

CARACTERIZACION DEL POLIPROPILENO ATACTICO EMPLEADO PARA LA MODIFICACION DE BETUNES ASFALTICOS

I. RODRIGUEZ DE SANCHO (*)
M. BLANCO FERNANDEZ (**)

RESUMEN. Durante los últimos años, gracias a la evolución de las técnicas físico-químicas y analíticas, se puede estudiar con detalle el comportamiento y características de materiales de interés industrial.

En este trabajo se analizan las propiedades del polipropileno atáctico. Este polímero se emplea actualmente para modificar y mejorar las propiedades de los betunes asfálticos.

ABSTRACT. *In the last few years, the development of suitable instruments has made possible the observation and control of the properties of new materials.*

The aim of this work is to characterize atactic polypropylene. This polymer is compatible with bitumen and is added to compositions containing this material to improve its properties.

INTRODUCCION

El betún asfáltico es uno de los materiales más antiguos utilizados por el hombre en el campo de la ingeniería; sus propiedades adhesivas e impermeabilizantes eran ya conocidas en los albores de la civilización: los sumerios lo empleaban para calafatear barcos y los egipcios para embalsamar cadáveres.

El término betún en su sentido más amplio, incluye hidrocarburos líquidos y sólidos, aunque usualmente se refiere a materiales sólidos o semisólidos.

Los betunes asfálticos, debido a su estructura química, tienen muy buenas características, tales como excelentes propiedades adhesivas, buena resistencia al envejecimiento, ductilidad, resistencia a la corrosión química, etc., pero presentan inconvenientes como fragilidad y gran susceptibilidad térmica, que los hace duros y quebradizos en frío, mientras que fluyen con el calor, escasa resistencia al punzonamiento y bajo punto de reblandecimiento, generalmente inferior a 60° C.

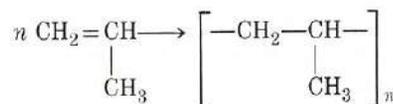
Para obtener un producto de interés industrial, adecuado para la fabricación de láminas asfálticas impermeabilizantes, se pueden modificar y mejorar las pro-

piedades de los betunes asfálticos mediante la adición de polímeros.

En este trabajo se evalúan las características del polipropileno atáctico, polímero modificador utilizado extensamente en la formulación de betunes modificados.

ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL POLIPROPILENO

El polipropileno es un hidrocarburo lineal de alto peso molecular.



La existencia del radical metilo da origen a alteraciones que para ciertas propiedades pueden ser importantes. Los grupos metilo causan un ligero aumento en la rigidez y este efecto conduce a un incremento del punto de fusión. Los grupos metilo también pueden influir sobre las propiedades químicas del material. La existencia de carbonos terciarios facilita la oxidación del polímero. Por otra parte, su tratamiento con calor y alta energía conduce a la rotura de cadenas.

El aspecto más significativo de los grupos metilo es el de la formación de polímeros con diferente tacticidad (estereoisómeros) (figura 1).

Mediante el empleo de catalizadores estereoespecíficos, pueden obtenerse polímeros que van desde los materiales altamente ordenados, isotácticos (IPP) o sindiotácticos (SPP), hasta los que corresponden a un

(*) Licenciada en Ciencias Químicas. Sección de Química Orgánica del Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX (MOPU).

(**) Dr. en Ciencias Químicas. Jefe del Sector de Materiales del Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX (MOPU).

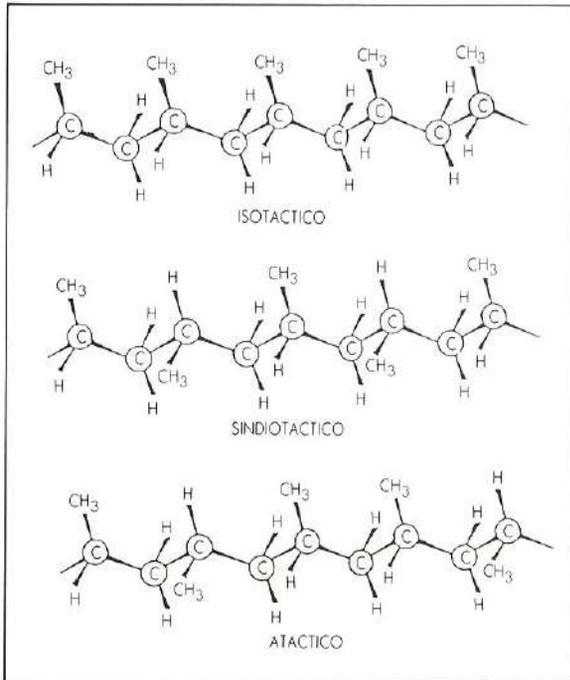


FIGURA 1. Estereoisómeros de polipropileno.

encadenamiento y posición espacial de los grupos metilo al azar, como es el caso del polipropileno atáctico (APP).

La forma isotáctica, es la más regular, ya que todos los grupos metilo se encuentran a un mismo lado de la cadena principal. Tales moléculas no podrán cristalizar en una forma plana zig-zag, debido al impedimento estérico de los grupos metilo, pero sin embargo, pueden cristalizar tomando las cadenas configuración helicoidal.

Los polipropilenos comerciales son del 90 al 97 % isotácticos. En dichos materiales comerciales pueden existir secuencias atácticas o sindiotácticas dentro de la cadena esencialmente isotáctica.

Los polímeros atácticos son fundamentalmente amorfos y sin propiedades de valor para emplearlos comercialmente, mientras que los polímeros isotácticos son rígidos, altamente cristalinos y, con una temperatura de reblandecimiento relativamente alta (165-170° C), tienen numerosas aplicaciones en el campo del automóvil, fabricación de herramientas, filamentos, sogas, cordelería, redes, etc.

El estereoisómero sindiotáctico no se fabrica industrialmente, pero es objeto de numerosas investigaciones relacionadas con la estereorregularidad.

El estereoisómero de polipropileno que se utiliza para la modificación de betunes asfálticos es el atáctico.

El APP es un subproducto de la fabricación del polipropileno isotáctico. Para la caracterización de este material se evaluaron las siguientes propiedades:

1. PROPIEDADES REOLÓGICAS

Para la determinación de las propiedades reológicas del APP se utilizó un reómetro capilar tipo INSTRON modelo 3211, de gran precisión en cuanto a control de temperaturas, velocidad de deformación y medida de cargas. Los ensayos se efectuaron a velocidades de 0,12, 0,40, 1,2, 4, 12 y 40 cm/min, y temperaturas 120, 130, 140, 160 y 180° C.

En los diagramas reológicos del polipropileno (figuras 2 y 3), se pone de manifiesto el comportamiento pseudoplástico del polímero, que se caracteriza por una disminución reversible de la viscosidad al aumentar la velocidad de deformación. Este efecto resulta de la tendencia de la fuerza aplicada a perturbar a las cadenas largas de su conformidad favorecida de equilibrio. En la tabla 1, se puede ver la variación de la viscosidad del polipropileno con la temperatura y la velocidad de cizalla, después de aplicar las correcciones de Rabinowich y Bagley.

2. PESO MOLECULAR

Debido a la heterogeneidad de los materiales poliméricos, la determinación del peso molecular de los mismos conducirá a un valor medio (máscico, numérico, etc.) cuyo tipo dependerá del método experimental utilizado.

El método empleado para medir el peso molecular del polipropileno atáctico fue cromatografía de permea-

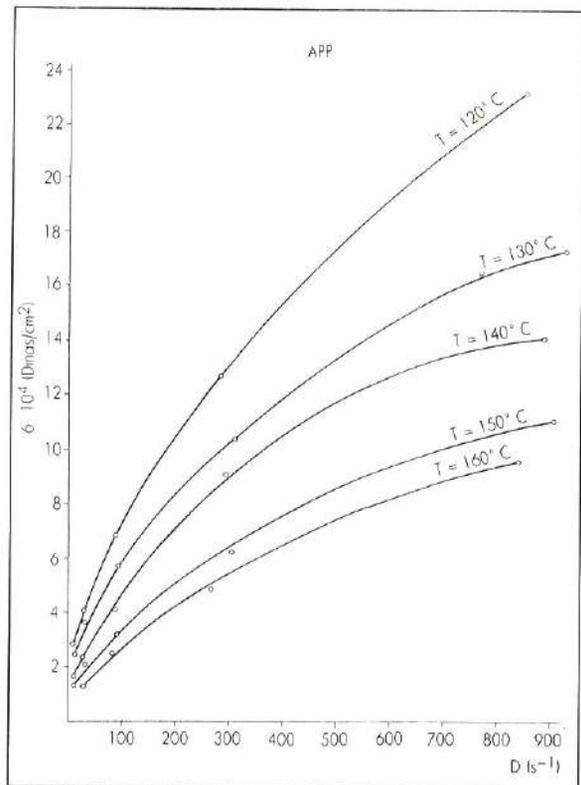


FIGURA 2. Diagrama reológico de polipropileno.

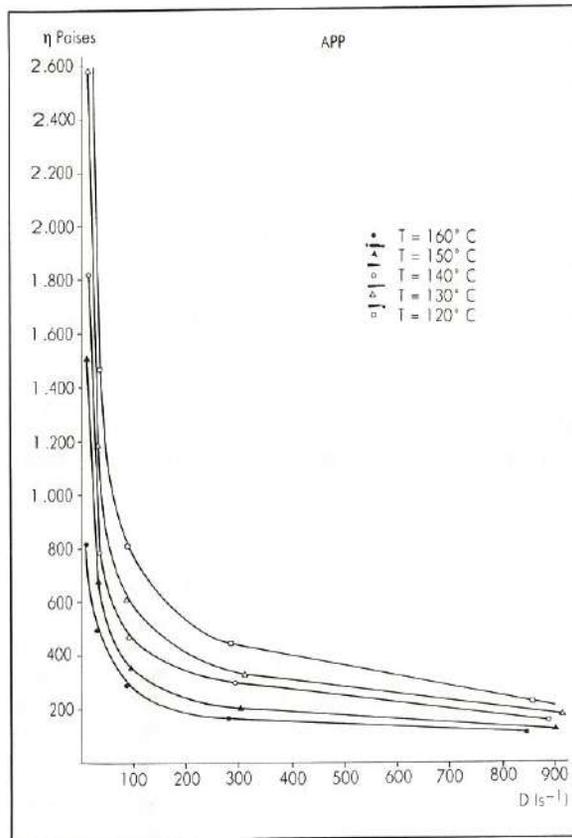


FIGURA 3. Variación de la viscosidad del polipropileno con la velocidad de cizalla.

ción en gel. Para esta determinación se utilizó un cromatógrafo GPC Waters 150-C ALC/GPC.

Experimentalmente se disuelven tres muestras del polímero en 1,2,4-triclorobenceno. Estas disoluciones diluidas del polímero se introducen en una corriente de disolvente que fluye a través de la columna. La base de la separación es la difusión de las moléculas de polímero en el gel poroso, el grado de difusión depende del tamaño y distribución de tamaños de los poros del gel.

Cuanto mayor sea la molécula, menor tiempo permanecerá en el interior del gel y antes recorrerá la columna. Las diferentes especies moleculares son eluidas de la columna por orden a su tamaño molecular, saliendo primero las más grandes.

La detección de las moléculas separadas se efectúa mediante un detector de índice de refracción.

Como por el momento no existe una teoría que prediga los tiempos de retención o los volúmenes en función del tamaño molecular para la cromatografía de permeación en gel, hay que calibrar una columna o conjunto de columnas con geles de distinto tamaño de poros para obtener una relación mediante la cual una representación de cantidad de soluto frente a volumen de retención pueda convertirse en una curva de distribución de tamaños moleculares. En nuestro caso, como patrón para calibrado se utilizó polietileno lineal SRM 1475. Las columnas empleadas fueron de gel de sílice: PSM-60s, PSM-300s, PSM-1000s y PSM-3000s, el volumen de inyección 300 µl y el flujo, 1 ml/min.

La figura 4 muestra la curva de distribución de pesos moleculares del polipropileno atáctico.

3. VELOCIDAD DE FLUENCIA (ASTM D1238-82)

La velocidad de fluencia mide la cantidad de material que pasa a través de una boquilla de dimensiones normalizadas y bajo unas condiciones preestablecidas de presión y temperatura.

Para hacer este ensayo, se introduce el polipropileno en forma de gránulos en la parte superior de un cilindro de acero que está cerrado por una boquilla de diámetro y longitud conocida. La temperatura en el interior del cilindro permaneció constante a 120° C durante todo el ensayo. Después de que transcurra el tiempo necesario para la fluidificación del material, se le somete a una presión mediante un pistón cargado con un peso (2,16 kg). La medida del material que sale durante un intervalo de tiempo indica la velocidad de flujo del material, y se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$FR = \frac{S \cdot L \cdot d}{t} \cdot 600$$

V _{XH}	T = 120° C		T = 130° C		T = 140° C		T = 150° C		T = 160° C	
	D	η	D	η	D	η	D	η	D	η
0,12	8,6	3.376,2	9,3	2.596,6	8,9	1.820,3	9,1	1.518,2	8,4	816,1
0,40	28,5	1.458,1	31,1	1.186,5	29,6	788,8	30,3	679,8	28,1	490,9
1,20	85,6	809,7	93,2	619,1	89	467,5	90,9	353,1	84,3	298,8
4,0	283,3	445,2	311	334,4	296,6	303,8	303,2	206,2	281,1	175,4
12,0	855,9	269,9	932	185,6	889,0	158,6	909,5	120,9	843,3	114,2
40,0	2.853	133,5	3.106,2	100,4	2.966,0	86,3	3.031,5	67,9	2.811	65,1

TABLA 1. Variación de la viscosidad «η» (poises) del APP con la temperatura y la velocidad de cizalla «D» (s⁻¹).

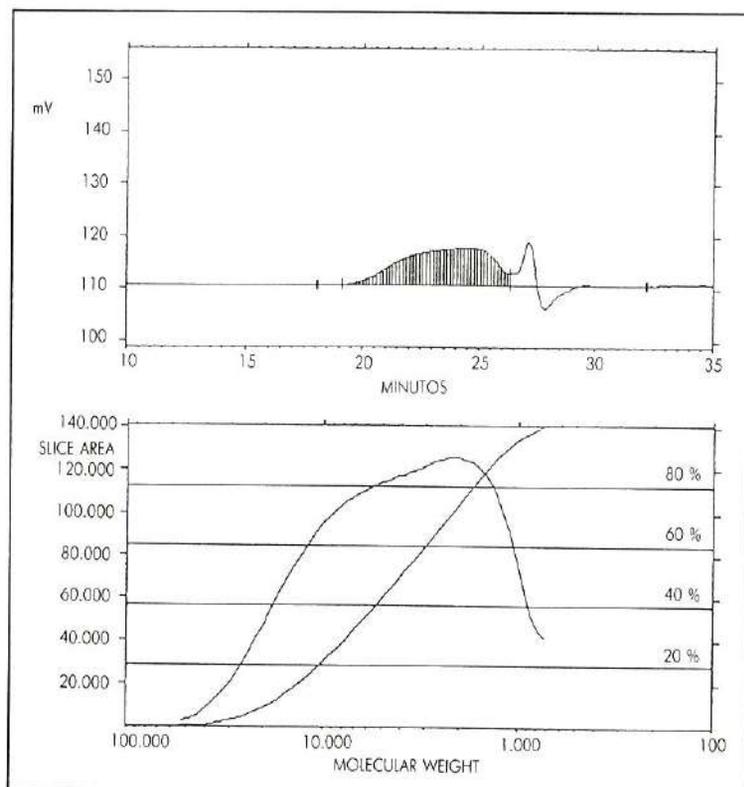


FIGURA 4. Curva de distribución de pesos moleculares del polipropileno atáctico.

Donde:

- S : es el promedio del área del pistón y del cilindro, $0,7103 \text{ cm}^2$.
- L : longitud calibrada del pistón, $0,635 \text{ cm}$.
- d : densidad del material g/cm^3 .
- t : tiempo necesario para que el pistón recorra la distancia L , s.
- 600 : es el valor de referencia para la medida de 10 minutos.

El valor de la velocidad de fluencia viene expresado en $\text{g}/10 \text{ min}$.

4. INDICE DE ISOTACTICIDAD (UNE 53.197)

Determina el porcentaje de polímero insoluble en n-heptano hirviendo. Se puede considerar como una medida de la isotacticidad del polímero. Ya que el APP utilizado para modificar betunes es un subproducto de la fabricación del polipropileno isotáctico (IPP), siempre existirá una pequeña proporción de polipropileno isotáctico en el polipropileno atáctico.

Diversos autores han explicado el comportamiento de polímeros estereoregulares frente a disolventes, considerando que la solubilidad de éstos está relacionada con la perfección de los retículos cristalinos cuando el polímero está cristalizado, y se ha comprobado experimentalmente que existe una relación inversa entre el grado de cristalinidad y la solubilidad.

El análisis mediante extracción selectiva de fraccio-

nes tácticas con disolventes no es muy preciso y sólo en algunos casos conduce a resultados reproducibles (cuando se utilizan muestras de polímero con distribución de pesos moleculares semejantes), por lo que este índice será orientativo, ya que puede desvirtuarse considerablemente en este caso, debido a que los polímeros atácticos de alto peso molecular suelen ser también insolubles en n-heptano.

No obstante, después de la separación de las dos fracciones, se efectuaron espectros de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear, con objeto de ampliar la caracterización del polipropileno atáctico.

En la tabla 2 se encuentran resumidas las propiedades del polipropileno atáctico.

PENETRACION (25° C, 100 g, 5 s), DECIMAS DE mm	12
PUNTO DE REBLANDECIMIENTO (ANILLO Y BOLA), °C	144
INDICE DE PENETRACION	7,0
FLEXIBILIDAD CON MANDRIL DE 20 mm, °C	-20
PESO MOLECULAR PROMEDIO EN NUMERO, \bar{M}_n	2.717
INDICE DE FLUIDEZ $\text{g}/10 \text{ min}$, 120° C	7,8
INDICE DE ISOTACTICIDAD, %	6
DENSIDAD g/cm^3	0,86

TABLA 2. Propiedades del polipropileno atáctico.

6. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Después de la separación en fracciones del polipropileno atáctico original, utilizando como disolvente n-heptano, se procedió al análisis por espectroscopia de infrarrojo; para ello se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo Phillips PYE UNICAM SP3-300. Las muestras de polipropileno soluble e insoluble en n-heptano se calentaron y, una vez fundidas, se colocaron en pastillas de cloruro sódico.

En la figura 5 se pueden observar los espectros de infrarrojo del polipropileno atáctico original, y de las dos fracciones obtenidas, tras la separación con n-heptano: la fracción insoluble en n-heptano o «fracción isotáctica», y la fracción soluble en n-heptano o «fracción atáctica».

Los espectros I.R. de polímeros isotácticos y sindiotácticos con estructura helicoidal, presentan bandas de

absorción típicas que dependen de su estado físico. Estas bandas se pueden clasificar en:

Bandas Cristalinas, que se originan por fuerzas intermoleculares en el retículo cristalino formado por las moléculas poliméricas fuertemente empaquetadas en un espacio tridimensional de forma regular. Este tipo de bandas no han sido identificadas en el polipropileno isotáctico.

Otro tipo de bandas conocidas como **Bandas Helicoidales** proceden del acoplamiento vibracional intramolecular en una cadena macromolecular, y corresponden a vibraciones de secuencias isotácticas relativamente largas con regularidad estructural, estereoquímica y conformacional. En el polipropileno isotáctico aparecen bandas helicoidales a 809, 841, 900, 998, 1.168, 1.220 cm^{-1} . La intensidad de las bandas helicoidales es directamente proporcional al grado de cris-

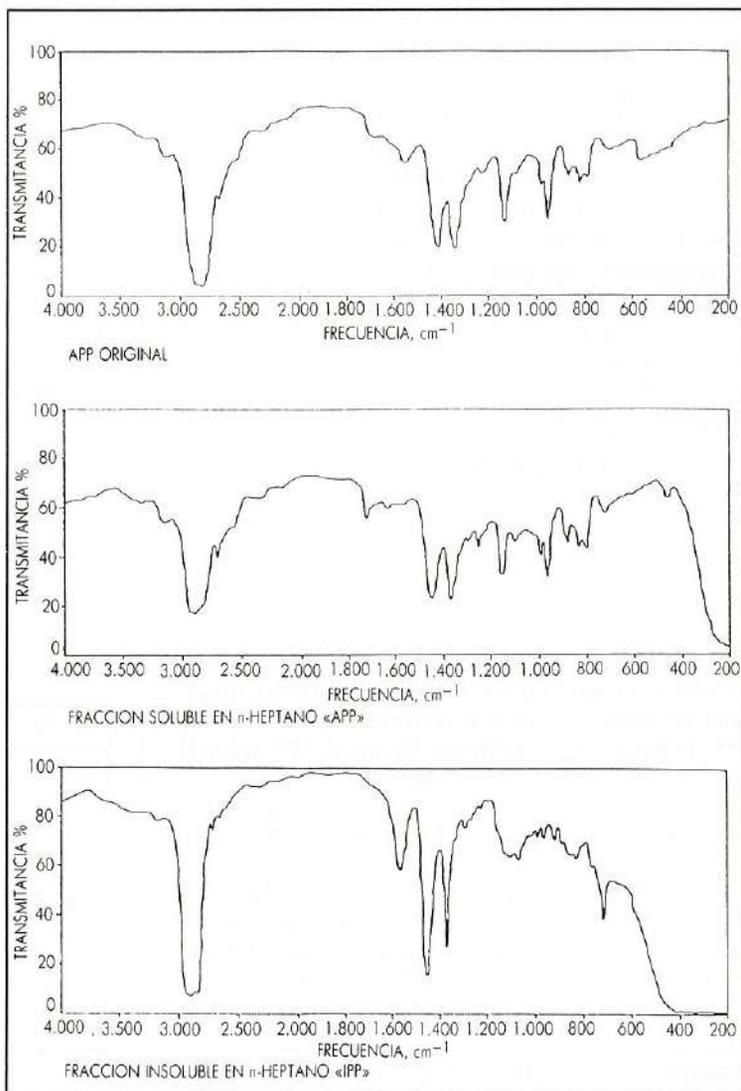


FIGURA 5. Espectros infrarrojo del polipropileno.

talinidad de la muestra, debido a su estricta relación con la regularidad estereoquímica de las cadenas poliméricas. En la fracción isotáctica obtenida del polipropileno original se han obtenido dos bandas, probablemente helicoidales, a 928 y 1.229 cm^{-1} , que no aparecen en los espectros del polipropileno atáctico.

El tercer tipo de bandas existente son las **Bandas de Regularidad**, que dependen de la configuración estereoquímica relativa de los grupos sustituyentes y de la longitud de las secuencias estereoquímicas. La banda de regularidad del polipropileno isotáctico aparece a 973 cm^{-1} . Esta banda también es observable en el polipropileno atáctico, y aparece a 967 cm^{-1} en los tres casos.

Finalmente, la región del espectro comprendida entre 1.400 y 1.470 cm^{-1} contiene las bandas más intensas, debidas a vibraciones de deformación asimétricas de los grupos metilo, y la zona comprendida entre 1.785 y 1.370 cm^{-1} , las vibraciones de deformación simétricas de los grupos metilo.

Es importante destacar que todos los métodos de medida de la estereorregularidad, basados en datos de espectroscopia de infrarrojo, sólo proporcionan una idea relativa de la tacticidad de las muestras que se ensayan. Para obtener resultados fidedignos, sería necesario efectuar un calibrado previo, difícil de realizar, debido a la imposibilidad de obtener homopolímeros puros en la mayoría de los casos.

7. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

En las figuras 6 y 7 se exponen los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, del polipropileno original, y de las dos fracciones obtenidas (estereoquímicamente diferentes), tras la separación con n-heptano. Las muestras de polipropi-

leno original y soluble en n-heptano se disolvieron en tricloroetileno a 323 K , añadiendo benceno deuterado. La muestra de polipropileno insoluble en n-heptano se disolvió en triclorobenceno y tetracloroetano deuterado a 363 K .

Los espectros ^1H -RMN se registraron a $300,13\text{ MHz}$, en un espectrómetro BRUKER AC-300. Los valores de los desplazamientos químicos se dan en unidades δ (PPM), utilizando TMS como referencia interna. Las condiciones de registro fueron:

- Anchura espectral: 3.600 Hz .
- Tiempo de adquisición: $2,27\text{ s}$.
- Anchura de pulso: $8\text{ }\mu\text{s} \approx 90^\circ$.
- Puntos adquiridos: 16 K .
- Puntos transformados: 16 K .
- Tiempo entre pulsos: 5 s .
- Número de pulsos: variable según la concentración de la muestra (aprox. 150).

Los espectros ^{13}C -RMN, se registraron a $75,5\text{ MHz}$, utilizando el equipo anterior; las condiciones en este caso fueron:

- Anchura espectral: 11.000 Hz .
- Tiempo de adquisición: $0,7\text{ s}$.
- Anchura de pulso: $2\text{ }\mu\text{s} \approx 30^\circ$.
- Puntos adquiridos: 16 K .
- Puntos transformados: 16 K .
- Tiempo entre pulsos: 10 s .
- Número de pulsos: variable según la concentración de la muestra (aprox. 5.500).

A pesar de la aparente sencillez estructural de la unidad monomérica, los espectros de resonancia magnética nuclear del polipropileno son bastante complejos, debido a que las señales de los grupos metilo se acoplan

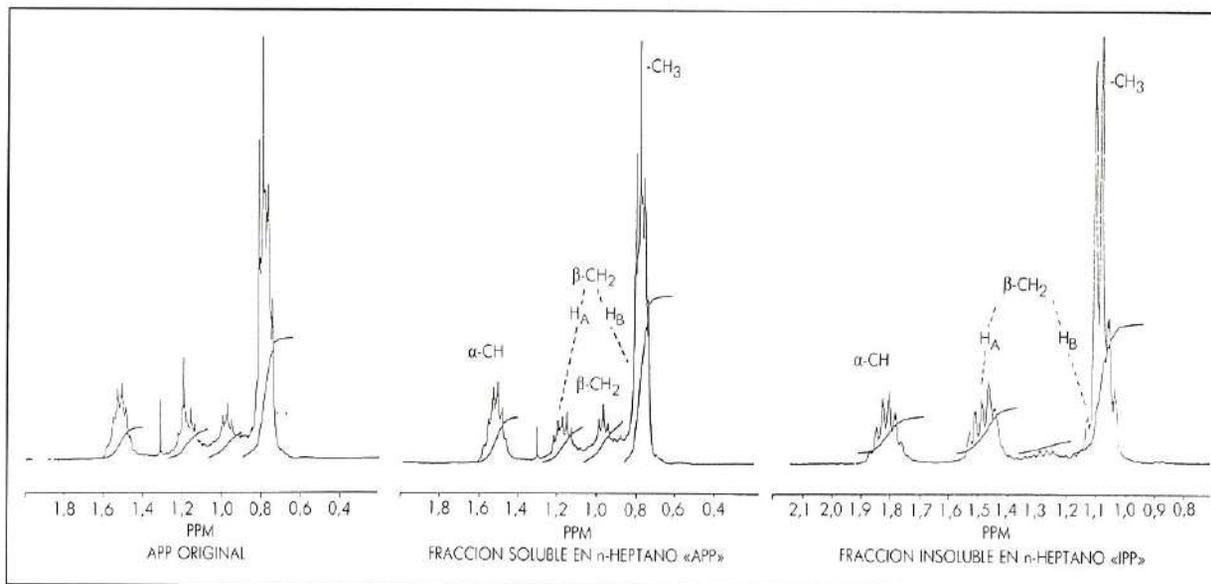


FIGURA 6. Espectros ^1H -RMN del polipropileno.

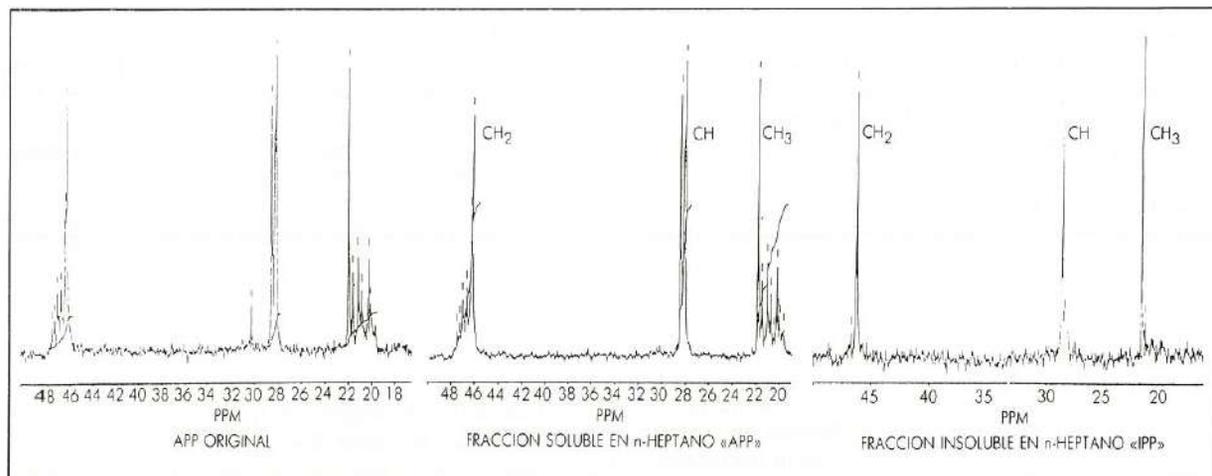


FIGURA 7. Espectros ^{13}C -RMN del polipropileno.

con los protones α -etínicos, y porque la diferencia en los desplazamientos químicos de los protones α -CH y β -CH₂ son relativamente pequeñas. Observando el espectro ^1H -RMN del polipropileno atáctico original, se puede decir que contiene secuencias de los tres estereoisómeros posibles, isotáctico, sindiotáctico y atáctico y además impurezas entre las que se pueden incluir trazas de polietileno.

Después de la separación con n-heptano, el espectro ^1H -RMN de la fracción soluble, «APP», es muy semejante al original, y sólo se acusa la casi desaparición de impurezas. En estos espectros, son los protones metilénicos los que nos informan de la naturaleza y configuración estereoquímica del polímero.

En el polipropileno isotáctico, en cada unidad de monómero que se repite, los protones β -metilénicos no son magnéticamente equivalentes y el protón H_A, en posición trans con respecto a los grupos metílicos da lugar a un multiplete centrado a 1,18 PPM respecto al tetramilsilano utilizado como compuesto de referencia interna. Este multiplete está formado por dos tripletes originados como consecuencia del acoplamiento geminal de H_A con el protón H_B y vecinal con los protones H_C de los grupos α -CH adyacentes.

Sin embargo, el protón H_B en el monómero sindiotáctico, con respecto a los grupos metilo, da lugar a un multiplete centrado a 0,80 PPM, que solapa sensiblemente con el doblete de gran intensidad asignado a los

grupos -CH₃ acoplados vecinalmente con los protones α -CH_C

En el caso del monómero sindiotáctico, los protones β -CH₂ son magnéticamente equivalentes, lo que da lugar a la aparición de un triplete en el espectro ^1H -RMN centrado a 0,98 PPM.

Los espectros ^{13}C -RMN confirman la presencia de polipropileno isotáctico en el polipropileno atáctico (producto de desecho), empleado en la modificación.

En el espectro ^{13}C -RMN del polipropileno isotáctico aparecen tres singletes correspondientes a carbonos de grupos metileno, metino y metilo de secuencias isotácticas, en las cuales los carbonos siempre están situados en los mismos entornos estructurales.

En el caso del polipropileno atáctico, los multipletes que aparecen en el espectro reflejan los diversos entornos que rodean a los diferentes carbonos.

CONCLUSIONES

Las técnicas analíticas y físico-químicas empleadas para la caracterización del polipropileno atáctico permiten determinar las propiedades tecnológicas y el comportamiento reológico del polímero. Por otra parte las técnicas espectroscópicas informan sobre la estructura del polímero.

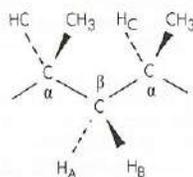
La metodología utilizada para la caracterización del polipropileno atáctico se puede hacer extensiva para caracterizar a la amplia gama de polímeros que se utilizan actualmente para modificar betunes.

AGRADECIMIENTOS

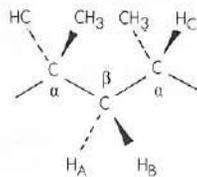
Se agradece la subvención concedida por la CICYT para la realización de este proyecto de investigación.

BIBLIOGRAFIA

1. SAN ROMAN, J., y MADRUGA, E. L. (1988). Revista de Plásticos Modernos. Núm. 385, 55-74.



Unidad de polipropileno isotáctico



Unidad de polipropileno sindiotáctico

2. PEARSON, D. S.; FETTERS, L. J., et al. (1988). Macromolecules. Vol. 21, 478-484.
3. TANG, Y.; TZOGANAKIS, C., et al. (1988). Journal of Elastomers and Plastics. Vol. 20, 327-345.
4. RUBIO, B. (1989). Rutas Técnicas. Núm. 12, 10-22.
5. MARTINEZ DE LAS MARIAS, P. (1972). Química y física de los altos polímeros y materias plásticas. Editorial Alhambra, 224-234.
6. MALEY, L. E. (1965). Journal of Polymer Science. Part C. Núm. 8, 253-268.
7. NUNES, R. W.; MARTIN, J. R., y JONHSON, J. F. (1982). Polymer Engineering and Science. Vol. 22. Núm. 4, 205-228.
8. BURFIELD, D. R., y LOI, P. S. (1988). Journal of Applied Polymer Science. Vol. 36, 279-293.

BASES DEL CONCURSO

II Premio Internacional Puente de Alcántara

Convocado por la
Fundación San Benito de Alcántara

La Fundación San Benito de Alcántara convoca el Premio Internacional Puente de Alcántara, que se otorgará de acuerdo con las siguientes bases:

1.º A este Premio podrán optar las Obras Públicas (construcción o conjunto de construcciones de Ingeniería Civil) finalizadas entre el 1 de Enero de 1989 y el 31 de Julio de 1990 en España, Portugal y países Iberoamericanos.

2.º El Puente de Alcántara, símbolo universal de la importancia cultural y tecnológica de las Obras Públicas de todos los tiempos, se considerará paradigma representativo de las características ideales de las obras a las que va dirigido este Premio que lleva su nombre.

El Jurado estimará, por tanto, de forma fundamental, la importancia cultural, tecnológica, estética, funcional y social de las obras que se presenten al concurso, así como la calidad técnica y estética de los proyectos y la perfección alcanzada en la ejecución de los mismos.

3.º El Premio se otorgará conjuntamente a los promotores, proyectistas y constructores de la Obra Pública elegida. Estos tres destinatarios del Premio recibirán una idéntica distinción.

4.º Podrán tomar la iniciativa para concursar a este Premio los promotores, proyectistas o constructores de las Obras Públicas, así como las Instituciones relacionadas con la Ingeniería Civil, en España, Portugal y países Iberoamericanos.

5.º Los candidatos al Premio deberán enviar sus propuestas a la sede de la Fundación San Benito de Alcántara en Madrid, calle Serrano nº 27, no más tarde del 31 de Julio de 1990.

6.º Se debe enviar la siguiente documentación:

- Motivación de la propuesta.
- Ficha en la que consten todos los datos de la obra y autores (promotor, proyectista y constructor).
- Material suficiente (planos, fotografías, etc.) para la más completa valoración de la obra por parte del Jurado.
- Paneles de 1,00x0,70 mts. recogiendo las características de la Obra, que servirán para facilitar la exposición de las Propuestas presentadas al Premio.

7.º El Jurado estará compuesto por representantes eminentes del mundo de la cultura y de la técnica de España, Portugal y de los países Iberoamericanos.

8.º El Jurado actuará colegiadamente y tomará sus acuerdos por mayoría de votos. En caso de empate en la segunda vuelta, el Presidente lo dirimirá mediante su voto de calidad.

9.º Corresponde al Jurado la interpretación de las presentes bases y la resolución de cuantas cuestiones puedan presentarse en la adjudicación del Premio.

10.º Las decisiones del Jurado serán inapelables.

11.º A todas las obras presentadas al Concurso se les otorgará un Diploma, y a la que resulte ganadora, un Premio consistente en una escultura de Miguel Berrocal.

De acuerdo con lo establecido en el punto tercero de estas Bases, el Premio será idéntico para los promotores, proyectistas y constructores de la obra elegida.

El Premio no podrá declararse desierto, ni concederse ex aequo.

12.º La obra ganadora podrá exhibir una placa, cuyo diseño normalizado será propuesto por la Fundación, en la que se mencionará el Premio y el año de concesión.

13.º Según las características de la obra premiada, la Fundación estimará la conveniencia de realizar una publicación sobre dicha obra.

14.º El Premio se entregará en un acto solemne, dentro del año 1990, en el monasterio-convento de San Benito, en la villa de Alcántara (Cáceres-España), sede de la Fundación.

El lugar y la fecha de la entrega del Premio podrán ser cambiados si alguna circunstancia especial lo aconsejara.