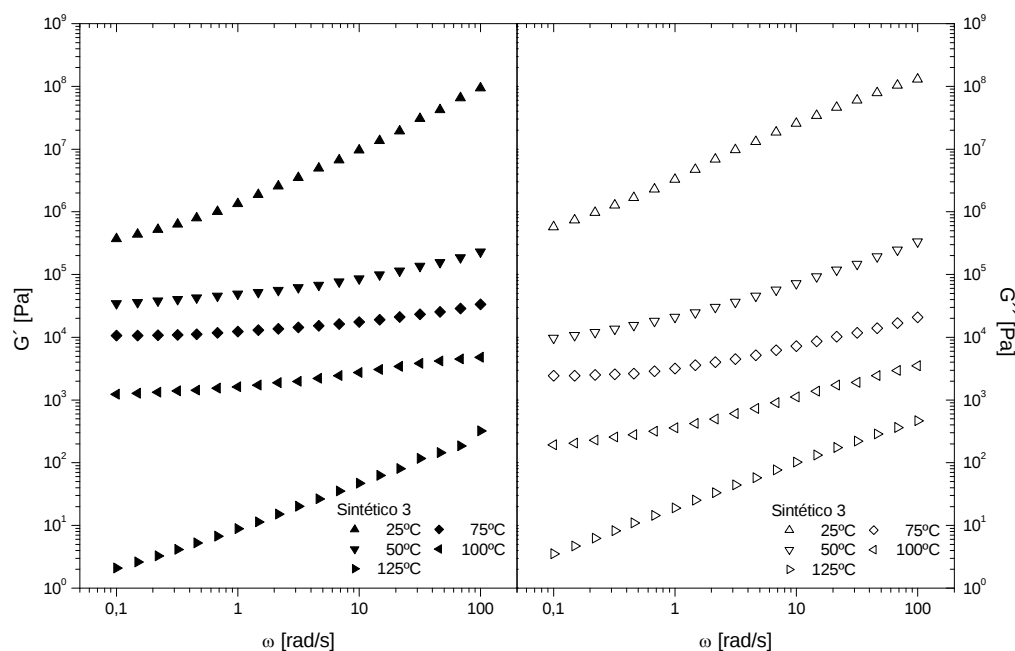


Figura 4.4- 3. Valores de los módulos elástico y viscoso obtenidos en los barridos de frecuencia en cizalla oscilatoria para el ligante 3 a diversas temperaturas.

En el caso del ligante 4 (Figura 4.4- 4), la dependencia de los módulos con la frecuencia es similar a los anteriores en las regiones de baja y alta temperatura. En la región de temperatura intermedia, la dependencia de los módulos con la temperatura es menos drástica que en los ligantes estudiados previamente, debido, probablemente, al desarrollo de un entramado polimérico que estabiliza el sistema, dado su alto contenido en polímero.

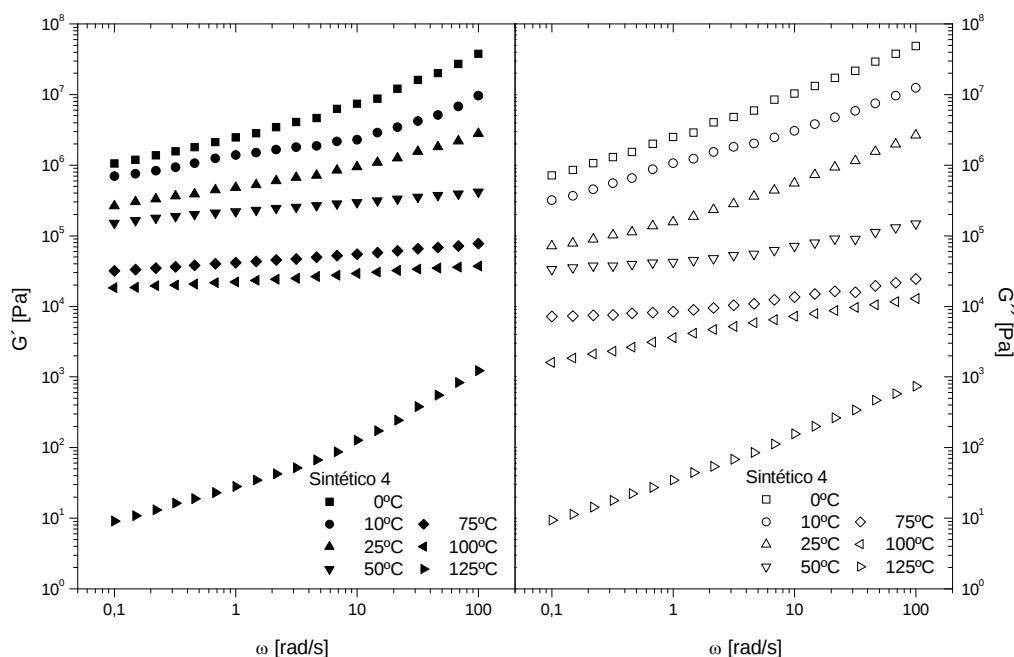


Figura 4.4- 4. Valores de los módulos elástico y viscoso obtenidos en los barridos de frecuencia en cizalla oscilatoria para el ligante 4 a diversas temperaturas.

El ligante 5 (Figura 4.4- 5) posee un comportamiento similar al de los ligantes 3 y 4, ya que tiene una composición intermedia. Una vez más, vuelven a observarse las regiones vítrea, gomosa y terminal en el espectro mecánico del ligante 5. Así mismo, como en el resto de los ligantes, se observa la existencia de una frecuencia de cruce en la región de transición vítreo-gomosa entre 0 y 25°C, a unas frecuencias comprendidas entre 0,12 y 6 rad/seg, respectivamente.

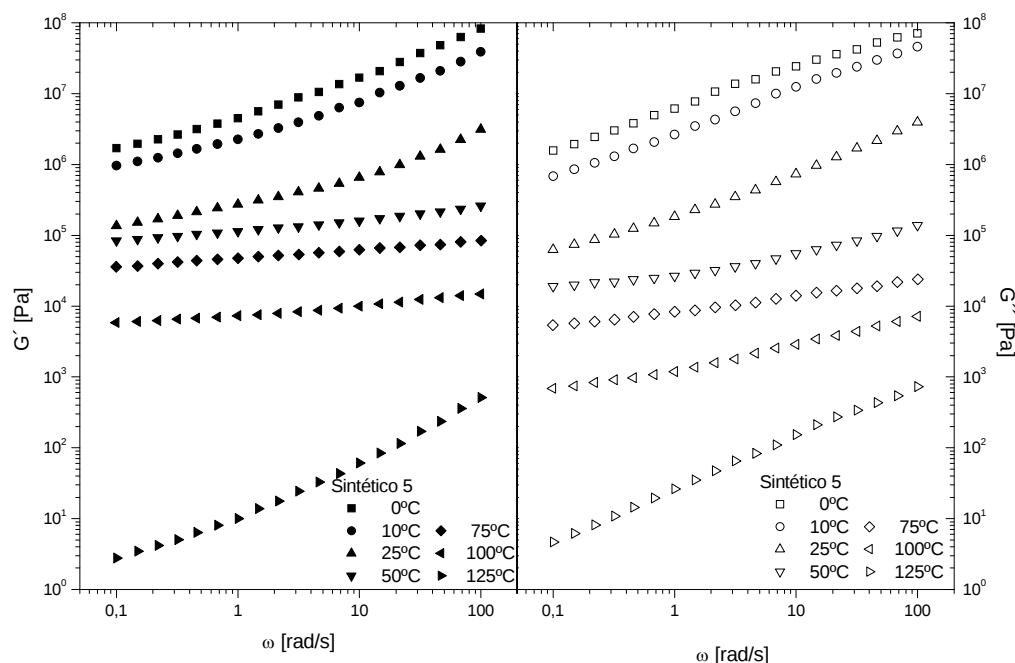


Figura 4.4- 5. Valores de los módulos elástico y viscoso obtenidos en los barridos de frecuencia en cizalla oscilatoria para el ligante 5 a diversas temperaturas.

El ligante 6 (Figura 4.4- 6) posee una relación aceite-polímero constante idéntica a la de los ligantes 1 y 2, pero un contenido en resina inferior, lo que implica un mayor contenido en aceite. En este caso, se observa un fuerte descenso de los valores de los módulos, sobre todo en la región de baja temperatura, que desplaza la zona vítrea a temperaturas más bajas. Asimismo, únicamente se observan frecuencias de cruce de ambos módulos en la región de transición vítreo-gomosa, a 0 y a 10°C, a unas frecuencias de 2 y 20 rad/s, respectivamente. Esta evolución da idea de que una disminución en el contenido en resina dota al sistema de una menor rigidez (descenso de los valores de los módulos).

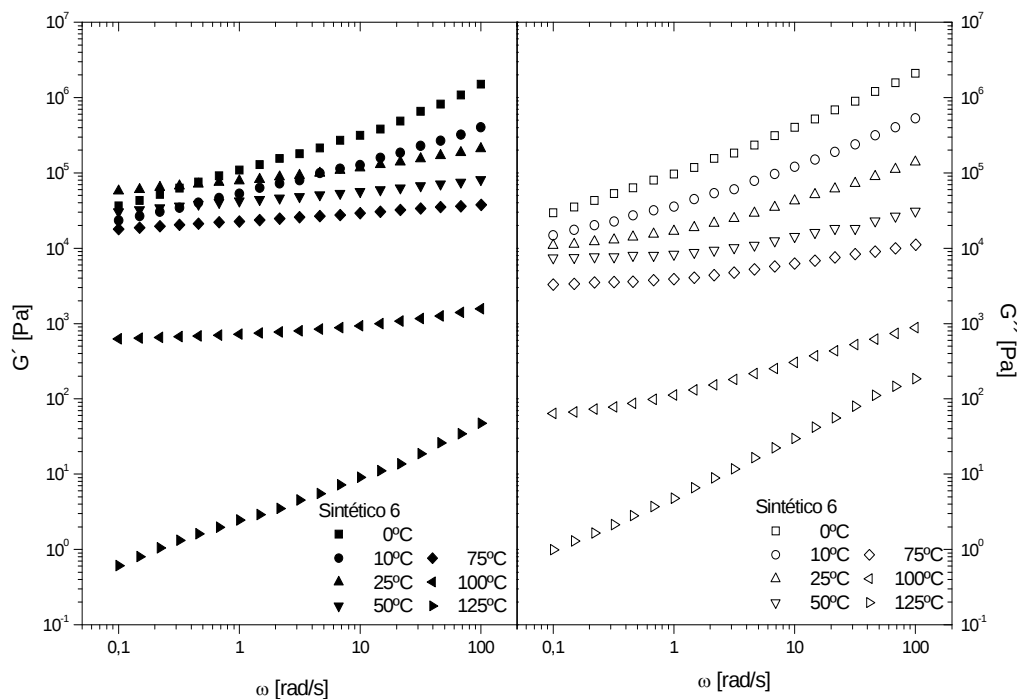


Figura 4.4- 6. Valores de los módulos elástico y viscoso obtenidos en los barridos de frecuencia en cizalla oscilatoria para el ligante 6 a diversas temperaturas.

Al observar los diagramas de Black (Figura 4.4- 7), queda una vez más patente que los ligantes sintéticos son materiales termorreológicamente complejos, al no existir superposición de las curvas a diferentes temperaturas. Como se mencionó anteriormente, la complejidad termorreológica del material es debida a la presencia del polímero [6], ya que los sistemas aceite-resina son termorreológicamente simples [5].

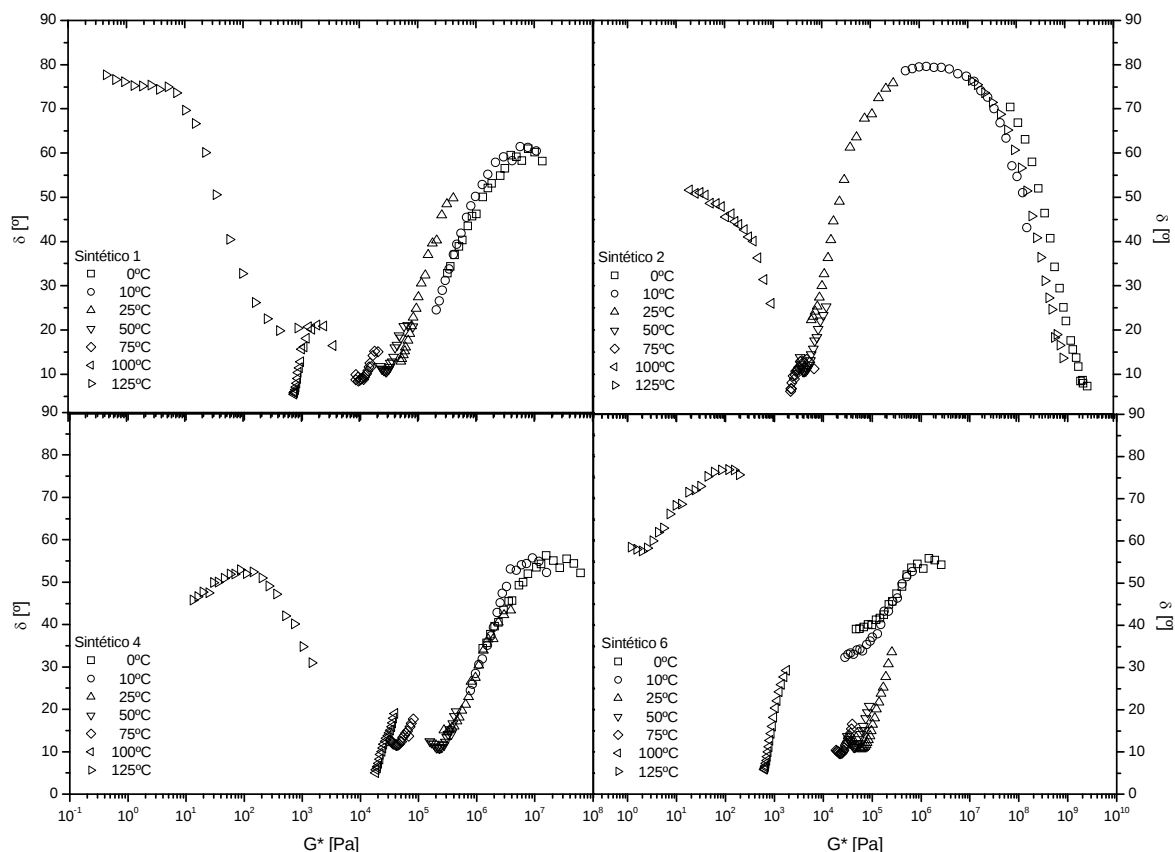


Figura 4.4- 7. Diagramas de Black a partir de barridos de frecuencia en cizalla oscilatoria para los ligantes 1, 2, 4 y 6, a diversas temperaturas.

4.4.3 Influencia de la adición de polímero a una mezcla binaria aceite-resina.

A continuación, se compararán las propiedades de los ligantes sintéticos que contienen una relación constante de la mezcla aceite-resina y distinto contenido en polímero.

4.4.3.1 Barridos de frecuencia en cizalla oscilatoria

La evolución con la frecuencia de las funciones viscoelásticas lineales de los ligantes con relación constante aceite-resina (60% p/p de

resina) a 25°C, 75°C y 125°C, se muestran en las Figura 4.4- 8 a Figura 4.4- 10. Estos ligantes poseen elevados contenidos en aceite. La adición de polímero produce un aumento en el valor de los módulos y amortigua su dependencia con la frecuencia, debido al desarrollo de un entramado elástico que origina una región plateau en el espectro mecánico de estos ligantes, claramente visible a 75°C.

Por el contrario, a temperaturas cercanas a 125°C la dependencia de dichos módulos con la frecuencia es clara. A esta temperatura, la red polimérica se debilita y se favorece la aparición de la región terminal del espectro.

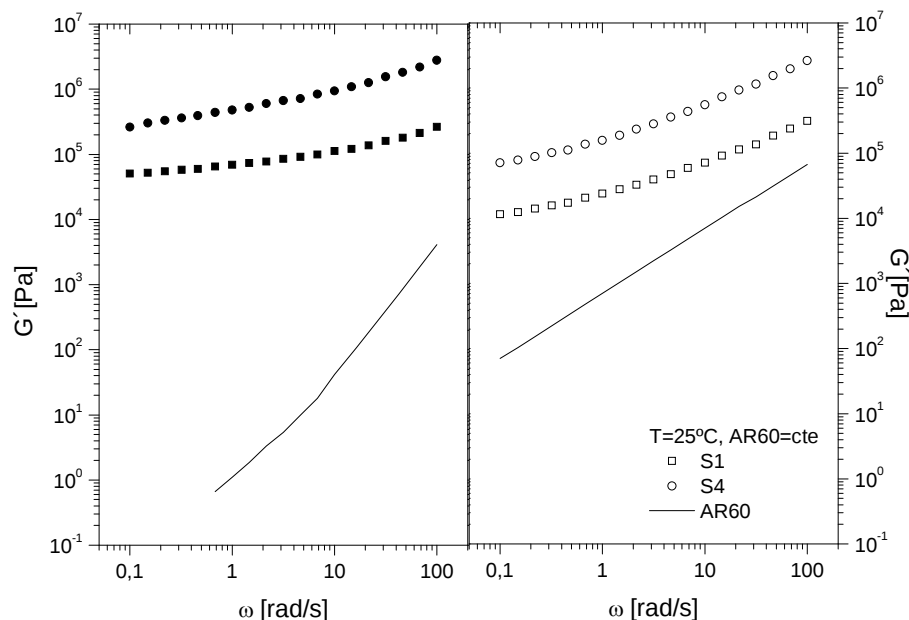


Figura 4.4- 8. Evolución de los módulos viscoelásticos con la frecuencia para ligantes con una relación aceite-resina constante (60% p/p de resina), a 25°C.

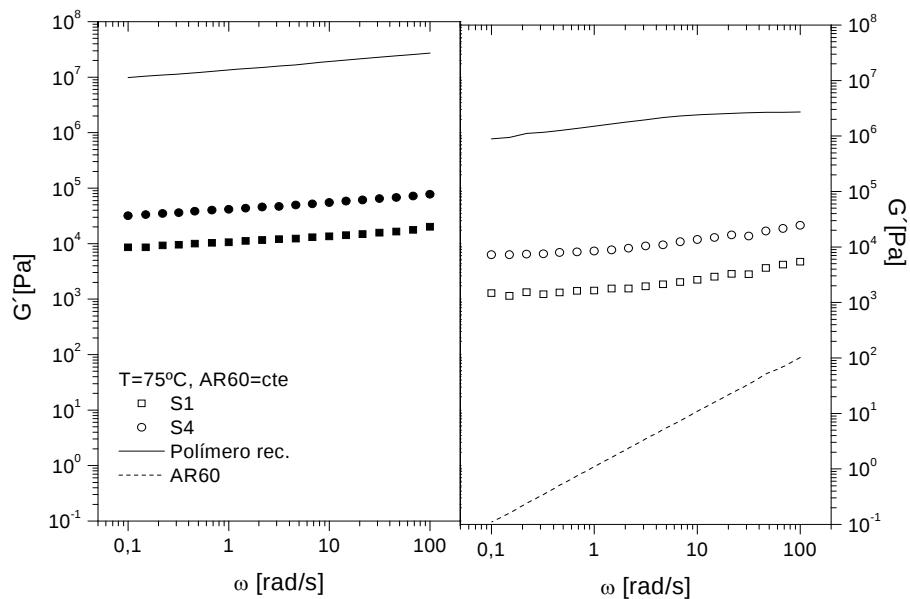


Figura 4.4- 9. Evolución de los módulos viscoelásticos con la frecuencia para ligantes con una relación aceite-resina constante (60% p/p de resina), a 75°C .

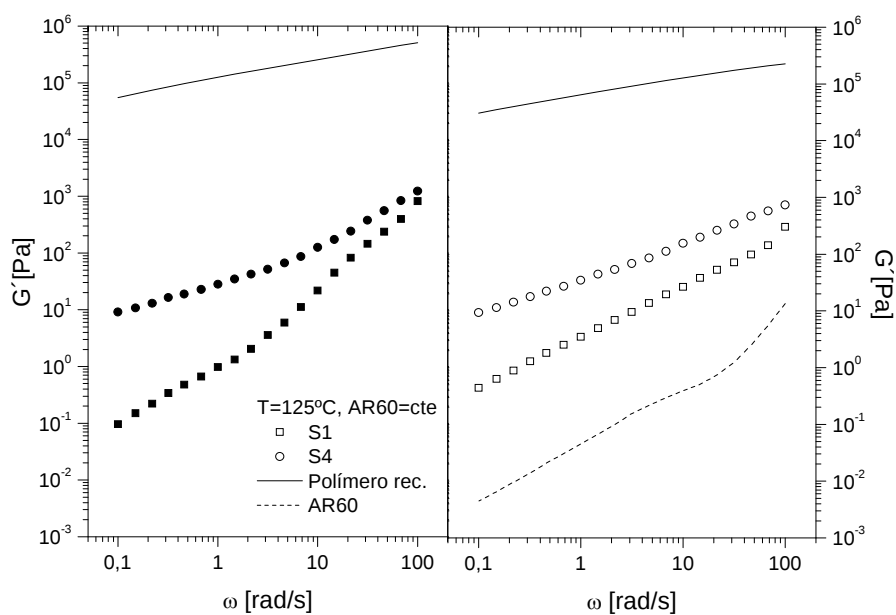


Figura 4.4- 10. Evolución de los módulos viscoelásticos con la frecuencia para ligantes con una relación aceite-resina constante (60% p/p de resina), a 125°C .

Los barridos de frecuencia en cizalla oscilatoria para los ligantes con relación constante aceite-resina (80% p/p de resina) a 25, 75 y 125°C, se presentan en las Figura 4.4- 11 a Figura 4.4- 13. Estos ligantes poseen los contenidos en resina más elevados.

A 25°C, la evolución de los módulos viscoelásticos parece indicar que existe un claro dominio de la fase aceite-resina, debido al elevado contenido en resina que poseen estas mezclas. No obstante, la adición del polímero favorece un aumento de los valores de dichos módulos.

A 75°C, la influencia del polímero es mucho más clara, con un desarrollo de la región plateau del espectro mecánico.

A 125°C, la dependencia de los módulos con la frecuencia vuelve a ser significativa para los ligantes sintéticos, siendo los valores de los módulos bastante inferiores a los mostrados por el polímero reciclado, debido a la presencia de aceite y resina.

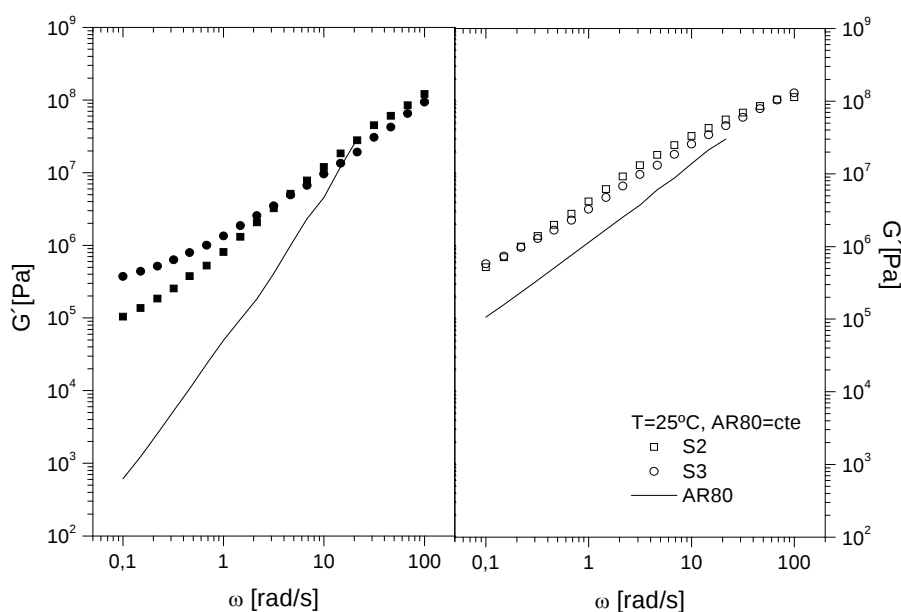


Figura 4.4- 11. Evolución de los módulos viscoelásticos con la frecuencia para ligantes con una relación aceite-resina constante (80% p/p de resina), a 25°C.

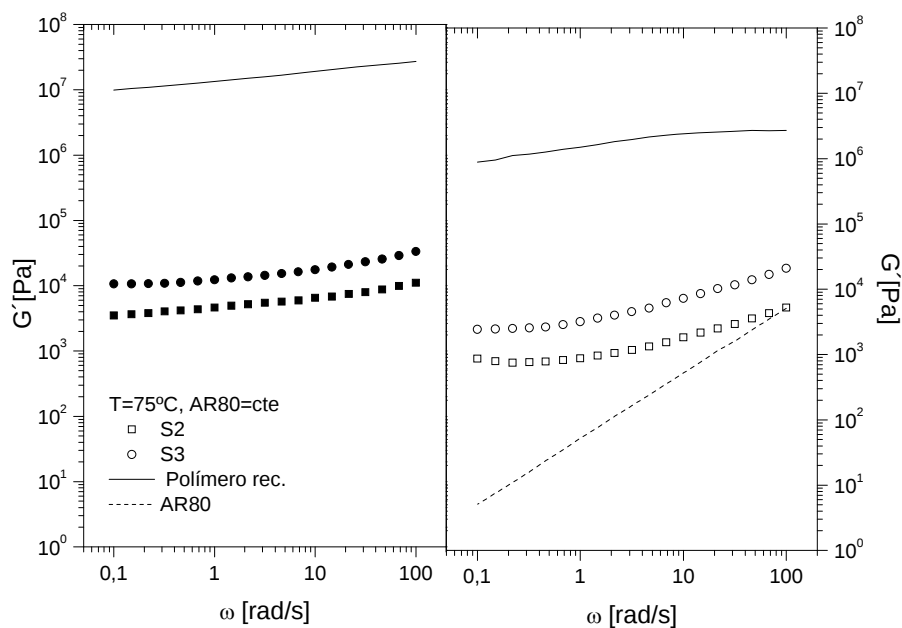


Figura 4.4- 12. Evolución de los módulos viscoelásticos con la frecuencia para ligantes con una relación aceite-resina constante (80% p/p de resina), a 75°C.

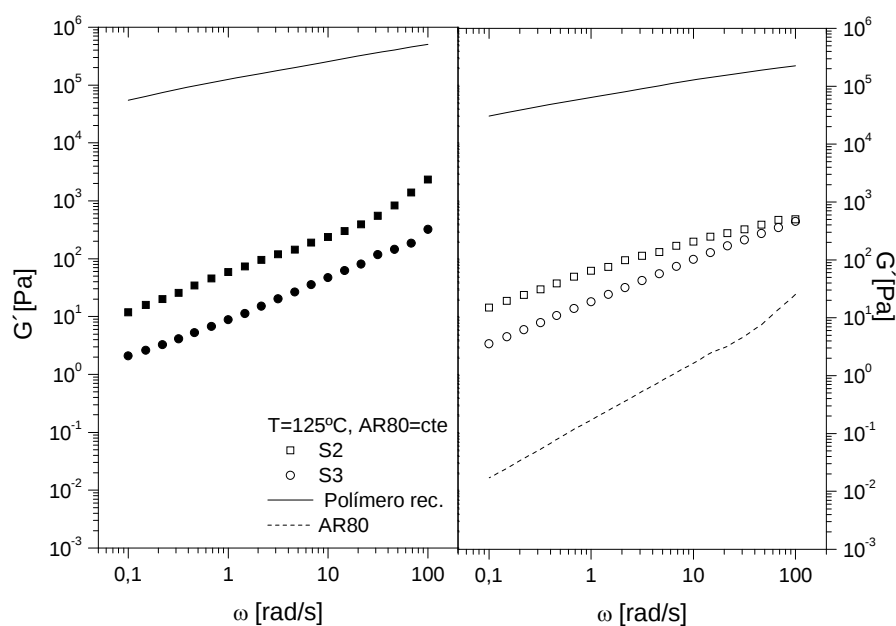


Figura 4.4- 13. Evolución de los módulos viscoelásticos con la frecuencia para ligantes con una relación aceite-resina constante (80% p/p de resina), a 125°C.

4.4.3.2 Barridos de temperatura en cizalla oscilatoria

Se han llevado a cabo barridos de temperatura en cizalla oscilatoria a una velocidad de calentamiento de 1°C/min, debido al carácter termorreológicamente complejo que presentan los ligantes sintéticos (Figura 4.4- 14 a Figura 4.4- 17). Mediante estos ensayos se puede estudiar la evolución de las funciones viscoelásticas de los ligantes sintéticos en un amplio intervalo de temperaturas, a frecuencia constante.

En las Figura 4.4- 14 y Figura 4.4- 15, se presentan las evoluciones de los módulos de almacenamiento y pérdidas para los ligantes sintéticos 1 y 4, el polímero, y la mezcla aceite-resina (60% p/p de resina) de partida.

Si se compara la evolución de los módulos de los ligantes sintéticos con los de la mezcla binaria aceite-resina y el polímero, se observan dos zonas claramente diferenciadas: a bajas temperaturas, la evolución de los módulos de los ligantes es similar a la de los módulos de la mezcla binaria aceite-resina, mientras que, a altas temperaturas, la evolución de los módulos de los ligantes sintéticos es similar a la del polímero. Este hecho es indicativo de que, a bajas temperaturas, la fase aceite-resina es la que determina el comportamiento mecánico de la mezcla ternaria, mientras que, a altas temperaturas, es el polímero el que establece el comportamiento en el ligante sintético.

Puesto que el ligante sintético 4 tiene doble concentración de polímero que el ligante sintético 1, el sintético 4 presenta unos valores mayores de los módulos a altas temperaturas debido a la citada influencia del polímero. En la región de baja temperatura, se produce un ligero desplazamiento de la zona vítrea, a medida que aumenta la concentración de polímero, hacia temperaturas más bajas. No obstante, la variación relativa entre los módulos no es significativa (las curvas prácticamente se superponen), como puede observarse en los valores de tangentes de pérdidas, presentados en la Figura 4.4- 15.

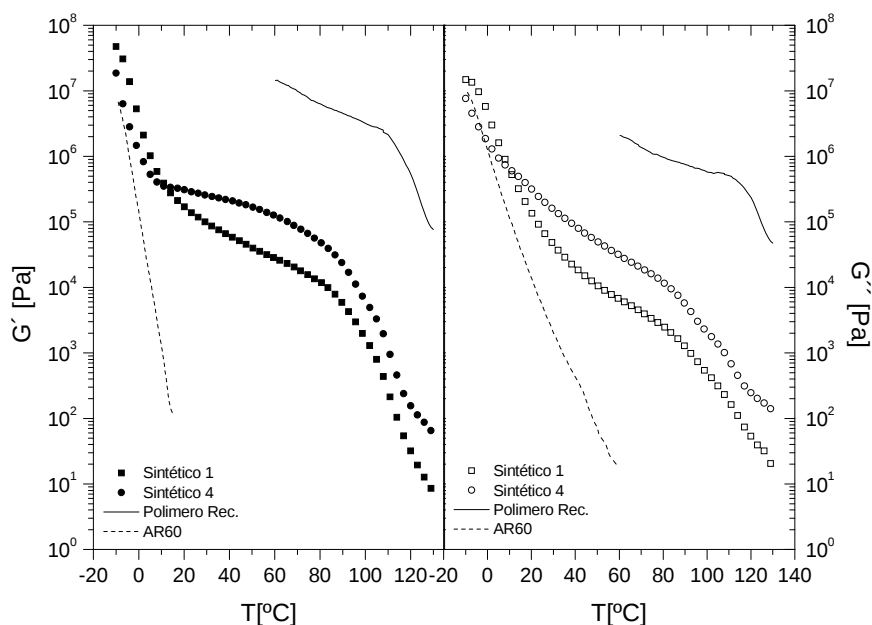


Figura 4.4- 14. Evolución de los módulos viscoelásticos con la temperatura para ligantes con una relación aceite-resina constante (60% p/p resina).

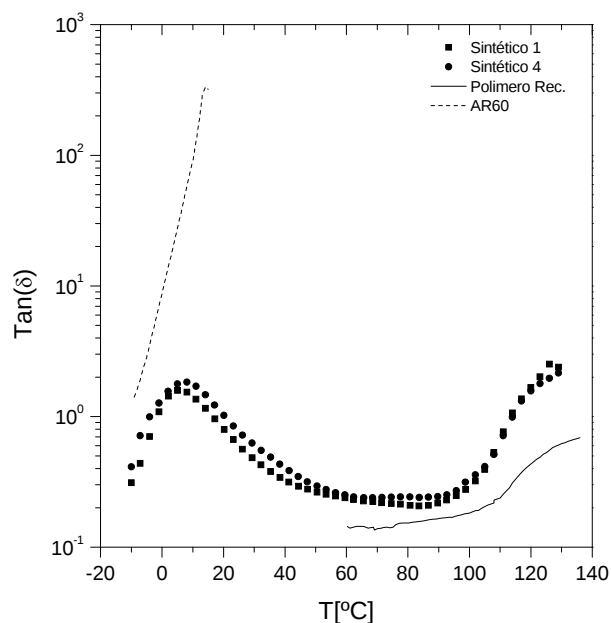


Figura 4.4- 15. Evolución de la tangente de pérdidas con la temperatura para ligantes con una relación aceite-resina constante (60% p/p resina).

En la Figura 4.4- 16 puede observarse que, al aumentar la relación aceite-resina (80% p/p de resina), la zona vítrea se extiende hasta temperaturas más altas y la influencia ejercida por el polímero sobre los módulos viscoelásticos es ahora menos significativa, puesto que los dos ligantes tienen valores bastante similares en amplias regiones del espectro mecánico. Esto es debido a que la cantidad total de polímero es mucho menor que en las mezclas preparadas a partir de una mezcla del 60% p/p de resina, aunque en el caso que ahora se aborda, el ligante sintético 3 tiene una concentración de polímero doble que el 2. No obstante, es de resaltar que el comienzo de la región vítrea se desplaza a temperaturas más bajas con el aumento de la concentración de polímero, como puede observarse en la Figura 4.4- 17, donde se presenta la evolución de la tangente de pérdidas con la temperatura para dichos ligantes.

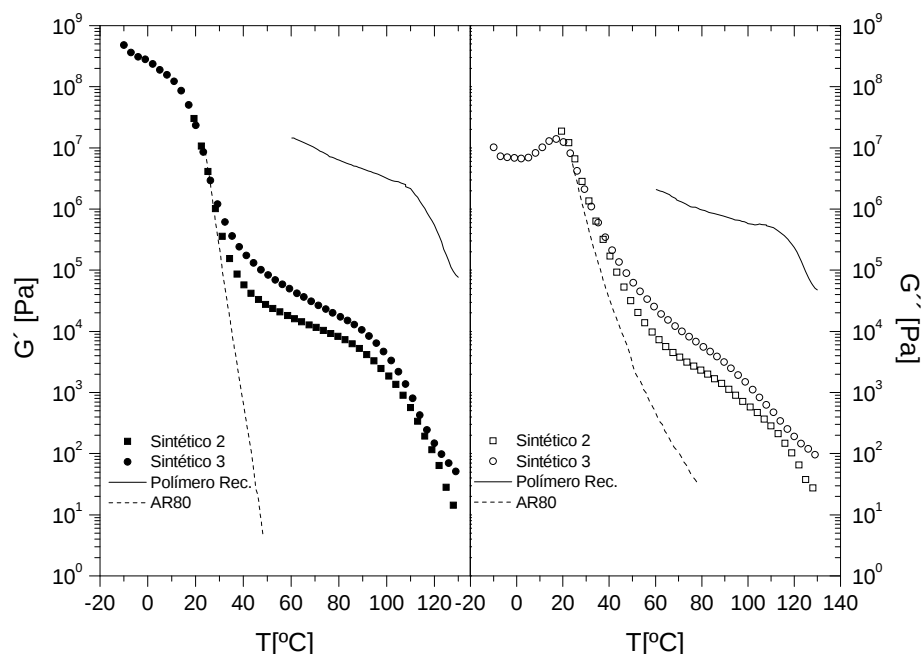


Figura 4.4- 16. Evolución de los módulos viscoelásticos con la temperatura para ligantes con una relación aceite-resina constante (80% p/p resina).

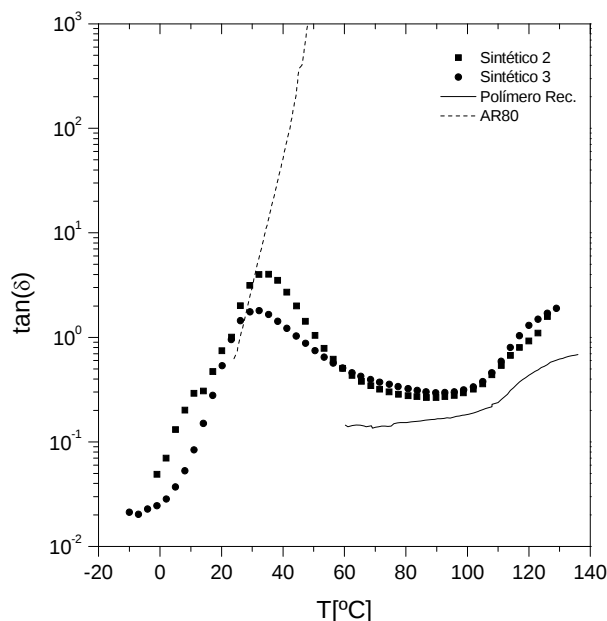


Figura 4.4- 17. Evolución de la tangente de pérdidas con la temperatura para ligantes con una relación aceite-resina constante (80% p/p resina).

4.4.3.3 Caracterización térmica

Se han realizado ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar las propiedades térmicas de los ligantes sintéticos y la correlación que existe entre ellos, las mezclas binarias y los componentes de los que proceden. En la Figura 4.4- 18, se representan los termogramas obtenidos para los ligantes 1 y 4 (relación constante aceite-resina AR60). Como se indicó en el capítulo 4.1, en el que se estudiaron los sistemas aceite-resina, éstos forman una mezcla totalmente compatible, en la que la temperatura de transición vítrea depende de la concentración de ambos componentes. La influencia tanto del aceite como de la resina se ve reflejada en el termograma de los ligantes sintéticos por la presencia de una transición vítrea en torno a una temperatura similar a la que aparece la transición para la mezcla aceite-resina AR60. La influencia del polímero se hace patente mediante la aparición de un amplio pico de fusión, en el que se distinguen 3 zonas (ver capítulo 4.2). Si se estudia la evolución de la temperatura a la que aparecen diversas transiciones térmicas con la concentración, se observa

que la transición vítrea correspondiente a la fase aceite-resina permanece prácticamente constante, y que los picos de fusión correspondientes a la fase polimérica sufren un desplazamiento a temperaturas más altas al aumentar el contenido en polímero (el ligante sintético 4 tiene el doble de concentración de polímero que el 1). La evolución de los eventos térmicos sugiere que existen dos fases claramente diferenciadas: la fase aceite-resina, y la fase aceite-polímero.

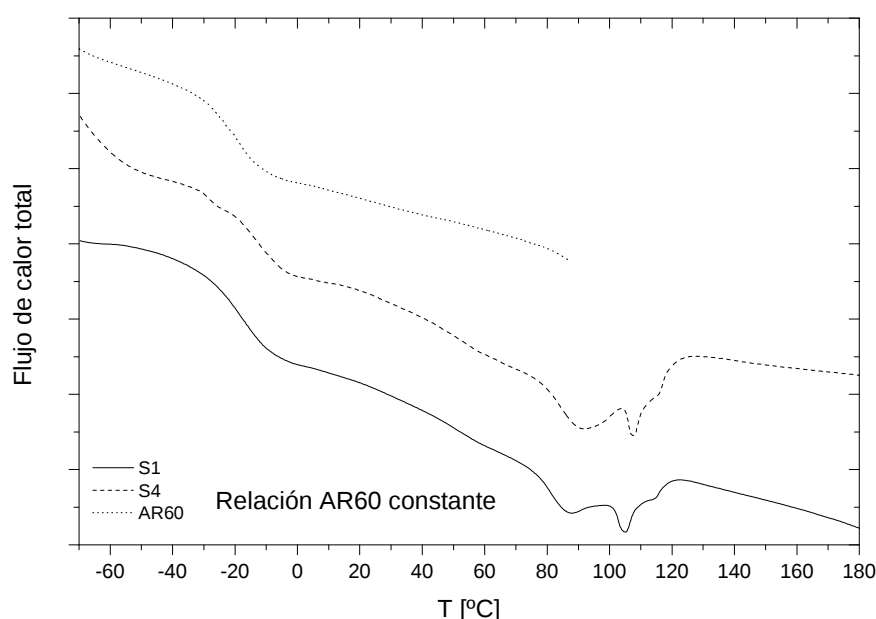


Figura 4.4- 18. Termogramas para los ligantes sintéticos con relación aceite-resina constante (60% p/p resina).

En el termograma correspondiente a los ligantes sintéticos 2 y 3 (Figura 4.4-19), con relación constante de aceite-resina AR80, se observan los mismos sucesos térmicos que en el caso anterior, con la salvedad de que, para el ligante sintético 2, el pico relacionado con la fusión del polímero es mucho más débil que para el ligante sintético 3. Esto se debe a que el ligante sintético 3 tiene doble concentración de polímero que el ligante sintético 2. Como en el caso anterior, en la fase aceite-resina no se produce un desplazamiento apreciable de la temperatura de transición vítrea con el contenido en polímero, mientras que en la fase polímero se aprecia una evolución muy leve de la temperatura de fusión con la concentración (no existe apenas

desplazamiento de los picos), lo que indica que ambas fases son incompatibles.

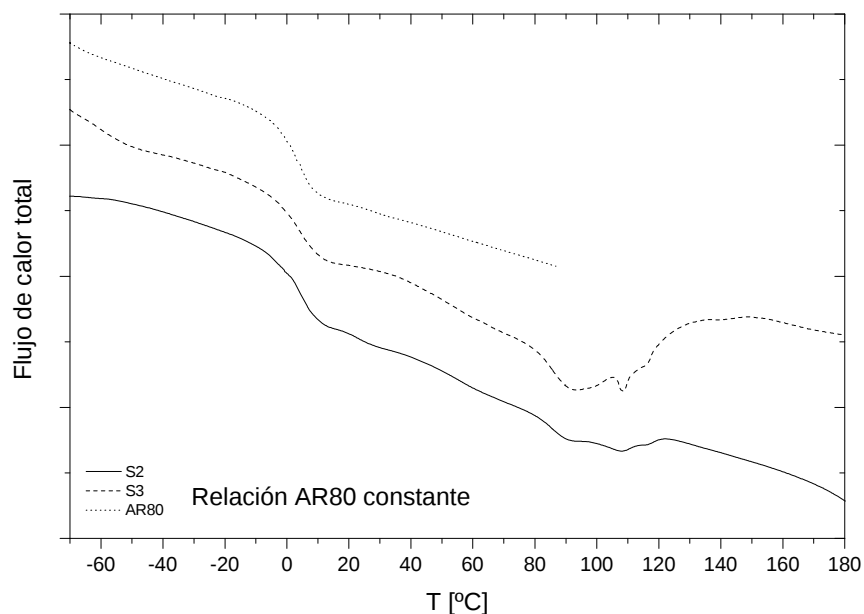


Figura 4.4- 19. Termogramas para ligantes sintéticos con relación aceite-resina constante (80% p/p resina).

4.4.4 Influencia de la adición de resina a una mezcla binaria aceite-polímero.

A continuación, se describirá la influencia de la adición de resina a una mezcla binaria aceite-polímero sobre las propiedades termomecánicas de los ligantes resultantes.

4.4.4.1 Barridos de frecuencia en cizalla oscilatoria

La evolución con la frecuencia de los módulos de almacenamiento y pérdidas para ligantes con relación constante aceite-polímero (20% p/p polímero) a 25, 75 y 125°C, se representa en las Figura 4.4- 20 aFigura 4.4- 22. Las diferencias que se pueden observar en el comportamiento del ligante sintético 2 en relación con los ligantes sintéticos 1 y 6, de

comportamientos bastante similares, se deben, principalmente, al diferente contenido en resina.

Tanto el ligante S1 como el S6 presentan, en su espectro mecánico, una región plateau bien desarrollada, a 25°C. No ocurre así con el ligante S2, que, al poseer un contenido en resina más elevado, muestra un comportamiento fundamentalmente típico de la región de transición a la zona vítrea, altamente dependiente de la frecuencia, típico de la fase aceite-resina, a dicha temperatura.

Al aumentar la temperatura (75°C), los tres ligantes presentan un comportamiento predominantemente elástico, con valores del módulo elástico superiores a los del viscoso, en todo el rango de frecuencias estudiado. A medida que aumenta la concentración de resina, descenden los valores de los módulos.

Cuando se supera la temperatura de fusión de la fase polimérica (125°C), todos los ligantes muestran un comportamiento típico de la región terminal del espectro mecánico.

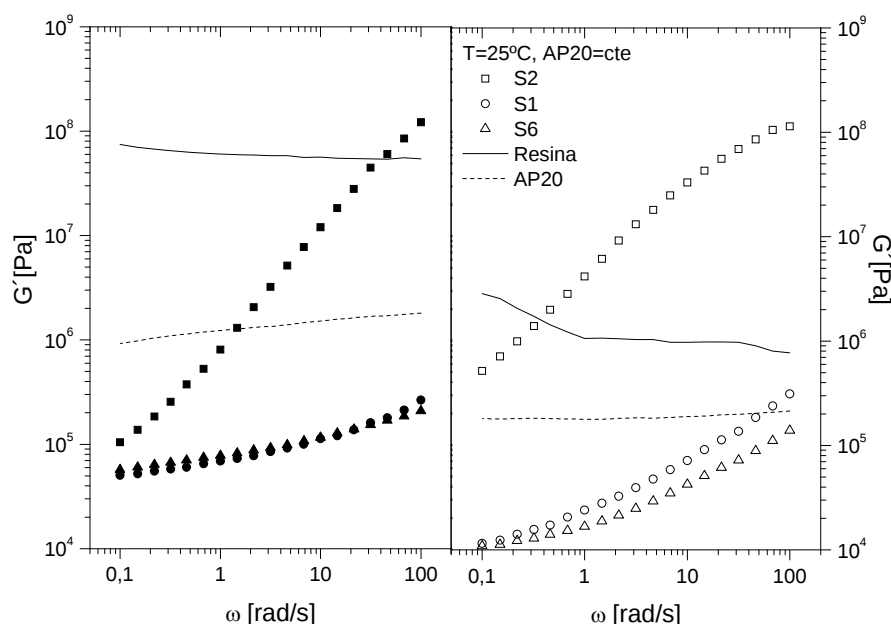


Figura 4.4- 20. Evolución de los módulos viscoelásticos con la frecuencia para ligantes con relación aceite-polímero constante (20% p/p polímero), a 25°C.

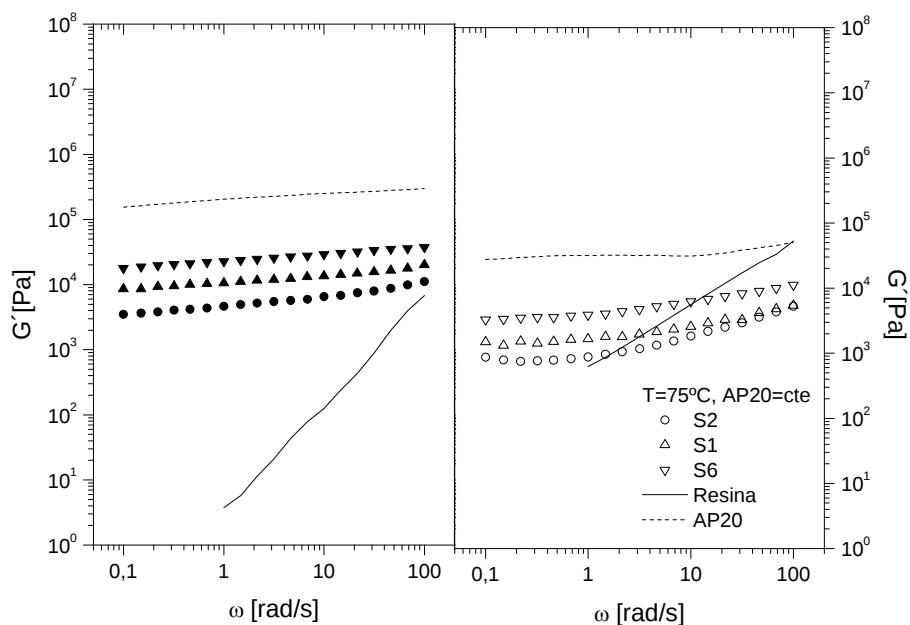


Figura 4.4- 21. Evolución de los módulos viscoelásticos con la frecuencia para ligantes con relación aceite-polímero constante (20% p/p polímero), a 75°C .

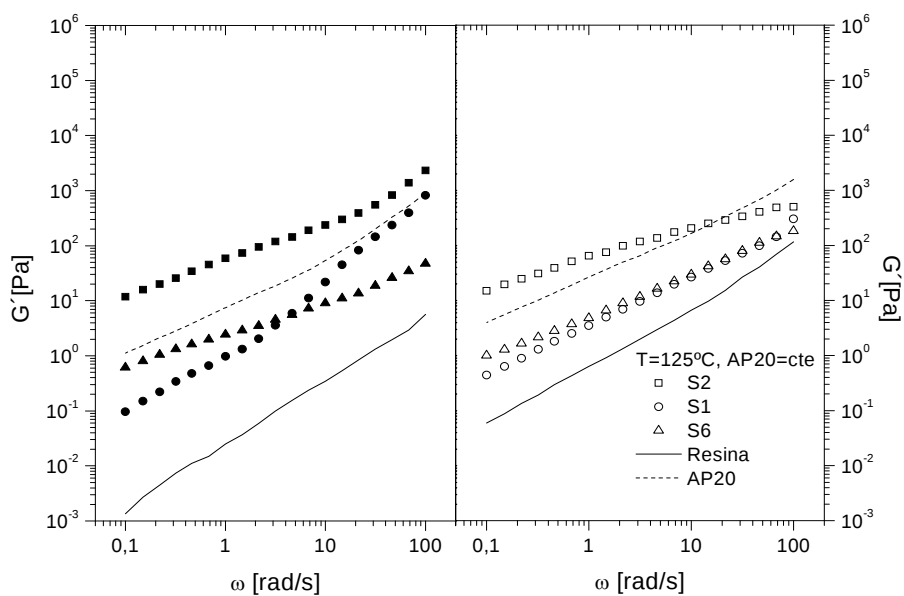


Figura 4.4- 22. Evolución de los módulos viscoelásticos con la frecuencia para ligantes con relación aceite-polímero constante (20% p/p polímero), a 125°C .

Los resultados obtenidos en los barridos de frecuencia en cizalla oscilatoria de los ligantes con relación constante aceite-polímero (40% p/p polímero) a 25, 75 y 125°C, se presentan en las Figura 4.4- 23, aFigura 4.4- 25.

Mientras que el ligante S3 presenta un comportamiento típico de la región de transición a la región vítrea a 25°C, además de presentar una fuerte dependencia de la frecuencia, el ligante S5 presenta un cruce entre los módulos (comienzo de la transición vítreo-gomosa) a 5 rad/s, y el ligante S4 se comporta como un sólido viscoelástico estructurado. Esta variación de comportamientos implica que, a medida que aumenta el contenido en resina, la transición vítrea se desplaza hacia temperaturas más altas.

A 75°C, se observa una extensa región plateau en los tres ligantes, debida al desarrollo de un entramado polimérico, lo que implica que la fase aceite-resina deja de ser decisiva en el comportamiento de los ligantes. Como ocurría en las mezclas aceite-polímero al 20% de polímero, la evolución de las funciones viscoelásticas con la frecuencia es muy similar. A mayor contenido en resina, los valores de los módulos descienden, aumentando su dependencia con la frecuencia.

A 125°C, por encima de la temperatura de fusión del polímero, los valores de los módulos descienden, pero son más dependientes de la frecuencia para los tres ligantes, hecho indicativo de que su comportamiento es típico de la región terminal del espectro mecánico. Los tres ligantes tienen un comportamiento casi idéntico, sin aparente influencia de la concentración de la resina. Este hecho demuestra que, a temperatura elevada, es la fase polimérica la que determina el comportamiento mecánico del ligante.

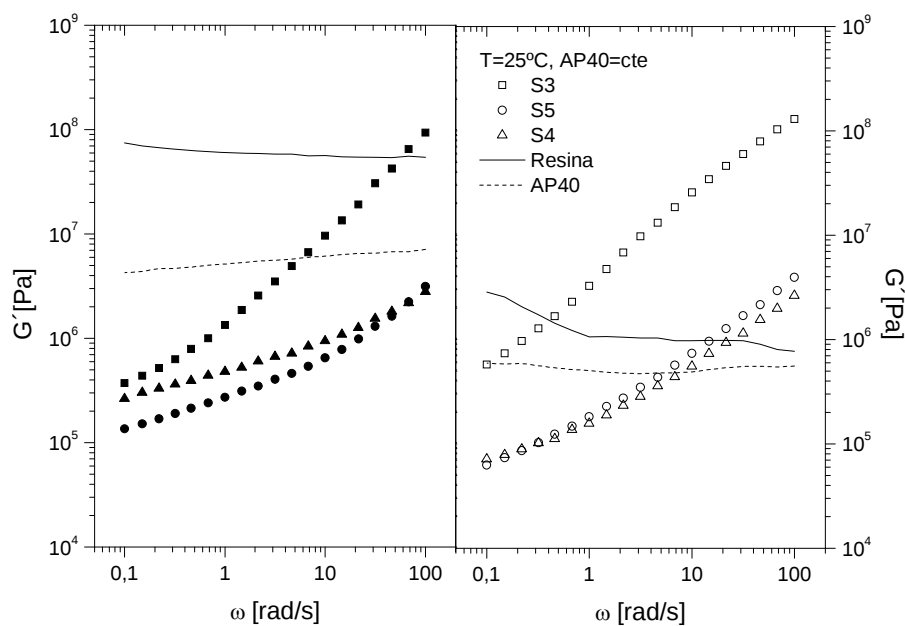


Figura 4.4- 23. Evolución de los módulos viscoelásticos con la frecuencia para ligantes con una relación aceite-polímero constante (40% p/p polímero), a 25°C.

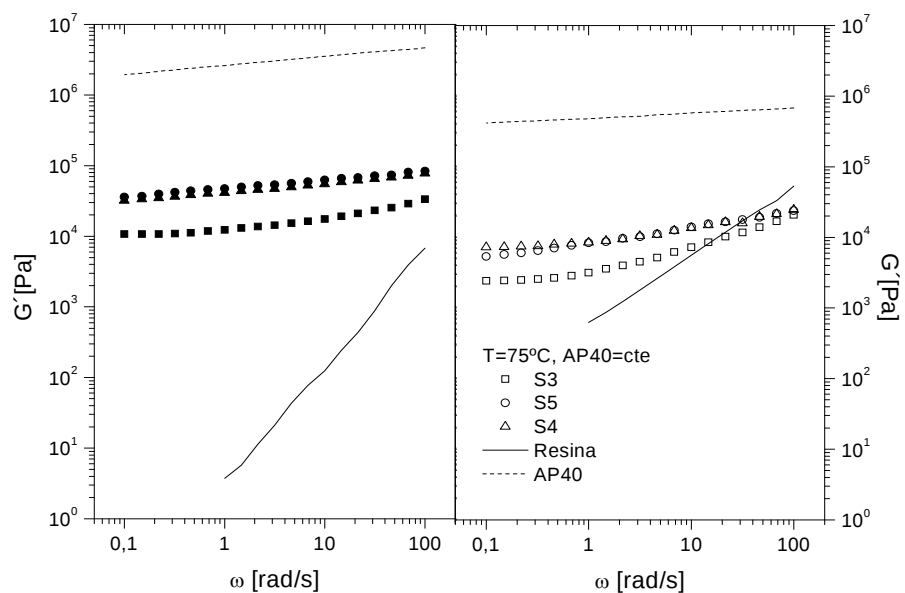


Figura 4.4- 24. Evolución de los módulos viscoelásticos con la frecuencia para ligantes con una relación aceite-polímero constante (40% p/p polímero), a 75°C.

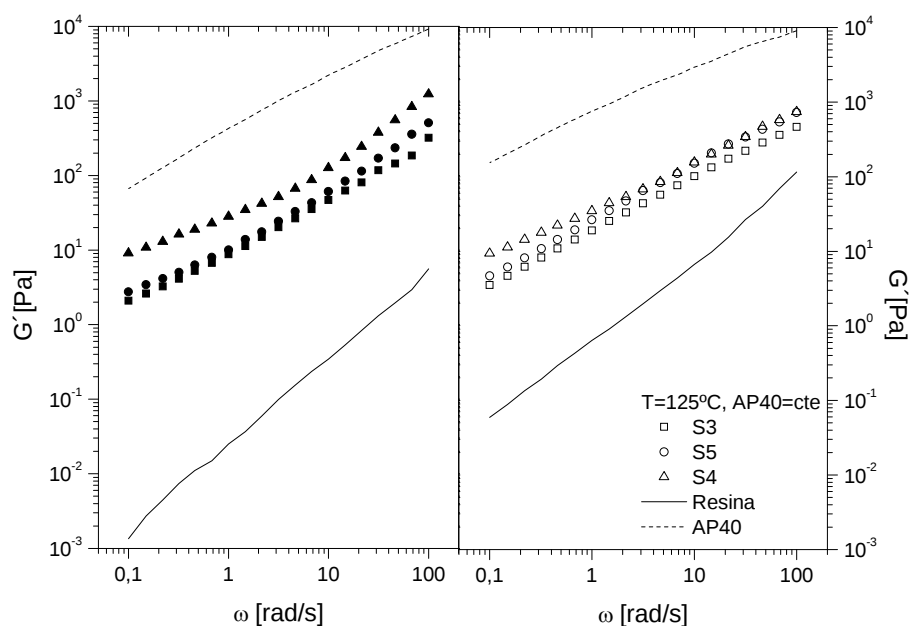


Figura 4.4- 25. Evolución de los módulos viscoelásticos con la frecuencia para ligantes con una relación aceite-polímero constante (40% p/p polímero), a 125°C.

4.4.4.2 Barridos de temperatura en cizalla oscilatoria

En las Figura 4.4- 26 y Figura 4.4- 27, se presentan las evoluciones de las funciones viscoelásticas con la temperatura para los ligantes S1, S2 y S6.

Como puede observarse en la Figura 4.4- 26, los valores de los módulos viscoelásticos en la región de bajas temperaturas son similares tanto para los ligantes sintéticos como para sus correspondientes mezclas binarias aceite-resina. Por otra parte, en la Figura 4.4- 27, puede comprobarse que la zona vítrea se desplaza hacia temperaturas más altas a medida que aumenta el contenido en resina. Este hecho es indicativo de la elevada influencia de la resina en la región de bajas temperaturas.

Por el contrario, en la región de altas temperaturas, los valores de la tangente de pérdidas para los ligantes sintéticos S1 y S6 son muy

similares a los valores de la mezcla binaria aceite-polímero al 20% p/p de polímero. No obstante, el ligante sintético S2 presenta un cambio más brusco entre las zonas vítrea-gomosa-viscosa, que se traduce en una menor amplitud del mínimo observado en la tangente de pérdidas, y un mayor valor del máximo. A pesar de partir de una relación idéntica aceite-polímero, el contenido en resina es mucho mayor en el ligante S2, por lo que las cantidades globales de aceite y polímero son menores que en los otros dos ligantes.

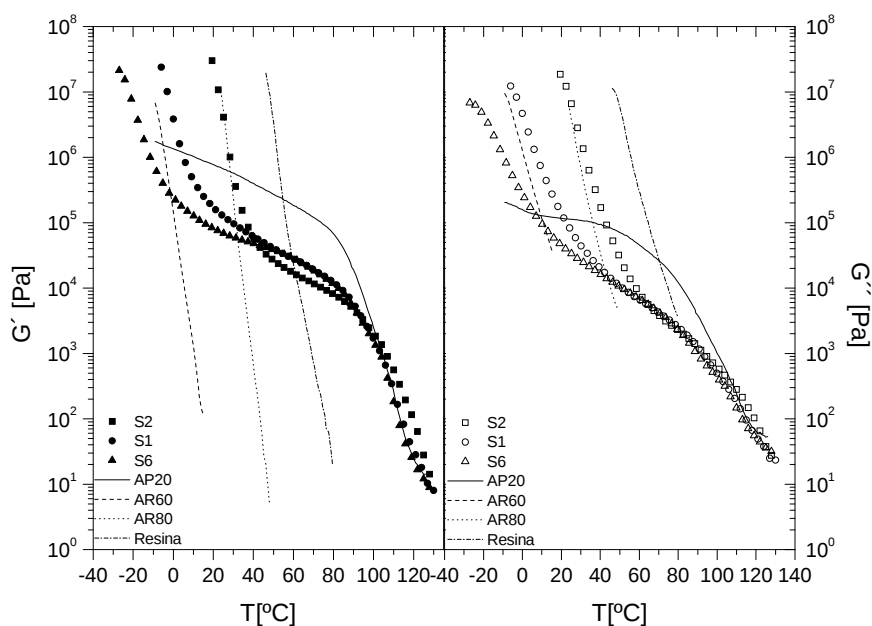


Figura 4.4- 26. Evolución de los módulos viscoelásticos con la temperatura para ligantes con relación aceite-polímero constante (20% p/p polímero).

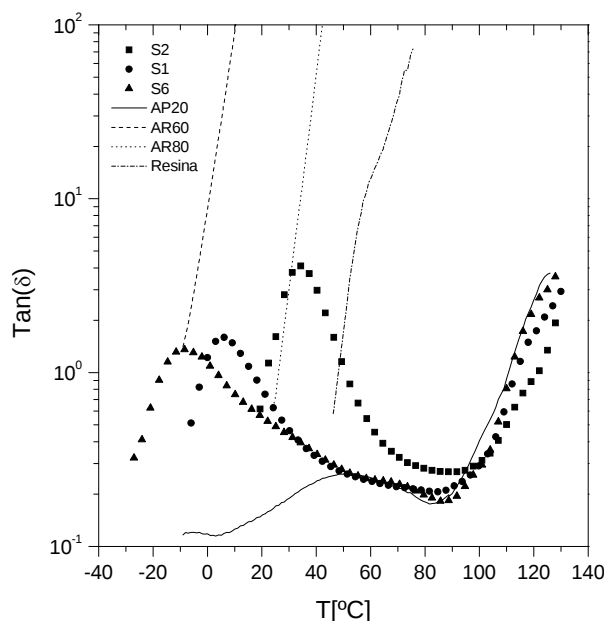


Figura 4.4- 27. Evolución de la tangente de pérdidas con la temperatura para ligantes con relación aceite-polímero constante (20% p/p polímero).

Un comportamiento similar se observa en las Figura 4.4- 28 y Figura 4.4- 29, donde se presentan las evoluciones de las funciones viscoelásticas con la temperatura para los ligantes sintéticos S3, S4 y S5, relación constante aceite-polímero (40% p/p polímero), la resina de colofonia, las mezclas binarias aceite-resina, y la mezcla aceite-polímero al 40% p/p. Como puede comprobarse, se produce un desplazamiento de la región vítrea en los ligantes sintéticos a temperaturas más altas a medida que aumenta la concentración de resina, a la vez que se reduce la región plateau del espectro. No obstante, en la región de alta temperatura, el comportamiento de los tres ligantes es bastante similar. El ligante S3 presenta un comportamiento diferente a los otros dos en la zona gomosa, con valores inferiores de los módulos debido, probablemente, al menor contenido en polímero.

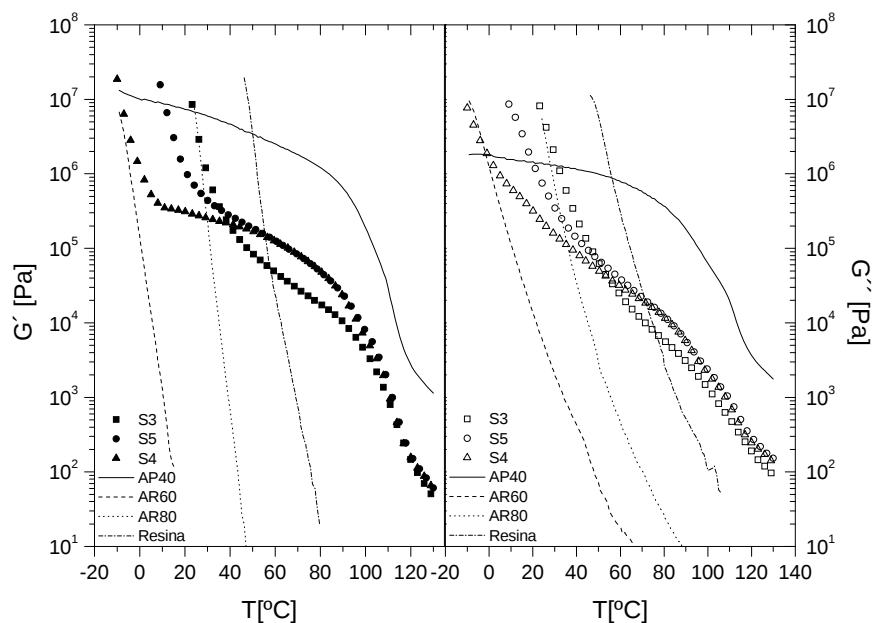


Figura 4.4- 28. Evolución de los módulos viscoelásticos con la temperatura para ligantes con relación aceite-polímero constante (40% p/p polímero).

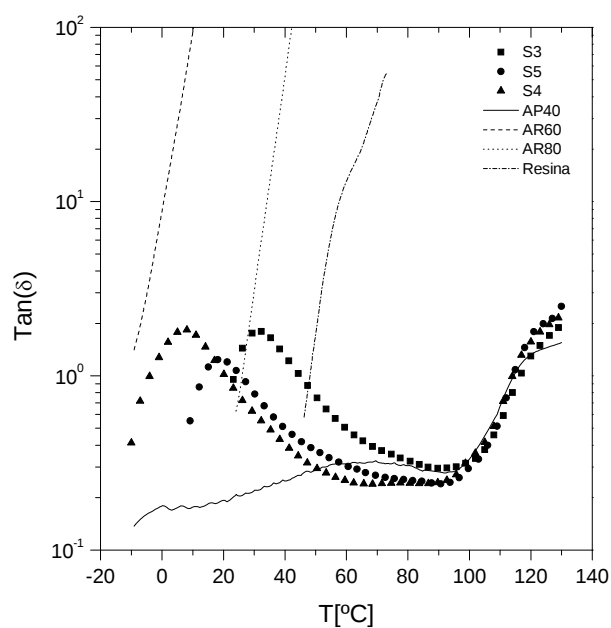


Figura 4.4- 29. Evolución de la tangente de pérdidas con la temperatura para ligantes con relación aceite-polímero constante (40% p/p polímero).

4.4.4.3 Caracterización térmica

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos de calorimetría, mostrados en la Figura 4.4-30, para ligantes con una relación aceite-polímero constante (20% p/p de polímero), puede observarse más claramente la variación que sufre la temperatura de transición vítrea del ligante sintético con la concentración de resina y aceite. Así, se produce un desplazamiento de la mencionada transición a temperaturas más altas a medida que aumenta la concentración de resina. Por otra parte, el evento endotérmico que corresponde a la fase polimérica se desplaza hacia temperaturas más altas a medida que aumenta la concentración de polímero, del mismo modo que aumenta la amplitud del mismo.

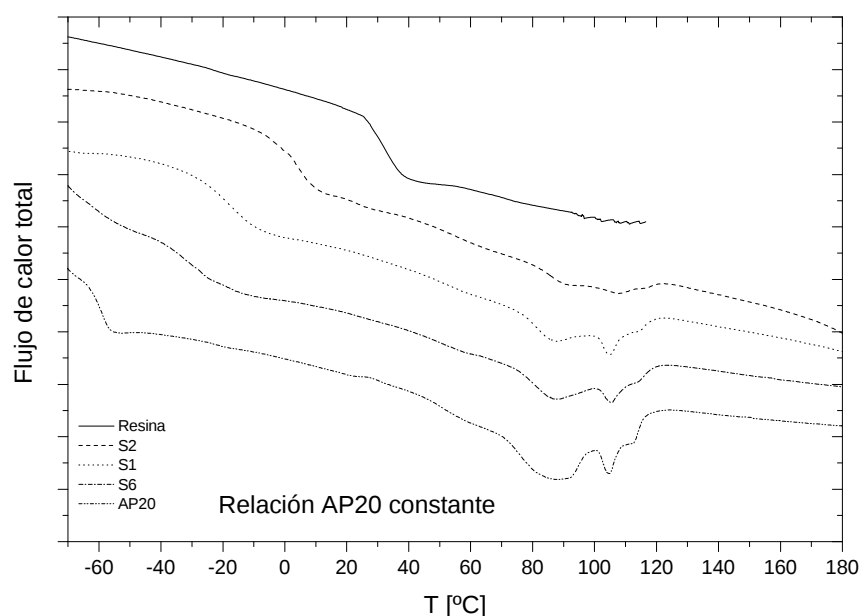


Figura 4.4- 30. Termogramas para ligantes con relación aceite-polímero constante (20% p/p polímero).

Un comportamiento similar se observa en los ligantes sintéticos con relación aceite-polímero constante del 40% p/p de polímero (Figura 4.4- 31). La transición vítrea se desplaza hacia temperaturas más altas a medida que aumenta la concentración de resina, del mismo modo que los eventos de fusión polimérica también lo hacen a medida que aumenta la concentración de polímero en la mezcla ternaria. Esto pone,

una vez más, de manifiesto que, a bajas temperaturas, las propiedades del ligante quedan determinadas por la fase aceite-resina, mientras que la fase aceite-polímero las determina a temperaturas elevadas.

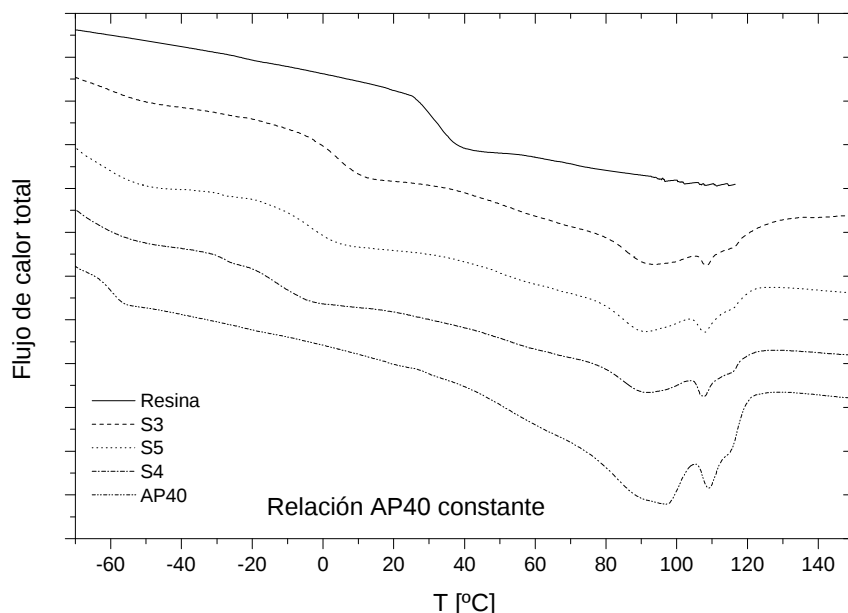


Figura 4.4- 31. Termogramas para ligantes con relación aceite-polímero constante (40% p/p polímero).

4.4.5 Relación entre transiciones térmicas y reológicas.

En la Figura 4.4- 32 se representan los eventos térmicos obtenidos en ensayos reológicos por el procedimiento que se empleó en los sistemas aceite-polímero, es decir, tomando como referencia la tangente de pérdidas de los barridos de temperatura en cizalla oscilatoria (ver capítulo 4.1) frente a la concentración de polímero. Del mismo modo, los valores de dicho eventos se comparan con las temperaturas a las que aparecen las transiciones obtenidas en los ensayos de calorimetría. Si se comparan las evoluciones de las temperaturas de transición relacionadas con la fusión del polímero en ambos tipos de ensayos, se observa que dependen linealmente de la fracción en peso de aceite, y que los ligantes sintéticos que guardan una relación constante aceite-polímero, se relacionan entre sí agrupándose en dos relaciones lineales

distintas según tengan un contenido en polímero u otro. Si se observan las pendientes de las rectas obtenidas, se deduce que, en el caso de las mezclas con relaciones aceite-polímero al 20% p/p de polímero, la pendiente es mayor, y por lo tanto, también lo es la influencia que la concentración ejerce sobre la temperatura de fusión. Esto puede deberse a que al tener menor cantidad de polímero, los componentes de la fase aceite-resina ejercen una mayor influencia, lo cual se traduce en una mayor pendiente.

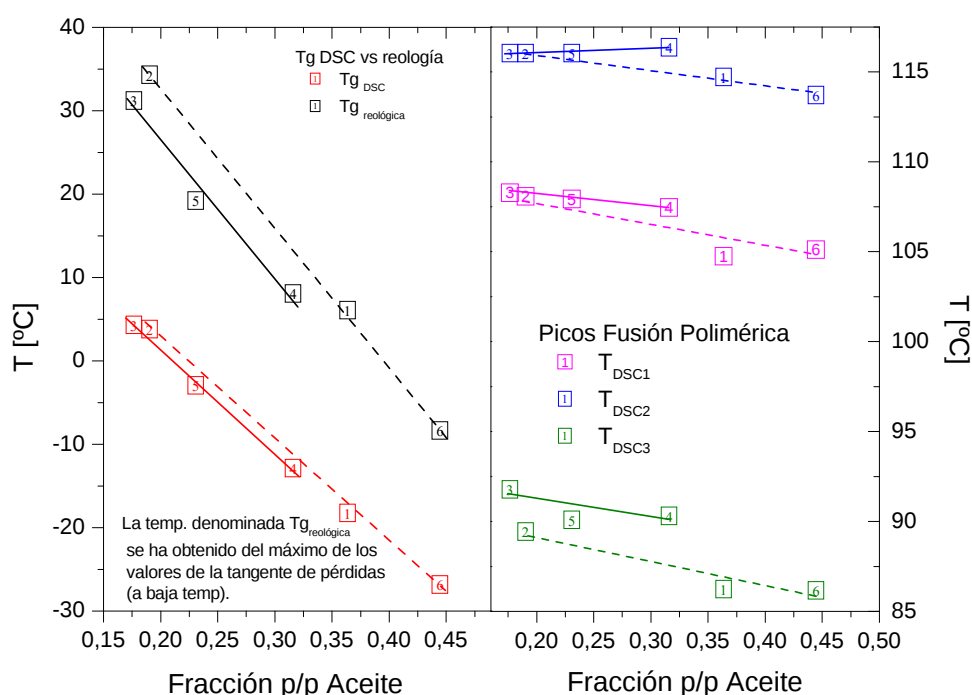


Figura 4.4- 32. Comparación de eventos térmicos obtenidos a partir de ensayos reológicos y ensayos calorimétricos para ligantes sintéticos. En línea discontinua, ligantes sintéticos con relación aceite-polímero constante (40% p/p polímero). En línea continua, ligantes sintéticos con relación aceite-polímero constante (20% p/p polímero).

Si se representan en un mismo gráfico las temperaturas de transición vítrea obtenidas de los termogramas de los ligantes sintéticos con las temperaturas de transición vítrea, obtenidas por el mismo procedimiento, de las mezclas aceite-resina (Figura 4.4- 33) se observa que guardan una estrecha relación entre sí. De hecho, ambas coinciden en su evolución (se superponen) si se representan frente a la concentración de aceite. Por tanto, puede deducirse que el desplazamiento de la transición vítrea en los ligantes sintéticos se debe principalmente a la relación aceite-resina, y no al contenido en polímero.

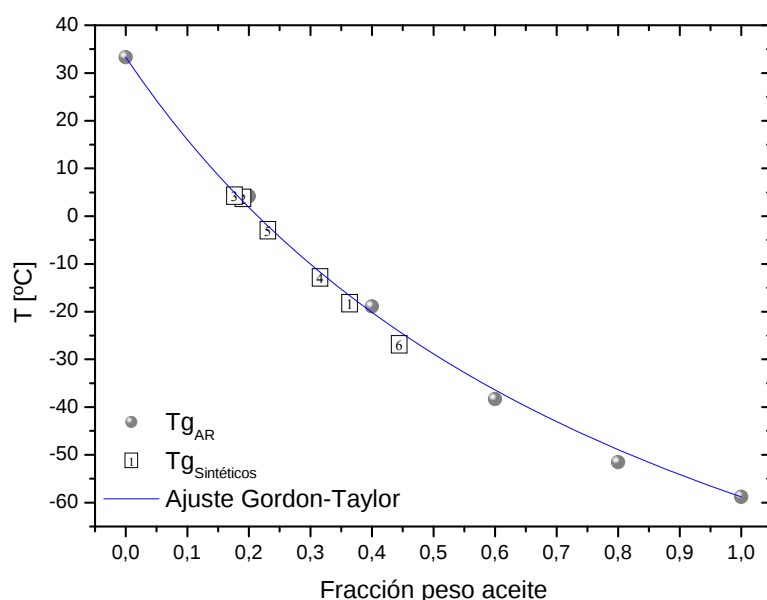


Figura 4.4- 33. Temperaturas de transición vítrea para los ligantes sintéticos comparadas con las obtenidas para sistemas aceite-resina.

Al calcular el grado relativo de cristalinidad, se observa que evoluciona linealmente con la concentración de polímero, lo que da idea de que la cristalinidad del polímero no se modifica sustancialmente con la variación de las concentraciones de polímero en los ligantes sintéticos, al igual que ocurriría en las mezclas aceite-polímero (ver capítulo 4.2). Si se comparan los porcentajes de cristalinidad relativos de los ligantes

sintéticos con los obtenidos para mezclas aceite-polímero y resina-polímero (Figura 4.4- 34), se observa que prácticamente coinciden, reforzando la idea de que ni el aceite, ni la resina, ni siquiera ambos a la vez, modifican sustancialmente la cristalinidad del polímero.

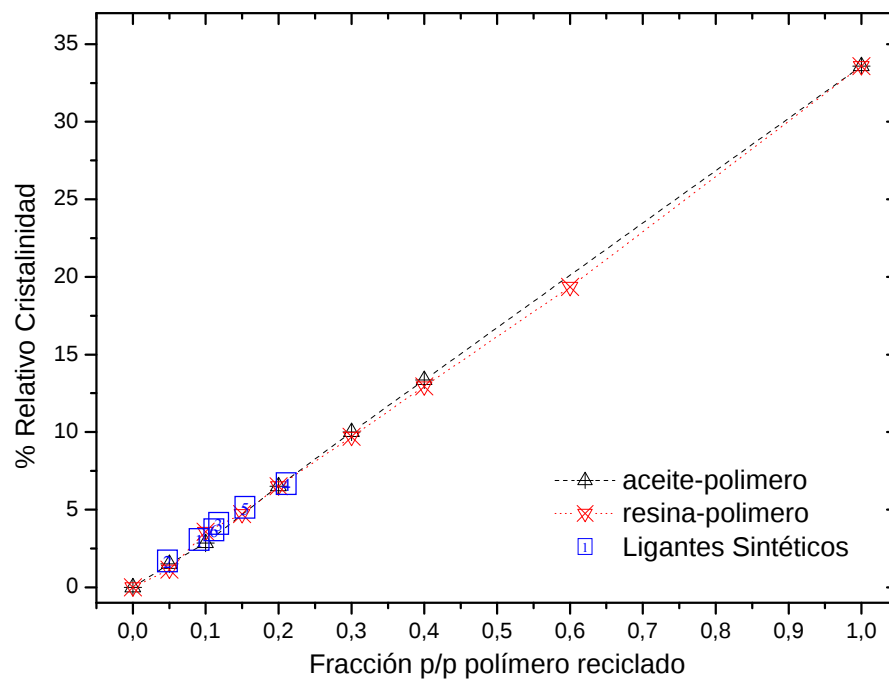


Figura 4.4- 34. Evolución del grado de cristalinidad de las mezclas aceite-polímero, resina-polímero y de los ligantes sintéticos en función de la concentración de polímero.

4.4.6 Ensayos normalizados

4.4.6.1 Viscosidad a 135°C

Si se realizan ensayos de fluencia viscosa, a 135°C, a los ligantes sintéticos preparados (Figura 4.4- 35) y se comparan con las curvas de flujo de betunes comerciales de índices de penetración 60/70 y 150/200, se observa que, salvo para el ligante S2, presentan unas viscosidades superiores a las de los betunes de referencia. Además, los ligantes sintéticos presentan un comportamiento de tipo pseudoplástico, en

contraposición al comportamiento newtoniano típico de los betunes comerciales.

Según la norma ASTM D4402-87, para que un betún sea adecuado para pavimentación, los valores de viscosidad no deben exceder del valor de 3 Pa·s a 135°C. Por lo tanto, a la vista de los datos obtenidos, puede concluirse que los ligantes sintéticos S1, S2 y S6, son adecuados para pavimentación, mientras que los ligantes S3, S4 y S5 son más adecuados para aplicaciones de techado e impermeabilización.

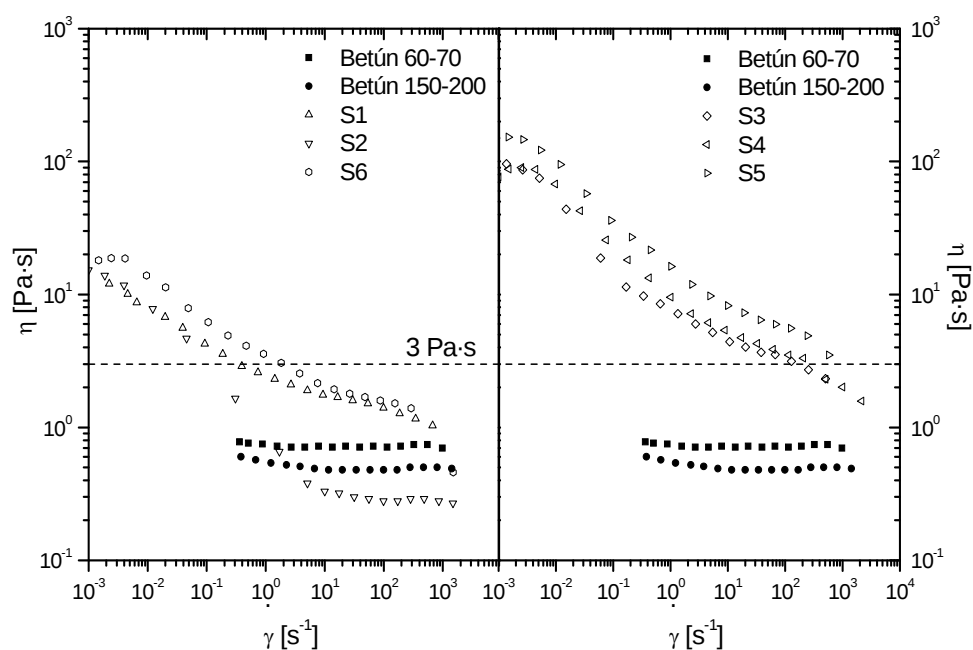


Figura 4.4- 35. Curvas de flujo, a 135°C, para los ligantes sintéticos estudiados y para betunes tipo 60/70 y 150/200.

4.4.6.2 Barridos de temperatura en cizalla oscilatoria a una frecuencia de 10 rad/s

Se han realizado barridos de temperatura en cizalla oscilatoria en la zona viscoelástica lineal (Figura 4.4- 36) a una velocidad de calentamiento de 1°C/min y a una frecuencia de 10 rad/s. Este ensayo simula las condiciones de rodadura para una velocidad media del tráfico de 90 km/h (véase capítulo 2).

A la vista de los resultados obtenidos, se observa que, mientras que los ligantes sintéticos presentan tres regiones diferenciadas en el espectro mecánico (vítrea, gomosa y terminal), los betunes exhiben únicamente la primera y la última. Los ligantes sintéticos presentan mayores valores del módulo complejo tanto en la zona de temperaturas intermedias como en la de altas temperaturas. Esto implica que la elasticidad, y por lo tanto la capacidad de recuperación de los ligantes sintéticos, es mayor a temperaturas intermedias y altas que la de los betunes comerciales. No obstante, el comportamiento a baja temperatura varía enormemente en función de la composición de cada ligante. Mientras que para el ligante S3, con altos contenidos en resina y polímero, los módulos son muy elevados en la zona de baja y media temperatura, para el ligante S6, que posee alto contenido en aceite, se obtienen valores de los módulos más bajos que los correspondientes a los betunes asfálticos, a la misma temperatura, en la región señalada de baja temperatura. En la zona de alta temperatura, los ligantes S4 y S5 poseen los valores más altos de G^* . El hecho de que los ligantes sintéticos S4 y S5 contengan concentraciones más elevadas de polímero (21 y 15 % respectivamente) en la composición global, es indicativo de que existe una concentración umbral a partir de la cual los valores de G^* aumentan, ya que el resto de los ligantes contienen concentraciones inferiores al 12% en peso de polímero.

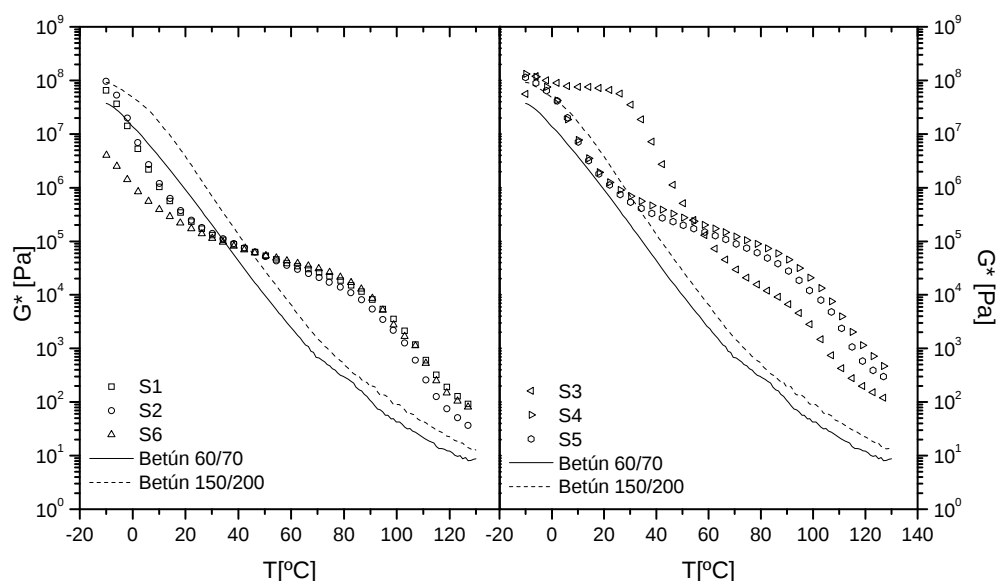


Figura 4.4- 36. Barridos de temperatura en cizalla oscilatoria para ligantes sintéticos estudiados y para betunes 60/70 y 150/200.

4.4.6.3 Penetración

Si se estudian los resultados obtenidos en los ensayos de penetración (Figura 4.4- 37), se observa que existe una significativa correlación con el porcentaje de fase aceite-resina en el ligante, para cada fase aceite-polímero estudiada. Así existe una correlación lineal entre valores de penetración y fracción aceite-resina para una relación aceite-polímero constante. Concretamente, un aumento del contenido en polímero implica una amortiguación de la influencia de la fase aceite-resina en la penetración del ligante, como se observa en la Figura 4.4- 37.

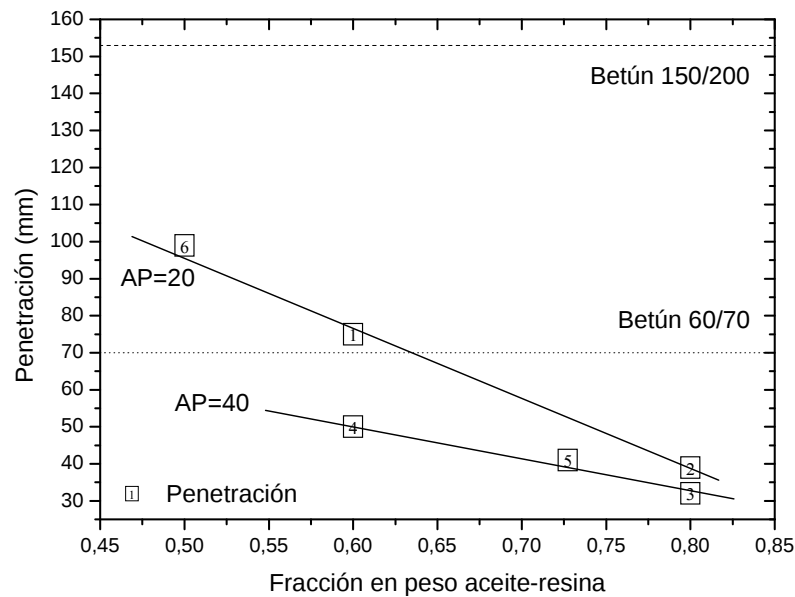


Figura 4.4- 37. Valores de penetración para los ligantes sintéticos y los betunes comerciales estudiados en función de la fracción en peso de la fase aceite-resina.

4.4.6.4 Temperatura de reblandecimiento anillo-bola

El punto de reblandecimiento anillo-bola (Figura 4.4- 38) puede correlacionarse tanto con el contenido en fase aceite-resina, como con el contenido en polímero del ligante, pero no de forma lineal, sino exponencial. A medida que aumenta la concentración de la fase aceite-resina disminuye el punto de reblandecimiento. Asimismo, al aumentar la concentración de polímero, aumenta la temperatura, y se atenúa la dependencia con la concentración de la fase aceite-resina. Si se comparan los ligantes sintéticos con los betunes comerciales, los primeros presentan puntos de reblandecimiento superiores a los segundos, lo que indica una mayor resistencia a altas temperaturas.

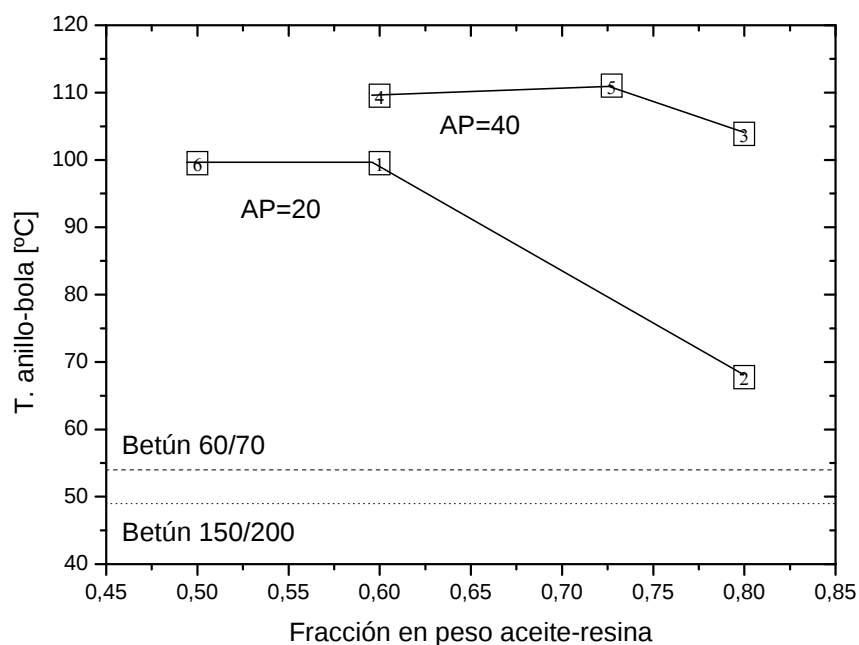


Figura 4.4- 38. Temperaturas anillo-bola para los ligantes sintéticos y betunes comerciales frente al % p/p de la fase aceite-resina.

4.4.7 Conclusiones

Los ligantes sintéticos preparados son materiales termorreológicamente complejos, formados por una fase termorreológicamente simple de aceite-resina, y otra fase termorreológicamente compleja de aceite-polímero.

La fase aceite-resina, que posee características viscosas predominantes, determina el comportamiento mecánico del sistema en la región de baja temperatura, ampliándose la influencia de esta fase, hasta temperaturas más altas, al aumentar el contenido en resina.

La fase aceite-polímero, que posee un marcado carácter elástico, domina el comportamiento mecánico del sistema en la región de temperatura media y alta, dependiendo del valor de las funciones viscoelásticas lineales, y de la relación aceite-polímero del ligante.

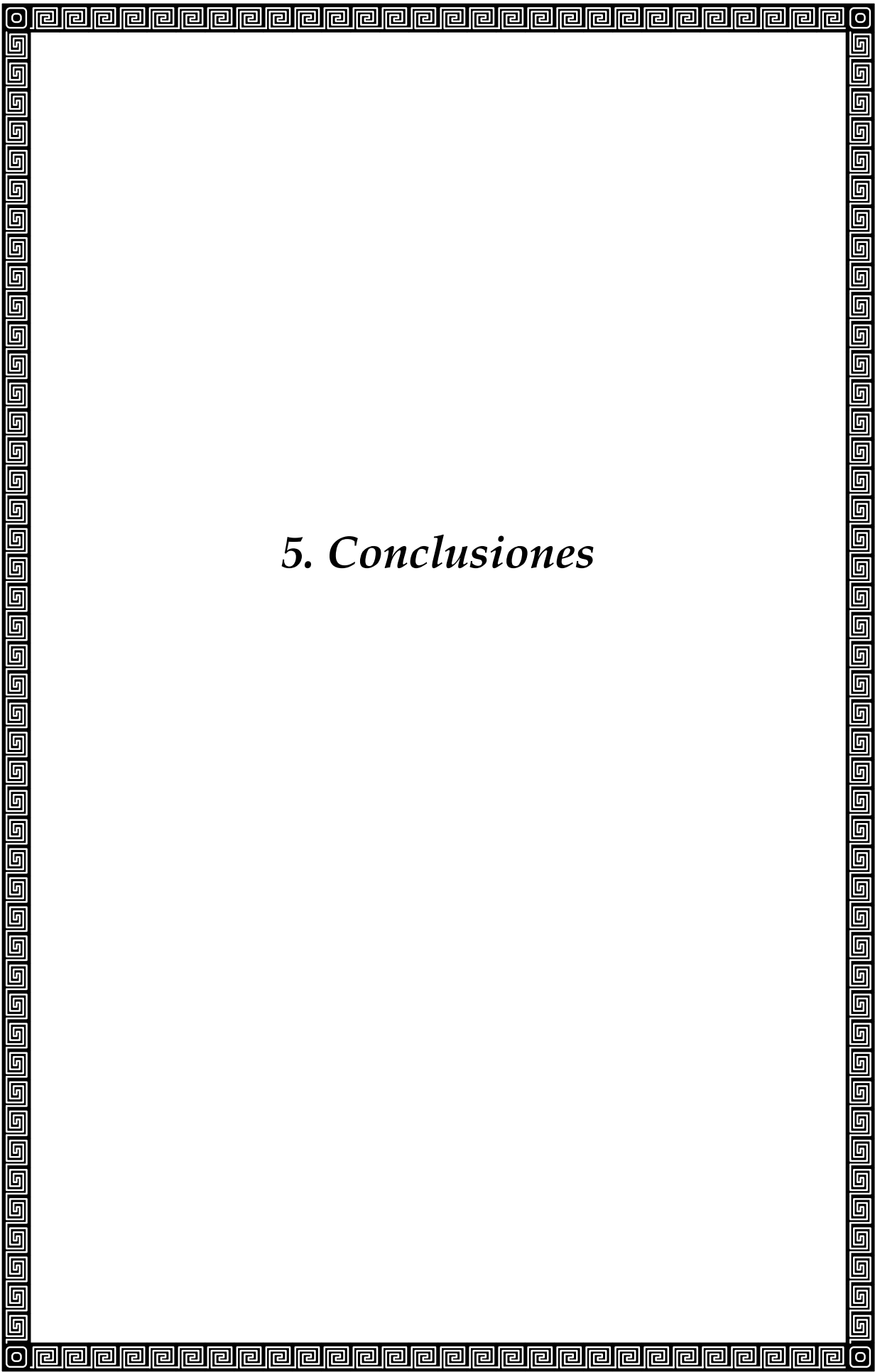
El contenido en aceite del ligante determina su temperatura de transición vítrea, la cual corresponde a la temperatura de transición vítrea de la fase aceite-resina, sin que la presencia de polímero tenga una influencia significativa en el valor de ésta.

La temperatura de fusión del ligante disminuye al aumentar el contenido en aceite, siendo menor a medida que aumenta la relación aceite-polímero.

El grado de cristalinidad de la fase aceite-polímero no se modifica por la presencia de la fase aceite-resina y sigue la misma evolución que en los sistemas aceite-polímero y resina-polímero.

4.4.8 Bibliografía

- [1] Loeber L., Muller G., Morel J., Sutton O., *Fuel*, 77, p. 1443-1450, (1998).
- [2] Sánchez Caba J., Páez Dueñas A., ES 2 079 265, (1996).
- [3] Hughes R.H., Redding J.N., EP Pat n° 0898018A1, (1999).
- [4] Fuentes Audén C., Navarro Domínguez F. J., Martínez Boza F. J., Partal López P., Gallegos Montes C., ES Pat n° 200502779, (2005).
- [5] Fuentes-Audén C., Martínez-Boza F., Navarro F. J., Partal P., and Gallegos C., *Fluid Phase Equilibria*, vol 237 (1-2) p 117-122, (2005).
- [6] Fuentes-Audén C., Martínez-Boza F. J., Navarro F. J., Partal P., Gallegos C., *Polymer Testing* 26 p 323–332, (2007).



5. Conclusiones

5 CONCLUSIONES

5.1 Sistema aceite-resina

Las mezclas binarias estudiadas muestran un comportamiento newtoniano, en el rango de temperaturas estudiado. Tanto una regla de mezclado de tipo potencial, como la ecuación WLF, pueden predecir las viscosidades de las mezclas aceite-resina partiendo de la viscosidad de los componentes puros, en función de la composición y de la temperatura, respectivamente. La regla de mezclado potencial necesita una relación adicional entre el exponente n con la temperatura, mientras que la ecuación WLF puede ser aplicada mediante la obtención de una única curva maestra de viscosidad, para los componentes puros y sus mezclas.

Respecto a los ensayos de calorimetría, puede concluirse que las mezclas entre el aceite y la resina conforman un sistema monofásico, debido a la existencia de una única temperatura de transición vítrea, en todas las mezclas binarias. Se ha encontrado una dependencia tipo Gordon-Taylor de la temperatura de transición vítrea con respecto a la fracción el volumen de la resina presente en la mezcla. No obstante, los valores termodinámicos de T_g empleados para obtener una curva maestra de viscosidad obedecen a una dependencia lineal respecto al contenido en resina.

5.2 Sistema aceite-polímero

Las mezclas aceite-polímero reciclado estudiadas en el presente capítulo son materiales termorreológicamente complejos. Estas mezclas muestran un comportamiento predominantemente tipo gel a temperaturas bajas e intermedias, con una región plateau bien desarrollada. Una transición desde un comportamiento viscoelástico a uno puramente viscoso se observa en la región de alta temperatura, que se ha relacionado con el proceso de fusión de las fases cristalinas del polímero reciclado.

Los valores de viscosidad compleja de estas mezclas son intermedios entre los del aceite y los del polímero, y pueden ser predichos a partir de las viscosidades dinámicas de los componentes puros, esto es, aceite y polímero reciclado, empleando la regla de mezclado de Lecyar. Las fuertes desviaciones positivas de la regla de mezclado lineal sugieren que el aceite actúa como lubricante entre las cadenas poliméricas, en lugar de como un disolvente.

El polímero reciclado y el aceite empleados en estas mezclas constituyen fases incompatibles desde el punto de vista termodinámico, ya que la temperatura de transición vítrea del aceite no depende del contenido de polímero. Sin embargo, el aceite interacciona con el polímero, bajando el punto de fusión del mismo y promoviendo la aparición de diferentes fases cristalinas, aunque el grado de cristalinidad no depende del contenido en aceite.

5.3 Sistema resina-polímero

Los sistemas binarios resina-polímero presentan un comportamiento reológico intermedio entre el de la resina y el del polímero reciclado. Las mezclas resina-polímero reciclado se comportan como materiales fundamentalmente viscosos o elásticos, dependiendo de la concentración de polímero reciclado.

Los ensayos reológicos revelan que el rango de temperatura estudiado modifica el comportamiento de las mezclas resina-polímero. Mientras que a bajas temperaturas predomina la influencia de la matriz resínica sobre las propiedades reológicas, a temperaturas más elevadas el polímero impone sus propiedades mecánicas.

Las mezclas binarias resina-polímero son sistemas bifásicos. La temperatura de fusión de la fase polimérica depende del contenido en resina, pero en menor grado que del contenido en aceite. Sin embargo, el grado de cristalinidad del polímero reciclado no está afectado por la presencia de resina en las mezclas, y sigue la misma evolución que en las mezclas aceite-polímero.

5.4 Ligantes sintéticos

Los ligantes sintéticos preparados son materiales termorreológicamente complejos, formados por una fase termorreológicamente simple de aceite-resina, y otra fase termorreológicamente compleja de aceite-polímero.

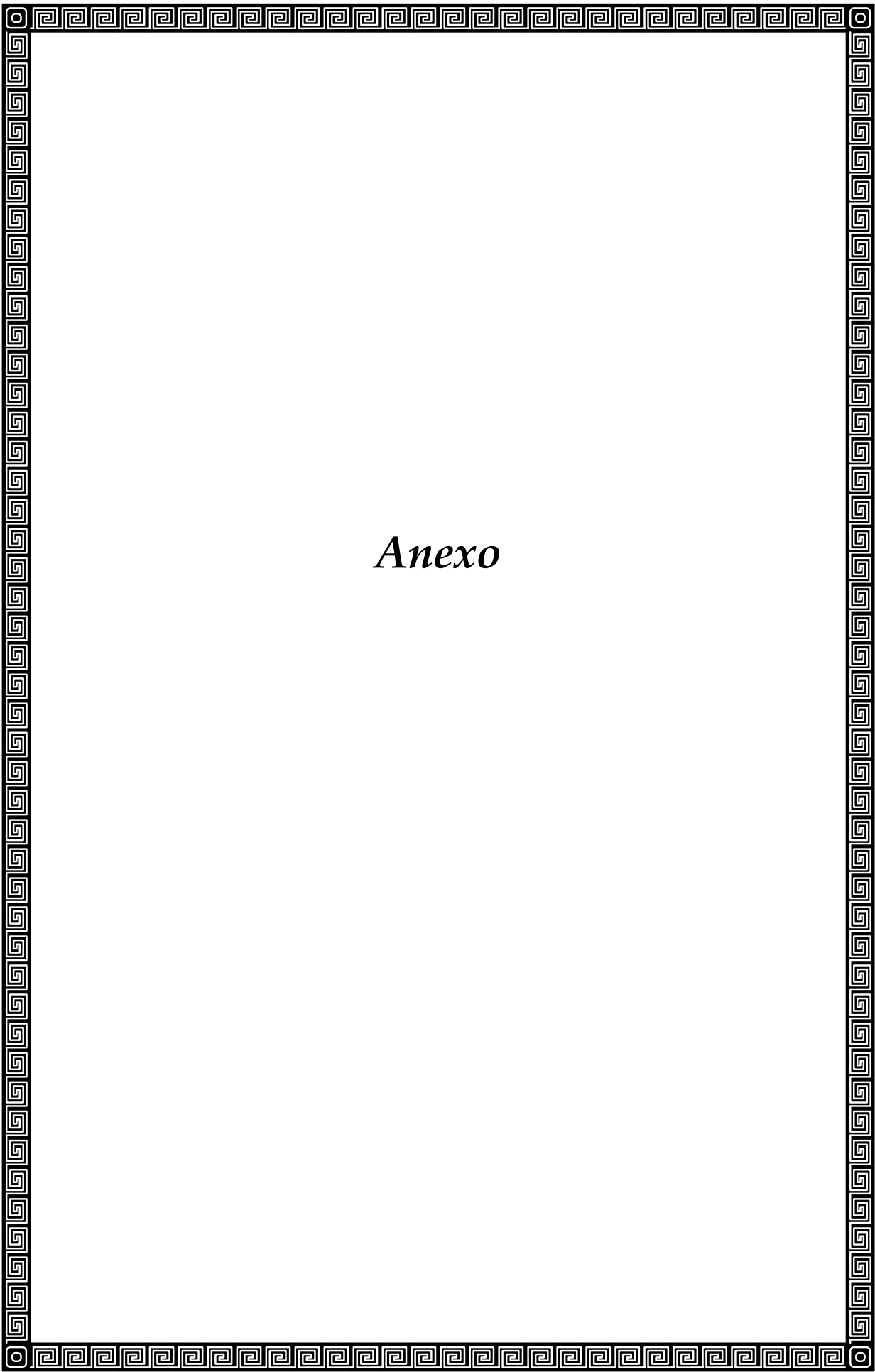
La fase aceite-resina, que posee características viscosas predominantes, determina el comportamiento mecánico del sistema en la región de baja temperatura, ampliándose la influencia de esta fase, hasta temperaturas más altas, al aumentar el contenido en resina.

La fase aceite-polímero, que posee un marcado carácter elástico, domina el comportamiento mecánico del sistema en la región de temperatura media y alta, dependiendo del valor de las funciones viscoelásticas lineales, y de la relación aceite-polímero del ligante.

El contenido en aceite del ligante determina su temperatura de transición vítrea, la cual corresponde a la temperatura de transición vítrea de la fase aceite-resina, sin que la presencia de polímero tenga una influencia significativa en el valor de ésta.

La temperatura de fusión del ligante disminuye al aumentar el contenido en aceite, siendo menor a medida que aumenta la relación aceite-polímero.

El grado de cristalinidad de la fase aceite-polímero no se modifica por la presencia de la fase aceite-resina y sigue la misma evolución que en los sistemas aceite-polímero y resina-polímero.



Anexo

Viscous flow properties and phase behaviour of oil–resin blends

Cristina Fuentes-Audén, Francisco Martínez-Boza^{*}, Francisco J. Navarro,
Pedro Partal, Crispulo Gallegos

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Huelva, Facultad de Ciencias Experimentales, Campus del Carmen, 21071 Huelva, Spain

Received 7 February 2005; received in revised form 29 July 2005; accepted 23 August 2005

Abstract

This work is part of a comprehensive study on the design of synthetic binders. The overall objective of the whole research was to study the influence that the nature of each binder constituent, its mechanical and thermodynamic properties, binder composition and processing conditions exert on the microstructure and the rheological properties of the final product. Particularly, this work presents and correlates thermodynamic and rheological results of binary oil–resin blends, with the aim of estimating its viscous behaviour, in the whole range of in-service and processing temperatures, by means of temperature-dependent models. The results obtained give some insight in the relationship between phase microstructure and mechanical properties of different binary oil–resin blends.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Synthetic binder; Resin mineral oil; Rheology; Viscosity; WLF equation

1. Introduction

Synthetic binders are relatively new materials, used as sealant in many industrial applications, such as paving, roofing, etc. [1–5]. In general, these binders are constituted by a low molecular weight oil, which acts as a dispersant for longer molecules; a resin, of intermediate molecular weight, that improves adhesion and consistency; and a polymer, responsible for material elasticity and resistance to loads and stresses.

Synthetic binders are basically multiphase systems, due to some degree of incompatibility among their components [6]. Frequently, oil–resin blends are monophasic systems, whereas oil–polymer and resin–polymer blends may not be totally compatible. Thus, the polymer (thermoplastic and/or elastomer) is usually dispersed in the oil–resin medium forming a multiphase system.

Thermodynamic and mechanical properties, such as the glass transition temperature (T_g), viscosity and viscoelasticity, are crucial for the design of synthetic mixtures with suitable performance. Thus, the comparison among the glass transition temperatures of the oil, resin and the oil–resin medium may

be a criterion to establish the degree of compatibility of the continuous phase constituents [7–9]. On the other hand, viscosity, and its evolution with time, temperature and composition, has a paramount role during processing and for the final applications of these materials.

The viscous flow properties of resin–oil blends depend on composition (weight or volume fraction) and temperature. Consequently, mixing rule models that represent the influence of composition on the viscosity of the blend, and models that describe the influence of temperature on viscosity (such as Arrhenius' or Williams–Landel–Ferry's equations), may be used to characterize heavy oil mixtures [10].

This work is part of a comprehensive study on the design of synthetic binders. The overall objective of the whole research was to study the influence that the nature of each binder constituent, its mechanical and thermodynamic properties, binder composition and processing conditions exert on the microstructure and the rheological properties of the final product. Particularly, this work presents and correlates thermodynamic and rheological results of binary oil–resin blends, with the aim of estimating its viscous behaviour in a temperature range comprised between low in-service and processing temperature.

The results obtained may give some insight in the relationship between phase microstructure and mechanical properties of different binary oil–resin blends, in order to have a bet-

^{*} Corresponding author. Tel.: +34 959019993; fax: +34 959019983.
E-mail address: martinez@uhu.es (F. Martínez-Boza).

ter understanding of the relationship among composition, microstructure and mechanical properties of synthetic binders.

2. Experimental

A naphthenic oil (SR-10) from crude distillation, provided by Verkol Lubricantes (Spain), and a colophony resin, supplied by Valcan, SA (Spain), were used to formulate binary oil–resin blends. Some physicochemical characteristics of these materials are shown in Tables 1 and 2.

Samples were prepared by blending both components in a low-shear four-blade impeller reactor, at a temperature of 120 °C, for 1.5 h. After processing, all the samples were immediately stored at –30 °C, in order to avoid any phase separation. The compositions of the samples studied are shown in Table 3.

Rheological tests were carried out in two controlled-stress rheometers, RS150 and Rheoscope (Haake, Germany), and a controlled-strain ARES rheometer (Rheometric Scientific,

USA), using cone and plate and parallel plate geometries (20, 35, 60 mm diameter, 1–2 mm gap), in a temperature range comprised between –10 and 150 °C.

Viscous flow measurements were performed with a Rheostress RS150 rheometer (Haake, Germany), using serrated plate-and-plate geometries (20 and 50 mm diameter; 1 and 2 mm gap).

Temperature sweep tests in steady shear, at a constant shear rate of 1 s^{–1}, and oscillatory shear, at a constant frequency of 1 rad/s, were conducted in both a Haake Rheostress RS-150 and an Ares (Rheometric Scientific, Germany), at a heating rate of 1 °C/min.

A good concordance between the experimental results obtained with the different rheometers used has been found.

Differential scanning calorimetry (DSC) were carried out with a DSC-Q100 calorimeter (TA Instruments, USA), using 10–20 mg samples sealed in hermetic aluminium pans. The sample was purged with dry nitrogen gas at a flow rate of 50 ml/min, to avoid any condensation of moisture. First, the pans were cooled at –80 °C, for 5 min, and then heated up to 120 °C, at a constant heating rate of 10 °C/min. The samples were kept at 120 °C, for 5 min, to reach the thermodynamic equilibrium. Subsequently, the samples were quenched-cooled to –80 °C, at 10 °C/min, kept for 5 min at this temperature to reach the equilibrium, and, finally, heated, at 10 °C/min, up to 120 °C. The glass transition temperature was determined, in the later heating cycle, from the inflection point of the step-like decrease in the heat flow.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the viscous flow curves, at 75 °C, of blends containing different resin/oil ratio, obtained in a controlled-stress rheometer. As can be observed, all the samples show a Newtonian behaviour in the whole range of shear rate studied.

At this temperature the resin shows the highest consistency, whereas the oil presents very low viscosity compared to the resin

Table 1
Physicochemical characteristics of the SR-10 oil used

Characteristic	Unit	ASTM method	Value
Aromatic content	wt.%	D2140	11
Hydrocarbon type analysis			
C _A	wt.%	IR	16
C _N	wt.%	IR	40
C _P	wt.%	IR	44
Polynuclear aromatics	wt.%	IP346	20
Sulfur	wt.%	D2622	0.06
Acidity index	mg KOH	D974	<0.01
Density (15 °C)	kg/dm ³	D4052	0.916

Table 2
Physicochemical characteristics of the colophony resin used

Characteristic	Unit	Value
Fraction		
Neutral	wt.%	10
Double-bonded acids (abietic type)	wt.%	53
Dihydro-acids (abietic and pimaric types)	wt.%	13
Tetrahydro-acids (containing pimaric type acids)	wt.%	16
Dehydroabietic acids	wt.%	2
Bicarbonate-soluble (oxidized acids)	wt.%	6
Softening point	°C	73
Colour (Warner)	–	8

Table 3
Compositions of the blends studied

Sample	Resin (wt.%)	Resin (vol.%)
Oil	0	0
OR20	20	17.46
OR40	40	35.87
OR60	60	55.96
OR80	80	77.46
Resin	100	100

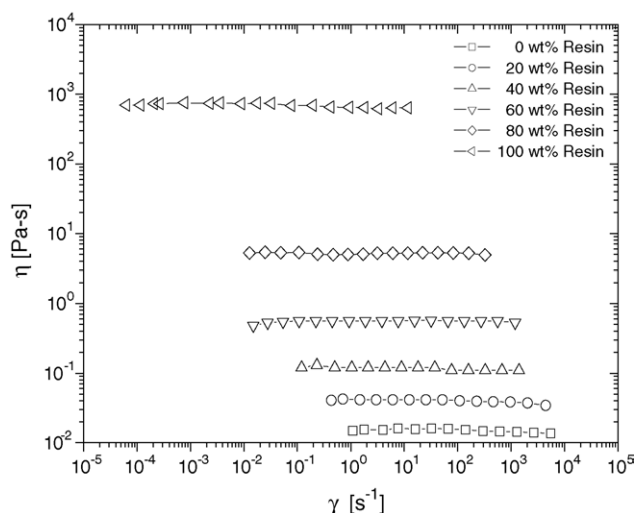


Fig. 1. Flow curves, at 75 °C, for different oil–resin blends.

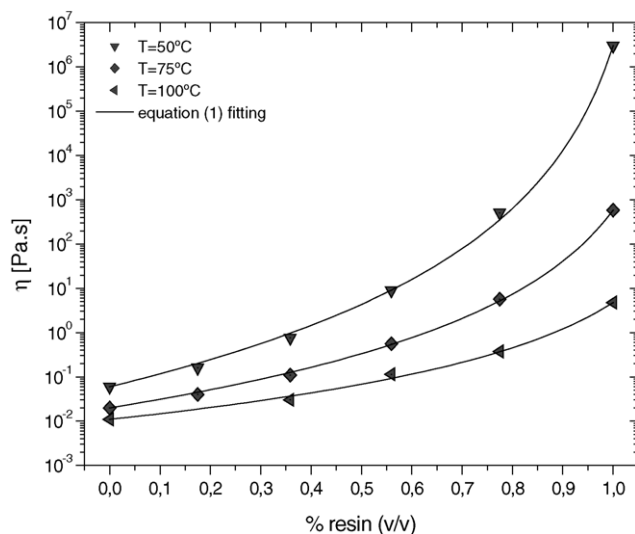


Fig. 2. Evolution of viscosity with resin concentration at selected temperatures (50–100 °C) and power-law mixing rule predictions.

(almost five orders of magnitude). The oil–resin blends show intermediate Newtonian viscosities, indicating the plasticizing effect that the oil exerts on the resin [11].

This fact suggests that the viscosity–composition relationship for these blends can be expressed by some well-known mixing rule equations, as a function of the viscosity of the pure components and the weight or volume fractions of both components in the blend.

The power-law mixing rule has been proved to be, among others, the most suitable one to predict the viscosity of oil–resin blends:

$$\eta = (v_o \eta_o^n + v_r \eta_r^n)^{1/n} \quad (1)$$

where n is the reciprocal of the power-law exponent; v represents the volume fraction and o and r denote oil and resin components, respectively [10].

In Fig. 2, the experimental viscosity values of the samples studied and their viscosities predicted by the power-law mixing rule, in a range of temperature comprised between 50 °C and 100 °C (where experimental values of oil and resin viscosities are available), are presented. As can be observed, the viscosities of the oil–resin blends are predicted by the power-law mixing rule equation, in this high temperature region, fairly well.

Table 4 shows the values of the reciprocal of the power-law exponent, n , calculated from Eq. (1), as well as the experimental viscosities of the pure oil and pure resin samples used in the above-mentioned equation. In addition to this, the values of the average deviation error are presented. These have been calcu-

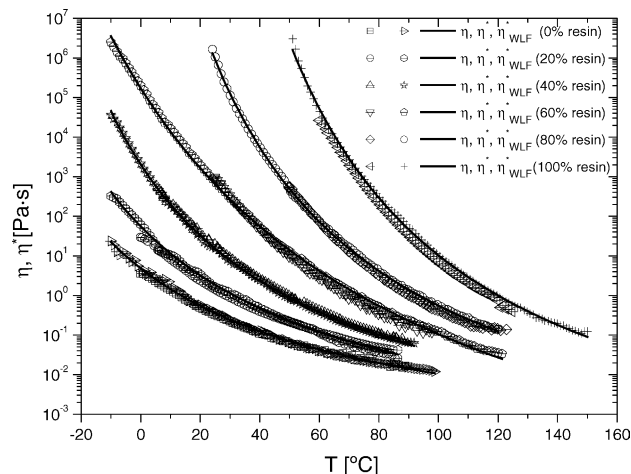


Fig. 3. Evolution of the steady and complex viscosity, at a shear rate of 1 s^{-1} and a frequency of 1 rad/s , respectively, of different oil–resin blends with temperature.

lated from:

$$\text{Average deviation (\%)} = \frac{1}{N_B} \frac{\sum (\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{cal}})}{\eta_{\text{exp}}} \times 100 \quad (2)$$

As can be observed, n is temperature-dependent, decreasing as temperature increases. Consequently, the modelling of the temperature dependence of these blends viscosity needs additional fitting of the parameter n , in order to obtain a model that may predict the viscosity evolution of the binary mixture with both temperature (between 50 and 100 °C) and composition.

Due to the fact that the viscous behaviour of the oil–resin blends studied is Newtonian, inside the shear rate range tested, temperature-sweep tests in steady shear, at a constant shear rate, where carried out on these samples, in order to study the temperature dependence of viscosity. Obviously, the Cox–Merz rule should be followed out. Consequently, the values of the complex and flow viscosity, for the same value of frequency and shear rate, respectively, and a given temperature, must coincide. Because steady-state viscous flow measurements do not allow to obtain viscous data in the low temperature range due to rheometer constraints, temperature-sweep tests in oscillatory shear were also carried out on the same samples to extend the experimental temperature window. Fig. 3 shows the evolution of the flow viscosity, measured at the shear rate of 1 s^{-1} , and the complex viscosity, measured at 1 rad/s , with temperature. As can be observed, the steady and dynamic data superpose fairly well, for all the blends studied, in the whole temperature range studied.

A common method to determine the miscibility of the blends is to measure the glass transition temperature of the systems by DSC techniques [12–15]. It is accepted that two T_g 's values indicate a two-phase system, and a single T_g is often taken as a evidence of a miscible blend [8]. The effect of resin concentration on the DSC thermal traces of the blends studied is shown in Fig. 4. As can be observed, the glass transition temperature shifts to lower temperatures as oil concentration increases, due to the plasticizing effect of this component. The presence of a unique thermal event, the glass transition temperature of the blend, comprised between the T_g 's values of the oil and the resin,

Table 4
Parameters of the power-law mixing rule equation for binary oil–resin samples

T (°C)	n	η_o (Pa s)	η_r (Pa s)	R	Average deviation (%)
50	−0.14	3.02×10^6	0.06	0.942	14.3
75	−0.21	586	0.02	0.987	6.7
100	−0.30	4.80	0.01	0.971	8.6

Table 5
Parameters of the WLF model for oil–resin blends, as a function of resin concentration

Volume fraction resin	WLF parameters				R	Average deviation (%)
	T_{Ref} (°C)	η_{Ref} (Pa s)	C_1	C_2 (°C)		
0.00	−58.8	3.98×10^{12}	16.79	24.04	0.983	7.3
0.18	−51.6	1.86×10^{12}	16.85	30.94	0.987	7.1
0.36	−38.3	1.42×10^{13}	17.89	31.35	0.994	5.1
0.56	−18.9	1.44×10^8	15.85	88.15	0.977	12.1
0.77	4.2	4.94×10^{11}	17.05	40.91	0.994	5.2
1.00	33.3	6.74×10^{10}	16.50	45.40	0.983	8.5

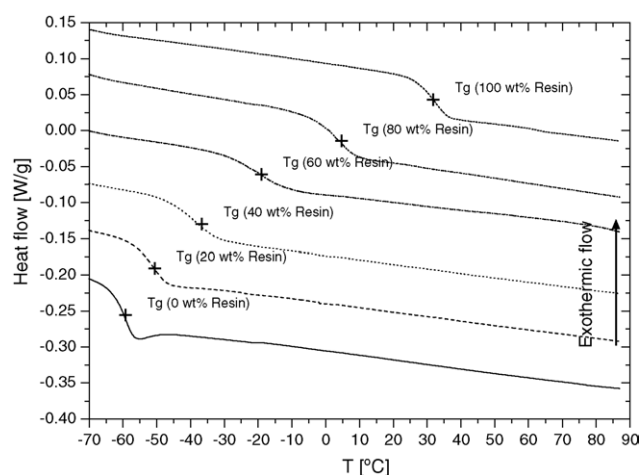


Fig. 4. DSC thermograms of different oil–resin blends as a function of resin concentration.

indicates that these mixtures behave as completely compatible systems.

As can be observed in Fig. 5, the experimental values of T_g can be satisfactorily fitted to a Gordon–Taylor equation [8,9,16]:

$$T_g = \frac{v_o T_{g_o} + k v_r T_{g_r}}{v_o + k v_r} \quad (3)$$

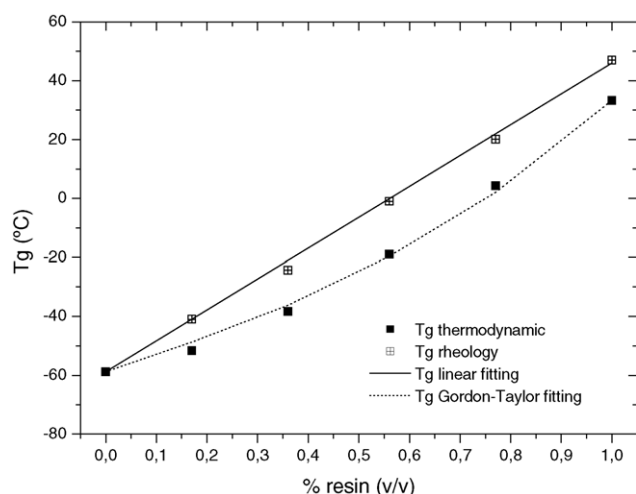


Fig. 5. Dependence of the glass transition temperature (thermodynamic and rheological) of oil–resin blends with resin concentration.

where T_{g_o} and T_{g_r} are the glass transition temperatures of the individual components, oil and resin, v_o and v_r are their respective volume fractions, and k is a non-dimensional semi-empirical parameter, with a value of 1.72 for the blends studied. This last parameter is the ratio between the differences in the thermal expansion coefficients of the rubbery and the glassy states for components 1 and 2. In fact, it is a fitting parameter, that can be taken as a semi-quantitative measurement of the interaction strength between the mixed components [17,18].

Arrhenius' and Williams–Landel–Ferry's models have been extensively used to predict the temperature-dependence of viscosity for many materials [19]. The Arrhenius model has been previously used to fit the viscosity–temperature relationship for aromatic process oil–resin blends and synthetic binders formulated with these components [3]. However, the Arrhenius model appears inadequate to explain the results obtained with the naphthenic oil and the colophony resin used in this study, and consequently, with their mixtures.

On the contrary, as can be seen in Fig. 3, the WLF model holds either for the pure components studied, or for their mixtures, fairly well. This model correlates the viscosity as a function of the temperature and two characteristic constants:

$$\log \left(\frac{\eta}{\eta_{\text{Ref}}} \right) = \frac{-C_1(T - T_{\text{Ref}})}{C_2 + (T - T_{\text{Ref}})} \quad (4)$$

where for this fitting, T_{Ref} is the thermodynamic glass transition temperature (obtained from DSC measurements); η , the viscosity at a temperature T ; η_{Ref} , the viscosity of the sample at T_{Ref} ; and C_1 and C_2 are the WLF constants.

The values of the fitting parameters of the WLF model (η_{Ref} , C_1 and C_2) to each of the viscosity curves of the pure components and blends (see Fig. 3), using the thermodynamic glass transition temperature as the reference temperature, are shown in Table 5. As can be observed, the average deviation errors are normally inferior to 10%. There is not a clear tendency of the above-mentioned parameters with increasing resin concentration.

In order to obtain a master curve, which would represent the viscosity–temperature behaviour of these blends in a larger temperature region, a different procedure has been followed out, previously described by other authors [19]. First, the experimental viscosity–temperature curve of the oil sample (see Fig. 3) has been shifted to $T - T_g$, being T_g the thermodynamic glass transition temperature of this sample. For the remaining samples, all of them containing different resin concentrations, the experimental viscosity–temperature curves have been superposed

Table 6
Parameters of the WLF model for the oil–resin blends master curve

	WLF parameters				<i>R</i>	Average deviation (%)
	<i>T</i> _{Ref} (°C)	<i>η</i> _{Ref} (Pa s)	<i>C</i> ₁	<i>C</i> ₂ (°C)		
Superposition	0	6.39×10^6	12.05	56.99	0.988	12.6

onto the previous one (oil sample) by shifting the experimental viscosity–temperature data to $T - T_{gRheo}$, where T_{gRheo} [20] has been obtained from non-linear fitting procedures for each sample. These so-called rheological glass transition temperatures, T_{gRheo} , obtained from the above-mentioned fitting procedure, are shown in Fig. 5.

Likewise, as can be observed in this Figure, the values of the glass transition temperature obtained from rheological data, T_{gRheo} , differ from those obtained by using differential scanning calorimetry, T_g . The composition-dependence of these T_{gRheo} values is also different. Thus, the thermodynamic T_g values follow a Gordon–Taylor equation, whereas the rheological glass transition temperatures, T_{gRheo} , are linearly dependent on the volume fractions of the components.

$$T_{gRheo} = T_{gRheo(o)}\nu_o + T_{gRheo(r)}\nu_r \quad (5)$$

The WLF model has also been used to describe the behaviour of the above-mentioned master curve (Fig. 6). The reference temperature has been set at $(T - T_g)_{oil}$, that is 0 °C. The fitting parameters values and the average deviation error for this master curve are shown in Table 6.

Finally, it is worth pointing out that, although the superposition of the single viscosity curves onto an unique master curve yields an average deviation error larger than those obtained from the fitting of the WLF model to each of the above-mentioned single curves, the fitting error calculated for the master curve (12%) is much more than acceptable, from an engineering point of view, to predict the viscosity–temperature relationship for any oil–resin blend.

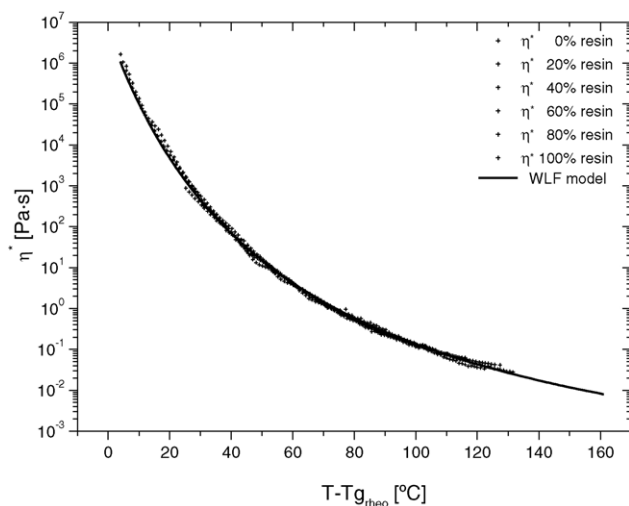


Fig. 6. Master curve of the complex viscosity versus temperature for the oil–resin blends studied.

4. Conclusions

The binary binders studied exhibit a Newtonian behaviour in the temperature range tested. Both a power-law mixing rule and the WLF equation can predict the viscosity of oil–resin mixtures, as a function of composition and temperature, respectively. The power-law mixing rule needs additional fitting of the exponent *n*, whereas the WLF can be applied by obtaining a unique viscosity master curve for the pure components and their blends.

From DSC tests, it can be concluded that the mixtures between the naphthenic oil and the colophony resin form a monophasic system due to the existence of a single glass transition temperature in all the binary mixtures. It was found a Gordon–Taylor dependence of T_g with resin content. On the contrary, the T_g values used to obtain a viscosity master curve follow a linear dependence of the resin content.

List of symbols

<i>C</i> ₁ and <i>C</i> ₂	WLF coefficient
<i>k</i>	Gordon–Taylor’s semi-empirical parameter
<i>n</i>	reciprocal of the power-law exponent
<i>N</i> _B	number of experimental data points
<i>R</i>	linear regression coefficient
<i>T</i>	temperature (°C)
<i>T</i> _g	glass transition temperature (°C)

Greek letters

<i>η</i>	sample viscosity (Pa s)
<i>ν</i>	volume fraction

Subscripts

cal	calculated value
exp	experimental value
o	oil
r	resin
Ref	reference
Rheo	rheological

Superscript

*	complex
---	---------

Acknowledgements

This work is part of a research project sponsored by a MEC-FEDER programme (MAT 2004-06299-002-02). The authors gratefully acknowledge its financial support.

References

- [1] R.H. Hughes, J.N. Redding, U.S. Patent (2002) US 6358621 B1.

- [2] P. Partal, F. Martínez-Boza, B. Conde, C. Gallegos, *Fuel* 78 (1999) 1–10.
- [3] F. Martínez-Boza, P. Partal, B. Conde, C. Gallegos, *Fuel* 80 (2001) 357–365.
- [4] A.G. Saunders, UK Patent (1924) GB 218750.
- [5] E.O. Andersen, International Bureau Patent (2003) WO 03/062315 A1.
- [6] F.J. Martínez-Boza, P. Partal, B. Conde, C. Gallegos, *Energy Fuel* 14 (2000) 131–137.
- [7] P.R. Couchman, *Macromolecules* 16 (1983) 1924–1925.
- [8] X. Lu, R.A. Weiss, *Macromolecules* 25 (1992) 3242–3246.
- [9] T.K. Kwei, E.M. Pearce, J.R. Pennacchia, *Macromolecules* 20 (1987) 1174–1176.
- [10] M.A. Barrufet, A. Setiadarma, *Fluid Phase Equilib.* 213 (2003) 65–79.
- [11] P.R. Cobbold, M.P.A. Jackson, *Tectonophysics* 210 (1992) 255–271.
- [12] J.R. Harrison, G. Wang, T.C. Hsu, Report SHRP- A/URF-92-612, Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, DC, 1992.
- [13] J.P. Planché, P. Claudy, J.M. Létoffé, D. Martin, *Thermochim. Acta* 324 (1998) 223–227.
- [14] B. Wunderlich, *Thermochim. Acta* 340 (1999) 37–52.
- [15] M. Gordon, T.S. Taylor, *J. Appl. Chem.* 2 (1952) 493–500.
- [16] G. Belorgey, M. Aubin, R.E. Prud'homme, *Polymer* 23 (1982) 1051–1056.
- [17] F.C. Chiu, K. Min, *Polym. Int.* 49 (2000) 223–234.
- [18] J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons Inc., NY, 1980.
- [19] A. Lazaridou, C.G. Biliaderis, N. Bacandritsos, A.G. Sabatini, *J. Food Eng.* 64 (2004) 9–21.
- [20] S. Kasapis, I.M. Al-Marhoobi, J. Mitchell, *Carbohydr. Res.* 338 (2003) 787–794.

Material Properties

Formulation of new synthetic binders: Thermo-mechanical properties of recycled polymer/oil blends

Cristina Fuentes-Audén, Francisco J. Martínez-Boza*, Francisco J. Navarro, Pedro Partal, Crispulo Gallegos

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, Campus del Carmen, 21071 Huelva, Spain

Received 27 September 2006; accepted 14 November 2006

Abstract

Synthetic binders are special paving materials manufactured by mixing polymers, resins and oils. These materials may have improved mechanical properties as compared to the traditional modified bitumen. This work is part of a comprehensive study on the design of synthetic binders with selected mechanical properties. In this sense, upgraded mechanical properties of the final synthetic binder can be attained by understanding and correlating the mechanical properties of its individual constituents (i.e. polymer) in the dispersing medium (i.e. oil) as a function of composition and temperature. With this aim, this work deals with the thermo-mechanical properties of recycled polymer/oil blends over a wide range of temperature and composition. Recycled polymer/oil blends are thermo-rheologically complex materials. They show a predominantly gel-like behaviour at low and intermediates temperatures, a range in which the oil seems to act as a lubricant between the polymeric chains. Blend complex viscosities can be predicted using Lecyar's mixing rule.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Synthetic binder; Recycled polymer; Mineral oil; Mechanical properties; Thermal behaviour

1. Introduction

Nowadays, the use of plastic covers for rows of crops in agriculture is a worldwide practice. The average lifetime of plastic films exposed to atmospheric conditions is about 2 years, with the film being discarded after use. As a consequence, agriculture plastic waste results in an environmental problem for countries where the covering of crops

is a common practice. Administration has lately envisaged recycling technologies and strategies for reusing the recycled material as an environment-friendly way of disposal.

Recovery and mechanical recycling operations of plastic waste involve several steps such as collection, washing, grinding and extrusion. These operations lead to a new recycled plastic with worse mechanical properties than the virgin plastic [1]. This is a consequence of both environmental and thermo-mechanical degradation of its components due to its primary use and the recycling process itself. Recycled plastics from greenhouses can be used as

*Corresponding author. Tel.: +34 959219993;
fax: +34 959219983.

E-mail address: martinez@uhu.es (F.J. Martínez-Boza).

raw materials by mixing with virgin polymers and subsequent co-extrusion to produce multilayer films [2], or blended with plasticizer agents for other applications [3]. On the other hand, recycled plastics with degraded properties can be eliminated by catalytic cracking [4], energy recovery [5–7], bitumen modification [8] or landfilling.

The recycled plastics from greenhouses produced in southern Spain are mainly composed of mixtures of low-density polyethylene and ethylene-vinyl acetate copolymer. Recycled LDPE/EVA mixtures can be reused as a bitumen modifier for improving binder mechanical properties [9,10]. Another interesting potential application of this recycled polymer is as a constituent of synthetic binders [11,12]. Synthetic binders are special paving materials manufactured by mixing polymers, resins and oils. These materials show improved mechanical properties compared to the modified bitumen ones. In addition, synthetic binders can be easily coloured, and consequently, this practice reduces the environmental impact of black bitumen.

This work is a part of a comprehensive study on the use of recycled mixtures of polymers, obtained from agricultural plastic waste, as constituents of synthetic binders. By studying the mechanical properties of neat components and binary mixes, and correlating them as a function of composition and temperature, the authors attempt to develop a procedure to design synthetic binders with selected mechanical properties. With this aim, this work deals with the thermo-mechanical properties of recycled polymer/oil blends over a wide range of temperature and composition.

2. Experimental

A naphthenic oil (SR-10) from crude distillation, provided by Verkol Lubricantes (Spain), and a recycled polymer from greenhouse films, supplied in pellets by Egmasa (Spain), were used as base constituents of the blends. Some physicochemical characteristics of those materials are presented in Tables 1 and 2.

Binary blends of recycled polymer and oil were prepared in an open batch reactor using an IKA RW-20 mixer (Germany) with a four-blade mixing head. Samples were processed for 6 h in the molten state at 130 °C and rotational speed of 450 rpm. Polymer contents in the blends were 5, 10, 20, 30 and 40 wt%.

Table 1
Physicochemical characteristics of the SR-10 oil used

Characteristic	Unity	ASTM method	Value
Aromatic content	wt%	D2140	11
Hydrocarbon type analysis			
C _A	wt%	IR	16
C _N	wt%	IR	40
C _P	wt%	IR	44
Polynuclear aromatics	wt%	IP346	20
Sulphur	wt%	D2622	0.06
Acidity index	mg KOH	D974	<0.01
Density (15 °C)	kg/dm ³	D4052	0.916

Table 2
Some physicochemical characteristics of the recycled polymer used

Characteristic	Unity	Value
Acetate content	wt%	5.4
Inorganic residue	wt%	<3
Carbon black	wt%	<1
M _w	gmol ⁻¹	123,143
M _n	gmol ⁻¹	11,684

Oscillatory shear frequency sweep tests, in the linear viscoelastic range, were carried out in a controlled-stress rheometer RS-150 (Haake, Germany), using parallel plate geometry (20 and 35 mm diameter, 1 and 2 mm gap) in a frequency window between 0.1 and 100 rad/s. Temperature ranged from 0 to 125 °C.

Dynamic temperature sweep tests were also performed in the same device at a heating rate of 1 °C/min and 1% strain. Temperature ranged from 0 to 130 °C.

DSC measurements were performed in a Q-100 TA instrument (USA) using 5–10 mg samples sealed in hermetic aluminium pans. Two heating cycles were performed at a heating rate of 10 °C/min from –80 to 200 °C. The sample was purged with nitrogen at a flow rate of 50 ml/min.

Optical images of samples were obtained by placing samples under a polarizing microscope (Olympus BX51, Japan) coupled with a LTS-350 Heating-Freezing Stage, manufactured by Linkam Scientific Instruments (UK). Samples were prepared by using standard microscope slides (76 × 26 mm), heating up to the molten state, and subsequent cooling down to room temperature.

3. Results and discussion

3.1. Linear viscoelasticity frequency sweep tests

Fig. 1 shows the frequency dependence of the storage and loss moduli for three selected recycled polymer/oil blends, containing 5, 20, and 40 wt% recycled polymer, respectively, over a temperature range between 0 and 125 °C.

As can be observed, recycled polymer/oil blends show a gel-like behaviour over a wide-temperature range, with the storage modulus (G') being higher than

the loss modulus (G''). Also, a well-developed plateau region was displayed at temperatures below 75 °C over the whole range of frequency studied. At higher temperatures, the storage modulus becomes strongly dependent on frequency. Thus, a crossover between two linear viscoelastic functions is seen, which indicates the transition from gel-like to fluid-like behaviour. This behaviour was previously reported in mixtures of thermoplastic polymer/recycled motor oils [13,14].

The above-mentioned transition occurs at higher temperature as polymer concentration in the blend increases. As in the case of block copolymers, the

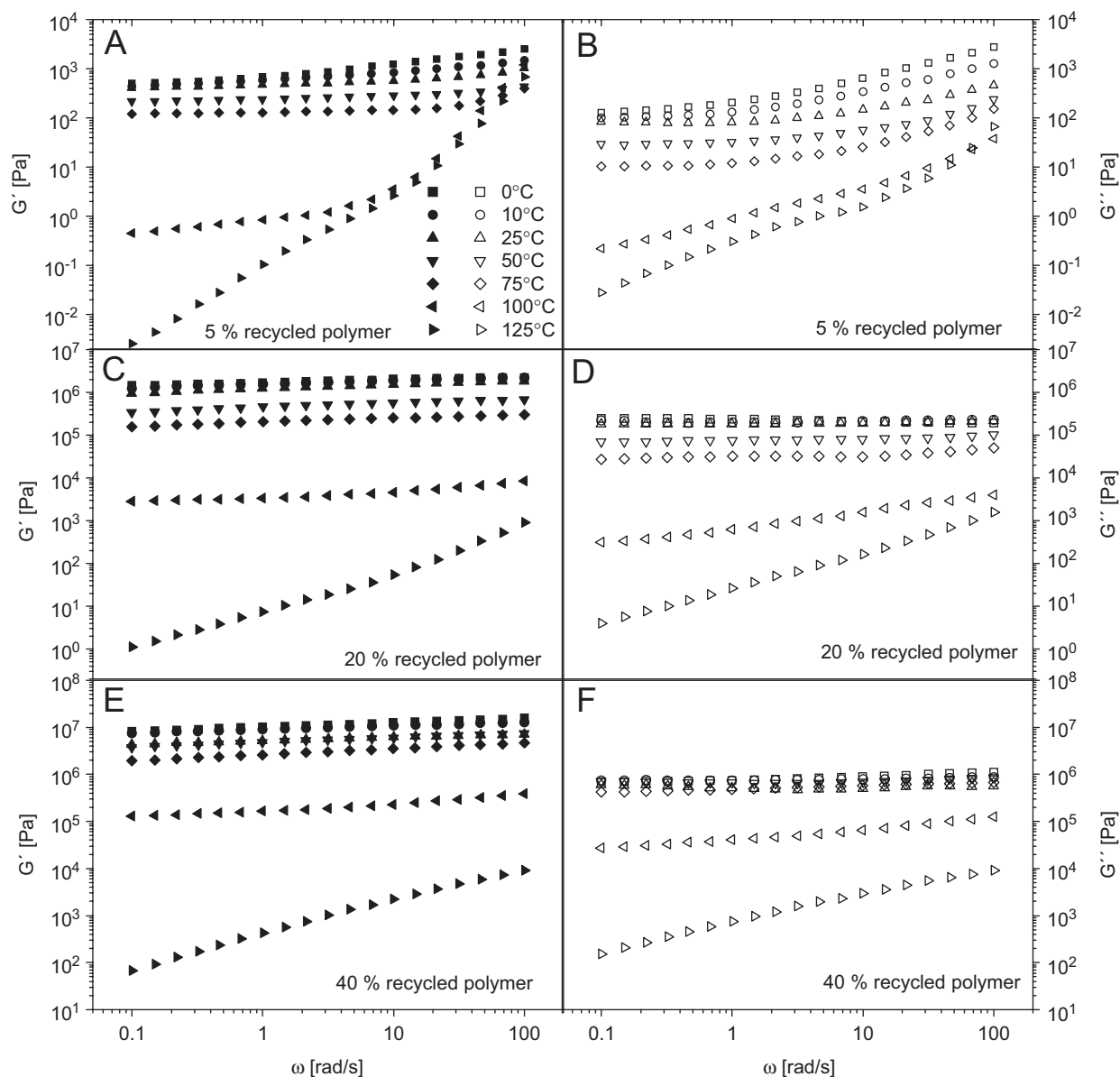


Fig. 1. Frequency dependence of the linear viscoelasticity functions for selected oil-recycled polymer blends, at different temperatures.

ability of the polyolefin to form physical networks can explain the gel-like mechanical behaviour shown by these materials over a wide range of temperature and frequencies [15].

This behaviour makes recycled polymer/oil blends particularly useful for the formulation of synthetic binders, since these materials show predominantly viscous behaviour in the high-temperature region where the processing operations take place. On the other hand, in the low-temperature region, where an adequate service performance is required, the strong gel-like behaviour and its low thermal susceptibility (see Fig. 1) make these materials sufficiently robust for a variety of commercial paving applications, over a wide range of in-service temperatures [16].

3.2. Linear viscoelasticity temperature sweep tests

The recycled polymer/oil blends studied are thermo-rheologically complex materials. Thermo-

rheological complexity means that the effects of time and temperature on the mechanical properties of the material are non-equivalent [17]. This fact may be due to the development of multiphase domains depending on the temperature and polymer concentration. Such domains interact leading to the different mechanical responses with time and temperature.

In order to get a deeper insight into the thermo-rheological complexity exhibited by these materials, temperature sweep oscillatory tests were performed aimed at measuring the evolution of the linear viscoelastic properties over a wide range of temperature at a fixed frequency. In this context, Fig. 2 displays the evolution of the storage and loss moduli with temperature for the different blends studied. As can be observed, the storage and loss moduli always decrease as temperature increases, although only a slight variation in the modulus values is evidenced up to 75 °C for binary blends containing at least 10% recycled polymer. Consequently, these

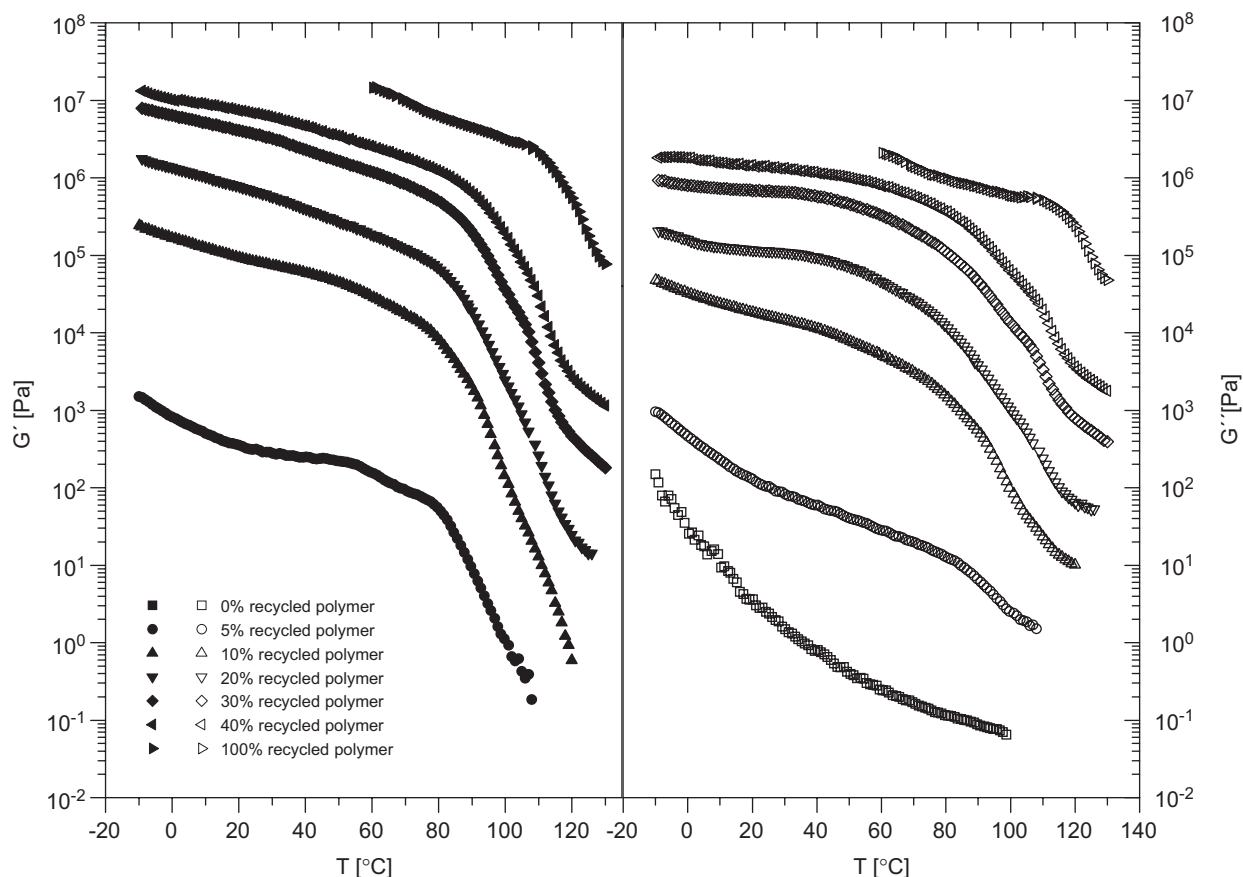


Fig. 2. Evolution of the storage and loss modulus with temperature for recycled polymer and recycled polymer/oil blends.

binary blends exhibit low thermal susceptibility in this temperature region. The highest values of the moduli correspond to the sample of neat recycled polymer, showing predominantly elastic behaviour ($G' > G''$) over the whole temperature window tested. As expected, recycled polymer/oil blends display mechanical behaviour similar to that of the polymer. Nevertheless, in a general manner, the values of the moduli decrease as oil concentration increases. In the high-temperature region ($T > 75^\circ\text{C}$), a sharp decrease in the values of the viscoelastic moduli can be observed, demonstrating the above-mentioned transition from gel-like to fluid-like behaviour.

This transition can also be observed in Fig. 3, where a sudden increase in the values of the loss tangent at temperatures above 75°C is seen. As expected, the transition temperature is shifted to lower values as oil concentration in the blend increases. In addition, all the samples studied show predominantly gel-like characteristics below the transition temperature.

Blends containing a low polymer concentration (i.e. 5% wt) display a shoulder in G' (see Fig. 3), which could be an indicative of complex interactions between microdomains below the transition temperature.

On the other hand, this microstructural transition separates two important temperature ranges as regards the applicability of the synthetic binder formulated with these blends. At temperatures below the transition (in-service region), the standard binder should have sufficient strength, at the highest temperatures, to withstand rutting or permanent

deformation, and to avoid thermal cracking at low pavement temperatures. At temperatures above the transition (processing region), low enough viscosity is required for binder pumping and appropriate coating of all the mineral aggregates in the asphalt.

3.3. Influence of polymer concentration on blend rheology

As was outlined before, from a practical point of view, study of the influence of the polymer concentration on the linear viscoelasticity functions of the blends is interesting in order to design synthetic binders with suitable selected properties.

All the recycled polymer/oil blends studied show complex viscosity values in between those found for neat recycled polymer and oil. This can be observed in Fig. 4A, where the temperature dependence of the complex viscosity, at the frequency of 1 Hz, is presented. In addition, all the recycled polymer/oil blends show a strong positive deviation from the linear mixing rule. The complex viscosities of these blends, at a given temperature can be predicted from the complex viscosity values of the neat components, recycled polymer and oil, using the Lecyax mixing rule [18,19]:

$$\text{Log}(\eta^*) = x_1^3 \log(\eta_1^*) + x_2^3 \log(\eta_2^*) + C x_1^2 x_2 + D x_1 x_2^2, \quad (1)$$

where η^* is the complex viscosity at a given temperature, x the weight fraction, and C and D fitting parameters; subscript “1” refers to oil whilst subscript “2” refers recycled polymer.

Parameters C and D usually depend on temperature. In this study, and after different fittings, parameter D was set to zero. Parameter C has been correlated with temperature in the range of 60 (minimum temperature at which neat recycled polymer complex viscosity values are available) to 115°C as follows:

$$C = (a - bT) \frac{T}{2}, \quad (2)$$

where T is the temperature ($^\circ\text{C}$), and a ($^\circ\text{C}^{-1}$) and b ($^\circ\text{C}^{-2}$) are temperature-independent constants, whose values are shown in Table 3. The evolution of parameter C with temperature is portrayed in Fig. 4B. As can be seen, the values of C always decrease as the temperature increases. In addition, the slope of C vs. temperature is higher for samples with low polymer concentration (< 10 wt%). This fact indicates lower temperature susceptibility for

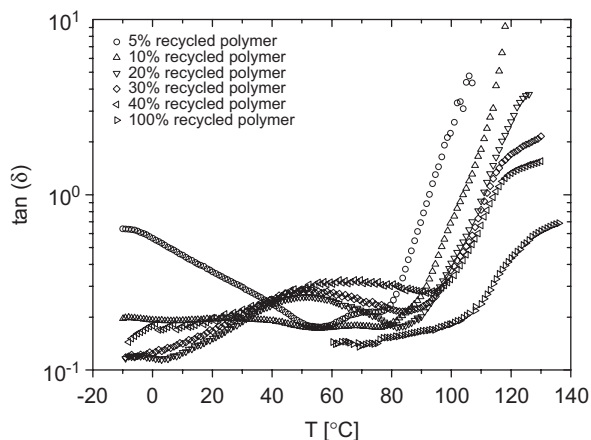


Fig. 3. Evolution of the loss tangent with temperature for recycled polymer and recycled polymer/oil blends.

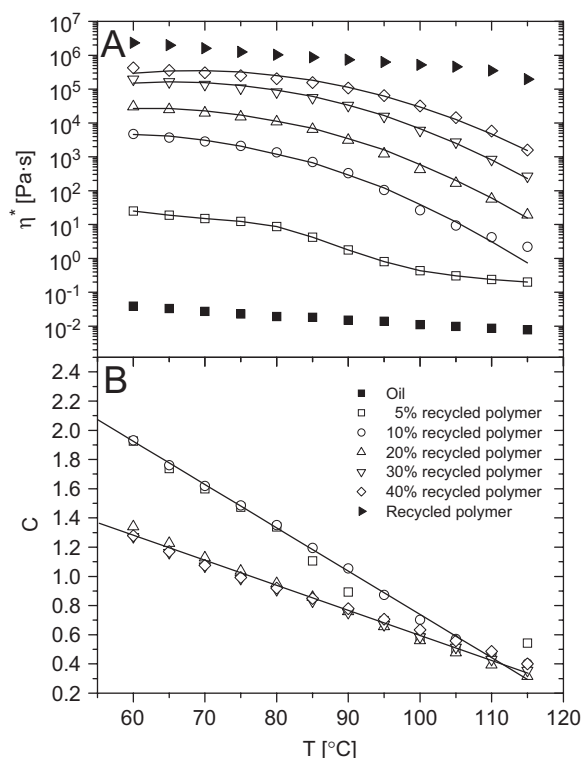


Fig. 4. Evolution of (A) complex viscosity with temperature, and (B) temperature dependence of parameter C (Lecyar's mixing rule) for the different binary blends studied.

Table 3
Parameters of the Lecyar model

Polymer content wt%	a (°C ⁻¹)	$b \times 10^2$ (°C ⁻²)
5	3.70	2.3
10	3.70	2.3
20	2.44	1.8
30	2.22	1.6
50	2.16	1.5

blends containing a higher polymer concentration. This result suggests that two different microstructures must develop in the blend as a function of polymer concentration, as will be discussed later.

3.4. Differential scanning calorimetry tests

The recycled-polymer studied consists mainly of polyethylene and a small amount of vinyl acetate groups (see Table 2). The vinyl-acetate content is around 5% wt., as previously reported elsewhere [4,10]. The recycled polymer also contains small

amounts of inorganic fillers from previous usage, or added during the recycling process (i.e. carbon black).

The DSC thermograms of oil, recycled polymer and binary blends are shown in Fig. 5. The heat flow curve of the recycled polymer shows a broad main endothermic peak, centred at 109 °C, attributed to the melting of the low density polyethylene crystalline phase, the major component of this material [20]. The shoulder observed at 121 °C must be due to the presence of a small quantity of LLDPE, added to improve its mechanical properties. The appearance of a major peak and a shoulder in recycled polymer DSC thermograms was reported elsewhere [21,22], and could indicate the presence of separate crystalline phases in the LDPE/LLDPE blend. The broadening of the peak is probably due to the melting of different fractions of polymeric chains, taking into account the high polydispersity of the polymer (see Table 2).

The recycled polymer/oil blends show two main thermal events. The first one occurs in the low-temperature region, at around -60 °C, and corresponds to the glass transition of the naphthenic oil. The second one takes place in the high-temperature region and is a double endothermic melting peak that becomes more apparent as polymer concentration increases. It was attributed to the crystalline phase melting with crystals of different sizes [23], as can be observed in Fig. 8.

It is well known that polymer melting point depression and broadening of the melting range occur when a low molecular weight material mixes uniformly with a crystalline polymer [23]. In this study, recycled polymer/oil blends present a noticeable melting point depression. However, no significant shifting in oil T_g is observed, which indicates that the amorphous part of the recycled polymer and the oil show a large degree of incompatibility, from a thermodynamic point of view, in this range of concentration [24,25].

The approximate crystalline fraction (%) was determined by dividing the area of the melting peak (see Fig. 5) by the fusion enthalpy of a perfect crystal of polyethylene (293 J/g) [26]. Fig. 6 shows the approximate percentage crystallinity of the neat recycled polymer and its blends as a function of polymer concentration. As can be observed, the degree of crystallinity of the recycled polymer/oil blends studied is proportional to polymer concentration. Consequently, it can be deduced that the presence of oil does not significantly modify the

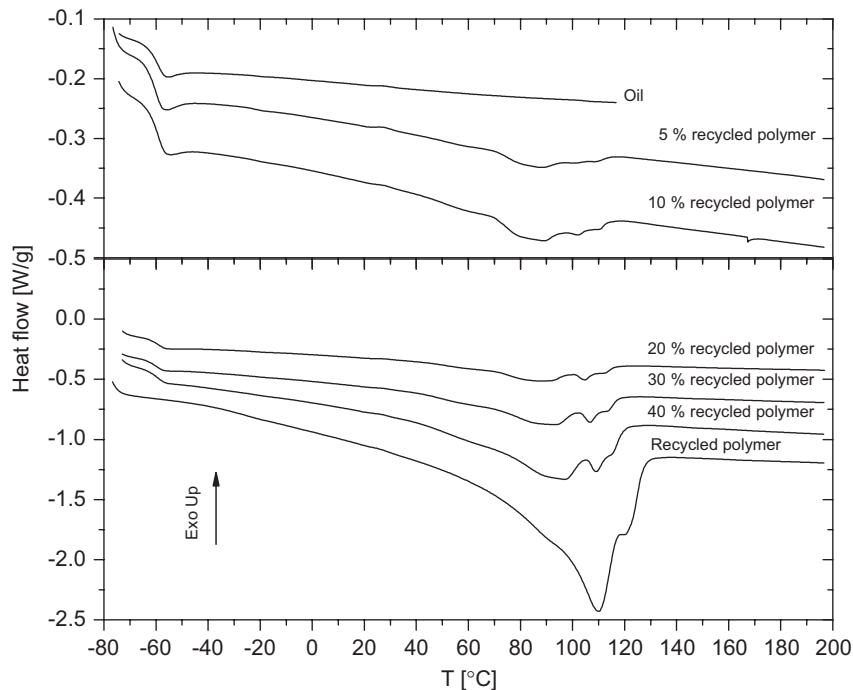


Fig. 5. DSC thermograms for the different systems studied (for the sake of clarity, the heat flow curves of oil, 5%, 10%, 20%, 30%, 40% recycled polymer binary blends, and 100 wt% recycled polymer samples, have been multiplied by the factors: 1, 1.2, 1.4, 1.9, 2.2, 3.5, and 2.9, respectively).

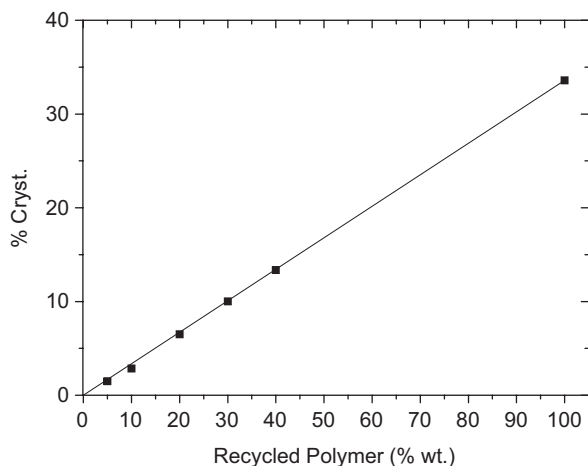


Fig. 6. Crystalline degree percentage of the systems studied as a function of polymer concentration in the blend.

degree of crystallinity of the recycled polymer. In addition to this, as the value of the glass transition temperature is not significantly affected by polymer concentration, the oil probably acts as a lubricant between the polymeric chains instead of playing the role of a thermodynamic solvent [25].

3.5. Rheology–microstructure relationship

Fig. 7 shows the evolution of the different characteristic temperatures of the blends, obtained from DSC (see Fig. 5) and linear viscoelasticity oscillatory tests (see Figs. 2 and 3), as a function of recycled polymer concentration. T_{DSC1} corresponds to the lowest melting peak of the heat flow curve, T_{DSC2} to the highest melting peak, and T_{DSC3} to the shoulder. On the other hand, T_{RHEO1} corresponds to the sharp increase in $\tan \delta$ after the minimum (see Fig. 3), T_{RHEO2} represents a mean transition temperature from gel-like to fluid-like behaviour, and $T_{Crossover}$ is the temperature at which $\tan \delta = 1$ or $G' = G''$. Fig. 7 demonstrates that the above-mentioned melting temperatures linearly increase with recycled polymer concentration. This increase is more important for the melting temperature characterized by T_{DSC1} .

If characteristic temperatures obtained from DSC and dynamic rheological tests are compared, it can be noticed that the pairs of values of the following thermodynamic and rheological temperatures T_{DSC1}/T_{RHEO1} ; T_{DSC2}/T_{RHEO2} ; $T_{DSC3}/T_{Crossover}$ are very similar for blends containing high polymer

concentrations. On the contrary, for blends containing lower recycled polymer concentrations, the transition temperature from gel-like to fluid-like behaviour, T_{RHEO2} , and the crossover temperature, $T_{\text{Crossover}}$, are lower than T_{DSC2} and T_{DSC3} , respectively. This fact can be explained taking into account the different microstructures developed in the blends as a function of polymer concentration [25].

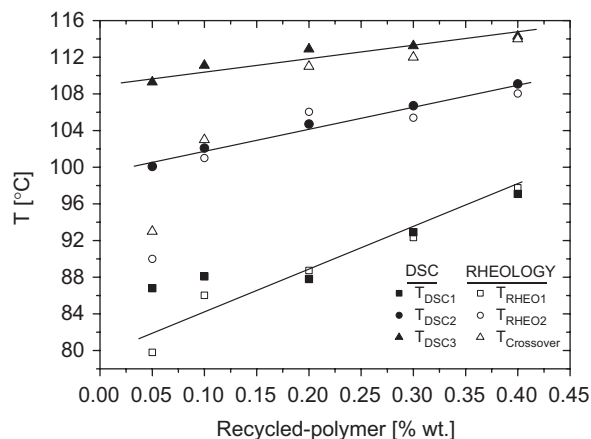


Fig. 7. Evolution of different characteristic temperatures, obtained from rheological (T_{RHEO}) and thermal (T_{DSC}) tests, with recycled polymer concentration.

Thus, samples containing up to 10% wt recycled polymer consist of a polymer-rich phase dispersed in a continuous oil phase. This polymer-rich phase includes crystalline and amorphous fractions of recycled polymer plasticized by the oil at temperatures below the first melting endotherm. The lubricating effect of the oil would be responsible for the lower dynamic viscosities of these blends. The crystalline fraction was observed by using optical microscopy with polarized light. These crystalline domains can be observed as lighted regions in Figs. 8A and B for samples containing 5% and 10 wt% recycled polymer, respectively.

At a temperature above the first melting point, the above-mentioned microstructure vanishes, leading to a decrease in the values of the linear viscoelasticity functions (see Fig. 2), due to the transition from gel-like to fluid-like behaviour. A stronger microstructure is developed (see Figs. 8A and B) as polymer concentration increases from 5 to 10 wt%, enlarging the temperature range where the gel-like behaviour is apparent. On the other hand, polymer concentrations above 20 wt% yield the formation of a continuous polymer network (see Figs. 8C and D), in which the oil phase is entrapped. These blends show higher values of the linear viscoelasticity functions, and consequently, the lubricating effect is less noticeable,

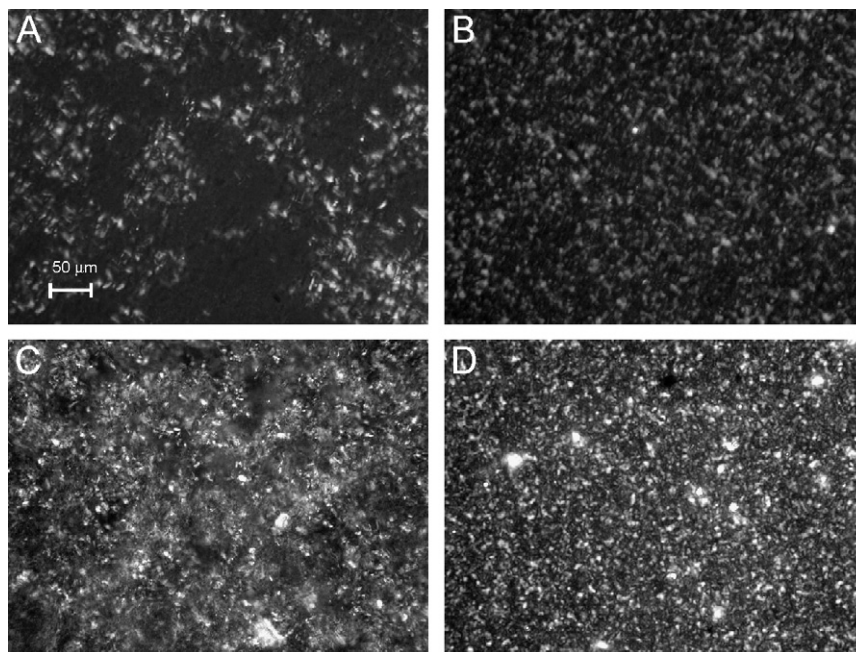


Fig. 8. Polarized-light optical microscopy images for selected binary blends: (A) 5wt%, (B) 10wt%, (C) 20wt%, and (D) 30wt% recycled polymer.

presenting good correspondence between the melting process and the gel-like/fluid-like rheological transition.

4. Conclusions

The recycled polymer/oil blends studied are thermo-rheologically complex materials, due to the complex structure developed as a function of polymer concentration. These blends show a predominantly gel-like behaviour at low and intermediate temperatures with a well-developed plateau region. A transition from gel-like to fluid-like behaviour is observed in the high-temperature region, which was related to the melting process of the crystalline fraction of the recycled polymer.

Complex viscosity values of these blends are in between those found for neat recycled polymer and oil, and can be predicted from the complex viscosities of the neat components, recycled polymer and oil, using the Lecyar mixing rule. The strong deviation from the linear mixing rule suggests that the oil acts as a lubricant between the polymeric chains instead of as a solvent.

The recycled polymer and oil used in these blends are largely incompatible from a thermodynamic point of view. However, the oil influences recycled polymer thermal behaviour, lowering its melting point and promoting different crystallite sizes, which may be responsible for the different gel-like/fluid-like transition temperatures of these blends.

Acknowledgements

This work is part of a research project sponsored by a MEC-FEDER programme (MAT 2004-06299-002-02) and a MMA programme (Research Project 5,1-212/2005/3B, Ministerio de Medio Ambiente, Spain). The authors gratefully acknowledge its financial support.

References

- [1] N.T. Dintcheva, N. Jilov, F.P. La Mantia, Recycling of plastics from packaging, *Polym. Degrad. Stabil.* 57 (1997) 191.
- [2] E.M. Abdel-Bary, M.N. Ismail, A.A. Yehia, A.A. Abdel-Hakim, Recycling of polyethylene films used in greenhouses-development of multilayer plastic films, *Polym. Degrad. Stabil.* 62 (1998) 111.
- [3] R. Vasconcelos Barbosa, R. Baumhardt-Neto, R. Santos Mauler, C.J. Perez Gorga, A. Tedesco, Use of pyrolyzed oil shale as a filler in poly(ethylene-co-vinyl acetate) with different vinyl acetate contents, *J. Appl. Polym. Sci.* 84 (2002) 1544.
- [4] D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, E. Garagorri, J.M. Rodríguez, L. Morselli, G. Palazzi, R. Orsi, Feedstock recycling of agriculture plastic films wastes by catalytic cracking, *App. Catal. B Environ.* 49 (2004) 257.
- [5] A. Geri, N. Verdone, A. Salvini, Prospects for energy recovery from plastic waste gasificators by means of MHD topping cycle, *IEEE. Trans. Energy Conversion* 14 (4) (1999) 1230.
- [6] J.T. McMullan, I. Romey, Energy recovery from plastics waste, *J. Inst. Energy* 73 (494) (2000) 56.
- [7] W. Reid Lea, Plastic incineration versus recycling: a comparison of energy and landfill cost savings, *J. Hazard. Mater.* 47 (1–3) (1996) 295.
- [8] G.D. Airey, Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens, *Constr. Build. Mater.* 16 (2002) 473.
- [9] M. García-Morales, P. Partal, F.J. Navarro, F. Martínez-Boza, C. Gallegos, N. González, O. González, M.E. Muñoz, Viscous properties and microstructure of recycled EVA modified bitumen, *Fuel* 83 (2004) 31.
- [10] O. González, M.E. Muñoz, A. Santamaría, M. García-Morales, F.J. Navarro, P. Partal, Rheology and stability of bitumen/EVA blends, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 2365.
- [11] F. Martínez-Boza, P. Partal, F.J. Navarro, C. Gallegos, Rheology and microstructure of asphalt binders, *Rheol. Acta* 40 (2001) 153.
- [12] P. Partal, F. Martínez-Boza, B. Conde, C. Gallegos, Rheological characterisation of synthetic binders and unmodified bitumens, *Fuel* 78 (1999) 1.
- [13] M.S. Barral, I. Lizaso, M.E. Muñoz, A. Santamaría, Thermoreversible gels in oil/EVA systems, *Rheol. Acta* 40 (2001) 193.
- [14] M. Barral, A. Santamaría, J.J. Peña, M.E. Muñoz, Ternary gels of a polymer blend and a recycled oil: their use as bitumen modifiers, *Macromol. Mater. Eng.* 288 (2003) 951.
- [15] J.H. Laurer, J.F. Mulling, S.A. Khan, R.J. Spontak, J.S. Lin, R. Bukovnik, Thermoplastic elastomer gels. II Effects of composition and temperature on morphology and gel rheology, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 36 (1998) 2513.
- [16] F.J. Navarro, F.J. Martínez-Boza, P. Partal, C. Gallegos, M.E. Munoz, J. Areizaga, A. Santamaria, Effect of processing variables on the linear viscoelastic properties of SBS-oil blends, *Polym. Eng. Sci.* 41 (12) (2001) 2216.
- [17] J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York, 1980.
- [18] J.F. Carley, A simple, accurate model for viscosity of polymer blends, *Polym. Eng. Sci.* 25 (1985) 1017.
- [19] W. Soontaranun, J.S. Higgins, T.D. Papathanasiou, Shear flow and the phase behaviour of polymer blends, *Fluid Phase Equilib.* 121 (1996) 273.
- [20] F. Cser, F. Rasoul, E. Kosior, Reversible melting of semi-crystalline polymers. Frequency dependence of the reversible melting enthalpy, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2 (1998) 293.
- [21] M. Run, J. Gao, Z. Li, Nonisothermal crystallization and melting behavior of mPE/LLDPE/LDPE ternary blends, *Thermochim. Acta* 429 (2) (2005) 171.
- [22] C. Liu, J. Wang, J. He, Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE, *Polymer* 43 (13) (2002) 3811.

- [23] V. A. Bershtein, V.M. Egorov, *Differential Scanning Calorimetry of Polymers*, Pearson Education, 2002.
- [24] S.B. Yamaki, E.A. Prado, T.D.Z. Atvars, Phase transitions and relaxation processes in ethylene-vinyl acetate copolymers probed by fluorescence spectroscopy, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 1811.
- [25] K. Naito, N. Wada, S. Inoue, T. Nishi, Studies on oil distribution in polymer blends, *J. App. Polym. Sci.* 61 (1996) 755.
- [26] V.B.F. Mathot, Temperature dependence of some thermodynamic functions for amorphous and semi-crystalline polymers, *Polymer* 25 (1984) 579.

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
18 de Mayo de 2007 (18.05.2007)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2007/054596 A2

(51) Clasificación Internacional de Patentes: Sin clasificar

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2006/000621

(22) Fecha de presentación internacional:
13 de Noviembre de 2006 (13.11.2006)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200502779
14 de Noviembre de 2005 (14.11.2005) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
UNIVERSIDAD DE HUELVA [ES/ES]; C/ Dr. Cantero
Cuadrado 6, E-21071 Huelva (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **GALLE-
GOS MONTES, Crispulo** [ES/ES]; Dpto. Ing. Química,

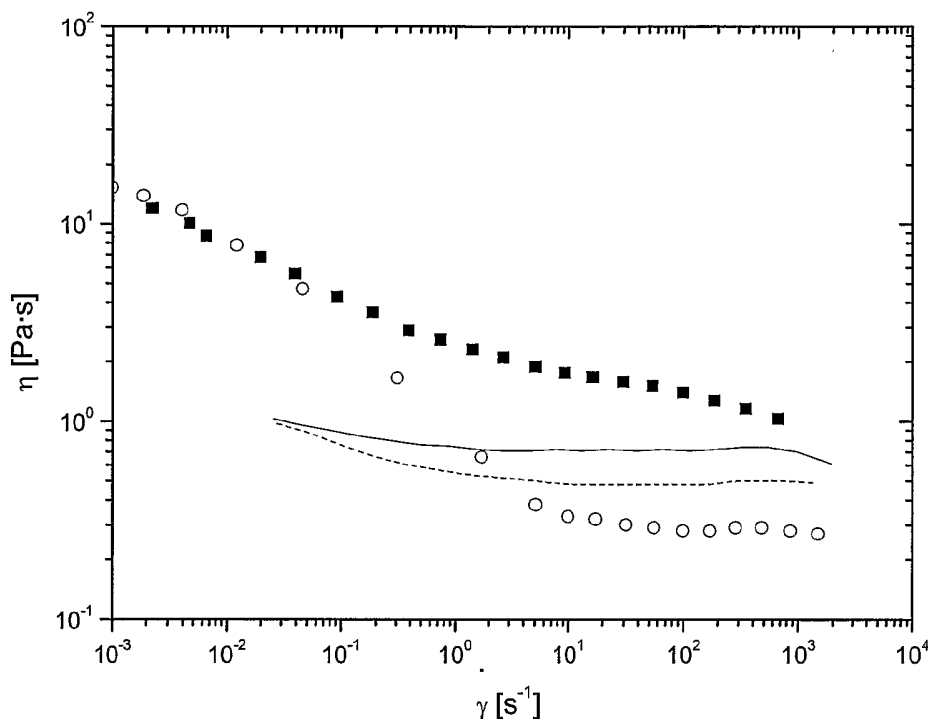
Química Física y Química Orgánica, Facultad De Ciencias
Experimentales. Universidad de Huelva, E-21071 Huelva
(ES). **PARTAL LOPEZ, Pedro** [ES/ES]; Dpto. Ingeniería
Química, Química Física y Química Orgánica, Facultad
De Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva,
E-21071 Huelva (ES). **FUENTES AUDEN, Cristina**
[ES/ES]; Dpto. Ingeniería Química, Química Física y
Química Orgánica, Facultad De Ciencias Experimentales.
Universidad de Huelva, E-21071 Huelva (ES). **NAVARRO
DOMINGUEZ, Francisco Javier** [ES/ES]; Dpto. In-
geniería Química, Química Física y Química Orgánica,
Facultad De Ciencias Experimentales. Universidad de
Huelva, E-21071 Huelva (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección nacional admisible): AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: SYNTHETIC BINDER FOR USE IN PAVING AND DAMP-PROOFING

(54) Título: LIGANTE SINTETICO PARA SU APLICACION EN PAVIMENTACION E IMPERMEABILIZACION



[Continúa en la página siguiente]

WO 2007/054596 A2



PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

Publicada:

— *sin informe de búsqueda internacional, será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe*

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(57) Abstract: The invention relates to a high-performance synthetic binder which is intended for use in the paving of public ways and damp-proofing and which is prepared from a mixture containing resins, a dispersing substance and a thermoplastic polymer.

(57) Resumen: Ligante sintético de altas prestaciones, para su aplicación en pavimentación de vías públicas e impermeabilización, el cual es preparado a partir de una mezcla de resinas, una sustancia dispersante y un polímero termoplástico

LIGANTE SINTÉTICO PARA SU APLICACIÓN EN PAVIMENTACIÓN E IMPERMEABILIZACIÓN

5 CAMPO DE LA TÉCNICA

La presente invención se refiere a un ligante sintético de altas prestaciones, para su aplicación en pavimentación de vías públicas e impermeabilización, el cual es preparado a partir de una mezcla de resinas, una sustancia
10 dispersante y un polímero termoplástico.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

En la actualidad la gran mayoría de los pavimentos de carretera se
15 construyen usando una mezcla de agregados minerales, llamados comúnmente áridos, y un betún asfáltico que actúa como ligante. A pesar de que el betún es el elemento minoritario del pavimento, las prestaciones de uso de este dependen en gran medida de aquél, dado que es el único componente deformable. El betún, procede normalmente de la destilación a
20 vacío del crudo de petróleo.

Existe una creciente necesidad de pavimentos con mejores propiedades mecánicas, que eviten procesos de envejecimiento a altas temperaturas, tales como deformaciones permanentes en forma de rodadura, y fracturas a
25 bajas temperaturas. Las necesidades actuales en cuanto a pavimentación exigen, cada vez más, ligantes con mayor resistencia mecánica que los betunes convencionales.

Se han producido, hasta la fecha, notables avances en el desarrollo de
30 ligantes sintéticos con propiedades equiparables a las de betunes procedentes de la destilación a vacío del crudo.

Características de tipo físico y elastomérico, y que definen la aplicación específica del producto obtenido son principalmente la penetración, la viscosidad, fragilidad, ductilidad a baja temperatura, recuperación elástica y esfuerzo de tracción, entre otras. En general, se sabe que los betunes convencionales, obtenidos a partir de fracciones pesadas de la destilación del petróleo no presentan simultáneamente todo el conjunto de cualidades actualmente requeridas para su uso como ligantes en mezclas con áridos; también se sabe que la adición a éstos de ciertos tipos de polímeros mejoran sus propiedades mecánicas, de vital importancia cuando su uso es para carreteras. Los polímeros susceptibles de ser añadidos son en su gran mayoría elastómeros, del tipo por ejemplo: caucho-butilo, polibuteno, copolímeros EVA, terpolímeros etileno/propileno/dieno conjugado (EPDM), además de los conocidos copolímeros estadísticos o secuenciados de estireno y de un dieno conjugado (elastómeros termoplásticos).

Es conocido el uso de aditivos modificadores del betún, entre los que destaca el uso de polímeros, que en general hacen mejorar las propiedades mecánicas del ligante, produciendo una reducción del efecto de la temperatura y un aumento de la resistencia a la deformación permanente y a la fractura. Polímeros termoplásticos tales como polietilenos de alta y baja densidad y polipropilenos, copolímeros de etileno-vinil acetato, etileno-propileno y estireno-butadienoestireno, han sido mezclados con betunes con objeto de mejorar las condiciones de los pavimentos de carreteras.

25

En la patente británica GB 181,092, se describe un material basado en caucho, resina, nafta, benceno, aceite u otro medio dispersante, y la adición de un colorante, para la obtención de un ligante sintético coloreado.

En la patente británica GB 218,750, se describe la composición y fabricación de un asfalto mineral sintético que contiene caliza, resina, un aceite mineral ligero, alquitrán Estocolmo, betún, aceite de crudo, agua y keroseno.

- 5 En la patente estadounidense US 2,195,536, se describe un asfalto claro extraído de la destilación del crudo, susceptible de ser coloreado.

En la patente británica GB 802,168, se describe un betún sintético de bajo coste, compuesto de asfalto, carbohidrato, sólido seco y un catalizador.

10

En la patente estadounidense US 4,437,896, se describen distintas composiciones y métodos de fabricación de gilsonita pulverizada con aceite de brea (tall oil pitch).

- 15 En la patente estadounidense US 6,358,621, se describe un betún sintético compuesto por resina, polímero, plastificante, pigmento, un relleno (filler), agregado, modificadores reológicos y reforzadores de fibra.

En la patente española ES 2,069,470, se describe un betún con bajo
20 contenido en asfaltenos, formulado a base de betún, aceite, resina, polímeros termoplásticos, estabilizadores de luz ultravioleta y antioxidantes.

En la patente europea EP 179,510, se describe un asfalto sintético coloreable compuesto de extracto de aceite mineral y resina de petróleo y/o
25 de cumarona-indeno.

En la patente española ES 2,079,265, se describe un ligante no convencional para su uso en pavimentos e impermeabilizaciones, así como sus aplicaciones. Está compuesto de resinas de hidrocarburos, resinas de
30 cumarona-indeno, resinas de colofonia, aceites minerales, una mezcla de

estabilizadores de luz ultravioleta y antioxidantes, y un polímero o mezcla de polímeros termoplásticos.

5 En la patente española ES 2,127,041, se describe un procedimiento para la fabricación de ligantes hidrocarbonato-polimérico-reticulados, que se basa en mezclas poliméricas con un disolvente derivado del petróleo, que se hacen reaccionar con un concentrado de asfaltenos, en presencia de un sistema de reticulación de los usados en la vulcanización del caucho.

10 En la patente española ES 2,154,966, se expone el procedimiento para sintetizar un ligante resistente al envejecimiento y a la deformación plástica para pavimentación. Se sintetiza a partir de la reacción de un gas con una corriente pesada de refinería, empleando compuestos de fósforo como catalizadores y una base orgánica para eliminar la actividad del catalizador
15 durante el envejecimiento.

En la solicitud PCT WO 03/062315, se describe un betún coloreable, que se compone de resina, aceite lubricante, extracto de aceite lubricante, un aditivo compuesto de un basado en la amida y un polímero.

20

En la patente europea EP 1,473,327, se describe una composición coloreable similar al betún, compuesta de resina de petróleo hidrogenada, aceite, y una mezcla de elastómeros.

25 En el diseño de ligantes sintéticos para su aplicación en impermeabilización y pavimentación, es de capital importancia conocer las propiedades de las sustancias que componen la mezcla resultante. No sólo es importante caracterizar las sustancias de partida, sino que también es necesario describir el comportamiento de las mezclas derivadas de ellas, para poder
30 predecir el de la mezcla global, es decir, del ligante sintético.

Se han realizado notables avances en el desarrollo de ligantes sintéticos con propiedades equiparables a los betunes procedentes de la destilación a vacío del crudo. No obstante, aún no se han descrito en la bibliografía mezclas precursoras para la obtención de estas sustancias.

5

Uno de los problemas en la fabricación de ligantes sintéticos y betunes modificados es la dificultad para mezclar los componentes poliméricos con el resto de materiales. Siendo necesario trabajar a elevada temperatura y tiempos de procesado largos.

10

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Sorprendentemente los inventores de la presente invención, han encontrado
15 que una mezcla de una o mas resinas, una o mas sustancias dispersantes y uno o mas polímeros termoplásticos, conducen a la generación de un ligante con un perfil físico y elastomérico adecuado para su aplicación en impermeabilización y en pavimentación de vías públicas.

20 Por lo tanto un primer aspecto de la presente invención se refiere a un ligante sintético que contiene una mezcla de una o mas resinas, una o mas sustancias dispersantes y uno o mas polímeros termoplásticos.

Las sustancias resínicas aportan propiedades de cohesividad y consistencia,
25 el medio dispersante proporciona un medio para facilitar la dispersión de las mezclas, y el polímero termoplástico proporciona las propiedades de elasticidad y resistencia a la carga.

La obtención de ligantes sintéticos de altas prestaciones, a partir de
30 polímeros reciclados, resuelve una serie de problemas, como dar salida a los polímeros reciclados, minimizar los residuos poliméricos, favorecer su

reutilización y disminuir el coste de la materia prima para la fabricación de ligantes sintéticos.

Los betunes asfálticos se definen como ligantes hidrocarbonados, preparados a partir de hidrocarburos naturales, que contienen una baja proporción de productos volátiles, poseen propiedades aglomerantes características y son esencialmente solubles en sulfuro de carbono. Se clasifican de acuerdo con los valores indicadores del valor mínimo y máximo admisible de su penetración, según la NLT-124, de modo que los betunes asfálticos empleados para su aplicación en carreteras son aquellos que cumplen las especificaciones para los tipos B 13/42, B 40/50, B 60/70, B 80/100, B 150/200 y B 200/300.

El protocolo SHRP fue establecido por el Congreso de los Estados Unidos en 1.987 para mejorar el funcionamiento y durabilidad de los autopistas y hacerlas más seguras para los usuarios. Como consecuencia surge SUPERPAVE, un producto de la investigación que el protocolo SHRP realiza sobre el asfalto, el cual integra especificaciones basadas en el funcionamiento del asfalto, métodos de ensayo, equipos y protocolos.

Ensayos tradicionales como los de penetración o viscosidad no se relacionan adecuadamente con el comportamiento y funcionamiento del pavimento. El principal objetivo del protocolo SHRP fue desarrollar especificaciones basadas en el funcionamiento para los betunes y betunes modificados.

Superpave introduce un nuevo sistema de gradación basado en el comportamiento, denominado "grado asfáltico" (PG), que fue adoptado por AASHTO (American Association of State Highway and Transportation Officials) como MP1. Este sistema está basado tanto en la determinación de la temperatura máxima promedio del pavimento en un período de siete días

como en la temperatura mínima del mismo. Un ejemplo es el betún PG 64-28. El primer número indica que el betún reúne las propiedades idóneas para satisfacer las necesidades hasta 64°C, mientras que el último indica que el betún se comportará adecuadamente hasta un valor mínimo de -28°C.

5

A raíz de las investigaciones realizadas en el marco del protocolo SHRP surgieron nuevos métodos de caracterización de betunes y betunes modificados. Éstos permiten relacionar resultados a escala de laboratorio con las temperaturas adecuadas para su puesta en servicio:

10

1. Reometría de cizalla dinámica (DSR), para altas temperaturas.
2. Reometría de flexión (BBR), para la zona de baja temperatura.

15

Mediante la reometría de cizalla oscilatoria se obtienen medidas de propiedades reológicas como el módulo de cizalla complejo (G^*) y el ángulo de fase (δ) en un intervalo de temperatura de 0 a 90°C, según AASHTO TP5. Según las especificaciones que se presentan en AASHTO MP1, deben obtenerse ciertos valores para que la temperatura a la que se realizan los ensayos pueda ser considerada como temperatura máxima en la gradación del betún. Los ensayos se realizan tanto sobre muestras no envejecidas como envejecidas:

20

$$G^*/\sin\delta > 1,0 \text{ kPa}$$

$$G^*/\sin\delta > 2,2 \text{ kPa}$$

25

$$G^* \cdot \sin\delta < 5000 \text{ kPa}$$

Para ser considerados adecuados para la pavimentación, según AASHTO MP1, la viscosidad de los betunes o betunes modificados sin envejecer, medidos a 135°C (ASTM D4402-87), no deberían superar los 3 Pa·s.

30

Variando la proporción y composición de las mezclas binarias pueden diseñarse ligantes con propiedades similares o mejoradas a las de los betunes comerciales, por ejemplo a distintos grados de penetración.

- 5 Las características a mejorar respecto de los betunes tradicionales son las de flexibilidad a baja temperatura de servicio ($<5^{\circ}\text{C}$), elasticidad o viscosidad a alta temperatura de servicio ($>50^{\circ}\text{C}$). Sin embargo, deben mantener la facilidad de procesamiento y manejabilidad durante la construcción del pavimento, y por consiguiente unos valores de viscosidad a esas
- 10 temperaturas ($135\text{-}165^{\circ}\text{C}$) similares a los de los betunes tradicionales

Preferentemente, las resinas empleadas en la presente invención, son resinas de origen vegetal, que pueden emplearse modificadas o sin modificar. Se consideran adecuadas resinas extraídas de la resina del pino,

15 con puntos de reblandecimiento entre 60 y 100°C siendo más preferidas las de $70\text{-}80^{\circ}\text{C}$. Respecto de la composición se consideran adecuadas las que contienen una concentración total de ácidos tipo abiético y pimáricos entre el 50 y el 90% , siendo más preferidas las de $75\text{-}85\%$.

- 20 Los medios dispersantes preferidos para el desarrollo del ligante sintético, son aceites minerales procedentes del refinado del petróleo, principalmente los extractos aromáticos. Se consideran más preferidos aceites con contenido en aromático + nafténicos superiores al 50% . Son aún más preferidos los comprendidos en el intervalo $55\text{-}65\%$.

25

Los polímeros termoplásticos preferidos para emplearse en la formulación de los productos objeto de esta patente, son polímeros reciclados procedentes de los plásticos de desecho agrícola, conteniendo principalmente copolímeros EVA (copolímero de etil vinil acetato) con distintos contenidos

30 en vinil-acetato y cantidades de polietileno, según el origen del plástico reciclado. Son particularmente preferidos aquellos copolímeros tipo EVA

procedentes del reciclado de los plásticos de los invernaderos, con un % en vinil-acetato de entre un 1 y 5%, siendo más preferidos los del 4%.

5 Para la preparación de los productos derivados de la presente invención, se introducen las materias primas en un dispositivo mezclador en las proporciones y orden siguientes:

1. Entre el 40-95% en peso de resina, preferentemente entre 60-90%;
- 10 2. Entre el 1-50% en peso de polímero reciclado, preferentemente entre 5-40%;
3. Entre el 1-50% en peso de aceite mineral, preferentemente entre 5-40%.

15 De acuerdo con una realización preferida, el ligante comprende un 55% de resina, 36% de aceite y 9% de polímero. Según otra realización preferida, el ligante comprende un 76% resina, 19% aceite y 5% de polímero.

20 El orden de la carga es esencial para una buena disolución.

Preferentemente en la preparación de los ligantes sintéticos de acuerdo con la invención, se prepara inicialmente una mezcla binaria de dos de los componentes y posteriormente se mezcla con el tercer componente.

25 Preferentemente, el polímero ha de adicionarse con un tamaño medio de partícula de 1-100 mm.

La operación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 120-
30 200°C, en condiciones isoterma. Siendo preferida una temperatura entre 125-160 °C.

El proceso de fabricación puede realizarse tanto de forma continua como semicontinua o discontinua. Preferentemente el proceso es de tipo discontinuo.

5

El tiempo total de procesado oscila entre 2-12 horas, preferentemente entre 4-8 horas, siendo aún más preferido entre 4-6 horas; y la velocidad de agitación entre 5-500 rpm, preferentemente entre 400-500 rpm.

- 10 Las muestras tras su procesado fueron sometidas a dos ensayos reológicos. El primero de ellos consiste en realizar, en reómetros de esfuerzo controlado, un ensayo de flujo viscoso en estado estacionario a 135°C. En dicho ensayo, las muestras son sometidas a esfuerzos crecientes unidireccionales (ensayos de tipo destructivo), determinándose la viscosidad
- 15 en función de la velocidad de cizalla. El segundo consiste en realizar ensayos dinámicos de barrido de temperatura, en la región viscoelástica lineal, a una velocidad de calentamiento de 1°C/min y a una frecuencia de 10 rad/s, también en reómetros de esfuerzo controlado. Estos ensayos consisten en imponer un esfuerzo de cizalla oscilatorio constante sobre la
- 20 muestra, a una frecuencia también constante, aumentando la temperatura progresivamente, manteniendo las muestras en estado “cuasi-inalterado” (ensayo no destructivo). A partir de la respuesta dinámica del sistema se obtienen dos magnitudes conocidas como módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdidas (G''), que pueden relacionarse con las características
- 25 elásticas y viscosas del material. Este ensayo simula las condiciones de rodadura para una velocidad del tráfico de 90 km/h. G^* (módulo de cizalla complejo) y el ángulo de fase se emplean como factores para predecir y evitar diversos fenómenos que aparecen, como consecuencia del tráfico, en la mezcla asfáltica. Así, la deformación permanente de la mezcla asfáltica
- 30 está relacionada con los valores de la componente elástica del módulo complejo, $G^*\cos(\text{ángulo})$. Por ello, el programa Superpave especifica un

- valor mínimo de esta componente elástica para evitar la deformación permanente de la mezcla asfáltica. Por otro lado, otro fenómeno común es la aparición de rotura por fatiga, que está ligada con el valor de la componente viscosa del módulo complejo, $G^* \sin(\text{ángulo})$. En este caso, el programa
- 5 Superpave especifica un valor máximo de esta componente viscosa, para evitar dicha rotura por fatiga.

- Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la
- 10 práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

15

Figura 1. En la Figura 1 se presentan los valores de viscosidad, a 135°C, correspondientes a los ejemplos 1 (!) y 2 (?) y de betunes derivados del petróleo tipo B 60/70 (—) y B 150/200 (---).

- 20 Figura 2. En las Figura 2A y 2B se presentan los resultados obtenidos en ensayos oscilatorios de barrido de temperatura para las muestras arriba mencionadas en un rango de temperatura comprendido entre 0 y 130°C. Figura 2A: betunes derivados del petróleo tipo B 60/70 (—) y B 150/200 (---), ejemplo 1 (!), de la mezcla aceite/resina al 60% (?).
- 25 Figura 2B: betunes derivados del petróleo tipo B 60/70 ((—)) y B 150/200 (---), ejemplo 2 (?), y de la mezcla aceite/polímero al 20% (?).

- Figura 3. En las Figuras 3A y 3B se representan los ensayos de calorimetría diferencial de barrido, flujo de calor (FC) en W/g, a una velocidad de
- 30 calentamiento de 10°C/min, desde -75 hasta 150°C.

Figura 3A: betunes derivados del petróleo tipo B 60/70 (—) y B 150/200 (---), ejemplo 1 (I), y de la mezcla aceite/resina al 60% (?).

Figura 3B: betunes derivados del petróleo tipo B 60/70 (—) y B 150/200 (---), ejemplo 2 (?), y de la mezcla aceite/polímero al 20% (?).

5

EXPOSICION DETALLADA DE UN MODO DE REALIZACIÓN

Ejemplo 1: Obtención de un ligante sintético a partir de una mezcla binaria aceite-resina.

10

Se mezcló un 9% de polímero con un 91% de mezcla aceite/resina (al 60% en peso de resina), a 120°C, y 60 rpm, durante 2h, obteniéndose los resultados que se reflejan en las Figuras 1, 2 y 3. Las propiedades de la resina, aceite y polímero utilizados se reflejan en las tablas 1, 2 y 3.

15

Ejemplo 2: Obtención de un ligante sintético a partir de una mezcla binaria aceite-polímero.

20

Se mezcló un 76% resina con un 24% de mezcla aceite/polímero (al 20% de polímero), con las condiciones expuestas anteriormente, obteniéndose los resultados que se reflejan en las Figuras 1, 2 y 3. Las propiedades de la resina, aceite y polímero utilizados se reflejan en las tablas 1, 2 y 3.

Ejemplo 3. Ensayo comparativo de curvas de flujo en estado estacionario.
Valores de viscosidad.

25

Se realizó un ensayo comparativo de muestras de los betunes sintéticos de los ejemplos anteriores 1 y 2, comparadas con dos betunes base tipo B 60/70 y B 150/200. En dicho ensayo se midieron las viscosidades a 135 °C.

30

En la Figura 1 se representan las curvas de flujo en estado estacionario, a

135°C, de muestras de dos betunes sintéticos, comparadas con dos betunes base tipo B 60/70 y B 150/200. Los valores de viscosidad (Figura 1), en todo el intervalo estudiado de velocidades de cizalla, indican que el ejemplo 1 presenta un valor de viscosidad ligeramente superior al tipo B 60/70, sin
5 llegar a sobrepasar el valor límite de 3 Pa·s, por encima del cual un betún no es adecuado para pavimentación, mientras que el ejemplo 2 presenta valores inferiores (2 décadas) de viscosidad al tipo 150/200, a altas temperaturas de servicio.

- 10 Ejemplo 4. Ensayo comparativo de la evolución de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la temperatura.

Se realizó un ensayo comparativo de los módulos de almacenamiento y pérdidas con la temperatura a una deformación comprendida dentro del
15 intervalo viscoelástico lineal, 1% de deformación, a una frecuencia de 10 rad/s, y velocidad de calentamiento de 1°C/min, de los ejemplos 1 y 2, de la mezcla aceite/resina al 60% y de la mezcla aceite/polímero al 20%, y de 2 betunes base tipo 60/70 y 150/200. Las figuras 2A y 2B representan los resultados obtenidos.

20

Los valores del módulo complejo (G^*) de las muestras indican que los betunes sintéticos se comportan, a temperaturas bajas e intermedias, de forma similar a los betunes base, mientras que manifiestan mejor comportamiento a altas temperaturas de servicio, en las que sus valores del
25 módulo complejo son superiores a los de los betunes base tipo B 60/70 y B 150/200. En los ligantes sintéticos de los ejemplos 1 y 2, la zona de baja temperatura manifiesta una clara influencia de la resina, que le otorga rigidez a la mezcla, mientras que, en la zona de altas temperaturas, es el polímero el que manifiesta su influencia, elevando los valores de los módulos en los
30 ligantes sintéticos con respecto a los betunes base.

Ejemplo 5. Ensayo comparativo de calorimetría diferencial de barrido

Se realizaron ensayos comparativos de calorimetría diferencial de barrido sobre muestras de los ejemplos 1 y 2, de la mezcla aceite/resina al 60% y de
5 la mezcla aceite/polímero al 20%, y de 2 betunes base tipo B 60/70 y B 150/200, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

En la Figura 3, se observa que la muestra de aceite-resina presenta una única temperatura de transición vítrea, en torno a unos -19°C, como evento
10 térmico, lo que indica que ambos componen una mezcla perfectamente compatible. La mezcla aceite-polímero manifiesta una transición vítrea a una temperatura cercana a -60°C, que se sitúa exactamente en el mismo punto en el que está la del aceite puro, además de fusiones poliméricas, que
15 aparecen como una serie de picos de fusión a temperaturas cercanas a 80, 100, y 125°C. Dichas fusiones aparecen desplazadas con respecto a las correspondientes al polímero puro, a temperaturas ligeramente inferiores, lo que indica que la mezcla manifiesta cierto grado de compatibilidad, aunque no plena. En los betunes base, se distinguen una transición vítrea y una
20 banda ancha de fusión. Si se comparan con los termogramas de los ligantes sintéticos, se observa que manifiestan un comportamiento similar. La transición vítrea que aparece en ambos ejemplos se corresponde con el contenido en resina y aceite de la mezcla, mientras que las fusiones están relacionadas con el contenido en polímero.

25 De los resultados obtenidos puede deducirse que las mezclas objeto de esta patente presentan un alto grado de compatibilidad entre sus componentes.

Tabla 1. Principales propiedades de la resina empleada en la presente invención.

Característica		Unidad	Valor
Fracción	Neutros	%	10
	Ácidos tipo abiético de doble enlace	%	53
	Ácidos-Dihidro (abiético y pimáricos)	%	13
	Ácidos-Tetrahydro (ácidos tipo pimárico)	%	16
	Ácidos Dehidroabiéticos	%	2
	Bicarbonatos-solubles (ácidos oxidados)	%	6
Punto de reblandecimiento		°C	73
Color (escala Warner)		--	8

Tabla 2. Principales características del aceite utilizado en las formulaciones.

15

Característica		Unidad	Método ASTM	Valor
Contenido en aromáticos		%	D2140	11
Análisis del tipo de hidrocarburo	C _A	%	IR	16
	C _N	%	IR	40
	C _P	%	IR	44
Hidrocarburos Aromaticos Polinucleares (PAN)		%	IP346	20
Sulfuros		wt. %	D2622	0.06
Acidez		mg KOH	D974	<0.01
Densidad (15°C)		Kg/dm ³	D4052	0.916
Color		--	D1500	<1.0

Tabla 3. Principales propiedades del polímero utilizado en los ejemplos.

Característica	Unidad	Valor
acetato	%p/p	5.4
TGA	% EVA	92
	% degradación y productos inorgánicos	<3
	% Negro de humo (carga orgánica)	<1
T ^a de fusión	°C(correspondiente al acetato de vinilo)	109
	°C (correspondiente al polietileno)	118

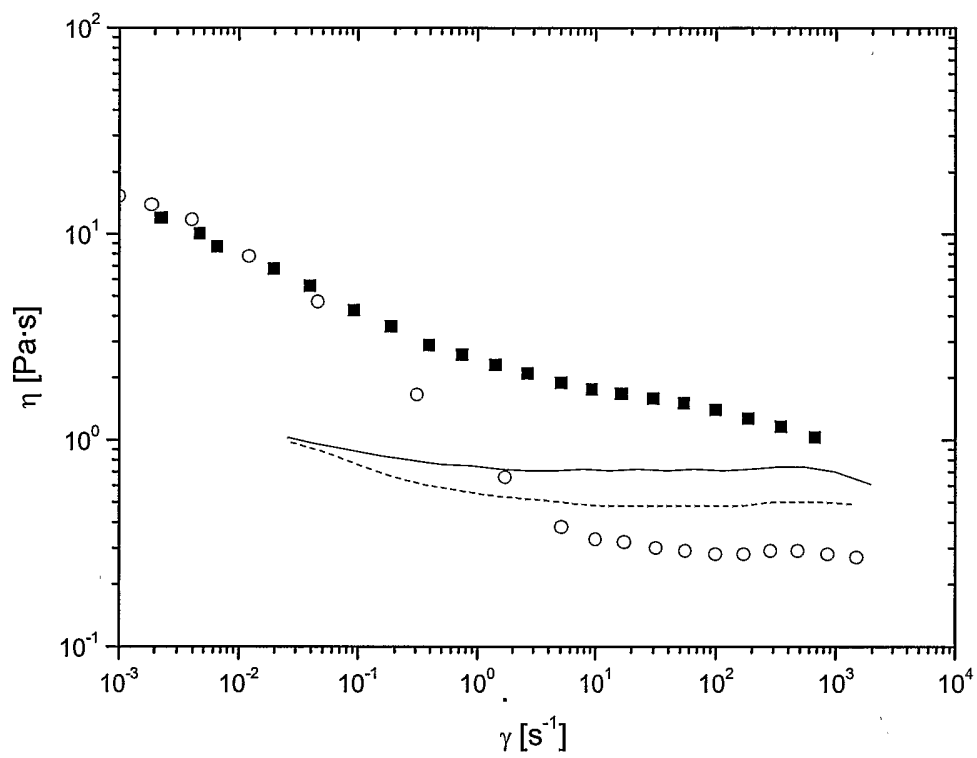
REIVINDICACIONES

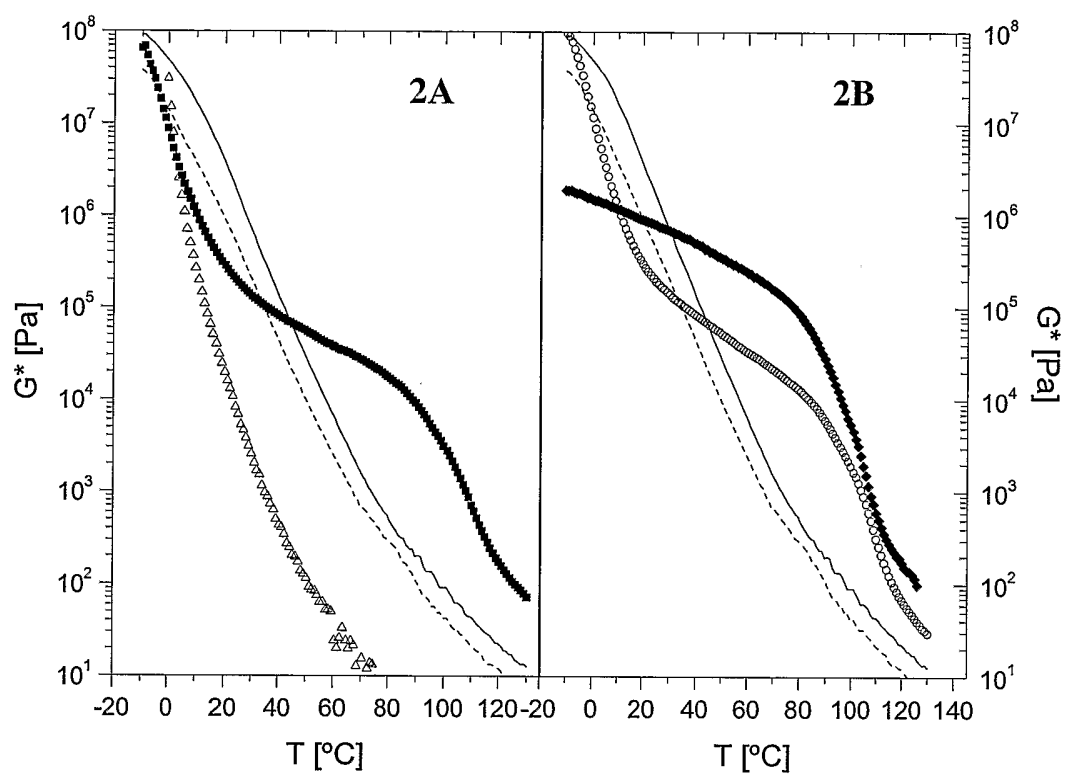
1. Un ligante sintético, caracterizado porque comprende una mezcla de una o mas resinas, una o mas sustancias dispersantes y uno o mas polímeros termoplásticos.
5
2. El ligante de acuerdo con la reivindicación anterior 1, caracterizado porque las resinas son de origen vegetal.
- 10 3. El ligante de acuerdo con la reivindicación anterior 2, caracterizado porque la resina es extraída de la resina del pino, con puntos de reblandecimiento entre 60 y 100 °C.
4. El ligante de acuerdo con la reivindicación anterior 3, caracterizado porque
15 la resina tiene un punto de reblandecimiento entre 70-80 °C.
5. El ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, caracterizado porque los medios dispersantes empleados son aceites minerales procedentes del refino del petróleo
20
6. El ligante de acuerdo con la reivindicación anterior 5, caracterizado porque se el aceite presenta un contenido en aromático + nafténicos superiores al 50%.
- 25 7. El ligante de acuerdo con la reivindicación anterior 6, caracterizado porque el aceite presenta un contenido en aromático + nafténicos comprendidos en el intervalo 55-65%.
8. El ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a
30 7, caracterizado porque los polímeros termoplásticos son polímeros reciclados procedentes de los plásticos de desecho agrícola.

9. El ligante de acuerdo con la reivindicación anterior 8, caracterizado porque los polímeros son copolímeros tipo EVA procedentes del reciclado de los plásticos con un % en vinil-acetato de entre un 1 y 5%.
- 5
10. El ligante de acuerdo con la reivindicación anterior 9, caracterizado porque los polímeros son copolímeros tipo EVA procedentes del reciclado de los plásticos con un % en vinil-acetato del 4%.
- 10
11. El ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 10, caracterizado porque la resina constituye entre 40-95% p/p de la formulación total, el aceite entre el 1-50% p/p, y el polímero entre el 1-50% p/p.
- 15
12. El ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11, caracterizado porque comprende un 55% de resina, 36% de aceite y 9% de polímero.
- 20
13. El ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11, caracterizado porque comprende un 76% resina, 19% aceite y 5% de polímero.
- 25
14. Un procedimiento de preparación de un ligante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13, caracterizado porque se prepara una mezcla binaria de dos de los componentes de la composición seleccionados entre una resina, una sustancia dispersante y un polímero termoplástico, posteriormente se mezcla dicha mezcla binaria con el tercer componente, realizando dichas mezclas de modo isoterma, entre 120-200°C.

15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior 14, caracterizado porque la mezcla se realiza a una velocidad de agitación de entre 5-200 rpm.
- 5 16. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 14 a 15, caracterizado porque el tiempo de procesado es de entre 2-12h.
- 10 17. Uso del ligante sintético de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 13, para su utilización en pavimentación.

Figura 1/5



Figuras 2^a/5 y 2B/5

Figuras 3^a/5 y 3B/5