

00587



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

s

ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN DE ASFALTO CON
POLÍMEROS PARCIALMENTE HIDROGENADOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

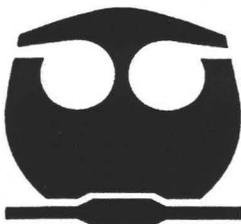
DOCTOR EN INGENIERIA QUÍMICA

CON LA ORIENTACIÓN EN:

ÁREA DE MATERIALES (POLÍMEROS)

P R E S E N T A:

MARÍA DE LOS ÁNGELES VARGAS HERNÁNDEZ



MEXICO D.F.

2005

m. 344647



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dr. Alberto Tecante Coronel
1er. VOCAL: Dr. Vladimir Escobar Barrios
2do. VOCAL: Dra. Patricia Guadarrama Acosta
3er. VOCAL: Dr. Humberto Vázquez Torres
SECRETARIO: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos
1er. SUPLENTE: Dr. Jorge Ancheyta Juárez
2do. SUPLENTE: Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Ingeniería Química y Laboratorio de Polímeros en la Facultad de Química; Laboratorio de Reología en el Instituto de Investigaciones en Materiales.

SUSTENTANTE:



MARÍA DE LOS ÁNGELES VARGAS HERNÁNDEZ

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e Impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: María de los Angeles Vargas Hernández

FECHA: 25/05/05

FIRMA: 

DEDICATORIAS

Todo el trabajo, esfuerzo, aprendizaje, experiencias buenas y poco afortunadas, el sacrificio y la satisfacción que están explícitos en cada página que constituye esta tesis están dedicados a las personas que por fortuna forman parte de mi vida y con quienes he compartido momentos maravillosos.

En primer término, le dedico este trabajo a mi Familia; integrada por mis padres, mis hermanos y por mi sobrino Miguel Ángel de Jesús Hofweber. De manera muy especial, extendiendo esta dedicatoria a mi madre, quién siempre consiguió levantarme el ánimo y me impulsó a concluir este trabajo.

A Edtson Emilio Herrera Valencia, a quién respeto, admiro y quiero, le agradezco los consejos, la tranquilidad y la calma que solo una persona como él podría ofrecer. De la misma manera, le expreso mi gratitud por el apoyo y comprensión que me ha brindado. A ti y a tu familia muchas gracias por todo.

A mis amigos y compañeros Arturo Soto, Miguel Ángel, Juan Carlos, Gil, Pedro García Morán, Juan José, José Alfredo Tenorio, Fausto y Arturo. Especialmente expreso mi gratitud y amistad a Enrique Soto por toda la ayuda y apoyo que me otorgó durante la caracterización reológica de mis materiales.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las siguientes personas: Q. Maricela Gutiérrez, Q.F.B. Rosa Isela del Villar, Q.I. Cecilia Salcedo, Q. Margarita Portilla e I.Q. Luz María el apoyo, conocimiento y ayuda en la caracterización de mis materiales por espectroscopia por infrarrojo, $^1\text{H RMN}$, difracción por rayos X, y DSC. Así como su invaluable amistad.

A la maestra Imelda Velázquez Montes coordinadora de servicios de información digital de la facultad de química, quien me ayudo en la búsqueda y consulta de toda la información referente a este trabajo.

Agradezco a mis amigos y compañeros de trabajo del Laboratorio de Ingeniería Química (LIQ): Rafaela Gutiérrez, Lucila Méndez, Martha Moreno, María Eugenia y Dr. Martín Hernández Luna su amistad, apoyo y motivación.

Al personal del Taller de Mantenimiento del LIQ, le agradezco su colaboración en la construcción de mi equipo de modificación de asfalto.

A los Doctores Ángel Enrique Chávez y Luis Felipe del Castillo, a quienes admiro y respeto, les agradezco su apoyo académico, tiempo y amistad.

A los miembros de mi jurado quienes contribuyeron enormemente en el mejoramiento de este documento, gracias a sus comentarios, conocimiento y experiencia. De ustedes me llevo un grato recuerdo.

Al Dr. Octavio Manero a quién agradezco la dirección, la orientación, el tiempo, la enseñanza y el apoyo que me otorgó durante el desarrollo de este trabajo.

Por último, agradezco a Dios por todas las cosas buenas que me ha obsequiado y por la enseñanza que me deja con las experiencias no tan agradables.

*“Elige por maestro a aquel del que por sus obras más vieres,
y no por lo que más escuches de sus labios”.*

Séneca

ÍNDICE GENERAL

	Páginas
RESUMEN	7
ABSTRACT	8
 CAPÍTULO I	
I.- INTRODUCCIÓN	9
 CAPÍTULO II	
 ANTECEDENTES	
II.1 Asfalto modificado	12
II.2 Polímeros modificadores	14
II.2.1 Polímeros plásticos	14
II.2.2 Elastómeros	15
II.2.3 Fibras	21
II.3 Métodos y especificaciones del asfalto y AM	23
II.4 Predicción de las propiedades reológicas del AM	24
 II.5 Objetivos	 27

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

III Materiales	29
III.1 Polímeros modificadores	29
III.2 polímeros hidrogenados	31
III.3 Espectroscopia de infrarrojo	32
III.4 Espectroscopia por resonancia magnética nuclear de protón	32
III.5 Calorimetría diferencial de barrido	33
III.6 Cromatografía de permeación en gel	33
III.7 Preparación de asfalto modificado	33
III.8 Penetración (ASTM D-5)	34
III.9 Temperatura de ablandamiento (ASTM D-1084)	34
III.10 Mediciones de viscosidad aparente	35
III.11 Prueba de estabilidad a altas temperaturas	35
III.12 Microscopia óptica de fluorescencia	35
III.13 Caracterización reológica	36

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 Polímeros	37
IV.1.1 Microestructura	37
IV.1.2 Distribución de pesos moleculares	42
IV.1.3 Calorimetría diferencial de barrido	43
IV.2 Modificación de asfalto	45
IV.2.1 Penetración y temperatura de ablandamiento	46
IV.2.2 Viscosidad aparente (ASTM D4402-87)	48
IV.2.3 Microscopia óptica de fluorescencia	50

IV.2.4 Prueba de estabilidad a altas temperaturas	53
IV.2.5 Sensibilidad a la temperatura	58
IV.2.6 Propiedades viscoelásticas del asfalto y AM	60
IV.3 Análisis y predicción de las propiedades viscoelásticas del AM	65
IV.3.1 Curvas maestras	65
IV.3.2 Modelo de multimodos de Maxwell	68
IV.3.3 Modelo de emulsión de Palierne	72
IV.3.4 Diagramas Cole-Cole	80
IV.3.5 Influencia de los parámetros de emulsión	84
IV.3.5.1 Fracción volumen	84
IV.3.5.2 Tensión interfacial	87
IV.3.5.3 Radio de la partícula dispersa	90

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

V.1 Conclusiones	93
V.2 Recomendaciones	97

BIBLIOGRAFÍA 98

ANEXOS

ANEXO I Componentes del asfalto	105
ANEXO II Compatibilidad asfalto-polímero	110
ANEXO III Reacciones de polimerización e hidrogenación	114

ÍNDICE DE TABLAS

		Páginas
Tabla 1	Características de los polímeros modificadores de asfalto.	22
Tabla 2	Microestructura del polímero precursor y polímeros parcialmente hidrogenados obtenida por espectroscopia por infrarrojo (FTIR) y espectroscopia de resonancia magnética de protón (^1H NMR).	40
Tabla 3	Características de los polímeros SBS-0 y polímeros parcialmente hidrogenados.	45
Tabla 4	Efecto de la hidrogenación del polímero sobre la energía de activación.	50
Tabla 5	Parámetro de sensibilidad, β' , para el asfalto y AM a diferentes temperaturas y frecuencias.	60
Tabla 6	Efecto del grado de hidrogenación del polímero sobre el funcionamiento del asfalto modificado.	65
Tabla 7	Módulos dinámicos a la frecuencia de cruce para el asfalto y AM.	68
Tabla 8	Propiedades del AM; radio de la partícula (R), fracción volumen (ϕ) y tensión interfacial, α .	74
Tabla 9	Tiempos de relajación característicos y módulos elásticos G_p y G_∞ a partir de los datos experimentales para cada AM.	79
Tabla 10	Parámetros de emulsión para el AM evaluados con la ecuación de Palierne.	80

INDICE DE FIGURAS

	Páginas
Figura 1	Estructura de los copolímeros SBS o SEBS. 16
Figura 2	Esquema del copolímero SBS o SEBS en el asfalto. 17
Figura 3	Trayectoria de degradación de los polímeros SBS. 19
Figura 4	Espectros de infrarrojo (FTIR) de las muestras (A) SBS0, (B) SBS-25, (C) SBS-50 y (D) SBS-65. 39
Figura 5	Espectro por resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-NMR}$) de los polímeros (A) SBS-0 y (B) SBS-65. 41
Figura 6	Distribución de pesos moleculares de los polímeros (A) SBS-0, (B) SBS-25, (C) SBS-50 y (D) SBS-65. 42
Figura 7	DSC del polímero precursor (A) SBS-0 y polímeros hidrogenados (B) SBS-25, (C) SBS-50 y (D) SBS-65. 44
Figura 8	Penetración del asfalto y AM. 47
Figura 9	Temperatura de ablandamiento para el asfalto y AM. 49
Figura 10	Efecto de la temperatura sobre la viscosidad aparente del asfalto y AM. 48
Figura 11	Morfología del asfalto modificado con (A) SBS-0, (B) SBS-25, (C) SBS-50 y (D) SBS-65. 53
Figura 12	Efecto del nivel de saturación del polímero SBS sobre la estabilidad de almacenamiento a altas temperaturas en el AM. 54

Figura 13	Microscopia por fluorescencia del AM con (a) SBS-0; (b) SBS-25, (c) SBS-50 y (d) SBS-65 después de la prueba de almacenamiento a altas temperaturas.	56
Figura 14	Relación entre índice de separación y tipo de polímero modificador.	57
Figura 15	Módulo complejo y $\tan \delta$ vs temperatura.	61
Figura 16	Módulo elástico contra la frecuencia a la temperatura de 75°C para el asfalto AC-20 y AM.	62
Figura 17	Diagrama Black (ángulo de fase, δ contra el módulo complejo, G^*) para el asfalto AC-20 y AM.	64
Figura 18	Curva maestra para el asfalto AC-20, G' y G'' contra frecuencia reducida, $T_R = 25^\circ\text{C}$ y predicción de los módulos dinámicos a partir de la Ec. de Maxwell.	66
Figura 19	Curvas maestras y predicción de los módulos dinámicos con la ecuación de Maxwell para el AM.	70
Figura 20	Predicción del módulo G^* con el modelo de emulsión de Palierne para cada AM.	77
Figura 21	Diagrama Cole-Cole para cada AM: a) SBS-0, b) SBS-25, c) SBS-50 y c) SBS-65.	82
Figura 22	Efecto de la fracción volumen sobre el módulo complejo según el modelo de Palierne: a) SBS-0, b) SBS-25, c) SBS-50 y c) SBS-65.	85
Figura 23	Efecto de la tensión interfacial sobre el módulo complejo según el modelo de Palierne: a) SBS-0, b) SBS-25, c) SBS-50 y c) SBS-65.	88
Figura 24	Efecto del tamaño de la partícula dispersa sobre el módulo complejo según el modelo de Palierne: a) SBS-0, b) SBS-25, c) SBS-50 y c) SBS-65.	91

RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo consistió en investigar el efecto que tiene la hidrogenación parcial de los polímeros tribloque estireno-butadieno-estireno, SBS, sobre las propiedades mecánicas de asfalto modificado, AM. Los copolímeros modificadores de asfalto se obtuvieron por polimerización aniónica secuencial empleando como disolvente ciclohexano, seguida por una reacción de hidrogenación homogénea del tipo Ziegler-Natta *in situ*, variando el tiempo de reacción con el propósito de obtener polímeros con diferente grado de saturación. El polímero precursor, SBS-0 con un contenido del 10% de enlaces vinílicos, fue selectivamente hidrogenado, y los productos se caracterizaron por FTIR, ¹HNMR, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y cromatografía de permeación en gel (GPC). Posteriormente se modificó al asfalto AC-20 con los polímeros preparados y se realizó la prueba de estabilidad a altas temperaturas, con el propósito de evaluar la compatibilidad que existe entre el asfalto y el polímero hidrogenado. El AM y las muestras segregadas se caracterizaron por microscopía óptica de fluorescencia, pruebas mecánicas y reológicas. La hidrogenación parcial del bloque de polibutadieno del SBS produce un mejoramiento en las propiedades mecánicas del AM, así como en la compatibilidad y estabilidad térmica. Esta evidencia se confirma al comparar las propiedades de estas mezclas con el asfalto modificado con el polímero precursor SBS-0. La morfología del AM con los polímeros parcialmente hidrogenados presenta cambios substanciales, debido a que la compatibilidad entre el polímero y el asfalto aumenta. En el caso del polímero SBS-65, con un porcentaje de hidrogenación elevado, la compatibilidad con el asfalto disminuye debido a la naturaleza semicristalina del polímero. El principio de superposición tiempo-temperatura es válido para el asfalto y los diferentes AM estudiados en este trabajo. El comportamiento viscoelástico de cada material se analizó con la ecuación generalizada de Maxwell y se obtuvo el espectro de tiempos de relajación de cada material. Las propiedades reológicas de cada AM fueron evaluadas mediante el modelo de emulsión de Palierne a partir de las propiedades mecánicas de cada componente de la mezcla, considerando el tamaño de la gota y la fracción volumen de la fase dispersa.

ABSTRACT

This work examines the modification of asphalt with hydrogenated styrene copolymers containing different amounts of butadiene and ethylene-co-butylene. These hydrogenated (SBEBS) copolymers were produced by in-situ hydrogenation following a Ziegler-Natta catalytic reaction of poly (styrene-butadiene-styrene) tri-block copolymers (SBS), which were previously synthesized by anionic polymerization. Control over the hydrogenation time produces SBEBS polymers with various degrees of saturation of the polybutadiene block, as characterized by FTIR, ¹HNMR, differential scanning calorimetry (DSC) and gel permeation chromatography (GPC). Polymer-modified asphalts (PMA) were obtained by a high-temperature mixing process with AC-20 asphalt (Salamanca, Mexico) and SBS or SBEBS copolymers. PMA samples were characterized before and after high-temperature storage tests by fluorescence microscopy, rheometry, and mechanical tests. Results indicate that PMA obtained from SBEBS contain a polymer matrix with well-dispersed asphalt rich phase, with improved mechanical and thermal stability over those PMA produced with SBS. Compatibility between SBEBS and the aromatic fraction of maltenes can explain the dispersion of the polymer in asphalt and the enhanced properties.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Este trabajo versa sobre la modificación de asfalto con polímeros de estireno-butadieno-estireno parcialmente hidrogenados. En particular, se propone la investigación del efecto que puedan tener el tipo y cantidad de dobles ligaduras de la parte diénica de dichos polímeros sobre las propiedades de asfalto modificado con ellos. Por lo tanto, todas y cada uno de las partes que integran este documento fueron escritas con esa perspectiva.

Las investigaciones sobre la producción de asfalto modificado, AM, han permitido establecer algunos criterios para seleccionar el agente modificador, en función del tipo de asfalto y de la aplicación que se le vaya a dar a dicho material compuesto¹⁻²¹. No obstante los esfuerzos realizados hasta la fecha para la selección del polímero modificador requieren de una gran cantidad de trabajo empírico¹⁻¹¹, en buena medida porque no se han establecido claramente las relaciones que existen entre las características del polímero modificador y las propiedades mecánicas del asfalto modificado con dicho polímero.

Para mejorar algunas de las propiedades del asfalto, tales como las resistencias mecánica y termo-oxidativa, se ha mezclado (modificado) el asfalto con polímeros de naturaleza muy variada¹⁻²¹. Entre los agentes modificadores que se usan más frecuentemente están los copolímeros de estireno y butadieno, producidos tanto en emulsión como vía polimerización aniónica en solución, porque este tipo de polímero se incorpora con relativa facilidad al asfalto y es capaz de mejorar su resistencia mecánica en un intervalo amplio de temperaturas. Esto se debe a la naturaleza termoplástica de este tipo de copolímeros. Se ha podido comprobar que la parte diénica juega un papel relevante cuando el AM se encuentra a bajas

temperaturas (-90 °C), mientras que la parte estirénica responde del buen comportamiento del AM a altas temperaturas (100 °C)¹⁶.

Sin embargo, los polímeros que contienen polidienos se degradan con relativa facilidad; esto se debe a la gran cantidad de dobles ligaduras que contienen, las cuales, si bien son útiles en el proceso de formación de las redes del elastómero, también son altamente reactivas. Por ejemplo, estas dobles ligaduras pueden sufrir reacciones de isomerización, rompimiento de cadena, oxidación, transferencia de hidrógeno y entrecruzamiento, lo cual se traduce en un cambio evidente en las propiedades, no sólo del polímero sino también en las propiedades del asfalto modificado¹⁶. Por esta razón, cuando el AM va a estar sometido a condiciones extremas de trabajo mecánico, temperatura y ambiente oxidante, como es el caso del asfalto de carreteras, se recomienda producirlo a partir de polímeros que tengan una buena resistencia térmica²²⁻³⁴.

Una forma de producir polímeros de butadieno PB y estireno-butadieno SBR con una cantidad controlada del tipo de dobles ligaduras (cis, trans y vinil) de la parte diénica es mediante la hidrogenación catalítica homogénea de tipo Ziegler-Natta o Wilkinson³⁵⁻³⁷. Por lo tanto, con el propósito de investigar el efecto que pueda tener la cantidad y tipo de dobles ligaduras del polibutadieno sobre las propiedades del AM, se propone utilizar polímeros modelo del tipo SBS en dicha modificación.

En los últimos años se han realizado trabajos para mejorar la estabilidad y la compatibilidad, con la finalidad de optimizar la formulación de estas mezclas. Estas mejoras incluyen una evaluación y predicción de las propiedades mecánicas mediante un análisis reológico^{16,18}.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

Por varios años, el asfalto ha sido un material ampliamente usado en la industria de la construcción. Actualmente, este material presenta un mayor deterioro debido al aumento en la carga vehicular, cambios climatológicos y por el insuficiente periodo de mantenimiento^{16,17}. Los tipos de deterioro que generalmente se observan en el asfalto para pavimentos son los siguientes: deformación permanente (rutting), rompimiento térmico (cracking), deformación por carga, agrietamiento por agua y envejecimiento³⁴.

El efecto de envejecimiento del asfalto es evidenciado por el endurecimiento que presenta debido a la oxidación de la fase malténica. En aplicaciones para pavimento el asfalto está sujeto a tres tipos de envejecimiento: a) almacenamiento, b) mezclado, transporte y distribución y c) durante su ciclo de vida.

En general, el asfalto no exhibe buenas propiedades mecánicas porque es duro y quebradizo en climas fríos, mientras que en climas calientes es suave y fluye, además de presentar baja recuperación elástica¹⁶.

De acuerdo a esta problemática planteada, varios trabajos se han realizado con el propósito de mejorar las propiedades mecánicas, calidad y durabilidad del asfalto en un intervalo amplio de temperaturas; no solamente para pavimentos, sino con una visión más amplia de usos, como por ejemplo; adhesivos, impermeabilizantes, aditivos, etc¹⁻²⁰.

II.1 Asfalto modificado

La mezcla de polímeros en el asfalto, es una alternativa ampliamente aceptada en los últimos años, pero cabe mencionar que esta técnica surgió en 1823 cuando una fábrica ubicada en la Gran Bretaña mezclaba hule natural con asfalto. Posteriormente, durante la Segunda Guerra Mundial, el hule natural fue reemplazado por polímeros sintéticos¹⁶.

Actualmente, se han realizado varios estudios relacionados a la modificación de asfalto, empleando una gran variedad de polímeros, pero aún no se ha logrado establecer con precisión el comportamiento real de estos materiales debido a los diferentes tipos o grados de asfalto que existen y a su naturaleza sumamente compleja¹⁻²⁷.

El asfalto modificado, AM, se obtiene por la incorporación de un polímero dentro del asfalto mediante un proceso de mezclado mecánico o por reacción química.

La selección del polímero como modificador de asfalto depende del uso que se le vaya a dar al material y a las condiciones a las cuales va a estar expuesto. Por ejemplo, en el asfalto para pavimentos se desean las siguientes características: funcionamiento y durabilidad, con el fin de reducir los costos de mantenimiento e incrementar su ciclo de vida¹⁷, adicionalmente a las características mencionadas, es deseable el mejoramiento en las siguientes propiedades:

- a) Resistencia al flujo a altas temperaturas
- b) Flexibilidad a bajas temperaturas
- c) Material manejable de acuerdo a métodos convencionales empleados en asfalto para pavimento
- d) Estabilidad a temperaturas elevadas
- e) Resistencia a la deformación

f) Suficiente adherencia

Cuando un polímero se agrega al asfalto, el grado de modificación que se logra depende de los siguientes factores^{16,17}:

- 1) Características del asfalto
- 2) Características del polímero
- 3) Condiciones de mezclado
- 4) Compatibilidad entre el polímero y el asfalto
- 5) Resistencia a la degradación del polímero a la temperatura de mezclado
- 6) Nivel de procesamiento, el cual debe implicar procesos de mezclado convencionales
- 7) Estabilidad de la mezcla al almacenamiento, aplicación y servicio
- 8) Baja susceptibilidad a la temperatura

Tradicionalmente, la incorporación de polímeros en el asfalto incrementa el precio del producto entre un 60 y 100%, si se consideran las siguientes ventajas¹⁷:

- 1) Bajo precio del polímero
- 2) Se requiere de poca cantidad de polímero. La cantidad de polímero adicionado al asfalto se encuentra entre un 2 y 10% en masa sobre 100 gramos de asfalto. Comúnmente se usa 5 o 6 % y actualmente esta cantidad se ha reducido a un 2 ó 3%.
- 3) El tiempo de vida del asfalto modificado empleado en pavimentos aumenta hasta 10 veces.

II.2 Polímeros modificadores de asfalto

Los polímeros que generalmente se emplean como modificadores de asfalto, pueden clasificarse en tres categorías: polímeros plásticos, elastómeros y fibras^{16,17}.

II.2.1 Polímeros plásticos

Los polímeros plásticos o termoplásticos que destacan en este rublo son^{16,17}: polietileno (PE), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo (CPV), poliestireno (PS) y acetato de vinil etileno (EVA). Estos polímeros al mezclarse con el asfalto producen un aumento en la viscosidad y rigidez del material a temperatura ambiente, pero no son elásticos y tienden a separarse a temperaturas elevadas. No obstante, con estas desventajas, el polímero EVA ha sido ampliamente usado para reforzar el asfalto y disminuir el problema del acanalamiento.

De la misma manera, también se ha trabajado con polímeros termofijos, como las resinas epóxicas y fenólicas, poliésteres insaturados y los poliuretanos¹⁶. Estos polímeros tienen la particularidad de incrementar la rigidez del AM, por la formación de una red tridimensional dentro del asfalto producto de la reacción química que ocurre al ser mezclados con el asfalto a temperaturas altas. Las resinas termofijas presentan grandes ventajas, como por ejemplo: mejoran la adhesión, la resistencia y durabilidad del material. La limitación que se tiene con estos polímeros es su elevado costo; por lo que su aplicación se reduce en áreas altamente especializadas como la industria bélica.

II.2.2 Elástomeros

El segundo grupo está constituido por los elastómeros; como por ejemplo, polibutadieno (PB), poliisopreno (PII), copolímero estireno-butadieno (SBR), polímero tribloque estireno-butadieno-estireno (SBS) y su versión hidrogenada estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), entre otros¹⁻³⁴. El efecto inmediato que producen estos polímeros en el asfalto es el incremento de la viscosidad y la elasticidad del AM, además del mejoramiento de sus propiedades a bajas temperaturas y la resistencia a la deformación permanente^{1-8,15,16}. En algunos casos se reduce el envejecimiento y la oxidación del asfalto cuando se mezcla con polímeros del tipo SEBS^{5,7,16-18}.

Actualmente, el polímero SBS es el agente modificador más apropiado^{1-12,15-34} para el asfalto en pavimentos principalmente por sus dos características: 1) el polímero SBS presenta una morfología de dos fases, es decir, un dominio esférico formado por los bloques de estireno (PS) dentro de la matriz de polibutadieno (PB), Figura 2. Por lo que este polímero posee dos temperaturas de transición vítrea, T_g , una a la temperatura de $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ que corresponde al bloque de polibutadieno y la otra temperatura a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ que indica los dominios del bloque de poliestireno. El efecto que tienen los bloques de poliestireno de los polímeros SBS es el incremento de la rigidez del asfalto, con esto se reduce el problema de acanalamiento a altas temperaturas, mientras que el bloque de polibutadieno proporciona resistencia al rompimiento a bajas temperaturas de servicio¹⁵⁻¹⁶.

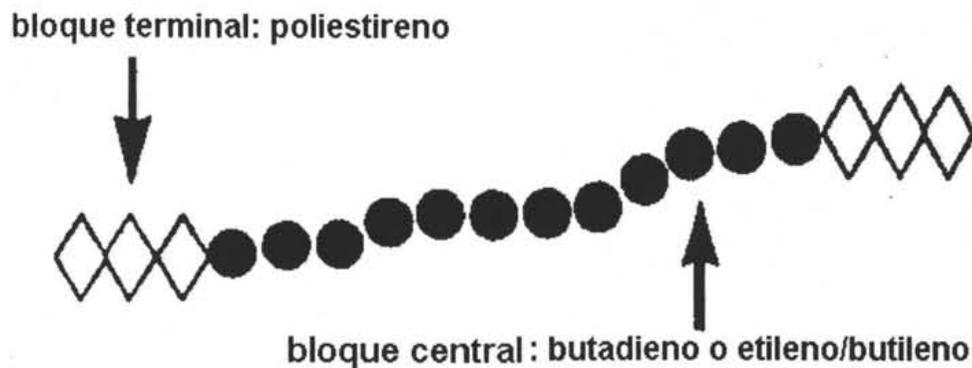


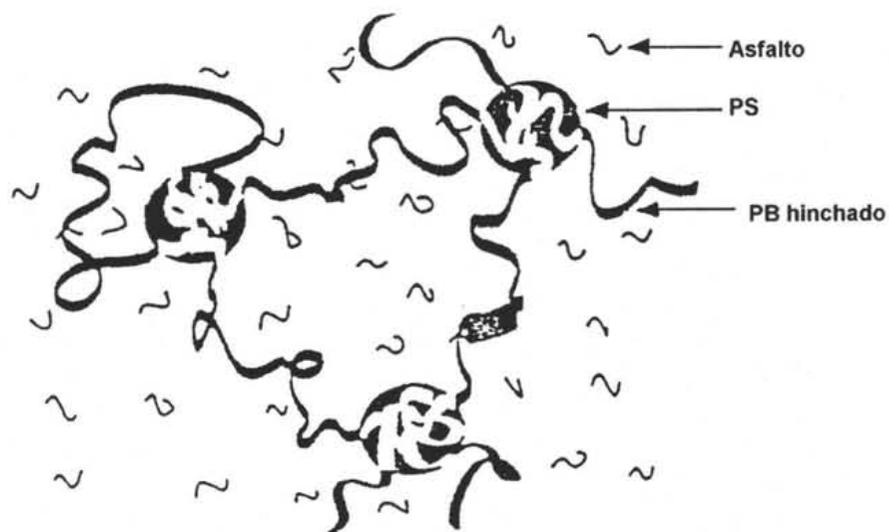
Figura 1 Estructura de los copolímeros SBS o SEBS¹⁶.

(2) Su habilidad para formar una red tridimensional a bajas temperaturas¹⁵. La morfología que presentan los polímeros SBS en el asfalto puede describirse de la siguiente manera; el poliestireno (PS) presente en los bloques terminales del polímero se agrupa formando un dominio rígido, mientras que los bloques de polibutadieno (PB) actúan como uniones amorfas elásticas entre estos puntos de enlace (microfases) como se muestra en la Figura 2.

En este caso la incompatibilidad entre los dos bloques del copolímero produce una red elástica dentro del asfalto¹⁵⁻¹⁷, a esta estructura se le conoce como macrorred. Esta macrorred es la responsable del mejoramiento de las propiedades mecánicas del AM. Una estructura similar se forma con los polímeros SEBS, en este caso el bloque que corresponde al hule estaría formado por etileno/butileno. La formación de esta "macrorred" es una función de la miscibilidad de los bloques del polímero con las fracciones del asfalto (Anexo II).

Debido a que esta red tridimensional es sólo física, el polímero puede fluir a altas temperaturas, facilitando de esta manera su mezclado y procesamiento con el asfalto.

En el asfalto modificado existe una íntima relación entre el polímero modificador y los componentes del asfalto (Anexo I), estos últimos pueden actuar como disolventes o agentes de hinchamiento para el polímero. Un asfalto con un contenido elevado de fracciones aceitosas disuelve y expande al polímero cerca de nueve veces su volumen original¹⁶.



F
Figura 2 Esquema del copolímero SBS o SEBS en el asfalto¹⁵.

Las principales desventajas que presentan los polímeros diénicos como los SBR o SBS, son las siguientes: 1) cuando se encuentran expuestos a cambios de temperatura y al oxígeno del ambiente, como ocurre en pavimentos, el polímero sufre reacciones de degradación y entrecruzamiento, no obstante que a estos materiales se le adicionan antioxidantes. Adicionalmente, por la presencia de diluyentes y de compuestos aceptores de radicales libres contenidos en el asfalto, se llevan a cabo reacciones de escisión; estas reacciones conducen a la degradación del polímero³⁵⁻³⁷. La ruta de degradación¹⁷ se presenta en la Figura 3. 2) Estos polímeros mezclados con el asfalto son inestables a altas temperaturas, es decir que, bajo estas condiciones, estos polímeros tienden a separarse del asfalto debido a la baja compatibilidad que existe entre estos componentes^{15,16,18,33}.

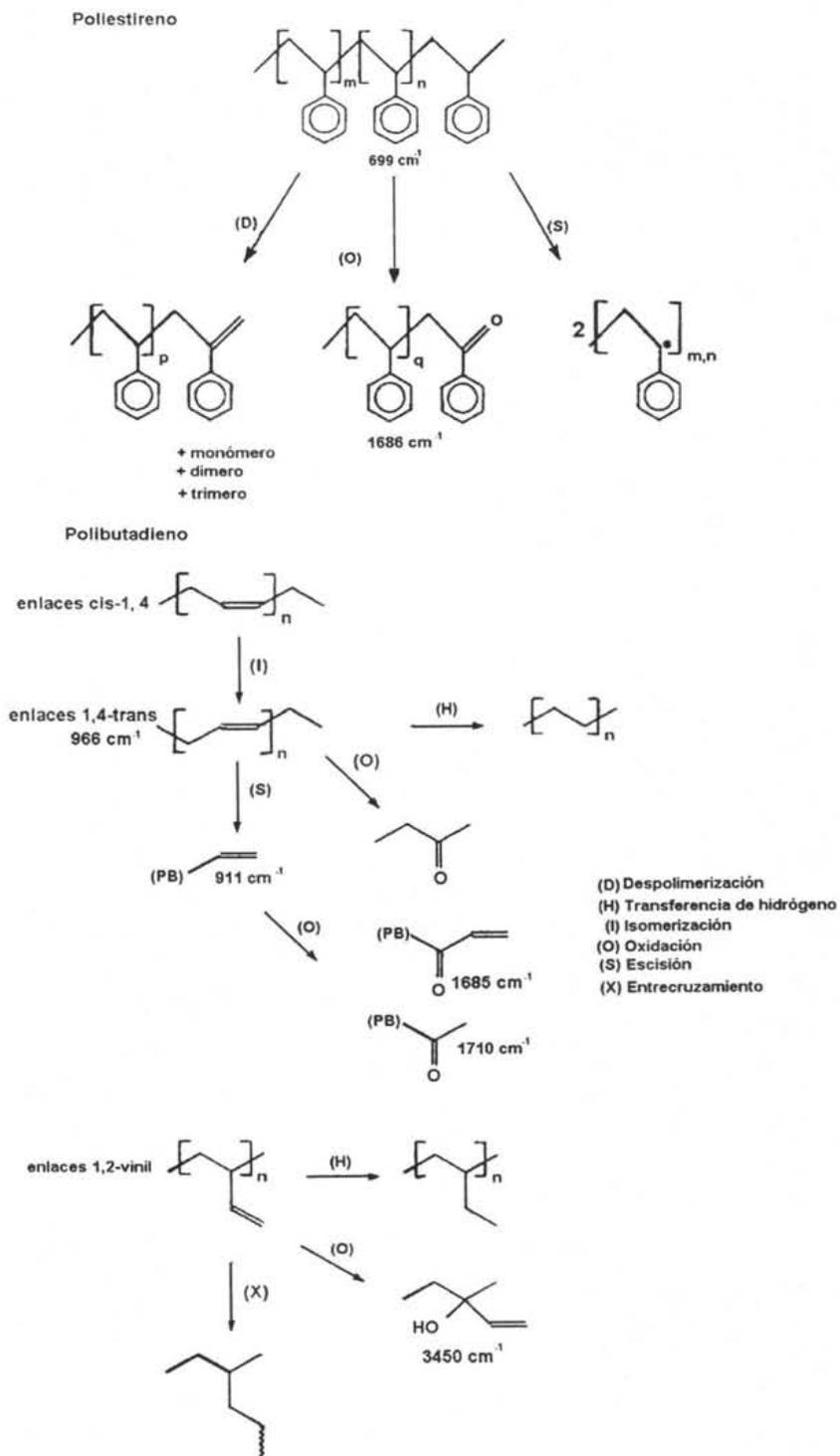


Figura 3 Trayectoria de degradación típica de los polímeros diénicos⁴¹.

Por la limitación que presentan los polímeros diénicos (degradación y entrecruzamiento a altas temperaturas), se han modificado químicamente, al hidrogenar las dobles ligaduras del polibutadieno con el propósito de obtener polímeros SEBS. Estos polímeros hidrogenados son más resistentes a la oxidación y más estables a altas temperaturas, por lo que el asfalto mezclado con estos materiales se aplica en regiones con climas drásticos^{16-18,34-45}. El mejoramiento que presentan los polímeros SEBS se atribuye a la presencia de los segmentos de polietileno que forman estructuras cristalinas^{35,36}. La hidrogenación de estos polímeros puede realizarse por medio de reacciones homogéneas, o bien, por reacciones heterogéneas^{35-37,42-53}.

Es importante indicar que el obtener un polímero con un elevado grado de hidrogenación (<90%) no significa que éste presente las mejores propiedades e inclusive este material sería poco procesable con el asfalto debido a su elevada rigidez^{35,45,46}. Mientras que en polímero con una baja saturación tendría propiedades parecidas a su polímero precursor no hidrogenado. Por esta razón es importante tener un control en el grado de saturación, con el propósito de obtener materiales con buenas propiedades mecánicas, estables a temperaturas elevadas y con un buen nivel de procesamiento o compatibilidad, en este caso con el asfalto.

Bajo este argumento, varios trabajos se han enfocado en mejorar la compatibilidad y estabilidad de la mezcla polímero-asfalto promoviendo la formulación de nuevos materiales, con el fin de obtener mezclas más resistentes y con mejores propiedades, que permitan cubrir las características necesarias para cada aplicación.

En este aspecto, los avances realizados consisten en: 1) mezclar una serie de polímeros con el asfalto, como por ejemplo; polietileno y SBS; 2) la adición de un polímero funcionalizado en el asfalto como es el caso del polímero Elvaroy, comercializado por Du Pont. Este es un estereopolímero ramificado que contiene etileno, butilacrilato y glicidil metacrilato (GMA), esta última molécula es la que reacciona con el asfalto, mejorando de esta manera las propiedades mecánicas del AM¹⁷; 3) Adición de azufre a la mezcla asfalto-polímero durante el procesamiento del material.

II.2.3 Fibras

Diferente a los polímeros mencionados, se encuentra el tercer bloque de modificadores de asfalto, las fibras. Tradicionalmente las fibras son empleadas para reforzar y endurecer al asfalto, especialmente en la industria de los impermeabilizantes^{16,17}. Con esto se obtiene material con mayor rigidez, reduciendo la deformación por carga y la fractura.

A manera de resumen, en la tabla 1 se presentan los polímeros modificadores más usados en el asfalto, así como sus usos y propiedades¹⁷.

Tabla 1 Características de los polímeros modificadores de asfalto.

Polímero	Ventajas	Desventajas	Usos
Poliétileno (PE)	Resistencia a altas temperaturas. Resistencia al envejecimiento. Bajo costo.	Difícil de dispersar en el asfalto. Baja estabilidad. Se requiere de altas concentraciones para obtener las propiedades deseadas. No se recupera elásticamente.	Usos industriales. Se aplica poco en asfalto para pavimentos.
Polipropileno (PP)	Se requiere de cantidades altas. Alta temperatura de ablandamiento. Baja penetración. Mayor resistencia a deformación por carga. Fácil manejo y distribución. Amplio rango de plasticidad.	Problemas de separación. No mejora la elasticidad o propiedades mecánicas. Baja resistencia a la fractura por carga a bajas temperaturas.	PP atáctico es usado para impermeabilizante. PP isotáctico no tiene aplicación comercial.
Acetato de vinil etileno (EVA) Metacrilato de etileno (EMA)	Excelente compatibilidad en algunos casos. Cambio de viscosidad mínimo comparado con otros productos. Estabilidad térmica a temperaturas de mezclado y manejo. Bajo costo comparado con copolímeros en bloque. Aumenta la dureza del material.	No mejora la recuperación elástica.	Pavimentos impermeabilizantes.
Cloruro de polivinilo (PVC)	Baja fractura	Actúa como un material de relleno	No tiene aplicación comercial.
Copolímeros en bloque de estireno-butadieno-estireno, (SBS) y estireno-isopreno-estireno, (SIS)	Alta flexibilidad a baja temperatura. Mejora el flujo y aumenta la resistencia a la deformación a altas temperaturas. Mejora la elasticidad. Incrementa la resistencia al acanalamiento	Alto costo. Reduce la resistencia a la penetración. Eleva la viscosidad del material a la temperatura de bombeo. Baja resistencia al calor y oxidación, debido a la presencia de dobles enlaces en la cadena del polibutadieno.	Pavimento impermeabilizantes.

II.3 Métodos y especificaciones del asfalto y AM

Como se ha señalado, la importancia que tiene el proceso de modificación de asfalto es fundamentalmente el mejoramiento de las propiedades del asfalto; con el fin de evaluar la efectividad que tiene el polímero en el asfalto se han propuesto varios métodos de caracterización, los cuales se clasifican como métodos estandarizados (ASTM) y no estandarizados. Los métodos convencionales como penetración y temperatura de ablandamiento son fáciles de determinar y de bajo costo; desafortunadamente, estas técnicas no describen adecuadamente el funcionamiento y mejoramiento de las propiedades mecánicas del material.

Los métodos estandarizados y no estandarizados que generalmente se emplean en el asfalto y AM son los siguientes¹⁶:

- 1) Composición basada en la solubilidad en n-heptano (ASTM D3279-90)
- 2) Penetración (ASTM D-5)
- 3) Temperatura de ablandamiento (ASTM D-36)
- 4) Viscosidad Brookfield (ASTM D4402-87)
- 5) Pruebas reológicas
- 6) Microscopia por fluorescencia
- 7) Estabilidad a altas temperaturas

Dentro de la caracterización del asfalto o AM, una herramienta de gran utilidad son las pruebas reológicas, las funciones materiales (G^* , G' , G'' , $\tan \delta$, η^*) obtenidas con este equipo describen el comportamiento del material en un intervalo amplio de temperaturas y frecuencias. Sin embargo este tipo de prueba es sumamente costoso y poco disponible para considerarse como un análisis de rutina¹⁶.

Sin embargo, las propiedades reológicas del asfalto describen su funcionamiento en sus diferentes aplicaciones, por esta razón esta caracterización es incluida dentro de sus especificaciones. Además, esta información es fundamental para poder predecir el comportamiento del material empleando modelos matemáticos.

II. 4 Predicción de las propiedades mecánicas del AM

La caracterización reológica del asfalto o AM permite evaluar sus propiedades bajo condiciones cambiantes de carga, tiempo y temperatura durante el ciclo de vida del material, lo que ni remotamente se logra con las clásicas pruebas de viscosidad y penetración. Las pruebas efectuadas con reómetros garantizan una verdadera representatividad de las características de los materiales durante su elaboración, almacenamiento y uso, además permiten la simulación de los efectos de deformación como por ejemplo: acanalamiento, agrietamiento por fatiga y por bajas temperaturas²¹⁻³³.

El asfalto es considerado como un material viscoelástico¹⁶. A bajas temperaturas o elevadas frecuencias, el asfalto se comporta como un sólido elástico; conforme aumenta la temperatura o disminuye la frecuencia es esencialmente un líquido newtoniano y se describe por la viscosidad independiente a la rapidez de deformación.

Por otro lado, no resulta adecuado establecer la relación composición química/propiedades reológicas del asfalto si únicamente se considera el contenido de sus fracciones. Los asfaltos con reología similar podrían tener diferente composición o viceversa. Las características estructurales del asfalto están determinadas por su constitución química y por las fuerzas moleculares (interacciones moleculares). Las fuerzas moleculares se deben a la presencia de diferentes grupos funcionales y a la cantidad y posición de estos^{55,56}. Estas especies influyen sobre las propiedades mecánicas del asfalto; por ejemplo, una

interacción fuerte produce grandes asociaciones o aglomerados con baja movilidad del sistema, resultando un comportamiento elástico. Bajo estas condiciones se forma una red elástica efectiva y se establece un balance entre las propiedades viscoelásticas del material. La adición o eliminación de los grupos funcionales polares aumenta o reduce la viscosidad.

El asfalto y el AM son considerados materiales termorreológicamente simples, por lo que se pueden construir sus curvas maestras con diferentes funciones materiales empleando el principio de superposición tiempo-temperatura. Aunque, por la naturaleza sumamente compleja del asfalto, el principio de superposición podría ser inválido a altas temperaturas³⁹.

El comportamiento viscoelástico lineal del asfalto y el AM generalmente se describe por medio de la ecuación de Maxwell^{8,29-31}. De esta manera se determinan los tiempos de relajación característicos de cada material. El asfalto presenta varios tiempos de relajación debido a su naturaleza sumamente compleja²⁸.

Existen en la literatura varios trabajos que se han enfocado sobre la predicción de las propiedades reológicas del asfalto y del AM empleando modelos matemáticos^{19,20}, como por ejemplo, Kerner, Ashby-Gibson, Kerner-Takayanagi, modelo de percolación y modelo de emulsión de Palierne^{21,57-60}. Estos modelos describen las propiedades reológicas del material en el intervalo de viscoelasticidad lineal y consideran la morfología del sistema⁵⁷⁻⁶⁰. Por lo tanto, es deseable establecer la relación procesamiento/morfología/propiedad del AM⁵⁷.

Con base en estos antecedentes, se ha demostrado que los polímeros SBS son ampliamente usados en la modificación de asfalto para pavimentos debido a sus propiedades y a su bajo costo si se compara con otros aditivos. Al adicionar este polímero en el asfalto se mejoran las propiedades del AM en todo el intervalo de

temperaturas de servicio, incrementando de esta manera su ciclo de vida. Pero debido a su reactividad con el oxígeno, a su baja resistencia al calor y por su baja compatibilidad con el asfalto, se han hidrogenado las dobles ligaduras del bloque diénico con el propósito de obtener polímeros con mejores propiedades mecánicas, mayor resistencia al calor, oxidación y a disolventes. Estos polímeros hidrogenados (SEBS) conocidos comercialmente con el nombre de Kraton G son aplicados en materiales que van a estar expuestos a condiciones ambientales drásticas^{16-18,34-45}, por presentar mejores propiedades que sus homólogos no hidrogenados^{16-18,34-45}, y por ser más estables a altas temperaturas^{34,54}.

Como se indica en este trabajo, existen muchos estudios realizados sobre la modificación de asfalto, incluyendo a los polímeros SBS y SEBS, pero lo que no se ha estudiado es el efecto que tiene el nivel de hidrogenación del bloque diénico de los SBS con un contenido del 10% de enlaces vinílicos en el mejoramiento de las propiedades mecánicas de las mezclas resultantes, ni se ha determinado el nivel de hidrogenación óptimo del polímero que permita obtener las mejores propiedades del material sin tener el problema de la baja compatibilidad que existe entre el polímero hidrogenado (semicristalino)^{34,35} y el asfalto, es decir, establecer la relación estructura del polímero/ propiedad del AM.

Por lo que la originalidad de este trabajo consiste en la preparación de mezclas de asfalto con polímeros SBS parcialmente hidrogenados, los cuales no son comercializados. Estos polímeros se obtuvieron en el laboratorio por medio de una reacción homogénea del tipo Ziegler-Natta. A través de la hidrogenación selectiva de las dobles ligaduras del polibutadieno, es posible tener polímeros de secuencias únicas, las cuales son inaccesibles, difíciles o demasiado caras de obtener por métodos convencionales³⁵.

Por otro lado, son pocos los trabajos que reportan la predicción de las propiedades reológicas del AM empleando un modelo de emulsión de Palierno²¹, este modelo permite evaluar parámetros como el tiempo de relajación de deformación de una partícula dispersa en una matriz, segunda región de meseta, tensión interfacial, efecto de la polidispersidad de las partículas dispersas sobre las propiedades reológicas, efecto de la concentración del polímero en el asfalto, considerando al sistema como una emulsión. Estos parámetros no son evaluados con los modelos antes citados.

II.5.- OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo consistió en investigar la relación estructura/morfología/propiedad del asfalto modificado con polímeros tribloque SBS parcialmente hidrogenados. Para alcanzar dicho objetivo, se establecieron los siguientes objetivos particulares:

- 1) Obtener polímeros modelo de estireno-butadieno-estireno, con propiedades bien conocidas, como son: composición, microestructura, peso molecular y principalmente grado de hidrogenación de las dobles ligaduras del bloque de polibutadieno mediante una polimerización aniónica en solución, seguida de una reacción de hidrogenación homogénea de tipo Ziegler-Natta.
- 2) Caracterizar el asfalto AC-20 en términos de su composición y propiedades mecánicas.
- 3) Modificar al asfalto con los polímeros modelos preparados.
- 4) Caracterizar estas mezclas con base en sus propiedades mecánicas.

- 5) Determinar experimentalmente la relación estructura del polímero modelo/propiedad del asfalto modificado.

- 6) Explicar los resultados obtenidos con base en las propiedades del asfalto, del elastómero y de la mezcla resultante, considerando las condiciones de preparación del AM.

- 7) Analizar el comportamiento reológico del asfalto y del AM con la ecuación constitutiva de Maxwell.

- 8) Predecir las propiedades reológicas de cada AM por medio del modelo de emulsión de Palierne.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

III Materiales

El asfalto AC-20 se obtuvo de la refinería de Salamanca, México; las propiedades físicas de dicha muestra fueron las siguientes: composición 80% maltenos y 20% asfaltenos (basado en la solubilidad en n-heptano; ASTM D3279-90); penetración 46 dmm (25 °C, ASTM D-5); temperatura de ablandamiento 56 °C (ASTM D-36) y viscosidad Brookfield 395 Pa.s (135 °C, ASTM D4402-87).

III.1 Polímeros modificadores

La reacción de polimerización aniónica para obtener los polímeros precursores SBS-0, se realizó en un reactor de vidrio marca Chemco; con capacidad de 1.5 litros y condiciones de operación máximas de 150 °C y 100 psi (790 kPa). El reactor cuenta con un serpentín interior a través del cual fluye el medio de calentamiento y esta conectado a un baño de temperatura constante. El reactor se calienta o enfría, según sea el caso, intercambiando calor con el exterior por medio de su serpentín interior y de su chaqueta.

El reactor cuenta con un motor de velocidad variable, el cual mueve la flecha para la agitación y opera por medio de una línea de aire. Como dispositivo de seguridad del reactor, cuenta con una válvula de alivio, calibrada a 60 psi (513 kPa). El reactor cuenta con líneas independientes para la alimentación de cada reactivo y con un tubo buzo, por el cual se descarga el producto. Además existe una línea específica para la alimentación de nitrógeno e hidrógeno, así como un tablero que permite establecer las condiciones de operación requeridas.

El sistema debe estar libre de impurezas, como por ejemplo humedad o venenos. Por lo que previamente, tanto el disolvente (ciclohexano) como los monómeros (estireno y butadieno) se purifican, por medio de una malla molecular #3 y alúmina activada. La utilización de la malla molecular y la alúmina, así como el empleo de nitrógeno (atmósfera inerte) permite un buen control sobre la reacción evitando posibles reacciones laterales o productos indeseables debido a las impurezas.

Antes de iniciar la reacción, se realizó una prueba de hermeticidad en el reactor para evitar fugas. Posteriormente, se estableció una atmósfera inerte en el sistema con nitrógeno UAP (LINDE). Se agrega el disolvente, el cual se titula con 2 ml de 1,10 Fenantrolina y se adiciona pequeños volúmenes de n-butil litio hasta obtener una coloración rojiza. El n-butil litio se utilizó como se recibió de Lithco, S.A. En este momento, se considera que el sistema se encuentra libre de venenos y se inicia la reacción de polimerización, se registra la temperatura. En este caso se trabajó a 70 °C.

Posteriormente, se adiciona el estireno, tratando de eliminar los venenos por medio de n-butil litio. Cuando el estireno se encuentra libre de venenos (coloración rojiza) se agrega el volumen de n-butil litio (iniciador) establecido para que inicie la reacción y se registra el tiempo. Una vez concluido el tiempo de esta primera etapa (aproximadamente 30 minutos), se agrega el 1,3-butadieno, se eliminan nuevamente los venenos con n-butil litio y se adiciona la cantidad necesaria de este último para que inicie la reacción, observándose un aumento en la presión del sistema. Cuando la presión regresa al valor inicial, se considera que la reacción ha terminado; en este momento se agrega otra vez estireno, con el fin de obtener un polímero secuencial SBS.

Al terminar la reacción de polimerización aniónica, se saca el producto del reactor y se vierte en un recipiente que contiene 2-propanol con la finalidad de eliminar los centros aniónicos activos de las cadenas, esto es desactivar al polímero y por último se agrega un antioxidante BHT.

III.2 Polímeros hidrogenados

Uno de los objetivos planteados en este trabajo, es el de efectuar una hidrogenación selectiva de las dobles ligaduras presentes del elastómero, por lo que, en principio se trabajo con homopolímeros de butadieno para ajustar las condiciones de reacción de hidrogenación; como son, presión, temperatura y tiempo; así como la evaluación de la actividad y efectividad del catalizador. Una vez ajustadas las condiciones, se hidrogenó un polímero SBS para determinar el tiempo de hidrogenación necesario para obtener polímeros con diferente grado de saturación.

Los polímeros saturados se obtuvieron por una reacción de hidrogenación homogénea del tipo Ziegler-Natta *in-situ*³⁵, esta es una etapa posterior a la polimerización aniónica del polímero precursor, SBS-0. Las condiciones de la reacción de hidrogenación fueron las siguientes: Se empleó un catalizador acetil acetato de níquel (II) (98% de pureza, Merck) con una concentración de 2.0 mmol de níquel por 100 partes de polímero. El níquel se acompañó con un co-catalizador n-butil litio, en una cantidad correspondiente a 2.5 mol n-butil litio por mol de níquel en ciclohexano. La temperatura fue de 70 °C y se alimentó continuamente hidrógeno (99.99% de pureza suministrado por Linde) al reactor a una presión de 50 psi (445 kPa). El tiempo de reacción varió en función del nivel de saturación deseada³⁵⁻³⁷: corresponde a 2 horas para el polímero SBS-65 con 77% de saturación global en el bloque del polibutadieno, la cual fue determinada por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (Anexo IV).

Una muestra del polímero precursor se tomó antes de la adición del catalizador de la reacción de hidrogenación. Una vez terminado el tiempo de reacción establecido para cada polímero, éste se sacó del reactor y se vertió en un recipiente que contenía 2-propanol, antioxidante y ácido clorhídrico (1.1 M); este último promueve la descomposición del catalizador.

III.3 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

La microestructura del polímero SBS-0 y de los polímeros saturados se determinó en un equipo de IR Perkin-Elmer modelo 1605 con transformada de Fourier, resolución de 2 cm^{-1} , intervalo de $1100\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ y acumulación de 16 barridos. Se prepararon disoluciones con 0.110 g de polímero en 10 ml de tetracloruro de carbono y se colocaron en una celda desmontable de KBr. Las señales de interés se ubican en 600 cm^{-1} para el estireno: 910 cm^{-1} , enlaces 1,2 vinilos y 967 cm^{-1} enlaces 1,4 trans del bloque del polibutadieno. Con el incremento de la saturación del polímero estas señales disminuyen, mientras que la señal del poliestireno permanece inalterada. En el caso del polímero SBS-65 la señal de los enlaces vinil (910 cm^{-1}) desaparece completamente.

III.4 Espectroscopia por resonancia magnética nuclear ($^1\text{HNMR}$)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear por protón ($^1\text{HNMR}$) se realizó en un espectrofotómetro Varian Unity Inova 300MHz usando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. El cloroformo deuterado se usó como disolvente en todos los casos, la concentración de las muestras preparadas fue del 2% en peso. Un mínimo de 16 barridos se realizaron para cada espectro de $^1\text{HNMR}$. El nivel de hidrogenación global de los copolímeros se obtuvo por el cambio en las señales de sus dobles enlaces 1,4-trans, 1,4-cis y 1,2-vinilos con respecto al polímero precursor, SBS-0, Figura 4.

III.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La temperatura de transición vítrea de los polímeros se obtuvo en un calorímetro marca Dupont Modelo 910. Las muestras son enfriadas con nitrógeno líquido a una temperatura de $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$, posteriormente se calientan hasta $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una rapidez de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Los termogramas se obtuvieron de la segunda prueba de calentamiento.

III.6 Cromatografía por permeación en gel (GPC)

La distribución de pesos moleculares de los polímeros SBS0 y polímeros parcialmente hidrogenados se determinó por cromatografía de permeación en gel. Se emplearon dos columnas PL gel $10\mu\text{ }10^5\text{ \AA}$ y PL gel $10\mu\text{ }10^4\text{ \AA}$ empacadas con gel de poliestireno-divinilbenceno arregladas en serie, a temperatura de 35°C y, como detector, una unidad de índice de refracción. Como eluyente de las muestras se usó tetrahidrofurano (THF) a un flujo de $1.0\text{ ml}/\text{min}$. Las muestras de los polímeros se prepararon a una concentración de 0.12 g de polímero en 5 ml de THF clarificado, posteriormente estas muestras se filtraron en microfiltros (Millipore) con diámetro de poro de $2\text{ }\mu\text{m}$. Los pesos moleculares de los polímeros sintetizados fueron calculados con base en estándares de poliestireno con diferentes pesos moleculares ($30,000$ a $350\text{ }000\text{ g}/\text{mol}$).

III.7 Preparación del asfalto modificado

Se colocaron 200 g de asfalto AC-20 en un pequeño contenedor de acero inoxidable, éste se calentó a una temperatura de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se agregó una cantidad equivalente a 8% masa de polímero basada en 100 gramos de asfalto. Esta mezcla se agitó a 500 rpm durante 4 horas hasta obtener una mezcla homogénea.

El asfalto modificado se preparó bajo una atmósfera de nitrógeno para evitar su oxidación y la degradación del polímero. Este procedimiento se repitió para cada polímero utilizado en este trabajo.

III.8 Penetración (ASTM D-5)

Esta es una prueba evalúa la distancia de penetración en una muestra de asfalto por medio de una aguja con ciertas características según la norma ASTM-5 a una temperatura de 25 °C, 100 g de carga y 5 segundos de prueba. Esta distancia se reporta en unidades de dmm (mm/10). Los asfaltos “suaves” presentarán valores de penetración altos. En general, una muestra que reporta una baja penetración, tendrá una temperatura de ablandamiento alta.

III.9 Temperatura de ablandamiento (ASTM D-1084)

La temperatura de ablandamiento de un asfalto se define como la temperatura a la cual el asfalto mantiene un grado particular de suavidad bajo condiciones de prueba establecidas. Este método consiste en llenar con asfalto un anillo de latón cuyo diámetro es de 5/8 de pulgada, sobre esta muestra se coloca una esfera de acero inoxidable con diámetro de 3/8 de pulgada, este sistema se calienta, con un incremento gradual de temperatura hasta que la esfera atraviesa la muestra de asfalto. A esta temperatura se le conoce como temperatura de ablandamiento. Con esta prueba se determina el comportamiento del material a elevadas temperaturas.

Bajo estas dos técnicas de caracterización se están evaluando el comportamiento del material a temperatura ambiente y la susceptibilidad a la temperatura, esto se traduce como el nivel de deformación y fragilidad que presenta un asfalto a temperaturas elevadas y su resistencia al rompimiento a bajas temperaturas.

III.10 Mediciones de viscosidad aparente (ASTM D4402-87)

La viscosidad aparente del asfalto y del AM se determinaron en un viscosímetro rotacional (Modelo DV-III+ Brookfield) a las temperaturas de 135, 150, 160 y 180 °C y a una rapidez de 60 rpm. Debido a que algunos materiales de asfalto modificado son demasiado rígidos, se ha dado un valor límite a la viscosidad aparente a altas temperaturas de los AM, este límite está basado en el bombeo de estos materiales y corresponde a 2000 cP (2 Pa s) a una temperatura de 135 °C. Bajo esta viscosidad se considera un material efectivamente manejable (el material fluye)⁶¹.

III.11 Prueba de estabilidad de almacenamiento a altas temperaturas

La prueba de estabilidad del asfalto modificado a altas temperaturas se realizó en un tubo de vidrio de 3.5 cm de diámetro y 19 cm de altura revestido con aluminio. A este tubo se le adicionó una muestra de asfalto modificado y se cerró bajo una atmósfera de gas inerte con el fin de evitar la oxidación del asfalto y el entrecruzamiento del polímero; posteriormente se colocó en una posición vertical dentro de una estufa a 180 °C durante tres días^{17,32}. El tubo con el AM fue enfriado a temperatura ambiente y se realizaron tres cortes horizontales del mismo tamaño a la muestra. Se determinó la temperatura de ablandamiento en las secciones del fondo y alto de cada muestra, y se caracterizaron por reología y microscopía óptica de fluorescencia.

III.12 Microscopía óptica de fluorescencia

La morfología de las muestras se observó en un microscopio óptico de fluorescencia Carl-Zeiss, KS 300, a temperatura ambiente y a un aumento de 20X.

El filtro que se usó corresponde a un intervalo de longitud de onda de 390-450 nm. En estas condiciones se observa la fase dispersa constituida por el polímero como unos nódulos blancos mientras que la fase continua (asfaltenos) permanece oscura. La información cuantitativa sobre el tamaño de las partículas dispersas, se obtuvo por medio de un proceso basado en técnicas de análisis de imagen. Las imágenes digitales se analizaron por medio de un programa instalado en la computadora (Global Lab Image) en C macro, implementando un procedimiento automatizado de detección de área. El contador de las partículas "esféricas" está determinado por un algoritmo estándar (nivel de tonalidad de color gris). Por tanto, el contador identifica dos zonas; una clara y otra oscura. Este programa permite obtener toda la distribución estadística del tamaño de partícula en unidades de pixels, las cuales posteriormente son corregidas al emplear una figura patrón.

III.13 Caracterización reológica

Las mediciones de las propiedades reológicas de todas las muestras se hicieron a esfuerzo controlado en un reómetro AR-1000N con una geometría de platos paralelos (25 mm de diámetro). Aproximadamente 1.0 gramo de muestra se colocó en el plato inferior del reómetro, posteriormente la muestra se calentó hasta que fluyó. El plato superior se bajó lentamente hasta establecer contacto con la muestra, fijando una distancia de 1 mm y el exceso se retiró. El barrido de temperatura se realizó en un intervalo de -5 a 120 °C con incrementos de 2 °C/min, asegurando la región viscoelástica lineal.

El barrido de frecuencia se trabajó en un intervalo de 0.1 a 100 rad/s a temperatura y deformación constantes (en condiciones de región viscoelástica lineal). Las muestras de asfalto modificado con SBS-0 y con polímeros hidrogenados, así como las secciones alto y fondo de cada sistema segregado fueron estabilizados térmicamente durante 15 minutos a cada temperatura de prueba.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 POLÍMEROS

IV.1.1 Microestructura

La cantidad de enlaces insaturados en el bloque del polibutadieno de los polímeros SBS-0 y parcialmente hidrogenados se determinó por espectroscopia y resonancia magnética nuclear de protón, como se muestra en las Figuras 4 y 5. En los espectros de infrarrojo se observan los cambios correspondientes en las señales de los enlaces 1,2 vinilos (910 cm^{-1}) y 1,4 trans (967 cm^{-1}) del polibutadieno y del bloque de poliestireno (699 cm^{-1}). Con la técnica de espectroscopia por infrarrojo, es recomendable evaluar el porcentaje de hidrogenación con base en los enlaces vinílicos y trans, ya que estas señales se encuentran mejor definidas que la de los enlaces cis (658 cm^{-1}), por lo que se estará reportando un porcentaje parcial de saturación del polímero, al no incluir los enlaces cis³⁶.

Los polímeros saturados presentan una disminución en las señales correspondientes a los enlaces 1,2 vinilos y 1,4 trans. La reducción en estas dos señales da una medida de la extensión de la reacción de hidrogenación, además se observa (Figura 4) que la señal correspondiente al estireno permanece constante, por lo que éste podría considerarse como un estándar interno, es decir, que las condiciones de reacción empleadas fueron adecuadas para no hidrogenar el anillo aromático del estireno. Generalmente, se prefiere hidrogenar no más del 20% de las insaturaciones aromáticas (estireno), ya que podrían perjudicar las propiedades físicas del material, como por ejemplo, la resistencia mecánica³⁵.

De acuerdo a lo obtenido en la Figura 4 y en la Tabla 2, la reacción de hidrogenación es selectiva al tipo de enlace, primero hidrogena a los enlaces vinílicos del polibutadieno y posteriormente a los enlaces trans, como se ha reportado en trabajos anteriores^{35,37}. Esta selectividad se debe a que los enlaces vinílicos se encuentran menos impedidos estéricamente que los enlaces trans. El polímero con el mayor grado de saturación, SBS-65 se obtuvo después de dos horas de reacción.

El nivel de hidrogenación de los polímeros SBS se evaluó por el cambio en las señales mencionadas con respecto al polímero precursor, SBS-0. La siguiente ecuación se empleó para calcular el porcentaje de hidrogenación parcial³⁵:

$$\%sat.parcial = \left(1 - \frac{(1,2vinilos + 1,4trans)_{t=t}}{(1,2vinilos + 1,4trans)_{t=0}}\right) * 100 \quad (1)$$

donde t=0 corresponde a los enlaces del polímero precursor y t=t, se refiere a los enlaces del polímero hidrogenado después de un tiempo de reacción igual a t.

Cabe señalar que, conforme aumenta la hidrogenación del polímero, disminuye su solubilidad en tetracloruro de carbono y en tetrahidrofurano debido a que el poli-(etileno-co-1-buteno) no es soluble con estos disolventes³⁵, además que a mayor tiempo de reacción (>2 horas) el polímero podría formar un gel, con el correspondiente detrimento de sus propiedades. En este caso, la caracterización del polímero sería cuestionable.

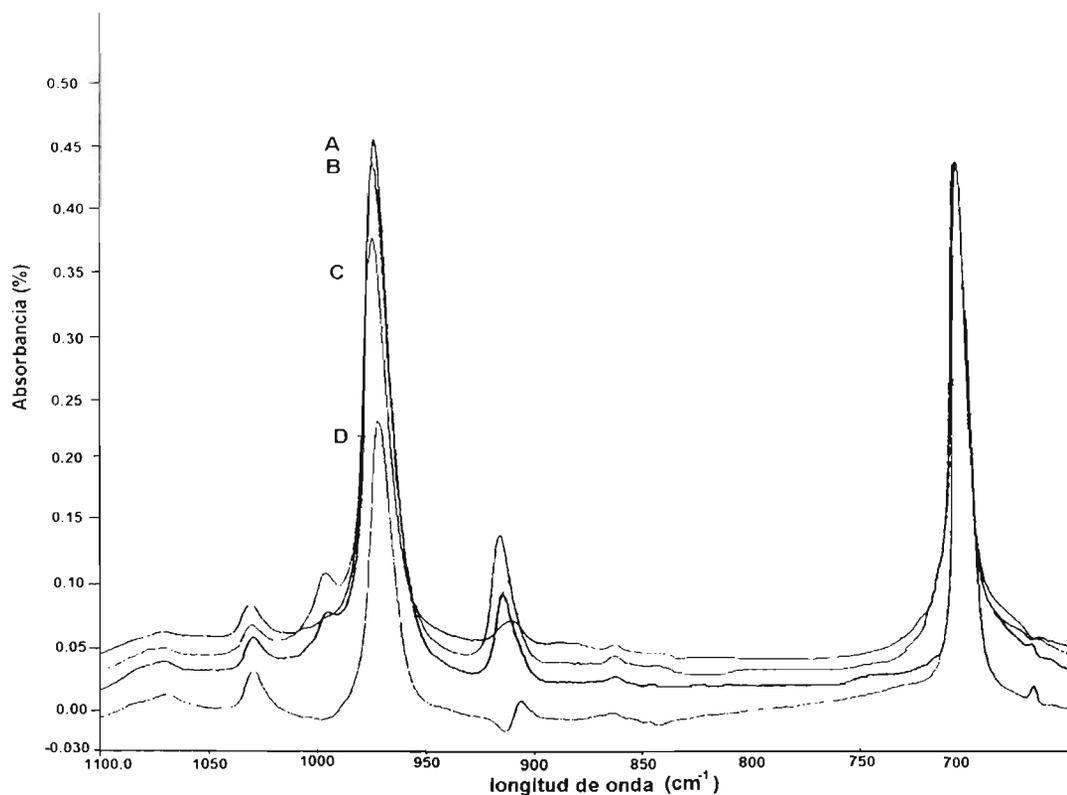


Figura 4 Espectros de infrarrojo (FTIR) de las muestras (A) SBS-0, (B) SBS-25, (C) SBS-50 y (D) SBS-65.

Con el propósito de comparar y ubicar las señales protónicas de los polímeros, se presentan en la Figura 5 los espectros del polímero precursor, SBS-0 (A) y el polímero con el mayor porcentaje de hidrogenación, SBS-65 (B). Como se observa, la banda correspondiente a los enlaces 1,2 vinílicos (4.98 ppm) desaparece en el caso del polímero SBS-65, mientras que la de los enlaces 1,4-cis y 1,4 trans (5.35 ppm) disminuyen. Con esto se demuestra que los enlaces vinílicos son los primeros en saturarse debido a la selectividad del catalizador. Por esta razón, el polímero SBS-65 no es completamente cristalino, ya que solo se saturó con hidrógeno el 75% de los enlaces trans y cis, dando como producto polietileno, como se detalla en la Tabla 2.

Las señales de resonancia atribuidas a los hidrógenos del anillo aromático del poliestireno (6.57-7.07 ppm) permanecen prácticamente inalteradas, mientras que los picos de los protones alifáticos (1.5-2.2 ppm) presentan un fuerte incremento en el material hidrogenado (B).

Cabe mencionar que, mediante la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón, no es posible diferenciar entre los enlaces 1,4 cis y 1,4 trans, por ello se reportan en conjunto. Esta técnica contempla la saturación de los tres isómeros del polibutadieno, y no como la espectroscopia por infrarrojo; por lo tanto, bajo esta técnica se hará referencia a una saturación global del polímero.

La Tabla 2 presenta los resultados de la microestructura de los polímeros empleados en la modificación de asfalto y su respectivo grado de saturación con hidrógeno. El porcentaje de saturación de los polímeros SBS se evaluó con base en la disminución del área en las señales de los protones olefínicos con respecto al polímero original, SBS-0.

Tabla 2 Microestructura del precursor SBS-0 y polímeros parcialmente hidrogenados obtenida por espectroscopia por infrarrojo (FTIR) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (¹HNMR).

Polimero	%Estireno	%Vinil FTIR	%Trans FTIR	%Sat. vinil FTIR	%Sat. trans FTIR	% Sat. parcial FTIR	%Vinil ¹ HNMR	%Trans/cis ¹ HNMR	%Sat. vinil ¹ HNMR	%Sat. trans/cis ¹ HNMR	% Sat. global ¹ HNMR
SBS-0	30	10	45	0	0	0	9.0	91	0	0	0
SBS-25	30	8.5	40	15	12	12	6.0	72	33	21	22
SBS-50	30	4.6	34	54	24	30	0	48	100	47	52
SBS-65	30	0	21	100	53	62	0	23	100	75	77

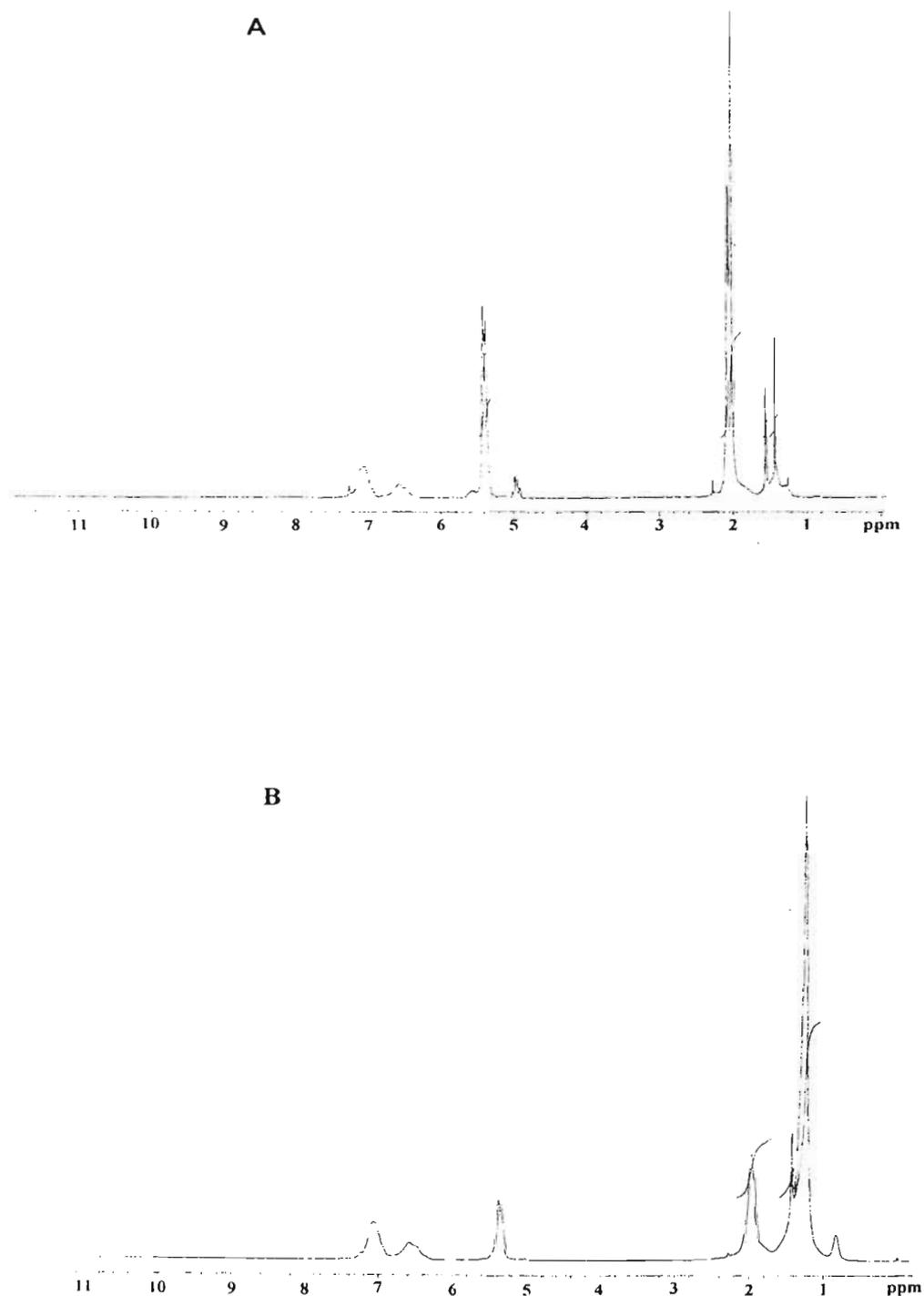


Figura 5 Espectro de resonancia magnética nuclear por protón de los polímeros (¹HNMR): (A) SBS-0 y (B) SBS-65.

IV.1.2 Distribución de pesos moleculares

La distribución de pesos moleculares del polímero SBS-0 y polímeros parcialmente hidrogenados se obtuvo por cromatografía de permeación en gel, GPC, la Figura 6 demuestra que los M_n y M_w de todas las muestras son prácticamente iguales (Tabla 3), lo que indica que la reacción de hidrogenación efectuada no produce cambios en el polímero, en términos de una posible degradación, es decir, un entrecruzamiento o rompimiento de cadena.

Los polímeros obtenidos en este trabajo presentan una baja polidispersidad (D), de 1.02 y 1.07, lo que se traduce como un buen control en las condiciones de reacción de polimerización aniónica e hidrogenación.

Con esta técnica de caracterización, se puede concluir que todas las muestras presentan prácticamente el mismo peso molecular, de tal manera que las diferencias observadas en la capacidad de modificar al asfalto de estas muestras no pueden atribuirse a las diferencias de pesos moleculares.

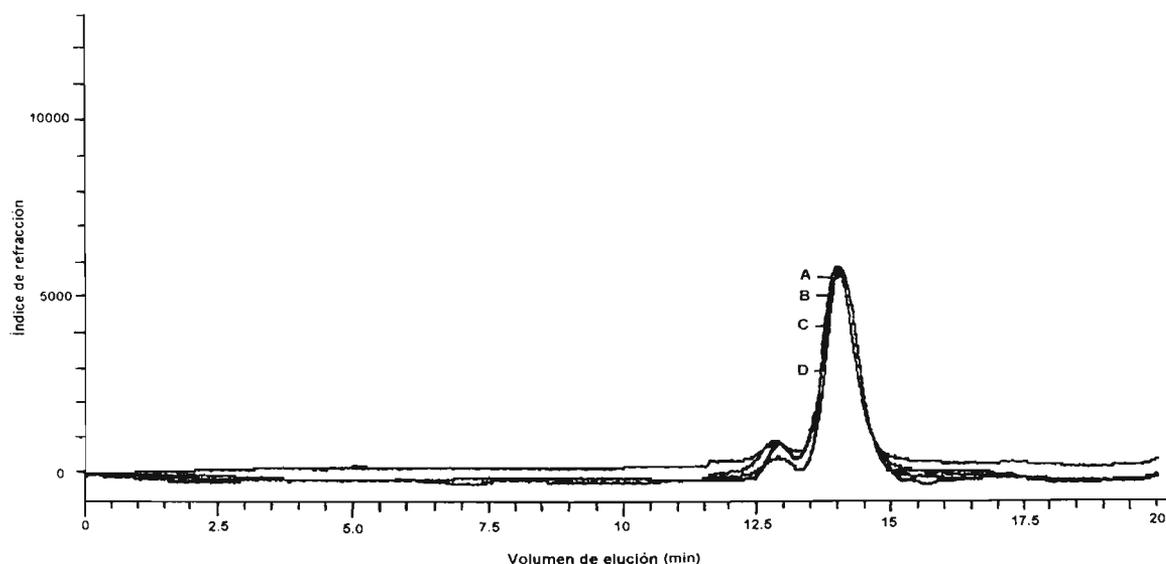


Figura 6 Distribución de pesos moleculares de los polímeros (A) SBS-0, (B) SBS-25, (C) SBS-50 y (D) SBS-65.

IV.1.3 Calorimetría diferencial de barrido

Los termogramas del polímero SBS-0 y de los polímeros parcialmente hidrogenados se presentan en la Figura 7. El polímero SBS-0 tiene una temperatura de transición vítrea (T_g), de $-91\text{ }^\circ\text{C}$, que corresponde al bloque del polibutadieno. El polímero SBS-25 presenta un corrimiento en la T_g del polibutadieno, este valor corresponde a $-86\text{ }^\circ\text{C}$, que indica la presencia del bloque etileno-butileno, producido por la reacción de hidrogenación. El polímero SBS-50 presenta, además del corrimiento en la temperatura de transición vítrea ($-78\text{ }^\circ\text{C}$), un calor de fusión debido a la presencia de estructuras semicristalinas que se asemejan al polietileno de baja densidad. Al determinar el calor de fusión (ΔH_f) de este polímero y con el calor de fusión del polietileno de baja densidad, el cual se obtuvo experimentalmente y se comparó con el valor reportado en la literatura (198 J/g), es posible evaluar el porcentaje de cristalinidad³⁵ del polímero de acuerdo a la ecuación 2.

$$\% \text{cristalinidad} = \frac{\Delta H_{\text{muestra}}}{\Delta H_{\text{polietileno}}} * 100 \quad (2)$$

La porción cristalina que presenta el polímero es importante en el sentido que las áreas cristalinas actúan como puntos de anclaje, que confieren mayor resistencia a la matriz polimérica, este efecto es similar al que presentan los polímeros tribloque, los cuales forman redes tridimensionales.

El tamaño del pico endotérmico es una función de la concentración de etileno. Una concentración elevada de etileno presenta gran cantidad de estructuras ordenadas y por lo tanto el calor de fusión mayor³⁴, como se observa en el polímero SBS-65, la T_g en los bloques etileno-butileno de este polímero corresponde a $-70\text{ }^\circ\text{C}$. El porcentaje de cristalinidad se evaluó en forma semejante al caso anterior. El comportamiento que presenta este polímero es similar al

reportado en la literatura, los polímeros tribloque hidrogenados presentan un ancho pico endotérmico asociado a su baja cristalinidad^{34,35}.

Es importante señalar que un porcentaje alto de cristalinidad en el polímero puede dar lugar a materiales difíciles de procesar, los cuales no necesariamente tienen las mejores propiedades.

La temperatura de fusión (T_f) de los polímeros hidrogenados aumenta con el contenido de segmentos cristalinos, por tanto el polímero SBS-50 tiene una temperatura de fusión de 30.34 °C, mientras que la temperatura del SBS-65 es de 43.71°C.

La temperatura de transición vítrea del bloque del poliestireno no es visible debido a la cantidad relativamente pequeña de éste.

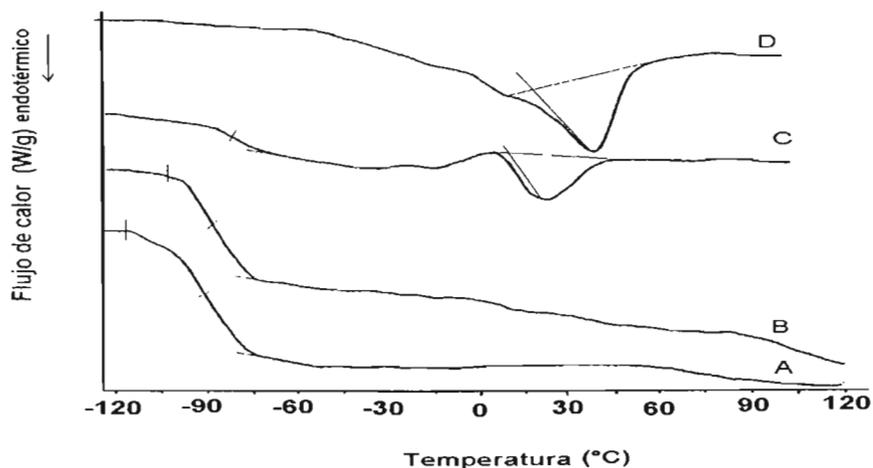


Figura 7 DSC del polímero precursor (A) SBS-0 y polímeros hidrogenados: (B) SBS-25, (C) SBS-50 y (D) SBS-65.

En la Tabla 3 se presenta el resumen de los resultados obtenidos con los métodos de caracterización por cromatografía de permeación de gel (GPC) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Tabla 3 Características de los polímeros SBS-0 y polímeros parcialmente hidrogenados.

Polimero	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	D	T _g (°C)	ΔH _f (J/g)	T _i (°C)	cristalinidad (%)
SBS-0	123 000	132 000	1.07	-91	-		-
SBS-25	125 000	134 000	1.07	-86	-		-
SBS-50	128 000	139 000	1.07	-78	8.0	30.34	4.0
SBS-65	128 000	131 000	1.02	-59	12.0	43.71	6.1

IV.2 Asfalto modificado

Con los resultados obtenidos en la caracterización de los polímeros modificadores usados en este trabajo, se ha demostrado la diferencia que existe entre estos materiales, es decir, el nivel de saturación de las dobles ligaduras del bloque diénico. Con base en esto, pueden clasificarse como polímeros amorfos (SBS-0, SBS-25) y polímeros semicristalinos (SBS-50 y SBS-65).

El proceso de modificación de asfalto, el tiempo de mezclado, la concentración (8% en peso) y el peso molecular del polímero, el tipo de asfalto, así como las condiciones empleadas en la caracterización de cada AM, fueron iguales para todas las muestras, por lo que los cambios observados en el asfalto modificado serán asociados directamente a la estructura del polímero.

Es importante señalar que el polímero SBS-65 presenta el límite del nivel de procesamiento de los polímeros hidrogenados con el asfalto. Pruebas preliminares que se hicieron con polímeros con grados de hidrogenación superiores al 80% demuestran que no son fáciles de incorporar al asfalto; en estos casos se requiere de periodos de mezclado mayores a 6 horas, sin lograr obtener mezclas homogéneas. Además, los resultados obtenidos en la caracterización de estos materiales presentaban inconsistencias debido a que existían dos zonas: una rica en polímero y la otra rica en asfalto, lo cual fue comprobado por medio de la microscopia óptica de fluorescencia. Este comportamiento se debe a la disminución en la compatibilidad entre el polímero semicristalino y el asfalto.

Por otro lado, es importante señalar que se trabajó con una concentración del polímero constante del 8% en peso. De acuerdo a lo reportado en la literatura¹⁻²¹, a esta concentración se asegura la formación de la red polimérica, la cual depende de la habilidad del asfalto para hinchar al polímero. A esta concentración, el comportamiento del AM estará determinado por las características del polímero. A concentraciones menores del 8% en peso, el comportamiento del AM estará definido por el asfalto.

IV.2.1 Penetración y temperatura de ablandamiento

En la Figura 8 se observa que la penetración disminuye con el incremento de la saturación del polímero. El efecto que tiene la hidrogenación del polibutadieno del SBS es el aumento de la rigidez del material a temperatura ambiente, esto se debe a la presencia de los segmentos cristalinos. Con esto se reduce la deformación del AM por carga. De acuerdo a esta caracterización estos materiales se clasifican como “duros” por presentar una penetración pequeña.

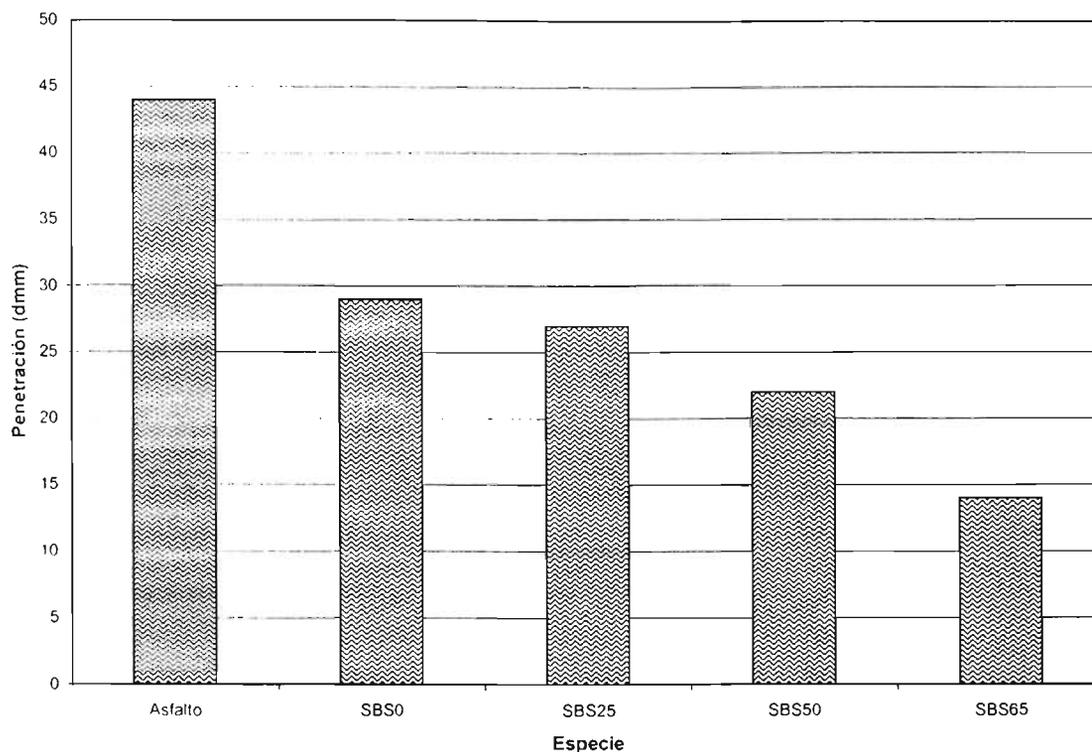


Figura 8 Penetración del asfalto y asfalto modificado.

En la Figura 9, se presenta la temperatura de ablandamiento del asfalto y AM. La tendencia que se observa es que a mayor hidrogenación del polímero mayor temperatura de ablandamiento. Como se mencionó previamente, los polímeros hidrogenados son más estables a altas temperaturas, por lo que estos materiales empiezan a fluir a temperaturas mayores de 80 °C. Las mezclas de asfalto con los polímeros SBS-50 y SBS-65 presentan una diferencia de casi 10 °C con respecto a su homólogo no hidrogenado. Mientras que el asfalto SBS-25 presenta un valor igual que el SBS-0, lo que indica que un nivel de hidrogenación bajo del polímero no produce cambios significativos en las propiedades de AM al compararse con un polímero no saturado. De acuerdo a estos resultados el polímero hidrogenado reduce la deformación del AM por acanalamiento.

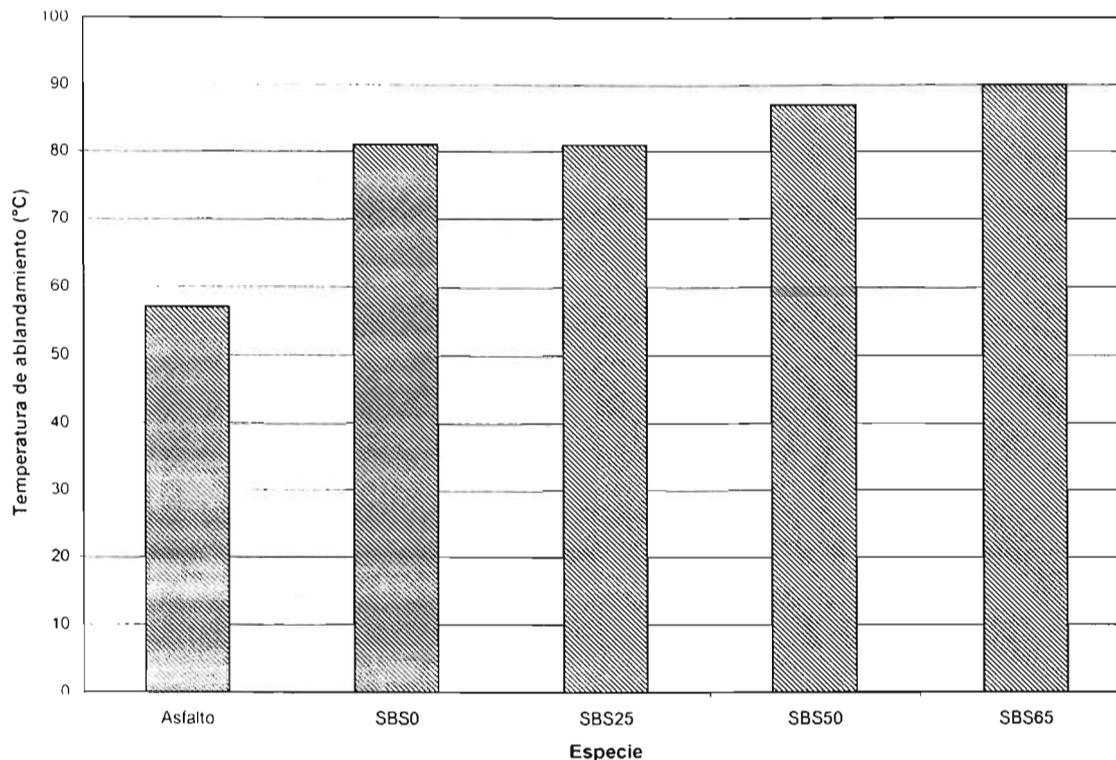


Figura 9 Temperatura de ablandamiento del asfalto y asfalto modificado.

IV.2.2 Viscosidad aparente

El efecto que tiene la hidrogenación del polímero SBS en el asfalto modificado, sobre la viscosidad aparente se observa en la Figura 10. La viscosidad aumenta con el incremento de la hidrogenación del polímero, pero en el caso del asfalto modificado con SBS-50 y SBS-65 se tiene prácticamente el mismo valor de la viscosidad en el intervalo de temperaturas analizadas.

Es importante señalar que en esta prueba se tuvieron problemas con las muestras de asfalto con los polímeros SBS-50 y SBS-65 debido a que estos materiales fluyen a una temperatura mayor de 160 °C. De acuerdo a lo citado anteriormente, los materiales que serán empleados para pavimentos deben de fluir a la temperatura de 135 °C. Por lo tanto, esto representa una gran desventaja para estas mezclas. Además, los valores de la viscosidad aparente que se obtuvieron en los diferentes AM a las temperaturas de 135 y 150 °C no son confiables debido a las limitaciones que presentó el equipo.

El aumento de la viscosidad del AM se atribuye a las características del polímero hidrogenado (presenta mayor rigidez comparado a su homólogo no hidrogenado) y esta se conserva a altas temperaturas.

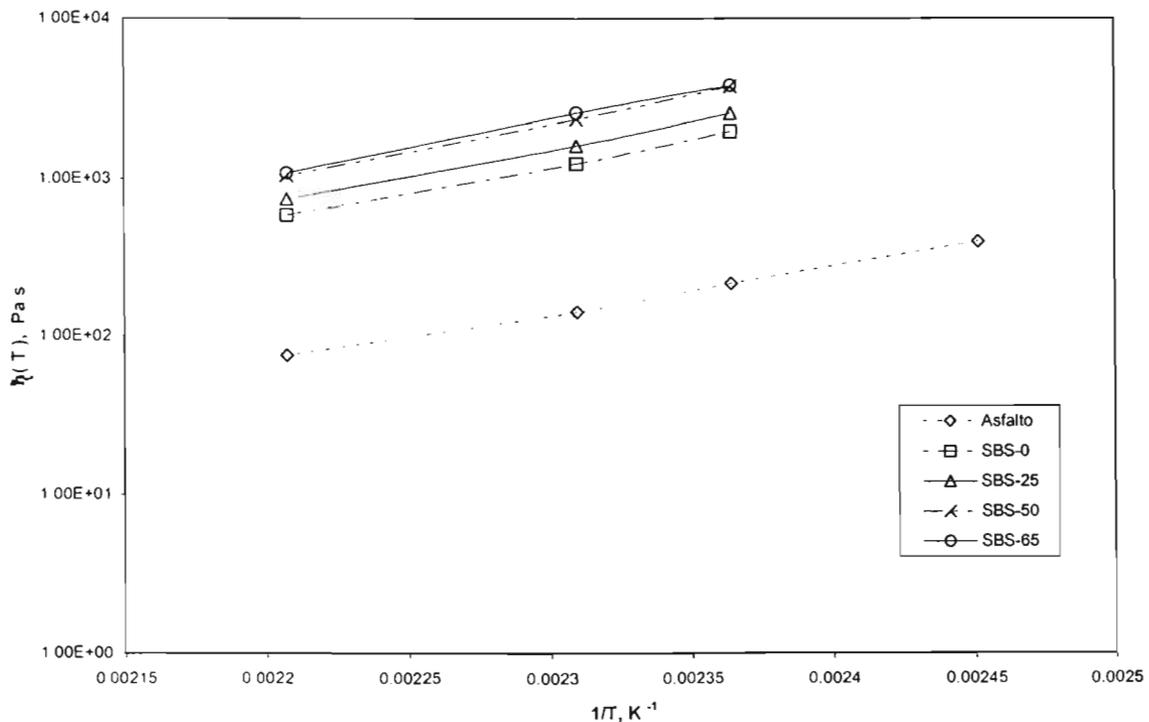


Figura 10 Efecto de la temperatura sobre la viscosidad aparente para el asfalto AC-20 y asfalto modificado.

La dependencia de la viscosidad aparente con respecto a la temperatura para el asfalto y AM puede definirse con base en la ecuación de Arrhenius⁶², $\eta(T)=Ke^{E_{\eta}/RT}$ (donde η es la viscosidad, K es el factor preexponencial, R es la constante de los gases y E_{η} es la energía de activación). En general K y E_{η} dependen del disolvente, concentración y características del polímero⁶³. Aparentemente, el grado de hidrogenación del polímero influye ligeramente sobre la energía de activación del AM, pero esto no se puede asegurar ya que los valores de viscosidad aparente medidos tienen incertidumbre debido a la limitación que presentó el equipo durante el análisis de las muestras del AM, especialmente con los polímeros SBS-50 y SBS-65, por esta razón, los valores de estas dos muestras son prácticamente los mismos, como se observa en la Tabla 4. Por lo tanto, es difícil asociar el efecto que tiene la hidrogenación del polímero sobre la energía de activación con estos resultados.

Tabla 4 Efecto de la hidrogenación del polímero SBS sobre la energía de activación.

Especie	E_{η} (kJ/mol)
Asfalto	230
SBS-0	272
SBS-25	276
SBS-50	287
SBS-65	285

IV.2.3 Microscopia óptica de fluorescencia

La compatibilidad entre el polímero y el asfalto se determinó en un microscopio óptico de fluorescencia usando un objetivo de 20X aumentos y a temperatura ambiente. Con esta técnica de microscopia, las muestras de AM son iluminadas con luz azul para la excitación del polímero hinchado, el cual reemite en amarillo. La longitud de onda para esta excitación se ubica en el intervalo de 390 a 490 nm.

De acuerdo a lo citado anteriormente, las muestras presentan dos zonas o macrofases¹⁵, una zona o fase blanca constituida por el polímero hinchado por los compuestos aromáticos (maltenos) del asfalto y la otra fase se encuentra enriquecida con asfaltenos y maltenos que no intervinieron en el proceso de solvatación, zona oscura. Si el polímero constituye la fase continua, esta transición se verá acompañada con la mayor modificación en las propiedades físicas de la mezcla; por ejemplo: incremento en el comportamiento elástico y disminución de la sensibilidad a la temperatura^{16,17}.

En la literatura, se ha señalado que en la fase rica de polímero coexisten dos microfases¹⁵⁻¹⁷: la primera está formada por el polibutadieno hinchado por los compuestos aromáticos del asfalto, mientras que la otra microfase la constituyen los bloques de poliestireno que son los puntos de enlace para formar la red polimérica¹⁶.

Se observa en la Figura 11a, que la distribución del polímero SBS-0 en el asfalto corresponde a glóbulos alargados de diferentes tamaños dispersos en el asfalto (resinas y asfaltenos). Dentro de los dominios ricos de polímero se distinguen pequeñas esferas de asfalto dispersas. Debido a la complejidad que presenta esta morfología y a lo difícil que resulta explicarla, se ha comparado con una morfología del tipo "salami" propuesta para estirenos de alto impacto³¹.

Por la morfología no uniforme, es decir, por la gran polidispersidad del tamaño de las partículas dispersas que presenta este sistema, se consideran mezclas inestables, por lo que se espera una separación de fases a temperaturas altas, como se analizará en la siguiente sección con la prueba de estabilidad y por lo indicado en la literatura¹⁵⁻¹⁷. La separación de fases es el resultado de la competencia por la absorción de maltenos entre el polímero modificador y la fracción de los asfaltenos¹⁶.

En las Figuras 11b y 11c, que corresponden al AM con los polímeros SBS-25 y SBS-50, se observan cambios en la morfología con respecto al SBS-0. Las partículas de polímero son más pequeñas y prácticamente constituyen la fase continua, mientras que el asfalto se presenta como pequeñas esferas dispersas sobre esta matriz., pero siempre conservando la estructura propuesta del tipo "salami". La diferencia que se observa en estos materiales, con respecto a la muestra anterior, radica principalmente en el nivel de distribución que tiene el polímero hidrogenado en el asfalto y la capacidad que tiene este último en hincharlo. De acuerdo a la literatura³⁴, el bloque del etileno/butileno (EB) del polímero SEBS (polímero completamente hidrogenado) es más soluble en los maltenos que los bloques de polibutadieno del SBS, según los parámetros de solubilidad (Anexo II). Por esta razón, se supone que estos polímeros parcialmente hidrogenados son más compatibles con el asfalto, originando sistemas uniformes, lo cual confiere al material resultante una mayor estabilidad a altas temperaturas y por lo tanto, se esperaría que con base a esta morfología el material presente mejores propiedades que en el caso del polímero no hidrogenado. Las diferencias observadas en las propiedades del AM estarían directamente relacionadas a la morfología del material, y a su vez éstas dependen de las características del polímero modificador. Esto será un punto de discusión posterior.

La morfología que presenta el AM con SBS-65, tiene un comportamiento inverso al que se presentó con el polímero SBS-0, en este caso el polímero se agrupa formando una red rígida, mientras que el asfalto se encuentra distribuido en forma de glóbulos alargados dentro de esta matriz. Según con lo reportado en la literatura, los polímeros cristalinos a bajo de su temperatura de fusión, para este polímero es de 43.71 °C, generalmente no son compatibles con el asfalto⁵⁴. Con base a la estructura que presenta este material, se demuestra que la modificación de asfalto con polímeros con porcentajes de hidrogenación mayores a 90%, no serán compatibles, como se indicó anteriormente.

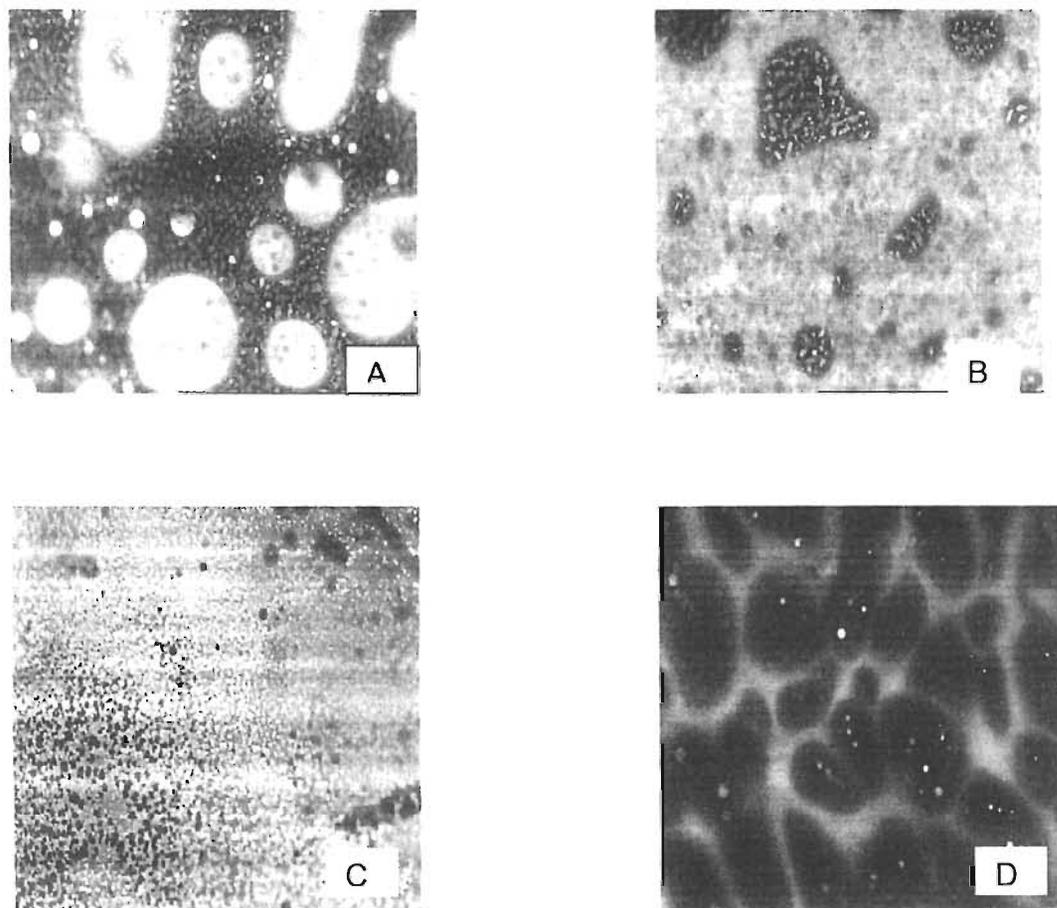


Figura 11 Morfología del asfalto modificado con (A) SBS-0, (B) SBS-25, (C) SBS-50 y (D) SBS-65 a un aumento de 20X.

IV.2.4 Prueba de estabilidad a altas temperaturas

Por medio de esta prueba se puede determinar cuantitativamente el grado de compatibilidad y estabilidad que tiene un polímero modificador con el asfalto. Esta caracterización está basada en la diferencia en los parámetros de solubilidad que existe entre las diferentes fracciones del asfalto y el polímero. Antes de realizar esta prueba, se puede predecir la estabilidad que presentará cada AM, con base en los parámetros de solubilidad y en su morfología. Si una mezcla asfalto-polímero presenta diferencias en los parámetros de solubilidad, así como una

morfología no uniforme, como en el caso del SBS-0, las fases de esta mezcla se separarán a temperaturas altas (<160 °C) y periodos largos (más de tres días). Esto se demostrará al caracterizar las secciones superior y fondo de cada material segregado.

La estabilidad que presentan las diferentes muestras de AM se evaluó, en principio, con la comparación de la temperatura de ablandamiento entre las secciones superior y fondo de las fases segregadas, si se obtiene una diferencia de 2 °C se considera que el sistema es estable^{17,32} y compatible.

En la Figura 12 se presentan estos resultados. Como se indicó, el material que reporta la mayor diferencia de temperaturas de ablandamiento entre sus secciones (20 °C) es el SBS-0; por lo tanto, es evidente su baja estabilidad y compatibilidad; mientras que los otros tres sistemas de AM con los polímeros parcialmente hidrogenados prácticamente tienen la misma temperatura de ablandamiento en las dos secciones.

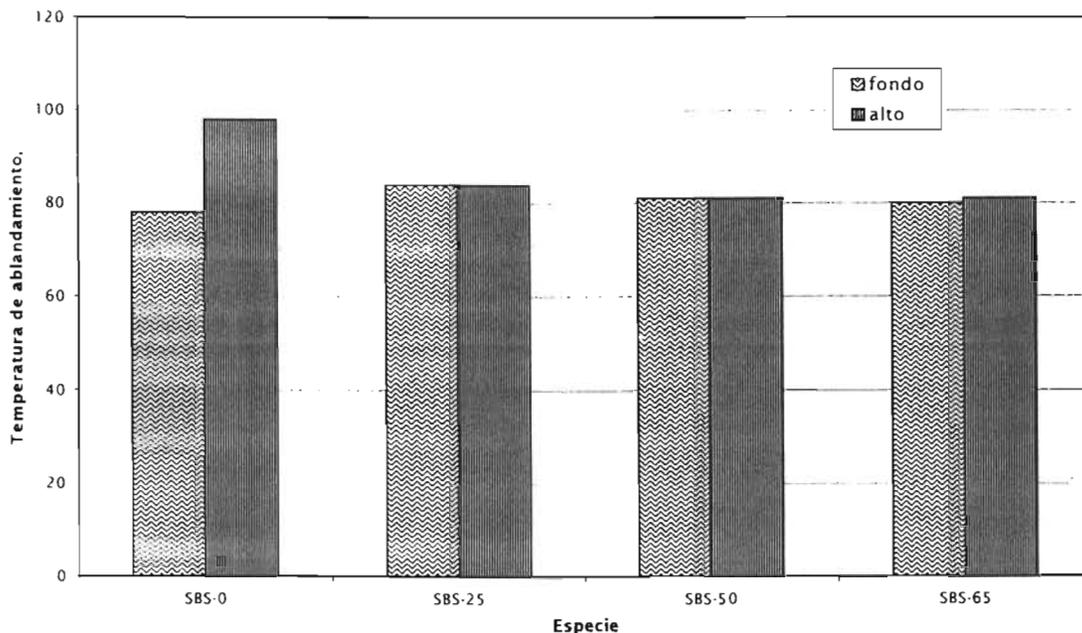


Figura 12 Efecto del nivel de saturación del polímero SBS sobre la estabilidad a altas temperaturas en el asfalto modificado.

El segundo método para evaluar la compatibilidad y estabilidad de cada AM es determinando la morfología de cada fase segregada. En la Figura 13 se presentan las fotografías de las secciones del fondo y superior de cada material. Al analizar las muestras de asfalto-SBS-0 (Figura 13a), se observó que el polímero flotó y se acumuló en la parte superior del tubo mientras que en el fondo se concentró la fase rica en asfaltenos. La separación de fases disminuye con el nivel de saturación del polímero, como se observa en las figuras 13b, 13c y 13d, existe poca diferencia entre las dos secciones, aunque en las secciones superiores de estos materiales se observa una cantidad ligeramente mayor del polímero que en el fondo.

Con esta evidencia experimental, se puede concluir que todas las muestras experimentan una separación de fases, pero esta tendencia disminuye con la saturación del polímero, es decir, con el aumento de la compatibilidad del polímero con el asfalto. Un factor fundamental que determina la segregación de las mezclas es la concentración del polímero. Se ha reportado¹⁶ que a concentraciones del 8%, o mayores a ésta, es evidente la separación de los componentes de la mezcla, debido a la competencia que tienen tanto el polímero como el asfalto por los maltenos¹⁶, aunque este aspecto no se analiza en este trabajo.

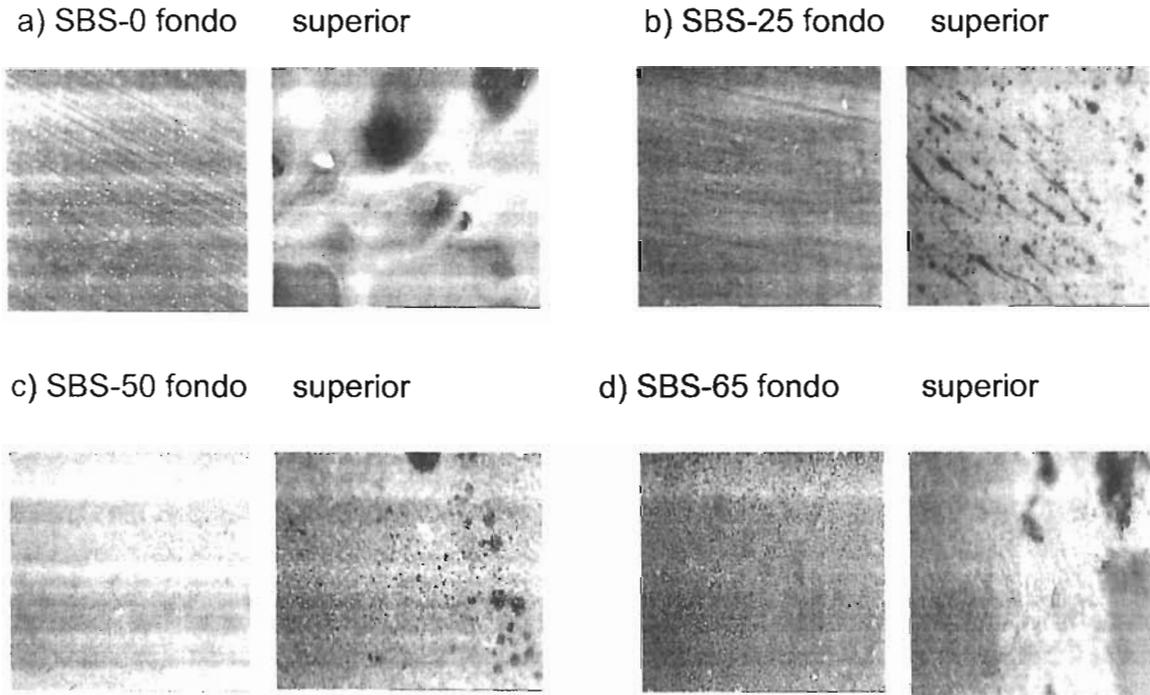


Figura 13 Microscopía por fluorescencia del AM con (a) SBS-0; (b) SBS-25, (c) SBS-50 y (d) SBS-65 después de la prueba de estabilidad a altas temperaturas, las secciones corresponden al fondo y superior de cada muestra segregada.

El tercer método para evaluar la estabilidad y compatibilidad del AM es por medio del índice de separación, como se indica en la siguiente ecuación:

$$I_s = \log \frac{|G^*|_{fondo}}{|G^*|_{alto}} \quad (3)$$

Este índice se calculó con el módulo complejo, G^* de cada fase segregada obtenido a la temperatura de 25 °C, frecuencia de 10 rad/s y al 2% de deformación. Si el valor de I_s es cercano a cero se considera que el sistema es estable a altas temperaturas y no existe separación de fases.

Como se observa en los resultados de la Figura 14, todas las muestras se segregan, pero la que presenta un valor menor del índice de separación (1.56) es la muestra de AM con el polímero SBS-50, mientras que el valor mayor (1.85) corresponde al AM con el SBS-0. Los sistemas de AM con los polímeros SBS-25 y SBS-65 presentan valores medios, probablemente esto se debe a que el polímero SBS-25 tiene un nivel de hidrogenación bajo por lo que su comportamiento es parecido al SBS-0, mientras que el SBS-65, se encuentra en el límite de la compatibilidad con el asfalto dada su naturaleza semicristalina.

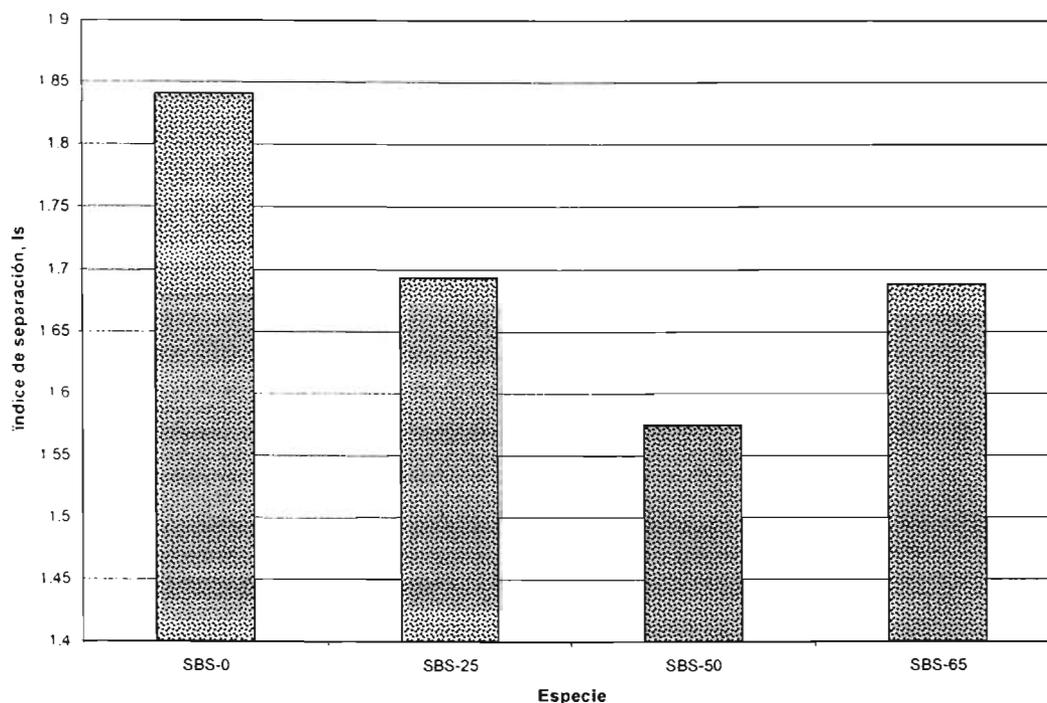


Figura 14 Relación entre índice de separación y tipo de polímero modificador, evaluado por el módulo complejo (G^*) de cada fase a la temperatura de 25°C, 10 rad/s y deformación del 2%.

IV.2.5 Sensibilidad a la temperatura

La sensibilidad a la temperatura (β') del AM, es uno de los parámetros a considerar en la aplicación final de este material, idealmente se puede esperar que un valor bajo en este parámetro estaría relacionado a un asfalto "duro" y elástico a temperaturas elevadas y "suave" y resistente a bajas temperaturas. En otras palabras, un AM ideal no solo exhibe un mejoramiento en la resistencia a la deformación, sino que también al rompimiento por efecto de la temperatura. La sensibilidad a la temperatura puede evaluarse por la penetración, viscosidad y propiedades reológicas¹⁶ a dos temperaturas y frecuencias diferentes, según la siguiente ecuación²⁴:

$$\beta' = \log \left(\frac{M_1 - M_2}{T_1 - T_2} \right) \quad (4)$$

donde M= η , G' o G*

El parámetro de sensibilidad tiene un efecto relacionado con las características del polímero y con la formación de la red polimérica o zona de meseta. Por lo que un valor pequeño en este parámetro se relaciona con un incremento de la elasticidad del material y menor susceptibilidad a la temperatura de servicio. En otras palabras, para que β' sea pequeño debe existir la región de meseta; en esta región los módulos elásticos (G') o complejo (G*) permanecen constantes con el aumento de la temperatura.

En la Tabla 5 se presentan los resultados del parámetro de sensibilidad a 4 temperaturas (25, 60, 75 y 100 °C) y dos frecuencias (1 y 10 rad/s) diferentes para cada especie.

En principio, se puede observar que todos los materiales presentan un valor de sensibilidad alto a la frecuencia de 1 rad/s y relación de temperaturas de 60/75 °C y 75/100 °C.

Por otro lado, el asfalto es la especie más sensible a la temperatura, ya que éste presenta el valor de β' más alto en todos los casos, e inclusive reporta un valor negativo en la relación de temperaturas de 75/100 °C y frecuencia de 1 rad/s, haciendo evidente su alta sensibilidad a la temperatura y su baja resistencia a la deformación.

El asfalto, al ser modificado con el polímero SBS-0, reduce su parámetro de sensibilidad en casi un 50% de su valor en 25/60 °C; y hasta 6 veces en 65/70 °C y frecuencia de 1 rad/s. Mientras que con los polímeros hidrogenados, se observa una disminución del parámetro de sensibilidad en un 50% en las temperaturas de 60/75 °C y 75/100 °C y frecuencia de 1 rad/s al compararse con su homólogo no hidrogenado.

Con base en estos resultados, se puede concluir que el efecto que tiene la hidrogenación parcial del polímero SBS sobre el AM es una disminución en el parámetro de sensibilidad al incrementar la elasticidad del material, por lo que aumenta el intervalo de temperatura de servicio, reduciendo la deformación del material por acanalamiento.

Es importante señalar que en todos los AM analizados en este trabajo se observa que el parámetro de sensibilidad tiene el valor más alto en las temperaturas de 75/100 °C; esto se debe al debilitamiento y disociación de los bloques de estireno¹⁶.

Tabla 5 Parámetro de sensibilidad a la temperatura, β' para el asfalto y AM a diferentes temperaturas y frecuencias.

Muestra	β' para G'a 25/ 60 °C		β' para G'a 60/ 75 °C		β' para G'a 75/100 °C	
	10 rad/s	1 rad/s	10 rad/s	1 rad/s	10 rad/s	1 rad/s
Asfalto	0.70	1.087	2.1	6.63	8.82	*
SBS-0	0.39	0.51	0.73	1.04	1.51	3.8
SBS-25	0.36	0.44	0.66	0.99	1.20	2.6
SBS-50	0.31	0.40	0.53	0.67	0.97	1.85
SBS-65	0.34	0.38	0.50	0.58	1.01	1.56

* valor negativo

IV.2.6 Propiedades viscoelásticas del asfalto y AM

Con base en los cambios de pendientes observadas al graficar los módulos elástico (G') o complejo (G^*) contra la temperatura y de acuerdo a lo reportado en la literatura¹⁶, el asfalto exhibe tres regiones conocidas como: vítrea, transición y terminal. Mientras que el AM presenta además de las tres regiones mencionadas, una región de meseta.

En la Figura 15 se muestran los resultados reológicos en términos de G^* y $\tan \delta$ para el Asfalto AC-20 y los diferentes AM en función a la temperatura, frecuencia constante (1 rad/s) y a una deformación de 2%. En este gráfico se pueden localizar las tres zonas antes mencionados para el asfalto; vítrea (I), transición (II) y terminal (IV). En el caso de los AM sólo se aprecian tres regiones: vítrea (I), transición (II) y una ligera región de meseta (III). No se observa la zona terminal (IV). Esto podría interpretarse como una mejora en las propiedades elásticas del material a elevadas temperaturas.

El efecto que tiene la hidrogenación parcial del polímero SBS en las propiedades del AM es el incremento del módulo complejo y una disminución en la tangente δ , temperaturas mayores de 60°C. Los valores altos del módulo complejo con

pequeños cambios con respecto a la temperatura son favorables en cuanto a la resistencia que presenta el sistema a la deformación permanente.

Los módulos complejos de los sistemas SBS-50 y SBS-65 presentan el mismo valor a altas temperaturas, probablemente este es el valor límite que presentan estos polímeros hidrogenados con el asfalto, basados en su compatibilidad. Además, estos dos materiales no muestran valores máximos en la tangente delta, como sí se observa en el asfalto sin modificar y en el asfalto modificado con SBS-0 y SBS-25, lo que indica un comportamiento elástico (el valor de la tangente delta es menor que 20) a temperaturas mayores de 50 °C.

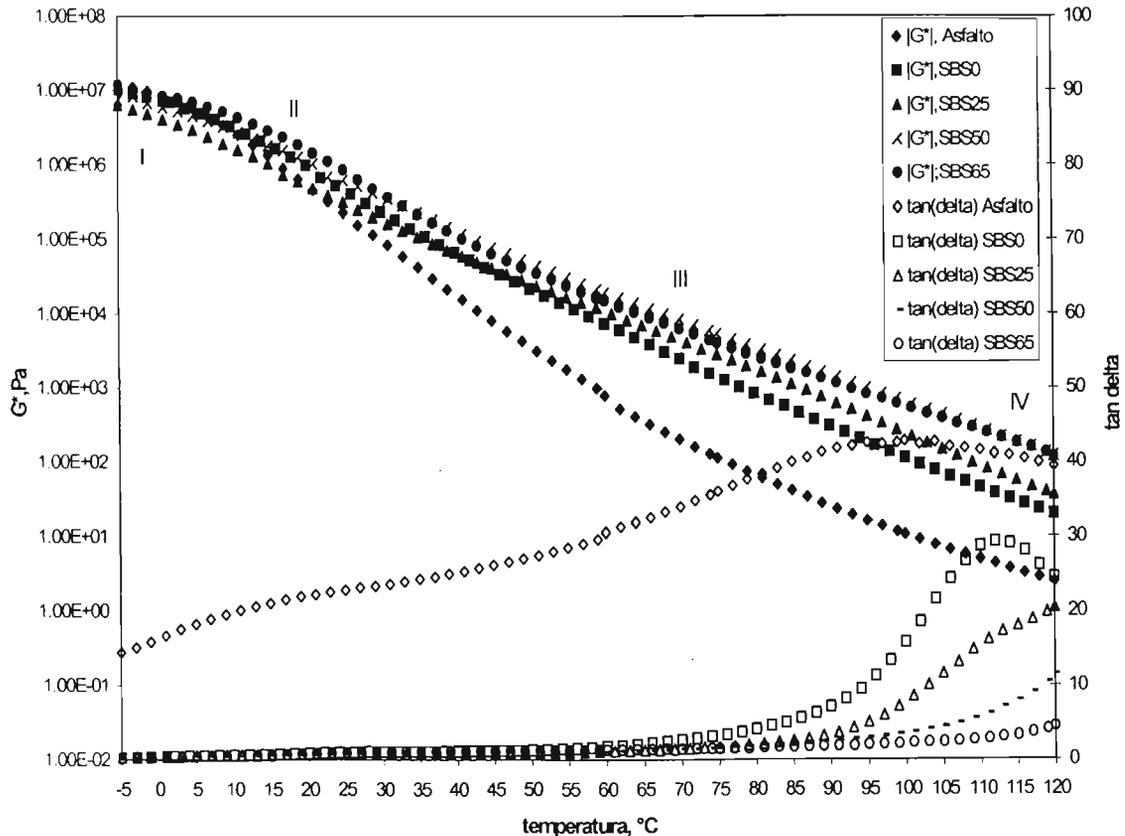


Figura 15 Módulo complejo y $\tan \delta$ contra temperatura para el AC-20 y AM con: SBS-0 y polímeros parcialmente hidrogenados, $\omega=1$ rad/s y $\gamma=2\%$.

La figura 16 presenta gráficamente el módulo G' en función de la frecuencia a una temperatura constante de $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el asfalto y asfalto modificado. La disminución de la pendiente, especialmente en la región de baja frecuencia se atribuye al aumento del enrollamiento de las moléculas para formar la red elástica. La elasticidad de los sistemas de asfalto modificado aumenta con el grado de saturación del polímero a bajas frecuencias, esto es, por los regiones cristalinos que contiene el polímero saturado.

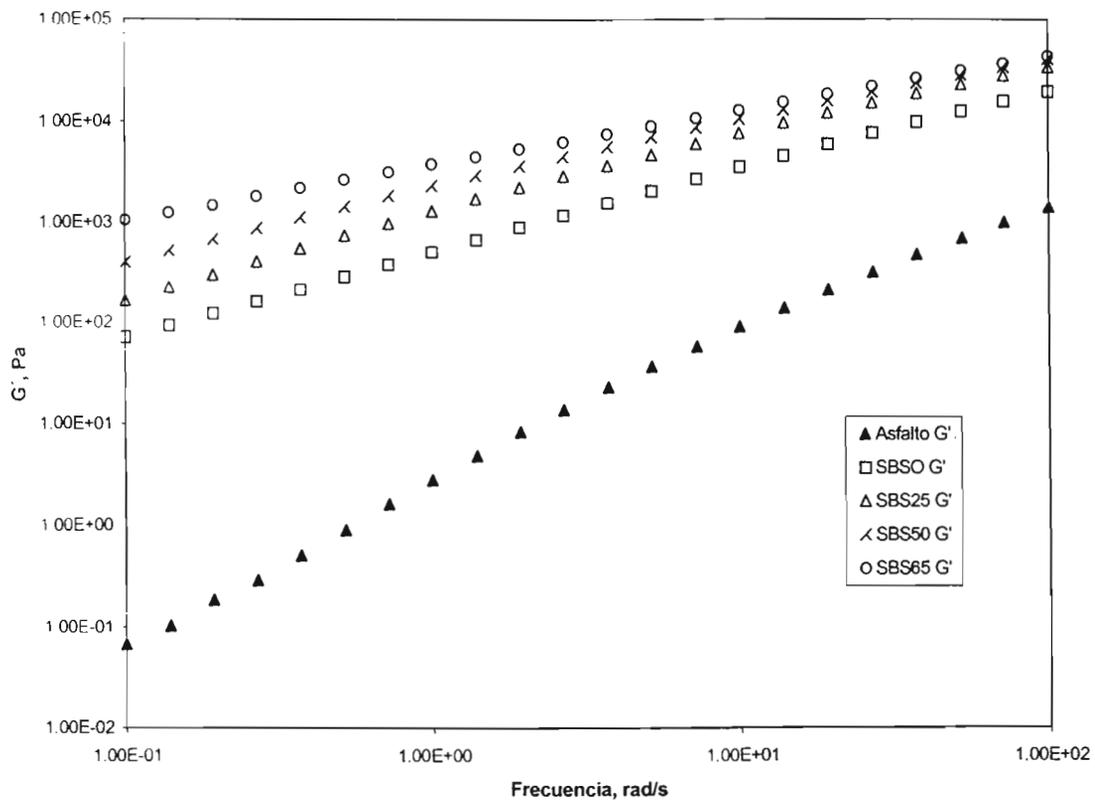


Figura 16 Módulo elástico contra la frecuencia a la temperatura de $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\gamma=2\%$ para el asfalto AC-20 y asfalto modificado con SBS-0, SBS-25, SBS-50 y SBS-65.

En la Figura 17 se presenta el módulo complejo G^* contra el ángulo de fase (Diagrama Black). Esta es otra forma de analizar el comportamiento reológico del asfalto, según convención Europea¹⁶. Esta gráfica se obtuvo del barrido de temperaturas a una frecuencia de 1 rad/s y $\gamma=2\%$. El comportamiento reológico

entre el asfalto AC-20 y AM es diferente; el asfalto muestra una curva decreciente, mientras que los sistemas de AM tienen un comportamiento similar pero con un punto de inflexión localizado a un ángulo de fase de $80-45^\circ$ y una amplitud de meseta del módulo complejo de $1 \times 10^4 - 1 \times 10^6$ Pa. La curva del AM con SBS-65 es igual al SBS-0 en el intervalo de G^* igual a 1×10^4 y 1×10^7 Pa, esto indica que una elevada hidrogenación del polímero no presenta cambios significativos con respecto a un polímero sin hidrogenar, por lo que, el comportamiento de estos dos materiales sería el mismo a bajas temperaturas. Probablemente este efecto se debe a la disminución en la compatibilidad entre el polímero semicristalino y el asfalto. No obstante la mezcla asfalto-polímero SBS-65 presenta mayor elasticidad que los otros sistemas analizados por su amplia región de meseta, localizada en el intervalo de $\sim 1 \times 10^3$ a 5×10^6 Pa. Lo que sugiere que la existencia de las porciones de etileno contribuyen a la formación de la red polimérica, las cuales podrían considerarse como puntos de anclaje, como se comentó previamente. El comportamiento del asfalto modificado con SBS-25 y SBS-50 es similar, esto podría deberse a la morfología de ambos sistemas, que corresponde a pequeñas partículas de polímero formando la fase continua con el asfalto disperso en ella.

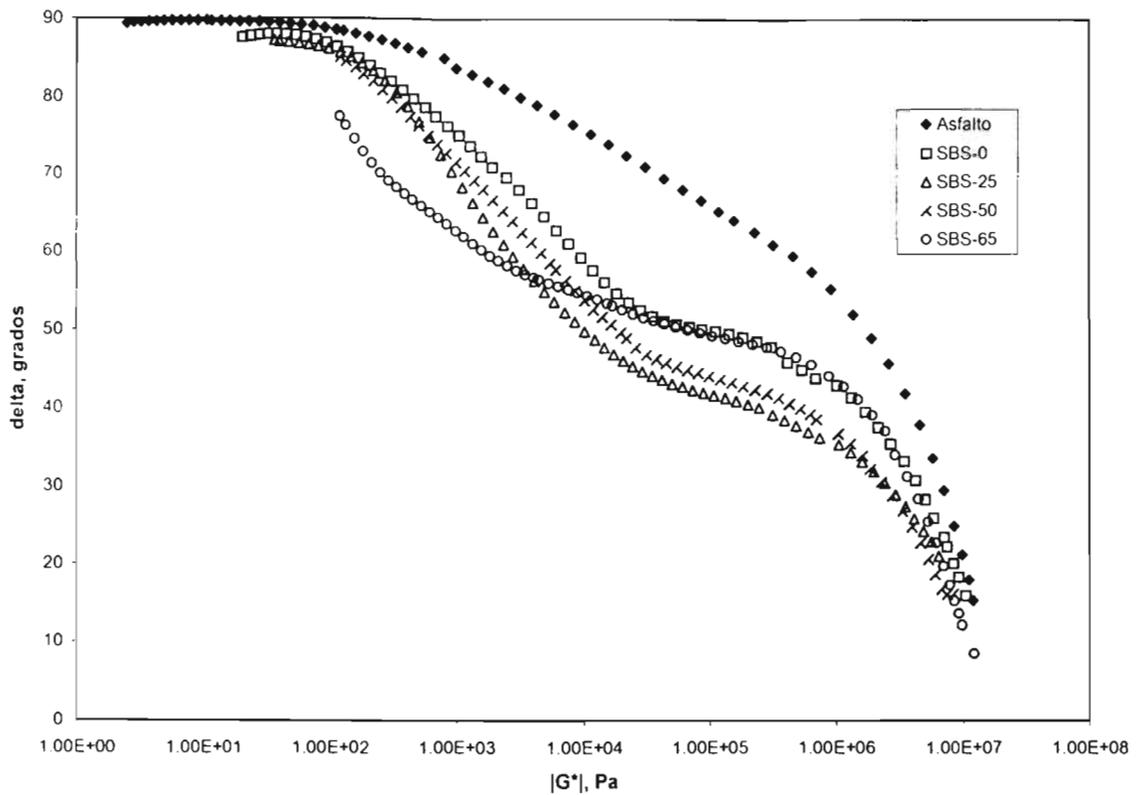


Figura 17 Diagrama Black (ángulo de fase contra el módulo complejo, G^*) para el asfalto AC-20, asfalto modificado con SBS-0, SBS-25, SBS-50 y SBS-65 a $\omega=1$ rad/s y $\gamma=2\%$.

De acuerdo con el método propuesto en el Strategic Highway Research Program (SHRP)¹⁶, la temperatura del asfalto AC-20, cuando $G^*/\sin \delta$ es igual a 1 kPa, en este estudio corresponde a 59 °C, mientras que para el asfalto modificado con SBS-65 dicha temperatura es de 93 °C. Este parámetro indica que un incremento en la elasticidad (aumenta G' y G^* , mientras que el ángulo de fase disminuye) del material produce una disminución en la deformación por acanalamiento en el asfalto para pavimentos¹⁶. Por lo tanto, un incremento en esta relación estaría directamente relacionado con las características del polímero (grado de hidrogenación), ya que su concentración y peso molecular, así como el asfalto son los mismos en todos los sistemas. Así que esta es otra manera de evaluar la contribución del polímero en el asfalto. En la Tabla 6 se resumen estos parámetros

SHRP y se observa que la temperatura aumenta con el incremento del nivel de saturación del polímero. Por lo tanto, los asfaltos modificados con polímeros hidrogenados son más estables y tienen una temperatura de servicio más alta, como se señalado anteriormente.

Tabla 6 Efecto del grado de hidrogenación del polímero sobre el funcionamiento del asfalto modificado.

Especie	Temperatura (°C) a la cual $G^*/\text{seno } \delta=1$ kPa
Asfalto	59
SBS-0	78
SBS-25	85
SBS-50	93
SBS-65	95

IV.3 Análisis y predicción de las propiedades viscoelásticas del AM

IV.3.1 Curvas Maestras

Se ha reportado que el asfalto y AM para uso en pavimentos cumple con el principio de superposición^{28,40,62}. De manera simplificada, este método consiste en graficar los módulos medidos experimentalmente contra el tiempo a diferentes temperaturas en una escala logarítmica, los datos resultantes son desplazados hasta formar una curva maestra. Los factores de cambio, a_T , se reportan en forma gráfica o tabulada y estos pueden ser predeterminados con la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF)^{25,28,62}.

El factor a_T se define como:

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_R)}{C_2 + T - T_R} \tag{5}$$

donde C_1 y C_2 son constantes y T_R , es la temperatura de referencia, en este caso es igual a 25 °C.

En la Figura 18 se presenta la curva maestra del asfalto AC-20, en la que muestran los módulos elástico y viscoso contra la frecuencia reducida. El valor del módulo elástico a la frecuencia de cruce es de $\approx 1.60 \times 10^6$ Pa. Por analogía con las características dinámicas de los polímeros en la región de baja frecuencia, se observan los cambios en los módulos dinámicos (región terminal). Las pendientes de los módulos G' y G'' en esta región son de 2 y 1 respectivamente, por lo que su comportamiento corresponde a un modelo de Maxwell. En las Figuras 18 y 19 se presentan los valores teóricos de los módulos elástico y viscoso de cada especie que se calcularon de acuerdo a las ecuaciones 6 y 7 (e. de Maxwell). Estos resultados se analizarán en la siguiente sección.

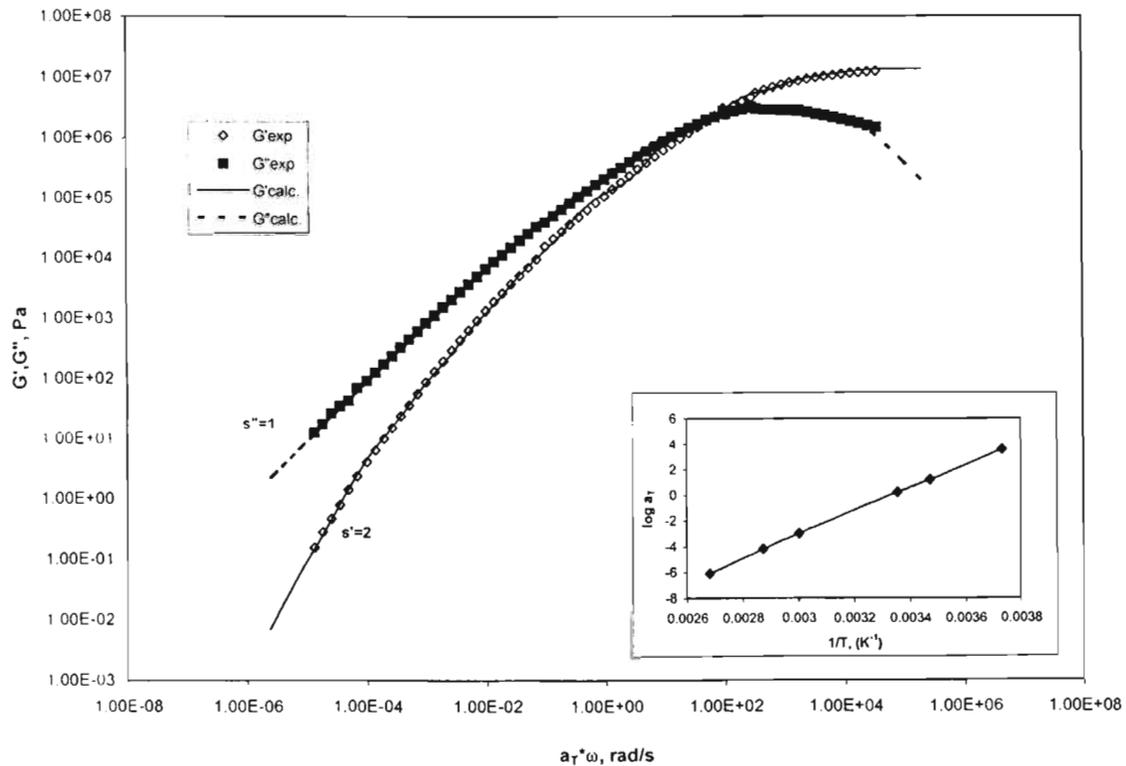


Figura 18 Curva maestra para el asfalto AC-20, G' y G'' contra frecuencia reducida, $T_R=25^\circ\text{C}$. Predicción de los módulos dinámicos a partir de la ec. de Maxwell, ec.(6) y (7).

Las curvas maestras del AM con los diferentes polímeros son similares al asfalto¹⁶. En la Figura 19 se grafican los módulos G' y G'' contra la frecuencia reducida ($a_T \cdot \omega$). En la región terminal se presenta un comportamiento predominantemente viscoso ($G'' > G'$) en todas las muestras. Así, que la adición del polímero en el asfalto sólo produce un incremento en las funciones viscoelásticas (G' y G''), es decir, un aumento en el comportamiento elástico y viscoso a altas temperaturas. Este efecto mejora la resistencia a la deformación por acanalamiento en el asfalto para pavimentos. Los asfaltos modificados con los polímeros SBS-50 (Figura 19c) y SBS-65 (Figura 19d) presentan una mayor región de meseta al compararse con los polímeros SBS-0 (Figura 19a) y SBS-25 (Figura 19b) localizada en el intervalo de 1×10^4 a 1×10^6 Pa. Probablemente, el aumento de la elasticidad se debe a la presencia de los bloques cristalinos que poseen estos polímeros. Los valores de las pendientes de G' y G'' en la región terminal para el AM con SBS-0 son de 1.5 y 1.1 respectivamente. Para el asfalto modificado con polímeros parcialmente hidrogenados, el valor de estas pendientes disminuye y corresponden a 1.4 y 0.95 para los módulos G' y G'' respectivamente en los casos SBS-25 y SBS-50; mientras que para el asfalto con SBS-65 corresponden a 0.8 para G' y 0.7 para G'' . Desde el punto de vista reológico, la presencia de una fase fundida se hace evidente en el comportamiento de los módulos dinámicos a bajas frecuencias (región terminal), donde las pendientes de G' y G'' son menores que 2 y 1, respectivamente a temperaturas menores que la temperatura de fusión del polímero (T_f)⁶⁴. De acuerdo a estos resultados, el efecto que tienen los polímeros hidrogenados en el comportamiento reológico del AM, es la disminución de las pendientes de los módulos elástico y viscoso en la región terminal debido a la fusión de sus segmentos cristalinos, lo que representa una desviación del modelo de Maxwell. Este aspecto se analizará en la siguiente sección.

En la Tabla 7 se presentan los valores de los módulos a la frecuencia de cruce, lo que establece que a mayor hidrogenación del polímero SBS menor es el módulo de cruce, lo cual se traduce como un incremento en el comportamiento elástico del material.

Tabla 7 Módulos a la frecuencia de cruce de todas las especies analizadas.

Especie	G' (Pa) a la frecuencia de cruce
Asfalto	1.60X10 ⁶
SBS-0	1.00X10 ⁴
SBS-25	8.00X10 ³
SBS-50	5.00X10 ³
SBS-65	2.00X10 ³

V.3.2 Modelo de multimodos de Maxwell

Los modelos viscoelásticos lineales son una herramienta útil para el análisis de los datos obtenidos experimentalmente a pequeñas deformaciones y para la interpretación de los fenómenos viscoelásticos a un nivel menos cualitativo.

El modelo más simple y conocido es el modelo de Maxwell, el cual involucra una serie de arreglos de elementos puramente viscosos y cuerpos elásticos.

Los módulos elástico y viscoso para el asfalto y AM fueron calculados con las siguientes ecuaciones^{29,30}:

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \frac{\omega^2 \lambda_i^2}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \quad (6)$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \frac{\omega \lambda_i}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \quad (7)$$

donde G_i es el módulo elástico, ω es la frecuencia y λ es el tiempo característico.

De acuerdo al modelo de multimodos de Maxwell se calcularon los módulos elástico y viscoso para el asfalto y asfalto modificado, considerando una serie de procesos que tienen un tiempo de relajación λ_i y un módulo de relajación G_i . La distribución resultante o espectro de tiempos de relajación puede ser usada para obtener la viscosidad cortante límite (η_0) como sigue²⁹.

$$\eta_0 = \sum_{i=1}^N G_i \lambda_i \quad (8)$$

El modelo de Maxwell permite extrapolar los módulos dinámicos de los AM a baja frecuencia⁶³. Estos resultados se utilizaron para construir los diagramas Cole-Cole.

En las Figuras 18 y 19 se presentan los valores de G' y G'' obtenidos con el modelo de multimodos de Maxwell, para todos los sistemas analizados. En estas graficas se observa que la predicción se superpone con los datos experimentales, a pesar de que los valores de las pendientes de G' y G'' en la región de baja frecuencia de los AM son menores que 2 y 1 respectivamente.

Por otro lado, se determinó por medio del modelo de multimodos de Maxwell (ecuaciones 6 y 7) que el asfalto presenta 10 modos de relajación y esto concuerda con su naturaleza compleja, mientras que para el asfalto modificado con el polímero SBS-0 y polímeros parcialmente hidrogenados se obtuvieron entre 12 y 14 modos de relajación.

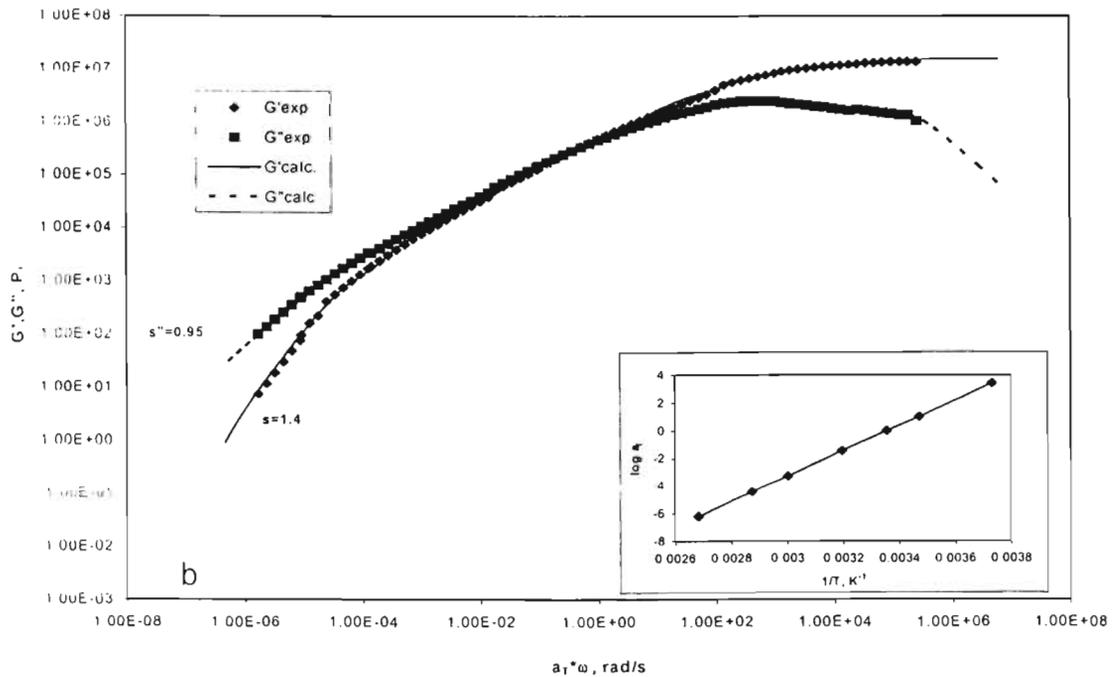
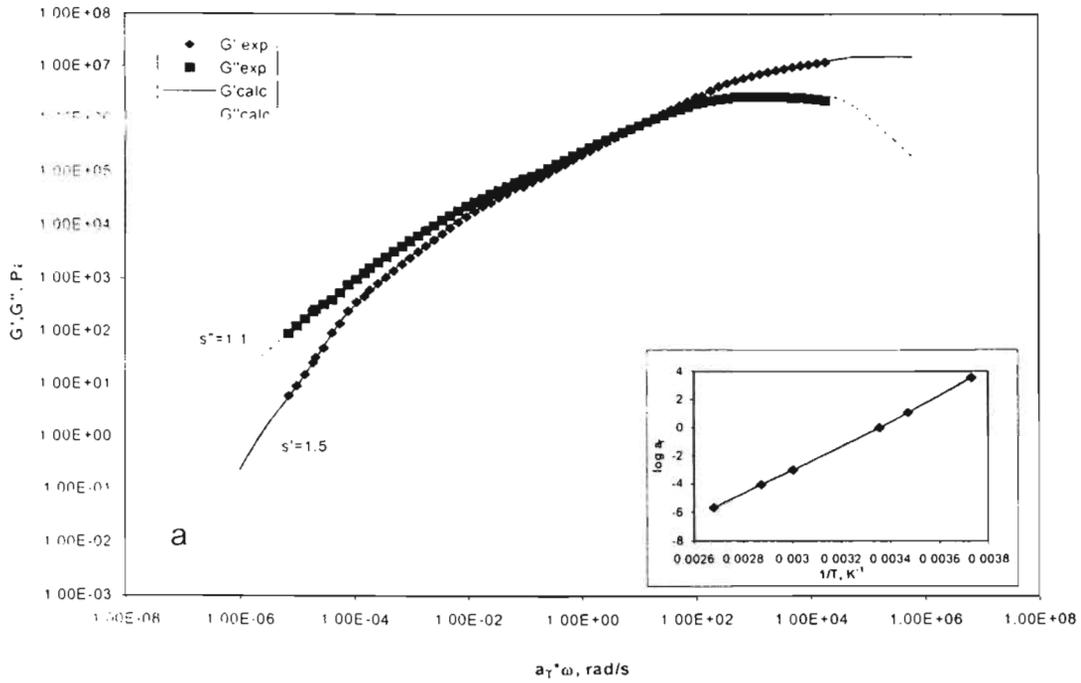


Figura 19 Curvas maestras y predicción de los módulos dinámicos con las ecuaciones (6) y (7) del modelo de Maxwell para cada AM: a) SBS-0, b) SBS-25, c) SBS-50 y d) SBS-65 .

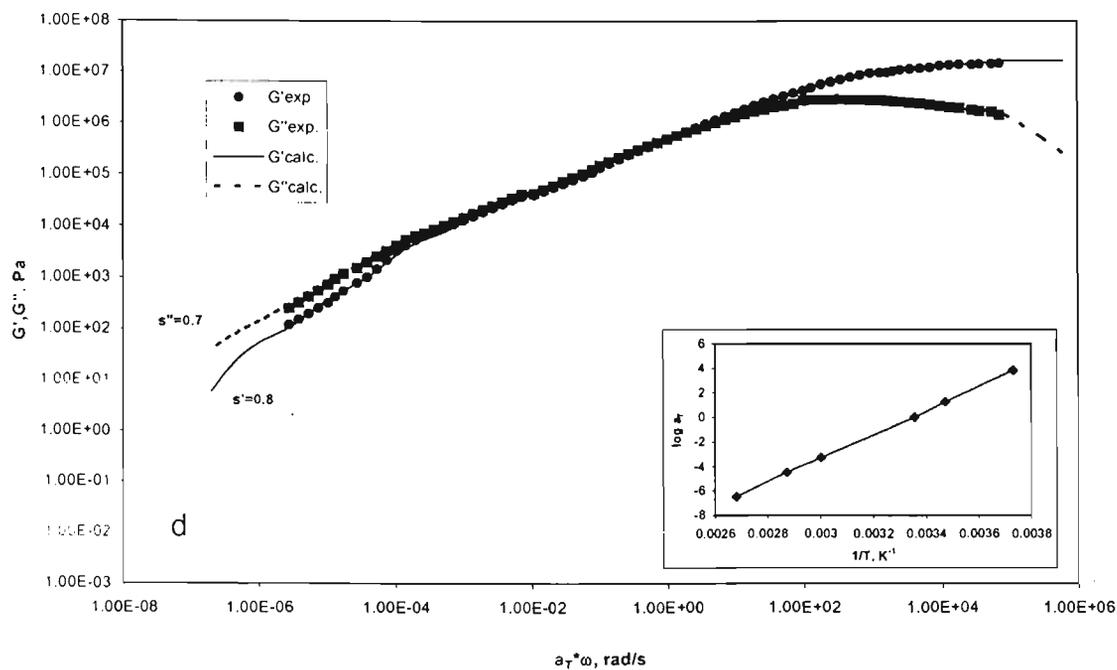
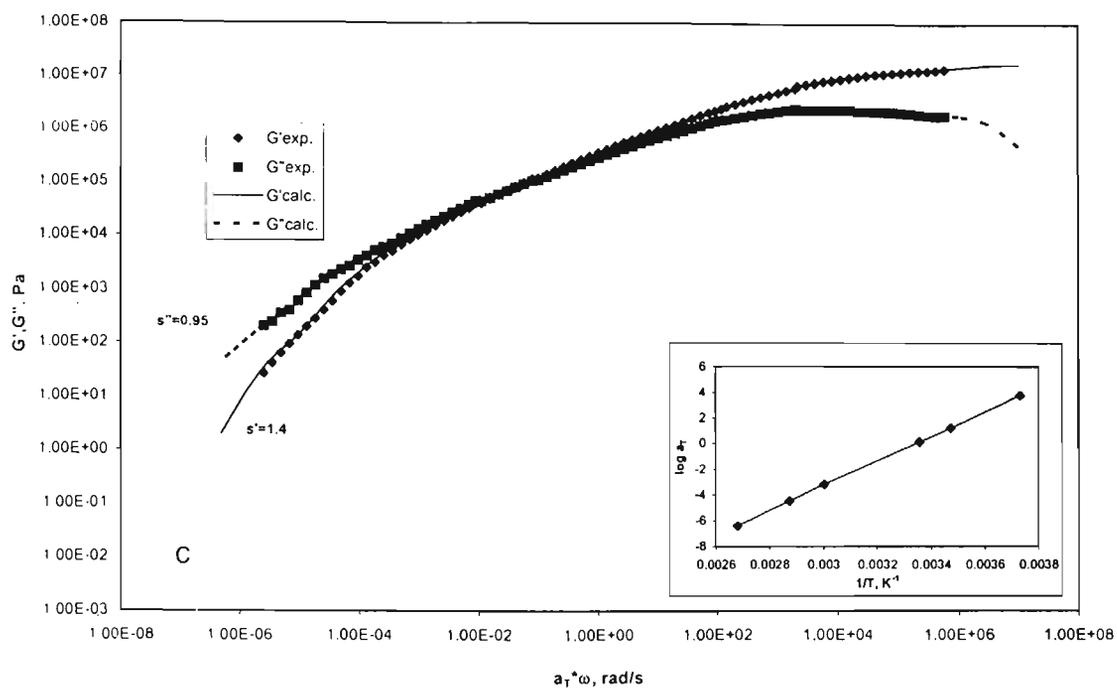


Figura 19 Curvas maestras y predicción de los módulos dinámicos con las ecuaciones (6) y (7) del modelo de Maxwell para cada AM: a) SBS-0, b) SBS-25, c) SBS-50 y d) SBS-65 (continuación).

IV.3.3 Modelo de emulsión de Palierne

El modelo de Palierne predice las propiedades dinámicas de una emulsión diluida bajo deformaciones pequeñas en la región viscoelástica lineal⁵⁷. Por lo tanto, no considera los efectos de coalescencia y ruptura de las gotas, es decir, no existen interacciones entre las partículas dispersas⁵⁷⁻⁶⁰.

Con base en este modelo, el módulo complejo de la mezcla, $G^*(\omega)$, se define como:

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{1 + 3 \sum_i \phi_i H_i(\omega)}{1 - 2 \sum_i \phi_i H_i(\omega)} \quad (9)$$

El término $H_i(\omega)$ se evalúa con la siguiente expresión:

$$H_i(\omega) = \frac{4\alpha / R_i (2G_m^*(\omega) + 5G_d^*(\omega)) + (G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega))(16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega))}{40\alpha / R_i (G_m^*(\omega) + G_d^*(\omega)) + (2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega))(16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega))} \quad (10)$$

Donde $G_m^*(\omega)$ y $G_d^*(\omega)$ son los módulos complejos de la matriz y fase dispersa a una frecuencia ω ; ϕ_i es la fracción volumen de las partículas dispersas con una forma esférica de radio R_i . Suponiendo que la distribución de tamaños de las partículas es modispersa, $R_i=R$.

Las propiedades viscoelásticas de las fases que constituyen la mezcla, las interacciones hidrodinámicas, la distribución del tamaño de las gotas dispersas y la tensión interfacial son involucradas en este modelo.

Generalmente, la reología de las mezclas se distingue por las pronunciadas propiedades elásticas y por los largos tiempos de relajación. Este fenómeno es común en sistemas multifásicos y se atribuye a la deformación de las gotas suspendidas sujetas a una deformación macroscópica. Los mecanismos se describen con base en una teoría que considera el balance entre fuerzas hidrodinámicas y fuerzas interfaciales; las primeras deforman a las partículas, mientras que las segundas tratan de mantener la forma esférica de las gotas en equilibrio⁵⁷. Por lo tanto, las propiedades reológicas de una emulsión dependen fuertemente de su morfología.

El tiempo λ_d , es el tiempo de relajación de la gota, el cual se define de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\lambda_d = \frac{R\eta_m}{4\alpha} \frac{(19K + 16)(2K + 3 - 2\phi(K - 1))}{10(K + 1) - 2\phi(5K + 2)} \quad (11)$$

El módulo en la segunda región de meseta (G_d) relacionado a los efectos interfaciales se obtiene con la siguiente ecuación:

$$G_p = \frac{20\alpha\phi}{R} [2K + 3 - 2\phi(K - 1)]^{-2} \quad (12)$$

Donde $K = \eta_i / \eta_m$ es la relación de viscosidades, η_i es la viscosidad de las partículas dispersas y η_m es la viscosidad de la fase continua o matriz.

La zona de meseta localizada a altas frecuencias G_∞ se define como:

$$G_\infty = \frac{G_m (4\alpha / RG_m (10(K + 1) + 3\phi(5K + 2)) + (19K + 16)(2K + 3 + 3\phi(K - 1)))}{4\alpha / RG_m (10(K + 1) - 2\phi(5K + 2)) + (19K + 16)(2K + 3 - 2\phi(K - 1))} \quad (13)$$

El modelo de Palierne se ha empleado exitosamente en la descripción del comportamiento viscoelástico de varias mezclas de polímeros en todo el intervalo de frecuencias (alta y baja) donde la tensión interfacial juega un papel importante.

De la misma manera se ha utilizado en materiales complejos como el AM, obteniéndose buenos resultados²¹.

Es oportuno indicar que las propiedades reológicas del asfalto modificado dependen del estado de dispersión/distribución de las partículas de polímero en el asfalto. Los materiales analizados en este trabajo exhiben una morfología demasiado compleja, del tipo "salami", con gran polidispersidad de las inclusiones, esto necesariamente influye en los resultados de la predicción.

Los parámetros de emulsión requeridos para la predicción de las propiedades dinámicas de los diferentes AM se presentan en la Tabla 8. Estos datos se obtuvieron a partir de la microscopía óptica de fluorescencia, empleando un analizador de imagen La tensión interfacial actúa como un parámetro de ajuste.

Tabla 8 Propiedades del AM; radio de la partícula (R_v), fracción volumen (ϕ), tensión Interfacial (α).

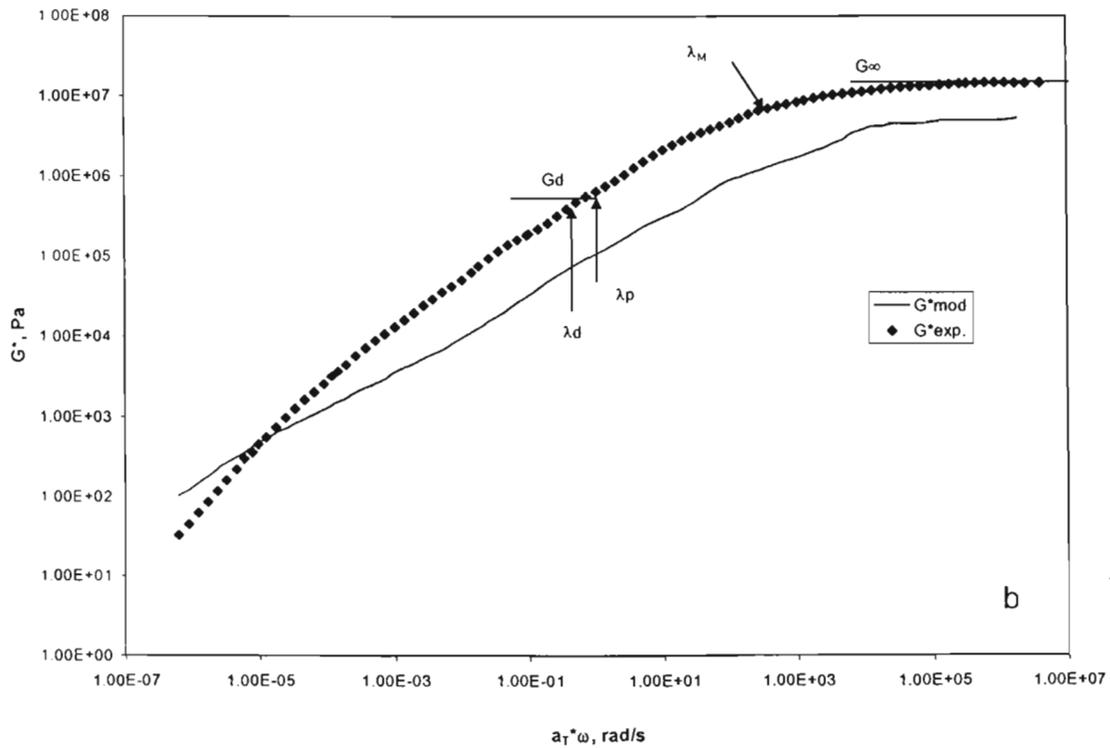
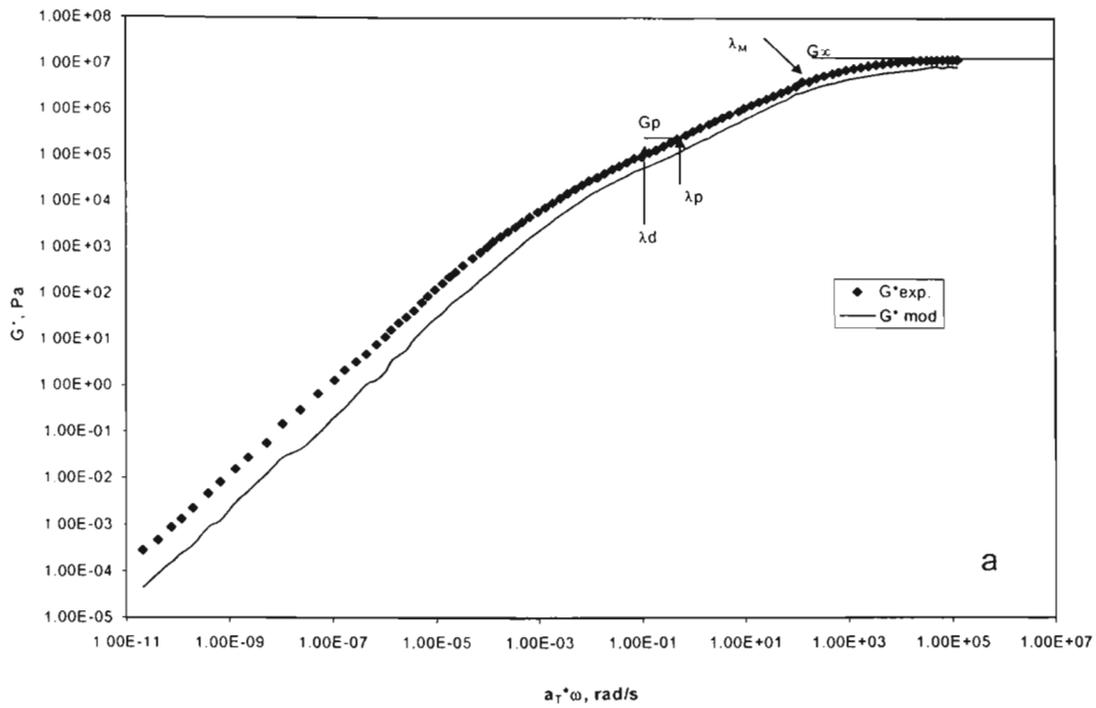
Muestra	R_v (μm)	ϕ (%)	η_0 Asfalto (Pa.s)	η_0 Polímero (Pa.s)	α (N/m)
SBS-0	1.3	43	9.18×10^5	9.20×10^8	5×10^{-3}
SBS-25	0.35	30	9.18×10^5	7.12×10^8	5×10^{-3}
SBS-50	0.20	25	9.18×10^5	3.09×10^7	5×10^{-3}
SBS-65	1.1	45	9.18×10^5	2.23×10^8	5×10^{-3}

La Figura 20 compara los datos experimentales y las predicciones teóricas para el módulo complejo G^* (ecuaciones 9 y 10) contra la frecuencia reducida para cada AM. En estas gráficas pueden distinguirse cuatro zonas de frecuencia con tres tiempos característicos: 1) zona de meseta a altas frecuencias definida por el módulo G_∞ y por el tiempo característico $1/\lambda_M$; 2) zona viscoelástica con dependencia cuadrática de la frecuencia para G' , localizada en el intervalo de $1/\lambda_p$ y $1/\lambda_M$; 3) segunda zona de meseta, G_p en $1/\lambda_p$ y $1/\lambda_d$, y finalmente, 4) zona terminal de la emulsión para frecuencias menores que λ_d . El significado físico de los diferentes tiempos de relajación es el siguiente: λ_M está relacionado con la relajación de las fases (asfalto-polímero), y cuyo valor es cercano a λ_m de la matriz; λ_p corresponde al inicio de la segunda región de meseta (inicio del mecanismo de relajación de deformación de la gota) y por último, el tiempo de relajación mayor de la emulsión λ_d , que corresponde a la relajación de deformación de la gota. Es importante señalar que en todos los sistemas analizados es difícil observar la segunda región de meseta.

La curva del asfalto modificado con el polímero SBS-0, presenta un “brazo” a bajas frecuencias que está asociado a la tensión interfacial. En la región de baja frecuencia, la curva correspondiente al módulo G^* evaluado está por debajo del módulo experimental, esto se atribuye a que las partículas de polímero dispersas presentan fuertes interacciones o aglomeraciones⁵⁷, esto probablemente se debe a que la fracción volumen o concentración es elevada.

La contribución de la interfase es despreciable en la región de alta frecuencia, se observa que las predicciones del modelo y los datos experimentales⁵⁹, no se superponen, Figuras 20b y 20d. Este resultado, hace suponer que en esta zona el comportamiento de los materiales está determinado por una regla de mezclado y no por efectos interfaciales⁵⁸.

Para los AM con polímeros parcialmente hidrogenados, la predicción no describe adecuadamente el comportamiento viscoelástico del material (Figuras 20b-d). La desviación entre la predicción y los datos experimentales en los sistemas asfalto/SBS-25 y asfalto SBS-50 se debe probablemente a que los sistemas son considerados como mezclas homogéneas (tensión interfacial despreciable), no existe contribución adicional en el comportamiento elástico del material. Por último, la concentración de estas mezclas es alta, bajo estas condiciones existen interacciones entre las partículas dispersas, por ejemplo coalescencia, ruptura y deformación, como se ha comentado.



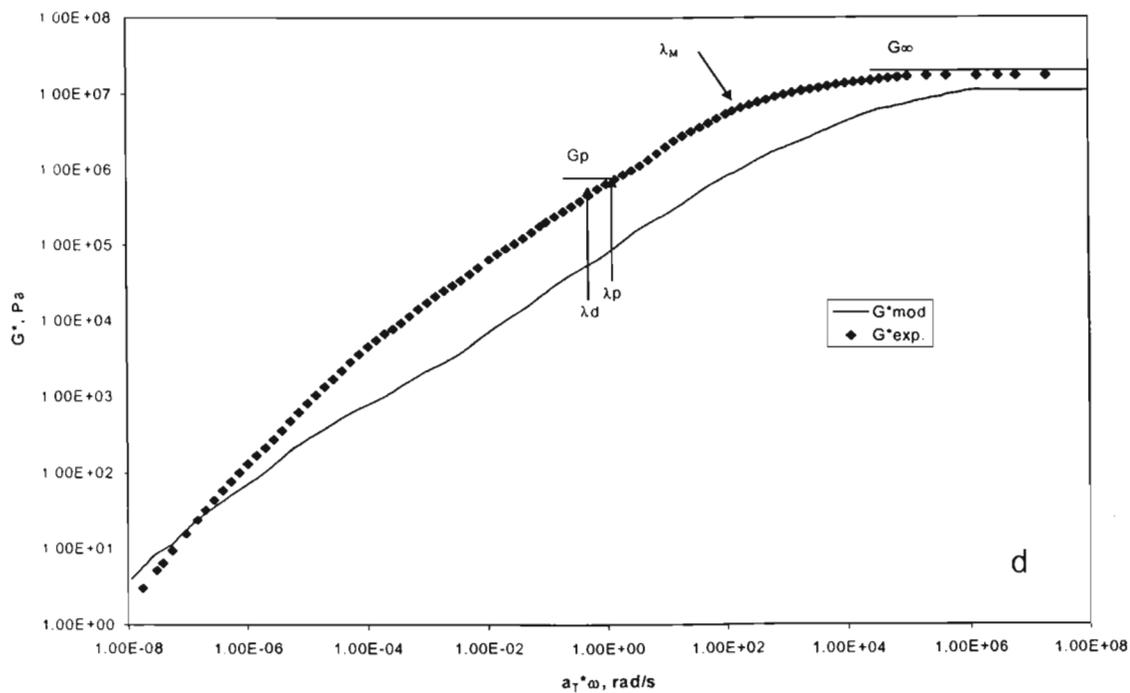
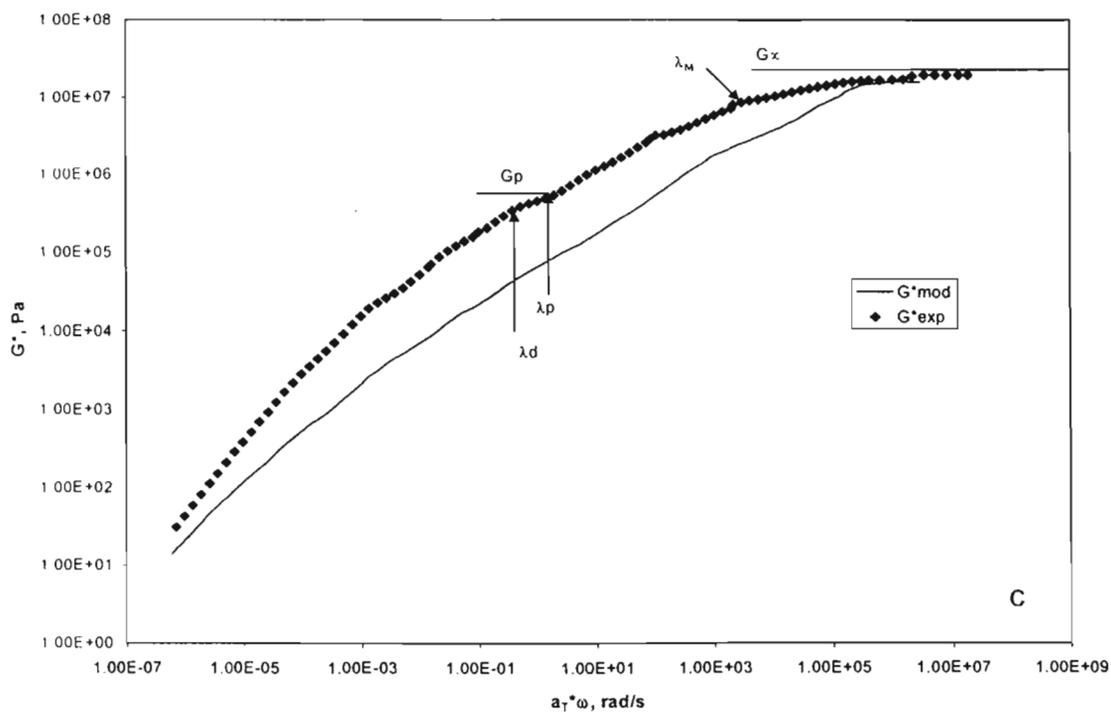


Figura 20 Predicción del módulo complejo con el modelo de Palierne: a) SBS-0, b) SBS-25, c) SBS-50 y d) SBS-65.

En la Tabla 9 se presentan los módulos G_{∞} y G_p , así como los tres tiempos característicos de la emulsión obtenidos experimentalmente para cada AM a partir de la Figura 20.

Tabla 9 Tiempos de relajación característicos y módulos elásticos G_p y G_{∞} a partir de los datos experimentales para cada AM.

Especie	λ_M (s)	λ_d (s)	λ_p (s)	G_p (Pa)	G_{∞} (Pa)
SBS-0	7.50×10^{-3}	1.4	7.2	2.6×10^5	1.1×10^7
SBS-25	2.55×10^{-3}	2.0	1.0	6.5×10^5	1.2×10^7
SBS-50	5.0×10^{-3}	1.7	0.71	5.0×10^5	2.0×10^7
SBS-65	5.6×10^{-3}	1.8	0.83	6.6×10^5	1.7×10^7

Se observa que el módulo en la región de meseta G_p es casi dos décadas menor que G_{∞} , además la segunda región de meseta no está bien definida en todos los AM.

Las ecuaciones 11-13 se emplearon para estimar los módulos G_{∞} y G_p correspondientes a las dos zonas de meseta, así como el tiempo característico (λ_d) de cada material. Estos resultados se reportan en la Tabla 10. Como se observa, el valor teórico de G_p es menor casi ocho décadas que G_{∞} teórica, por lo que difieren de los resultados experimentales. Por otro lado, G_{∞} experimental y la obtenida con el modelo de Palierne tienen el mismo orden de magnitud, no así los valores de la segunda región de meseta, G_p . Esta desviación se debe a la gran diferencia que existe entre las viscosidades de los componentes de la mezcla, por lo tanto el cociente de viscosidades (K) es alto y de acuerdo a la ecuación 10, G_p es inversamente proporcional a este cociente. El modelo de Palierne presenta esta restricción⁵⁷⁻⁶⁰, sólo se aplica a cocientes de viscosidades menores que 1.

Los valores del tiempo de relajación de la gota, λ_d presentan errores mayores al 50% entre los datos experimentales y los evaluados con la ec. (11). Estos errores se deben, al valor de K que se encuentra explícito en esta ecuación.

Tabla 10 Parámetros de emulsión para el AM calculados con la ecuación de Palierne.

Especie	λ_d (s)	G_P (Pa)	G_∞ (Pa)
SBS-0	3.570	0.016	4.43×10^7
SBS-25	0.923	1802	5.37×10^7
SBS-50	0.12	3440	8.33×10^7
SBS-65	0.5	2750	4.63×10^7

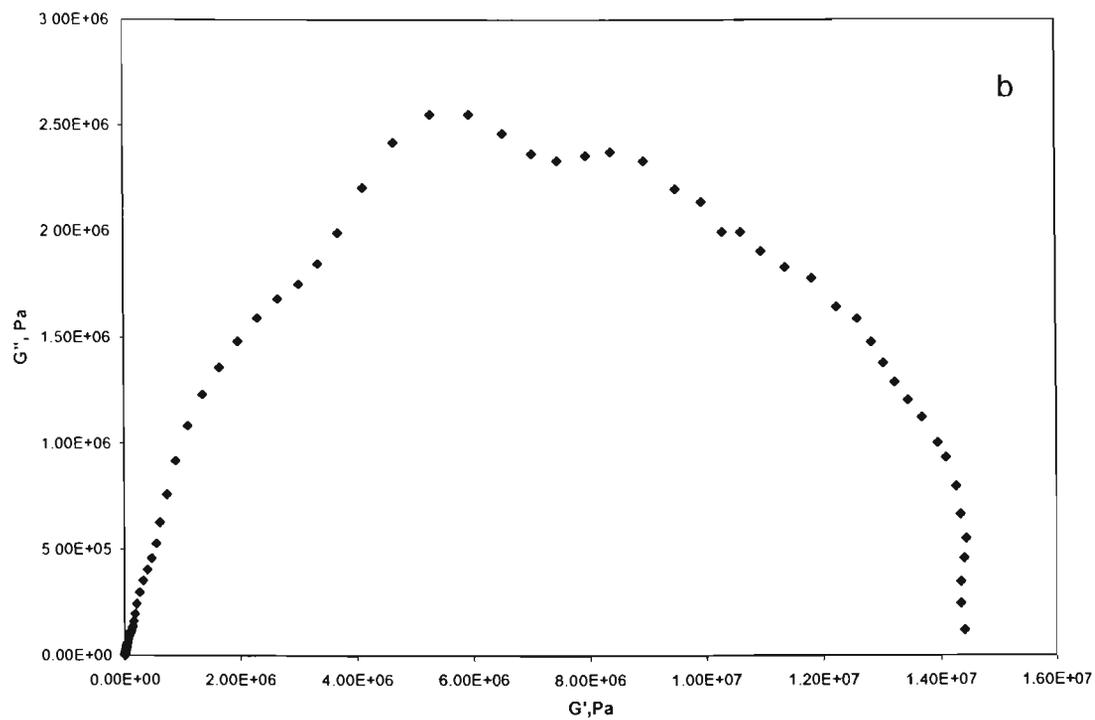
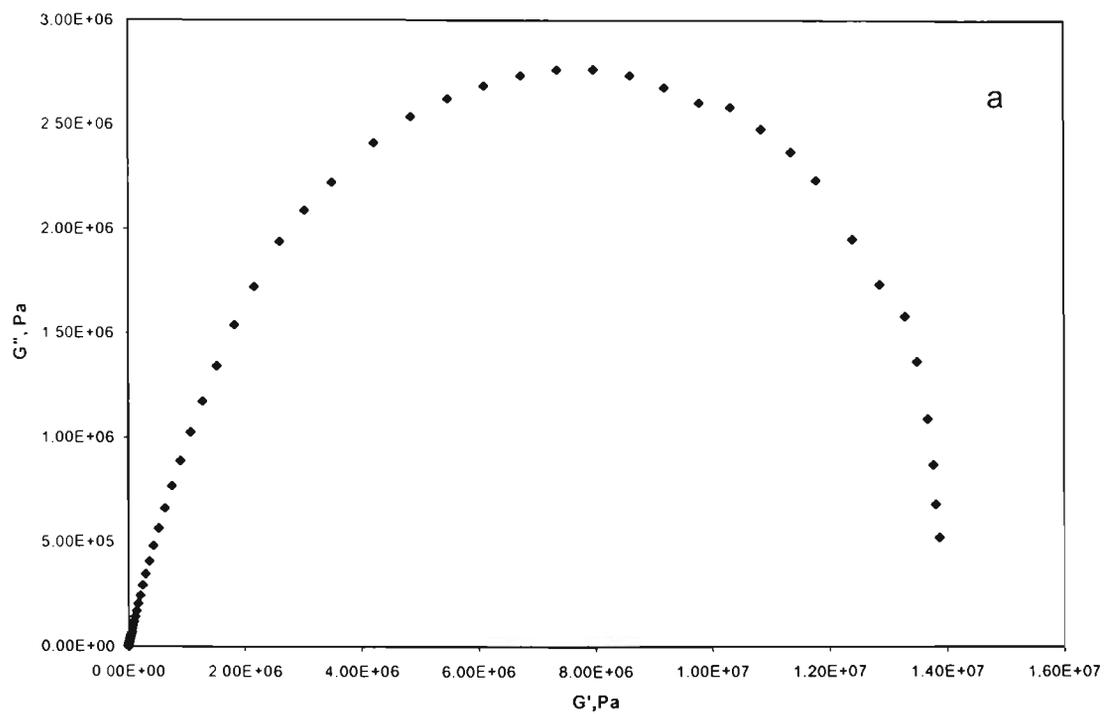
IV.3.4 Diagramas Cole-Cole

Los diagramas Cole-Cole pueden ser usados para estudiar el efecto de la adición del polímero sobre el comportamiento reológico del asfalto. Los diagramas Cole-Cole consisten en una representación del módulo elástico, G' contra el módulo viscoso, G'' . En varias referencias se ha encontrado que los diagramas Cole-Cole son más sensibles a la separación de fases que las curvas obtenidas con los módulos dinámicos o con la viscosidad¹⁷.

Las graficas Cole-Cole de cada material se obtuvieron con los datos experimentales y con la interpolación realizada en el modelo de Maxwell, con el propósito de cubrir un amplio intervalo de tiempos de relajación y determinar su geometría. De acuerdo con la literatura¹⁷, la forma de una curva que presenta el diagrama Cole-Cole podría indicar el nivel de compatibilidad que existe entre los componentes de la mezcla: una desviación de geometría estaría asociada a la incompatibilidad entre sus componentes; pero este argumento no se ha comprobado. Bajo esta hipótesis, es difícil establecer una relación entre la gráfica obtenida y la compatibilidad del asfalto y el polímero. En este estudio, la desviación del semicírculo de los diagramas Cole-Cole de los AM se asoció con la amplia distribución de tiempos de relajación como consecuencia de la complejidad estructural del material, como se estableció en otros trabajos^{17,57}.

El asfalto modificado con el polímero SBS-0 presenta una curva “más simétrica”, si se compara con los otros materiales; en este caso se observa una tendencia ligeramente bimodal; lo que indica la presencia de dos mecanismos de relajación. Estos dos máximos no están bien definidos.

Los AM con polímeros hidrogenados presentan una desviación en la geometría del semicírculo. Es de suponer que estos materiales son mucho más complejos que el AM con SBS-0, por la naturaleza semicristalina del polímero y por la morfología tipo “salami” que presentan estos materiales. Estos resultados concuerdan con los 12 y 14 modos de relajación obtenidos para los AM con la ecuación de Maxwell.



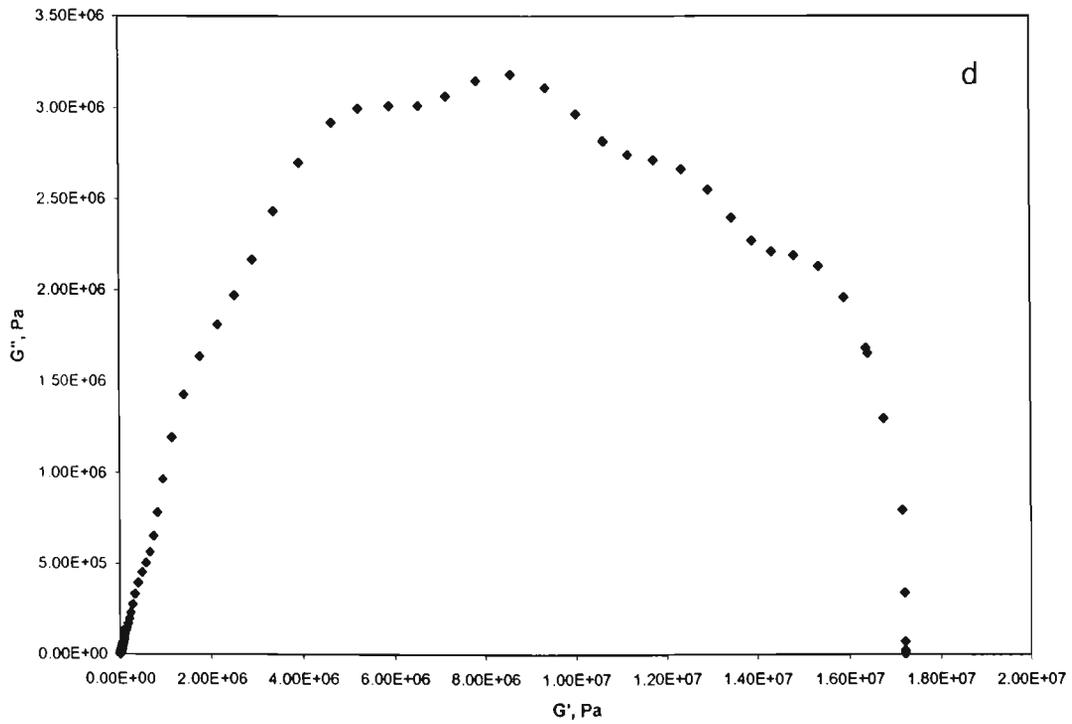
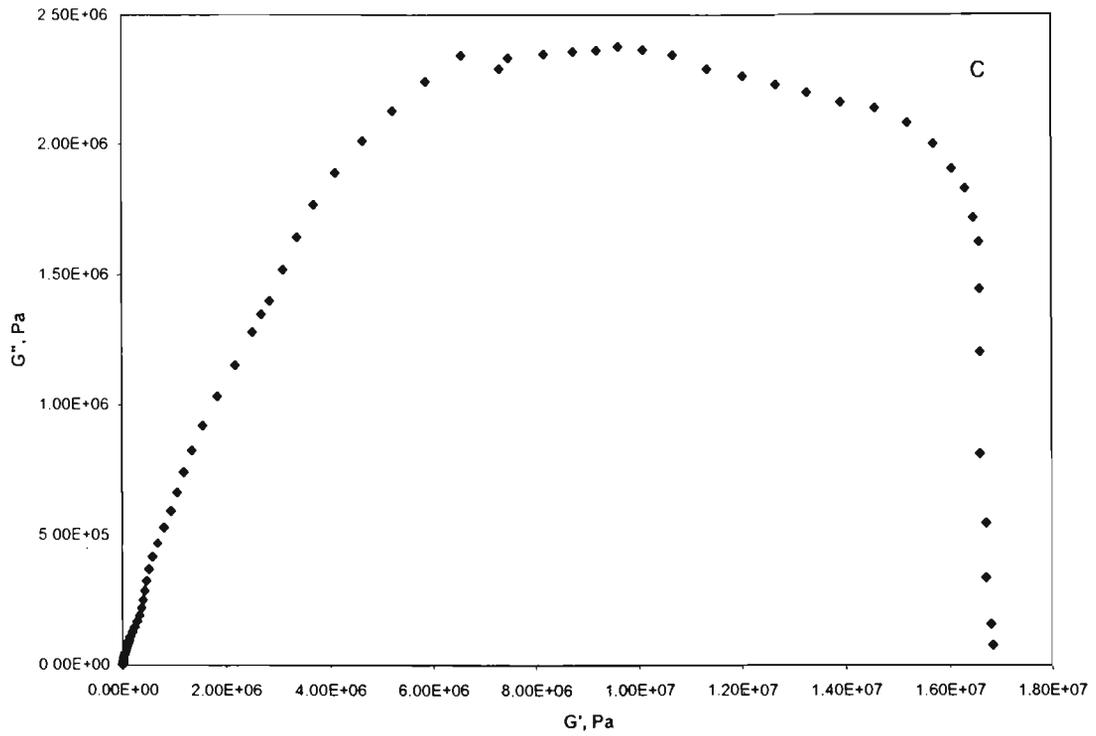


Figura 21 Diagrama Cole-Cole para cada AM: a) SBS-0, b) SBS-25, c) SBS-50 y d) SBS-65.

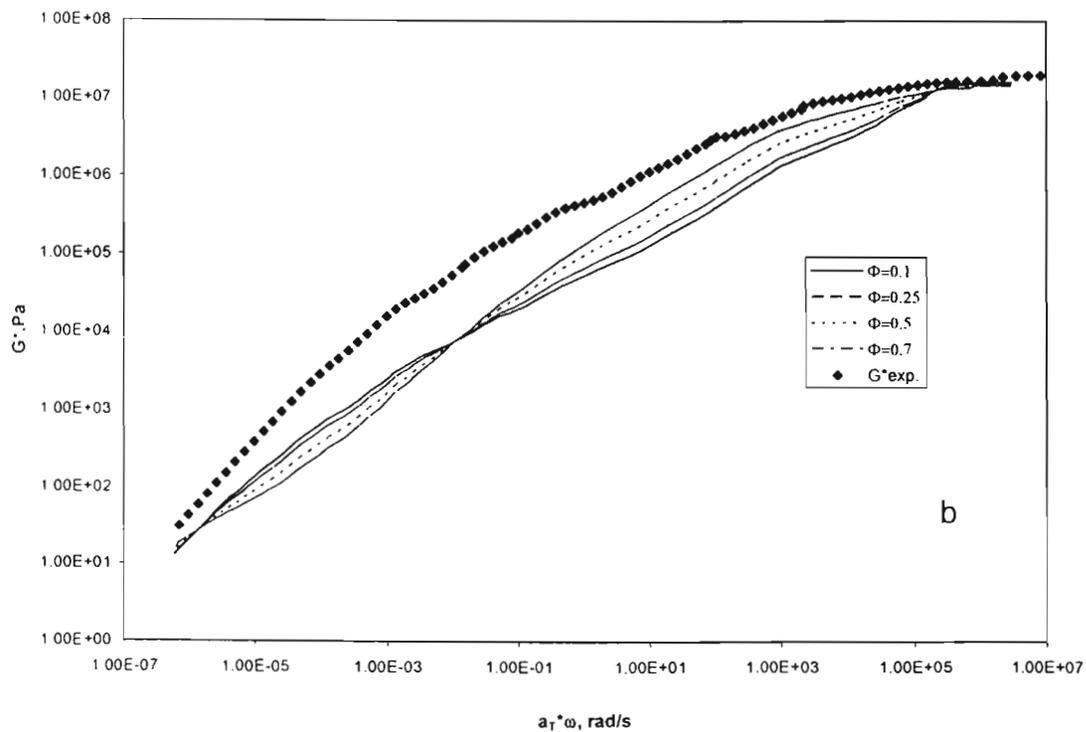
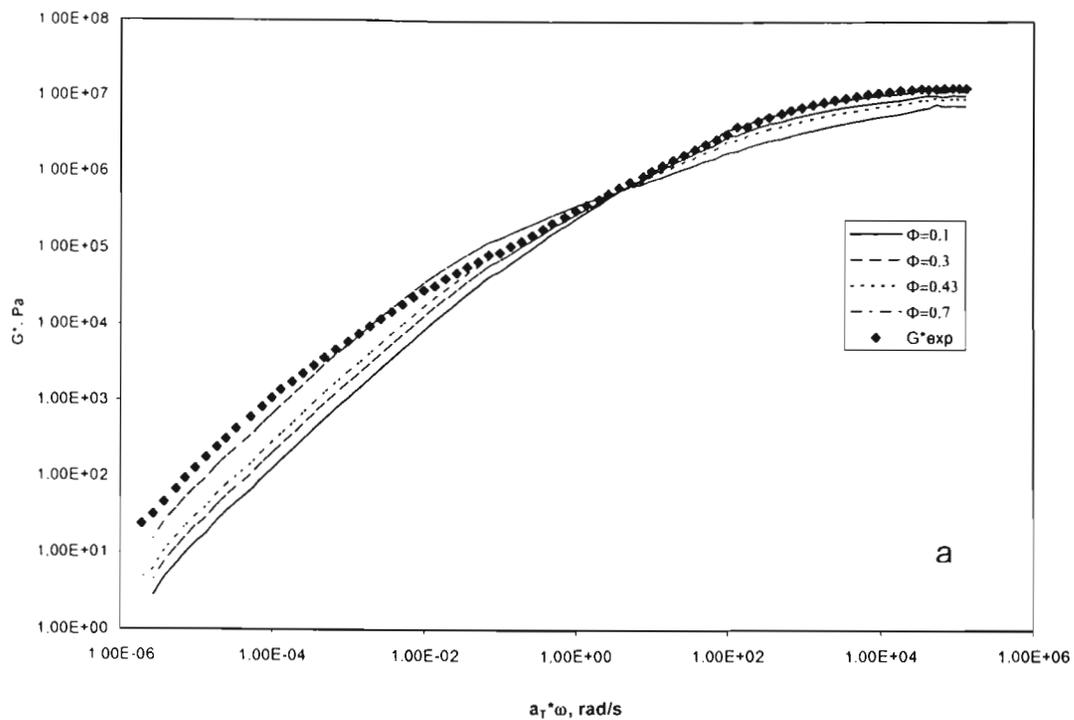
IV.3.5 Influencia de los parámetros de emulsión

A partir de las ecuaciones 11-13, es fácil analizar la influencia que tienen las propiedades viscoelásticas de la matriz y de la fase dispersa, así como los parámetros de emulsión: tensión interfacial (α), radio de la partícula dispersa R y fracción volumen (ϕ) sobre la segunda región de meseta (cambio de pendiente).

IV.3.5.1 Fracción volumen

El efecto de la fracción volumen sobre el módulo complejo G^* se observa en las Figuras 21a-d. Un incremento en ϕ aumenta la segunda región de meseta (cambio de pendiente), definida como G_p , así como su amplitud. Este comportamiento se presenta en todos los AM analizados en este trabajo.

Es importante señalar que estas estimaciones se realizaron con base en el radio volumen promedio, R_v , es decir, se consideraron en lo posible los efectos de la distribución de tamaño de partícula en cada sistema.



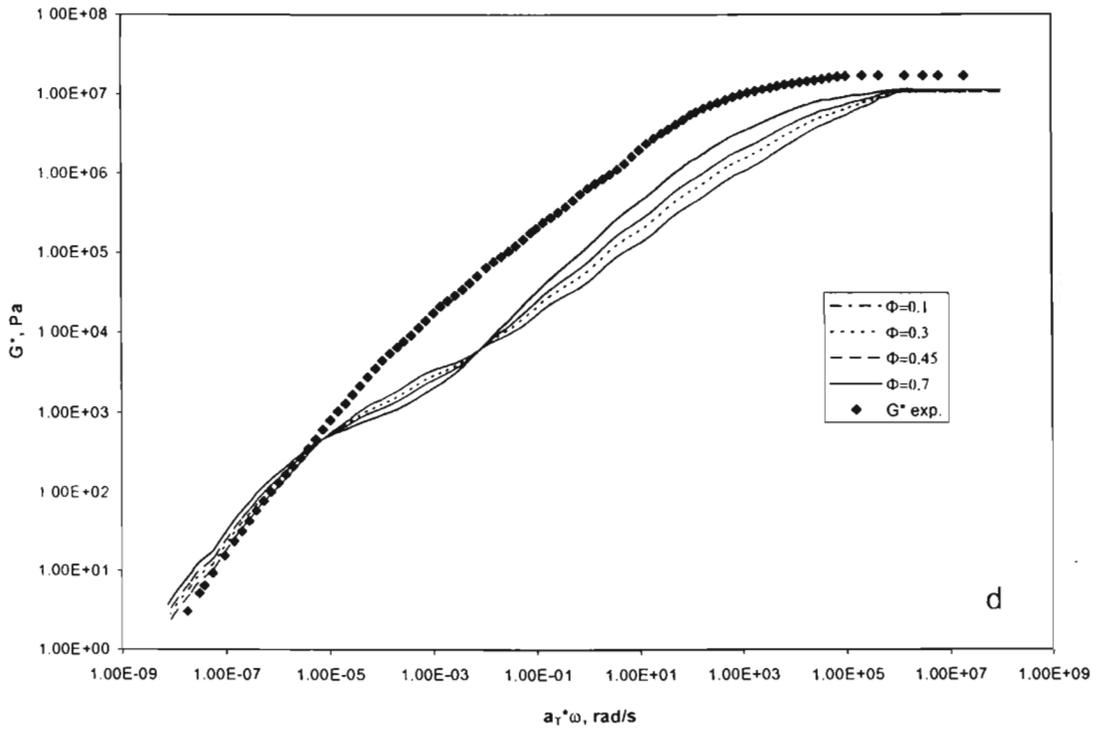
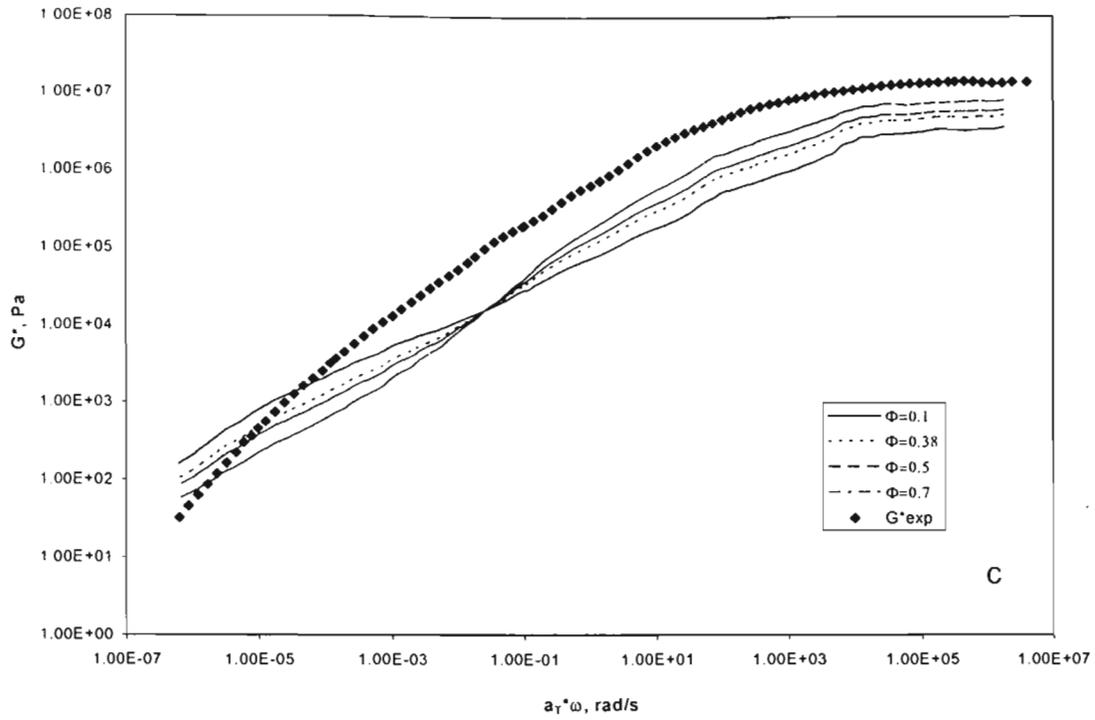


Figura 22 Efecto de la fracción volumen sobre el módulo complejo según el modelo de Palierne: a) SBS-0, b) SBS-25, d) SBS-50, e) SBS-65.

V.3.5.2 Tensión interfacial

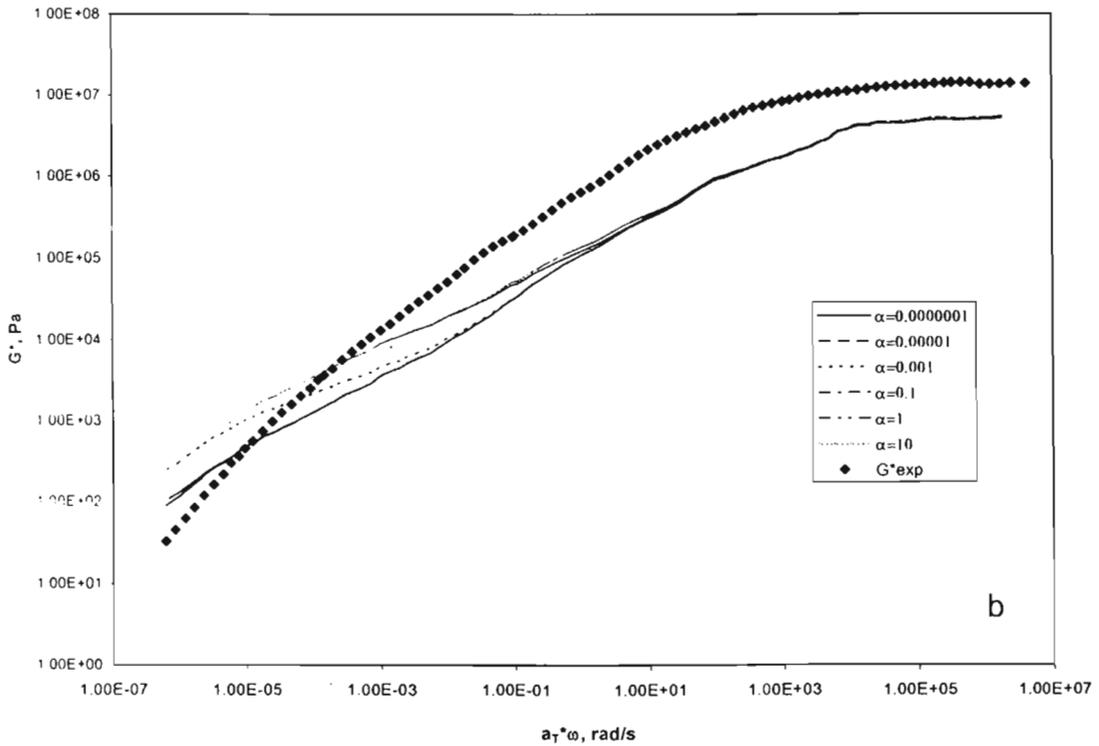
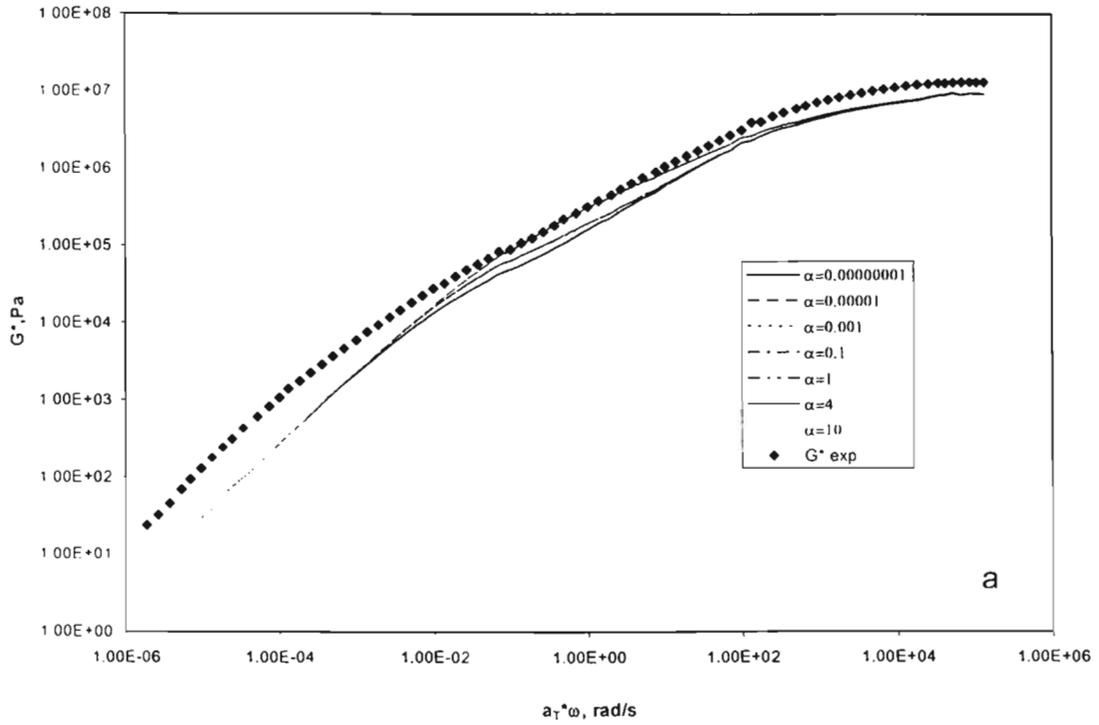
La influencia de la tensión interfacial sobre el módulo complejo G^* de cada AM analizados en este trabajo se presenta en las Figuras 22a-d. La segunda región de meseta (cambio de pendiente) aumenta, mientras que λ_d disminuye con el incremento de la tensión interfacial, de acuerdo a la ecuación 11. La amplitud de la segunda región de meseta (cambio de pendiente) disminuye cuando α aumenta. Este efecto se observa en todos los sistemas estudiados. Como se mencionó previamente, la sensibilidad que presenta el modelo en la estimación de la tensión interfacial es una función del tamaño de partícula.

Si la tensión interfacial es muy grande ($\alpha=\infty$), las gotas dispersas no se deforman y no existe un incremento en la elasticidad, en este caso el comportamiento del material podría estar definido por un simple modelo de Taylor⁵⁹.

$$C_a = \frac{\gamma \eta_m D}{2\alpha} \quad (14)$$

donde, C_a es el número de capilaridad, γ es la velocidad de corte, η_m es la viscosidad de la matriz, D es el diámetro de la partícula dispersa y α es la tensión interfacial.

Por otro lado, para sistemas con morfología uniforme (asfalto/SBS-50) con una tensión interfacial despreciable, las gotas dispersas toman parte de la elasticidad de la mezcla y no existe contribución adicional por la tensión interfacial.



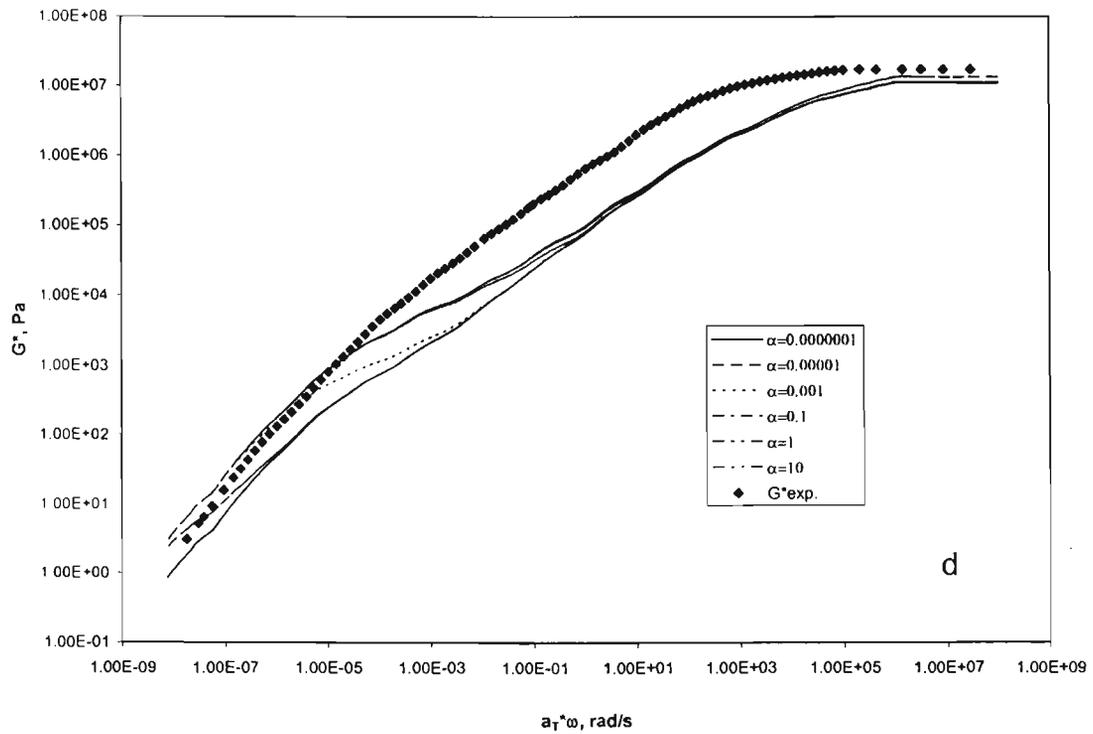
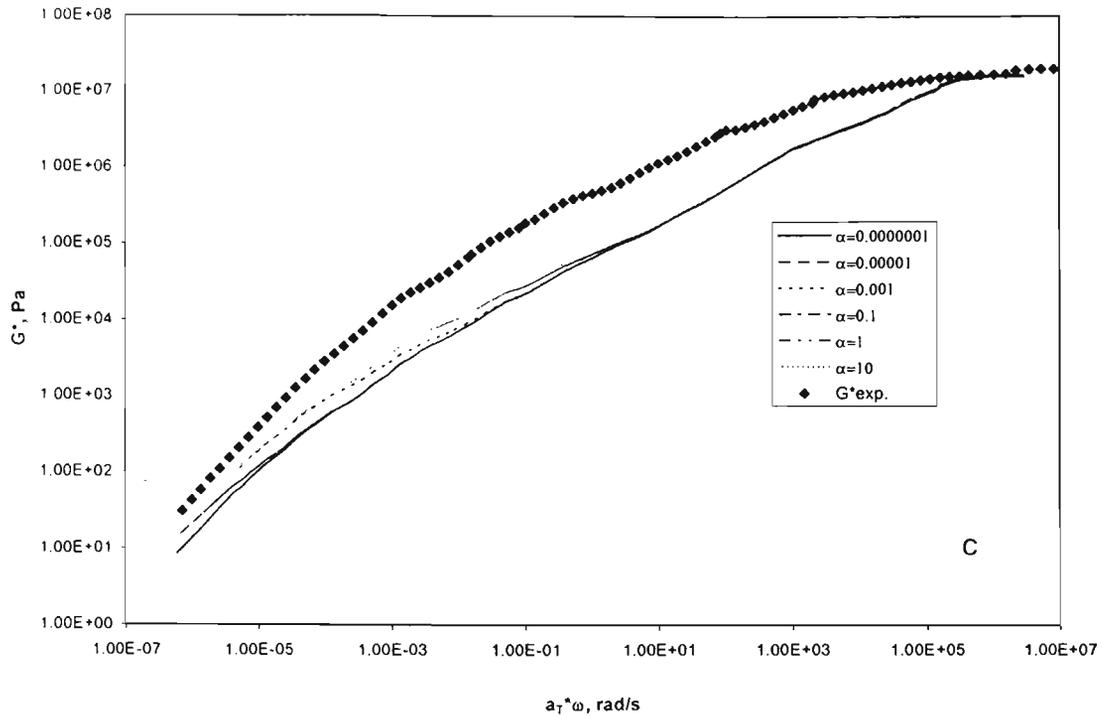
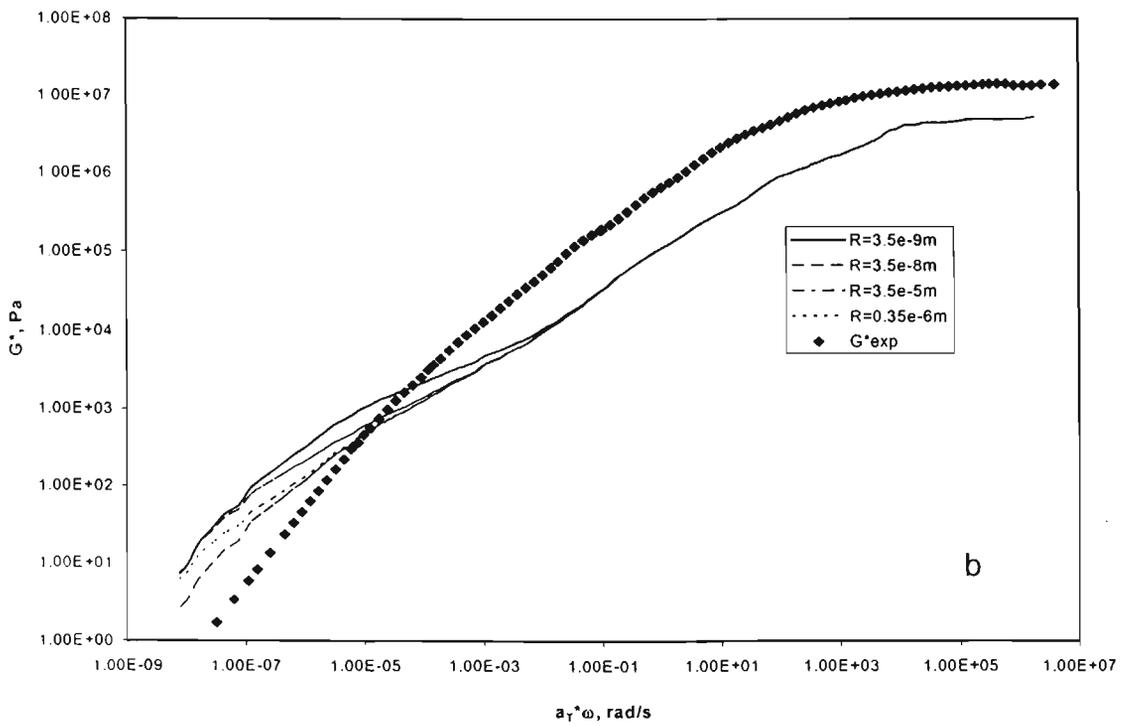
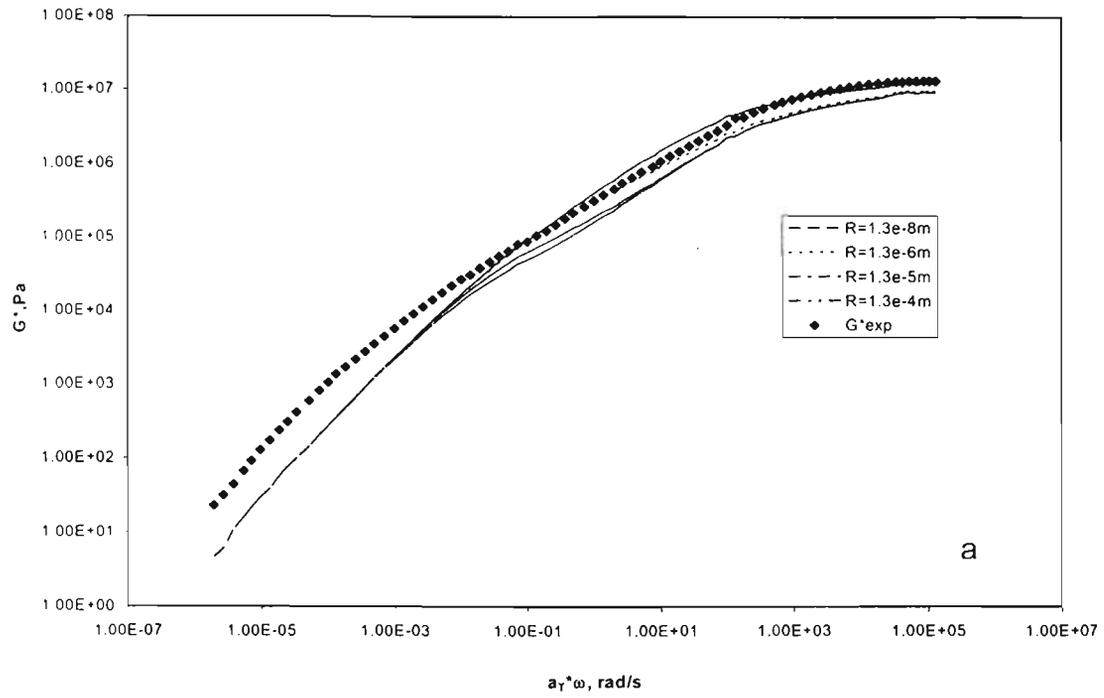


Figura 23 Efecto de la tensión interfacial sobre el modulo complejo según el modelo de Palierne: a) SBS-0, b) SBS-25, c) SBS-50 y d) SBS-65.

IV.3.5.2 Radio de la partícula dispersa

En las Figuras 23a-d, se observa un efecto opuesto al de la tensión interfacial, debido a la relación α/R involucrada en la ecuación constitutiva. Los AM analizados en este trabajo están caracterizados por la distribución no uniforme del tamaño de partícula⁵⁷, como los del tipo “salami”. Se ha reportado que existe poca influencia de la distribución del tamaño de partícula sobre la segunda región de meseta. Analizando el efecto de este parámetro en los diferentes AM, se concluye que, aunque la polidispersidad de estos sistemas es grande, este factor no contribuye significativamente en la predicción de la segunda región de meseta (cambio de pendiente).



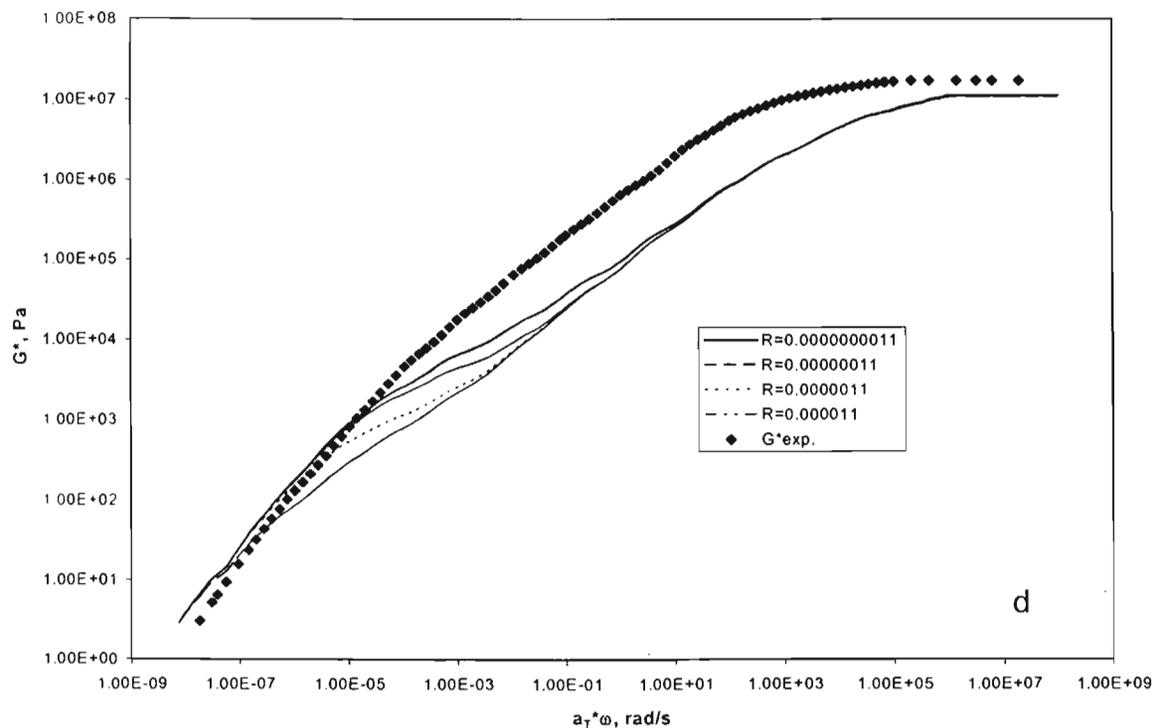
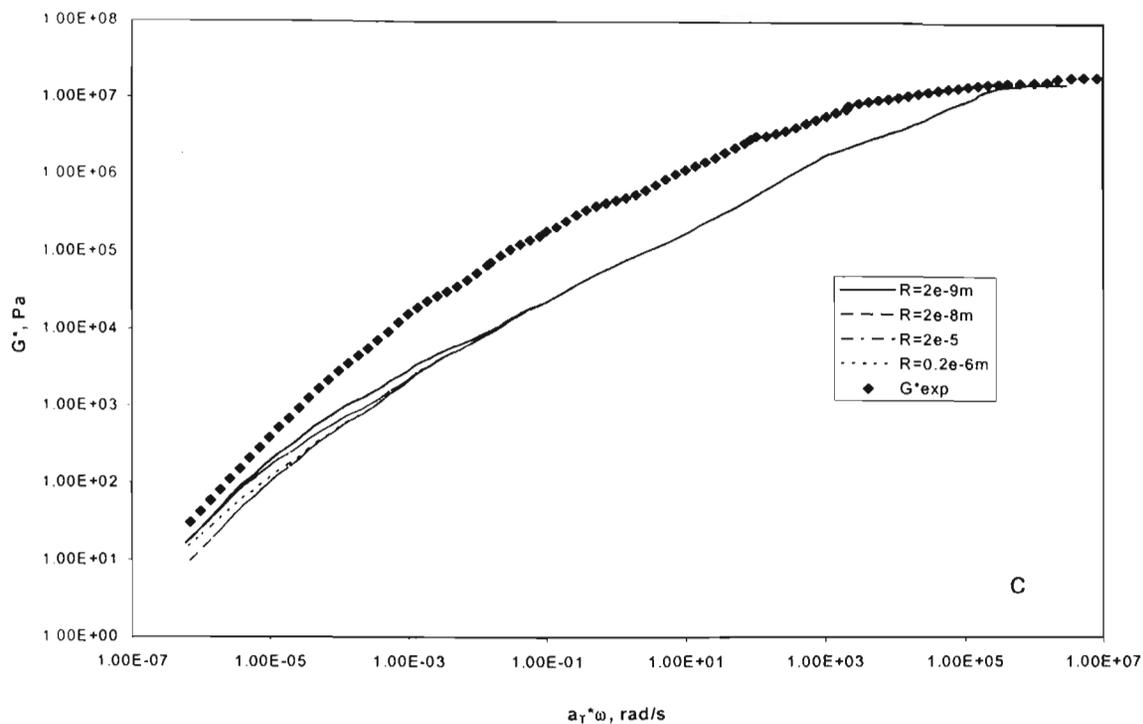


Figura 24 Efecto del tamaño de la partícula dispersa sobre el módulo complejo según el modelo de Palierne. A) SBS-0, b) SBS-25 c) SBS-50 y d) SBS-65.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

V.1 Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos y discutidos en este trabajo se concluye lo siguiente:

- 1) Las condiciones de las reacciones de polimerización aniónica e hidrogenación permitieron un buen control en las características de los polímeros sintetizados; es decir, del contenido de enlaces vinílicos, el nivel o porcentaje de hidrogenación y del peso molecular.
- 2) Los polímeros obtenidos, empleados como modificadores de asfalto, sólo presentan diferencia en el grado de hidrogenación del bloque de polibutadieno. Estos polímeros pueden clasificarse con base en los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido como; polímeros amorfos (SBS-0 y SBS-25) y semicristalinos (SBS-50 y SBS-65).
- 3) Los polímeros SBS con un grado de hidrogenación mayor al 80% son materiales difíciles de caracterizar y de mezclar con el asfalto. Debido a que el bloque poli(etileno-co-butileno) es insoluble en los disolventes que generalmente se usan en la caracterización de polímeros (tetrahidrofurano y tetracloruro de carbono). Además, por su carácter semicristalino, se reduce la compatibilidad con el asfalto.

- 4) La concentración del polímero al 8% fue adecuada en formar la red polimérica, y así poder analizar el efecto que tiene el nivel de hidrogenación en las propiedades del asfalto modificado. Pero esta variable afectó la predicción de las propiedades reológicas con el modelo de Palierne y favoreció la separación de fases a temperaturas elevadas, así como la obtención de materiales duros que difícilmente fluyen a temperaturas menores que 160°C.
- 5) Los polímeros parcialmente hidrogenados aumentan la temperatura de ablandamiento, reducen la penetración e incrementan el parámetro SHRP ($G^*/\sin \delta$), por lo que reducen la deformación por acanalamiento de los AM.
- 6) Los valores de viscosidad aparente y de la energía de activación no indican el comportamiento real de los AM a temperaturas menores de 160°C, debido a las limitaciones que presentó el viscosímetro de Brookfield frente a estos materiales “duros”.
- 7) La hidrogenación parcial de los polímeros SBS producen un cambio en la morfología del AM al compararse con su homólogo no hidrogenado. Los asfaltos modificados con los polímeros SBS-25 y SBS-50 presentan una reducción en el tamaño de las partículas del polímero, la cual constituye la fase continua. Estos materiales se consideran como mezclas con morfología “uniforme”.
- 8) El AM con el polímero SBS-65, con un porcentaje de hidrogenación mayor al 50% presenta una morfología de una red rígida con glóbulos de asfalto dispersos. Este efecto se debe a la baja compatibilidad entre el polímero semicristalino y el asfalto.

- 9) La estabilidad a altas temperaturas que presentan los AM con los polímeros SBS-25 y SBS-50 se relaciona con su morfología uniforme. Mientras, que para el asfalto-SBS-65, esta estabilidad se asocia a las propiedades del polímero hidrogenado. Esto se confirmó con los valores del índice de separación y por la morfología observada en las secciones segregadas de cada material.
- 10) La sensibilidad a la temperatura disminuye por efecto del incremento de la elasticidad del AM. Los polímeros hidrogenados reducen aún más este parámetro si se compara con el polímero SBS no hidrogenado. Este comportamiento se relaciona con los segmentos semicristalinos presentes en el polímero hidrogenado. El aumento en la elasticidad de estos materiales se comprueba con sus valores de la $\tan \delta$ menores de 20.
- 11) Los polímeros hidrogenados producen un aumento en los módulos dinámicos, de tal manera que este efecto podría reducir la deformación por acanalamiento de los AM.
- 12) El AM con el polímero SBS-65 presenta un comportamiento igual a su homólogo no hidrogenado a bajas temperaturas, como se observó en el diagrama Black.
- 13) El asfalto y los AM analizados cumplen con el principio de superposición tiempo-temperatura. Aunque el AM con el polímero SBS-65 presentó una ligera desviación a este comportamiento, lo que hace suponer que materiales con una elevada cristalinidad no cumplirán con este principio.

- 14) El asfalto modificado con los polímeros hidrogenados presenta una desviación al comportamiento de Maxwell, el valor de las pendientes del módulo elástico y módulo viscoso en la región terminal son menores de 2 y 1 respectivamente. Este comportamiento se atribuye a la presencia de una fase fundida que presentan los polímeros saturados. Por otro lado, el asfalto y los AM son considerados como estructuras complejas, se determinaron de 10 y 14 modos de relajación, según el modelo de multimodos de Maxwell y por la desviación en la simetría de semicírculo del diagrama Cole-Cole.

- 15) El modelo de emulsión de Palierne no fue adecuado para predecir las propiedades viscoelásticas (G^*) de los AM analizados en este trabajo, debido a que este modelo sólo se aplica a emulsiones diluidas y con un valor del cociente de viscosidades newtonianas entre la fase dispersa y la matriz menor de 4. Los AM presentan otro tipo de interacciones entre las partículas dispersas (anisotrópicos y estéricos) y no sólo las interacciones hidrodinámicas que formula el modelo.

- 16) El parámetro que presenta un mayor ajuste en el modelo de Palierne es la fracción volumen. No obstante, se trabajó con una variación de la tensión interfacial y del radio de partícula con el propósito de reproducir la curva experimental sin tener buenos resultados.

Como conclusión final se puede indicar que se logró establecer la relación estructura del polímero/propiedad del asfalto. El polímero SBS-50 produce un mejoramiento en las propiedades mecánicas del AM, con respecto a su homólogo no hidrogenado. Estos cambios se deben a la morfología uniforme que posee este material y a las bondades que presentan los polímeros hidrogenados, como se mencionó en los antecedentes.

VI.2 Recomendaciones

Las recomendaciones que se hacen en torno a este trabajo son las siguientes:

- 1) Evaluar cuantitativamente la compatibilidad o no compatibilidad de los polímeros hidrogenados con el asfalto. Esto podría hacerse con la técnica de calorimetría diferencial de barrido.
- 2) Modificar asfalto con polímeros hidrogenados a concentraciones de polímero menores y mayores del 8%.
- 3) Emplear otro modelo matemático que considere las interacciones entre las partículas dispersas, por ejemplo el de Lee-Park.
- 4) Determinar la concentración del polímero hidrogenado en el asfalto en la cual no ocurre la separación de fases a elevadas temperaturas y periodos largos.

BIBLIOGRFÍA

- 1.- S. Piazza and A. Arcozzi, "Modified Bitumens Containing Thermoplastic Polymers". *Rubber Chemistry and Technology*. 53 (1980), 994-1005.
- 2.- G. Kraus and K. W. Rollmam, "Morphology and Mechanical Behavior of Bitumens Modified with Butadiene-Styrene Block Polymers". Research and Development Report 8672-80. Phillips Petroleum Company, Bartlesville, Oklahoma 74004, 1980.
- 3.- R. Gelles, "Asphalt-Diene polymer Composition with Improved Adhesion to Polar Materials". United States Patent (5130354), Jul. 1992.
- 4.- G. Kraus, "Modification of Asphalt by Block Polymers of Butadiene and Styrene". *Rubber Chemistry and Technology*. 55, 5 (1982), 1389-1402.
- 5.- J. H. Collins and W. J. Mikols, "Block Copolymer Modification of Asphalt Intended for Surface Dressing Applications". En: *Asphalt Paving Techn.* 54 (1985).
- 6.- G. N. King, H. W. Muncy and J. B. Prudhomme, "Polymer Modification: Binder Effect on Mix Properties, Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists". 55 (1986), 519-540.
- 7.- J. H. Collins and M. G. Bouldin, "Long and Short Term Stability of Straight and Polymer Modified Asphalts". *Rubber World*. (1992), 32-68.
- 8.- B. Brûle, Y. Brion and A. Tanguy, "Paving Asphalt Polymer Blends: Relationships Between Composition, Structure and Properties". En: *Asphalt Paving Technol.* 57 (1988), 41-63.
- 9.- J. S. Chen, M. C. Liao and M. S. Shiah, "Asphalt modified by Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer: Morphology and Model". *J. Mater. Civil Eng.* 14, 3 (2002), 225-229.
- 10.- A. Apicella, "Influence of Polymer Modifications on the Viscoelastic Behavior of Bitumens and on Mechanical Properties of Bituminous Mixtures", *Mech. Test. Bitumen Mixes Proc. Symp.* 4th (1990), 57-67.

-
- 11.- G. King, H. King and B. Brule, "Preparation and Evaluation of Polymer-Modified Asphalt Binders". Presented at meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Las Vegas Nevada. (1990), 1-24.
 - 12.- D. F. Rogge, R. L. Terrel and A. J. George, "Polymer Modified Hot Mix Asphalt. Oregon Experience". Polymer Modified Asphalt Binders, ASTM STP 1108, Kenneth R. Wardlaw and Scott Shuler, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1992.
 - 13.- D. N. Little, "Improved Asphalt Concrete Mixture Performance Through Modification with Recycled Low Density Polyethylene". National Symposium on Recovery and Effective Reuse of Discarded Materials and By-Products for Construction of Highway Facilities. (1993), 1-34.
 - 14.- F. R. Davis and K. Ohio, "Method of Modifying Asphalt with Thermoplastic Polymers, Ground Rubber and Composition Produced". United States Patent (4485201), Nov. 19984.
 - 15.- A. Adedeji, T. Grünfelder, F. S. Bates and W. Macosko, "Asphalt Modified by SBS Triblock Copolymer: Structures and Properties". Polymer Engineering and Science. 36, 12 (1996), 1707-1723.
 - 16.- X. Lu and U. Isacsson, "Modification of Road Bitumens with Thermoplastic Polymers" Polymer Testing. 20, (2001), 77-86.
 - 17.- Y. Becker, M. P. Mendez and Y. Rodriguez, "Polymer Modified Asphalt". Vision Tecnologica. 9, 1 (2001), 39-50.
 - 18.- X. Lu and U. Isacsson, "Compatibility and Store Stability of Styrene-Butadiene-Styrene Copolymer Modified Bitumens". Materials and Structures/Matériaux et Constructions. Vol. 30 (1997), 1-44.
 - 19.- R. Blanco, R. Rodríguez, M. García-Garduño and M. Castaño, "Rheological Properties of Styrene-Butadiene Copolymer-Reinforced Asphalt". Journal of Applied Polymer Science. 61 (1996), 1493-1501.
 - 20.- G. Hernández, R. Rodríguez and M. Castaño, "Mechanical Properties of the Composite Asphalt-Styrene-Butadiene Copolymer at High Degree of Modification". Intern. J. Polymer Mater. (1997), 129-144.

-
- 21.- D. Lesueur and J. F. Gerard "Polymer Modified Asphalt as Viscoelastic Emulsions", The Society of Rheology, Inc. *J. Rheol.* 42, 5(1998), 1059-1074.
- 22.- V. M. Nadkarni, A. V. Shenoy and J. Mathew, "Thermomechanical Behavior of Modified Asphalt". *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24 (1985), 478-484.
- 23.- S. M. Mohseen and C. L. Beatty, "Rheological Properties Characterization of Scrap Plastic Modified Asphalt". *ANTEC*, (1992), 2457-2467.
- 24.- M. G. Bouldin and J. H. Collins, "Influence of Binder Rheology on Rut Resistance of Polymer Modified and Unmodified Hot Mix Asphalt". *Polymer Modified Asphalt Binders*, ASTM STP 1108, Kenneth R. Wardlaw and Scott Shuler, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1992.
- 25.- D. W. Christensen and D. Anderson, "Interpretation of Dynamic Mechanical Test Data for Paving Grade Asphalt Cements". *Asphalt Paving Technology*. 61 (1992), 67-116.
- 26.- S. H. Huang and J. D. Huh, "Aging Effects on Temperature Susceptibility of Polymer Modified Asphalts". *Mater New Millennium, Proc. Mater. Eng. Conf. 4th*, American Chemical Society American Chemical Society . 2 (1999), 1367-1378.
- 27.- F. Gahvari, "Effects of Thermoplastic Block Copolymers on Rheology of sphalt". *J. Mater. Civ. Eng., American Society of Civil Engineers*. 9, 3(1997), 111-116.
- 28.- L. Zanzotto and J. Stastna, "Characterization of Regular and Modified Bitumens via Their Complex Modulus". *Journal of Applied Polymer Science*. 59 (1996), 1897-1905.
- 29.- F. Martínez-Boza, P. Partal, F. J. Navarro and C. Gallegos, "Rheology and Microstructure of Asphalt Binders". *Rheol. Acta*, 40 (2001), 135-141.
- 30.- F. J. Navarro, P. Partal, F. Martínez-Boza, C. Valencia and C. Gallegos "Rheological Characteristics of Ground Tire Rubber-Modified Bitumens". *Chemical Engineering Journal*. 89 (2002), 53-61.
- 31.- G. D. Airey, "Rheological Properties of Styrene Butadiene Styrene Polymer Modified Road Bitumens". *Fuel*. 82, 14 (2003), 1709-1719.

-
- 32.-** S. Nakajima, "Block Polymers for Asphalt and Asphalt Compositions Containing Them with Good High-Temperature Store Stability". Jpn. Kakai Tokkyo Koho JP 2001164081 A2 19 Jun 2001.
- 33.-** Y. H. Ruan, "The Effect of Long-Term Oxidation on the Rheological Properties of Polymer Modified Asphalts". Fuel. 82 , 14 (2003), 1763-1773.
- 34.-** Rong-Ming Ho, Adeyinka Adedeji, D. V. Giles, D. A. Hajduk, C. W. Mascoko and F. S. Bates, "Microestructure of Triblock Copolymers in Asphalt Oligomers". Journal of Polymer Physics, 35 (1997), 2857-2877.
- 35.-** V. A. Escobar Barrios, "Estudio de la relación estructura-propiedades de copolímeros funcionalizados de estireno-butadieno, hidrogenados selectivamente". Tesis de doctorado. Facultad de Química, UNAM, 1999.
- 36.-** V. A. Escobar Barrios, "Hidrogenación de polibutadienos obtenidos vía solución aniónica". Tesis de maestría, U.N.A.M., 1996.
- 37.-** M. A. García Leiner, "Estudio de la hidrogenación de polibutadienos en presencia de n-butil litio". Tesis de Licenciatura; Facultad de Química, UNAM, 1997.
- 38.-** F. R. Meyer and W. De Witt, "What Good's All that Gunk". Chemtech (1991), 422-427.
- 39.-** D. Lesueur and J. F. Gerard, "A Structure-Related Model to Describe Asphalt Linear Viscoelasticity" J. Rheol. 40 (1996), 813-836.
- 40.-** C. R. Canales y P. R. Blanco, "Membrana e Impermeabilizantes Prefabricadas Base Asfalto Modificado con Polímeros un Material de Alta Ingeniería". Grupo Industrial alce S.A. de C.V. (2001), 83-98.
- 41.-** J. F. Masson, L. Pelletier and P. Collins, "Rapid FTIR Method for Quantification of Styrene-Butadiene Type Copolymers in Bitumen". J. Appl. Polymer Sci. 79 (2001), 1034-1041.
- 42.-** A. S. Tanaka and S. Onogi, "Relations Between Recovery and Macroscopic- and Microscopic-Structures of Hydrogenated Polibutadiene Films" Polymer Journal. 12, 8 (1980), 483-494.

-
- 43.- S. F. Hahn, "An Improved Method for the Diimide Hydrogenation of Butadiene and Isoprene Containing Polymers". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. Vol. 30 (1992), 397-408.
- 44.- Y. Yang, "Morphology and Elastomeric Properties of Isotactic Polypropylene/hydrogenated poly (styrene-co-butadiene) Blends. A Potential for New Thermoplastic Elastomer". *Polymer*. 40 (1999), 559-564.
- 45.- T. Coolbaugh, F. Loveless, J. E. Martin, D. N. Matthews, "Selectively Hydrogenated Polymer Compositions: polybutadiene-isoprene-polybutadiene. United States Patent (6054539), April 2000.
- 46.- C. J. Gibler, D. M. Austgen, R. A. Parker, "Hydrogenation of Polymers" United States Patent (6177521), January 2001.
- 47.- A. Pfyke, R. J. Blackwell, T. C. McLeish and R. N. Young, "Synthesis, Hydrogenation, and Rheology of 1,2-Polybutadiene Star Polymers". *Macromolecules*. 35 (2002), 467-472.
- 48.- A. I. Yakubchik, V. N. Reikh, B. I. Tikhomirov and A. V. Pavlikova, "Effect of Hydrogenation on the Properties of Polybutadiene Rubbers", *Zhur. Priklad. Khim.* 34 (1961), 2501-2507.
- 49.- A. F. Halasa, "New Catalyst for Hydrogenation of Elastomers and the Process of Hydrogenation". United States Patent (3868354), Feb. 1975.
- 50.- Y. Mohajer, G. L. Wilkes, I. C. Wang and J. E. McGrath, "Hydrogenated Linear Block Copolymer of Butadiene and Isoprene: Effects of Variation of Composition and Sequence Architecture on properties". *Polymer*. 23 (1982), 1523-1535.
- 51.- N. A. Mohammadi, S. S. M. Ling and G. I. Rempel, "Chemical Modification of Diene Polymers via Homogeneous Hydrogenation and Hydroformylation". *Polymer Preprints*. 27, 2 (1986), 95-97.
- 52.- F. Sibtain and I. Rempel, "Chemical Modification of Polymers: Catalytic Hydroformylation and Hydroxymethylation of Styrene-Butadiene Copolymers". *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 29 (1991), 629-635.
- 53.- Q. Ren and H. J. Zhang, "Hydrogenated Polybutadiene-Polymethyl Methacrylate (HPB-PMMA) Block Copolymer. I. Synthesis of Polybutadiene-

Polymethyl Methacrylate (PB-PMMA) Block Copolymer. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 31 (1993), 847-851.

54.- KRATON Thermoplastic Rubber In Asphalt Products. Technical Bulletin Shell Chemical Company. USA, February 1987.

55.- P. Wloczynski, A. Vidal, E. Papirer, P. Gauvin, "Relationships Between Rheological Properties, Morphological Characteristics, and Composition of Bitumen-Styrene Butadiene Styrene Copolymers Mixes. I A Three-Phase System". *J. Appl Polym Sci*. 65 (1997), 1595-1607.

56.- P. Wloczynski, A. Vidal, E. Papirer, "Relationships Between Rheological Properties, Morphological Characteristics, and Composition of Bitumen- Styrene Butadiene Styrene Copolymers Mixes" II A Thermodynamical Interpretation". *J. Appl Polym Sci*. 65 (1997), 1609-1618.

57.- D. Graebing, R. Müller and J. F. Paliere, "Linear Viscoelastic Behavior of Some Incompatible Polymer Blends in the Melt. Interpretation of Data with a Model of Emulsion of Viscoelastic Liquids". *Macromolecules*. 26 (1993), 320-329.

58.- C. Lacroix, M. Aressy and P. J. Carreau, "Linear Viscoelastic Behavior of Molten Polymer Blends: A Comparative Study of the Paliere and Lee and Park Models". *Rheol. Acta*. 36 (1997), 416-428.

59.- I. Vinckier, P. Moldenaers and J. Mewis, "Relationship Between Rheology and Morphology of Model Blends in Steady Shear Flow". *J. Rheol.* 40, 4 (1996), 613-631.

60.- Y. Germain, B. Ernst, O. Genelot and L. Dhamani, "Rheological and Morphological Analysis of Compatibilized Polypropylene/polyamide Blends". *J. Rheol.* 38, 3 (1994), 681-697.

61.- AASHTO-AGC-ARTBA Joint Committee. Subcommittee On New Highway Materials, Task Force 31 Report, Guide Specifications Polymer Modified Asphalt. USA, February 1992.

62.- M. Marateanu and D. Anderson, "Time-Temperature Dependency of Asphalt Binders-An Improved Model". *Asphalt Paving Technology*. 65 (1996), 408-448.

63.- J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers". New York: John Wiley & Sons, 1961.

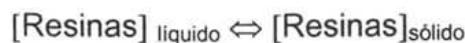
64.- A. Pryke, J. Blackwell, "Synthesis, Hydrogenation, and Rheology of 1,2-Polybutadiene Star Polymers". *Macromolecules*. 35 (2002), 467-472.

ANEXO I

II.1 Asfalto

El asfalto es un material bituminoso que permanece después de la destilación del petróleo crudo. Típicamente el asfalto es un derivado de la destilación a vacío y cuyo punto de ebullición a presión atmosférica es menor a 350 °C. El asfalto está compuesto en un 90% de hidrocarburos y el 10% restante de azufre, nitrógeno, oxígeno y algunas trazas de metales³⁴. Estas últimas moléculas se unen a los hidrocarburos formando grupos funcionales polares, los cuales son los responsables del comportamiento del asfalto ya que forman redes tridimensionales. Si esta red es débil, el asfalto no será lo suficiente elástico y por lo tanto habrá deformación permanente, en caso contrario, una red demasiado fuerte presentará agrietamiento.

Tradicionalmente el asfalto se considera como un sistema coloidal, donde los asfaltenos o micelas de elevado peso molecular están dispersos en un medio aceitoso de bajo peso molecular llamado maltenos. De acuerdo con el modelo coloidal, una capa de solvatación podría estar constituida por las resinas que cubren a los asfaltenos. Así que las resinas pueden estar en forma líquida (disueltas en los maltenos) o como partículas sólidas (enlazando a los asfaltenos); bajo el siguiente proceso reversible, la fase sólida esta formada por asfaltenos y resinas^{16,39}. Este equilibrio está determinado por la temperatura.



La presencia de suficiente cantidad de resinas y compuestos aromáticos en el asfalto produce una fuerza de solvatación adecuada: Como consecuencia las micelas presentan gran movilidad. A este tipo de asfalto se le conoce como solución o asfalto tipo "sol" y su comportamiento de flujo es esencialmente newtoniano. Por otro lado, la insuficiente cantidad de resinas y aromáticos (baja solvatación) conduce a la disociación de las micelas. A este tipo de asfalto se le conoce como gelatinoso o tipo "gel", y son no-newtonianos. En la práctica, el asfalto es una mezcla de los sistemas sol y gel.

La estabilidad de este sistema micelar está determinada por el índice de inestabilidad coloidal o índice de Gaestel, I_c , y se define por la siguiente ecuación:

$$I_c = \frac{\text{asfaltenos} + \text{saturados}}{\text{resinas} + \text{aromáticos}} \quad (1.1)$$

Un valor elevado de este cociente se traduce como una baja estabilidad coloidal. Al introducir un polímero en el asfalto, esta estabilidad se rompe y se reduce la homogeneidad en el asfalto.

Otra definición de asfalto está basada en la solubilidad en n-heptano, es decir, en dos componentes: asfaltenos y maltenos^{34,40}. La cantidad presente de cada una de estas dos fracciones afecta la viscosidad del material; por ejemplo, a mayor cantidad de asfaltenos mayor viscosidad. A continuación se define cada fracción⁴⁰:

1) Asfaltenos: Fracción insoluble en n-heptano, constituida por hidrocarburos aromáticos polares que contienen heteroátomos y elementos metálicos con alto grado de asociación y pesos moleculares de 4000 a 7000 g/gmol; son sólidos a temperatura ambiente.

2) Maltenos: Fracción soluble en n-heptano con pesos moleculares de 700 a 4000 g/gmol; la parte malténica puede dividirse a su vez en dos fracciones principales:

2.1) Resinas: Compuestos con peso molecular de 2000 a 4000 g/gmol y son sustancias solubles en disolventes clorados y sulfurados. Estos compuestos se enlazan con los asfaltenos, su naturaleza química consiste en hidrocarburos aromáticos con heteroátomos; es decir, bases nitrogenadas cuyo comportamiento corresponde a un compuesto polar. A las resinas también se les conoce, simplemente, como aceites aromáticos polares.

2.2) Aceites: Son productos con peso molecular entre 700 y 2000 g/gmol, y pueden ser de tipo:

2.2.1) Aromático-nafténico: Son productos solubles en tolueno/metanol, con bajo peso molecular que oscila entre los 1000 y 2000 g/gmol. Su naturaleza química corresponde a hidrocarburos aromáticos no polares, es por ello que también se les conoce como aceites aromáticos no polares o simplemente como aceites nafténicos.

2.2.2) Aceites saturados o parafínicos: Hidrocarburos del tipo alifático de menor peso molecular que oscila entre los 600 y 1000 g/gmol, son aceites saturados o aceites parafínicos.

En la siguiente Figura se presentan en forma esquemática los componentes que constituyen el asfalto.

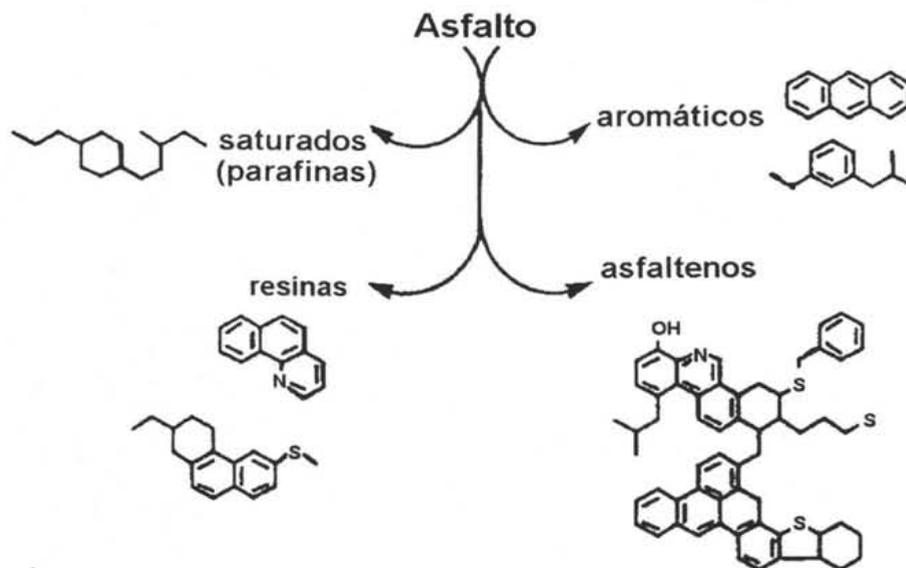


Figura 1 Estructura representativa de los cuatro componentes del asfalto.

El asfalto es considerado como un material viscoelástico¹⁶. A bajas temperaturas o elevadas frecuencias, el asfalto se comporta como un sólido elástico; conforme aumenta la temperatura o disminuye la frecuencia es esencialmente un líquido newtoniano y se describe por la viscosidad independiente a la rapidez de deformación.

Por otro lado, no resulta adecuado establecer la relación composición química/propiedades reológicas del asfalto si únicamente se considera el contenido de sus fracciones. Los asfaltos con reología similar podrían tener diferente composición o viceversa. Las características estructurales del asfalto están determinadas por su constitución química y por las fuerzas moleculares (interacciones moleculares). Las fuerzas moleculares se deben a la presencia de diferentes grupos funcionales y a la cantidad y posición de estos. Estas especies influyen sobre las propiedades mecánicas del asfalto; por ejemplo, una fuerza molecular fuerte produce grandes asociaciones o aglomerados con baja movilidad

del sistema, resultando un comportamiento elástico. Bajo estas condiciones se forma una red elástica efectiva y se establece un balance entre las propiedades viscoelásticas del material. La adición o eliminación de los grupos funcionales polares aumenta o reduce la viscosidad.

Debido a la dependencia que presentan las estructuras del asfalto con la temperatura, el principio de superposición tiempo-temperatura podría no ser válido a altas temperaturas³⁹.

ANEXO II

Compatibilidad Asfalto-Polímero

Uno de los aspectos importantes que debe de considerarse en la preparación de asfalto modificado es el grado de compatibilidad entre el polímero modificador y el asfalto, una baja compatibilidad entre ellos conduce a una separación de fases durante el almacenamiento, transportación, aplicación y servicio¹⁷.

El grado de separación entre el polímero y el asfalto no sólo depende de las condiciones antes mencionadas, sino que también se deben de tomar en cuenta otras variables como son; temperatura, tiempo, cantidad de polímero y principalmente naturaleza del asfalto, así como la del polímero.

El término de compatibilidad puede definirse como el estado de dispersión entre dos componentes diferentes (diferencia de pesos moleculares, polaridad y estructura entre el asfalto y polímero). Esta propiedad se ha determinado por microscopía óptica por fluorescencia y por la prueba de estabilidad a altas temperaturas. Mediante la microscopía se puede identificar la fase continua y la distribución de la fase dispersa¹⁶, mientras que por la prueba de estabilidad se evalúa el grado de separación que existe entre las fases constituyentes de la mezcla cuando ésta se coloca dentro de un tubo de prueba a altas temperaturas. La fase rica del polímero termoplástico migra a la superficie (estructura blanda y con comportamiento elástico) mientras que los asfaltenos caen al fondo (estructura dura y quebradiza).

La compatibilidad o morfología del AM es el resultado de los efectos mutuos entre el polímero y el asfalto, y es influenciada por la composición de ambos componentes y por la cantidad del polímero. En general, a bajas concentraciones de polímero, éste se distribuye en forma de esferas hinchadas sobre la fase continua formada por los asfaltenos.

El primer criterio de compatibilidad entre el asfalto y el polímero está basado en los parámetros de solubilidad de Hildebrand. Si los valores de este parámetro de los componentes son del mismo orden de magnitud el sistema es compatible, es decir, los polímeros con una solubilidad entre 7.6 a 8.6 son adecuados para modificar asfalto^{34,54}. Los parámetros de solubilidad de los polímeros SBS y SEBS son de 8.4 y 7.9 respectivamente.

Estudios previos han mostrado que cuando un copolímero termoplástico está en contacto con el asfalto, el elastómero absorbe proporcionalmente todos los componentes del asfalto, excepto los asfaltenos. Los asfaltenos requieren de un soporte proveniente de la fracción maltenos para evitar su precipitación. Así que si la cantidad de asfaltenos en el asfalto es alta, la adición de un polímero termoplástico podría dar como resultado la precipitación de los asfaltenos o la "gelación" del material. En caso contrario, si el contenido de asfaltenos es pequeño, el polímero podría absorber más maltenos y se observaría una sola fase, en este caso las propiedades del AM no serían mejoradas¹⁷. Cada componente del asfalto posee un parámetro de solubilidad diferente, y éstos se presentan en la siguiente Tabla, donde se observa que los componentes compatibles con el polímero son los aceites aromáticos.

El contenido de asfaltenos en el asfalto modificado debe estar cuidadosamente balanceado, una cantidad pequeña interactúa con el polímero termoplástico formando una asociación benéfica, dando como resultado una elevada resistencia al flujo y temperatura de ablandamiento. Una gran cantidad de asfaltenos podría conducir a una separación de fases.

Así que el nivel de concentración permisible de asfaltenos depende de:

- a) El contenido de polímero
- b) Peso molecular del polímero
- c) Peso molecular de los asfaltenos
- d) Cantidad de aromáticos

Parámetros de solubilidad Hildebrand para asfalto y polímeros SBS y SEBS.

Componentes asfalto	$\delta(\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2})$	Polímero	$\delta(\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2})$
Saturados	8.5-9.8	PS	9.1-9.7
Aromáticos nafténicos	9.3-11.0	PB	8.1-8.6
Aromáticos polares	10.7-13.0	P(EB)	7.8-8.1
Asfaltenos	12.2-16.1		

Un polímero puede ser incompatible, ligeramente compatible o compatible con el asfalto de acuerdo con la siguiente definición¹⁷:

- a) Polímeros incompatibles: Si al combinar el polímero con el asfalto se obtiene una mezcla heterogénea sin cohesión ni ductilidad. En este caso el polímero afecta el equilibrio coloidal existente en el asfalto.
- b) Polímeros ligeramente compatibles: estos polímeros requieren de procesos mecánicos, térmicos, químicos para mejorar su grado de dispersión en el asfalto.

c) Polímeros compatibles: se obtienen materiales físicamente estables, empleando técnicas convencionales de mezclado. En este caso se pueden o no mejorar las propiedades físicas del asfalto.

Un polímero termoplástico mezclado con asfalto (mezclado físico de los constituyentes sin interacciones químicas entre ellos) puede observarse como un sistema bifásico formado por una fase de polímero hinchado y otra por un agrupamiento de los constituyentes del asfalto que no intervienen en el proceso de solvatación; como se comentó anteriormente, esto da como resultado un incremento en la consistencia y propiedades elásticas del asfalto modificado. Si el contenido de polímero aumenta, ocurre una inversión de fases. Esta transición es acompañada por una elevada modificación en las propiedades del material^{16,17}.

La dispersión fina del polímero en el asfalto, podría considerarse como un sistema homogéneo (gran compatibilidad)^{16,17}. Si el contenido de polímero aumenta, la inversión de fases ocurre, y esto se observa con el incremento del comportamiento elástico y disminución en la sensibilidad a la temperatura.

En forma generalizada, se puede decir, que la naturaleza del asfalto influye enormemente en la morfología y propiedades mecánicas del AM, como por ejemplo, el grado de penetración y propiedades reológicas. El rompimiento a baja temperatura o rompimiento por fatiga esta relacionado con la penetración, mientras que la deformación permanente esta determinada por la temperatura de ablandamiento y por el módulo elástico.

ANEXO III

1.- Polimerización Aniónica³⁵⁻³⁷

La polimerización aniónica en solución, por las particularidades de su mecanismo de reacción, es quizás uno de los mejores métodos de síntesis controlada de copolímeros, ya que permite obtener materiales con composición bien definida y microestructura bien controlada. Esto se debe básicamente a que son materiales prácticamente puros con una terminación "viva" (reactiva) en la cadena principal, lo cual hace posible efectuar reacciones posteriores a la polimerización, tales como funcionalización, acoplamiento, terminación, etc. La microestructura de los polímeros sintetizados por polimerización aniónica depende de las condiciones de reacción, sobre las cuales se puede tener un buen control.

Una polimerización "viva" es una polimerización en cadena que ocurre en ausencia de reacciones de terminación o transferencia de cadena espontánea. En este tipo de polimerización se forma un intermediario reactivo, el cual se genera continuamente en un ciclo repetitivo de pasos elementales. En la polimerización aniónica el intermediario de reacción es un anión, y en ella ocurren básicamente dos reacciones: la reacción de iniciación y de propagación.

1.1 Monómeros

Los monómeros capaces de ser polimerizados aniónicamente se clasifican en dos grandes grupos: (1) vinílicos, diénicos y carbonílicos, cuya difuncionalidad surge por la presencia de los dobles enlaces; y 2) cíclicos, para los cuales la polimerización es consecuencia de la reacción de apertura del anillo al reaccionar con un nucleófilo.

Un monómero diénico podrá ser polimerizado por una reacción aniónica si posee substituyentes que aumenten el carácter electrofílico del doble enlace y sean capaces de estabilizar al anión mediante la deslocalización de carga ya sea por resonancia o por inducción (anillos aromáticos, dobles enlaces, etc.). Además, la fuerza del iniciador estará determinada por la estabilidad del anión derivado del monómero. Los monómeros menos reactivos (etileno) requerirán iniciadores muy reactivos, como son los compuestos organolitio, mientras que los monómeros más reactivos (cianuro de vinilideno) podrán polimerizar en presencia de bases débiles como el agua. Para que ocurra la polimerización, el monómero debe ser capaz de reaccionar con el sitio activo derivado de él, es decir, la nucleofilicidad del sitio activo debe ser comparable con la electroafinidad del monómero.

Los substituyentes del doble enlace deben de ser estables frente al carbanión por lo que los monómeros con grupos donadores de protones o fuertemente electrofílicos como el hidroxilo, carboxilo o amina primaria podrán polimerizarse únicamente si se encuentran protegidos mediante la conversión en derivados estables a las condiciones de reacción. La naturaleza estérica de los substituyentes también determinará la polimerización: un aumento en el impedimento estérico provoca una disminución en la capacidad de polimerización.

1.2 Iniciadores

En general, la elección del iniciador dependerá del monómero a polimerizar. Si el iniciador es fuertemente nucleofílico puede producir reacciones laterales, mientras que si es un nucleófilo débil la reacción puede ocurrir de manera lenta o ineficiente.

Los compuestos organolitios se encuentran asociados formando agregados, debido a que son compuestos deficientes de electrones; los átomos de litio tienen más orbitales de energía disponibles que electrones, lo que los lleva a formar agregados en los cuales ocurre la deslocalización de pares electrónicos. La mayoría de los compuestos organolitio son solubles en hidrocarburos y, algunas ocasiones, estas disoluciones presentan turbidez, debido a la formación de alcóxidos de litio por reacciones de oxidación o hidruros de litio por reacción con la humedad.

De acuerdo a la naturaleza del disolvente en el cual se efectúa la reacción, la especie activa (carbanión) está más o menos agregada, es decir, en solventes no polares como el ciclohexano, la mayoría de los alquil litos se encuentran en agregados hexaméricos; en tanto que en disolventes polares, como el THF, el estado de agregación es como un tetrámero. Otros factores que afectan la agregación, son la concentración del iniciador y la temperatura.

La importancia del fenómeno de agregación se debe a que influye en la reacción de iniciación. Las especies no agregadas son más activas que las agregadas. Una iniciación lenta de la polimerización puede dar lugar a una distribución de pesos moleculares amplia, debido a que continuamente se están produciendo nuevas cadenas de polímero, y éstas compiten con las previamente formadas por el monómero presente.

1.3 Solventes

Los solventes empleados en la polimerización aniónica deben de ser inertes respecto a los sitios activos (carbaniones). Esta condición excluye el uso de todos aquellos solventes altamente electrofílicos como los ésteres, los alcoholes y las cetonas. En el caso de polimerizaciones de monómeros diénicos o estirénicos

normalmente se emplean alcanos, cicloalcanos, hidrocarburos aromáticos y éteres.

Las características cinéticas de la reacción de polimerización están fuertemente influenciadas por la interacción catión-anión, la cual es afectada por el poder de solvatación del disolvente. En hidrocarburos, los compuestos organolitio existen como agregados o en su forma disociada; mientras que en solventes polares, es necesario considerar que también están presentes como pares iónicos, iones libres y solvatados. Al aumentar la fuerza de interacción solvente-catión, que se traduce en un alargamiento del enlace catión-anión, los iones pasarán de su forma agregada a pares iónicos solvatados.

Este fenómeno de solvatación no es solamente producto de la interacción electrónica entre un ión con carga positiva y una molécula de solvente polarizada o polarizable, sino también de la capacidad de los cationes para aceptar electrones de solventes, considerados como bases de Lewis.

1.4 Esquema de reacción

En la polimerización aniónica, el proceso empieza con un iniciador. En este caso el iniciador es un anión. Existen diferentes tipos de iniciadores, en general se emplean compuestos organometálicos, de metales alcalinos o alcalinotérreos. El iniciador más usado en este tipo de reacción, es una molécula pequeña llamada *n*-butillitio:



Cualquiera que sea la estructura de los compuestos alquil-litiados son muy reactivos con los monómeros diénicos y vinílicos y su reactividad global depende de su capacidad de disgregación.

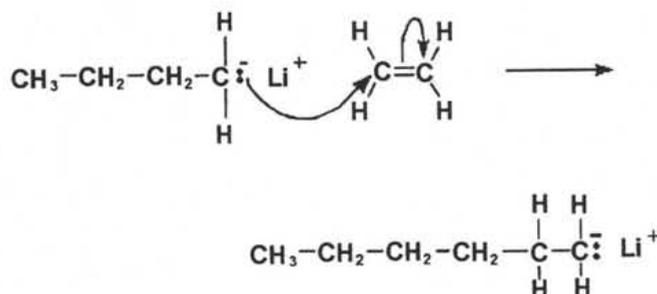
La importancia de los compuestos organolitios como iniciadores de la polimerización de dienos radica en su capacidad de producir polímeros con un bajo porcentaje de adiciones 1,2.

El interés que se tiene en los polidienos con una microestructura elevada de 1,4, se centra en su baja temperatura de transición vítrea, la cual es la responsable de las propiedades elastoméricas del polímero a temperatura ambiente.

La reacción de iniciación con metales alcalinos ocurre por un mecanismo de transferencia de electrones. Los procesos de transferencia que involucran a un iniciador metálico se describen a continuación:



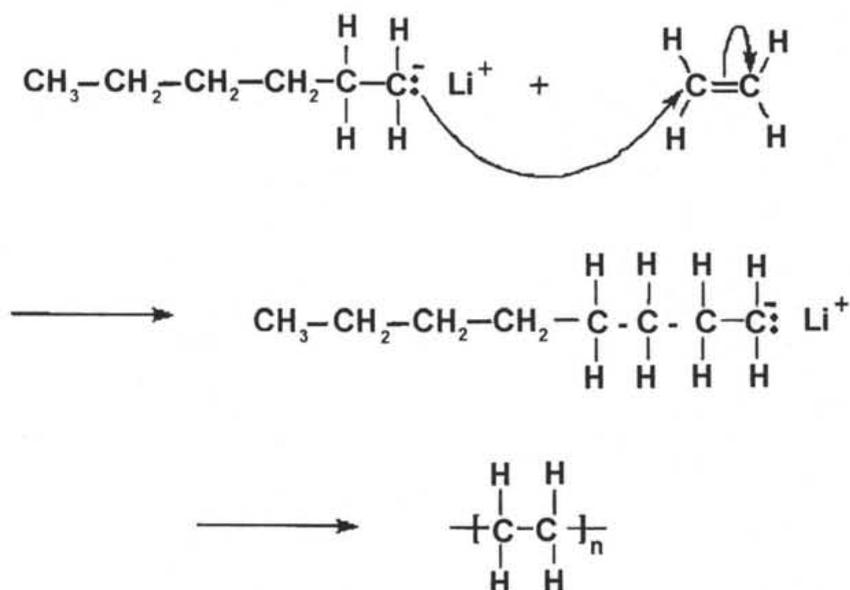
Para el caso de los compuestos organolitio la reacción de iniciación implica un ataque nucleofílico directo, como se muestra en el siguiente esquema:



Esta forma corresponde a un nuevo carbanión, manteniendo la carga negativa en el átomo de carbón. A esta etapa se le conoce como iniciación.

La reactividad de los centros activos respecto a los monómeros varía de acuerdo a la estructura del carbanión, la naturaleza del contraión, el solvente, la presencia de aditivos y la temperatura determinan la reactividad del organolitio.

Si el carbanión reacciona con otro monómero, de la misma manera como se indicó anteriormente, se genera otro carbanión que se va adicionando a la cadena principal, a esta etapa se le llama propagación:



En la reacción de terminación ocurre la desactivación del intermediario reactivo ó polímero vivo Pn^- , finalizando así el crecimiento de la cadena. Ésta reacción ocurre por la adición deliberada de alguna especie electrofílica, A que desactive al intermediario.



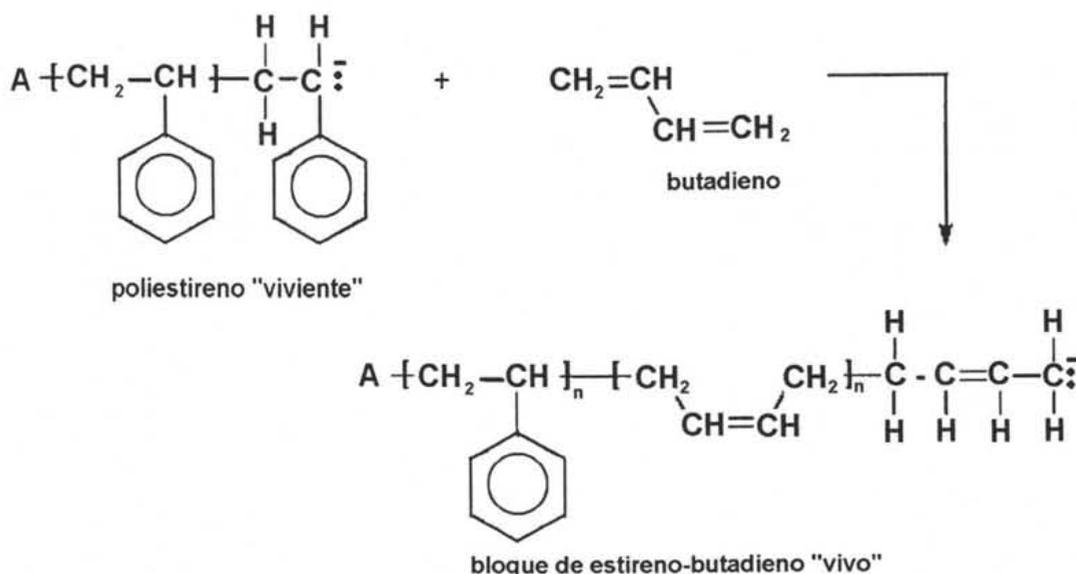
Debido a la reactividad del sitio activo hacia el oxígeno, el dióxido de carbono y el agua, en general a las sustancias próticas, la reacción de polimerización aniónica debe realizarse en condiciones de alta pureza bajo atmósfera inerte.

En términos generales puede decirse que la naturaleza del monómero, el tipo de iniciador, la polaridad del disolvente y la presencia de modificadores determinan las características de las reacciones de polimerización, así como los productos.

1.5 Copolímeros

Una ventaja significativa de la polimerización aniónica es la capacidad para sintetizar diversos copolímeros en bloque por ejemplo: A-B; A-B-A; A-B-C; B-A-B, los cuales pueden ser lineales o ramificados (estrella). En este caso se puede controlar la distribución de pesos moleculares, peso molecular de todo el polímero, microestructura de cada bloque, composición, etc.

Los copolímeros secuenciales tienden a formar dos fases; sin embargo se considera que estos sistemas son microscópicamente homogéneos, pero a escala microscópica son heterogéneos. La principal forma de sintetizar este tipo de copolímero es mediante la adición secuencial de los monómeros constituyentes, como se presenta en el siguiente esquema de reacción:



Algunas de las características de los copolímeros de estireno-butadieno en bloque, se deben a que el poliestireno es incompatible con el butadieno, de tal forma que cuando están libres de disolventes, se generan dominios de poliestireno que tienen una T_g alta. Por encima de esta temperatura, el copolímero se puede moldear, extruir o combinar con otros compuestos, mientras que por debajo de esta t_g , la facilidad para separarse es mucho menor y se considera que los dominios rígidos de poliestireno actúan como puntos de enlace entre las cadenas flexibles de butadieno, dando excelentes propiedades elastoméricas en el producto.

2.- Reacción de hidrogenación³⁵⁻³⁷

Debido a la importancia que tiene la reacción de hidrogenación como medio para modificar a ciertos polímeros, generalmente se emplean dos métodos: catálisis homogénea y catálisis heterogénea^{35-37,41-53}. En este trabajo solo se explicara la hidrogenación homogénea, que fue el tipo de reacción que se empleo para obtener los polímeros modificadores de asfalto.

Este tipo de sistemas tiene mayores ventajas al compararse con una reacción heterogénea, como por ejemplo; los catalizadores presentan una mejor actividad y selectividad, además que las condiciones de reacción son menos severas.

2.1 Catalizadores

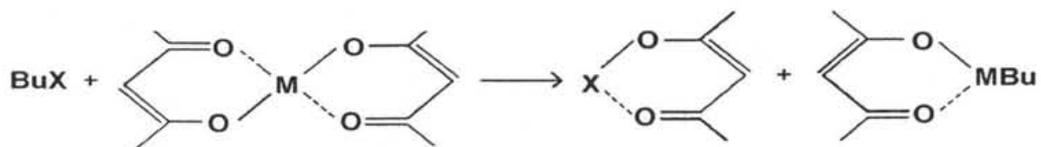
Los catalizadores que más se emplean en este tipo de reacciones son los catalizadores del tipo Ziegler- Natta, pero también se usan los llamados catalizadores del tipo Wilkinson, los cuales son básicamente complejos de cloruros de titanio, rodio, rutenio e iridio, por ejemplo el cloro trifenil fosfato de rodio o dicloruro de bis (ciclopentadienil) titanio, que con un promotor como el benzoato de metilo, logran la hidrogenación selectiva de los dobles enlaces en los copolímeros en bloque de dienos conjugados.

En general la hidrogenación catalítica homogénea con catalizadores del tipo Wilkinson tiene excelentes características comparadas con otros sistemas, las condiciones de reacción son bajo condiciones ambientales, su selectividad es alta y su actividad es significativa. Sin embargo, dichos catalizadores tienen características que hacen que su uso no se encuentre ampliamente difundido a niveles industriales; en principio son difíciles de preparar y los sustratos son caros, de hecho son catalizadores con el mayor precio en el mercado. Además por su elevada actividad catalítica son difíciles de reutilizar, en virtud de que tienden a envenenarse con facilidad, por ello su uso principal es a nivel laboratorio.

2.3 Esquema de reacción de hidrogenación

El esquema de reacción puede describirse mediante la activación de hidrógeno molecular por complejos de metales de transición en solución y consecuentemente la transferencia de hidrógeno al sustrato insaturado, como se indica a continuación:

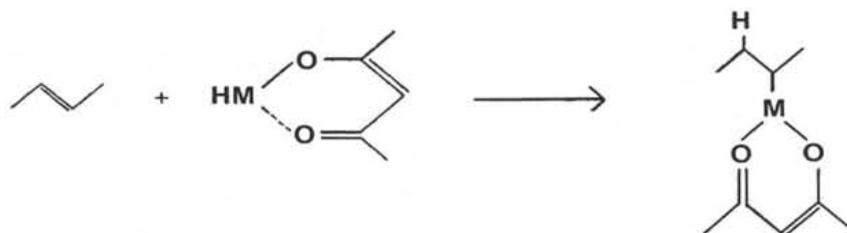
1) Alquilación del acetilacetonato del metal de transición



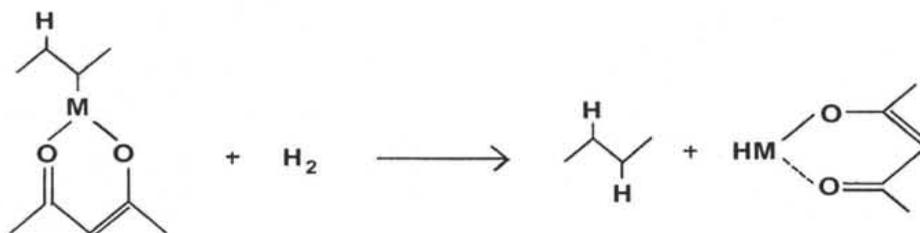
2) Generación del hidruro metálico



3) Adición al doble enlace



4) Saturación del sustrato y regeneración del hidruro metálico



La reacción de hidrogenación con presencia de catalizadores del tipo Ziegler-Natta se lleva a cabo con el mecanismo de reacción propuestos. Estos catalizadores son el producto de reacción de algún alquilmetal, como el trialquilaluminio, con alguna sal soluble de un metal de transición como el acetilacetonato de Ni, Co, o Pd³⁵⁻³⁷.

Los metales de transición poseen orbitales energéticamente accesibles que se encuentran parcialmente llenos. El número y la forma de estos orbitales contribuyen a que exista una gran variedad de posibilidades para reaccionar con los metales de transición. El átomo típico de un metal de transición tiene un orbital s, tres p y cinco d, los cuales poseen características geométricas y energéticas adecuadas para sufrir enlaces; por ejemplo los enlaces coordinados son formados mediante la donación de un par de electrones de un ligando, aun orbital vacío del átomo del metal.

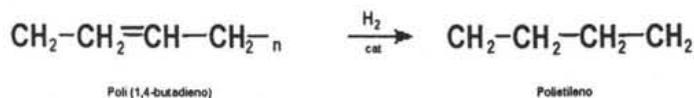
La coordinación de un ión metálico produce cambios en la distribución electrónica de un ligando complejo; estos cambios pueden ser bastante drásticos, en cuanto a la reactividad del ligando. Como se sabe que los nueve orbitales exteriores de los metales de transición pueden acomodar 18 electrones, y que dan lugar a la "regla de los 16 y 18 electrones", la cual es útil para la predicción de la estabilidad de los complejos. Un compuesto será estable cuando la suma de los electrones de un átomo metálico y los donados por el ligando sea igual a los electrones de un átomo de gas inerte.

El proceso de disociación-asociación de los ligandos y de acuerdo a la "regla de 16 y 18 electrones" se ha podido explicar la reactividad de los complejos de metales de transición; básicamente dicha regla establece que una reacción catalítica procederá mediante una serie de pasos de disociación y asociación del ligando, durante los cuales se alternan intermediarios de 16 y 18 electrones.

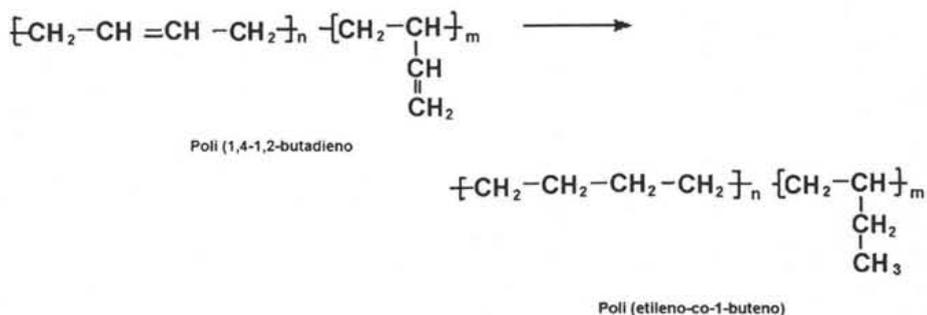
A pesar que la regla es ciertamente empírica, se puede explicar cualitativamente, considerando que cuando nueve orbitales potencialmente enlazantes están llenos, se dice que el compuesto está coordinadamente saturado; de tal forma que el ataque nucleófilico sobre el átomo metálico adicionara electrones a un orbital de alta energía o un orbital antienlazante y consecuentemente no es favorecido. Generalmente, un ligando se disocia para crear un complejo de "coordinación deficiente", que es susceptible de enlazarse con otros ligandos potenciales.

La teoría moderna de las reacciones químicas divide las interacciones de los orbitales en dos categorías: interacciones de intercambio o interacciones generalizadas donador-aceptor. La interacción donador-aceptor implica la presencia de cierto carácter polar, mientras que la interacción de intercambio significa que no hay presencia de un carácter esencialmente polar.

En las siguientes reacciones se esquematiza las estructuras de los polímeros empleados en este trabajo y el producto que se obtiene mediante la reacción de hidrogenación:



Hidrogenación total del 1,4-polibutadieno



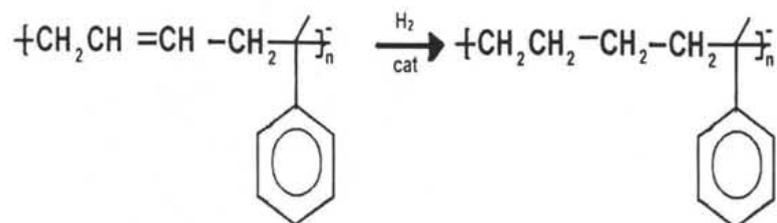
Hidrogenación total del 1,4-1,2-polibutadieno.

En la mayor parte de los catalizadores Ziegler-Natta se ha observado que se reduce el doble enlace 1,2 más rápido que el doble enlace 1,4 y el polibutadieno hidrogenado es un polímero termoplástico semicristalino.

La hidrogenación "total" de los dobles enlaces del polibutadieno con microestructura 1,4 da lugar a un polímero con una estructura similar a la del polietileno de baja densidad mientras que un polibutadieno con una gran cantidad de enlaces 1,2-vinil se obtiene etileno/butileno que tienen una viscosidad y T_g menores, por lo que son más fáciles de procesar.

A medida que el grado de saturación se incrementa, la rigidez del polibutadieno aumenta; esto se debe a que la cadena polimérica adquiere un arreglo más regular, promoviéndose un mejor "empacamiento" de las cadenas dentro de la matriz polimérica.

La reacción de hidrogenación de un copolímero SBR se representa de la siguiente manera:



La hidrogenación de los copolímeros SBR's, el efecto etérico del anillo aromático y la solubilidad en el disolvente son factores determinantes en la rapidez de reacción.

Se requieren de condiciones de reacción severas para hidrogenar el anillo aromático del estireno, las cuales son mucho mayores de las que se emplean en sistemas del tipo Ziegler-Natta, por lo tanto, bajo estas condiciones la saturación del anillo aromático es mínima.

Generalmente, se prefiere hidrogenar no más de un 5-10% de las insaturaciones aromáticas (estireno), ya que se podría perjudicar las características elastoméricas del polímero.

Es conveniente mencionar que no existe un porcentaje de saturación óptimo, niveles altos de hidrogenación pueden producir polímeros con poca flexibilidad y no necesariamente con las mejores propiedades que los polímeros precursores.