

00586



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES**

TESIS

**EFECTO DE LA MICRO Y MACROESTRUCTURA Y
COMPOSICIÓN DE SBR's ANIÓNICOS SOBRE LAS
PROPIEDADES DE ASFALTO MODIFICADO CON
DICHOS COPOLÍMEROS**

P R E S E N T A
José-Manuel ROJAS-GARCÍA
Maestro en Ciencias Químicas

**PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
(INGENIERÍA QUÍMICA)**

DIRECTORES DE TESIS

Dr. Rafael HERRERA-NÁJERA (FQ-UNAM - México)
Dr. Fernand PLA (INPL-ENSIC-LSGC - Francia)
Dr. Alain PETIT (INPL-ENSIC-LCPM - Francia)

CD. UNIVERSITARIA, MÉXICO, D. F.

**PCP 99/6
2005**

m. 347136



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



BIOL FRANCISCO J. INCERA UGALDE.
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.
Presente.

Me es grato informarle que el alumno **ROJAS GARCIA JOSE MANUEL** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas (Ingeniería Química) (Clave 582), con el proyecto **EFEECTO DE LA MICRO Y MACROESCTRUCTURA Y COMPOSICION DE SBR's ANIONICOS EN LAS PROPIEDADES DE ASFALTO MODIFICADO CON DICHS COPOLIMEROS**, ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Fernand Pla (ENSIC INPL, Francia)
Primer vocal:	Dr. Alain Petit (ENSIC INPL Francia)
Segundo vocal:	Dr. Leonardo Rios Guerrero (IMP)
Tercer vocal:	Dr. Carlos Vaca García (ENSIACET INPT Francia)
Secretario:	Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos (FQ)
Primer suplente:	Dr. Rafael Herrera Nájera (FQ)
Segundo suplente:	Dr. Victor Manuel Castaño Meneses (CFATA)

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 12 de mayo de 2005.

El Coordinador

DR. WILFRIDO RIVERA GOMEZ FRANCO

C.c.p. Integrantes del Jurado.
C.c.p. Departamento de Control Escolar de la Facultad de Química.
C.c.p. Interesado.
*ggm.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco y reconozco la labor de todas las personas que en algún momento de la elaboración de este trabajo me ayudaron a desarrollar la parte experimental, y el análisis y discusión de los datos expuestos.

Un especial agradecimiento a:

Dr. Rafael HERRERA-NÁJERA quién sin su apoyo, paciencia y dedicación realmente no hubiera sido posible realizar este trabajo. Gracias Doc por sus consejos y amistad.

Dr. Fernand PLA quién tuvo la paciencia y dedicación para trabajar en forma conjunta en la realización de este trabajo.

Dr. Alain PETIT quién no sólo aportó sus conocimientos en la caracterización fisicoquímica de los polímeros, sino que además me aconsejó en carácter personal durante mis estancias en la ENSIC-INPL en Francia.

Dr. Leonardo RÍOS-GUERRERO, por su valiosa colaboración y consejos para realizar un proyecto doctoral y su apoyo durante el periodo que fue Director del CID y por su aportación a la revisión formal para la ENSIC-INPL.

Dr. Carlos VACA-GARCÍA, por su valiosa aportación como revisor formal del proyecto para la ENSIC-INPL.

Dr. Enrico MARTÍNEZ, por su apoyo a la realización de pruebas en Dynasol Elastómeros S. A. de C. V., por la asignación de materias primas para la síntesis de los polímeros y por su apoyo para el otorgamiento del PCP 99/6.

A los miembros del comité tutorial (*Dr. Octavio MANERO* y *Dr. Victor CASTAÑO*), por darme su valiosa retroalimentación del proyecto durante las evaluaciones.

Dr. Enrique CHÁVEZ, por su valiosa revisión crítica y sugerencias que enriquecieron el análisis reológico de los datos expuestos en la tesis.

DGAPA (Dirección General de Asuntos del Personal Académico) de la UNAM, quién me proporcionó una beca de estudios para realizar este proyecto.

SFERE-Francia, la cual me dio una beca-manutención para la realización de mis dos estancias en la ENSIC-INPL en Nancy-Francia.

CONACYT-México, por proporcionar el financiamiento para las visitas de los investigadores franceses a México y para los boletos de avión de las estancias en la ENSIC-INPL en el marco del *Programme de Coopération Postgraduée PCP 99/6*.

Al *CID, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico S. A.* (Grupo DESC S. A. de C. V.) por prestarme su infraestructura para la realización de este trabajo. Un reconocimiento y agradecimiento a: *MC Norma HERNÁNDEZ, Q. Graciela FLORES, Dr. Walter RAMÍREZ, Dr. Javier REVILLA, Dr. Alfonso GONZÁLEZ, MC Luis LUGO, IQ Elizabeth HUAZO, IQ Graciela TAPIA, Q. Adriana GONZÁLEZ, IQ María-Dolores BAEZA y Juan-Carlos NOLL.*

A la *École Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC)* y al *Institut National Polytechnique de Lorraine*, y en especial a los laboratorios: *LSGC* (Laboratoire des Sciences du Génie Chimie) y *LCPM* (Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire) por recibirme como parte de su equipo de trabajo durante la realización de mis estancias en Nancy.

A mis amigos incondicionales por sus valiosos comentarios: *Juan-Carlos CÁRDENAS, Carmen GALÁN, Manuel GUTIÉRREZ, José-Luis OCAMPO, Miriam CARRASCO, Luz-María LÓPEZ, Eduardo DEMORAES, Román NIEVES, William MANZANO, Mariano PÉREZ, Ricardo PÉREZ, Iván PUENTE-LEE, Marcos ÁLVAREZ y Mauricio CAO.*

CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS	viii
RESÚMENES	xi
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	4
I.1. Asfalto	5
I.1.1. Enfoque coloidal	6
I.1.2. Enfoque polar	7
I.2. Asfalto modificado	8
I.2.1. Estudios antes de la inversión de fases	10
I.2.2. Estudios después de la inversión de fases	12
I.3. Condiciones de mezclado	13
I.4. Caracterización clásica y S.H.R.P. - A.A.S.H.T.O.	14
I.5. Compatibilidad	17
I.6. Morfología	17
I.6.1. Morfología de asfaltos no modificados	17
I.6.2. Morfología de asfaltos modificados con polímeros	18
I.7. Tipos de Fracturas en asfaltos modificados con polímeros	19
I.7.1. Deformación permanente – acanalamiento	19
I.7.2. Fractura por efectos térmicos	19
I.7.3. Fractura asociada a esfuerzos	20
I.8. Reología y DMTA	20
I.8.1. Estudios sobre propiedades viscoelásticas con DMTA	20
I.8.2. Principio de superposición tiempo - temperatura, PSTT	24
I.8.3. Diagrama black	24
I.8.4. Aspecto reológico del enfoque coloidal	25
I.9. Modelos	27
CAPÍTULO II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	29
II.1. Hipótesis	30
II.2. Objetivos	30
II.2.1. Objetivo principal	30
II.2.2. Objetivos particulares	30

CONTENIDO

CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL	32
III.1. Materiales	33
III.1.1. Asfalto	33
III.1.2. Polímeros	34
III.2. Equipos	36
III.2.1. Mezclador	36
III.2.2. Reómetro	36
III.2.3. DMTA	37
III.2.4. Microscopio óptico	37
III.3. Procedimiento de mezclado	37
III.4. Caracterización de materiales	41
III.4.1. Polímeros	41
III.4.1.1. Determinación de pesos moleculares	41
III.4.1.2. Determinación del contenido de estireno y de la composición de la parte butadiénica del polímero	41
III.4.1.3. Reometría	42
III.4.1.4. DMTA	42
III.4.2. Asfaltos modificados	42
III.4.2.1. Barrido de frecuencia a 25°C	42
III.4.2.2. Barrido de temperatura	43
III.4.2.3. Barrido de frecuencia a diferentes temperaturas	43
III.4.2.4. Viscosidad cortante a 160°C	44
III.4.2.5. Morfología de fases	44
III.4.2.6. Prueba de deformación lenta (<i>creep</i>)	45
III.5. Análisis esperados	46
III.5.1. Barrido de concentración de polímero con estructura lineal o estrella	46
III.5.2. Análisis del contenido de estireno en la cadena de polímero y su efecto en las propiedades del asfalto modificado	46
III.5.3. Análisis del contenido de vinilos en la cadena de polímero y su efecto en las propiedades del asfalto modificado	46
CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO	47
IV.1. Objetivos	48
IV.2. Presentación y discusión de resultados	48
IV.2.1. Barrido de concentración de un copolímero estireno-butadieno de estructura lineal	49
IV.2.2. Barrido de concentración de un copolímero estireno-butadieno-estireno de alto peso molecular con estructura estrella	57
IV.3. Definición de propiedades con el diagrama <i>black</i>	69
IV.4. Conclusiones preliminares	74

CONTENIDO

CAPÍTULO V. EFECTO DEL TAMAÑO DE BLOQUES (CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO)	76
V.1. Objetivo	79
V.2. Presentación y discusión de resultados	79
V.2.1. Propiedades de polímeros SBS variando concentración de estireno	79
V.2.2. Morfología de PMA	82
V.2.3. Comportamiento a baja temperatura	91
V.2.4. Comportamiento a temperatura ambiente (25°C)	94
V.2.5. Comportamiento a temperaturas intermedias y elevadas	99
V.2.6. Comparación de propiedades reológicas a 25°C y a alta temperatura	103
V.3. Conclusiones preliminares	106
CAPÍTULO VI. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ISÓMEROS 1,2- (VINILOS)	109
VI.1. Objetivo	111
VI.2. Presentación y discusión de resultados	111
VI.2.1. Propiedades de polímeros SBS variando concentración de vinilos	111
VI.2.2. Morfología de PMA	113
VI.2.3. Comportamiento a baja temperatura	119
VI.2.4. Comportamiento a temperatura ambiente (25°C)	120
VI.2.5. Comportamiento a temperaturas intermedias y altas	127
VI.2.6. Comparación de propiedades reológicas a 25°C y a alta temperatura	133
VI.3. Conclusiones preliminares	136
CAPÍTULO VII. MODELAMIENTO	137
VII.1. Objetivo	138
VII.2. Planteamiento de modelos	138
VII.2.1. Modelo de Maxwell-Voigt de cuatro elementos	138
VII.2.2. Modelo de emulsión de Palierne	141
VII.2.3. Relajaciones micromecánicas	144
VII.3. Modelamiento de datos de asfaltos modificados	145
VII.3.1. Modelamiento de datos reológicos a bajas temperaturas (Maxwell-Voigt)	145
VII.3.2. Modelamiento de datos reológicos a altas temperaturas (Palierne)	150
VII.3.3. Relajaciones micromecánicas de las fases polímero/asfalto	155
VII.4. Conclusiones preliminares	156
CAPÍTULO VIII. CONCLUSIONES	158
REFERENCIAS	165

LISTA DE FIGURAS

Figura:	Leyenda:	Página:
I.1	Representación del asfalto mediante el enfoque coloidal	6
I.2	Morfología típica de un PMA antes de la inversión de fases	10
I.3	Modelos de interacciones entre polímero y asfalto	12
I.4	Morfología típica de un PMA después de la inversión de fases	13
I.5	Fallas originadas en pavimentos asfálticos	19
I.6	DMTA típico de polímeros SBS (Ejemplo: SBS-12)	21
I.7	Estructuras y redes formadas en polímeros de estireno y butadieno	23
III.1	Termograma DSC del asfalto AC-20	34
III.2	Termograma DMTA del asfalto AC-20	35
III.3	Mezclador de alto corte	37
III.4	TGA del asfalto AC-20. Peso de la muestra vs. Temperatura	39
III.5	Asfalto procesado en atmósfera de aire y nitrógeno - Factor de acanalamiento vs. Temperatura	40
III.6	Asfalto procesado en atmósfera de aire y nitrógeno - Viscosidad cortante vs. Velocidad de corte	41
IV.1	Morfología de los PMA con SBS-11 al (a) 3.5%, (b) 5%, (c) 8% y (d) 12% en peso de polímero (Foto base a 40X y recuadros a 1000X)	50
IV.2	$G^*/\sin\delta$ vs. T para los PMA usando diferentes contenidos de un polímero SB lineal	52
IV.3	Diagrama <i>black</i> de AC-20 puro y un PMA	53
IV.4	Diagrama <i>black</i> para los PMA con SBS-11	54
IV.5	$\tan\delta$ vs. T para los PMA con SBS-11	55
IV.6	η vs. velocidad de corte a 160°C para los PMA con SBS-11	57
IV.7	Morfología de los PMA con SBS-12 (a) 3.5%, (b) 5%, (c) 8% y (d) 12% en peso de SBS	58
IV.8	Morfología de hilos y esferas del 12% PMA-12 (a) 40x, (b, c y d) 1000x	59
IV.9	$G^*/\sin\delta$ vs. T para los PMA con SBS-12	61
IV.10	$\tan\delta$ vs. T para los PMA con SBS-12	62
IV.11	η vs. velocidad de corte para los PMA con SBS-12	63
IV.12	Termograma DMTA de SBS-11 y SBS-12	66
IV.13	Diagrama <i>black</i> para los PMA con SBS-12	69
IV.14	Diagrama <i>black</i> de SBS-11 [lineal] y SBS-12 [estrella]	70
IV.15	Valores obtenidos del diagrama <i>black</i> de (a) G^* , (b) δ y (c) T para los PMA con SBS-12	72
V.1	Morfología de polímeros dibloque SB a diferentes concentraciones de estireno	78
V.2	DMTA del polímero SBS-3	82
V.3	Morfología de los PMA al 3.5% y 12% en peso de SBS de 100000 g/mol	83

LISTA DE FIGURAS

Figura:	Leyenda:	Página:
V.4	Morfología de los PMA al 3.5% y 12% en peso de SBS de 150000 g/mol	84
V.5	Morfología de los PMA con SBS de 190000 g/mol	85
V.6	d vs. contenido de estireno en el SBS para los PMA al 3.5% de SBS de 100000 g/mol	90
V.7	$S(t)$ vs. T para los PMA con SBS de 100000 g/mol	91
V.8	$S(t)$ vs. contenido de estireno en SBS de 100000 g/mol para los PMA al (a) 3.5% y (b) 12% en peso	92
V.9	m vs. T para los PMA con SBS de 100000 g/mol	93
V.10	m vs. contenido de estireno en SBS de 100000 g/mol para los PMA al (a) 3.5% y (b) 12 % en peso	94
V.11	(a) $G^*sen\delta$ y (b) $tan\delta$ a 25°C vs. ω para los PMA al 3.5% en peso de SBS de 100000 g/mol	95
V.12	$tan\delta$ a 25°C vs. ω para los PMA al 3.5 % en peso de SBS de (a) 150 000 g/mol y (b) 190000 g/mol	96
V.13	(a) $G^*sen\delta$ y (b) $tan\delta$ a 25°C vs. ω para los PMA al 12% en peso de SBS de 100000 g/mol	97
V.14	(a) $G^*sen\delta$ y (b) $tan\delta$ a 25°C vs. ω para los PMA al 12% en peso de SBS de 150000 g/mol	98
V.15	Diagrama <i>black</i> para los PMA al 3.5% en peso de SBS de (a) 100000, (b) 150000, y (c) 190000 g/mol	100
V.16	Diagrama <i>black</i> para los PMA al 12% en peso de SBS de (a) 100000 y (b) 150000 g/mol	102
V.17	TLS y λ vs. contenido de estireno para los PMA al (a) 3.5% y (b) 12 % en peso de SBS	105
VI.1	Isómeros en el polibutadieno: (a) 1,4-trans, (b) 1,4-cis, y (c) 1,2	110
VI.2	DMTA de polimeros SBS de 150000 g/mol variando el contenido de vinilos	112
VI.3	Morfología de los PMA con SBS de 100000 g/mol variando el contenido de vinilos	115
VI.4	Morfología de los PMA con SBS de 150000 g/mol variando el contenido de vinilos	116
VI.5	Morfología de los PMA con SBS de 190000 g/mol variando el contenido de vinilos	117
VI.6	$S(t)$ vs. T para los PMA con SBS variando el contenido de vinilos	119
VI.7	$S(t)$ vs. contenido de vinilos para los PMA con SBS de 150000 g/mol al (a) 3.5% en peso y (b) 12% en peso	120
VI.8	m vs. contenido de vinilos para los PMA con SBS de 150000 g/mol al (a) 3.5% en peso y (b) 12% en peso	120
VI.9	$G^*sen\delta$ y $tan\delta$ a 25°C para los PMA al 3.5% en peso de SBS de 100000 g/mol	121
VI.10	$G^*sen\delta$ y $tan\delta$ vs. ω a 25°C para los PMA al 3.5% en peso de SBS de 190000 g/mol	122

LISTA DE FIGURAS

Figura:	Leyenda:	Página:
VI.11	$G^* \text{sen} \delta$ y $\text{tan} \delta$ a 25°C para los PMA al 12 % en peso de SBS de 100000 g/mol	123
VI.12	$G^* \text{sen} \delta$ y $\text{tan} \delta$ a 25°C para los PMA al 12% en peso de SBS de 190000 g/mol	124
VI.13	Diagrama <i>black</i> para los PMA al 3.5% en peso de SBS de 100000 g/mol	127
VI.14	Diagrama <i>black</i> para los PMA al 3.5 % en peso de SBS de (a) 150000 y (b) 190000 g/mol	128
VI.15	Diagrama <i>black</i> para los PMA al 12% en peso de SBS de 100000 g/mol	129
VI.16	Diagrama <i>black</i> para los PMA al 12% en peso de SBS de 150000 g/mol	131
VI.17	Diagrama <i>black</i> para los PMA al 12% en peso de SBS de 190000 g/mol	132
VI.18	$TL S$ y λ a 25°C vs. contenido de vinilos para los PMA al 3.5% de SBS	134
VI.19	$TL S$ y λ a 25°C vs. contenido de vinilos para los PMA al 12 % en peso de SBS	135
VII.1	Modelo de Maxwell–Voigt de cuatro elementos	138
VII.2	Experimento de deformación lenta y variables del modelo de Maxwell–Voigt	141
VII.3	G_1 vs. T para los PMA con SBS de 100000 g/mol variando contenido de estireno	146
VII.4	G_1 de los PMA al (a) 3.5% y (b) 12% en peso de SBS de 100000 g/mol vs. contenido de estireno en el SBS	147
VII.5	η_3 vs. T para los PMA variando el contenido de vinilos	147
VII.6	η_3 vs. T del material 3.5% PMA-1 siguiendo un comportamiento tipo Arrhenius	148
VII.7	Energía de activación vs. contenido de estireno en los PMA con SBS de 100000 g/mol	149
VII.8	Datos experimentales de deformación lenta y datos del modelo de Maxwell-Voigt	150
VII.9	Datos reológicos a 120°C para la muestra 3.5% PMA-1 (a) η' y η'' vs. ω : \blacklozenge η' y \blacksquare η'' y (b) Diagrama Cole-Cole	151
VII.10	K y k^* vs. T (Ejemplo: 3.5% PMA-1)	153
VII.11	K para los PMA al 3.5% en peso de SBS variando el contenido de estireno	154
VII.12	G^* experimental y ajustado con el modelo de Palierne para los PMA al 3.5% en peso de SBS en función de la temperatura y a diferentes contenidos de estireno	155
VII.13	Tiempos de relajación micromecánica en función de la temperatura (Efecto del contenido de estireno)	156

LISTA DE TABLAS

Tabla:	Leyenda:	Página:
I.1	Parámetros de solubilidad del asfalto y polímeros SB usados como modificadores	5
I.2	Pruebas de desempeño para asfaltos no modificados o modificados	15
III.1	Características de copolímeros de estireno y butadieno	36
IV.1	Moles de SBS-11 adicionado y <i>TLS</i> de los PMA	51
IV.2	Moles de SBS-12 adicionado y <i>TLS</i> de los PMA	60
IV.3	Comportamiento de la viscosidad cortante con el contenido de SBS-12 en los PMA	64
V.1	Características moleculares de los SBS variando el contenido de estireno	80
V.2	Propiedades reológicas de los SBS variando el contenido de estireno	81
V.3	Contenido molar del bloque central de PB y del polímero SBS	86
V.4	Propiedades morfológicas de los PMA variando el contenido de estireno	87
V.5	Propiedades viscoelásticas tomadas del diagrama <i>black</i> para la muestra 12% PMA-3	102
V.6	Propiedades viscoelásticas tomadas del diagrama <i>black</i> para la muestra 12% PMA-5	103
V.7	Propiedades reológicas de los PMA con SBS de diferentes contenidos de estireno	104
VI.1	Datos experimentales de polímeros SBS variando el contenido de vinilos	113
VI.2	Propiedades morfológicas de los PMA con SBS variando el contenido de vinilos	114
VI.3	Contenido molar del bloque central de PB y del polímero SBS	118
VI.4	Propiedades reológicas de los PMA con SBS de diferentes contenidos de vinilos	133
VII.1	Datos del modelo Maxwell-Voigt de los PMA variando el contenido de estireno	145
VII.2	Energía de activación <i>E</i> y factor <i>A</i> para los PMA con SBS de 100000 g/mol	148
VII.3	Parámetros del modelo de Palierne para los PMA al 3.5% de SBS de 100000 g/mol	152

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura:	Significado:
A	Amplitud para experimentación en DMTA
A	Fase Asfalto en la representación del modelo de distribución de polímero en el asfalto
A	Constante material en modelo de Arrhenius
a_0	Radio de las partículas esféricas (Número de Péclet)
AASHTO	Siglas de la Asociación americana de caminos estatales y transporte (American Association of State Highway and Transportation Officials)
APP	Polipropileno atáctico
BBR	Reómetro para flexión de barras (Bending Beam Rheometer)
C_a^*	Número adimensional Capilar
d	Diámetro de partículas de polímero dispersas en el asfalto
D	Diámetro de los nodos de asfaltenos dispersos en el polímero
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (por sus siglas en inglés de Differential Scanning Calorimetry)
DMTA o DMA	Análisis térmico dinámico-mecánico (por sus siglas en inglés de Dynamic Mechanical Thermal Analysis)
DPF	Modelo con enfoque polar para el asfalto puro según SHRP (Dispersed Polar Fluid)
E	Energía de activación (modelo de Arrhenius)
ESEM	Microscopía electrónica de barrido a presión ambiental (Environment Scanning Electron Microscopy)
G_1	Componente elástica en la zona elástica para el modelo de Maxwell-Voigt (modelamiento de datos de deformación lenta)
G_2	Componente elástica en la zona de transición para el modelo de Maxwell-Voigt (modelamiento de datos de deformación lenta)
G'	Módulo elástico o de almacenamiento
G''	Módulo viscoso o de pérdida
G^*	Módulo complejo
G^*	Módulo complejo de la emulsión (Modelo de Palierne)
G_m^*	Módulo complejo de la matriz (continuo del PMA)
$G^* \text{sen} \delta$	Factor de fatiga (fatigue factor – AASHTO)
$G^* / \text{sen} \delta$	Factor de acanalamiento (rutting factor – AASHTO)
G_g	Módulo elástico en la región vítrea
GPC	Cromatografía de permeación en gel
$H(\log \lambda)$	Espectro de tiempos de relajación
IC	Índice coloidal para caracterización de asfaltos
J''	Capacitancia mecánica viscosa (compliance)
$J(t)$	Capacitancia mecánica en función del tiempo en la prueba de deformación lenta

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura:	Significado:
K	Relación de Taylor de viscosidades. Modelo de Palierne
K	Parámetro de solvatación (Ley de Roscoe y número de Péclet)
K_B	Constante de Boltzman (Número de Péclet)
k^*	Relación de Taylor de módulos complejos
m	Rapidez de cambio de la prueba de deformación lenta para asfaltos [pendiente= $d \log J(t) / d \log (t)$]
MF	Microscopía de fluorescencia
NA	Fase no-asfalto en la representación del modelo de distribución de polímero en el asfalto
P	Fase polímero en la representación del modelo de distribución de polímero en el asfalto
PAV	Prueba de envejecimiento a presión (Pressure Aging Vessel)
PB	Polibutadieno
P_e	Número de Péclet
PG	Siglas de nivel de desempeño (Performance Grade)
PMA	Asfalto modificado con polímero (por sus siglas en inglés: polymer-modified asphalt)
PS	Poliestireno
PSTT	Principio de superposición tiempo-temperatura
R	Constante universal de los gases
R	Radio de la gota dispersa. Modelo de Palierne
RMN	Resonancia magnética nuclear
RTFOT	Prueba de envejecimiento con película delgada rotatoria (Rolling-Thin Film Oven Test)
SARA	Fracciones características del asfalto: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos
SB	Polímero dibloque de estireno-butadieno
(SB) _x	Polímero en bloque de estireno-butadieno con estructura radial o estrella, la x denota el número de ramas que posee la molécula
SBR	Polímero aleatorio de estireno-butadieno
SBS	Polímero tribloque de estireno-butadieno-estireno
SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
SHRP	Programa estratégico para la investigación de pavimentos carreteros (Strategic Highway Research Program – USA)
S(t)	Rigidez del material en función del tiempo (Stiffness – AASHTO TP1)
T	Temperatura
t	Tiempo
tan δ	Tangente de pérdida

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura:	Significado:
TEM	Microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy)
TFOT	Prueba de envejecimiento con película delgada (Thin Film Oven Test)
T_g	Temperatura de transición vítrea
TLS	Temperatura límite superior (criterio para el valor de PG de AASHTO)
TMEDA	Tetrametiletilendiamina
T_{ODT}	Temperatura de la transición orden-desorden
α	Relajación primaria de asfaltos puros
α	Tensión interfacial en el modelo de Palierne
δ	Parámetro de solubilidad (termodinámica)
δ	Angulo de fase (reología)
ϕ	Fracción volumen de la fase polímero
$\gamma(t)$	Deformación en función del tiempo
η	Viscosidad cortante
η_3	Componente viscosa en la zona 3 (Flujo) para el modelo de Maxwell-Voigt (modelamiento de datos de deformación lenta)
η^*	Viscosidad compleja
η'_i	Viscosidad de la inclusión
η'_m	Viscosidad de la matriz
η_m	Viscosidad de la matriz en el Modelo de Palierne
λ	Tiempo de relajación del material
λ	Tiempo de retardación. Modelo de Maxwell-Voigt
σ_0	Esfuerzo inicial
$\sigma(t)$	Esfuerzo en función del tiempo
τ_{hs}	Tiempo de relajación micromecánica rígida/suave
τ_{HT}	Tiempo de relajación a alta temperatura (Número de Péclet)
τ_d	Tiempo de relajación micromecánica de la gota
ω	Frecuencia

RESUMEN

Se estudió la modificación de asfalto AC-20 (Salamanca) con polímeros de estireno y butadieno, en los cuales se modificaron algunas de sus características moleculares principales. Los asfaltos modificados con polímero (PMA) se prepararon mediante un proceso en caliente y se caracterizaron tanto con pruebas reológicas como por microscopía de fluorescencia. Los resultados permiten establecer que para cualquier contenido de polímero investigado, los PMA pueden presentar morfología tipo emulsión o macrorred. Se encontró que la composición y el tamaño de bloques del SBS influyen en el grado de ordenamiento de los microdominios de poliestireno y polibutadieno; y a su vez tienen un efecto considerable sobre la morfología y comportamiento reológico del PMA. Se estableció también que la microestructura tiene un fuerte efecto en el hinchamiento del polímero con los maltenos, pero tiene un menor efecto en el comportamiento reológico del PMA, ya que sus propiedades reológicas fueron similares hasta con ~40% de vinilos. Por consiguiente, la naturaleza molecular del polímero es crítica tanto para la formación de la morfología como para el desempeño reológico del PMA. Los datos reológicos a baja temperatura del PMA se ajustaron con el modelo de Maxwell-Voigt permitiendo predecir la curva del proceso de deformación lenta y calcular la energía de activación de dicho proceso. Los datos reológicos a alta temperatura del PMA siguieron el modelo de Palierne el cual considera al material como una emulsión y cuyo factor de ajuste es la tensión interfacial.

Palabras clave: Polimerización aniónica, copolímeros en bloque, asfalto modificado con polímero, morfología y reología

RÉSUMÉ

Cette étude est consacrée à la modification d'un asphalte mexicain (AC-20 Salamanca) aux polymères à blocs de styrène et butadiène (PMA), en changeant leurs caractéristiques moléculaires. On a utilisé un procédé de mélange en chaud pour produire les PMA dont ils ont caractérisé par essais rhéologiques et par la microscopie à fluorescence. Les données permettent établir qu'à chaque teneur du polymère cherchée, les PMA peuvent montrer la morphologie d'émulsion ou la de macro réseau. On a trouvé que la composition et la taille de blocs du polymère SBS ont influence sur l'accommodement des microdomaines à polystyrène et à polybutadiène, et au même temps, ils ont un fort effet sur la morphologie et la performance du PMA. On a aussi établie que la microstructure a une forte influence sur le gonflage du polymère avec les maltènes mais elle a une faible effet sur la performance rhéologique du PMA, parce que leurs propriétés rhéologiques sont très semblables jusqu'à la teneur de 40% des vinyles, donc la nature moléculaire du polymère est très importante tant pour la génération de la morphologie que pour la performance rhéologique du PMA. Les données rhéologiques à bas température du PMA sont agrées au modèle de Maxwell-Voigt pour prédire le comportement de fluage du PMA « *creep* » et mesurer son énergie d'activation. Les données rhéologiques des PMA à haute température ont bien suivi le modèle de Palierne lequel examine le PMA comme une émulsion dont la tension interfaciale est le seul paramètre ajustable.

Mots clés: Polymérisation anionique, asphalte modifié au polymère, morphologie, et rhéologie

ABSTRACT

This study is focused to the modification of a mexican asphalt (AC-20 Salamanca) with styrene-butadiene copolymers which have different molecular characteristics by using a hot-mix process, and the obtained polymer-modified asphalts (PMA) were characterized by both rheological tests and fluorescence microscopy. The results show that for any concentration of polymer, the PMA may exhibit either emulsion-like or macronetwork morphology. It was found that the composition and block size of the SBS have strong effect on the ordering of the polystyrene and polybutadiene microdomains, and therefore they have strong effect on the morphology and rheological behavior of the PMA. It was established that the microstructure has strong effect on the swelling of polymer with maltenes but it has weak effect on the rheological behavior of the PMA because their rheological properties have similar behavior up to 40 % of vinyl units. Therefore, the molecular characteristics of polymer is critical as for the morphology as for the rheological behavior of the PMA. The rheological data at low temperature of the PMA had well fitting to the Maxwell-Voigt's model to predict the creep response of the material and to determine their activation energy. The rheological data at high temperature followed adequately the Palierne's model which regards as the PMA as an emulsion-like material and uses the interfacial tension as the only adjustable parameter.

Key words: Anionic polymerization, block copolymers, polymer-modified asphalt, morphology, and rheology

RÉSUMÉ

« EFFET DE LA MICROSTRUCTURE, DE LA MACROSTRUCTURE, ET DE LA COMPOSITION DES COPOLYMERES A BASE DE STYRENE ET BUTADIENE SUR LES PROPRIETES DE BITUMES MODIFIES »

Aujourd'hui, la plupart des études sur la modification de l'asphalte avec des polymères utilisent différents types d'asphaltes ou des polymères. Bien que les polymères à base de styrène et butadiène sont les plus utilisés, il n'y a que des études sur la performance de ceux polymères comme agents modifiants d'asphalte mais sans explorer d'une façon précise chaque caractéristique moléculaire qui peuvent changer la performance d'asphaltes modifiés (PMA). Parmi les caractéristiques moléculaires qui peuvent influencer les propriétés rhéologiques et mécaniques tant des polymères purs que du PMA, sont: masse molaire totale, taille de chaque bloc à polystyrène ou à polybutadiène (teneur totale du styrène), type d'interface (bloc parfait ou bloc graduel), architecture (linéaire ou étoile), et composition de la microstructure (teneur des motifs 1,4-cis, 1,4-trans, et 1,2- vinyles).

Ce travail est consacré, donc, à la recherche de l'influence des caractéristiques moléculaires principales du polymère à base de styrène et butadiène sur les propriétés rhéologiques de l'asphalte modifié. Parmi les essais qu'ont été faits pour établir les critères sur la performance de polymères comme agents modifiants de l'asphalte sont: fluage à température basse (*creep*), balayage de fréquence avec oscillation à petite amplitude à 25°C, balayage de température de 40°C à 140°C à 2°C/minute avec oscillation à petite amplitude à 10 s⁻¹, et microscopie à fluorescence.

Cette étude est divisée en quatre parties d'après l'effet étudié; c'est-à-dire, à la première partie, on a étudié d'une façon générale, l'influence de deux polymères à bloc avec des caractéristiques si différentes en masse molaire totale, en taille de chaque bloc, en architecture (linéaire ou étoile) et type d'interface (bloc parfait ou bloc graduel). À la deuxième partie, différents polymères linéaires triblocs SBS ont été synthétisées par la polymérisation anionique en solution où la taille de chaque bloc a été changée par rapport à

la teneur totale du styrène. À la troisième partie, différents polymères linéaires tribloc SBS ont été synthétisés par la polymérisation anionique en solution où la teneur de la microstructure a été changée par manipulation de la teneur de motifs 1,2- (vinyles).

L'analyse de données rhéologiques des PMA a été fait par le diagramme «black» (δ vs. $\text{Log } G^*$) pour mieux expliquer la performance des PMA. Les polymères SBS montrent un thermogramme avec des minima et des maxima bien définis. Ces points sont trouvés dans les transitions très connues de polymères déterminées par DMTA: l'état vitreux, la transition vitreuse, la région plateau, et la région à fluage. La plupart des PMA ne montrent que d'inflexions assignées aux processus de relaxation micromécanique tels comme: la relaxation «rigide/douce» et la relaxation de la goutte, tous les deux positionnées à l'intervalle des températures moyennes, et la transition d'ordre-désordre de l'asphalte modifié (températures hautes au-dessus 100°C). Aux certains PMA, les inflexions forment vraiment les minima et maxima trouvés avec les diagrammes black des polymères SBS purs, donc, ces PMA ont une performance plus pareil à un caoutchouc élastomère qu'à un asphalte pur.

La morphologie de phases des PMA obtenue par microscopie à fluorescence a montré que la distribution du polymère dans l'asphalte dépende de certaines caractéristiques moléculaires du polymère utilisé. On a établi qu'il y a deux possibilités, la formation d'un PMA avec une morphologie type émulsion ou d'un PMA avec une morphologie type macro réseau (après une inversion de phase). À une teneur faible du polymère (< 5 % en poids), les PMA avec une morphologie type émulsion peuvent avoir des particules sphériques riches en polymère avec d'inclusions d'asphaltenes dispersées dedans ces particules ou des particules riches en polymère sans aucune inclusion d'asphaltenes (peut-être par la formation d'une macro réseau plus compacte). Les particules avec d'inclusions d'asphaltenes peuvent être considérer comme petites régions à macro réseau appelées microgels. Aussi, on a trouvé que l'addition d'un polymère à l'asphalte peut produire la ségrégation d'asphaltenes et la formation des domaines avec une taille moyenne à 450 μm car la distillation physique des fractions de l'asphalte. À une teneur du polymère plus élevée (> 8 % en poids), les PMA peuvent avoir une morphologie type

macro réseau ou morphologie type émulsion selon les caractéristiques moléculaires du polymères utilisé.

À la première partie, les deux polymères utilisés ont si différents caractéristiques moléculaires (architecture, taille de blocs, type d'interface, masse molaire totale, et distribution monomère), donc, ce n'a pas été possible établir clairement l'influence d'une caractéristique moléculaire spécifique sur le type de dispersion préférant du polymère dans l'asphalte (émulsion ou macro réseau) ni sur la performance rhéologique d'un PMA. D'autre part, on a établi que la masse molaire totale et, par conséquence, la teneur molaire d'un polymère ajouté à l'asphalte a une influence très forte sur la formation de la morphologie et sur la performance mécanique du PMA.

À la deuxième partie, pour l'observation d'effets purs et pour bien différencier les résultats de la première partie, on a synthétisé polymères triblocs linéaires SBS avec caractéristiques moléculaires bien définis, c'est-à-dire, interface de bloc parfait, taille de bloc tant du bloc à polystyrène comme du bloc à polybutadiène en changeant la teneur totale du polystyrène. On a étudié les PMA à 3.5 % et à 12 % en poids de polymère. Pour la teneur du polymère plus faible (3.5 % en poids), on peut dire que l'accroissement de la taille des blocs extrêmes du polystyrène et la diminution de la taille du block intermède du polybutadiène dans le polymères SBS produit que le polymère tend à la dispersion de particules plus petites et sans inclusions d'asphaltenes à la place du gonflage ou formation de la macro réseau (particules avec inclusions d'asphaltenes). Pour les PMA à la teneur de 12 % en poids de polymère, l'accroissement de la taille de blocs polystyrène a produit que la morphologie tend à l'émulsion. La tendance à la morphologie d'émulsion est déplacée à une teneur plus faible du styrène quand la masse molaire totale du polymère augmente. Le type de dispersion du polymère peut être attribué à une meilleure interaction physique entre la partie polybutadiène du SBS et la fraction aromatique de l'asphalte. L'accroissement de la masse molaire totale dans le polymère SBS agrandisse la taille de tous le deux blocs extrêmes du polystyrène mais au même temps fait plus petit le bloc intermédiaire du polybutadiène. Si on a utilisé la même teneur du polymère (12 % en poids) mais on a augmenté la masse molaire totale, on a vraiment diminué tant la teneur molaire ajouté à

l'asphalte que la teneur molaire du polybutadiène (la plus compatible avec l'asphalte). Apparemment, cet effet a été l'origine du déplacement de la dispersion en particules plus petites à une teneur totale plus faible de polystyrène dans le SBS quand la masse molaire totale augmente.

Ce travail s'est posé sur un mécanisme de dispersion du polymère en utilisant la morphologie (initial) du polymère SBS avant de faire le mélange asphalte/polymère et on a démontré aussi par mesures rhéologiques de SBS purs et par analyse de la morphologie des PMA. À partir des mesures rhéologiques des polymères SBS purs, on a démontré que la rigidité G' à la région plateau en fonction de la température appelée G_N^0 accroisse quand la teneur totale du polystyrène augmente car un meilleur ordre moléculaire est obtenu. En addition au critère rhéologique sur la structure du polymère SBS, on a l'effet du processus et des conditions de mélange, puisqu'à 185°C normalement ceux polymères se sont trouvés au-dessous de son température d'ordre-désordre T_{OD} , donc la dissolution du polymère ne passe pas chaîne par chaîne selon le cas d'une dissolution en solution diluée sinon qu'elle commence avec la fraction du matériel mieux ordonné et formé par les microdomains à polybutadiène et à polystyrène que forment la micro réseau thermoplastique du SBS. Ce micro réseau peut s'arranger en sphères, cylindres ou lamelles; donc, on peut dire que la structure moléculaire initiale du polymère est critique pour la dispersion du polymère dans l'asphalte.

La troisième partie s'agit de l'effet de la microstructure quand on change la teneur en motifs 1,2- (vinyloxy) dans le bloc intermédiaire polybutadiène des polymères triblocs linéaires SBS. La teneur en polymère cherchée ont été 3.5% et 12 % en poids. Pour les PMA à 3.5% en poids de polymère, les résultats de microscopie à fluorescence donnent information sur la dispersion que le polymère adopte dans l'asphalte. La dispersion est du type de macro réseau malgré la teneur faible utilisée, car la fraction volume des régions riches en polymère a été assez grande; pourtant, les propriétés rhéologiques des PMA ne se modifient pas significativement. Pour les PMA à 12% en poids, on a trouvé que pour tous les SBS, l'inversion de phase apparaît, mais la seule différence est une amélioration de l'homogénéité de la taille des nodules riches en asphaltènes dispersées dans la matrice de

polymère quand le polymère SBS a une teneur moyenne des motifs 1,2- (40%), mais cette amélioration de la morphologie du PMA ne influence aucune propriété mécanique et rhéologique du PMA. D'autre part, l'analyse de la microstructure avec différent teneur totale de styrène indique qu'on a besoin d'une teneur minimale du polystyrène pour avoir un effet de la teneur de motifs 1,2- dans les SBS purs sur et sur les propriétés des PMA.

Le module G_N^0 du SBS pur quand la teneur en motif 1,2- est augmentée dans le bloc polybutadiène, n'est pas très clair au thermogramme DMTA, donc la réseau thermoplastique, formée par les microdomains de polybutadiène et de polystyrène, a une caractère moins élastique. En effet, dans l'intervalle de température après la transition vitreuse du polystyrène, le SBS avec une teneur environs 40% en motifs vinyliques est plus fluide que le SBS avec une teneur environs 10% en motifs vinyliques, donc le premier SBS a une réseau plus élastique que le deuxième. Les motifs 1,2- se sont trouvés pendants de la chaîne principale du polymère SBS, donc ils peuvent améliorer l'interaction physique du polybutadiène avec les maltènes et alors ils peuvent augmenter le gonflage du SBS avec l'asphalte; mais ils ne sont pas capables d'améliorer le caractère élastique du PMA.

La quatrième partie s'agit de la modélisation des données rhéologiques des PMA. Le modèle Maxwell-Voigt à quatre éléments a permis de prédire les données rhéologiques à températures basses d'un comportement de fluage (creep) du PMA. On a pu mesurer les modules élastiques et la viscosité caractéristiques des PMA. La viscosité des PMA en fonction de la température a bien suivi le modèle d'Arrhenius, donc, l'énergie d'activation a été déterminée. La énergie d'activation a un rapport direct avec la sensibilité du PMA à la déformation plastique, donc, l'accroissement de la taille des tous les deux blocs extrêmes de polystyrène dans le SBS a produit la diminution tant de l'énergie d'activation que de la déformation plastique d'un PMA. Le modèle de Palierne a un seul paramètre ajustable, mais il explique clairement les données rhéologiques de températures moyennes (40°C) aux températures hautes (>100°C) pour les PMA à 3.5% en poids de polymère. On utilise les données rhéologiques des composants purs (polymère et asphalte) et les données morphologiques du PMA. On a aussi établi que le modèle est très sensible à la valeur de la

fraction volume de la phase dispersée (phase riche en polymère), donc la mesure des propriétés morphologiques est critique pour un emploi correct du modèle de Paliere.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El asfalto se ha utilizado generalmente como ligante en el sector de la construcción de pavimentos, impermeabilizante para techo y en general para aplicaciones de impermeabilidad al agua. Sin embargo, el intervalo de temperatura en el cual su uso es óptimo es muy reducido, ya que es quebradizo a baja temperatura y fluye a alta temperatura.

Para subsanar algunas de las limitantes de aplicación del asfalto se han empleado diferentes métodos para modificarlo, entre los cuales destacan el soplado con aire y la adición de diferentes materiales poliméricos [Kraus, 1982; Lewandoski, 1994; Adedeji et al, 1996; Lu, 1997; Lesueur et al, 1998, Zanzotto-Stastna-Vacin, 2000]. De los polímeros más utilizados se encuentran los polímeros de estireno y butadieno, los cuales son motivo de estudio en este trabajo.

Existe una gran cantidad de trabajos publicados sobre los asfaltos modificados con polímero (PMA, por sus siglas en inglés) en los cuales se explica su morfología [Kraus, 1982; Lu, 1997; Lewandoski, 1994], algunas de sus propiedades reológicas importantes [Christensen-Anderson, 1992] y algunos modelos utilizados para estudiar el comportamiento reológico del asfalto [Blanco et al, 1995 y 1996; Lesueur et al, 1998]. Sin embargo, la mayoría de los trabajos publicados están restringidos a la arquitectura de la cadena polimérica (dibloque o tribloque) y peso molecular, y no se ha realizado un estudio sistemático de variables críticas tales como: tamaño de bloques (contenido relativo de butadieno y estireno) y microestructura (contenido de los tres diferentes isómeros de la parte butadiénica). Por lo tanto, se considero oportuno investigar el efecto que pueden tener las principales características moleculares de los polímeros sobre las propiedades reológicas del asfalto modificado con polímeros de estireno y butadieno. Entre las pruebas empleadas para establecer criterios de desempeño de los diferentes polímeros utilizados como modificadores de asfalto están: la prueba de deformación lenta (creep) a baja temperatura, prueba oscilatoria de baja amplitud con barrido de frecuencia a 25°C, prueba oscilatoria de baja amplitud con barrido de temperatura desde 40°C hasta 140°C y la microscopía de fluorescencia.

INTRODUCCIÓN

El trabajo desarrollado se presenta en cuatro partes. La primera parte se refiere a polímeros con características diferentes en macroestructura (lineal y estrella), en peso molecular y en tamaño de bloques. En la segunda parte se presenta el estudio de polímeros modelo tribloque lineales SBS con diferente tamaño de bloques. La tercera parte está dedicada al estudio de polímeros modelo cuya microestructura difiere en el contenido de isómeros 1,2 (vinilos). En la cuarta y última parte se presenta el modelado reológico de algunos experimentos a baja y alta temperaturas.

CAPÍTULO I

MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

I.1 ASFALTO

El asfalto desde el punto de vista químico, es un compuesto complejo de hidrocarburos con pesos moleculares entre 500 g/mol y 10000 g/mol, con una relación C/H entre 0.8 y 0.9 y cuya composición restante es: 10% de azufre, nitrógeno, oxígeno y algunas trazas de metales.

Desde el punto de vista reológico, el asfalto es un material viscoelástico a temperatura ambiente, sin embargo, a alta temperatura se comporta como un fluido newtoniano y a baja temperatura como un sólido rígido quebradizo. Esos tres comportamientos son debido a la complejidad de las moléculas presentes en su estructura, por tal motivo se ha tratado de simplificar su caracterización. El método más usado es el de Corbett [1968] en el cual se separan las fracciones del asfalto por su composición grupal en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (S.A.R.A.). Actualmente esta metodología se realiza en conjunto con la cromatografía de líquidos en capa fina sobre sílica, acoplada a un detector de ionización de flama [Iatroscan[®], Leroy 1989] seleccionando disolventes de diferente aromaticidad y polaridad; típica y respectivamente para las tres primeras fracciones: n-heptano, tolueno y una mezcla de tolueno/metanol 50/50. La cuarta fracción se determina como la cantidad de insolubles en n-heptano.

Diferentes asfaltos, a pesar de mostrar propiedades mecánicas similares, pueden no tener la misma composición genérica, y por consiguiente, pueden mostrar propiedades de solubilidad diferentes. Por esta razón, es crítico determinar la composición S.A.R.A. del asfalto. Dado que cada fracción del asfalto tiene un parámetro de solubilidad diferente, es posible esperar grados de miscibilidad diferentes dependiendo del material modificador [Hagen, 1984]. En la Tabla I.1 se presentan los parámetros de solubilidad para cada fracción.

TABLA I.1
Parámetros de solubilidad del asfalto y polímeros SB usados como modificadores

Constituyentes	δ [MPa ^{1/2}]		
PB	16.7 ^a	16.6 – 17.6 ^b	16.6 ^c
PS	18.6 ^a	17.4 – 19.0 ^b	19.4 ^c
Saturados	14.3 ^d		
Aromáticos	17.8 ^d		
Resinas	19.4 – 20.1 ^d		
Asfaltenos	19.6 – 26.0 ^d		

a) Información de Shell, b) Valores experimentales, c) Valores calculados d) Wloczyniak-Vidal-Papirer 1997b

FUENTE: Wloczyniak-Vidal-Papirer, 1997b

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

Las primeras tres fracciones son generalmente llamadas genéricamente como maltenos y tienen pesos moleculares entre 240 y 500 g/mol y una relación molar H/C mayor a 1.76. Se consideran como aceites lubricantes y presentan estructuras de cicloalcanos condensados y anillos aromáticos con cadenas laterales de diferentes longitudes. La última de las tres fracciones forma al subgrupo de resinas que tienen fuertes interacciones con la cuarta fracción denominada como asfaltenos.

1.1.1 Enfoque coloidal. El asfalto se puede considerar como una emulsión [Nellensteyn, 1923] en donde los maltenos forman el continuo y los asfaltenos se encuentran dispersos en forma de micelas como se ilustra en la Figura I.1. A partir de este enfoque se puede clasificar a los asfaltos en sol o en gel dependiendo de la cantidad de asfaltenos presentes [Pfeiffer-Saal, 1939; Barth, 1962; Pauli-Branthaver, 1998; Loeber et al, 1998; Lesueur et al, 1996; Zanzotto-Stastna-Vacin, 2000].

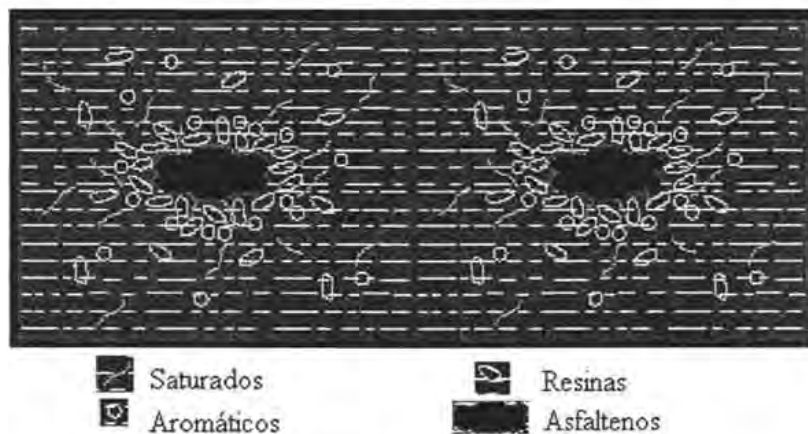


FIGURA I.1. Representación del asfalto mediante el enfoque coloidal

Los asfaltos *tipo sol* contienen sólo pequeñas cantidades de asfaltenos distribuidos en micelas moviéndose libremente dentro de un material homogéneo. Esos asfaltos tienen alta susceptibilidad a la temperatura, pero satisfacen el principio de superposición tiempo-temperatura, PSTT.

Si la concentración de asfaltenos se incrementa se llega a un sistema más floculado y se incrementan las conexiones entre las micelas de asfaltenos formando una estructura tipo red con un comportamiento más elástico y una mayor rigidez. Estos asfaltos se denominan *tipo gel* dado que son materiales más estructurados, su morfología depende del tiempo y

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

condiciones de almacenamiento y se caracterizan por tener un espectro de relajación grande (mayor comportamiento elástico). Frecuentemente, no tienen equivalencia con el PSTT.

Un asfalto intermedio es un material claramente viscoelástico, y se le denomina sol-gel. Barth [1962] señala que este tipo de asfaltos contiene una concentración de asfaltenos entre el 15 y 25%, arreglados en micelas las cuales fluyen libremente en la fase oleosa. Con el incremento en la concentración de micelas, la deformación elástica aumenta casi proporcionalmente con respecto a dicha concentración y el material muestra comportamiento pseudoplástico. En los asfaltos, si se aumenta la cantidad de aceites aromáticos se llega a sistemas viscosos más dispersos. La adición de resinas produce mayor emulsificación de los asfaltenos formando micelas más pequeñas y produciendo, por lo tanto, asfaltos más homogéneos que siguen la ley coloidal [Gaestel-Smadja-Lamminan, 1971; Loeber et al, 1998] expresada como:

$$IC = \frac{\text{constituyentes dispersados}}{\text{constituyentes floculados}} = \frac{\text{aromáticos} + \text{resinas}}{\text{saturados} + \text{asfaltenos}} \quad 1.1$$

En donde un aumento en el valor del índice coloidal (IC) significa un incremento en la estabilidad de los asfaltenos producida por la acción de las resinas.

1.1.2 Enfoque polar. Otro enfoque para explicar la estructura del asfalto es el modelo DPF (por sus siglas en inglés de Dispersed Polar Fluid), el cual es un resultado del programa estratégico para la investigación de pavimentos carreteros SHRP (Strategic Highway Research Program, 1987–1992). Este modelo considera al asfalto como un fluido monofásico, integrado por compuestos polares y no polares a los diferentes tipos de moléculas del asfalto. Entre las moléculas polares se encuentran compuestos de naturaleza: ácida, básica o neutra. La naturaleza ácida de muchos asfaltos es atribuida a la presencia de substituyentes fenólicos [Shim-Ton et al, 1980], los cuales pueden incrementar los enlaces entre las micelas. Las moléculas polares se asocian a través de interacciones polares o puentes de hidrógeno para formar redes débiles dentro del medio no polar, y las moléculas no polares actúan como la matriz para la red polar afectando, predominantemente, la rigidez a baja temperatura. A diferencia de asfaltos con mayor contenido de moléculas polares, los asfaltos con poco contenido de ese tipo de moléculas no manifiestan grandes cambios reológicos en un proceso de oxidación. A mayor concentración de moléculas polares, la solvatación de ellas por el solvente no impide la formación de asociaciones mayores, así, las diferencias en polaridad se ven reflejadas en diferencias reológicas [Branthaver–Robertson–Duvall, 1996]. Dependiendo de la concentración de compuestos neutros (no polares), el asfalto llega a ser un material más

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

ordenado o estructurado que es más quebradizo [Robertson et al, 1991]. Los enlaces de la red débil se disocian por un incremento de temperatura o por la aplicación de un esfuerzo, por lo que el asfalto se comporta como un sólido duro y quebradizo a baja temperatura y como un líquido newtoniano a alta temperatura. [Christensen–Anderson, 1992; McKay–Gros–Diehl, 1995; Branthaver–Robertson–Duvall, 1996].

A pesar de la explicación dada con el modelo DPF, sus resultados no son del todo consistentes con aquellos obtenidos por técnicas de análisis como: GPC [Brûlé-Migliori, 1983] y a la cinética de envejecimiento [Petersen et al, 1993]. Lesueur y colaboradores [1996] demostraron que las propiedades viscoelásticas de los asfaltos son más consistentes con el modelo coloidal.

1.2 ASFALTO MODIFICADO

El asfalto es un ligante común en el sector de la construcción de pavimentos, impermeabilizante para techo y, en general, para aplicaciones de impermeabilidad al agua. El mayor problema debido a su naturaleza es que tiene un intervalo de aplicación pequeño, puesto que a temperaturas mayores a 50°C fluye y a temperaturas inferiores a 0°C es quebradizo. Por esta razón se han ideado diversas formas de modificar al asfalto, buscando mejorar su desempeño; destacan el uso de aire (oxígeno), azufre, negro de humo, asbestos, fibra de vidrio, promotores de adhesión y, particularmente, los polímeros.

La primera respuesta industrial a la mejora de propiedades en asfalto fue oxidar o “soplar” al asfalto, para lo cual se aplica al asfalto una corriente de aire caliente, en la mayoría de los casos en presencia de un catalizador. El resultado de la oxidación es la mejora en la resistencia al flujo, aumentando la temperatura máxima de utilización antes del reblandecimiento; sin embargo, el proceso de oxidación es difícil de controlar y tiene el riesgo de reticular en exceso la estructura, lo que provoca una pérdida de elasticidad.

Debido a la problemática expuesta en el proceso de soplado es preferible la modificación mediante el uso de polímeros, ya que estos presentan las siguiente ventajas: (1) aumento en la viscosidad de asfalto en servicio, (2) reducción de la susceptibilidad térmica del asfalto, (3) aumento del intervalo de plasticidad; es decir, en el intervalo de aplicación útil entre los límites de desempeño a bajas y altas temperaturas, (4) incremento en la resistencia a la deformación permanente, (5) mejora en la resistencia por fatiga a baja temperatura, (6) mejora

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

en la adhesión entre el asfalto y el agregado (por agregados se entienden a los materiales adicionados al asfalto para la preparación de pavimentos, y (7) inhibición del proceso de envejecimiento [Choquet-Ista, 1992].

Debido al éxito de la modificación del asfalto con polímeros, varios autores han estudiado diversos tipos de polímeros; por ejemplo, se ha usado el polipropileno atáctico, APP [Piazza-Arcozzi-Verga, 1980], hule natural líquido, LNR [Nair et al, 1998] y copolímeros de estireno butadieno aleatorios, SBR [Wolfe et al, 1986]. Los terpolímeros tribloque SBS han sido los materiales más usados que han demostrado incrementar la rigidez del asfalto a altas temperaturas [Piazza-Arcozzi-Verga, 1980; Goodrich, 1988; Bouldin-Collins-Berker, 1991; Lewandoski, 1994; Wloczysiak et al, 1997a; Lu-Isacsson, 1997b; Lesueur et al, 1998].

En trabajos sobre la modificación de asfaltos con polímeros, y particularmente copolímeros de estireno y butadieno [Kraus, 1982, Choquet-Ista, 1992], se propone que esos copolímeros deben tener cuando menos 50% de polibutadieno, el peso molecular de la parte estirénica debe ser mayor a 10000 g/mol para obtener dominios ricos de poliestireno y contener entre 30% y 40% del mismo, debe tener dos bloques de poliestireno o un punto de ramificación adecuado teniendo ya sea configuraciones lineales SBS o radiales (SB)_x. Sin embargo, a pesar de esos trabajos no existe un estudio sistemático que valide esos criterios.

Se ha explicado [Kraus, 1982; Bouldin-Collins-Berker, 1991; Lewandoski, 1994; Lu, 1997; Adedeji et al, 1996] que el mecanismo de dispersión de polímeros de estireno-butadieno en el asfalto se basa en que la parte butadiénica del SBS se puede hinchar significativamente en los maltenos mientras que la parte estirénica es solo hinchada por la fracción aromática [Rondelez-King, 1989]. Si la fracción de poliestireno es adecuada, las cadenas de poliestireno permanecen agrupadas en nodos con una cohesión interna muy fuerte. Esas asociaciones de cadenas de poliestireno constituyen los nodos de reticulación indispensables en la formación de una red tridimensional junto con el bloque de polibutadieno. La estructura de red envuelve en ella gran cantidad de asfalto pudiendo absorber más cantidad que su propio peso. La estructura de red se puede presentar también cuando se emplean copolímeros estrella (SB)_x [Kraus 1982; Bouldin-Collins-Berker, 1991].

Bouldin-Collins-Berker consideran que entre los principales variables que afectan la formación de la red están: (1) la concentración del polímero; (2) la naturaleza química del

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

polímero, por ejemplo, copolímero en bloque, látex de SBR; (3) las propiedades físicas del polímero tales como: peso molecular promedio, distribución de pesos moleculares, grado de ramificación, etc. y (4) la naturaleza de las interacciones entre el polímero y el asfalto. Sin embargo, no evalúan por separado el efecto de cada factor.

Uno de los pocos trabajos referentes a la formación de estructuras tipo red es el de Lu e Isacson [1997b] quienes encuentran que un asfalto modificado con polímero (PMA) usando SBS en forma de estrella tiene mayor elasticidad y menor susceptibilidad a la temperatura que un PMA usando SBS lineales en el intervalo de alta temperatura, aunque encuentran que la arquitectura molecular no tiene influencia en el comportamiento de los PMA en el intervalo de baja temperatura. Una limitante de sus conclusiones es el hecho de que sólo observaron dos polímeros, por lo que toda la gama de variables moleculares de los polímeros SBS no es explicada de una manera más precisa.

En cuanto a la cantidad relativa de polímero/asfalto, existen estudios de los PMA a concentraciones bajas y relativamente altas de polímero, por lo que es posible clasificar la literatura en trabajos donde usan una concentración de polímero antes de la inversión de fases [Graessley, 1980; Kraus, 1982; Goodrich, 1988; Bouldin-Kulicke-Kehler, 1988; Bouldin-Collins-Berker, 1991; Lu, 1997; Lesueur et al, 1998] y estudios después de la inversión de fases [Kraus, 1982; Lewandoski, 1994; Adedeji et al, 1996].

I.2.1 Estudios antes de la inversión de fases. Los PMA con bajo contenido de polímero (típicamente menor del 8% en peso) pueden ser vistos como materiales orgánicos vítreos reforzados con inclusiones discretas de polímero [Kraus, 1982]. Por lo tanto, el asfalto modificado con una cantidad relativamente baja de polímero, como para que no se manifieste la inversión de fases mostrará un comportamiento discreto, es decir, se tendrá una fase continua de asfalto (parte oscura) y una fase discreta, constituida básicamente de polímero hinchado por los maltenos (parte brillante) como se muestra en la Figura I.2.

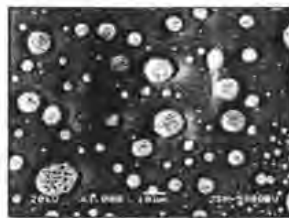


FIGURA I.2. Morfología típica de un PMA antes de la inversión de fases

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

La morfología de fases de los PMA antes de la inversión de fases puede ser descrita como una emulsión [Lesueur et al, 1998], la cual consiste de una fase rica en polímero hinchado con especies aromáticas del asfalto; consecuentemente, el contenido de asfaltenos de la fase continua aumenta en relación con la que tenía el asfalto antes de mezclarse con el polímero. Este fenómeno es equivalente a una destilación y se le denomina destilación física [Lesueur et al, 1998]. Así, la mejora en las propiedades del asfalto involucra tanto el hecho de adicionar un polímero como el proceso de destilación física. Sin embargo, en asfaltos modificados con contenidos bajos de polímero tiene mayor peso el proceso de destilación física, por lo que el tipo de polímero sólo tiene poco efecto en el grado de hinchamiento alcanzado con el asfalto [Piazza-Arcozzi-Verga, 1980; Lesueur et al, 1998; Zanzotto-Stastna-Vacin, 2000]. Este efecto se refleja en el desempeño de los PMA ya que tiene una fuerte influencia la calidad del asfalto, particularmente la cantidad de aromáticos y el proceso de mezclado.

El PMA puede modelarse según Wloczyiak-Vidal-Papirer [1997b] como un sistema bifásico formado de una fase que denomina *A*, compuesta principalmente de resinas y asfaltenos; y otra fase que llama *P*, y que esta compuesta principalmente por el polímero hinchado por saturados, aromáticos y resinas. Sin embargo, el modelo considera una tercera fracción, la cual hincharía a las dos fases anteriores, la cual la denomina *NA* y está compuesta por saturados y aromáticos. De acuerdo a este modelo, la fase poliestireno puede estar compuesta, no únicamente de secuencias de poliestireno, sino también de aromáticos, resinas y de asfaltenos. Si los asfaltenos están lo suficientemente emulsificados (parámetro de solubilidad δ cercano a $19.6 \text{ MPa}^{1/2}$ – Tabla I.1), la fase polibutadieno puede hincharse por los saturados, aromáticos y resinas y la fase asfalto estará constituida por los cuatro constituyentes químicos mencionados anteriormente. Además, la concentración de cada constituyente en cada fase está dictada por el equilibrio termodinámico.

Por otra parte, Zanzotto-Stastna-Vacin [2000] consideran al PMA como un sistema ternario formado por una fase rica en polímero (la cual consta también de una fracción de maltenos que hinchan al polímero), una fase rica en asfaltenos (los cuales no hinchan al polímero debido a su incompatibilidad) y una fase malténica. Estos dos modelos se muestran en la Figura I.3.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

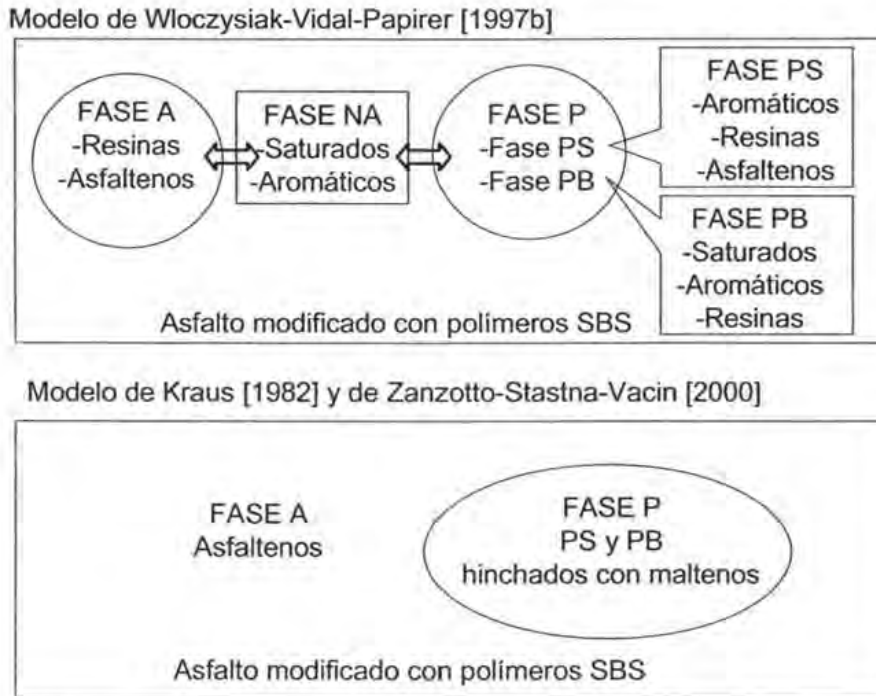


FIGURA I.3. Modelos de interacciones entre polímero y asfalto

1.2.2 Estudios después de la inversión de fases. Aumentando el contenido de polímero se llega a una concentración crítica dependiente de la naturaleza del polímero, a la cual se produce una inversión de fases. La determinación de la concentración crítica para lograr la inversión de fases se puede observar con un gráfico de fracción de área de la fase rica en polímero (determinada por ejemplo con microscopia de fluorescencia) en función del contenido de asfalto, ya que a una concentración dada la fracción de área deja de ser constante para aumentar drásticamente.

La tendencia del hinchamiento del polímero tanto de la parte polibutadieno como de la parte poliestireno, se debe a varios factores: (1) destilación de los compuestos del asfalto hacia los microdominios del poliestireno y del polibutadieno; y (2) las posibles conformaciones de “puente” o “ciclo” de las cadenas del terpolímero SBS, las cuales pueden restringir la formación de una estructura en equilibrio.

En la morfología de un PMA que ha sufrido una inversión de fases (formación de una macrorred), el polímero hinchado forma el continuo y se tienen nodos de una fase rica en asfaltenos, tal como se ilustra en la Figura I.4, en donde la parte oscura es la fase rica en asfaltenos y la parte brillante la fase rica en polímero.

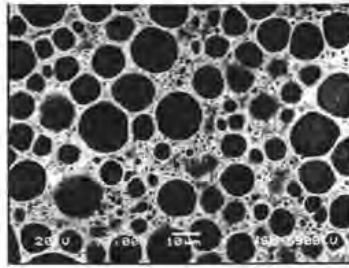


FIGURA I.4. Morfología típica de un PMA después de la inversión de fases

Este tipo de morfología permite que el PMA tenga mejores propiedades mecánicas de flexibilidad y ductilidad, ya que se comporta más como una red elástica más parecida al polímero hinchado que al asfalto solo [Kraus, 1982; Shuler-Collins-Kirkpatrick, 1985; Wolfe et al, 1986; Adedeji et al, 1996; Zanzotto-Stastna-Vacin, 2000].

I.3 CONDICIONES DE MEZCLADO

Las variables que se deben cuidar durante el procesado de los PMA son la temperatura, tamaño de grumo de polímero, tiempo, características de agitación, composición química y concentración de productos [Piazza-Arcuzzi-Verga, 1980]. Normalmente, el intervalo de temperatura para el mezclado del sistema asfalto/polímero está entre 170 y 200°C [Kraus, 1982; Bouldin-Collins-Berker, 1991; Wloczysiak et al, 1997a]. Se debe cuidar el tamaño de grumo del polímero para evitar una disolución pobre. El tiempo de mezclado depende de la naturaleza del asfalto y del polímero, por lo que debe hacerse un seguimiento por microscopía para observar la evolución de la mezcla. Se han usado diversos sistemas de agitación incluyendo los de bajo y alto esfuerzo de corte [Collins et al, 1991]; sin embargo, la velocidad de agitación es un factor que depende del tipo de agitador a usar, por consiguiente, para agitadores de bajo corte se usa entre 500 y 600 RPM y para agitadores de alto corte se usa entre 600 y 3000 RPM.

En el asfalto no modificado, procesos termooxidativos producen un aumento en su peso molecular y por lo tanto lo “endurecen”. Estos procesos ocurren durante el mezclado y durante la vida útil del pavimento asfáltico y como consecuencia se tiene pérdida de compuestos volátiles o de especies de bajo peso molecular que contiene el asfalto, así como la formación de compuestos con puentes de hidrógeno y grupos polares fuertemente interactivos, los cuales aumentan la viscosidad, entre estos grupos están los ácidos carboxílicos, cetonas, sulfóxidos y anhídridos [Petersen, 1984; Lewandoski, 1994; Chipps-Davison-Glover, 2001].

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

El uso de temperaturas elevadas durante la preparación del PMA puede producir que el asfalto pierda significativamente masa por evaporación de componentes volátiles; sin embargo, en este estudio se usó el análisis termogravimétrico TGA para demostrar que a las condiciones de preparación de los PMA en este trabajo las pérdidas de masa son despreciables y menores al 1% como se verá en el capítulo III.

En el caso de los PMA con polímeros SB, el asfalto es susceptible a oxidarse y el polímero a degradarse por cortes de cadena y a reticularse tanto en el proceso de producción (exposición al calor y trabajo mecánico) como durante su tiempo de servicio (exposición a la radiación UV), lo cual provoca que las propiedades del asfalto o asfalto modificado cambien [Lewandoski, 1994]. A este respecto hay resultados contradictorios, por ejemplo, estudios de Adedeji et al [1996] y Kraus [1982] concuerdan en que, en general, en los PMA a base de copolímeros de SBS, producidos con el proceso de mezclado en caliente, predomina la reticulación y reacciones de acoplamiento en el bloque central de polibutadieno. Sin embargo, Kraus [1982] propone que en presencia de diluyentes y de aceptores de radicales libres, el resultado neto es mayormente la oxidación del asfalto y la degradación por corte de cadena del polímero tanto en homopolímeros como en copolímeros, mientras que Adedeji y colaboradores [1996] proponen que la degradación del polímero por corte de cadena es relativamente baja debido a que observaron sólo ensanchamiento del pico a pesos moleculares bajos.

I.4 CARACTERIZACIÓN CLÁSICA Y S.H.R.P. - A.A.S.H.T.O.

En la caracterización clásica de los asfaltos no modificados o modificados, las variables a determinar son: la penetrabilidad (ASTM D5), el punto de reblandecimiento (ASTM D36), la viscosidad dinámica a 60°C y 135°C (ASTM D2171) y la viscosidad Brookfield a 135°C (ASTM D4402); para cuantificar el efecto del polímero en el asfalto están la ductilidad (ASTM D113), reforzamiento torsional y tenacidad. El problema con estas técnicas es que los datos que proporcionan dependen fuertemente de las condiciones de prueba y del material, consecuentemente, sólo es posible plantear relaciones empíricas entre este tipo de datos y el desempeño de las mezclas que se someten a ellas. En la Tabla I.2 se resumen las técnicas empleadas para la caracterización actual de asfaltos vírgenes o modificados.

Actualmente, además de las pruebas ya mencionadas se tienen las que fueron propuestas por el S.H.R.P. (Strategic Highway Research Program) y la A.A.S.H.T.O. (American Association

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

of State Highway and Transportation Officials) basadas en mediciones de las propiedades viscoelásticas lineales bajo condiciones controladas, las cuales pretenden simular o representar de alguna manera las condiciones a las que va a estar sometido el material en las condiciones de servicio (ver Tabla I.2).

En las pruebas de la AASHTO, se determina la relación $G^*/\sin\delta$, conocida como factor de acanalamiento (*rutting factor*) medido a $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ en el intervalo viscoelástico lineal del asfalto, a partir de datos obtenidos con configuración de platos paralelos. A alta temperatura, esta relación corresponde aproximadamente al módulo viscoso G'' , el cual refleja la capacidad del asfalto a disipar energía antes de deformarse. Así, llegó a la conclusión de que ese factor presente un valor superior a 1.0 kPa para que el PMA se desempeñe adecuadamente en servicio. El valor, por lo tanto, marca el límite superior de desempeño del asfalto. En realidad se está usando el inverso del componente viscoso de la capacitancia de corte J'' , la cual bajo condiciones de prueba similares es numéricamente igual a $G^*/\sin\delta$ [Anderson et al, 1992].

TABLA I.2
Pruebas de desempeño para asfaltos no modificados o modificados

PRUEBAS PARA CLASIFICAR ASFALTOS DE ACUERDO AL CRITERIO DE VISCOSIDAD		
AASHTO	ASTM	PRUEBA
T44	D2042	Solubilidad de materiales bituminosos
T48	D92	Punto de flasheo y punto de ignición
T49	D5	Penetrabilidad de materiales bituminosos
T201	D2170	Viscosidad cinemática de asfaltos
T202	D2171	Viscosidad dinámica de asfaltos usando viscosímetro capilar a vacío
T228	D70	Densidad relativa de materiales bituminosos semisólidos
T179	D1754	Envejecimiento con el horno de película delgada estática (TFO)
T240	D2872	Envejecimiento con el horno de película delgada rotatoria (RTFO)
T49	D5	Penetrabilidad del residuo de TFO o RTFO
T201	D2170	Viscosidad cinemática del residuo de TFO o RTFO
T202	D2171	Viscosidad dinámica a 60°C del residuo de TFO o RTFO
	D113	Ductilidad
PRUEBAS PARA CLASIFICAR ASFALTOS DE ACUERDO AL CRITERIO DE DESEMPEÑO		
AASHTO	ASTM	PRUEBA
T240	D2872	Envejecimiento con el horno de película delgada rotatoria
TP48	D4402	Viscosidad de asfaltos usando el viscosímetro Brookfield
PP1	D6521	Envejecimiento acelerado del asfalto en recipiente a presión, PAV
TP1	----	Rígidez de flexión en deformación lenta de asfaltos en reómetro de flexión para barras, BBR
TP3	----	Propiedades de fractura de asfalto en tensión directa
TP5	----	Propiedades reológicas de asfalto en reómetro dinámico de esfuerzo cortante, DSR

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

El asfalto, ya sea modificado o no, se envejece para simular el desempeño que tendría el material una vez que se someta al mezclado y a un tiempo dado durante la aplicación. Estos procesos se consideran como de corto plazo y se proponen las pruebas de *RTFOT* y *TFOT* (por sus siglas en inglés: prueba de película delgada rotatoria en horno y prueba de película estática en horno, respectivamente). Una vez efectuado el envejecimiento la muestra se somete a las mismas pruebas a las que se sometió antes del envejecimiento. En este caso el valor del factor de acanalamiento debe ser mayor a 2.2 kPa, debido a que $G^*/\sin\delta$ ($\cong G^* \cong G''$), se le relaciona con la rigidez dinámica del pavimento que corresponde a la frecuencia de carga, cuyo valor está en el intervalo del tráfico vehicular, por ejemplo entre 1 y 16 Hz. A la muestra envejecida también se le determina el factor de fatiga definido como $G^*\sin\delta$. Finalmente, la muestra envejecida por *RTFOT* o *TFOT* se somete a otro proceso de envejecimiento, ahora en un recipiente a presión (*PAV*, pressure aging vessel) para simular procesos de envejecimiento a largo plazo. A este último material se le determina el factor de acanalamiento $G^*/\sin\delta$ en el intervalo temperaturas intermedias (entre 0 y 40°C), y el valor de G^* indicará cuánto del componente viscoso estará disponible para disipar la energía, para prevenir la propagación de una fractura. El criterio en este caso es que el factor de acanalamiento no deberá tener un valor mayor a 5 MPa.

A la muestra envejecida por *PAV* se evalúa también ya sea con la prueba de deformación lenta (*creep*) o bien con la prueba de tensión directa, para obtener información relacionada con la resistencia térmica del asfalto a baja temperatura. La medición de deformación lenta se realiza a diferentes temperaturas (generalmente entre -40° y 0°C), usando un reómetro de flexión (*bending beam rheometer*, *BBR*), con una mordaza de flexión a tres puntos aplicando a la muestra un esfuerzo pequeño (que se encuentre en el intervalo de la viscoelasticidad lineal) por 240 segundos. A partir de los resultados de esta prueba, se calcula la rigidez de la muestra $S(t)$ y la rapidez de cambio de la rigidez expresada por la pendiente $m = d\log J(t)/d\log(t)$ a 60 segundos de iniciada la prueba. La temperatura de prueba usada en la prueba de deformación lenta (*creep*) debe corresponder a la $T_{min}+10^\circ\text{C}$ debido a que usando el principio de superposición tiempo-temperatura sería el equivalente de una prueba de 2 horas a la temperatura mínima de desempeño, T_{min} . Según el SHRP y la AASHTO, $S(t)$ debe ser menor de 300 MPa y m mayor a 0.3. La temperatura de prueba en la cual algunos de los dos criterios ($S(t)$ y m) no cumplan sus especificaciones, se toma como el valor inferior del desempeño del asfalto para la clasificación PG. Sin embargo, en la modificación del asfalto con polímeros,

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

algunas veces la rigidez es muy alta y el requerimiento de rigidez de 300 MPa no es adecuado, en este caso la prueba de tensión directa se emplea para medir la resistencia del material.

De acuerdo con los criterios de la AASHTO, los asfaltos se clasifican por su desempeño, utilizándose las siglas *PG* (por sus siglas en inglés: Performance Grade), y colocando a continuación el primer valor correspondiente al límite superior de temperatura que, como anteriormente se mencionó, es el valor de la temperatura cuando $G^*/\sin\delta$ del asfalto o asfalto modificado sin envejecer toma el valor de 1 kPa; finalmente, se coloca el valor correspondiente al límite inferior o de bajas temperaturas, es decir, el valor de temperatura obtenido de la prueba de deformación lenta cuando $S(t)$ es mayor a 300 MPa o cuando m es inferior a 0.3 del asfalto o asfalto modificado envejecido mediante RTFOT y PAV. Así, un asfalto PG 80-22 será un asfalto que tendrá un buen desempeño mecánico entre -22°C y 80°C.

1.5 COMPATIBILIDAD

En los PMA producidos con polímeros basados en estireno y butadieno, se puede decir que abajo de la T_g de los dominios de poliestireno (aproximadamente 100°C) la morfología del sistema asfalto/SBS es estable [Kraus, 1982]. Sin embargo, durante un almacenamiento estático a alta temperatura (160–180°C) se puede presentar una segregación de fases ya que la adición de cualquier polímero en el asfalto produce un material inestable desde el punto de vista de la morfología dado que el polímero altera la distribución de los componentes del sistema debido a la incompatibilidad entre el asfalto y el polímero SBS, así como a la influencia de la gravedad. En dicha separación los asfaltenos y compuestos asociados a ellos se sedimentan, mientras que el SBS hinchado migra a la superficie por diferencia en densidades entre los dos materiales [Kraus, 1982; Lewandoski, 1994; Lu, 1997; Lu-Isaccson, 1997a].

1.6 MORFOLOGÍA

1.6.1 Morfología de asfaltos no modificados. Existen estudios [Rozeveld et al, 1997; Loeber et al, 1998] donde la morfología de asfaltos vírgenes se ha determinado a través de la microscopía electrónica de barrido SEM, microscopía electrónica de barrido a presión ambiental ESEM, microscopía electrónica de transmisión TEM y microscopía de fluorescencia MF. Las observaciones de Loeber et al [1998] indican que asfaltos tipo gel forman una red constituida de aglomerados de pequeñas partículas esferoidales de asfaltenos

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

cuyo diámetro es de 100 a 200 nm, y dicha red tiene una porosidad de cerca de 6 μm . Inclusive Rozeveld et al [1997] usaron ESEM para demostrar que la superficie del asfalto al inicio es plana, pero manteniendo el haz de electrones por un tiempo dado, aparece una red aleatoria de fibrilas compuesta de asfaltenos y resinas. Sin embargo, esta técnica puede estar sujeta a artificios producidos por el haz y no presentan otras evidencias de su hipótesis.

I.6.2 Morfología de asfaltos modificados con polímeros. Como se explicó en la sección I.2, los asfaltos modificados con polímeros, PMA, son materiales complejos heterogéneos debido a la poca miscibilidad entre los componentes del polímero (estireno y butadieno) y las fracciones S.A.R.A. del asfalto. Dependiendo de los valores del parámetro de solubilidad, una parte del polímero puede hincharse y disolverse parcialmente en el asfalto. Dentro de la parte hinchada del polímero, los microdominios de poliestireno y polibutadieno pueden tomar varias formas dependiendo de la cantidad relativa de asfalto/polímero, las características moleculares del polímero y las condiciones de mezclado. Un estudio amplio [Adedeji et al, 1996] sobre el hinchamiento de microdominios del polímero con el asfalto visto con microscopía electrónica de transmisión TEM apunta a que un polímero constituido de una mezcla de SBS/SB, el cual por sí mismo presenta una morfología de cilindros cortos desordenados de poliestireno en una matriz continua de polibutadieno, al ser adicionado al asfalto experimenta una evolución de su morfología de microdominios de poliestireno. Se indica que los microdominios de poliestireno van desde esféricos (6 y 30% en peso de polímero), cilindros cortos desordenados (40 y 50% en peso de polímero), estructura laminar (60% en peso de polímero), morfología laminar hexagonal perforada MLHP (70% en peso de polímero), morfología lamelar de tamaño corto (80% en peso de polímero), y finalmente, al 90% en peso de polímero, el asfalto no modifica significativamente la morfología del polímero. Sin embargo, el estudio de Adedeji et al [1996] se limita a un solo tipo de polímero, por lo que la gama de variaciones en estructura y composición de los polímeros basados en estireno y butadieno está aún poco entendida.

De manera general, Lewandowski [1994] plantea que la morfología de los PMA se puede describir en cuatro grupos básicos con base al aspecto o tamaño de la fase dispersa, la cual depende de la concentración y estructura del polímero y presencia de agente reticulante. La clasificación es (1) microhomogéneo: semicompatible; (2) hilos delgados: compatibilidad aceptable, con partículas de tamaño menor a 2 μm ; (3) globular: ligeramente compatible, con

tamaño de partícula entre 10 a 20 μm ; y (4) hilos gruesos: incompatible, con tamaño mayor a 50 μm .

1.7 TIPOS DE FRACTURA EN ASFALTOS MODIFICADOS CON POLÍMERO

Actualmente debido al tráfico intenso y factores ambientales se manifiesta rápidamente la degradación de caminos en forma de fallas de diferentes tipos en la superficie del pavimento asfáltico (ver Figura 1.5). Entre los tipos de fallas más comunes destacan: (1) deformación permanente a alta temperatura, entre estas deformaciones están el acanalamiento (rutting), formación de plegados (shoving) y la distorsión del pavimento; (2) fractura por efectos térmicos; y (3) fractura a la fatiga, asociada a esfuerzos.

1.7.1 Deformación permanente – acanalamiento (rutting). El acanalamiento es producto de la deformación permanente del pavimento asfáltico causado por la deformación plástica acumulada, y se debe a la aplicación de ciclos de cargas a temperaturas de servicio elevadas (40–65°C). Este tipo de falla se caracteriza por la aparición de canales paralelos a la dirección del tráfico vehicular.



FIGURA 1.5. Fallas originadas en pavimentos asfálticos

1.7.2 Fractura por efectos térmicos (Load thermal cracking). Este tipo de fractura es producida cuando el asfalto se somete a un enfriamiento súbito, de tal manera que alcanza una temperatura cercana a su transición vítrea, o bien si se aplican ciclos térmicos. En ambos casos se desarrollan esfuerzos de origen térmico, debido a la imposición de fuerzas de contracción térmica que ocurre en el asfalto; al mismo tiempo, la baja temperatura produce que el asfalto llegue a ser más rígido y quebradizo, por lo que se reduce su capacidad para

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

liberar tales esfuerzos a través de procesos de relajación. Esas fracturas normalmente aparecen perpendiculares a la dirección del tráfico y producen fallas transversales a la dirección del pavimento. El problema se agrava por la oxidación y endurecimiento físico del asfalto.

1.7.3 Fractura asociada a esfuerzos. Este tipo de fractura es inducida por la aplicación continua de esfuerzos durante un tiempo largo o a que el esfuerzo a la tensión aplicado es igual a la resistencia del asfalto a la tensión. La fractura por fatiga es provocada por volúmenes de tráfico que exceden los criterios de diseño del pavimento asfáltico, que resultan en daño severo a la estructura del pavimento.

1.8 REOLOGÍA Y DMTA

Las pruebas clásicas como penetrabilidad, punto de reblandecimiento y viscosidad Brookfield fueron las más empleadas en la caracterización de los asfaltos hasta que se demostraron las ventajas del PMA. Por ser los PMA materiales más complejos que el asfalto solo, se hizo necesario proponer otras variables que reflejaran mejor el comportamiento de esos materiales, ya que las pruebas clásicas no correlacionan la mayoría de las veces con el desempeño del pavimento. Así, el problema de predecir el desempeño de los PMA ha sido afrontado por el organismo estadounidense SHRP [Christensen-Anderson, 1992] definiendo variables reológicas tales como: $G^*/\sin\delta$, $G^*\sin\delta$, $S(t)$ y m (discutidas en la sección I.4) que correlacionan mejor con la composición del PMA [Shim Ton et al, 1980; Christensen-Anderson, 1992; Lewandoski, 1994].

1.8.1 Estudios sobre propiedades viscoelásticas con DMTA. Una de las propuestas para correlacionar el desempeño de los asfaltos es mediante termogramas isócronos (barrido de temperatura a frecuencia constante) obtenidos por análisis dinámico-mecánico DMTA bajo condiciones similares a las cargas de tráfico de los pavimentos carreteros, típicamente 10 s^{-1} , esto ha sido justificado por el hecho de que el pavimento asfáltico es sujeto a cargas de tráfico prácticamente constantes sobre un amplio intervalo de temperaturas.

En la prueba de DMTA, el material se sujeta a una deformación o esfuerzo oscilatorio dando como resultado las propiedades elásticas y viscosas, tales como: módulo de almacenamiento o elástico G' el cual describe la cantidad de energía almacenada en cada oscilación; el módulo viscoso o de pérdida G'' , que manifiesta el promedio de disipación de energía y está asociada a efectos viscosos del material; el módulo complejo G^* , el cual es la magnitud de la

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

resistencia total del material a la deformación; la viscosidad compleja η^* , cuyo valor es una medida de la resistencia total del material al flujo, y el ángulo de fase δ es la diferencia de fase entre el esfuerzo y la deformación durante la aplicación del esfuerzo o deformación oscilatorio y es una medida del carácter viscoelástico del material. Si $\delta=90^\circ$ el material se considera de naturaleza viscosa, pero si $\delta=0^\circ$ el material se comporta como un sólido elástico. La prueba se puede hacer mediante un barrido de frecuencia a temperatura constante o un barrido de temperatura a frecuencia constante; y se pueden usar diversas geometrías, entre ellas: cono y plato, platos paralelos, Couette, torsión rectangular, tensión, flexión, y compresión [Ferry, 1980; Menard, 1999].

De acuerdo a varios autores [Ferry, 1980; Lu, 1997; Lu-Isacsson, 1997b; Menard, 1999] el termograma de DMTA de un polímero puede presentar cuatro regiones: zona vítrea, transición vítrea, meseta y zona de flujo. La Figura 1.6 muestra un ejemplo típico de DMTA de un polímero SBS.

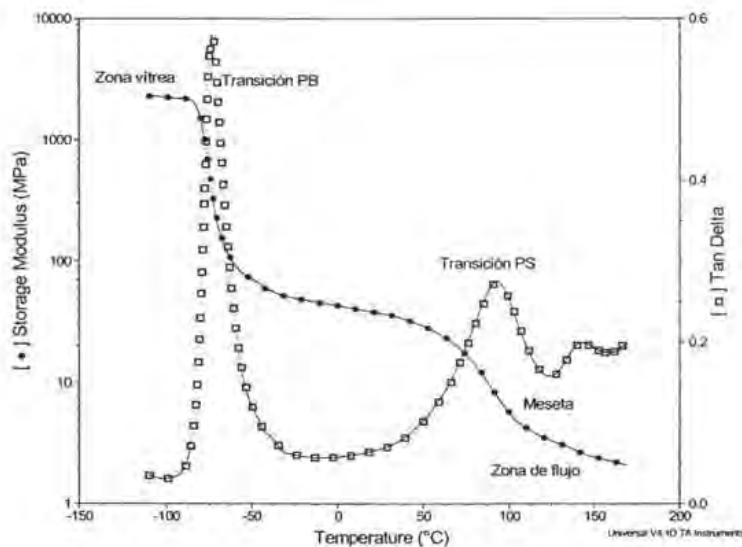


FIGURA I.6. DMTA típico de polímeros SBS (Ejemplo: SBS-12)

En el caso de los PMA, Lu [1997] delimita una zona de transición en las curvas de G' y de δ vs. T con δ_{max} y la meseta con δ_{min} . Kraus [1982] encontró que particularmente en los PMA hechos con SBS la altura de la meseta de G' está gobernada principalmente por la conectividad de los microdominios vítreos del poliestireno; sin embargo, cuando esos microdominios son esféricos, se espera que el G' en la meseta sea determinado por la

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

densidad de enredamientos de la red de los bloques centrales del hule aumentado por el efecto reforzante de los microdominios de poliestireno.

Una explicación que se utiliza frecuentemente para entender como un polímero modifica al asfalto se basa en la formación de una red elástica de polímero embebida en el asfalto [Bouldin-Collins-Berker, 1991]. Inclusive, se ha tratado de establecer la influencia de dicha red sobre las propiedades del PMA, así como determinar la mejor manera de formarla para lograr una mejora sustancial en los PMA. Para poder caracterizar esa red se ha recurrido al análisis dinámico mecánico DMTA, utilizando como criterio de evaluación la meseta donde la respuesta elástica del sistema se muestra independiente de la temperatura. La formación de la red en el PMA puede estudiarse también con el espectro de tiempos de relajación $H(\log\lambda)$, ya que se considera que dicho espectro se produce por los enredamientos intermoleculares del polímero [Ferry, 1980], lo cual provoca necesariamente un aumento significativo de la viscosidad y aún más de la elasticidad del sistema. En el caso de los PMA con los polímeros en bloque del tipo SB o SBS, esa situación llega a ser algo más complicada puesto que esos polímeros tienen como característica inherente la formación de una estructura tipo red (Figura I.7), por lo que aún a concentraciones bajas de polímero, el PMA tiene la morfología de una red en las partículas ricas en polímero dispersas en el asfalto. Este es el caso en donde la estructura del polímero en bloque prevalece y la morfología es no homogénea

El polímero tribloque SBS aumenta la rigidez y elasticidad del asfalto porque forma una red de polímero hinchado. Sin embargo, en ocasiones los polímeros tribloque SBS son realmente mezclas de polímeros tribloque SBS y polímeros dibloque SB, por lo que su desempeño se ve afectado ya que la fracción de dibloque SB se puede considerar como una impureza en el SBS dando una red menos ideal. En redes elastoméricas unidas covalentemente, segmentos de cadena polimérica sin reticular muestran tiempos de relajación largos [McKay-Gros-Diehl, 1995]. En el caso de polímeros dibloque SB sin un segundo bloque de poliestireno, el extremo de polibutadieno sin conectar actúa como una cadena pendiente (Figura I.7), produciendo que esa cadena pueda relajar más rápidamente por reptación dentro de la red de polímero hinchado disminuyendo el tiempo de relajación del material y por lo tanto, aumenta su comportamiento viscoso. El copolímero dibloque SB por su naturaleza no tiene la posibilidad de unir dos microdominios de poliestireno disminuyendo la conectividad de la red del SBS, lo que produce un aumento en la entropía del sistema e induce el abatimiento de la temperatura de transición orden-desorden T_{OD} del polímero. El aumento en la concentración de SB en un

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

SBS, por lo tanto, puede producir que la respuesta elástica disminuya, lo cual se nota por un aumento de la $\tan\delta$ y una disminución de G^* , lo cual se traduce en valores más bajos de $G^*/\sin\delta$ en los PMA.

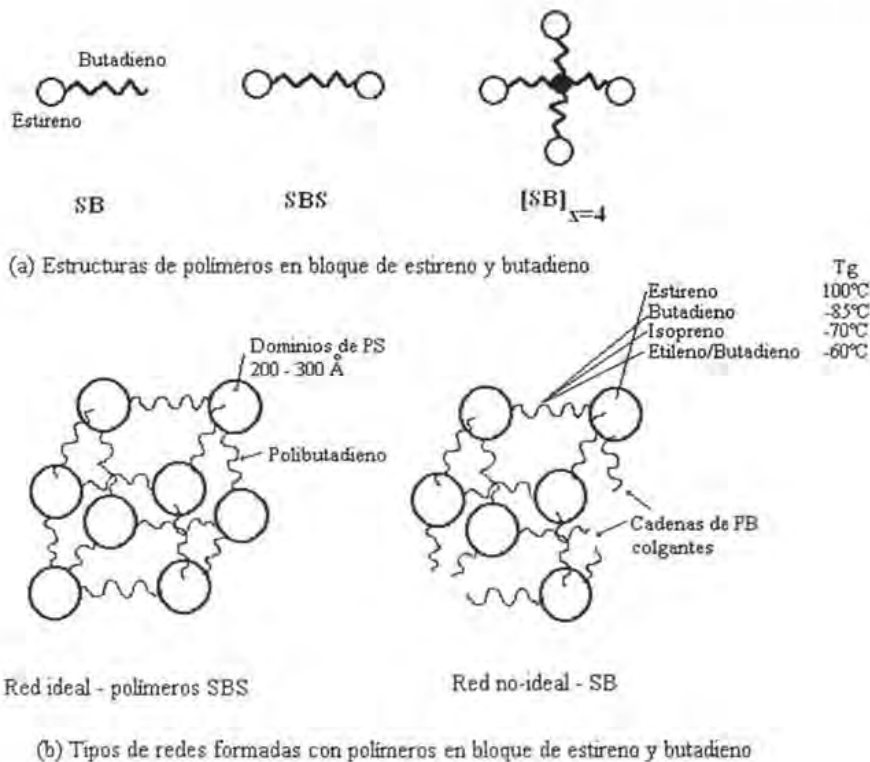


Figura I.7. Estructuras y redes formadas en polímeros de estireno y butadieno

Con termogramas isócronos, Bouldin-Collins-Berker [1991] encontraron que la mejora de las propiedades de los PMA en el intervalo de altas temperaturas va acompañada generalmente de una reducción del módulo vítreo a bajas temperaturas. En contraposición, Goodrich [1988] y Wloczyński y colaboradores [1997a] observaron que cuando se emplean polímeros SBS de peso molecular y estructura diferente, los PMA producidos con ellos se comportan de manera similar entre sí en el intervalo de bajas temperaturas, entre -80°C y 30°C, superponiéndose tanto la curva de G'' como la de δ , por lo que en este intervalo de temperatura las propiedades del PMA son más sensibles a las características del asfalto. Sin embargo, en el intervalo de altas temperaturas, es decir en la zona de influencia del poliestireno, un SBS estrella produce mayor efecto antiplastificante en el PMA que un SBS lineal. Así, en este último intervalo las propiedades reológicas están determinadas por el polímero.

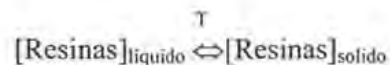
1.8.2 Principio de superposición tiempo-temperatura, PSTT. La revisión de la literatura permite afirmar que la mayoría de los autores ha usado curvas maestras para describir el comportamiento reológico del asfalto solo porque en él se cumple el principio de superposición tiempo-temperatura (PSTT), usando el método de William-Landel-Ferry (WLF) fijando en algunos casos como temperatura de referencia a la temperatura de transición vítrea y en otros a la temperatura de reblandecimiento del asfalto [Vinogradov et al, 1977; Ferry, 1980; Attané et al, 1984; Collins et al, 1991, Lewandosky, 1994, Lesueur et al, 1996]. Por ejemplo, Anderson et al [1992] tomaron -25°C como temperatura de referencia y determinó las constantes $C_1=17.4$, $C_2=80$ y la energía de activación E_a de 251 kJ/mol para el caso de asfalto sin modificar. En cambio, Lesueur et al [1996] proponen que esta última propiedad no tiene un valor universal y demuestran que es inherente al tipo de asfalto. En el caso de los PMA, también se ha utilizado curvas maestras para demostrar la formación de la red polimérica mediante la aparición de la meseta en G' y para establecer criterios del comportamiento del material en un intervalo amplio de frecuencias y temperaturas tomando cuatro variables características: módulo vítreo G_g antes de la temperatura de transición vítrea, viscosidad η_0 , frecuencia ω_0 e índice reológico R que está relacionado con el espectro de relajación del material [Kraus, 1982; Anderson et al, 1992; Choquet-Ista, 1992; Lu, 1997; Lu-Isacsson, 1997b; Wloczynski et al, 1997a; Zanzotto-Stastna-Vacin, 2000].

Algunos autores aseguran que el PSTT aplica para el asfalto en todo el intervalo de temperatura [Dobson, 1969; Jongepier-Kuilman, 1969; Dickinson-Witt, 1974; Bouldin-Collins-Berker, 1991; Christensen-Anderson, 1992; Zanzotto-Stastna-Vacin, 2000] pero otros autores han demostraron que falla, especialmente para asfaltos con alto contenido de asfaltenos y alto contenido de material cristalino [Verney et al, 1990; Lesueur et al, 1996 y 1998]. Debido a esa controversia, se ha propuesto el uso del diagrama *black* el cual es un gráfico de δ vs $\log G^*$ [Lu, 1997; Lesueur et al, 1998]. La superposición pobre de los datos en este tipo de diagramas indica que el PSTT no aplica.

1.8.3 Diagrama black. El comportamiento reológico del asfalto solo y del PMA también se puede analizar mediante el diagrama de black, según el cual se presenta al ángulo de fase (δ) en función del logaritmo del módulo complejo (G^*). La interpretación del diagrama de black es semejante a la curva de superposición tiempo-temperatura, pero considerando que el valor de δ representa el comportamiento viscoelástico del material y G^* es la magnitud de la

resistencia total del material a la deformación, de tal forma que ambas variables se encuentran en ese gráfico independientes de la frecuencia y temperatura. Sin embargo, de manera similar a la curva maestra, en el diagrama black la frecuencia y temperatura están implícitas ya que la región de módulos bajos corresponde a condiciones de frecuencias bajas o temperaturas altas y la región de módulos altos a frecuencias altas o temperaturas bajas [Lesueur et al, 1998; Carreau-Bousmina-Bonniot, 2000].

1.8.4 Aspecto reológico del enfoque coloidal. Como se mencionó en la sección I.1.1 el asfalto se ha tratado considerándolo un coloide. El enfoque coloidal considera que el núcleo de asfaltenos está solvatado con una coraza hecha de resinas, constituyendo así a la partícula coloidal. Las resinas pueden estar en estado líquido disueltas en la matriz de maltenos o en estado sólido emulsificando a los asfaltenos, por lo que se considera que siguen el proceso reversible siguiente:



Puesto que se trata de un equilibrio termoreversible, la cantidad de fase sólida total (asfaltenos + resinas sólidas) es también dependiente de la temperatura [Sawatzky, 1992].

Las partículas coloidales tienen un tamaño lo suficientemente pequeño para que movimientos brownianos las mantengan en suspensión. El radio de las partículas coloidales del asfalto se ha estimado en el orden de 2.5 a 6.0 nm a partir de conocer el radio de los asfaltenos y la constante de solvatación [Storm et al, 1991].

El asfalto vírgen presenta dos relajaciones asociadas a su naturaleza heterogénea. Sometiendo el asfalto a una disminución en la temperatura se puede encontrar la primera relajación denominada α alrededor de 60°C, la cual ocurre cuando los movimientos brownianos de las partículas de asfaltenos tienden a desaparecer, produciendo que el material pase de tener una viscosidad constante a comportarse como un material pseudoplástico, mientras que la segunda relajación llamada β ocurre alrededor de -20°C y se asocia a la vitrificación de los maltenos, conduciendo a que el asfalto pase de tener un comportamiento pseudoplástico a un comportamiento vítreo. La falla del PSTT a altas temperaturas en asfaltos altamente estructurados (tipo gel) es atribuida a la disolución de fracciones cristalizadas. Desde el punto de vista coloidal en el intervalo de alta temperatura, la alta viscosidad de la matriz limita aún

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

más el movimiento browniano de los asfaltenos provocando que el comportamiento pseudoplástico del asfalto vírgen se recorra a temperaturas más elevadas, por lo tanto, es posible observar en los asfaltos gel la falla del PSTT como la falta de acoplamiento de curvas de δ en función de la frecuencia reducida a diferentes temperaturas para formar la curva maestra.

El comportamiento del asfalto respecto a la temperatura se explica en función del modelo coloidal. A temperaturas mayores de 60°C, el asfalto se comporta como un fluido de viscosidad constante descrito mediante la ley de Roscoe (ecuación I.2) [Lesueur et al, 1998].

$$\eta_0 = \eta_{0,m} \left(1 - \frac{Kx_{\text{asfaltenos}}}{\phi_m} \right)^{-2.5} \quad \text{I.2}$$

Donde η_{0m} es la viscosidad de la matriz, K es el parámetro de solvatación dependiente de la temperatura, x es la fracción peso de asfaltenos, y ϕ_m es la fracción de empaquetamiento máxima de las partículas de asfaltenos. Por lo tanto, el término $Kx_{\text{asfaltenos}}/\phi_m$ se traduce como la fracción de sólidos reducida

En el intervalo de temperatura entre 10 y 60°C los efectos viscoelásticos se hacen evidentes y se presenta una relajación que se atribuye a los movimientos brownianos de las partículas coloidales de asfaltenos. Esto lo evidencia Lesueur et al [1998] a través del número de Péclet Pe (ecuación I.3) ya que éste toma un valor aproximadamente constante de 1.42.

$$Pe = \frac{6\pi\eta_0 K a_0^3}{\tau_{HT} K_B T} \quad \text{I.3}$$

donde, a_0 es el radio de las partículas esféricas, τ_{HT} es el tiempo de relajación, K_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura.

Así, los efectos viscoelásticos aumentan cuando el movimiento browniano de las partículas de asfaltenos es despreciable que ocurre cuando el producto de la frecuencia y el tiempo de relajación a alta temperatura $\omega\tau_{HT}$ es del orden de la unidad. Consecuentemente, el asfalto se comporta como un material con viscosidad constante cuando el asfalto está fluido y las partículas de asfaltenos tienen movimientos brownianos, mientras que se comporta como un material pseudoplástico cuando se trata de un fluido con partículas no brownianas teniendo un tiempo característico dado por la ecuación de Stokes-Einstein [Lesueur et al, 1996].

En el intervalo de baja temperatura, la fracción sólida alcanza una fracción volumen constante dando lugar a una estructura que se mantiene aún a temperaturas más bajas. Asimismo, los maltenos en fase líquida se vitrifican (típicamente a -20°C) y alcanzan la zona vítrea, produciendo entonces una estructura metaestable. A bajas temperaturas, el módulo vítreo G_g del asfalto no depende de la fracción de sólidos reducida ($Kx_{\text{asfaltenos}}/\phi_m$), por lo que el módulo de las partículas dispersas de asfaltenos es del mismo orden al módulo de los maltenos vítreos, aproximadamente de 1 GPa. Con el enfoque coloidal, es posible entonces justificar la aplicación del criterio PSTT para evaluar el desempeño del asfalto en el intervalo de bajas temperaturas.

1.9 MODELOS

Algunos de los trabajos más relevantes encontrados en la literatura sobre el modelamiento del asfalto o del PMA son los que se mencionan a continuación. Lesueur et al [1996] presenta una revisión de algunos modelos, por ejemplo: el modelo “biparabólico” de Huet que propone que los datos reológicos de los PMA caen en una sola curva usando un gráfico de G'' vs G' tipo Cole-Cole; y el modelo de Jongepier y Kuilman que establece que la función de distribución de los tiempos de relajación de los asfaltos es del tipo log gaussiana. El modelo de Dickinson y Witt [1974] establece que la forma de la curva maestra de cualquier asfalto es una hipérbola y que las asíntotas corresponden al comportamiento predominantemente elástico (vítreo) y al de viscosidad constante del asfalto (flujo). Verney et al [1990] proponen una aproximación fenomenológica para modelar la viscosidad compleja η^* del asfalto entre $21-60^{\circ}\text{C}$ y $0.01-100\text{ s}^{-1}$ con dos ecuaciones, una para temperaturas arriba de 40°C y otra para temperaturas inferiores, ya que considera a 40°C como la temperatura donde ocurre la transición sol-gel del asfalto. Sin embargo, en sus ecuaciones esta involucrada la viscosidad límite a alto corte η_{∞} , la cual no está respaldada por evidencia experimental. A pesar de que se han empleado modelos semiempíricos como el de Kerner, Kerner-Takayanagi, Ashby Gibson y de percolación para predecir las propiedades viscoelásticas de los PMA a partir de los módulos del asfalto y del polímero no se ha podido explicar adecuadamente el comportamiento de los PMA [Blanco et al, 1995 y 1996; Hernández et al, 1997].

Lesueur et al [1996] proponen que la respuesta viscoelástica de un asfalto se puede modelar en el intervalo de baja temperatura con el modelo propuesto por Anderson et al [1992] y en el

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

intervalo de altas temperaturas con la relación de Havriliak–Negami [Lesueur et al, 1996]. Las variables estructurales necesarias para predecir el comportamiento viscoelástico del asfalto son: (1) la T_g , (2) los coeficientes WLF, (3) el contenido de asfalteno, x_{asf} , (4) el parámetro de solvatación reducido, K/ϕ_m , (5) la η_0 de los maltenos, (6) las energías de activación E_a correspondientes y (7) el radio de la coraza de asfaltenos. Los trabajos de Lesueur et al [1996, 1998] y Zanzotto-Stastna-Vacin [2000] proponen que las propiedades viscoelásticas de los asfaltos no modificados son bimodales como consecuencia de su naturaleza coloidal, es decir, están gobernadas tanto por la fase sólida como por la continua. Asimismo, proponen que los datos reológicos de los PMA se pueden modelar con el modelo de emulsión de Palierne [1990], considerando el módulo complejo de la matriz G_m^* , y la fracción volumen de la fase dispersa ϕ . Como parámetro de ajuste consideran a la tensión interfacial α , la cual no tiene efecto significativo en el intervalo entre 0 y 100 °C.

El modelo de Palierne utilizado por Lesueur et al [1996, 1998] cuyo enfoque es tratar al asfalto y asfalto modificado con un enfoque coloidal ha explicado adecuadamente el comportamiento reológico del asfalto y asfalto modificado con polímero. Sin embargo, a la fecha no existen modelos para explicar el comportamiento reológico del asfalto modificado con polímero para los dos casos conocidos, es decir, antes y después de la inversión de fases. Sin embargo, para establecer un modelo generalizado es necesario primeramente comprender la relación estructura-propiedad entre el agente modificador, generalmente polímero, y las propiedades de los PMA.

En general, se puede decir que entre los factores que afectan las propiedades reológicas de los PMA están: la T_g del asfalto, la naturaleza del asfalto y del polímero, la relación polímero/asfalto y las condiciones de mezclado [Wloczyński-Vidal-Papirer, 1997b]. Sin embargo, no existen estudios donde se visualice sistemáticamente el efecto de cada característica molecular de interés del polímero modificador. Es tema central de este trabajo establecer el efecto de algunas características moleculares del polímero, tales como: la estructura y composición molecular de copolímeros de estireno y butadieno en bloque del tipo SB y SBS, sobre las propiedades reológicas del PMA.

CAPÍTULO II

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

CAPÍTULO II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

II.1 HIPÓTESIS

Las características moleculares de polímeros de estireno y butadieno en bloque, del tipo SB y SBS afectan las propiedades reológicas y morfológicas del asfalto modificado con este tipo de polímero. Asimismo, es posible establecer relaciones entre las variables moleculares del SBS tales como: la macroestructura (arquitectura molecular, tamaño de bloques de poliestireno y polibutadieno, contenido total de estireno, secuencia monomérica y peso molecular) y la microestructura (composición de unidades 1,2) presentes en el polímero con las propiedades del asfalto modificado.

II.2 OBJETIVOS

II.2.1 Objetivo principal

El objetivo principal de este estudio es investigar el efecto que tienen las características moleculares de polímeros de estireno y butadieno en bloque del tipo SB y SBS sobre las propiedades mecánicas (reológicas) y sobre la morfología resultante de asfalto modificado con dichos polímeros.

II.2.2 Objetivos particulares

- II.2.2.1 Sintetizar y caracterizar diferentes polímeros usando la polimerización aniónica en solución modificando el contenido de estireno entre el 20 y 50% de estireno para pesos moleculares entre 100000 y 200000 g/mol.
- II.2.2.2 Sintetizar y caracterizar diferentes polímeros usando la polimerización aniónica en solución modificando la composición de unidades 1,2 en el bloque central de polibutadieno de polímeros tribloque SBS entre el 10 y 50% para polímeros con pesos moleculares entre 100000 y 200000 g/mol.
- II.2.2.3. Preparar mezclas de asfaltos modificados con polímero (PMA) mediante un proceso en caliente utilizando un solo tipo de asfalto, y controlando las condiciones de mezclado de tal manera que permitan alcanzar las condiciones de equilibrio correspondiente a la composición del asfalto y tipo de polímero, para que así las diferencias que exhiban los PMA en cuanto a su morfología de fases y

CAPÍTULO II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

comportamiento reológico puedan ser relacionadas con las características moleculares de los polímeros investigados.

- II.2.2.4 Estudio del efecto del contenido de polímero en las propiedades reológicas y morfológicas del asfalto usando hules con diferente arquitectura molecular, es decir, un polímero con estructura molecular de estrella de cuatro ramas y otro de estructura molecular lineal.
- II.2.2.5 Estudio del efecto de la composición de estireno (tamaño de bloques) de polímeros SBS sobre las propiedades reológicas y morfológicas del asfalto.
- II.2.2.6 Estudio del efecto de la composición de unidades 1,2 del bloque central de polibutadieno del polímero SBS sobre las propiedades reológicas y morfológicas del asfalto.
- II.2.2.7 Modelamiento de datos reológicos a baja temperatura obtenidos mediante la prueba de deformación lenta con el modelo mecánico de Maxwell-Voigt de cuatro elementos.
- II.2.2.7 Modelamiento de datos reológicos a alta temperatura con el modelo de emulsión de Palierne.

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL

CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe brevemente los equipos y materiales que se usaron, así como los procedimientos que se siguieron para la caracterización de los materiales obtenidos en este trabajo.

III.1 MATERIALES

III.1.1 Asfalto. El asfalto empleado para obtener las diferentes mezclas de asfalto-polímero fue un AC-20 (PG 64-22) proveniente de la refinería de Salamanca-México. Las propiedades fisicoquímicas de este material son: penetrabilidad de 60 mm/10 medida a 25°C, punto de reblandecimiento de 40°C, viscosidad dinámica de 2000 cP medida a 60°C, y su composición química determinada por la metodología AASHTO (usando el detector Iatroscan® y solventes tales como: n-heptano, tolueno y una mezcla de tolueno/metanol) de 21.2% de asfaltenos, 11.1% de saturados, 38.7% de aromáticos y 29.0% de resinas.

El asfalto AC-20 se caracterizó tanto por DSC como por DMTA para determinar sus propiedades antes de realizar su modificación. Para obtener la temperatura de transición vítrea se usó la técnica de calorimetría diferencial de barrido DSC (Figura III.1) en un analizador marca DuPont serie 910. El material se preparó con 10 mg de muestra y se realizó un barrido de temperatura desde -120°C a 90°C a una rampa de calentamiento de 10 °C/minuto. El equipo se calibró previamente usando indio como estándar. Las temperaturas de transición vítrea son -25°C y +9°C determinadas con el resultado de la segunda corrida para eliminar la historia térmica del material.

El análisis dinámico mecánico DMTA del asfalto se realizó en un analizador TA-Instruments modelo 2980 con la mordaza de voladizo simple (*single cantilever*) manteniendo constantes la frecuencia $\omega = 1$ Hz y la amplitud $A = 3$ μm . Se realizó un barrido de temperatura desde -40°C a 50°C, manteniendo una isoterma de 5 minutos a la temperatura de inicio y una velocidad de calentamiento de 3°C/minuto.

La muestra se preparó previamente prensando el asfalto caliente para formar un espécimen de 15.0 X 12.8 X 3.2 mm manteniéndose en refrigeración hasta el momento de la prueba para evitar su deformación. El termograma se presenta en la Figura III.2 donde se presenta

CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL

el módulo de la zona vítrea G_g de 1.4 GPa, con valor similar a lo reportado por Lesueur et al [1996 y 1998]. También es posible observar que el incremento del valor de la $\tan\delta$ comienza a partir de -25°C coincidiendo con la T_{gDSC} .

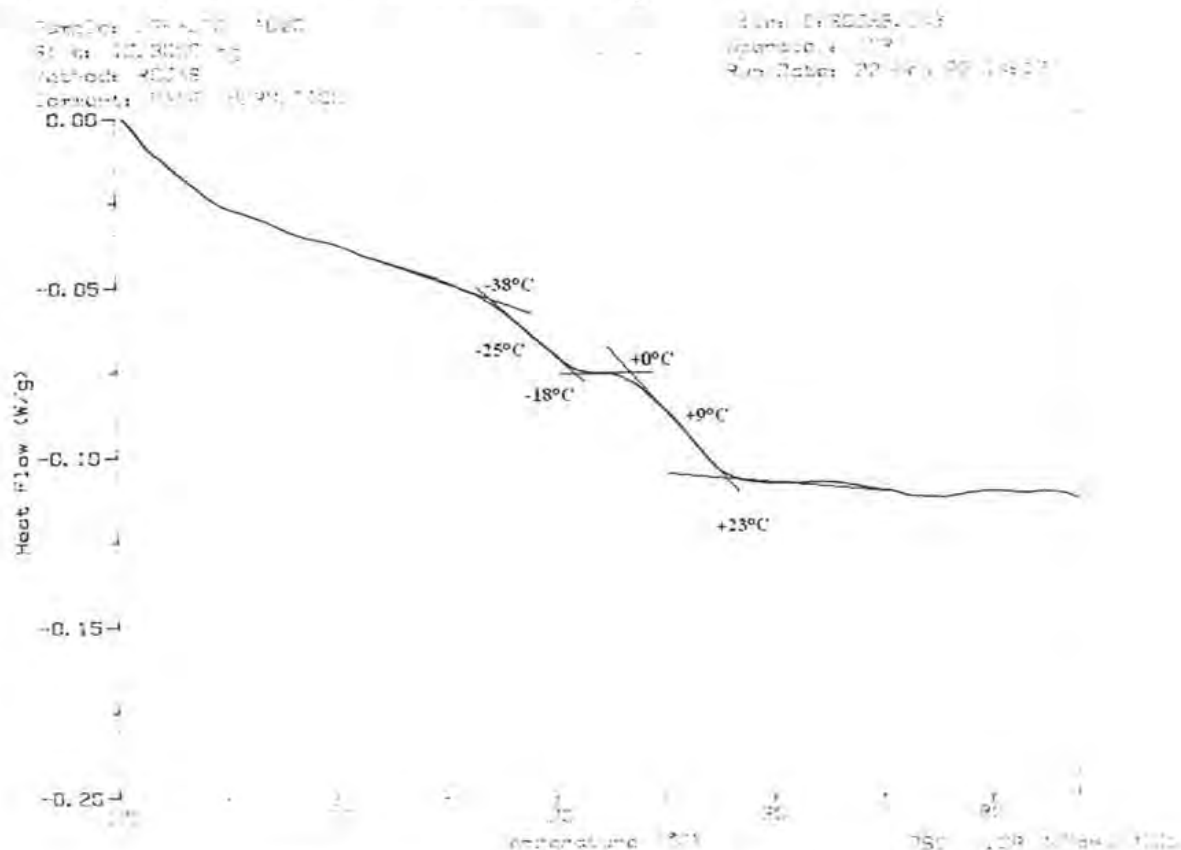


FIGURA III.1. Termograma DSC del asfalto AC-20

III.1.2 Polímeros. Los elastómeros empleados en la modificación del asfalto son polímeros tribloque estireno-butadieno-estireno lineales, SBS, que fueron sintetizados por polimerización aniónica en solución a 60°C usando como disolvente ciclohexano y como iniciador n-butillitio en solución de ciclohexano 2.0 M. La polimerización se realizó de forma secuencial iniciando con el bloque de estireno. La adición de los monómeros se realizó con una política de control basada en la temperatura, es decir, se visualizó el proceso exotérmico de propagación a través de un pico de temperatura y un descenso de la misma hasta tener un comportamiento asintótico. Cuando la asíntota se alcanzó se adicionó el butadieno para formar el bloque intermedio. Este proceso se repitió para la formación del tercer y último bloque correspondiente al estireno.

CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL

La polimerización secuencial elimina el problema de tener una mezcla SBS/SB cuando la síntesis de los polímeros tribloque SBS se realiza por acoplamiento de polímero dibloque SB, ya que este proceso no es eficiente y presenta cadenas SB residuales afectando con ello las propiedades del polímero SBS [McKay-Gros-Diehl, 1995].

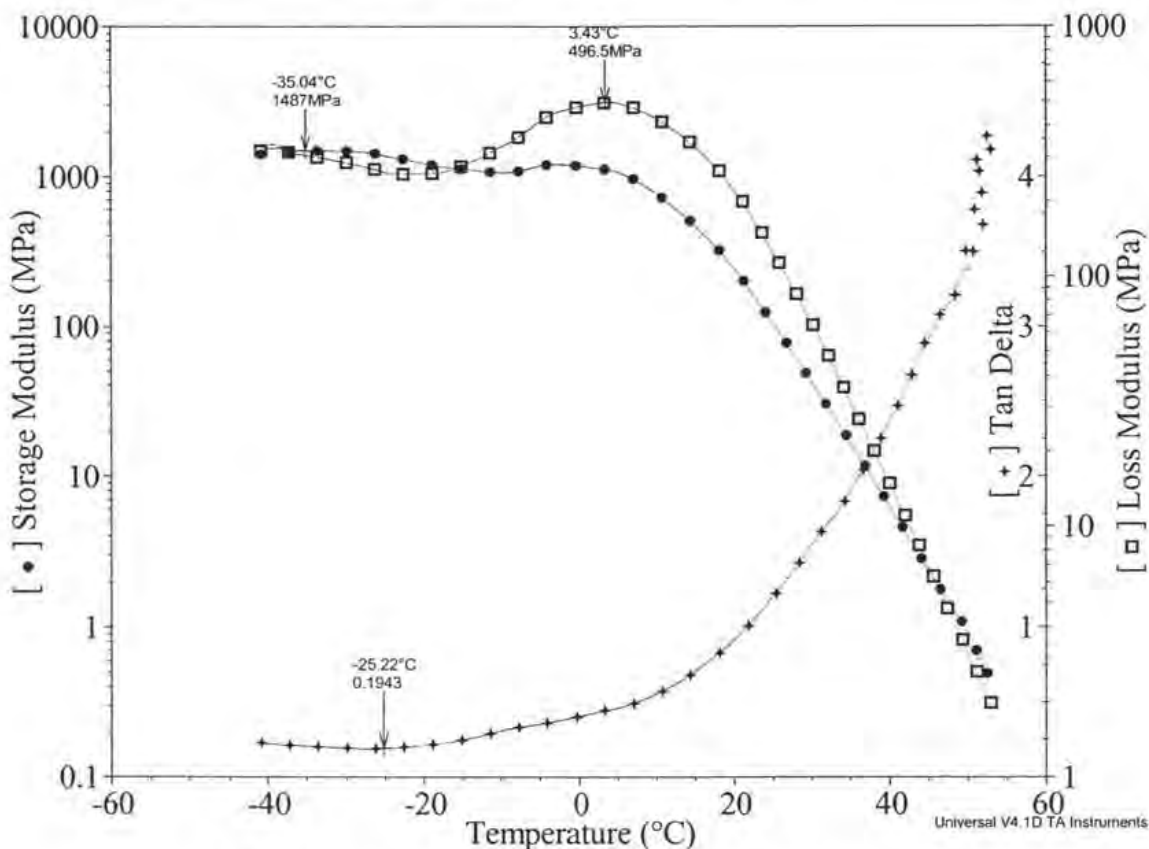


FIGURA III.2. Termograma DMTA del asfalto AC-20

La polimerización aniónica secuencial de un primer bloque de poliestireno seguido de un bloque de polibutadieno produjo un polímero dibloque lineal SB que sirvió como precursor para la formación de los polímeros estrella de cuatro ramas adicionando en una cantidad estequiométrica al tetracloruro de silicio SiCl_4 . Los detalles de la síntesis de este tipo de polímeros radiales con éste y otros agentes acoplantes se encuentran reportados en la literatura [Hsieh-Quirk, 1996]

CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL

Por otra parte, el uso de la polimerización aniónica permitió controlar adecuadamente las variables a observar manteniendo la distribución de pesos moleculares estrecha. Las características principales de los polímeros se detallan en la Tabla III.1. Las unidades 1,2 están expresadas en %mol en relación únicamente a la parte butadiénica del polímero y no corresponde al porcentaje global de toda la molécula de SBS.

TABLA III.1
Características de copolímeros de estireno y butadieno

Hule	Estructura	Estireno [%peso]	Unidades 1,2 [%mol]	M _n [g/mol]	IPD
SBS-1	SBS lineal	25	9	92636	1.14
SBS-2	SBS lineal	38	9	106000	1.03
SBS-3	SBS lineal	53	10	116438	1.07
SBS-4	SBS lineal	25	9	166070	1.03
SBS-5	SBS lineal	38	9	136103	1.04
SBS-6	SBS lineal	25	8	196298	1.06
SBS-7	SBS lineal	44	8	185645	1.04
SBS-8	SBS lineal	39	48	99988	1.14
SBS-9	SBS lineal	27	38	150933	1.14
SBS-10	SBS lineal	26	42	217701	1.07
SBS-11	SBR lineal	25	9	109700	1.05
SBS-12	SBS estrella 4 ramas	28	12	296509	1.17

III.2 EQUIPOS

III.2.1 Mezclador. Se usó un mezclador de alto corte marca Euromix modelo 33/300P mostrado en la Figura III.3, el cual tiene una configuración de agitación rotor-estator. Las características generales de este mezclador son: capacidad máxima de 10 litros, rotor de 55 mm de diámetro con un espacio entre el rotor y estator de 0.5 mm, estator de 4 cm de altura el cual presenta 8 ranuras circulares en la cara superior y 23 ranuras laterales en corte diagonal.

III.2.2 Reómetro. Se usó un reómetro marca TA-Instruments modelo AR-2000, el cual cuenta con diversas geometrías de acuerdo a cada requerimiento de prueba.

CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL

III.2.3 DMTA. El analizador dinámico mecánico empleado fue un analizador DMTA de TA-Instruments modelo 2980 con mordaza de flexión a tres puntos equivalente a la geometría usada en el reómetro de flexión BBR (bending beam rheometer) de la AASHTO para la medición de la rigidez $S(t)$ y de la pendiente m a bajas temperaturas.

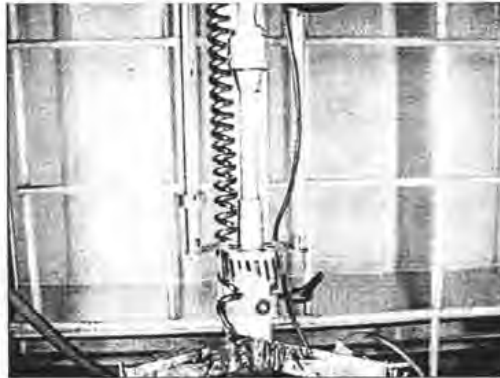


Figura III.3. Mezclador de alto corte

III.2.4 Microscopio óptico. Para la determinación de la morfología se empleó un microscopio óptico marca Olympus acoplado a una fuente de fluorescencia. Para lograr la observación de la morfología fue necesario el uso de diversos filtros con longitudes de onda entre 350 y 480 nm dependiendo de la amplificación requerida.

III.3 PROCEDIMIENTO DE MEZCLADO

Las condiciones generales del proceso de dispersión del polímero en el asfalto que se siguieron fueron:

- Velocidad de agitación: 2000 RPM
- Temperatura: $185^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$
- Tiempo: 60 minutos para mezclas de hasta 5% en peso de SBS.
100 minutos para mezclas arriba de 5% en peso de SBS.
- Atmósfera: Nitrógeno.

El procedimiento que se siguió para la preparación de las mezclas asfalto/polímero (PMA) fue el siguiente:

1. Se calentó el asfalto AC-20 hasta alcanzar la temperatura deseada agitando el asfalto esporádicamente a baja velocidad para evitar sobrecalentamiento localizado del

CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL

- material. Se aplicó un flujo de nitrógeno gas para evitar la oxidación del asfalto por presencia del aire.
2. Se mantuvo en agitación baja esperando que la temperatura se estabilizara. Una vez estabilizada la temperatura, se elevó la velocidad del agitador hasta tener las RPM deseadas.
 3. Con las condiciones de temperatura y velocidad de agitación ajustadas, se adicionó el polímero a una velocidad de 4 gramos/minuto; es decir, para el 3.5% en peso de hule la adición se efectuó en aproximadamente 2 minutos. Es importante mencionar que el polímero debe estar en grumo pequeño para facilitar su dispersión.

La asignación de clave a los asfaltos modificados se hizo de acuerdo a la cantidad de polímero adicionado, seguido de las siglas "PMA" para denotar que es un asfalto modificado con polímero y al final el número de hule usado para la modificación, así por ejemplo, un asfalto modificado al 3.5% en peso usando el hule 1 se identifica como 3.5% PMA-1.

Se utilizó nitrógeno para mantener una atmósfera inerte durante el mezclado, ya que a pesar de que a la temperatura de mezclado el asfalto no tiene pérdidas significativas de compuestos volátiles como supone Lewandoski [1994] es muy susceptible a oxidarse debido al trabajo mecánico aplicado [Kraus, 1981 y 1982].

La condición de temperatura se validó con un análisis termogravimétrico TGA (Figura III.4) usando un equipo TA-Instruments modelo Q500 desde temperatura ambiente hasta 900°C a una rampa de calentamiento de 20°C/minuto. En el intervalo de temperatura usado para la preparación del asfalto modificado con polímero, es decir, entre 180 a 190°C, el porcentaje de pérdida de peso en el asfalto es inferior al 1% encontrando el pico de pérdida de peso hasta 460°C.

Como se mencionó en los antecedentes, la oxidación modifica las propiedades del polímero y puede interferir con la modificación producida únicamente por el polímero adicionado. Por esta razón se comprobó que el asfalto no sufrió daño después de verse sometido a las

CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL

condiciones de mezclado, por lo que se midió el factor de acanalamiento y la viscosidad cortante del asfalto antes y después del proceso de mezclado ya sea en atmósfera de aire o de nitrógeno.

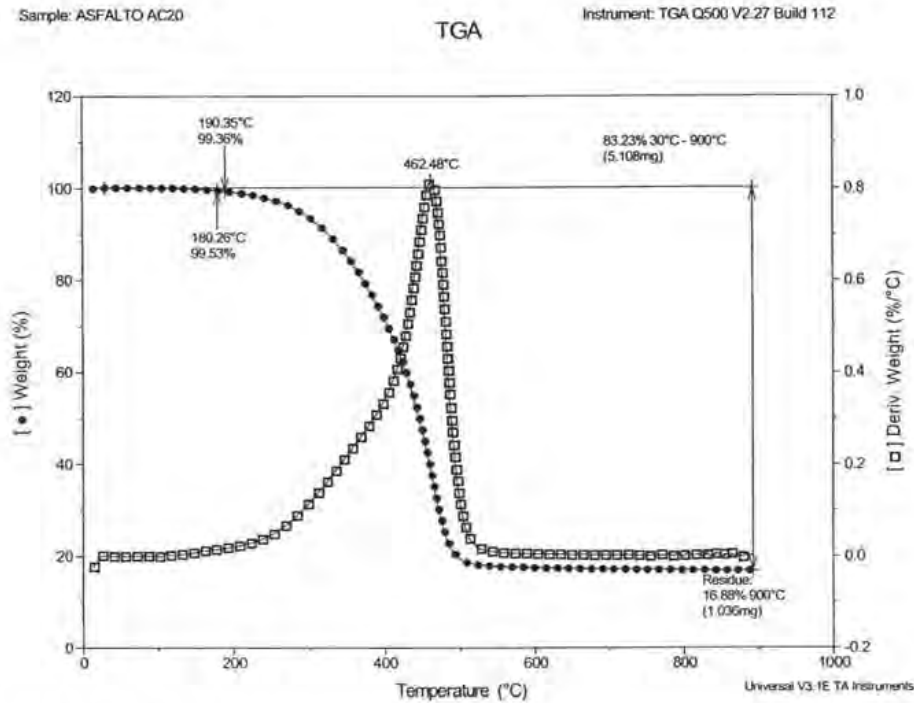


FIGURA III.4. TGA del asfalto AC-20. Peso de la muestra vs. Temperatura

La Figura III.5 presenta al factor de acanalamiento $G^*/\text{sen}\delta$ en función de la temperatura, siendo posible observar que el asfalto AC-20 procesado a las condiciones de mezclado usando atmósfera de aire tuvo como resultado una oxidación severa ya que el factor de acanalamiento se incremento significativamente, lo cual indica un incremento en la rigidez del asfalto comparado con el asfalto AC-20 sin procesar. Esta condición de procesado con atmósfera de aire, por lo tanto, produciría interferencia en los resultados para discutir el efecto de las variables del hule en las propiedades del asfalto.

En la Figura III.5 es posible observar también que las diferentes mediciones efectuadas a la muestra de asfalto AC-20 procesado en atmósfera de nitrógeno coinciden con el resultado del asfalto AC-20 sin procesar, por lo que las condiciones de proceso usadas en conjunto

CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL

con la atmósfera de nitrógeno son adecuadas para producir los diferentes PMA usando los polímeros propuestos en este trabajo.

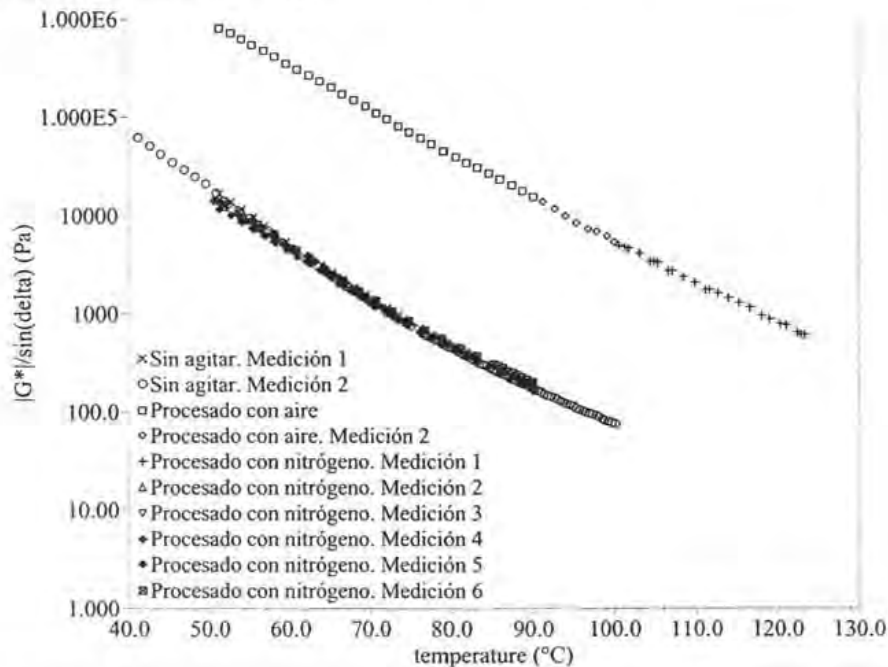


FIGURA III.5. Asfalto procesado en atmósfera de aire y nitrógeno. Factor de acanalamiento vs. Temperatura

Las condiciones de mezclado se validaron también con la medición de la viscosidad de corte de los PMA obtenida a 160°C, en el reómetro AR-2000 a diferentes velocidades de corte. El proceso oxidativo debido a la presencia de aire produjo incremento significativo de la viscosidad como se ilustra en la Figura III.6. El proceso de oxidación se redujo cuando se usó la atmósfera de nitrógeno manteniendo la viscosidad cortante del asfalto similar al asfalto sin procesar.

En resumen, el hecho de aplicar un flujo de nitrógeno gas valida los resultados obtenidos en este estudio ya que la pérdida de peso en el intervalo de temperatura usado para el mezclado es menor al 1%, el factor de acanalamiento a diferentes temperatura y la viscosidad cortante a 160°C (Figura III.6) se mantienen en valores similares al del asfalto sin procesar; por consiguiente, cualquier contribución a la mejora en las propiedades del asfalto se justificará como una influencia real del polímero y no de la oxidación.

CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL

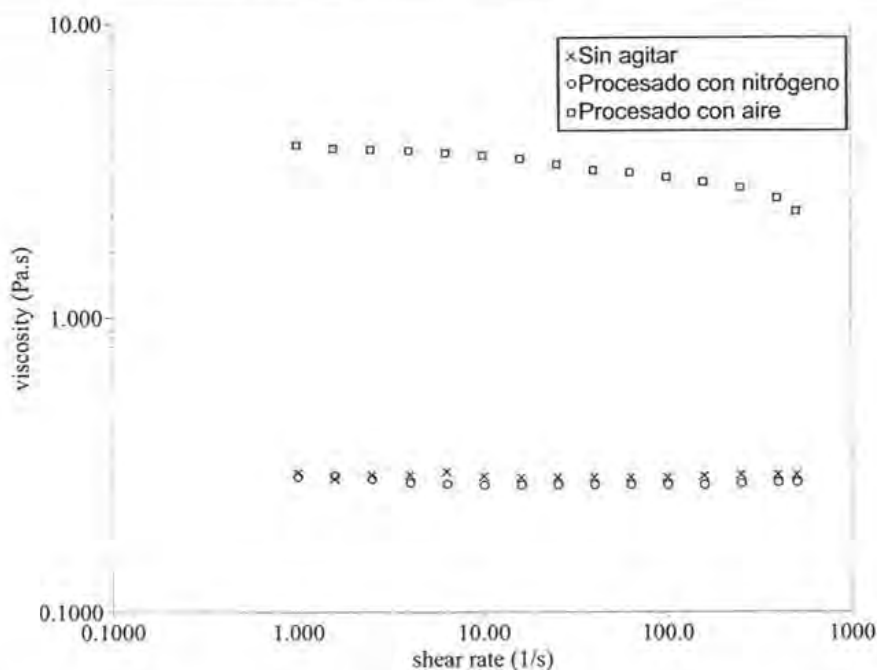


FIGURA III.6. Asfalto procesado en atmósfera de aire y nitrógeno. Viscosidad cortante vs. Velocidad de corte

III.4 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.

III.4.1 POLÍMEROS

III.4.1.1 Determinación de pesos moleculares. Se usó la cromatografía de permeación en gel, GPC, en un equipo marca Waters disolviendo el polímero en tetrahidrofurano THF a una concentración de 4 mg/mL. Las muestras se inyectaron a un tren de 3 columnas a una velocidad de 1 mL/min. Los pesos moleculares relativos obtenidos se determinaron a partir de la calibración con el uso de estándares de poliestireno lineal con distribución de peso molecular estrecha.

III.4.1.2 Determinación de contenido de estireno y de la composición de la parte butadiénica del polímero. Para la determinación del contenido real de poliestireno y de la composición butadiénica del polímero (contenido de unidades 1,4-cis, 1,4-trans y unidades 1,2-vinilos) se usó la resonancia magnética nuclear RMN ^1H a 300 MHz en un equipo Brücker. Las muestras se prepararon secando el material durante una hora a 50°C y posteriormente 72 horas a vacío y a temperatura ambiente. El polímero se disolvió en

CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL

cloroformo deuteriado (CDCl_3) a una concentración de 40 mg/mL. La determinación de la composición se realizó siguiendo la metodología usada por Escobar et al [2000].

III.4.1.3 Reometría. Las propiedades viscoelásticas de los polímeros empleados se determinaron en un reómetro TA-Instruments modelo AR 2000 con la geometría de platos paralelos de 8 mm de diámetro, manteniendo una separación de 1500 μm entre los platos. El polímero se colocó en la placa a 100°C, se ensamblaron los platos a 5 μm antes de la separación fijada, se eliminó el exceso y se continuó el ensamblado a la separación de prueba. El procedimiento consistió en un barrido de temperatura entre 30 y 100°C a una velocidad de calentamiento de 2°C/minuto, a 0.05% de deformación y a una frecuencia angular de 10 rad/s.

III.4.1.4 DMTA. Para determinar las propiedades viscoelásticas lineales de los polímeros puros se efectuó un análisis dinámico mecánico para cada polímero y posteriormente con los datos de G' , G'' y $\tan\delta$ en función de la temperatura se construyeron los diagrama black para cada polímero. Por lo tanto, para determinar las propiedades viscoelásticas se usó un equipo TA-Instruments modelo 2980 configurado con la mordaza de voladizo doble. El polímero se moldeó por prensado para formar un espécimen requerido para efectuar la prueba de 35 X 12.8 X 3.2 mm de largo, ancho y espesor, respectivamente. El método consistió en enfriar la muestra a una temperatura inicial de -120°C, mantener una isoterma a esa temperatura durante 5 minutos y posteriormente aplicar una rampa de temperatura de 3°C/minuto hasta alcanzar 180°C o bien hasta que el polímero tuviera como respuesta final la zona de flujo.

III.4.2 ASFALTOS MODIFICADOS

III.4.2.1 Barrido de frecuencia a 25°C. Esta prueba se efectuó en el reómetro TA-Instruments AR-2000 con la geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro a una separación entre platos de 1000 μm . La muestra se colocó sobre la placa del reómetro y se calentó a 90°C hasta que reblandeciera, se ensamblaron los platos hasta alcanzar 5 μm arriba de la separación deseada, se retiró el exceso de muestra y se terminó de ensamblar la geometría hasta tener la separación entre los platos fijada.

CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL

Antes de iniciar el experimento se dejó la muestra en una isoterma de 5 minutos para permitir estabilizar la temperatura a 25°C. La prueba consistió en realizar un barrido de frecuencia desde 0.1 a 100 rad/s en un experimento oscilatorio a 0.1% de deformación.

III.4.2.2 Barrido de temperatura a 10 s^{-1} . En este caso se realizó un barrido de temperatura fijando la frecuencia a 10 s^{-1} y 0.5% de deformación durante todo el intervalo estudiado. La geometría utilizada es la de platos paralelos de 25 mm de diámetro y la separación entre los platos se fijó a 1000 μm .

La muestra se colocó sobre la placa del reómetro y se calentó a 90°C hasta que reblandeciera, se ensamblaron los platos hasta alcanzar 5 μm arriba de la separación deseada, se retiró el exceso de muestra y se terminó de ensamblar la geometría hasta tener la separación entre los platos fijada. Para estabilizar la temperatura de inicio (40°C) se dejó la muestra en una isoterma de 5 minutos. La rampa de temperatura seleccionada fue de 2°C/minuto para tener datos más precisos de los valores de las variables viscoelásticas a las diferentes temperaturas.

El intervalo de temperatura estudiado depende del contenido de elastómero usado, por lo que para los PMA al 3.5% en peso de polímero se estudió desde 40°C hasta 100°C; y para los PMA al 12% en peso de polímero se cambió de 40°C hasta 140°C. Este cambio se debió a que se quería observar la temperatura en la cual el factor de acanalamiento, $G^*/\sin\delta$ toma el valor de 1.0 kPa.

III.4.2.3 Barrido de frecuencia a diferentes temperaturas para la formación de la curva maestra (principio de superposición tiempo-temperatura, PSTT) Para este experimento se usaron los platos paralelos de 25 mm de diámetro y se fijó la separación entre los platos a 1000 μm . La muestra se colocó sobre la placa del reómetro y se calentó a 90°C hasta que reblandeciera, se ensamblaron los platos hasta alcanzar 5 μm arriba de la separación deseada, se retiró el exceso de muestra y se terminó de ensamblar la geometría hasta tener la separación entre los platos deseada.

CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL

Antes de iniciar el barrido de frecuencia para cada temperatura fijada se mantuvo a la muestra en una isoterma de 5 minutos para permitir estabilizar la temperatura. El barrido de frecuencia se realizó entre 0.1 y 100 s^{-1} . La deformación varió dependiendo de la temperatura a usar ya que se eligió la deformación donde se tenía la mejor respuesta del material. Por lo tanto, la deformación a las diferentes temperaturas probadas varió entre 0.1 y 5% pero siempre cumpliendo que los resultados estuvieran en la zona viscoelástica lineal. Las temperaturas ensayadas fueron desde 20°C hasta 90°C con incrementos de 10°C.

III.4.2.4 Viscosidad cortante a 160°C. Se usó la geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro. La muestra se colocó sobre la placa del reómetro y se calentó a 90°C hasta que reblandeciera, se ensamblaron los platos hasta alcanzar 5 μm arriba de la separación deseada, se retiró el exceso de muestra y se terminó de ensamblar la geometría hasta 1000 μm como separación entre los platos.

Antes de iniciar el experimento se dejó la muestra en una isoterma de 5 minutos para permitir estabilizar la temperatura a 160°C. Se realizó un barrido de velocidad de corte entre 1 y 500 s^{-1} y la viscosidad para cada velocidad de corte se tomó hasta alcanzar el estado estacionario. El criterio de estado estacionario consistió en que la variación de la viscosidad fuera menor del 2% respecto a tres lecturas previas con intervalo de muestreo de 5 segundos.

III.4.2.5 Morfología de fases. La morfología se determinó en un microscopio óptico acoplado a una lámpara de fluorescencia. Para observar de manera adecuada la fase rica en polímero hinchado dentro de la fracción malténica se usaron filtros de diferentes longitudes de onda dependiendo la amplificación requerida. Así, para la amplificación de 40x se usó un filtro en el intervalo entre 400 y 440 nm; para 400x se usó un filtro entre 330 y 385 nm; y para 1000x se utilizó el filtro entre 450 y 480 nm. Sin embargo, en algunos materiales este último filtro quemaba la muestra y se usó entonces el filtro entre 330 y 385 nm. La muestra se preparó con el PMA caliente y vaciándolo sobre papel siliconizado para formar una placa de espesor constante de 3 mm. La superficie a observar se procuró no tocarla para contar con imágenes sin interferencia de deformaciones.

CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL

Por otra parte, para amplificaciones mayores se usó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo 5900 LV. La muestra se preparó formando una placa de PMA de 3 mm de espesor, posteriormente se congeló con nitrógeno líquido y se fracturó. De esta muestra fracturada se tomó el corte transversal y se tiñó a temperatura ambiente durante 12 horas con vapores de una solución acuosa al 1% de tetróxido de osmio OsO_4 siguiendo la técnica de Kato [1967]. La muestra se observó en el microscopio usando el modo de electrones retrodispersados y gracias a la oxidación de los dobles enlaces presentes en la cadena del polímero por reacción de los dobles enlaces con el OsO_4 la fase rica en polímero genera contraste presentándose como la parte brillante y la fase rica en asfalto permanece sin contraste u oscura.

III.4.2.6 Determinación de $S(t)$ y m . La rigidez $S(t)$ y la pendiente m (rapidez de cambio de la rigidez respecto al tiempo) de los PMA se determinaron en un analizador TA-Instruments modelo 2980 aplicando condiciones de una prueba de deformación lenta. Se prepararon las barras de asfalto en una prensa en caliente para evitar defectos en las barras por burbujas o falta de llenado en las probetas. Estas tienen dimensiones de 35 X 12.8 X 3 mm de largo, ancho y espesor, respectivamente. Para evitar deformar las probetas, se mantuvieron en refrigeración una vez que se moldearon y se sacaron únicamente cuando se evaluaron.

La prueba de deformación lenta consistió en mantener el esfuerzo durante 4 minutos como lo dicta la norma AASHTO TP1 (240 segundos) a un esfuerzo pequeño que se encuentre en la zona viscoelástica lineal del material, por lo que en este caso se seleccionó 1.0 kPa como esfuerzo de prueba. La mordaza usada fue la de flexión a tres puntos equivalente al reómetro BBR propuesto por AASHTO. Las temperaturas de prueba fueron 0°C, -5°C y -10°C para el 3.5% en peso de polímero y de 0°C, -5°C y -20°C para los asfaltos modificados al 12% en peso de polímero.

CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL

III.5 ANÁLISIS ESPERADOS

Para estudiar el efecto de las variables estructurales y de composición del polímero sobre la morfología y comportamiento reológico del PMA se decidió establecer los estudios que se describen a continuación.

III.5.1 Barrido de concentración de polímeros con estructuras lineal y estrella

En este caso se usó un polímero lineal de relativamente bajo peso molecular (SBS-11) y otro tipo estrella de alto peso molecular (SBS-12) cuyas características moleculares más importantes se resumen en la Tabla III.1. El barrido de concentración varió desde 3.5% hasta 12% en peso de polímero para observar el comportamiento de estos materiales antes y después de la inversión de fases.

III.5.2 Análisis del contenido de estireno en las propiedades de asfalto modificado

En esta parte del trabajo se varió el contenido de estireno en el SBS entre 20% y 50% en peso para polímeros de 100000 y 190000 g/mol (Tabla III.1). En la preparación de los PMA se adicionó 3.5% y 12% en peso de polímero SBS. Así, para el análisis de contenido de estireno se usaron los hules de 100000 g/mol identificados como: SBS 1, 2 y 3; para hules de 150000 g/mol se utilizaron los SBS 4 y 5, y para los hules de 190000 g/mol se usaron los SBS 6 y 7.

III.5.3 Análisis del contenido de vinilos en las propiedades de asfalto modificado

Se investigó entre el 10% y 50% mol de vinilos en la parte butadiénica del polímero SBS para materiales de entre 100000 y 190000 g/mol (Tabla III.1). Asimismo, se prepararon materiales al 3.5% y al 12% en peso para observar el comportamiento de los PMA antes y después de la inversión de fases. Los hules de 100000 g/mol empleados fueron el SBS-2 y SBS-8. Para el análisis de los hules de 150000 g/mol fueron el SBS-4 y el SBS-9; y para el análisis de hules de 190000 g/mol fueron el SBS-6, y el SBS-10.

CAPÍTULO IV

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

En este capítulo se explora la evolución de la morfología y de las propiedades reológicas de dos polímeros basados en estireno y butadieno con diferente estructura molecular cuando se varía el contenido de polímero para producir asfaltos modificados con los polímeros seleccionados (PMA). Por lo tanto, este capítulo se divide en dos partes, una para el polímero lineal (SBS-11) y otra para el polímero estrella (SBS-12). Las características de ambos polímeros se detallan en la Tabla III.1. Finalmente, en una tercera parte se definen las propiedades reológicas de los asfaltos utilizando el diagrama *black*.

IV.1 OBJETIVOS

Determinar la región de concentración donde se presenta la inversión de fases para polímeros con estructura molecular diferente cuando se usan como agentes modificadores del asfalto.

Establecer el efecto de la concentración de polímeros de estireno y butadieno sobre las propiedades reológicas y morfológicas de los asfaltos modificados con polímeros (PMA).

IV.2 PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La morfología del asfalto modificado con polímero (PMA) depende de la concentración de polímero usada de acuerdo a trabajos previos sobre este tipo de mezclas. En los PMA con contenido de polímero bajo, se espera una morfología tipo emulsión de partículas de polímero dispersas en una matriz de asfalto; sin embargo, el incremento de la concentración de polímero conduce a una inversión de fases cuya localización depende de las características del polímero y de la composición del asfalto [Kraus, 1982; Bouldin-Collins-Berker, 1991; Adedeji et al, 1996; Wloczyński et al, 1997b; Lu, 1997; Lesueur et al, 1998]. En este trabajo la morfología de fases en los PMA fue obtenida mediante la microscopía de fluorescencia para aprovechar el fenómeno de fluorescencia entre 330 y 480 nm que exhiben las dobles ligaduras presentes en la cadena del polímero, por lo que la parte con mayor contraste será identificada como la fase rica en polímero y la parte oscura será la fase rica en asfalto, predominantemente asfaltenos.

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

IV.2.1 Barrido de concentración con un copolímero estireno–butadieno de estructura lineal. La Figura IV.1 muestra la dispersión del polímero en el asfalto obtenida usando el SBS-11 a dos ampliaciones (40X para las foto base y 1000X para las fotos en recuadro). Primeramente, si se visualiza la morfología del PMA con una ampliación de 1000X (Figura IV.1a en recuadro) se puede observar que la dispersión del polímero coincide con la morfología de tipo emulsión reportada por Kraus [1982] donde las partículas de polímero con diámetro promedio de 18 μm están dispersas en una matriz de asfalto; pero si se observa la morfología del mismo PMA a una ampliación de sólo 40X (Figura IV.1a) es posible ver que en el material 3.5% PMA-11, si bien el polímero se encuentra disperso en una matriz de asfalto. El grado de dispersión no es del todo homogéneo ya que se observan zonas donde el número de partículas de polímero es menos abundante. Esas zonas se pueden atribuir a una aglomeración de asfaltenos (señalada por el círculo) en comparación con el resto de la micrografía.

La formación de aglomerados de asfaltenos se puede explicar a través del proceso de destilación física que ocurre en el asfalto por la adición del polímero [Lesueur et al., 1998]. Ese proceso establece que la cantidad de asfaltenos presentes en el asfalto original aumenta cuando se adiciona un polímero, el cual utiliza para hincharse y disolverse en el asfalto parte del solvente que forma al asfalto original (maltenos). Así, cierta cantidad de los maltenos migra hacia la fase rica en polímero y otra permanece para estabilizar a las micelas de asfaltenos. Sin embargo, la cantidad de resinas es también disminuida en la fase rica en asfalto y se ve favorecida la posibilidad de aumentar en tamaño y número los aglomerados de asfaltenos vistos como las zonas más oscuras con menor cantidad de partículas dispersas de polímero. La disminución de la concentración de resinas es debido a que parte es utilizada para hinchar a los dos componentes presentes (estireno y butadieno) del polímero SBS de acuerdo con el modelos propuesto por Wlockzysiak et al [1997b] visto en la Figura I.4.

Al 5% en peso de polímero, el tamaño y la forma de las partículas cambia aumentando su tamaño (Figura IV.1b). Dado que la fase rica en polímero es mayormente amorfa no se puede caracterizar su morfología con un diámetro promedio, sino que es necesario utilizar

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

un área promedio; así, el material 5% PMA-11 tiene un área promedio de $1546 \mu\text{m}^2$. Entonces, el aumento en el contenido de polímero para modificar al asfalto, incrementa la cantidad de polímero disponible a hincharse con los maltenos y el material tiende a aumentar la fracción volumen de la fase rica en polímero.

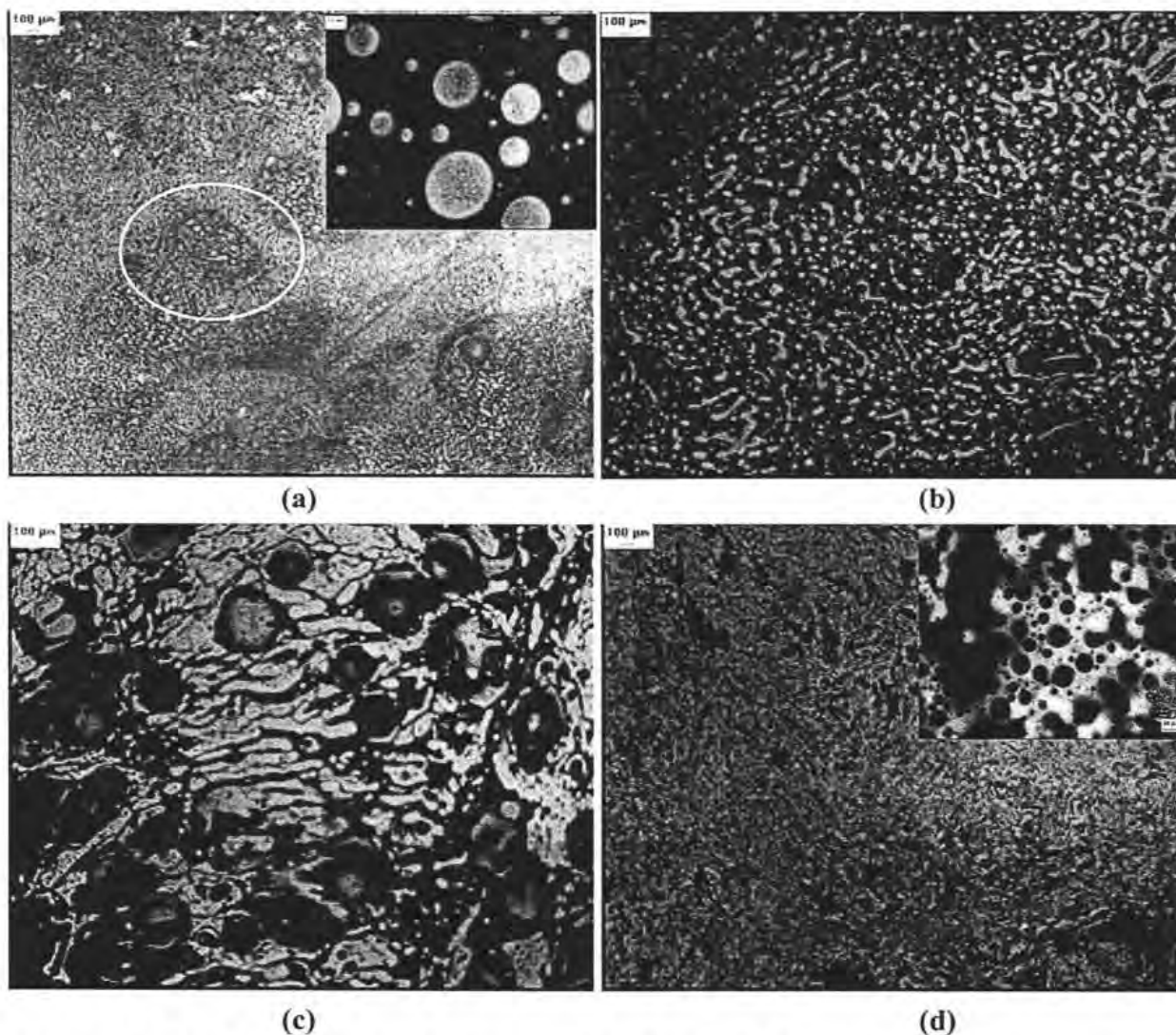


FIGURA IV.1. Morfología de los PMA con SBS-11 al (a) 3.5%, (b) 5%, (c) 8% y (d) 12% en peso de polímero (Foto base a 40X y recuadros a 1000X)

En el material 8% PMA-11 (Figura IV.1c) se observa un cambio drástico en la dispersión del polímero mostrando dos zonas bien definidas: una de polímero hinchado y otra de asfaltenos prácticamente sin polímero. En ese material es inclusive difícil definir las áreas

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

promedio ya que la fase rica en polímero se encuentra ocupando una gran superficie del material interconectándose con la fase rica en asfalto.

El material 12% PMA-11 (Figura IV.1d) presenta una morfología de inversión de fases en congruencia con trabajos de Kraus [1982] y Adedeji et al [1996], por lo tanto, es posible decir que para ese material se formó la macrorred constituida de una matriz de la fase rica en polímero hinchado y regiones dispersas de la fase rica en asfalto, predominantemente asfaltenos. Así, las regiones dispersas pueden funcionar como nodos rígidos de la macrorred. Sin embargo, es posible ver en la Figura IV.1d que esos nodos no tienen una distribución de tamaño uniforme aunque predominan aquellos con diámetro promedio de entre 8 y 15 μm .

De acuerdo a los modelos existentes para los PMA citados en este estudio, dentro de la fase rica en polímero prevalecen los microdominios de poliestireno prácticamente sin hinchar, por lo que coexiste entonces, una microrred inherente al polímero SB donde los microdominios de poliestireno se encuentran dispersos en un continuo de polibutadieno hinchado. Así, el comportamiento del material 12% PMA-11 puede ser predicho como el comportamiento de un polímero hinchado por un solvente, en este caso por las fracciones del asfalto que son compatibles con el polímero usado.

Con la finalidad de determinar la localización de la formación de la macrorred se tabula en la Tabla IV.1 la cantidad molar adicionada de polímero para formar al PMA, por lo que con el SBS-11 se requirieron de aproximadamente 21.9×10^{-5} moles de SBS-11 para formar una macrorred de polímero hinchado en el PMA.

TABLA IV.1
Moles de SBS-11 adicionado y TLS de los PMA

Material	Moles de SBS-11 en el AC-20	TLS [°C]
AC-20	0	72
3.5% PMA-11	6.38E-05	82
5% PMA-11	9.12E-05	86
8% PMA-11	14.6E-05	91
12% PMA-11	21.9E-05	115

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

También en la Tabla IV.1 se resumen los datos de la temperatura límite superior (TLS) obtenidos mediante las pruebas reológicas efectuadas a los PMA. Se observa que el aumento drástico de esa temperatura en el PMA ocurre después del 8% en peso de polímero o cuando la inversión de fases ocurre (Figura IV.1d), en congruencia con los resultados de Kraus [1982] y como se había predicho con el modelo de Wloczyiak et al [1997b].

El comportamiento reológico de los PMA a alta temperatura obtenidos con el polímero SBS-11 se visualiza en la Figura IV.2, presentando $G^*/\sin\delta$ en función de T . Se observa que dicho factor aumenta con el incremento en la concentración de polímero, desplazando el valor de la TLS hacia mayor temperatura. Ese efecto es indicativo de que el asfalto se hace menos susceptible a la temperatura y resiste mejor la deformación permanente producida por la deformación del pavimento o por la formación de surcos o canales paralelos al tráfico vehicular [Anderson et al, 1992].

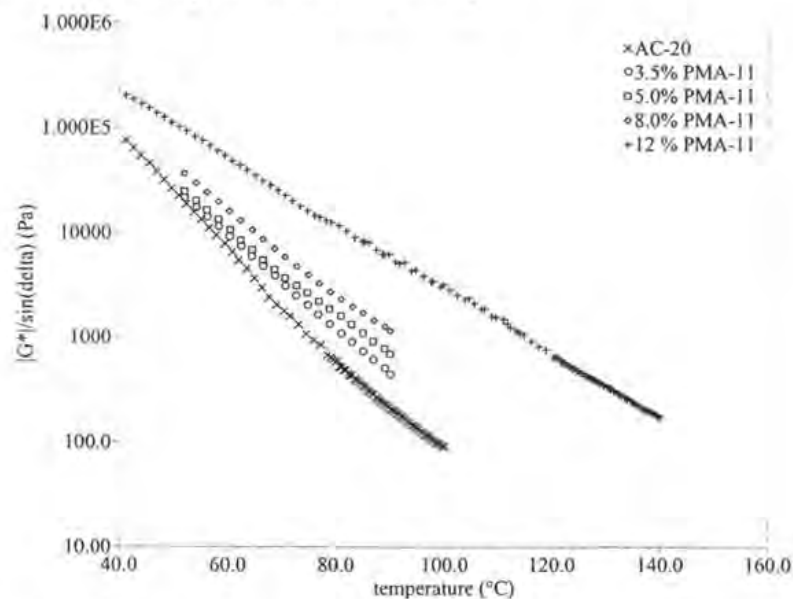


FIGURA IV.2. $G^*/\sin\delta$ vs. T para los PMA usando diferentes contenidos de un polímero SB lineal

Desde el punto de vista de desempeño mecánico, la Figura IV.2 da información precisa de la evolución del factor de acanalamiento en función de la temperatura; sin embargo, para establecer relaciones del efecto del contenido de polímero no es suficiente. Es necesario, entonces, usar otro tipo de gráficos que proporcionen información del comportamiento reológico.

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

En este estudio se hizo uso del diagrama *black* (grafico del ángulo de pérdida δ vs. el logaritmo del módulo complejo $\log G^*$). Este tipo de presentación de resultados reológicos se ha usado anteriormente en trabajos de Lu [1997], Lesueur et al [1998] y Carreau-Bousmina-Bonniot [2000] y representa una forma alterna a la aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura (PSTT), siendo útil cuando los asfaltos o los PMA no siguen del todo ese principio.

Como ejemplo de un diagrama *black* se usaron los datos de un PMA al 3.5 % en peso de un polímero SB realizando tanto un barrido de temperatura a $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ como un barrido de frecuencia de 0.1 a 100 s^{-1} a diferentes temperaturas, como se presenta en la Figura IV.3. Se observa que las curvas a diferentes temperaturas para el asfalto AC-20 sin modificar no se superponen totalmente debido a que este asfalto AC-20 usado tiene alto contenido de asfaltenos (21%) y cae en la clasificación de asfalto sol-gel, los cuales, la mayoría de las veces, no cumplen con el principio de superposición tiempo temperatura, PSTT.

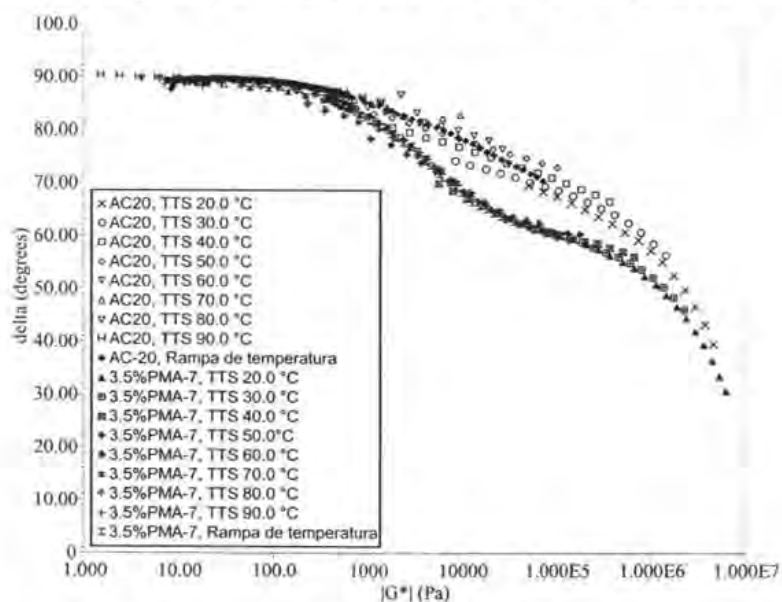


FIGURA IV.3. Diagrama *black* de AC-20 puro y un PMA

Es posible observar también en la Figura IV.3 que el PMA presenta un mejor seguimiento de PSTT a través de la curva maestra y de la rampa de temperatura, puesto que se tienen mejores corrimientos a una sola curva como lo predice dicho principio.

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

El comportamiento reológico del asfalto sin modificar es bimodal como consecuencia de su naturaleza coloidal y se explica en función de tiempos de relajación característicos, es decir, i) transición de un líquido con viscosidad constante a pseudoplástico y ii) de un fluido pseudoplástico a un estado vítreo, de acuerdo a lo modelado por Lesueur et al [1996]; sin embargo, la adición del polímero produce un cambio en la manera como maltenos y asfaltenos interactúan, por lo que esas relajaciones pueden desplazarse a otras temperaturas (ver modelo de Wlockzysiak et al, 1997b).

Entre los fenómenos que pueden ocurrir en el caso de PMA antes de la inversión de fases son relajaciones micromecánicas de las partículas de polímeros dispersas en la matriz de asfalto [Lesueur et al, 1998] vistas como un mínimo de δ muy sutil en el diagrama *black*. Sin embargo, si se observa la Figura IV.4 para los PMA con SBS-11 a las diferentes concentraciones de polímero investigadas, no es posible localizar claramente tal evento.

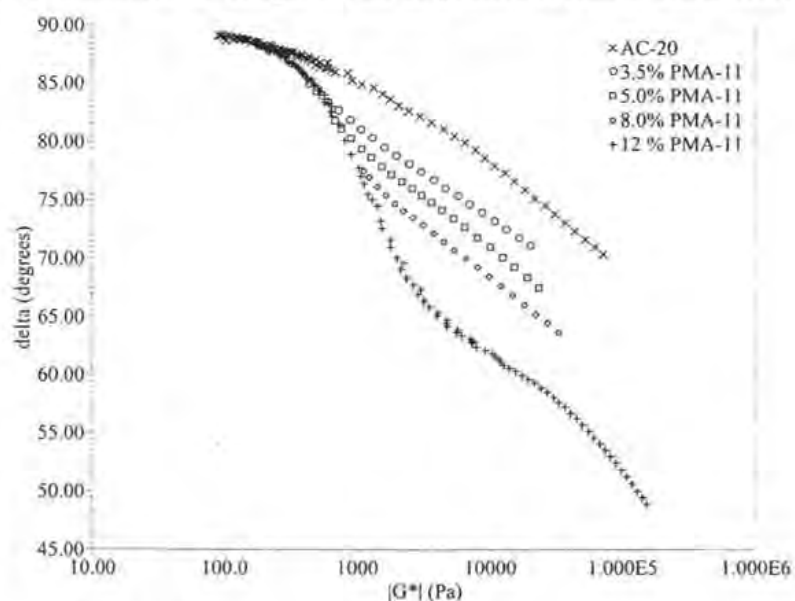


FIGURA IV.4. Diagrama *black* para los PMA con SBS-11

Con la Figura IV.5 se corrobora el incremento en el intervalo elástico de los PMA en función de la temperatura observando que la $\tan\delta$ disminuye alejándose del valor del asfalto AC-20 puro conforme se aumenta el contenido de polímero. También, es posible ver

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

en la Figura IV.5 que para los materiales 3.5% PMA-11, 5% PMA-11 y 8% PMA-11 la tendencia de la $\tan\delta$ en función de la temperatura cambia cerca de 90°C mientras que el material 12% PMA-11 tiene valores más pequeños de la $\tan\delta$ en todo el intervalo de temperatura y además, la tendencia al cambio (inflexión) se recorre hasta 110°C. Los tres primeros materiales presentan morfología de fases característica de los PMA antes de la inversión de fases (Figuras IV.1a, b y c) y sólo el material 12% PMA-11 presenta inversión de fases (Figura IV.1d). Por consiguiente, la $\tan\delta$ evidencia este cambio de morfología como un desplazamiento de esa inflexión hacia mayores temperaturas, produciendo que el material sea menos susceptible a cambios de temperatura.

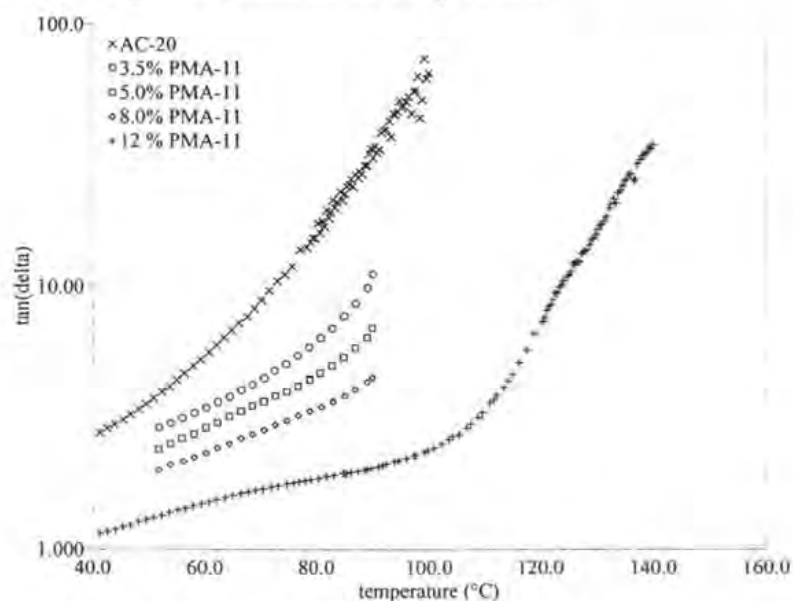


FIGURA IV.5. $\tan\delta$ vs. T para los PMA con SBS-11

El comportamiento de la viscosidad cortante en estado estacionario a 160°C se muestra en la Figura IV.6 en función de la rapidez de corte en el intervalo entre 1 y 500 s^{-1} . La viscosidad cortante del asfalto AC-20 puro toma el valor constante de 0.29 Pa-s en todo el intervalo de velocidad de corte investigado mientras que en los PMA formados por la adición del polímero SBS-11 se observa que la viscosidad cortante aumenta y presenta diferentes perfiles de viscosidad en función de la velocidad de corte cuando se incrementa el contenido de polímero SBS-11. Las muestras 3.5% PMA-11, 5% PMA-11 y 8% PMA-11 no exhiben una región donde la viscosidad sea constante sino que ésta disminuye con el

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

incremento en la velocidad de corte con un comportamiento pseudoplástico. En cambio, la muestra 12% PMA-11 muestra claramente una región de viscosidad constante de 7.19 Pa-s hasta 10 s^{-1} y posteriormente comienza a disminuir en función de la velocidad de corte en forma más evidente que las tres muestras de PMA con menor contenido de polímero. La viscosidad de los materiales 3.5% PMA-11, 5% PMA-11 y 8% PMA-11 presenta un comportamiento que sigue la ley de la potencia y toma valores de 0.75, 1.28, y 2.09 Pa-s, respectivamente, con índices de cambio de 0.964, 0.937 y 0.946, respectivamente.

El comportamiento pseudoplástico de la viscosidad cortante de los PMA con SBS-11 puede dar evidencia de la presencia de una red en el material aunque no proporcione información directa de la elasticidad del sistema. Para los PMA producidos con el SBS-11, el comportamiento pseudoplástico se puede asociar con el efecto que tiene la adición de ese polímero al asfalto y la morfología que se produce, por ejemplo, la muestra 12% PMA-11 presenta la región de viscosidad constante y posteriormente, existen en el intervalo de 15 a 150 s^{-1} una primera región de disminución de la viscosidad y después de 150°C una segunda región donde la viscosidad cortante disminuye de manera más significativa comparada con la primera región. Asociando estas regiones con la manera como la morfología afecta al flujo y que el material 12% PMA-11 presenta inversión de fases (Figura IV.1d) se puede suponer que la primera región sea debido a las interacciones físicas dentro de la macrorred formada, especialmente interacciones entre los nodos de asfaltenos dispersos en la matriz de polímero. Una vez que el material se reacomoda (menor interacción entre nodos de asfaltenos y mayor orientación de ellos con el flujo), el PMA puede fluir dando origen a la segunda región donde la viscosidad cae de manera más significativa cuando la velocidad de corte aumenta.

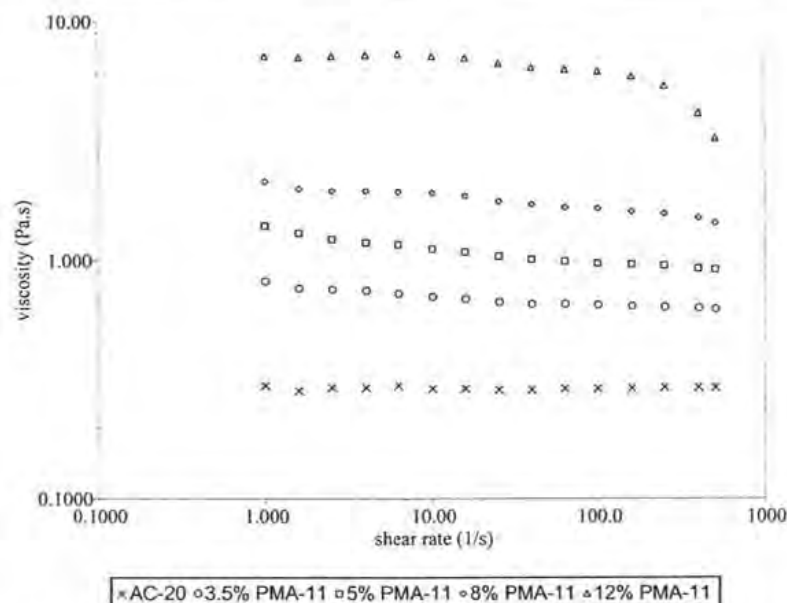


FIGURA IV.6. η vs. Velocidad de corte a 160°C para los PMA con SBS-11

IV.2.2 Barrido de concentración con un copolímero estireno-butadieno de estructura estrella de cuatro ramas. El polímero SBS-12 (SBS de 30% en peso de estireno, y de 330000 g/mol) posiblemente exhiba interacciones diferentes con el asfalto debido a su estructura la cual presenta un punto de enredamiento químico inherente a su propia molécula, ya que tiene cuatro ramas de polímero dibloque SB acopladas a un punto central. Como premisa se plantea que el aumento en la elasticidad del material y el consecuente incremento del valor de la *TLS* del PMA será gracias a su estructura ramificada que ordena su morfología de microdominios inicial y permite un mecanismo diferente de dispersión al de un polímero lineal.

La morfología del PMA resultado del barrido de concentración de polímero SBS-12 se reporta en la Figura IV.7 a una ampliación de 40X. Mientras que al 3.5% y 5.0% en peso de SBS-12 se tienen partículas de polímero de forma esférica dispersas en el asfalto con diámetro promedio de 16 μm mostradas en las micrografías de la Figura IV.7(a y b); al 8% PMA-12 y 12% PMA-12 se formaron “hilos” ricos en fase polímero como se muestra en las Figuras IV.7(c y d). Con la Figura IV.7 se muestra la evolución de la morfología del PMA, la cual difiere significativamente respecto al polímero del caso anterior, ya que

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

aparentemente la fracción volumen que ocupa el polímero SBS-12 en el asfalto es menor que la observada con el polímero anterior (ver Figura IV.1) para las diferentes concentraciones investigadas, e incluso en el mismo intervalo de concentración no se presenta la inversión de fases (macrorred) parecida a la obtenida con el polímero SBS-11.

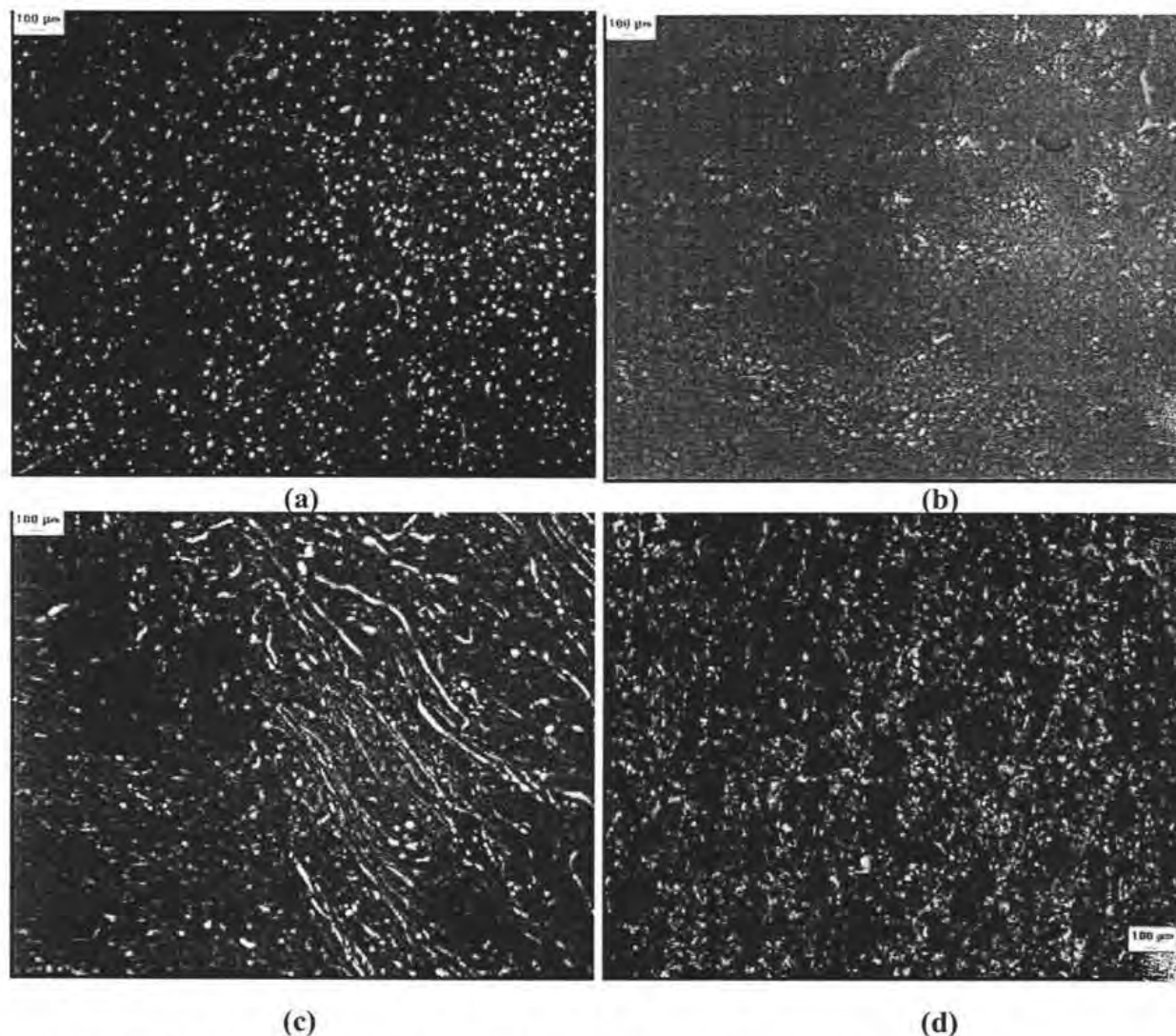


FIGURA IV.7. Morfología de los PMA con SBS-12 (a) 3.5%, (b) 5%, (c) 8% y (d) 12% en peso de SBS

En la Figura IV.8 se observa en forma más detallada la morfología de esferas e hilos presente a altas concentraciones de polímero mayores del 8 % en peso. Los hilos ricos en polímero (Figura IV.8 b y c) presentan diferentes diámetros y varían a lo largo de su

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

extensión pero en promedio miden entre 10 y 15 μm y las partículas de polímero mostradas en la Figura IV.8a tienen como área promedio 50 μm^2 o diámetro promedio de 8 μm si se consideran esféricas.

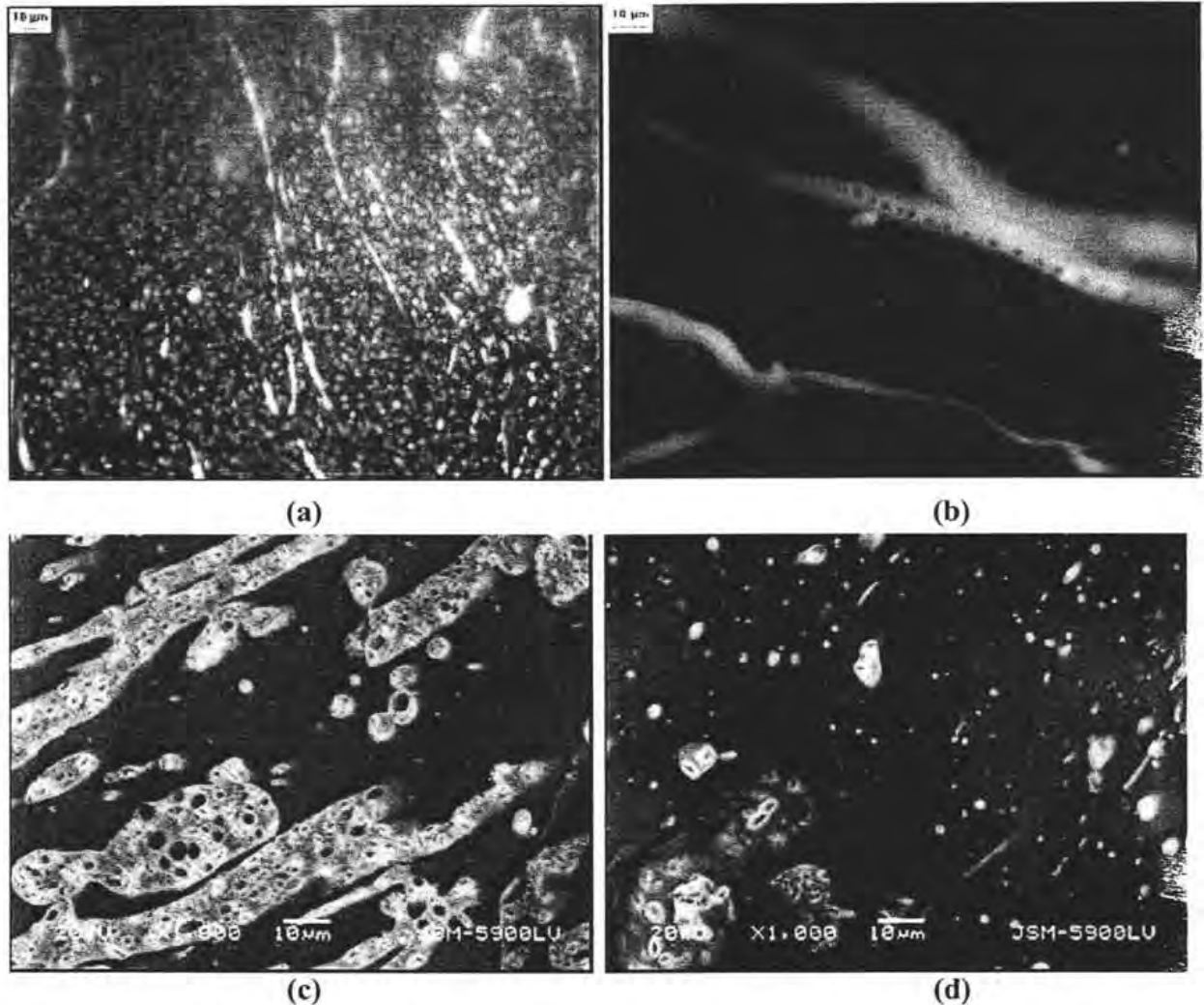


FIGURA IV.8. Morfología de hilos y esferas del 12% PMA-12 (a) 40X, (b, c y d) 1000X

Una posible explicación de la aparente falta de hinchamiento del polímero puede ser debido a lo que se puede observar mediante la microscopía empleada, es decir, en la microscopía óptica con fluorescencia o en la microscopía electrónica de barrido (SEM), el contraste es producido por la fluorescencia o con los electrones retrodispersados (o bien secundarios dependiendo del modo usado), respectivamente.

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

En ambas técnicas de microscopía (SEM y MF), las señales que generan contraste son producidas gracias a la presencia de dobles ligaduras remanentes presentes en la parte butadiénica en el polímero estrella de cuatro ramas $(SB)_{x=4}$ disperso en el asfalto. Sin embargo, si esas dobles ligaduras participan en reacciones, ya sea de degradación del polímero o en reacciones de entrecruzamiento con el asfalto [Kraus, 1982; Adedeji et al, 1996], la cantidad de dobles enlaces remanentes disminuye y no es observado completamente. Como se mencionó en el planteamiento experimental de este trabajo (sección III.3), tanto la degradación como la reticulación del hule es posible que se presenten, pero están controladas por las condiciones de mezclado usadas. Asimismo, todos los PMA se obtuvieron de la misma forma para poder comparar sus propiedades reológicas y morfológicas, por lo que se descartaría que esos dos efectos sean los responsables de la falta de fluorescencia o contraste del polímero SBS-12 en el asfalto, por lo que se plantea que existan mecanismos de interacción diferentes entre el SBS-12 y el asfalto AC-20.

Antes de explicar la morfología de los PMA obtenidos con SBS-12 es conveniente presentar sus resultados reológicos. Así, en la Figura IV.9 se muestra $G^*/\sin\delta$ de los PMA en función de la temperatura y los valores de la TLS se resumen en la Tabla IV.2. A partir del 8% en peso de polímero SBS-12 con arquitectura de estrella de cuatro ramas se observa una mejora significativa de la TLS la cual si se asocia a lo hasta ahora conocido sobre los PMA implicaría la presencia de la macrorred en el PMA observada por microscopía de fluorescencia; sin embargo, los resultados de morfología (Figura IV.7) muestran una red de polímero hinchado diferente a la encontrada para el SBS-11 (lineal dibloque SB).

TABLA IV.2
Moles de SBS-12 adicionado y TLS de los PMA

Material	Moles de polímero SBS-12 en el AC-20	TLS [°C]
AC-20	0	72
3.5% PMA-12	2.36E-05	81
5% PMA-12	3.37E-05	95
8% PMA-12	5.40E-05	119
12% PMA-12	8.09E-05	>140

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

El comportamiento viscoelástico de los PMA se puede observar también a través de $\tan\delta$ en función de la temperatura dado en la Figura IV.10. Así, es posible comprobar que el incremento en el contenido de polímero conduce a una disminución en la relación viscosa/elástica, es decir, $\tan\delta$ disminuye. Dicho de otra manera, valores altos de $\tan\delta$ indican que el PMA incrementa su comportamiento viscoso. Como ejemplo de alto comportamiento viscoso se puede revisar el del asfalto AC-20 puro, el cual fluye a temperaturas mayores de 60°C debido a la aparición de movimientos brownianos de las micelas de asfaltenos [Lesueur et al, 1996].

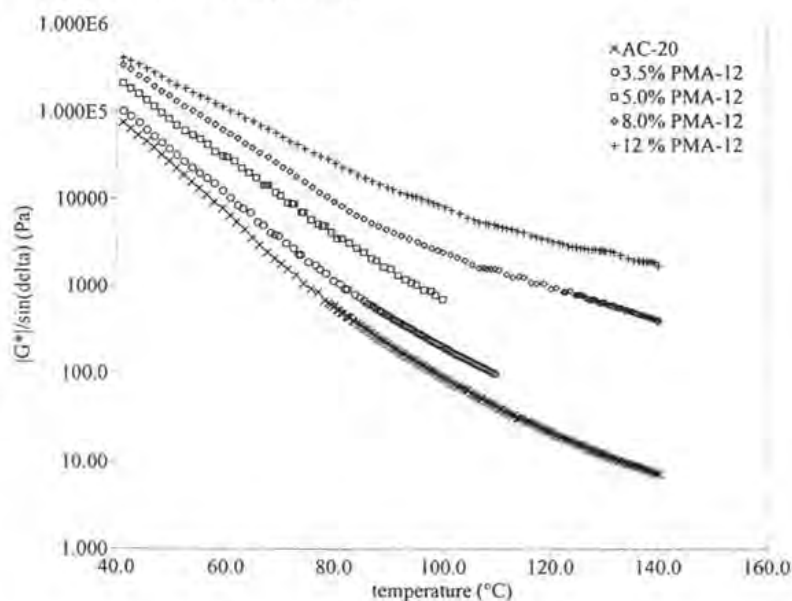


FIGURA IV.9. $G^*/\sin\delta$ vs. T para los PMA con SBS-12

Con la Figura IV.10 es posible observar que el aumento del contenido de polímero SBS-12 al asfalto AC-20 incrementa la componente elástica (disminución de $\tan\delta$) y aparece una región donde la $\tan\delta$ presenta un máximo situada entre 80 y 100°C dependiendo del contenido de polímero adicionado. Este efecto se puede relacionar con la morfología presente en el PMA (Figuras IV.7 y 8) y por lo tanto, con las posibles interacciones físicas que ocurren entre la fase rica en polímero y la fase rica en asfalto a temperaturas arriba de 80°C.

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

En las muestras 3.5% PMA-12 y 5% PMA-12, el valor de $\tan\delta$ donde se encuentra el máximo es de 9.94 ubicado a 100°C y de 3.797 ubicado a 98°C, respectivamente. Las muestras 8% PMA-12 y 12% PMA-12 también muestran máximos de $\tan\delta$ en 1.763 ubicado a 90°C y en 1.174 ubicado a 98°C, respectivamente. Esto significa que el aumento en la componente elástica del material se hace más significativa después del 8% en peso de polímero a pesar de no haber una inversión de fases similar a la observada en la muestra 12% PMA-11 (ver Figuras IV.1d y IV.7 y 8). Este efecto se refleja en una menor susceptibilidad del material a cambios en un intervalo más amplio de temperatura. La ubicación del máximo de $\tan\delta$ se encuentra en un intervalo de temperatura muy similar (98-100°C) para todos los PMA hechos con SBS-12 excepto para la muestra 8% PMA-12. Este hecho puede ser explicado porque a esta concentración se presenta el cambio drástico tanto en desempeño mecánico visto a través de un mayor aumento en la *TLS* (Tabla IV.2) como en la morfología del PMA donde se observa mayor cantidad de fase rica en polímero en forma de hilos (Figura IV.7c) denotando mejor interacción física entre las moléculas del polímero con las moléculas del asfalto.

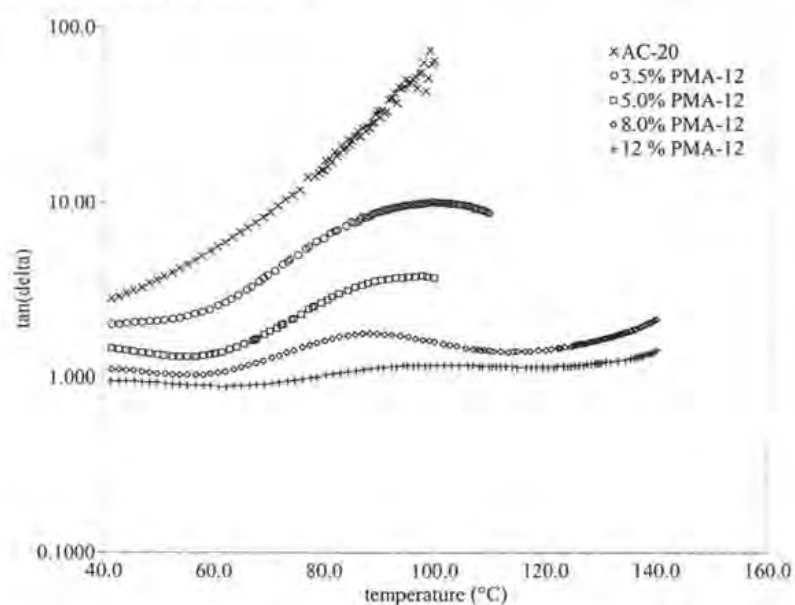


FIGURA IV.10. $\tan\delta$ vs. T para los PMA con SBS-12

La viscosidad cortante a 160°C de los PMA en función de la velocidad de corte se muestra en la Figura IV.11 observando que la viscosidad aumenta cuando el contenido de polímero

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

SBS-12 incrementa. Los datos de viscosidad cortante utilizando el modelo newtoniano y la ley de la potencia se presentan en la Tabla IV.3 donde para los PMA con hasta 8% en peso de polímero se pudo usar el modelo Newtoniano y sólo para la muestra 12% PMA-12 se empleó únicamente la ley de la potencia.

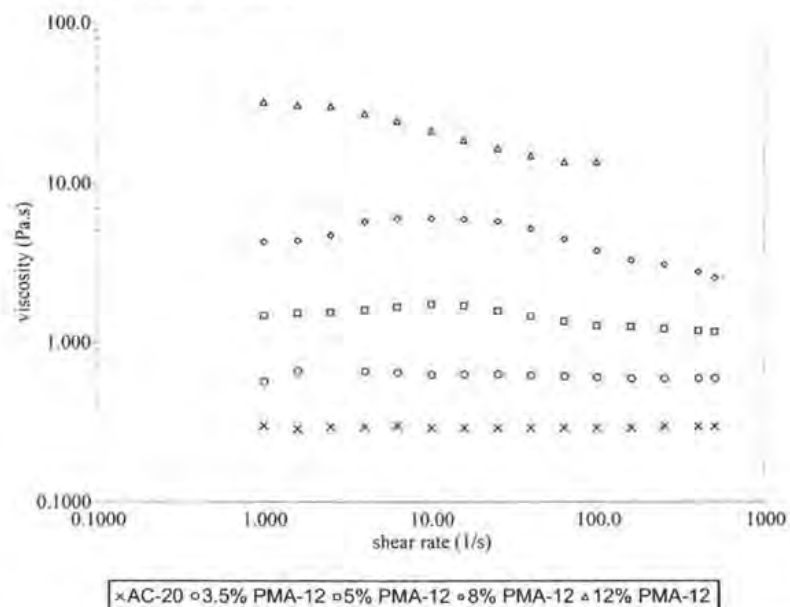


FIGURA IV.11. η vs. velocidad de corte para los PMA con SBS-12

Para las muestras de los PMA con hasta 8% en peso de SBS-12, la η_0 reportada está determinada hasta 100 s^{-1} ya que a partir de ese punto se aplicó la ley de la potencia para calcular la viscosidad cortante. El intervalo considerado como de viscosidad constante para el cálculo de η_0 se debe tomar con reserva ya que en esta región también se presenta un aumento en la viscosidad, por lo que el dato de η_0 servirá solamente para observar cualitativamente el incremento de la viscosidad en ese intervalo con el aumento en el contenido de polímero.

En la Tabla IV.3 y en la Figura IV.11 se observa que para los PMA con hasta 8% en peso de SBS-12 el aumento en el contenido de polímero produjo que la η_0 se incrementara, así como el fenómeno observado dentro de esa misma región, es decir, la viscosidad no permanece constante sino que aumenta alcanzando un máximo y posteriormente disminuye antes de la región pseudoplástica del PMA. Este fenómeno se puede atribuir en la escala

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

molecular a estiramiento y alineamientos moleculares de las cadenas de polímero lo cual origina que existan mayor número de asociaciones intermoleculares. Asimismo, en la escala macro correspondiente a la morfología de fases del PMA se puede atribuir a interacciones físicas entre las fases polímero/asfalto, es decir, que la fase rica en polímero dispersa en el asfalto en forma de hilos o partículas (Figuras IV.7 a, b y c) presente antes de fluir fenómenos de aglomeración y resistencia al flujo que origine el aumento en la viscosidad en la región de baja velocidad de corte.

TABLA IV.3

Comportamiento de la viscosidad cortante con el contenido de SBS-12 en los PMA

Muestra	η_0 [Pa-s]	η (ley de la potencia) [Pa-s]	n	Observaciones
AC-20	0.29	--	--	Viscosidad constante en todo el intervalo de velocidad de corte investigado.
3.5% PMA-12	0.59	0.62	0.989	Aumento de la viscosidad a baja velocidad cortante (1.6 s^{-1}) alcanzando un valor de 0.648 Pa-s.
5% PMA-12	1.33	1.77	0.931	Aumento de la viscosidad en el intervalo de 3 a 100 s^{-1} alcanzando un máximo de 1.73 Pa-s en 10 s^{-1} .
8% PMA-12	4.157	11.90	0.752	Aumento de la viscosidad en el intervalo de 3 a 100 s^{-1} con un máximo de 5.98 Pa-s en 10 s^{-1} .
12% PMA-12	---	38.04	0.736	Presenta dos cambios de pendientes, antes y después de 20 s^{-1} .

Retomando la explicación referente a la forma diferente de macrorred en la muestra 12% PMA-12 que como se vio no es debido a artificios provocados por la microscopía de fluorescencia ni por el trabajo mecánico aplicado durante el mezclado, se hace necesario revisar el contenido de polímero adicionado en función de la concentración molar. En la Tabla IV.2 se puede ver que la cantidad de moles adicionada de SBS-12 para formar al material 12% PMA-12 es de 8.09×10^{-5} moles apenas similar al 4% en peso de SBS-11, donde aún no ocurría la formación de la macrorred en el PMA. Este hecho apunta a que existe una concentración molar mínima para lograr la formación de la macrorred en el

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

PMA. Sin embargo, también es posible establecer que el tipo de macrorred en el PMA influye fuertemente para incrementar significativamente las propiedades del asfalto.

La macrorred compacta que pudiera existir en la muestra 12% PMA-12 (Figura IV.8) se explica con la arquitectura molecular del SBS-12 y con la concentración molar del polímero adicionado; sin embargo, existen aún diferencias observadas en la morfología del PMA cuando se usa un polímero lineal (SBS-11) o un polímero estrella de cuatro ramas (SBS-12), ya que mientras el primero muestra alto hinchado evidente, el segundo tiende a formar hilos y partículas con una dispersión diferente.

Para explicar porqué el SBS-12 se dispersa en forma diferente, es necesario recordar primero que el *mezclado* para la producción de los PMA se realizó *en caliente* a 180°C, temperatura inferior a la transición orden-desorden T_{OD} de polímeros en bloque basados en estireno y butadieno, tal como: SB o SBS usualmente con valores arriba de 220°C [Lesueur et al, 1998]. Así, la disolución del polímero no comenzaría por cadenas individuales como en el caso de un mezclado en solución donde las cadenas tienen mayor libertad de movimiento, sino en los microdominios con mayor ordenamiento, en congruencia con lo reportado por Adedeji et al [1996], lo cual anticipa que si bien la fracción volumen del polímero puede aumentar, el tamaño de partícula disminuye.

El concepto de mayor *ordenamiento molecular* se puede validar en la estructura estrella del SBS-12 ya que presenta un punto de reticulación que permite un mayor número de enredamientos o densidad de reticulación física dentro de la microrred propia del SBS-12, que conduce a una estructura con mayor orden de sus microdominios vista como un valor más alto de su módulo elástico en la meseta, G_N^0 [Ferry, 1980] de 4.36 MPa comparado con el G_N^0 del SBS-11 de 0.62 MPa como se ve en la Figura IV.12 a temperatura mayor a 100°C.

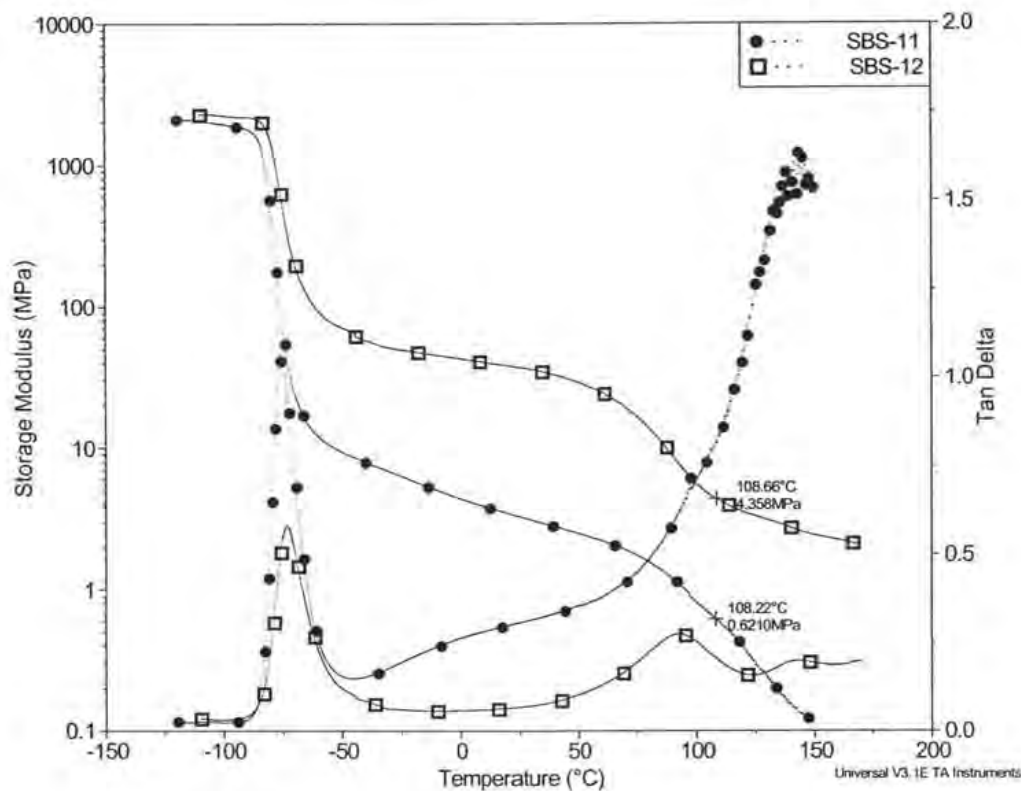


FIGURA IV.12. Termograma DMTA de SBS-11 y SBS-12

Otro factor que interviene en la dispersión del polímero es el *tiempo de residencia* utilizado en la preparación de los PMA. En el caso del SBS-12, sus propias características moleculares hicieron que tuviera un tiempo de dispersión mayor que con el SBS-11 aunque el tiempo requerido se mantuvo dentro del tiempo estipulado en este trabajo, es decir, 60 minutos para los PMA hasta el 5% en peso y 100 minutos para los PMA arriba de ese porcentaje. Así, como se dijo anteriormente, un grumo de polímero SBS-12 tiene moléculas anudadas con mayor cantidad y grado de enredamientos físicos debido a su mayor peso molecular y su punto de reticulación inherente a la molécula que une las cuatro ramas constituidas de bloques de polibutadieno y poliestireno (extremo de la cadena). En cambio, un grumo de SBS-11 tiene moléculas lineales anudadas de menor peso molecular con una distribución monomérica compleja: 8% del estireno está al azar y 17% en bloque. Esas diferencias se tradujeron en que los PMA producidos con cada uno de estos copolímeros

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

exhibieron morfología y comportamiento reológico diferentes, como se ve en las Figuras IV.1, IV.7 y IV.8 y en las Tablas IV.1 y IV.2.

El SBS-12 con moléculas de copolímero más grandes aparentemente tendría menor interacción con los maltenos, pero el mezclado en caliente junto con una alta velocidad de agitación y alto esfuerzo cortante produce el ordenamiento de sus moléculas, las cuales son de menor *volumen hidrodinámico* y debido a que se sabe [O'dian, 1991] que dos polímeros que tengan la misma composición global, distribución monomérica y peso molecular, pero diferente arquitectura molecular: uno lineal y otro en forma de estrella de cuatro ramas, tienen diferente volumen hidrodinámico, siendo menor el polímero con forma de estrella, ya que el enlace químico que mantiene unidas a las cuatro ramas (núcleo de la estrella) hace que este polímero sea un material más estructurado y por lo tanto, fluye más fácilmente (en el nivel de concentración utilizado para la formación de los PMA) favoreciendo la interacción de la parte butadiénica del copolímero con los maltenos del asfalto obteniendo partículas más pequeñas (Figura IV.7), a diferencia de un grumo del copolímero que tenga menor peso molecular, menor número de enredamientos físicos pero mayor volumen hidrodinámico (caso del SBS-11 de arquitectura lineal), donde sus moléculas pequeñas pueden permanecer más anudadas a pesar de los esfuerzos cortantes aplicados impidiendo al segmento de polibutadieno interactuar adecuadamente con los maltenos, logrando sólo alto hinchamiento sin llegar a disolver copolímero, tal como se ve en la Figura IV.1.

Un último factor crítico del mezclado en caliente es el *esfuerzo cortante* aplicado, ya que es posible anticipar que esfuerzos cortantes aplicados al polímero hinchado tendrán efecto diferente de acuerdo a las características moleculares del copolímero, es decir, en el SBS-12 con G_N^0 más grande tiene mayor capacidad de deformarse que el SBS-11 de menor G_N^0 , por lo que para un mismo esfuerzo cortante, esos polímeros hinchados con maltenos se deforman de forma diferente. Así, el SBS-12 puede tener una mayor capacidad de deformarse y estirarse sin llegar a romperse para formar los hilos observados en las Figuras IV.7c y IV.8; y el SBS-11 puede tener menor resistencia formando las partículas esféricas en vez de hilos, tal como se observa en la Figura IV.1a.

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

El $G^*/\sin\delta$ en el intervalo de altas temperaturas está asociado a la deformación permanente del asfalto por efectos plásticos, tales como: la formación de surcos o canales tras repeticiones de una carga dada. Así, la *TLS* de los PMA ya sea con SBS-12 (Tabla IV.2) o SBS-11 (Tabla IV.1) depende de los siguientes factores: (1) la modificación de la matriz de asfalto por la destilación física de sus fracciones, (2) la presencia de una fracción de polímero finamente disperso en la matriz de asfalto, (3) la presencia de hilos de la fase rica en polímero con diámetro moderado que tiene ventajas sobre la morfología de partículas esféricas puesto que cuenta con mayor área de contacto con la matriz y (4) la presencia de una microrred más ideal formada por los microdominios de poliestireno y polibutadieno del polímero adicionado.

El efecto de la *estructura inicial* supone, entonces, que la *morfología* propia del polímero tiene una gran influencia en cómo se dispersará en el asfalto y en cómo lo reforzará. La morfología propia de los polímeros puede variar con su macroestructura y composición, y se sabe que polímeros basados en estireno y butadieno pueden presentar morfologías diferentes entre los microdominios de poliestireno y polibutadieno, dependiendo de la concentración de ellos, variando desde formas esféricas, cilíndricas, bicontinuas o lamelares [Fontanille-Gnanou, 2002]. A esas morfologías les corresponde un tipo de microrred y un grado de ordenamiento diferente, por lo que a partir de esos hechos se plantearon los capítulos subsecuentes.

Así también, se encontró que las características moleculares de los polímeros usados imprimen diferencias en la dispersión y modificación del asfalto y permiten explicar porqué la *TLS* de los PMA con SBS-12 son más grandes que las de los PMA con SBS-11 sobre todo cuando el contenido de polímero es mayor al 5% en peso, a pesar de no formarse la red termoplástica. Sin embargo, los dos polímeros tienen diferencias sustanciales, tal que no es posible establecer cuál de todas las características moleculares involucradas afectaron significativamente la modificación del asfalto.

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

IV.3 DEFINICIÓN DE PROPIEDADES CON EL DIAGRAMA BLACK

Como ejemplo del comportamiento reológico de los PMA usando el diagrama *black* se tienen aquellas mezclas producidas con el polímero SBS-12 con arquitectura estrella de cuatro ramas visto en la Figura IV.13, donde se observa que desde el 5% en peso de SBS-12 hay cambios realmente significativos en el comportamiento viscoelástico del PMA.

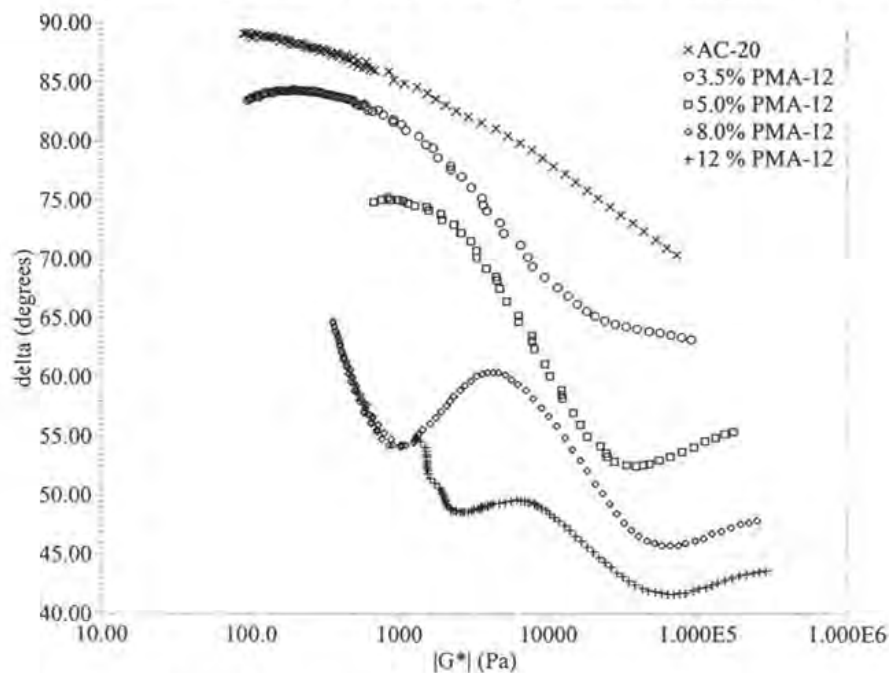


FIGURA IV.13. Diagrama *black* para los PMA con SBS-12

Considerando que la formación de un pico bien definido del ángulo de pérdida (dos mínimos y un máximo) se asocia a un mayor ordenamiento de los componentes del PMA y a una mayor influencia de la red propia del polímero en el asfalto, es posible decir que a partir del 8% en peso de SBS-12 dicha red domina las propiedades mecánicas del PMA, aún cuando la macrorred no se observe en la morfología (ver Figura IV.11).

La consideración de un pico bien definido de δ en función del $\log G^*$ proviene de la similitud de ese pico con la curva *black* de un polímero de estireno-butadieno puro como se muestra en la Figura IV.14, donde se ilustran las curvas *black* de los polímeros puros con arquitectura lineal (SBS-11) y estrella de cuatro ramas (SBS-12).

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

Así, si se comparan las curvas *black* de los PMA en las Figuras IV.13 y IV.14, es posible decir que a partir del 8 % en peso de SBS-12 el comportamiento reológico es parecido al del polímero puro aunque no se tenga la presencia de una macrorred en el PMA (Figura IV.7).

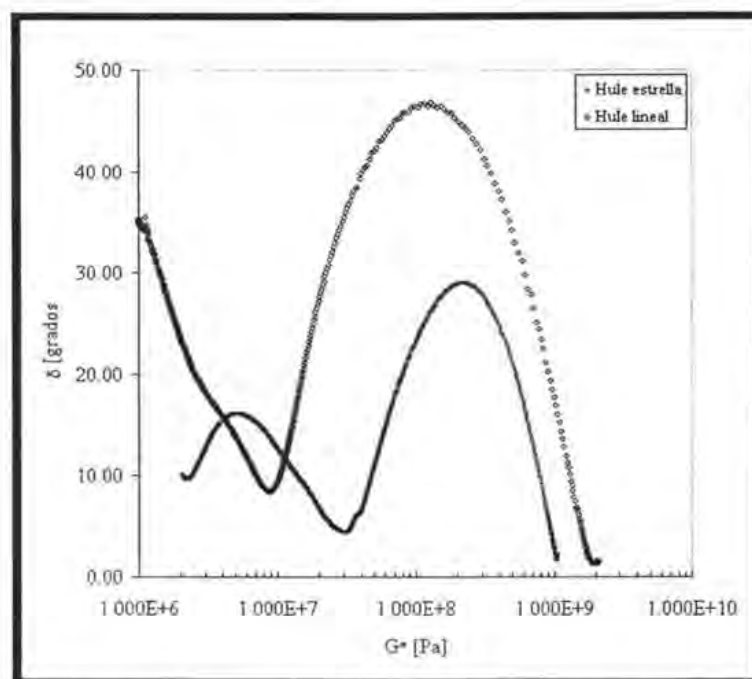


FIGURA IV.14. Diagrama *black* de SBS-11 [lineal] y SBS-12 [estrella]

Similar a una delimitación de transiciones en el PMA propuesta en el trabajo de Wloczysiak et al [1997a], en este trabajo se propuso delimitar el comportamiento del asfalto modificado (PMA) con el uso del diagrama *black*. Primeramente, se localizaron las coordenadas de cada una de las transiciones conocidas de los polímeros estireno-butadieno puros con un termograma DMTA [Ferry, 1980] mostradas en la Figura IV.12, y posteriormente, se localizaron dichos valores de δ y G^* en la curva *black* del mismo material (Figura IV.14). Esas coordenadas coincidieron con los mínimos y máximos encontrados en el diagrama *black* (Figura IV.14), por lo que si se lee de derecha a izquierda el diagrama, se establece que:

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

- 1) el mínimo cero *min0* localizado al inicio del primer pico de δ (G^* superior a 10^9 Pa) corresponde al estado vítreo del polímero,
- 2) el primer pico o *máx1* situado en la región de valores de G^* altos (aprox. 10^8 Pa) corresponde a la región de transición vítrea del polibutadieno puesto que dicho valor pico de δ en función de $\log G^*$ coincide con el valor pico de $\tan \delta$ en función de T ,
- 3) el primer mínimo *min1* corresponde al final de la transición del polibutadieno y comienzo de la región vítrea de los bloques de poliestireno (entre 10^7 y 10^8 Pa),
- 4) el segundo pico de δ identificado como *máx2* está situado en la región de bajos valores de G^* (debajo de 10^7 Pa) corresponde, entonces, a la región de transición vítrea del poliestireno, y cuya definición de pico depende del contenido de estireno en bloque,
- 5) el segundo mínimo *min2* atribuido a la meseta, que se observa cuando el polímero tiene estructura de tipo red termoplástica tridimensional, y
- 6) la zona de flujo comienza posterior al *min2*.

Trasladando el concepto de identificar los mínimos y máximos encontrados en el diagrama *black*, leyendo dicho diagrama de derecha a izquierda se establece en asfaltos modificados con polímero (PMA) que a pesar de mostrar comportamiento similar al polímero utilizado (ejemplo, 8% PMA-12), los mínimos y máximos en los PMA tienen un significado diferente al de las transiciones descritas para los polímeros puros.

En los PMA sólo fue posible establecer tres puntos de interés en el intervalo de temperatura investigado (de 40°C a 120°C), es decir, se localizó un mínimo cero *min0* al inicio del pico en δ , un máximo 1 o valor pico de δ , y finalmente un mínimo 1 *min1* localizado al final del pico. En cada coordenada se tomaron los datos de: δ , G^* y T y se presentan en función del contenido de polímero SBS-12 como se ve en la Figura IV.15.

Primeramente, los datos de la temperatura correspondientes a los tres puntos identificados (*min0*, *máx1* y *min1*) se presentan en la Figura IV.15a, observando que la T es independiente del contenido de polímero adicionado al asfalto en cada uno de esos tres puntos y toma el valor de 57°C para la región del *min0* cuyo valor se aproxima a 52°C encontrado por Lesueur et al [1998]. Así, este primer punto *min0* se puede relacionar con el

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

inicio donde las fases de asfalto y polímero presentan relajaciones micromecánicas de tipo rígida/suave las cuales dependen del valor del módulo elástico de la fase polímero G_i , el cual restablece la forma de la inclusión de polímero en contraposición a los esfuerzos que tienden a deformarla, y se caracteriza por un tiempo de relajación τ_{hs} .

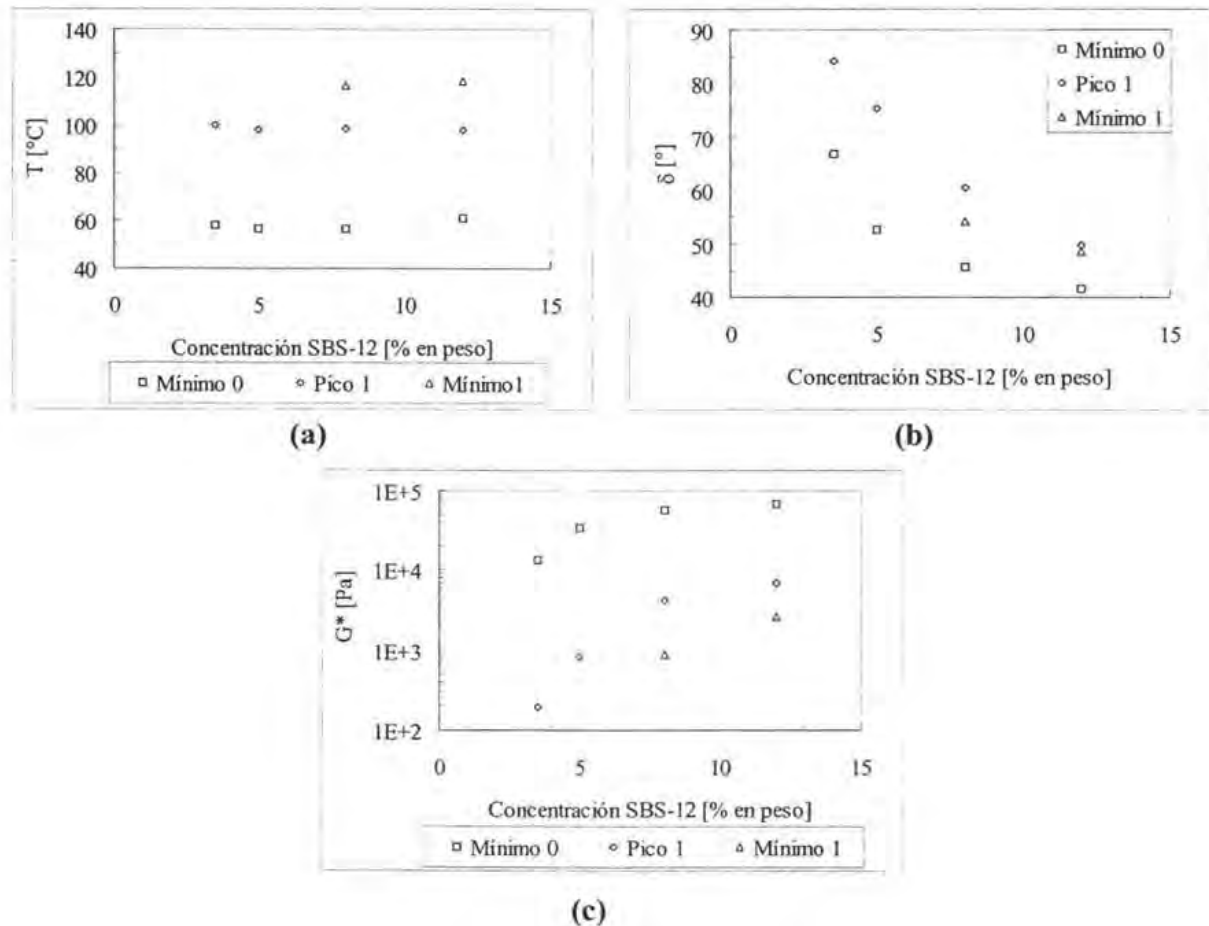


FIGURA IV.15. Valores obtenidos del diagrama *black* de (a) G^* , (b) δ y (c) T para los PMA con SBS-12

La independendencia de la temperatura en *mín0* puede suponer que los componentes del PMA (poliestireno, polibutadieno, asfaltenos y maltenos) no reaccionan y se mantienen las proporciones de ellos existiendo sólo interacciones de tipo físico en la interfase de los microdominios aún en concentraciones altas de polímero.

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

La temperatura en *máxI* localizada a 98°C es también constante en función del contenido de polímero, por lo que puede asignarse a la temperatura de transición del poliestireno, la cual puede originar a su vez la relajación micromecánica de las partículas dispersas de polímero, que Graebling-Muller-Palierne [1993] y Lesueur et al [1998] la definen como relajación micromecánica de la gota caracterizada por un tiempo de relajación τ_d .

La temperatura de 117°C corresponde al *mínI*, el cual es difícil de observar en los PMA con contenido de polímero bajo. Esa temperatura posiblemente indique el inicio de la destrucción de la morfología y el flujo del material puesto que los dominios de poliestireno ya tienen movilidad al estar después de su T_g . Relacionando esta última propiedad con lo conocido para materiales heterogéneos, se puede establecer que corresponde a la temperatura de orden-desorden T_{OD} de las fases polímero y asfalto en los PMA.

El ángulo de pérdida δ (Figura IV.15b) sigue un comportamiento similar en cada una de los tres puntos (*mín0*, *máxI* y *mínI*) pasando de un comportamiento predominantemente viscoso a uno más elástico cuando la concentración de polímero aumenta. Asimismo, G^* (Figura IV.15c) aumenta en forma logarítmica con el incremento del contenido de polímero hasta tener un comportamiento asintótico similar a la tendencia del δ a concentración de polímero arriba del 10% en peso (Figura IV.15b).

Ambas variables G^* y δ indican que la participación de cierta red se hace significativa con el incremento del contenido de polímero, por lo que el PMA mostrará menor susceptibilidad a la temperatura o mayor carácter elástico a temperaturas más altas comparado con el asfalto puro, ampliando el intervalo de aplicación por el aumento del valor del G^* y la disminución de δ que produce a su vez incremento de $G^*/\text{sen}\delta$.

IV.3 CONCLUSIONES PRELIMINARES

El incremento en la concentración de polímero, no importando la arquitectura molecular produjo: (1) aumento en el factor de acanalamiento, (2) aumento en la viscosidad cortante de los PMA a 160°C y (3) aumento en la componente elástica en todo el intervalo de temperatura investigado visualizada como una disminución de $\tan\delta$ e incremento en G^* ; produciendo, por lo tanto, asfaltos que resisten mejor la deformación permanente.

En los PMA producidos mediante el proceso de mezclado en fundido, factores como el tiempo de dispersión, temperatura de mezclado, velocidad de agitación, atmósfera (aire o nitrógeno), tamaño del grumo de polímero, naturaleza del polímero y naturaleza del asfalto, son factores críticos a considerar.

Se corroboró que es necesaria una concentración molar mínima de polímero de estireno-butadieno para obtener la inversión de fases o formación de una macrorred en el PMA.

Se supone que la morfología inicial de microdominios del polímero SB tiene una fuerte influencia en el mecanismo de dispersión en el asfalto y por lo tanto, en la morfología final del PMA, ya que polímeros basados en estireno y butadieno que tengan mayor ordenamiento molecular (mayor valor de G_N^0) presentan mejor dispersión produciendo un PMA con mayor elasticidad que el asfalto original. Aquellos polímeros que tengan menor ordenamiento sólo se hinchan en el asfalto, forman parte de la fase rica en polímero y de forman la macrorred. Esa red se localiza en los PMA con bajo contenido de polímero únicamente en las partículas esféricas o hilos (fase rica en polímero dispersa en el asfalto) y con el incremento en la concentración de polímero ocupa todo el material como efecto del incremento en la fracción volumen de la fase rica en polímero vista como una inversión de fases.

Se estableció el sentido físico de las coordenadas tanto de polímeros estireno y butadieno como de los PMA obtenidos con ese tipo de polímeros usando el diagrama *black*. En el caso de polímeros puros, las coordenadas de interés corresponden a las transiciones

CAPÍTULO IV. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

conocidas tales como: estado vítreo *min0*, región de transición vítrea del polibutadieno *máx1*, final de la transición vítrea del polibutadieno e inicio del estado vítreo del poliestireno *min1*, región de transición del poliestireno *máx2*, meseta *min2* y región de flujo. Sin embargo, en los PMA esos puntos tienen otro significado, *min0* corresponde a la región donde se efectúan procesos de relajación micromecánica rígida/suave, *máx1* corresponde a la región de relajación micromecánica de la gota y también transición del poliestireno, y *min1* corresponde a la región de orden-desorden de la morfología del PMA.

Se encontró que las temperaturas en la cual aparecen los mínimos y máximos de δ son independientes de la concentración del polímero y dan indicio que sólo existen interacciones de tipo físico durante el mezclado. En el caso de la región de relajaciones rígida/suave se da en 57°C, la región de relajación de las gotas y transición del poliestireno en 98°C y la temperatura de transición orden-desorden T_{OD} del PMA en 117°C.

CAPÍTULO V

EFECTO DEL TAMAÑO DE BLOQUES (CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO)

CAPÍTULO V. EFECTO DEL TAMAÑO DE BLOQUES (CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO)

De acuerdo a las conclusiones obtenidas en el capítulo anterior, las propiedades mecánicas de los PMA producidos con polímeros de estireno y butadieno mediante el proceso de mezclado en fundido a 180°C, dependen de la arquitectura molecular del polímero (lineal o estrella), la cual a su vez tiene un efecto sobre la morfología de fases del PMA. A partir de esos resultados es necesario responder si las diferentes características moleculares inherentes a los polímeros basados en estireno y butadieno tienen algún efecto tanto en la morfología del PMA como en sus propiedades reológicas.

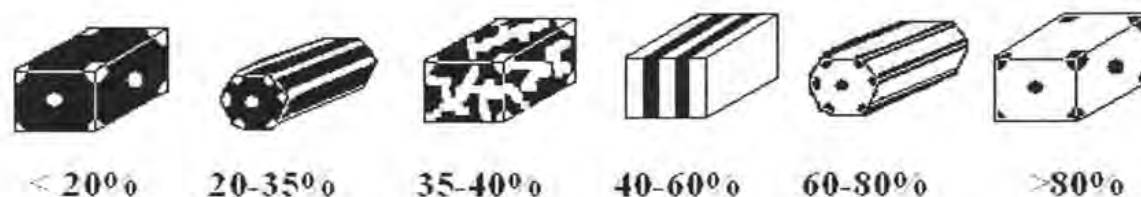
En principio, se planteó dividir las características moleculares de acuerdo a la clasificación de macroestructura y microestructura. La primera agrupa al peso molecular, tamaño de bloques en función de la relación entre los monómeros, ramificación (comprende lineales o estrellas), grado de reticulación y formación de cristales (estas dos últimas no aplican en este trabajo porque los polímeros SBS no están vulcanizados ni presentan cristalinidad); y la segunda agrupa a los diferentes arreglos que los monómeros pueden adoptar en la cadena de polímero y a los diferentes isómeros que algunos monómeros pueden formar durante la polimerización, por ejemplo: el butadieno polimeriza dando lugar a tres isómeros: 1,4-trans, 1,4-cis, y 1,2-. La microestructura se analiza en el siguiente capítulo de este trabajo y en éste se enfoca en dos propiedades moleculares: peso molecular y contenido de estireno total presente en la molécula de polímeros tribloque SBS lineales.

Dado que el objetivo principal en este capítulo es determinar el efecto del contenido de estireno, es importante mencionar primero que dicha característica molecular dicta el tamaño de los bloques extremos de poliestireno, por lo que si se mantiene una relación estireno/butadieno fija, se define también el tamaño del bloque central de polibutadieno en el SBS tribloque lineal, y así también se define la morfología de fases de los microdominios de poliestireno y polibutadieno en el polímero SBS.

En la Figura V.1 se presenta un esquema de las morfologías conocidas para polímeros dibloque SB lineales [Fontanille-Gnanou, 2002; Trin An Huy et al, 2003]. Alrededor del 20% en peso de estireno se tienen microdominios de poliestireno esféricos dispersos en una matriz de polibutadieno; entre 20% y 35% en peso las esferas se reagrupan en un arreglo

CAPÍTULO V. EFECTO DEL TAMAÑO DE BLOQUES (CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO)

hexagonal para formar cilindros dispersos en una matriz de polibutadieno; entre 35 y 40% se presenta un bicontinuo donde el poliestireno y el polibutadieno forman redes interpenetradas, las cuales se forman también con polímeros de estireno y butadieno con estructura estrella; y finalmente para propósito de este trabajo, entre 40% y 60% en peso el poliestireno presenta arreglo lamelar donde el diámetro de las láminas depende de la concentración del poliestireno.



FUENTES: Fontanille-Gnanou, 2002; Trin An Huy et al, 2003

FIGURA V.1. Morfología de polímeros dibloque SB a diferentes concentraciones de estireno

Los intervalos en el contenido de estireno asociados a cada morfología de fases presentados en la Figura V.1 aplican para polímeros dibloque SB lineales; sin embargo, en la literatura se han reportado intervalos similares para polímeros tribloque SBS lineales; por ejemplo, Adedeji et al [1996] reporta para un SBS con 30% en peso de estireno y de 180000 g/mol una morfología de cilindros de poliestireno dispersos. Fontanille-Gnanou [2002] reporta para SBS a concentraciones menores del 30% en peso de estireno, la morfología de esferas dispersas en el polibutadieno; por consiguiente, es posible suponer que esos intervalos aplican también para polímeros tribloque SBS lineales.

En este trabajo se colocará el adjetivo *inicial* a la morfología con la que parte el polímero de estireno-butadieno antes de dispersarse en el asfalto, reconociendo que la morfología del polímero puede cambiar cuando se dispersa en el asfalto como lo demostró Adedeji et al [1996]. Sin embargo, dado que en este estudio se investigó hasta el 12% en peso de polímero el hinchamiento preferencial del polímero con maltenos se da en el bloque central de polibutadieno, en congruencia con lo establecido por Adedeji et al [1996].

En el mismo sentido de establecer criterios del efecto de la morfología inicial del polímero SBS en la formación del PMA, en el capítulo anterior se propuso comparar el valor de G' de cada polímero SBS utilizado en la meseta denominado como G_N^0 . De acuerdo a Ferry [1980], un G_N^0 más grande indica mayor ordenamiento de los microdominios de poliestireno y polibutadieno presentes en el polímero. En este estudio, se parte con la hipótesis de que el incremento en el contenido de estireno en la cadena de un SBS produce un mayor ordenamiento de los microdominios del material dando una morfología de fases diferente en el PMA y propiedades reológicas diferenciadas.

V.1 OBJETIVO

Determinar el efecto de la macroestructura en polímeros tribloque SBS lineales a través del análisis del tamaño de bloques (contenido de estireno) sobre la morfología y propiedades reológicas de los PMA.

V.2 PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

V.2.1 Propiedades de polímeros SBS variando concentración de estireno. Con la finalidad de facilitar la discusión posterior de los resultados sobre la modificación de asfaltos, se presenta una revisión breve de las propiedades reológicas de los polímeros SBS puros utilizados para establecer las tendencias de las principales propiedades reológicas, en especial, G_N^0 en función del contenido de estireno e implícitamente el tamaño de bloques de poliestireno y polibutadieno.

Las características de los polímeros SBS puros se muestran en la Tabla V.1 mostrando la macroestructura (contenido de estireno en porcentaje en peso) y la microestructura del polímero (contenido molar de isómeros 1,4-(cis y trans) e isómeros 1,2 referido únicamente al segmento intermedio de polibutadieno). Así, se presentan los datos del peso molecular en número M_n y el índice de polidispersidad IPD que indica la distribución de pesos moleculares como M_w/M_n (ver capítulo III).

TABLA V.1
Características moleculares de los SBS variando el contenido de estireno

SBS	Estireno total [%peso]	Unidades 1,4- (cis y trans) [%mol]	Unidades 1,2- (vinilos) [%mol]	M_n [g/mol]	IPD
SBS-1	25	91	9	92636	1.14
SBS-2	38	91	9	106000	1.03
SBS-3	53	90	10	116438	1.07
SBS-4	25	91	9	166070	1.03
SBS-5	38	91	9	136103	1.04
SBS-6	25	92	8	196298	1.06
SBS-7	44	92	8	185645	1.04

Para el análisis del efecto del tamaño de bloques, se planteó utilizar tres series de polímeros con peso molecular y microestructura similar. La primera serie consiste en SBS de 100000 g/mol, la segunda de 150000 g/mol y la tercera de 190000 g/mol. De esta forma se agruparon en la primera serie a SBS-1, SBS-2 y SBS-3; en la segunda serie a SBS-4 y SBS-5; y finalmente, la última serie a SBS-6 y SBS-7.

Los materiales se caracterizaron por DMTA para establecer las principales propiedades reológicas de los SBS desde -120°C a 180°C a frecuencia constante de 1 Hz. Esas propiedades se resumen en la Tabla V.2, presentando la T_g determinada con el pico de $\tan\delta$ de acuerdo a Ferry [1980] ya que normalmente ese punto se localiza a la mitad de la transición vítrea en referencia a G' ; la integral del pico de $\tan\delta$ en la transición del polibutadieno cuyo valor se relaciona con el número de moléculas que participan en esa transición y el valor del módulo en la meseta G_N^0 . En algunos polímeros la meseta no se presenta o no se encuentra bien definida debido a la composición del propio polímero; por ejemplo, cuando la composición de estireno es pequeña. Para determinar el valor de G_N^0 se usó el mínimo de $\tan\delta$ posterior a la transición del poliestireno de acuerdo a Ferry [1980].

En polímeros SBS puros de peso molecular similar, el incremento del contenido de estireno involucra (1) aumento en el tamaño de los dos bloques extremos de poliestireno y disminución del bloque de polibutadieno reflejado en una disminución del valor de la

CAPÍTULO V. EFECTO DEL TAMAÑO DE BLOQUES (CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO)

integral del pico de la $\tan\delta$ en la transición del polibutadieno (Tabla V.2) ya que el bloque intermedio de polibutadieno disminuye su peso molecular, y (2) mayor ordenamiento de las cadenas, el cual puede ser cuantificado por un valor más grande de G_N^0 [Ferry, 1980] corroborado en los resultados de la Tabla V.2 y cuya localización se ejemplifica con el polímero SBS-3 en la Figura V.2.

TABLA V.2
Propiedades reológicas de SBS variando el contenido de estireno

SBS	Estireno total [%peso]	T_g PB pico $\tan\delta$ [°C]	Integral del pico $\tan\delta_{PB}$ [min.]	$G_N^0 \times 10^{-6}$ [Pa]
SBS-1	25	-70	5.5	0.002
SBS-2	38	-79	4.8	0.182
SBS-3	53	-70	0.8	2.360
SBS-4	25	-73	5.8	0.568
SBS-5	38	-77	3.2	1.490
SBS-6	25	-74	4.5	0.105
SBS-7	44	-74	4.5	0.914

El incremento del peso molecular en el polímero SBS involucra: (1) aumento del tamaño de los dos bloques extremos de poliestireno y del bloque central de polibutadieno, (2) mayor número de anudamientos físicos entre las cadenas de polímero e incremento en el efecto de ellos durante un intervalo de temperatura o frecuencia mayor, específicamente en la meseta donde aparece G_N^0 [Ferry, 1980] ya que el peso molecular de enredamientos aumenta, observado como un incremento en el intervalo de temperatura donde aparece la meseta, y (3) mayor probabilidad de formación de conexiones de tipo *punte* entre los microdominios de poliestireno [Adedeji et al, 1996], debido a que los bloques de poliestireno son de mayor tamaño y pueden formar *puentes* fácilmente entre microdominios diferentes. Las interacciones moleculares propiciadas por los enredamientos dan mayor restricción de movimiento a las cadenas, por lo que el polímero aumenta su carácter viscoso, pero por otra parte el incremento en el valor de G_N^0 por la formación de la red termoplástica en el SBS produce también que el polímero aumente su carácter elástico.

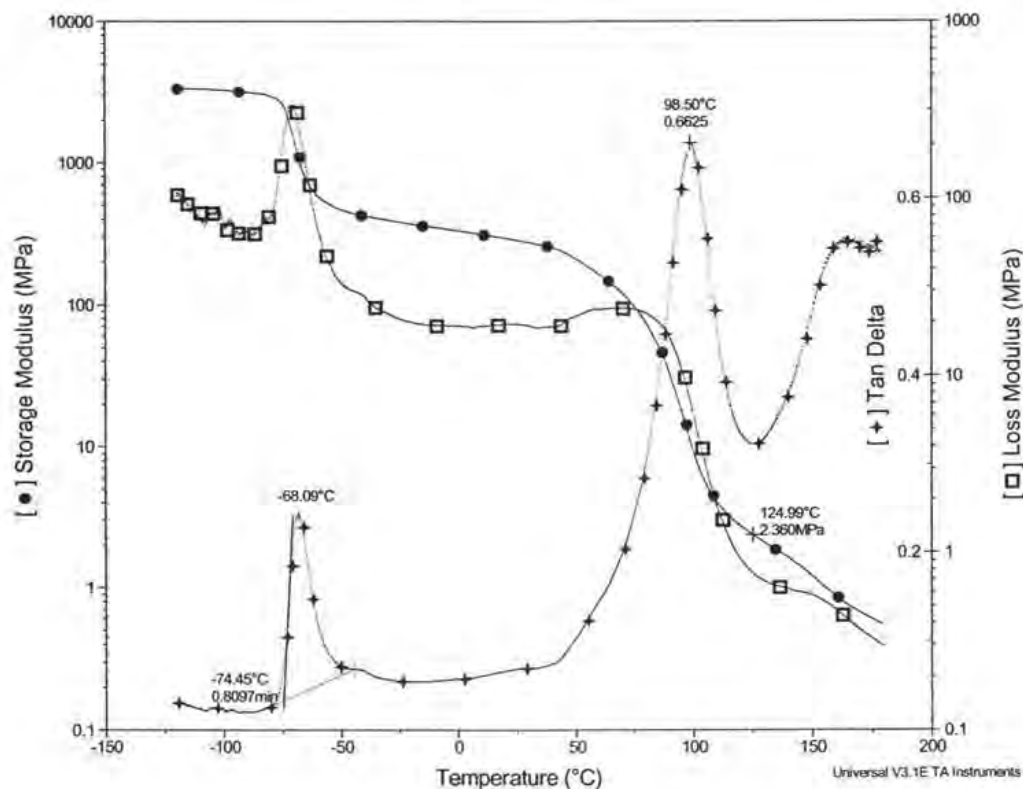


FIGURA V.2. DMTA del polímero SBS-3

V.2.2 Morfología de PMA. Para validar las morfologías tipo emulsión y macrorred encontradas para los diferentes los PMA obtenidos, se detalla la morfología a dos ampliaciones: 40X y 1000X. En las Figuras V.3 a V.5 se muestra la morfología de fases de los PMA obtenidos con materiales SBS lineales, variando el contenido de estireno y peso molecular, a los dos niveles de polímero adicionado (3.5 y 12% en peso).

La morfología de los PMA obtenida a 1000X corresponde a aquella encontrada tanto por otros autores [Kraus, 1982; Brûlé-Brion-Tanguy, 1988; Bouldin-Collins-Berker, 1991; Adedeji et al, 1996; Lu, 1997; y Lesueur et al, 1998] como por este estudio [capítulo IV], ya que para cada polímeros utilizado se produjeron los PMA al 3.5% en peso mostrando la morfología tipo emulsión de partículas esféricas de polímero dispersas en una matriz de asfalto, tal como se ilustra en los recuadros de las Figuras V.3 (a y c), V.4 (a y c) y V.5 (a y c).

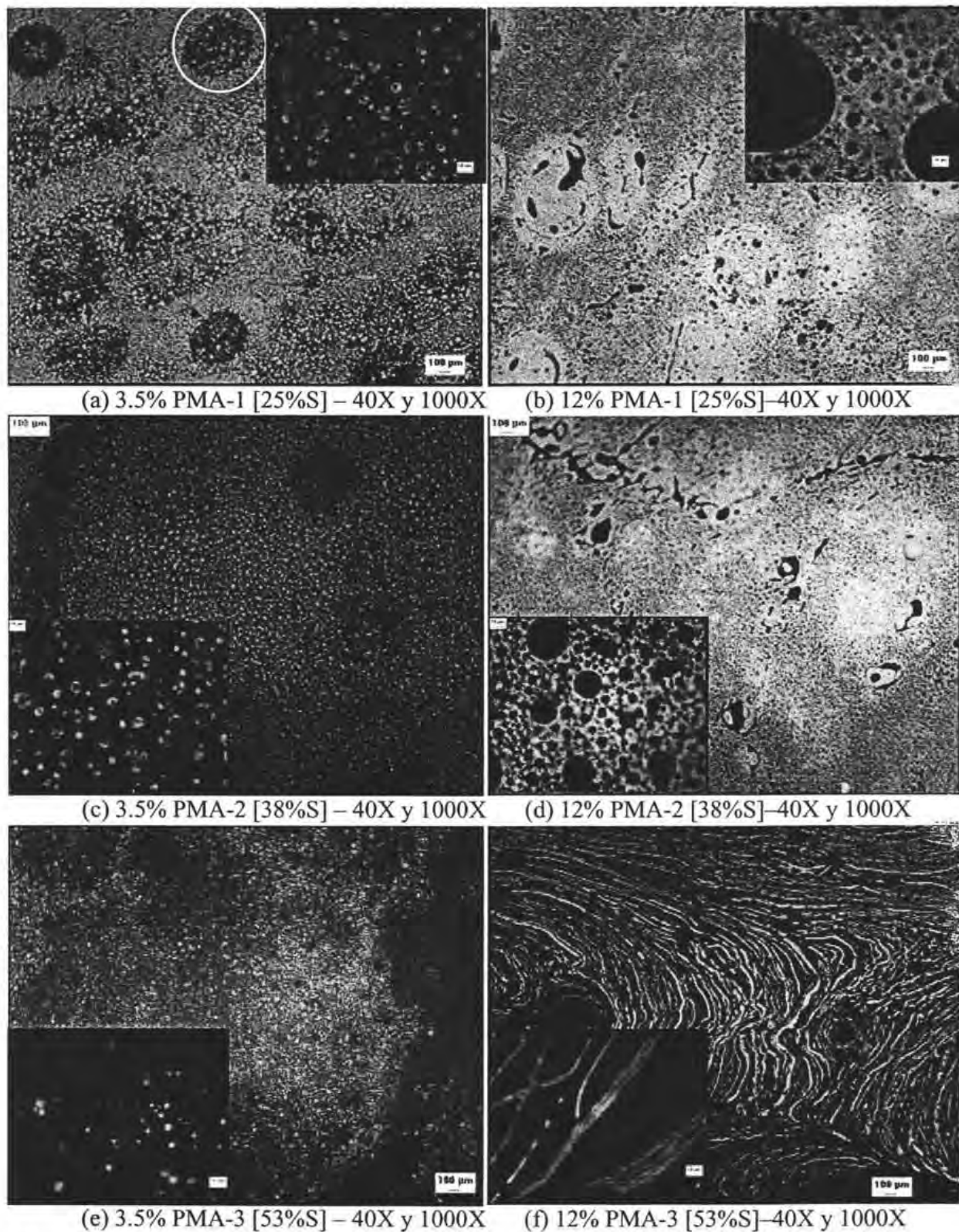


FIGURA V.3. Morfología de los PMA al 3.5% y 12% en peso de SBS de 100000 g/mol

CAPÍTULO V. EFECTO DEL TAMAÑO DE BLOQUES (CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO)

Con la ampliación a 40X, en los diferentes PMA al 3.5% en peso de polímero, se corrobora las asociaciones de asfaltenos con diámetro promedio de 200 μm formadas por el proceso de destilación física cuando se adiciona un SBS al AC-20, por ejemplo, la Figura V.3a muestra en un círculo una de esas asociaciones para el material 3.5% PMA-1.

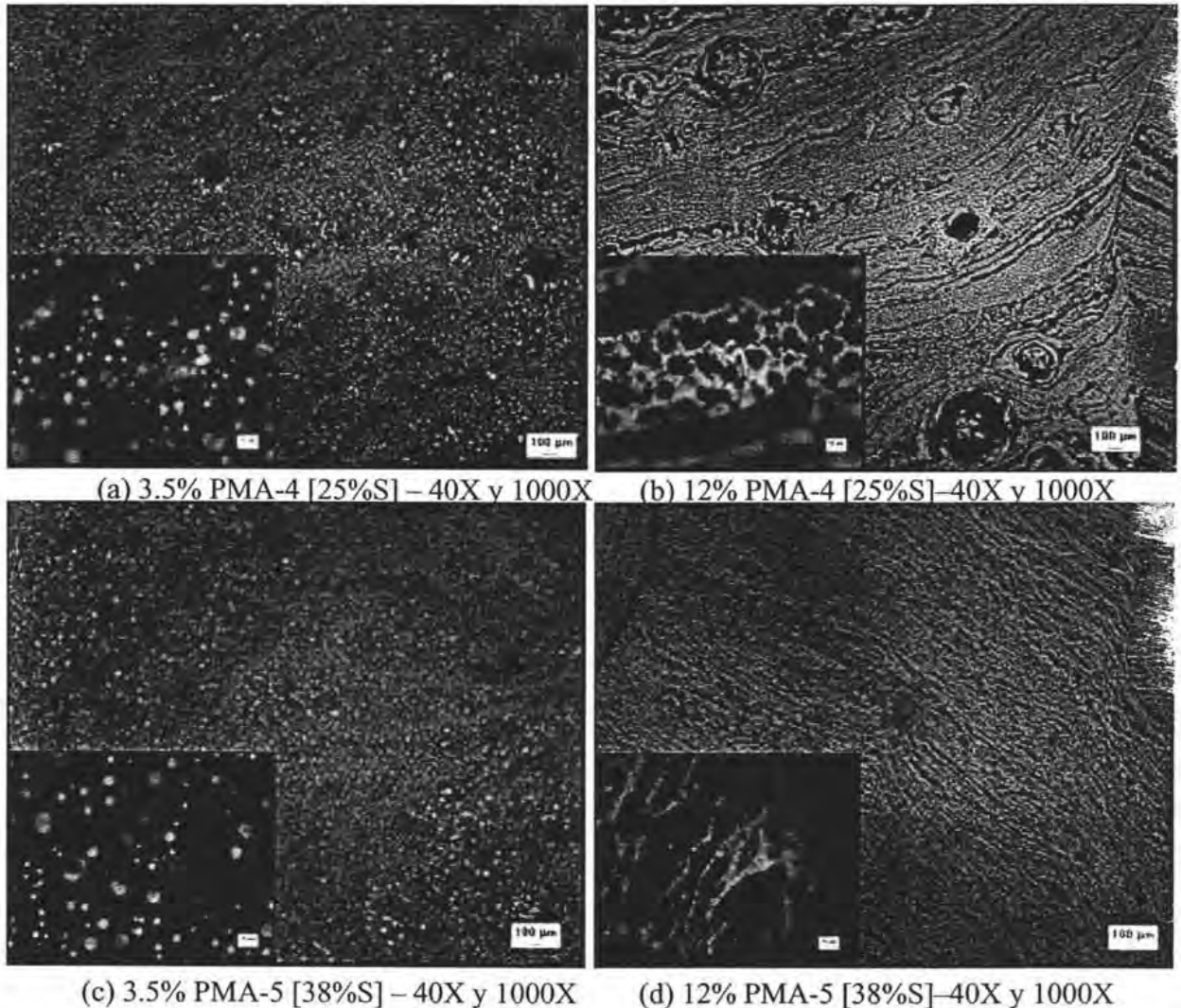
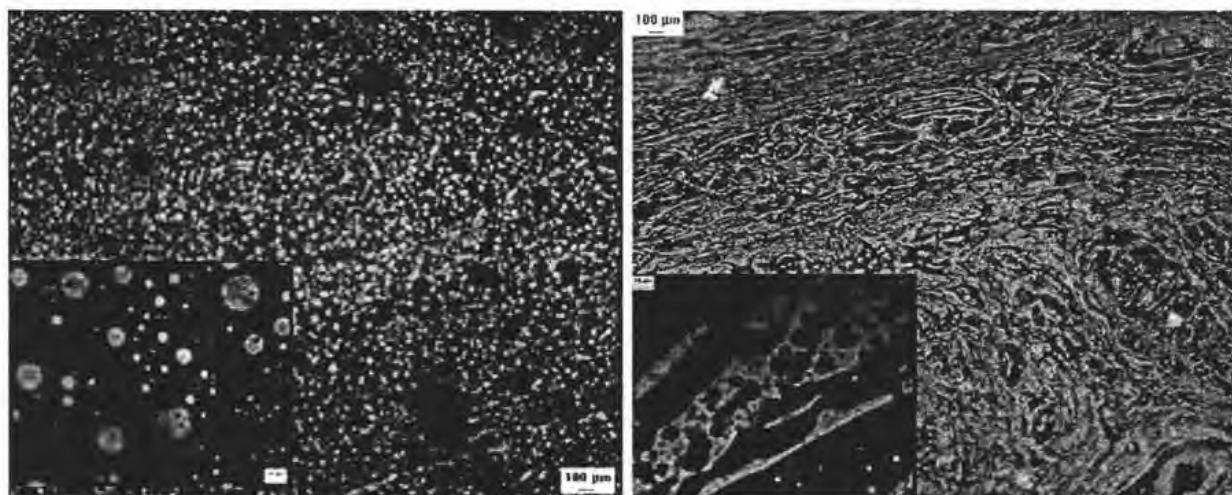


FIGURA V.4. Morfología de los PMA al 3.5% y 12% en peso de SBS de 150000 g/mol

En forma cualitativa, se puede ver en las Figuras V.3 a V.5 que el tamaño de las asociaciones de asfaltenos decrece con el aumento en el contenido de estireno en el SBS de peso molecular similar. Asimismo, la forma de esas asociaciones también cambia, estando definidas cuando se utilizó un SBS con 25% en peso de estireno (Figura V.3a), y siendo

CAPÍTULO V. EFECTO DEL TAMAÑO DE BLOQUES (CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO)

amorphas cuando se usó un SBS con 53% en peso de estireno (Figura V.3c). Esas observaciones también se presentan con polímeros SBS de mayor peso molecular, como se ilustra en las Figuras V.4 (a y c) y V.5 (a y c). Por consiguiente, se establece que la dispersión del SBS depende del contenido de estireno en el SBS.



(a) 3.5% PMA-6 [25%S] – 40X y 1000X (b) 12%PMA-6 [25%S]–40X y 1000X



(c) 3.5% PMA-7 [44%S] – 40X y 1000X

FIGURA V.5. Morfología de los PMA con los SBS de 190000 g/mol

Al adicionar 12% en peso de polímero de 100000 g/mol, los PMA formados muestran la morfología de macrorred (Figuras V.4 b y d) cuando el contenido de estireno es de hasta 38%, pero no se presenta dicha morfología cuando el contenido de estireno es de 53% en

CAPÍTULO V. EFECTO DEL TAMAÑO DE BLOQUES (CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO)

peso en el SBS adicionado, sino que se observa la morfología de hilos constituidos de la fase rica en polímero dispersos en la matriz de asfalto (Figura V.4f). Al incrementarse el peso molecular, los PMA al 12% en peso de SBS muestran mayormente la morfología de hilos (Figuras V.4b, V.4d, y V.5b). Así, se deduce que el aumento en el peso molecular del SBS manteniendo la concentración másica constante de SBS produjo que la cantidad molar de SBS adicionada fuera menor, como se ve en la Tabla V.3.

Revisando los datos de la Tabla V.3 se establece que en los PMA al 12% sólo se encontró la macrorred (Figuras V.3) cuando el contenido molar del SBS fue al menos de 22.0×10^{-5} moles, y el correspondiente al bloque central de polibutadieno de 16.3×10^{-5} moles. Así, se establece que esos contenidos molares son los mínimos requeridos para lograr la morfología de macrorred en un PMA con polímeros tribloque SBS lineales.

TABLA V.3
Contenido molar del bloque central de PB y del polímero SBS

PMA	Contenido de polímero adicionado [g]	PM de cada bloque de PS [g/mol]	PM del bloque de PB [g/mol]	Contenido molar del bloque de PB [moles]	Contenido molar de SBS [moles]
AC-20	0	0	0	0	0
3.5% PMA-1	7	13201	79204	5.58E-05	6.63E-05
3.5% PMA-2	7	20744	67692	4.76E-05	6.41E-05
3.5% PMA-3	7	33016	58557	3.43E-05	5.62E-05
3.5% PMA-4	7	21382	128289	3.44E-05	4.09E-05
3.5% PMA-5	7	26894	87759	3.69E-05	4.95E-05
3.5% PMA-6	7	26009	156057	2.82E-05	3.36E-05
3.5% PMA-7	7	42476	108120	2.49E-05	3.63E-05
12.0% PMA-1	24	13201	79204	19.1E-05	22.7E-05
12.0% PMA-2	24	20744	67692	16.3E-05	22.0E-05
12.0% PMA-3	24	33016	58557	11.8E-05	19.3E-05
12.0% PMA-4	24	21382	128289	11.8E-05	14.0E-05
12.0% PMA-5	24	26894	87759	12.6E-05	17.0E-05
12.0% PMA-6	24	26009	156057	9.68E-05	11.5E-05
12.0% PMA-7	24	42476	108120	8.54E-05	12.4E-05

Mientras que para formar la macrorred en el PMA con un copolímero bloque gradual SB lineal fue necesario adicionar 21.9×10^{-5} moles de ese polímero (ver sección IV.2.1), con

CAPÍTULO V. EFECTO DEL TAMAÑO DE BLOQUES (CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO)

los polímeros tribloque SBS lineales se requirió de 22.0×10^{-5} moles, por lo que se deduce que el arreglo de monómeros ya sea de bloque *perfecto* o bloque *gradual* y la arquitectura dibloque o tribloque no tienen efecto en el valor de esa concentración molar, aunque sí el contenido total de poliestireno ya que éste fija tanto al contenido de polibutadieno como a la morfología inicial de polímeros de estireno y butadieno (ordenamiento de los microdominios de poliestireno y polibutadieno).

El análisis cuantitativo de las morfologías estudiadas se resume en la Tabla V.4 omitiendo los datos de los PMA donde se presenta la morfología de hilos dispersos ya que no se pueden caracterizar con un diámetro promedio. Para los PMA al 3.5% en peso de SBS, d corresponde al diámetro promedio de las partículas de polímero dispersas mientras que D para los PMA al 12% en peso de SBS corresponde al diámetro promedio de los nodos de asfaltenos dispersos dentro de la macrorred cuando se presenta la inversión de fases. El diámetro promedio y la fracción volumen de polímero se determinaron a partir de la medición de las áreas de cada partícula de polímero o de cada nódulo de asfaltano disperso o en el asfalto o en el continuo. En ambos casos (partículas y nodos) se consideraron de forma esférica. En algunos casos no fue posible la medición adecuada de esas propiedades debido a que las partículas eran amorfas, por lo que se prefirió omitir su evaluación.

TABLA V.4
Propiedades morfológicas de los PMA variando el contenido de estireno

PMA	d [μm] partículas polímero	D [μm] nodos de asfaltenos	Fracción polímero ϕ [% volumen]
3.5% PMA-1	12.9	-	36
3.5% PMA-2	10.8	-	26
3.5% PMA-3	9.5	-	17
3.5% PMA-4	7.8	-	8
3.5% PMA-5	5.6	-	10
3.5% PMA-6	4.0	-	13
3.5% PMA-7	5.1	-	---
12% PMA-1	-	9.0	83
12% PMA-2	-	5.0	88
12% PMA-3	-	---	42
12% PMA-4	-	---	48
12% PMA-5	-	---	67
12% PMA-6	-	---	37

La dispersión del polímero depende de la miscibilidad entre las fases asfalto/polímero, por lo que es posible utilizar el esquema de PMA propuesto por Wloczysiak-Vidal-Papirer [1997b], donde el PMA puede verse como un sistema de dos fases (una fase *B* de asfalto y otra fase *P* de polímero) pero coexistiendo en ambas fases una fase común a las dos denominada *NA* constituida de compuestos saturados y aromáticos, los cuales son parte de la fracción malténica (Figura I.3).

Bajo el esquema de Wloczysiak-Vidal-Papirer [1997b] la formación de la macrorred se originaría por el hinchamiento preferencial del bloque central de polibutadieno gracias a que el valor de su parámetro de solubilidad es similar a la fracción aromática de los maltenos (Tabla I.1) en congruencia con lo reportado por Adedeji et al [1996].

La disolución del polímero con los maltenos (fase *NA*) depende también del tipo de proceso empleado [Adedeji et al, 1996] como se discutió en el capítulo anterior, por lo que con polímeros tribloque SBS lineales el hinchamiento comenzaría por los microdominios de polibutadieno que estén más expuestos y mejor ordenados, dependiendo de la morfología inicial del SBS dado que los bloques de poliestireno que forman también microdominios no se hinchan por su mayor diferencia en parámetros de miscibilidad con las fracciones del asfalto y por el intervalo de contenido de polímero adicionado al asfalto. Se propone, entonces, que el mecanismo de dispersión del polímero en el asfalto se lleve a cabo mediante dos etapas.

La primera etapa consiste en hinchar al polímero y la segunda (si se tiene la miscibilidad adecuada) se refiere a la disolución del polímero en el asfalto. Esas dos etapas dependen de varios factores, tales como: parámetros de solubilidad de cada componente tanto del asfalto como del polímero, morfología inicial del polímero u ordenamiento molecular y condiciones de mezclado.

El proceso de hinchamiento es el mecanismo más sencillo ya que se requiere sólo la presencia de polibutadieno. En el caso de homopolímeros de polibutadieno, se observaría

alto hinchamiento pero no se formaría una red elástica, ya ese polímero no tiene unido a su cadena poliestireno, el cual es necesario para la formación de una estructura tipo red.

En copolímeros en bloque de estireno y butadieno, el proceso de hinchamiento del polibutadieno depende del grado de ordenamiento en el que se encuentren los microdominios de polibutadieno y de poliestireno. Así, si existe alto ordenamiento, los microdominios de polibutadieno pueden disolverse parcialmente o mostrar alto hinchamiento con el asfalto, hasta donde los parámetros de solubilidad de las fracciones participantes del asfalto lo permitan, y por otra parte, los microdominios de poliestireno sólo se hinchan ligeramente manteniendo la estructura tipo red del polímero aunque saturada por los maltenos que la hinchan dentro de la fase rica en polímero en el PMA.

En el caso de que se presente mayormente la disolución de microdominios de polibutadieno se favorecerá la morfología de una macrorred compacta donde las partículas dispersas de polímero son muy pequeñas sin inclusiones de asfalto, vista en algunas fotos presentadas en las Figuras V.3 a V.5. Por otra parte, si se presenta únicamente alto hinchamiento debido a microdominios desordenados de polibutadieno poco expuestos a tener interacciones con los maltenos, se favorece la morfología de emulsión con partículas con inclusiones de asfalto (macrorred localizada en esas partículas) y después si el contenido molar de polímero adicionado es suficiente se favorecerá la morfología de macrorred (inversión de fases). Uno de los casos más notables de la morfología de macrorred compacta donde el hinchamiento aparente es escaso (Figura V.5c) es el material 3.5% PMA-7, cuyo polímero precursor SBS-7 pertenece a la serie de mayor peso molecular y tiene contenido medio de estireno (Tabla V.1: 185645 g/mol y 44% en peso de estireno total).

La selección preferente de uno de los dos procesos de formación de la morfología de macrorred compacta o de partículas pequeñas sin inclusiones de asfalto, o de la morfología de macrorred o de alto hinchamiento se observa también en los PMA al 3.5% en peso de SBS. El incremento en el tamaño de bloques del polímero SBS produjo tanto la disminución del tamaño de las partículas ricas en polímero como la desaparición gradual de las inclusiones de asfalto (fase rica en asfaltenos) dentro de las partículas de polímero visto

en los recuadros de las Figuras V.3 (a, c, y e), es decir, la formación de una macrorred compacta.

En la Figura V.6 se ilustra esa tendencia decreciente del diámetro promedio de las partículas ricas en polímero dispersas en el asfalto en función del contenido de estireno presente en el SBS adicionado al asfalto. Cabe mencionar que la ecuación mostrada en la Figura V.6 corresponde a los datos de los PMA producidos con los SBS de 100000 g/mol y sólo es una correlación empírica por lo que no tiene significado físico cuando el contenido de estireno en el SBS es cero (sería un homopolímero de polibutadieno) ya que el PMA no tendría la misma morfología que tiene con la adición de un copolímero de estireno y butadieno.

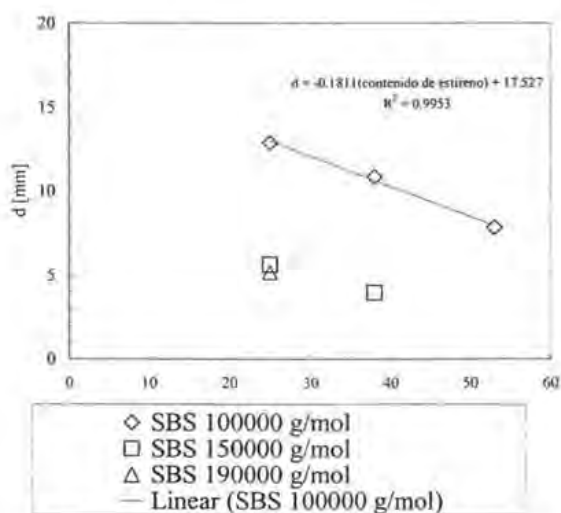


FIGURA V.6. d vs. contenido de estireno en el SBS para los PMA al 3.5% de SBS

Si se relaciona la morfología inicial del SBS puro con la dispersión en el PMA, la morfología laminar de poliestireno y polibutadieno se puede considerar como la más ordenada y con mayor área de contacto con los maltenos, la cual favorecerá la formación de una macrorred compacta dando origen a partículas más pequeñas dispersas en la matriz de asfalto con el detrimento en el hinchamiento aparente; por el contrario, la morfología de microdominios de poliestireno esféricos producirá preferentemente alto hinchamiento o formación de partículas con inclusiones de asfalto.

V.2.3 Comportamiento a baja temperatura. El comportamiento que presenta la rigidez $S(t)$ en una prueba de deformación lenta para los diferentes PMA con polímeros de 100000 g/mol analizando dos contenidos de polímero (3.5 y 12% en peso) es el esperado ya que en una gráfica de $\log S(t)$ vs. T (Figura V.7) se observa que $S(t)$ decrece con el incremento en la temperatura de prueba.

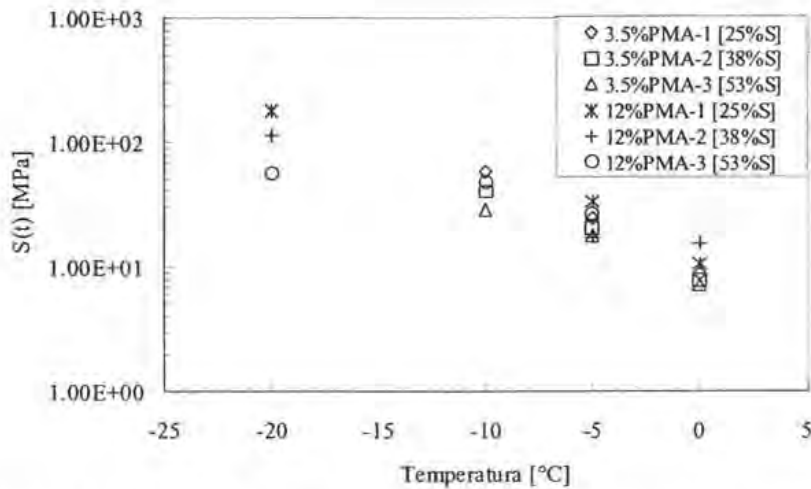


FIGURA V.7. $S(t)$ vs. T para los PMA con los SBS de 100000 g/mol

Al 3.5% en peso de polímero y en el intervalo de baja temperatura (-20°C a 0°C) los PMA muestran un comportamiento mecánico más frágil que dúctil, dado que las propiedades del asfalto original dominan la respuesta mecánica del PMA [Kraus, 1982]. Las Figuras V.8a y V.8b presentan los resultados de la rigidez $S(t)$ de los PMAs (al 3.5 y 12% en peso de polímero) en función del contenido de estireno presente en los SBS de 100000 g/mol. La rigidez $S(t)$ presenta diferentes tendencias dependiendo el contenido la temperatura y el contenido de polímero adicionado para producir al PMA. Para el caso de los PMA al 3.5% en peso de polímero, la Figura V.8a muestra que a 0°C se tiene la menor variabilidad de la $S(t)$ en función del contenido de estireno en el SBS, pero a -5°C y a -10°C la $S(t)$ disminuye con el aumento del contenido de estireno en el SBS. Con los PMA al 12% en peso de SBS, se ve en la Figura V.8b que a la temperatura de prueba de 0°C la $S(t)$ aumenta con el incremento en el contenido de estireno en el SBS, a -5°C la $S(t)$ primero disminuye en el intervalo entre 35 y 40% de estireno para posteriormente aumentar en el intervalo arriba de

40% de estireno, y a -20°C la $S(t)$ disminuye conforme se incrementa el contenido de estireno en el SBS.

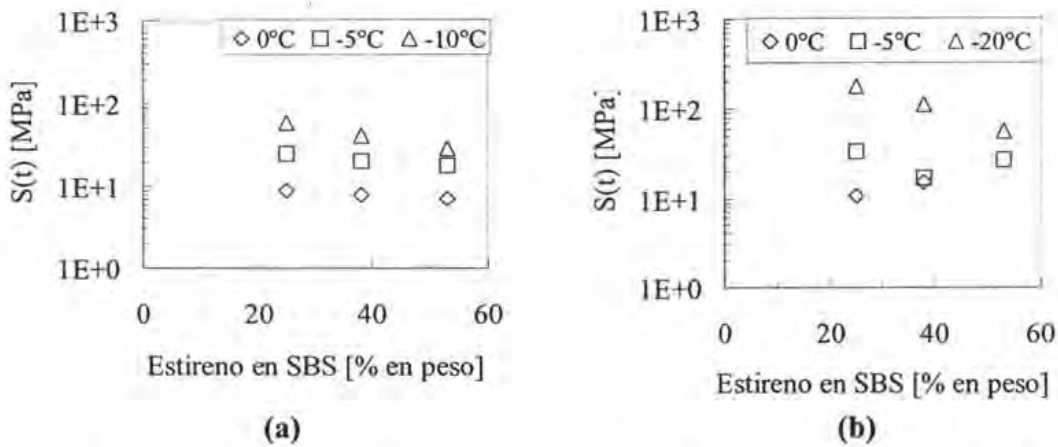


FIGURA V.8. $S(t)$ vs. contenido de estireno en los SBS de 100000 g/mol para los PMA al (a) 3.5% y (b) 12% en peso

Una explicación a este comportamiento de aumento o disminución de la rigidez del PMA puede atribuirse a la manera como el polímero está interactuando con el asfalto ya que puede como se vio en los resultados de morfología (Figura V.3), ésta se ve modificada cuando se incrementa el contenido de estireno. Aparentemente, la formación de bloques más grandes de poliestireno en el SBS (mayor contenido de estireno) puede producir algunos PMA con menor rigidez a baja temperatura, pero el efecto no es del todo claro y se requiere de mayores evidencias para discutirlo con mayor claridad.

Una de las variables asociadas a la resistencia a la fractura del asfalto en el intervalo de baja temperatura, es la rapidez de cambio de la rigidez expresada como la pendiente $m = d \log J(t) / d \log t$ determinada a los 60 segundos de iniciada la prueba de deformación lenta. El valor de m en función de la temperatura toma un valor constante, a temperaturas cercanas a la T_g del PMA y tiende a aumentar cuando la temperatura de prueba se aleja del estado vítreo del PMA hacia temperaturas más altas, como se observa en la Figura V.9 donde dicha pendiente m aumenta en función de la temperatura para los PMA al 3.5% y 12% en peso de SBS de 100000 g/mol.

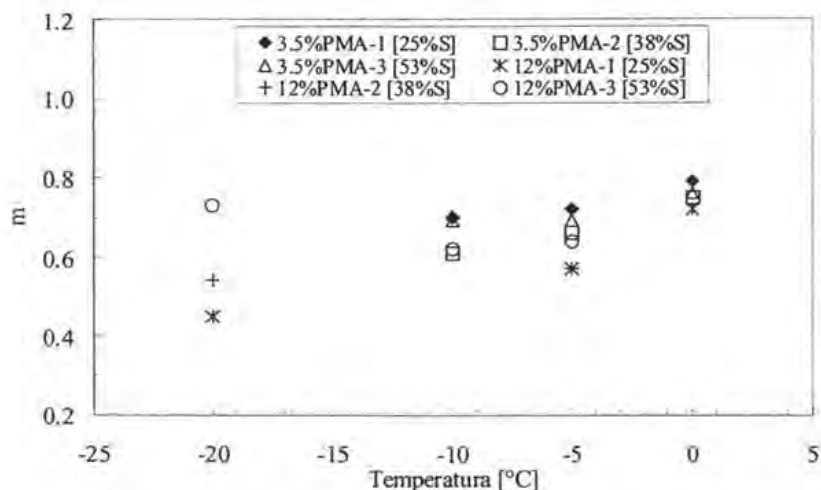


FIGURA V.9. m vs. T para los PMA con los SBS de 100000 g/mol

En los PMA al 3.5% en peso de SBS, m tiene poca dependencia del contenido de estireno quedando acotado entre 0.6 y 0.8 (Figura V.10a), debido al mayor efecto de la matriz de asfalto comparada al efecto del polímero, en congruencia con Kraus [1982]. El comportamiento de m en función del contenido de estireno para los PMA al 12% en peso de SBS (Figura V.10b) produjo que m mostrara una tendencia a aumentar, contraria a lo observado en los PMA a contenido bajo de polímero, lo que comprueba que a esa concentración de polímero utilizada, el efecto del polímero SBS es significativo, extendiendo la T_g del material a temperaturas más bajas que la del asfalto puro (-25°C), por lo que el PMA presenta un comportamiento más dúctil a las temperaturas de prueba. En este caso los valores de m fluctúan entre 0.4 y 0.7.

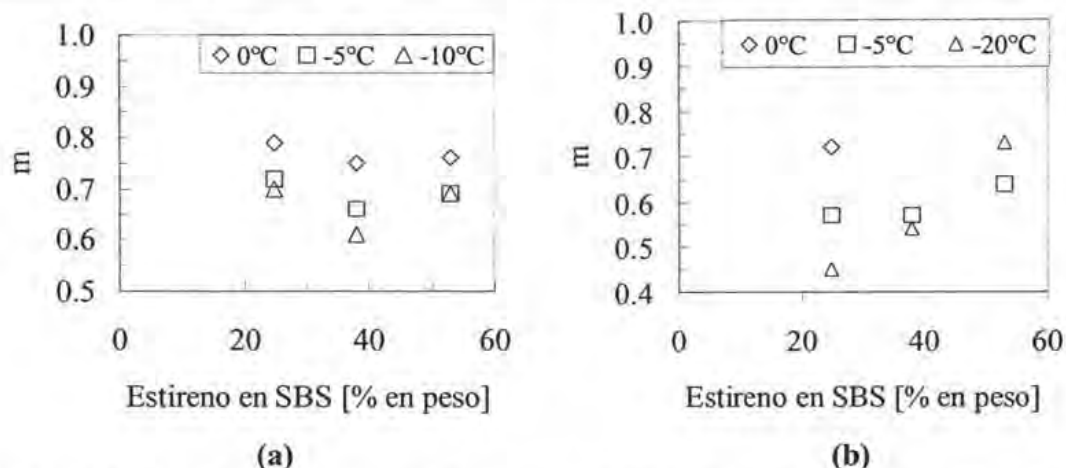


FIGURA V.10. m vs. contenido de estireno en SBS de 100000 g/mol para los PMA al (a) 3.5% y (b) 12 % en peso

V.2.4 Comportamiento a temperatura ambiente (25°C). En el intervalo de temperatura entre 5 y 40°C, normalmente se determina $G^* \text{ sen } \delta$ relacionado específicamente con la resistencia a la fatiga de los PMA, cuando éstos se evalúan en el intervalo de frecuencias entre 1 y 16 Hz [Christensen-Anderson, 1992]. En general, los datos obtenidos del factor de fatiga a 25°C, para los PMA al 3.5% en peso de los SBS de 100000 g/mol (Figura V.11a) variando el contenido de estireno en el SBS, muestran que esa variable es independiente de la concentración de estireno ya que se superponen todas las curvas en prácticamente una sola.

El comportamiento viscoelástico del PMA también puede determinarse con $\tan \delta = G''/G'$, como se ve en la Figura V.11b, donde se presenta en el intervalo entre 0.1 y 1 rad/s dos tendencias de $\tan \delta$ en función del contenido de estireno en el SBS: i) aumenta de forma significativa, por lo que el PMA toma un carácter mayormente viscoso y ii) aumenta en forma menos significativa tendiendo a la formación de una meseta (sin llegar a ser realmente una meseta) lo que puede indicar la presencia de una red débil interactuando en el PMA, de tal forma que desplaza ligeramente la zona de flujo a frecuencias más bajas (o a mayor temperatura si se aplica el principio de superposición tiempo-temperatura). Las dos tendencias son dependientes del contenido de estireno del SBS, ya que la región de menor

crecimiento de $\tan\delta$ se da preferentemente en los materiales con mayor contenido de estireno en el SBS.

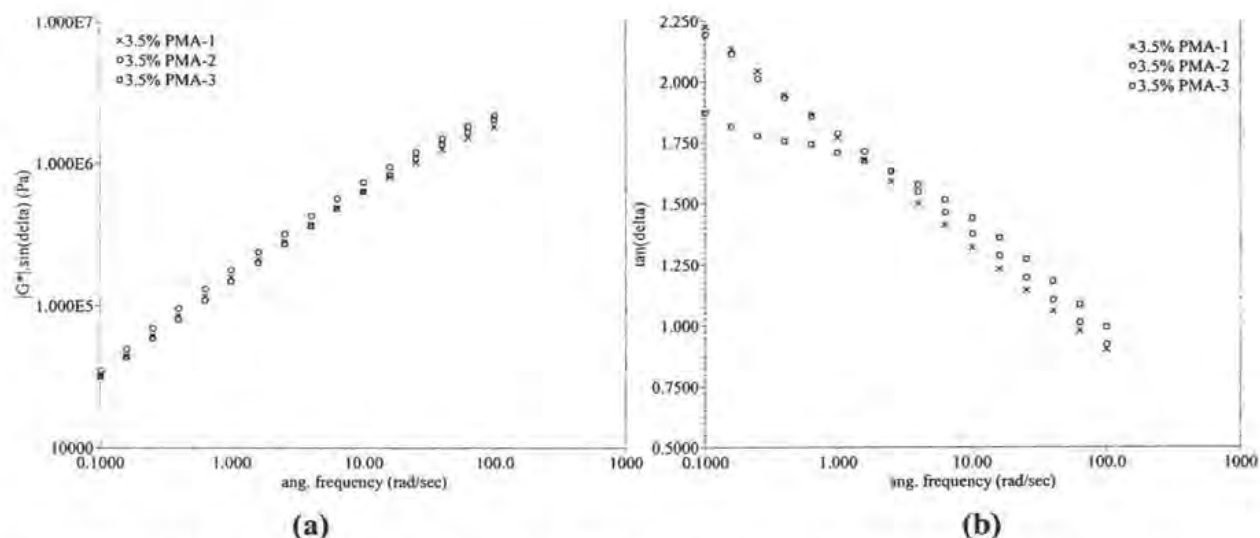


FIGURA V.11. (a) $G' \text{ sen } \delta$ y (b) $\tan \delta$ a 25°C vs. ω para los PMA al 3.5% en peso de SBS de 100000 g/mol

El incremento sutil del carácter elástico del PMA se puede explicar observando el comportamiento del SBS puro, ya que un aumento en el contenido de estireno produce incremento en G_N^0 (Tabla V.2), el cual está asociado con los enredamientos físicos [Ferry, 1980]. Entonces, en este estudio se propone que el incremento en el contenido de estireno aumenta el orden inicial del polímero SBS puro favoreciendo la formación de conexiones tipo puente entre los microdominios de poliestireno y, en consecuencia, aumenta el carácter elástico del polímero. Así, aún a concentración baja de polímero en el PMA, las propiedades propias del polímero modifican al asfalto visualizando una diferencia sutil en $\tan\delta$ a bajas frecuencias.

Las observaciones y planteamientos hechos hasta aquí son válidos también para los PMA hechos con los SBS de mayor peso molecular (150000 g/mol y 190000 g/mol) como se ve en la Figura V.12 (a y b), es decir, el incremento en el contenido de estireno y peso molecular en el SBS repercuten en la morfología inicial del polímero SBS puro (Figura

V.1), la cual a su vez afecta la dispersión del polímero como se comprobó en la morfología de las fases, dando lugar a una fracción volumen de polímero (no fácilmente cuantificable) de partículas pequeñas sin inclusiones de asfalto que refuerzan la matriz modificando $\tan\delta$ a bajas frecuencias.

El incremento en el peso molecular del SBS aumenta el tamaño de sus bloques tanto de poliestireno y polibutadieno pudiendo, por lo tanto, aumentan las conexiones entre los microdominios de poliestireno y la cantidad de enredamientos físicos, lo que propicia que la longitud de la región de menor crecimiento de la $\tan\delta$ aumente en los polímeros puros. Esos efectos en el SBS puro se reflejan en una mayor elasticidad en el PMA, aún con contenido bajo de polímero (Figura V.12).

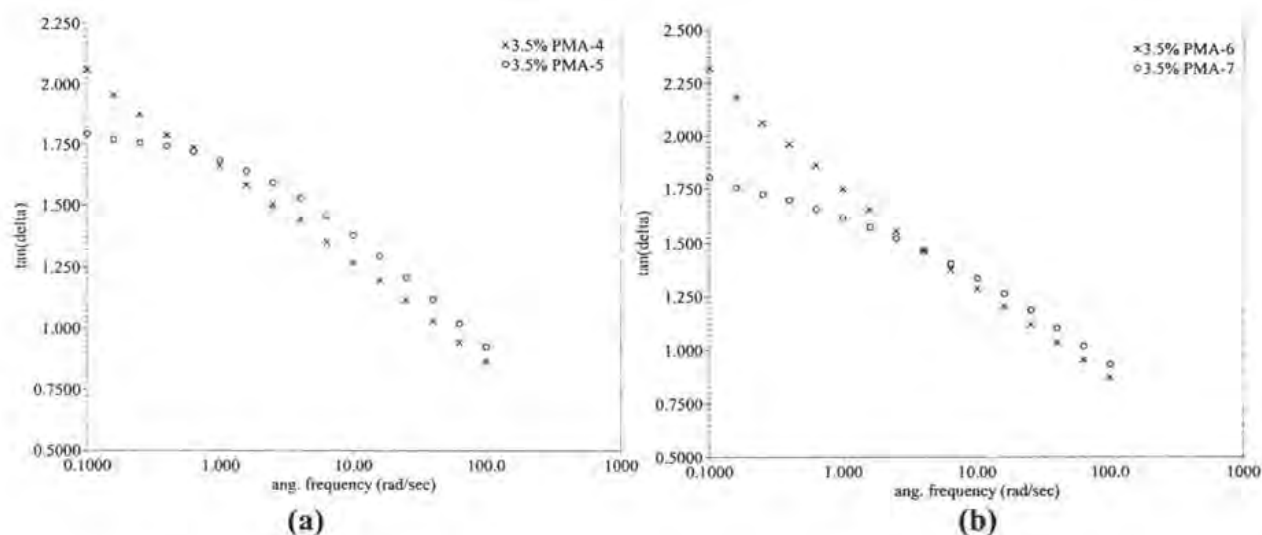


FIGURE V.12. $\tan\delta$ a 25°C vs. ω para los PMA al 3.5 % en peso de SBS de (a) 150 000 g/mol y (b) 190000 g/mol

Los resultados del barrido de frecuencia a 25°C para $G^* \sin\delta$ y $\tan\delta$ de los PMA al 12 % en peso de SBS de 100000 g/mol se muestran en la Figura V.13, corroborando de manera más notoria las observaciones encontradas en los PMA al 3.5% en peso de polímero, es decir, las diferencias en el comportamiento de $\tan\delta$ a bajas frecuencias (entre 0.1 y 1 rad/s) se acentúan y es posible ahora distinguir diferencias en el factor de fatiga cuando se incrementa el contenido de estireno.

CAPÍTULO V. EFECTO DEL TAMAÑO DE BLOQUES (CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO)

Como ejemplo del efecto de alto estireno en el SBS, se usó un SBS con 53% en peso de estireno (morfología inicial de láminas de poliestireno) para producir la muestra 12% PMA-3 cuya morfología final es de macrorred compacta (Figura V.3f) ya que dentro de los hilos no se observan el mismo número de inclusiones de asfalto como en el caso de una macrorred menos compacta. Esta hipótesis puede evidenciarse porque a pesar de no haber formado la macrorred con alto hinchamiento, el tamaño de los bloques (contenido de estireno) sí influye primero en la morfología de fases en el PMA y después en las propiedades viscoelásticas del asfalto. Con esta observación, se plantea que la macrorred compacta refuerza en forma diferente a la matriz de asfalto y juega un papel más crítico que la formación y calidad de la macrorred menos compacta.

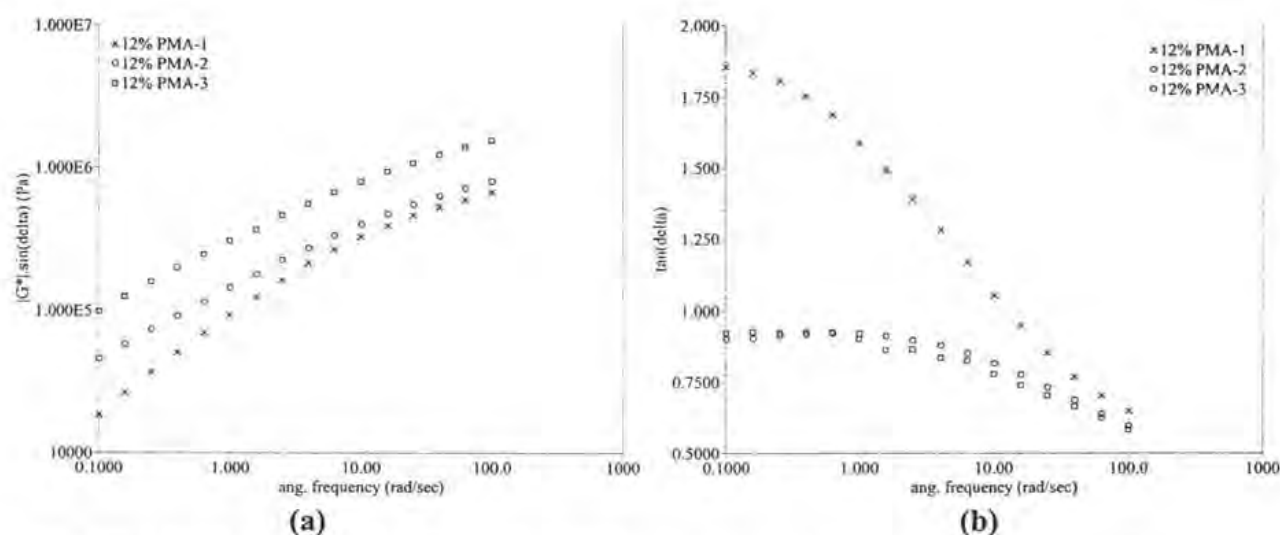


FIGURA V.13. (a) $G^* \sin \delta$ y (b) $\tan \delta$ a 25°C vs. ω para los PMA al 12% en peso de SBS de 100000 g/mol

Para validar la suposición del efecto tanto de una macrorred compacta en el PMA como de la microrred del SBS se hicieron mezclas de asfalto AC-20 con 12% en peso de SBS de diferente peso molecular. En el caso de los PMA con polímeros de 150000 g/mol, las tendencias encontradas corroboran lo planteado, observando un aumento de la resistencia a la fatiga (Figura V.14a) y la aparición en la curva de $\tan \delta$ (Figura V.14b) de una pequeña región de menor crecimiento de $\tan \delta$ en función de la frecuencia que recorre la zona de flujo a frecuencias más bajas, aún sin presentar la macrorred (Figura V.4).

CAPÍTULO V. EFECTO DEL TAMAÑO DE BLOQUES (CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO)

En general, se puede resumir hasta este punto que el incremento del contenido de estireno en el polímero SBS tribloque lineal puro de peso molecular similar, produjo cambio en la morfología inicial, en congruencia con Fontanille-Gnanou [2002] y Trin An Huy et al [2003]; esta última es promovida por el incremento en el ordenamiento de las cadenas del polímero. A mayor ordenamiento se incrementa el valor de G_N^0 , y por lo tanto, la elasticidad del SBS, y la dispersión del polímero en el asfalto tiende hacia partículas de polímero más pequeñas sin inclusiones de asfalto (formación de una macrorred más compacta), lo cual produce la disminución de la fracción volumen aparente. Esa morfología final afecta a su vez a las propiedades reológicas a temperatura de 25°C. El efecto es notorio inclusive en concentraciones de polímero pequeñas de alrededor de 3.5 % en peso en el intervalo de bajas frecuencias (o altas temperaturas, por la equivalencia tiempo-temperatura). El mismo efecto se presenta cuando el peso molecular del SBS utilizado aumenta debido al incremento en la longitud de la meseta donde aparece G_N^0 producido por un mayor anudamiento de las cadenas y número de conexiones tipo puente entre los microdominios de poliestireno.

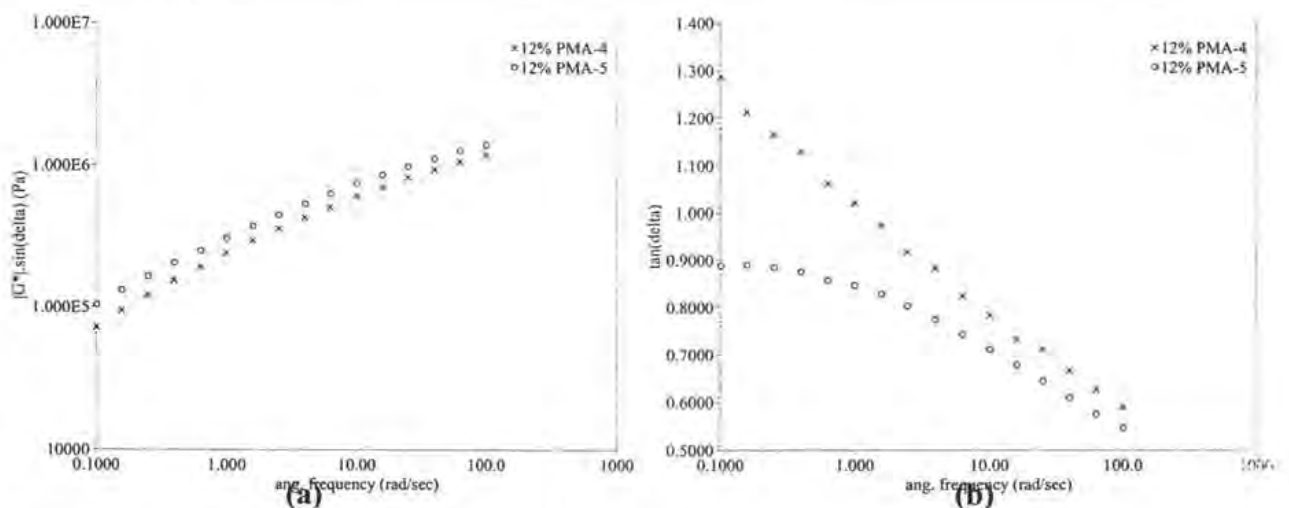


FIGURA V.14. (a) $G'' \sin \delta$ y (b) $\tan \delta$ a 25°C vs. ω para los PMA al 12% en peso de SBS de 150000 g/mol

V.2.5 Comportamiento a temperaturas intermedias y elevadas. En anteriores trabajos como el de Kraus [1982], Adedeji et al [1996] y Lesueur et al [198] se concluía que los PMA a bajos contenidos de polímero SBS, el sistema formado es heterogéneo presentando zonas ricas en polímero disperso en una matriz de asfalto y que no se observaba grandes efectos del polímero debido a que las propiedades del asfalto predominan sobre el polímero. Los resultados obtenidos en este trabajo son congruentes con esos estudios previos pero se resalta el hecho del efecto de los dos tipos de redes presentes en el PMA (microrred y macrorred), el efecto del peso molecular y del contenido de estireno, y por lo tanto, de la morfología inicial y ordenamiento de los microdominios de poliestireno y polibutadieno.

Para analizar los datos reológicos en el intervalo de temperaturas intermedias y altas se usaron los diagramas *black* encontrados en la literatura [Lu, 1997 y Lesueur et al, 1998]. El diagrama presenta δ vs. $\log G^*$ e implica una superposición tiempo-temperatura de los datos reológicos obtenidos a diferentes frecuencias o temperaturas de prueba, ya que los datos se superponen en una sola curva como se demostró en el capítulo anterior.

En la Figura V.15 se presentan los diagramas *black* de los diferentes los PMA obtenidos para cada una de las tres series de polímeros analizados, donde están (a) los PMA con SBS de 100000 g/mol, (b) los PMA con SBS de 150000 g/mol, y (c) los PMA con SBS de 190000 g/mol. Se observa que el incremento en el contenido de estireno en el SBS para cada una de las tres series recorre las curvas *black* de los PMA verticalmente de manera descendente, es decir, δ decrece lo que significa que el PMA incrementa su carácter elástico, retardando la aparición de la región de flujo. Eso significa que a mayor concentración de estireno en el SBS se producirán los PMA con mayor elasticidad y menor susceptibilidad a la temperatura coincidiendo con los resultados encontrados en la morfología (Figuras V.3 a 5) y en las propiedades reológicas a temperatura ambiente.

El análisis cuantitativo del diagrama *black* para los PMA de contenido bajo de polímero no es del todo posible debido a que es difícil establecer las coordenadas denominadas *min0*, *máx1* y *min2* (Figura V.15). En lugar de un *min0* bien definido en el intervalo de altos G^*

CAPÍTULO V. EFECTO DEL TAMAÑO DE BLOQUES (CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO)

(arriba de 10^4 Pa) sólo aparece una inflexión en la curva del material identificado como 3.5% PMA-3 correspondiente al PMA con el SBS de mayor contenido de estireno (53 % en peso). Sin embargo, los valores más pequeños de δ y el comportamiento de la curva hacen suponer que la participación de las redes presentes en el PMA (microrred y macrorred) tienen efecto a pesar del contenido bajo de polímero comparadas con los PMA con SBS de contenidos más bajos de estireno.

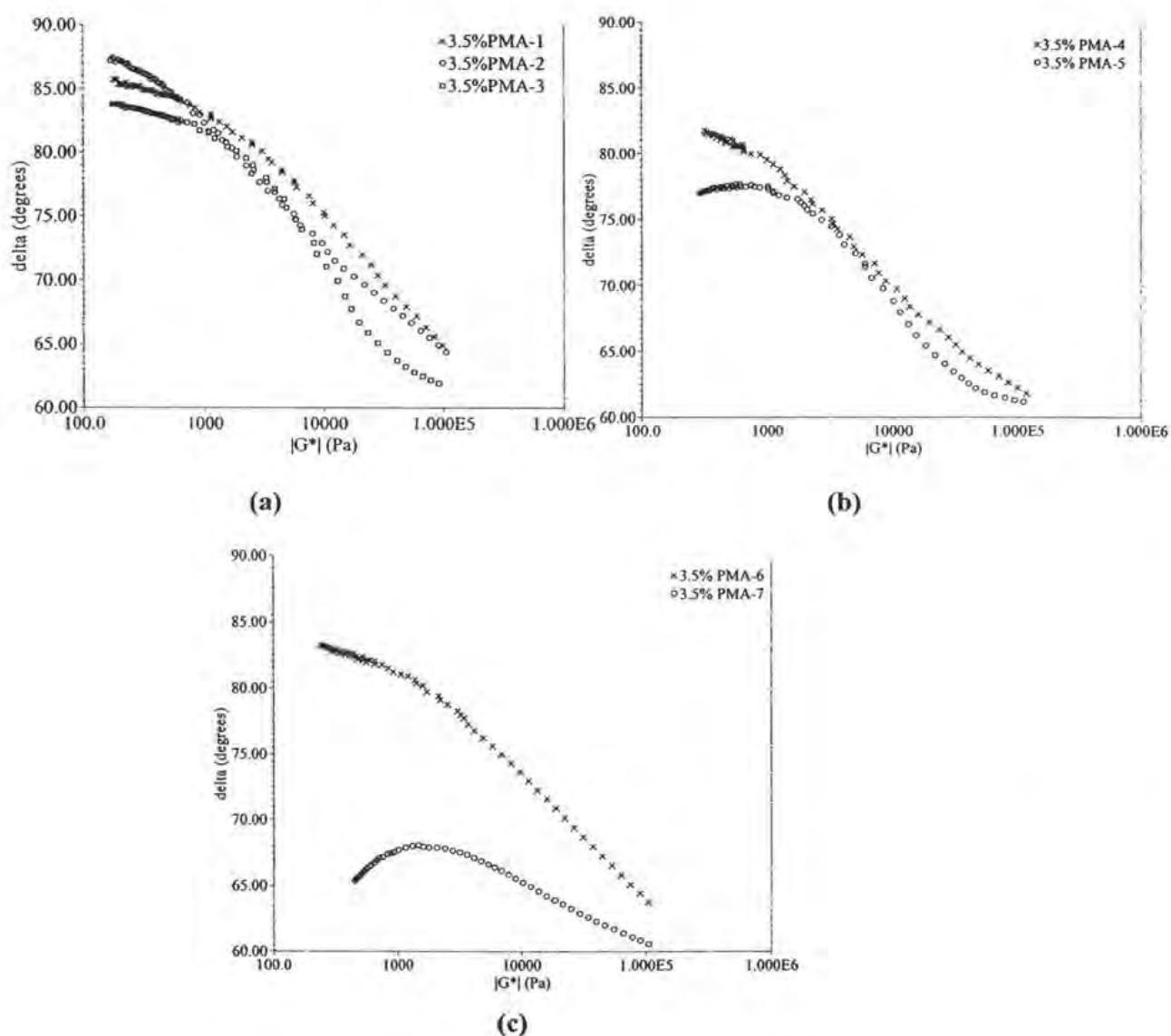


FIGURA V.15. Diagrama *black* para los PMA al 3.5% en peso de SBS de (a) 100000, (b) 150000 y (c) 190000 g/mol

CAPÍTULO V. EFECTO DEL TAMAÑO DE BLOQUES (CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO)

Para los PMA al 3.5 % en peso de SBS de mayor peso molecular (Figuras V.15 b y c) el aumento en el tamaño de bloques en el SBS desplaza la curva del δ vs. $\log G^*$ a valores más bajos indicando que el carácter elástico aumenta más. A pesar de mostrar un mayor carácter elástico los puntos en el diagrama *black* no son fácilmente ubicados, sin embargo, es posible notar que la aparición de una inflexión en la curva encontrada a altos G^* (arriba de 10^4 Pa) ocurre cuando el SBS utilizado tiene un contenido de estireno de 38% en peso, más bajo comparado con el 50 % en peso de estireno en SBS de 100000 g/mol. El corrimiento hacia un contenido de estireno más bajo esta en congruencia con la formación de la macrorred más compacta vista como una morfología donde aparecen partículas más pequeñas sin inclusiones de asfalto y hay una disminución del tamaño de partículas con inclusiones de asfalto (Figura V.4), por lo tanto, estos resultados también se explican con el efecto de la morfología inicial del SBS utilizado sobre las propiedades del PMA.

Si bien en los PMA al 3.5% en peso de polímero se observó un efecto débil del tamaño de bloques del polímero SBS usado como modificador del asfalto, se espera que al 12% en peso de polímero el efecto de la composición estirénica del polímero tenga una mayor contribución. Los PMA al 12% en peso de SBS de 100000 g/mol mostrados en la Figura V.16 demuestran que el aumento en el tamaño de bloques del SBS incrementa el carácter elástico del PMA desplazando la curva de δ verticalmente a valores más pequeños; por ejemplo, el caso más notable es el 12% PMA-3, donde la curva de δ del PMA en función del $\log G^*$ se asemeja al comportamiento de un SBS puro [capítulo IV]. Este comportamiento indicaría la participación de la macrorred en prácticamente todo el asfalto; corroborando la hipótesis de una macrorred más compacta presente en el PMA.

La aparente contradicción entre el alto comportamiento elástico del PMA y la falta de inversión de fases con alto hinchamiento comprueba una vez más la hipótesis de que la contribución tanto de la formación de una macrorred más compacta en el PMA como de la microrred inherente al SBS tienen un fuerte efecto en las propiedades mecánicas, y por lo tanto, implica también la contribución de la morfología inicial del polímero SBS puro, por lo que la explicación se dirige a que la morfología inicial de SBS con contenido medio de estireno (50 % en peso) presenta microdominios lamelares de poliestireno y polibutadieno

CAPÍTULO V. EFECTO DEL TAMAÑO DE BLOQUES (CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO)

ordenados alternadamente [Fontanille-Gnanou, 2002; Trin An Huy et al, 2003], la cual favorece la dispersión del polímero en el asfalto y mejora las propiedades mecánicas del asfalto de manera diferenciada a las otras morfologías iniciales con menor contenido de estireno.

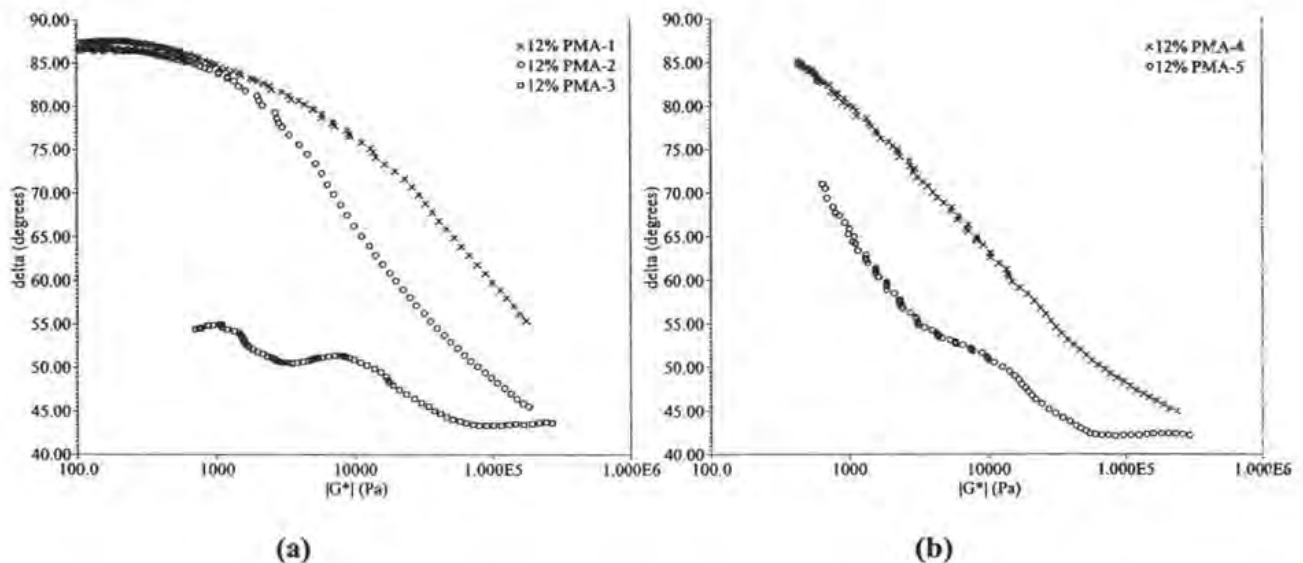


FIGURA V.16. Diagrama *black* para los PMA al 12% en peso de SBS de (a) 100000 y (b) 150000 g/mol

La medición cuantitativa del diagrama *black* es sólo posible en el caso de la muestra 12% PMA-3, cuyas coordenadas se resumen en la Tabla V.5.

TABLA V.5

Propiedades viscoelásticas tomadas del diagrama *black* para la muestra 12% PMA-3

Región	T [°C]	δ [°]	G^* [Pa]
<i>Min0</i>	52	43.3	101900
<i>Máx1</i>	88	51.4	7818
<i>Min1</i>	106	50.5	3060

La temperatura en *min0* es de 52°C y coincide con aquella reportada por Lesueur et al [1998] para la relajación micromecánica tipo rígida/suave para un asfalto modificado con polímero SBS. Por lo que es posible establecer que tanto en los hilos como en las partículas

CAPÍTULO V. EFECTO DEL TAMAÑO DE BLOQUES (CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO)

más pequeñas existen fuerzas que restablecen su forma. El *máxI* corresponde a la relajación micromecánica de la gota o inclusión (fase polímero dispersa en el asfalto) y se localiza a 88°C. Debido también a que el *máxI* se localiza a alta temperatura, la tensión interfacial entre la fase polímero y la fase asfalto toma importancia como la fuerza que mantiene la forma de la fase polímero en contraposición a las fuerzas viscosas que tienden a deformarla [Graebling-Muller-Palierne, 1993; Lesueur et al, 1998]. El *mínI* asociado a la temperatura de orden-desorden de la macrorred o temperatura donde comienza la destrucción de la morfología del PMA se presentó a 106°C.

Como caso particular de materiales al 12 % en peso de polímero, a la muestra 12% PMA-5 se le determinaron los puntos del diagrama *black* y están resumidos en la Tabla V.6. El mayor peso molecular en el SBS produjo que la temperatura donde se localiza el *mín0* fuera de 58°C. El desplazamiento de 6°C posiblemente se atribuya al mayor peso molecular, el cual influyó en el comportamiento elástico de la fase polímero, de tal forma que se retarda el cambio del comportamiento de suave a rígido a temperaturas más altas. Lo mismo sucede para la temperatura de *máxI* que se desplazó hasta 92°C cuyo valor es más cercano a la T_g del poliestireno. La T_{OD} del PMA es de 105°C, cuyo valor es similar a lo encontrado en el capítulo IV.

TABLA V.6

Propiedades viscoelásticas tomadas del diagrama *black* para la muestra 12% PMA-5

Región	T [°C]	δ [°]	G^* [Pa]
<i>Mín0</i>	58	42.1	65990
<i>MáxI</i>	92	52.2	7411
<i>MínI</i>	105	54.5	3472

V.2.6 Comparación de propiedades reológicas a 25°C y a alta temperatura. En esta última sección para visualizar el efecto del contenido de estireno en el SBS, se realizó una comparación de la temperatura límite superior T_{LS} del PMA, obtenida cuando $G^*/\sin\delta$ es 1 kPa [Christensen-Anderson, 1992], y del tiempo de relajación característico λ del PMA determinado con un barrido de frecuencia a 25°C cuando $G'=G''$ [Ferry, 1980].

CAPÍTULO V. EFECTO DEL TAMAÑO DE BLOQUES (CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO)

En la Tabla V.7 se resumen los datos de la *TLS* para todos los PMA obtenidos y los datos más importantes del barrido de frecuencia a 25°C, tales como: la frecuencia de cruce ω_c tomada cuando el $G' = G''$, y el tiempo de relajación λ calculado como el inverso de ω_c . Se observa que los PMA a bajas concentraciones de polímero, λ y *TLS* siguen un comportamiento similar con el incremento en la concentración de estireno en el polímero tribloque SBS lineal como se observa en la Figura V.17a. Los símbolos abiertos indican valores de λ a 25°C y los símbolos remarcados, los valores de *TLS*. Las líneas mostradas en las figuras sólo sirven para facilitar la observación del efecto y no indican modelamiento.

TABLA V.7
Propiedades reológicas de los PMA con SBS de diferentes contenidos de estireno

PMA	ω_c [s ⁻¹]	λ [s]	<i>TLS</i> [°C]
AC-20	>100	<0.01	72.0
3.5% PMA-1	55.83	0.0179	80.0
3.5% PMA-2	65.84	0.0152	80.5
3.5% PMA-3	65.20	0.0153	80.0
3.5% PMA-4	46.59	0.0215	86.5
3.5% PMA-5	49.31	0.0203	84.5
3.5% PMA-6	48.31	0.0207	82.5
3.5% PMA-7	34.93	0.0286	89.0
12.0% PMA-1	12.61	0.0793	102.5
12.0% PMA-2	0.30	3.3333	105.0
12.0% PMA-3	<0.1	>10	137.5
12.0% PMA-4	<0.1	>10	123.9
12.0% PMA-5	<0.1	>10	133.7
12.0% PMA-6	<0.1	>10	121.5

Un forma de visualizar el comportamiento viscoelásticos de los PMA es a través de λ dado que si $\lambda \rightarrow \infty$ el material se comporta como un sólido elástico mientras que si $\lambda \rightarrow 0$, el material se comporta como un líquido viscoso [Ferry, 1980]. El asfalto puro AC-20 presenta a 25°C un comportamiento viscoelástico mayormente viscoso puesto que λ es menor a 0.01 s (Tabla V.7).

CAPÍTULO V. EFECTO DEL TAMAÑO DE BLOQUES (CONCENTRACIÓN DE ESTIRENO)

La adición de polímero en el asfalto promovió la elasticidad aumentando λ dependiendo del contenido de polímero empleado. Sin embargo, en los PMA al 3.5% en peso de polímero este aumento es poco significativo (Figura V.17a), indicando que las propiedades del polímero tienen poco efecto sobre el comportamiento final del PMA, en congruencia con anteriores trabajos [Kraus, 1982; Bouldin-Collins-Berker, 1991; Lewandoski, 1994; Adedeji et al, 1996; Włoczysiak et al, 1997a; Lesueur et al, 1998].

Como punto de discusión, trabajos previos sobre los PMA se han limitado al empleo de SBS de hasta 30 % en peso de estireno, por lo que en este estudio se incluyeron SBS de mayor contenido de estireno, los cuales produjeron algunos PMA que a pesar de tener baja concentración de polímero muestran diferencias respecto a otros PMA con SBS de menor concentración de estireno. El SBS de 53% en peso de estireno tiene una morfología lamelar que produjo diferencias en la morfología (Figura V.3f) y en el comportamiento de la curva *black* (Figura V.15a) del PMA al 3.5 % en peso de polímero.

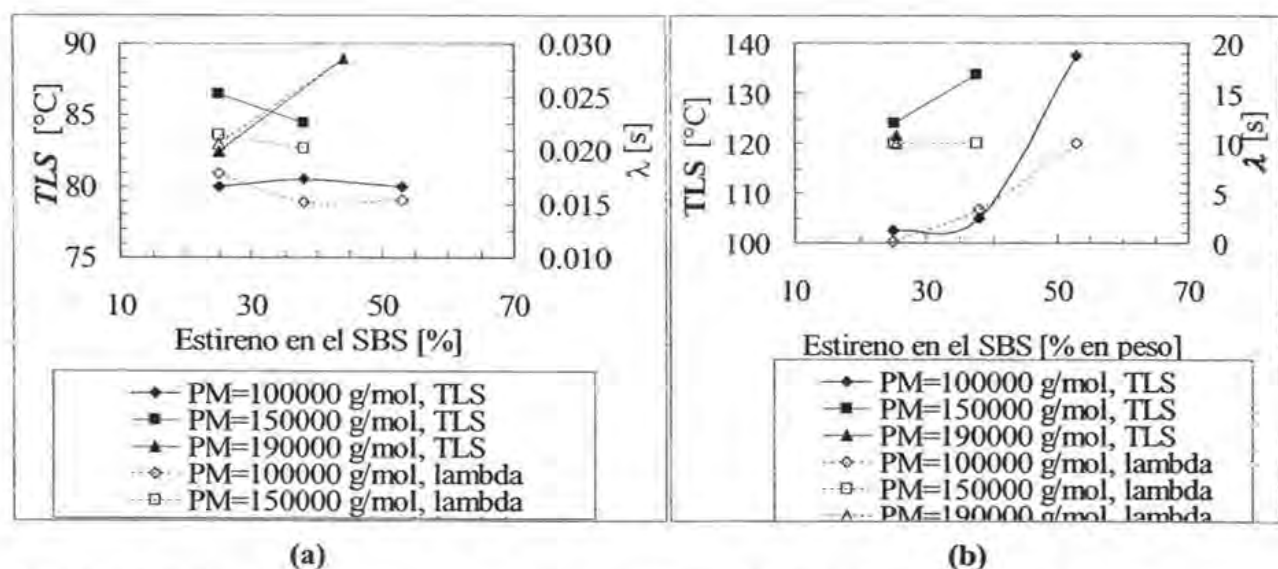


FIGURA V.17. TLS y λ vs. contenido de estireno para los PMA al (a) 3.5% y (b) 12 % en peso de SBS

Las diferencias sutiles en los PMA de contenido bajo de polímero se observan claramente con el incremento en la concentración de SBS adicionada al asfalto. Por lo que en los PMA

con 12% en peso de polímero mostrados en la Figura V.17b se observa que λ aumenta en algunos casos hasta en más de 10 s indicando que el comportamiento elástico del material se incrementó significativamente comparado al del asfalto puro.

La comparación de λ y de TLS para los PMA al 12 % en peso (Figura V.17) indica que existe una congruencia de las tendencias sobre el incremento de la elasticidad del PMA en relación con el incremento en el contenido de estireno para los tres pesos moleculares investigados. Por lo tanto, se confirma la hipótesis de que al aumentar la concentración de estireno en polímeros SBS de peso molecular similar se incrementa el ordenamiento de los microdominios de poliestireno y polibutadieno, y a su vez impacta en la morfología inicial y valor más alto de G_N^0 en congruencia con Ferry [1980]. Así, las diferentes morfologías iniciales de los SBS llámense esferas, cilindros, redes interpenetradas o láminas se producen diversas formas de dispersión en el asfalto (Figura V.3) contribuyendo a una diferenciación de las propiedades viscoelásticas del asfalto modificado.

V.3 CONCLUSIONES PRELIMINARES

En este capítulo se demostró por medio de diferentes pruebas de microscopía y reología que el desempeño de polímeros SBS tribloque lineales como modificador de asfalto depende de las características moleculares de esos polímeros, en este caso en particular, del peso molecular y del contenido de estireno.

Se encontró que la concentración molar mínima requerida en copolímeros dibloque gradual SB de 22.0×10^{-5} moles para formar la morfología de macrorred en todo el PMA aplica también para terpolímeros en bloque SBS lineales, por lo que ni el arreglo de monómeros en la cadena del polímero ni la arquitectura dibloque o tribloque tienen efecto en el valor de esa concentración molar mínima.

El incremento del contenido de estireno en polímeros tribloque SBS lineales de peso molecular similar involucra aumento en el tamaño de los bloques de estireno y disminución del bloque central de polibutadieno, lo cual produce diferentes morfologías en el SBS

promovidas por los diferentes ordenamientos de los microdominios de poliestireno y polibutadieno. El ordenamiento de esos microdominios en el SBS va paralelo al área de contacto que tendrían los maltenos para interactuar con el polímero, por lo tanto, se deduce que la dispersión del polímero en el asfalto es diferente en función del contenido de estireno presente en el SBS. El ordenamiento molecular de los microdominios de poliestireno queda como: láminas alternadas > cilindros > esferas. A mayor ordenamientos mayor valor en G_N^0 , y por lo tanto, mayor elasticidad del polímero SBS. A su vez un SBS con mejor comportamiento elástico utilizado en la preparación de los PMA mostrará mejor desempeño reológico disminuyendo la susceptibilidad térmica del asfalto y resistiendo mejor la deformación permanente a altas temperaturas.

Esos ordenamientos moleculares dependientes del contenido de estireno también influyen sobre el mecanismo de dispersión en un proceso de mezclado en caliente realizado a temperaturas inferiores a la T_{OD} de los polímeros, dando lugar a que la dispersión del SBS en el asfalto comience por los microdominios más ordenados. Así, SBS con morfologías iniciales más ordenadas tenderán a dispersarse hacia una morfología de PMA de macrorred compacta vista junto con una morfología tipo emulsión con partículas pequeñas sin inclusiones de asfalto de menos de 1 μm en diámetro promedio y los polímeros SBS con morfologías iniciales con menor ordenamiento favorecerán la formación solamente de regiones hinchadas con formación de la macrorred típica (menos compacta), es decir, partículas de polímero más grandes (aproximadamente de 10 μm) donde el continuo es el polímero y los nodos son regiones de asfaltenos dispersas en él de diámetro promedio desde 5 a 9 μm .

La aparición de la macrorred compacta en el PMA produce mediciones erróneas de la fracción volumen de la fase rica en polímero, siendo posible únicamente la observación adecuada de regiones con macrorred menos compacta, por lo que en los PMA con morfología de macrorred compacta se tiene una fracción volumen aparente y no real. La disminución de la fracción volumen por formación de una macrorred compacta puede ser tal que no se visualice dicha macrorred en todo el PMA aún a contenidos relativamente altos de polímero.

El mismo efecto de la contribución de la morfología inicial del polímero se justifica cuando se aumenta el peso molecular del SBS debido a que se incrementa el número de anudamientos físicos aumentando la longitud de la meseta por aumento en el número de conexiones tipo puente entre los microdominios de poliestireno dando mayor ordenamiento y mayor carácter elástico al polímero, lo cual en el PMA se refleja como el corrimiento de la falta de macrorred a concentración de estireno más bajas modificando las propiedades reológicas a las diferentes temperaturas de prueba utilizadas.

CAPÍTULO VI

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ISÓMEROS 1,2- (VINILOS)

Las características moleculares que conforman a la macroestructura del polímero son: peso molecular, grado de reticulación, ramificación y grado de cristalinidad; y como característica molecular de microestructura se tienen a: arreglos de monómeros en la cadena de polímero y tipos de isómeros producidos por el monómero, por ejemplo, en el caso de 1,3-butadieno se puede polimerizar para producir polibutadieno con contenido diferente en sus tres tipos de isómeros posibles (1,4-cis, 1,4-trans y 1,2- vinilos), mostrados en la Figura VI.1 [Mark-Erman-Eirich, 1994; Fontanille-Gnanou, 2002].

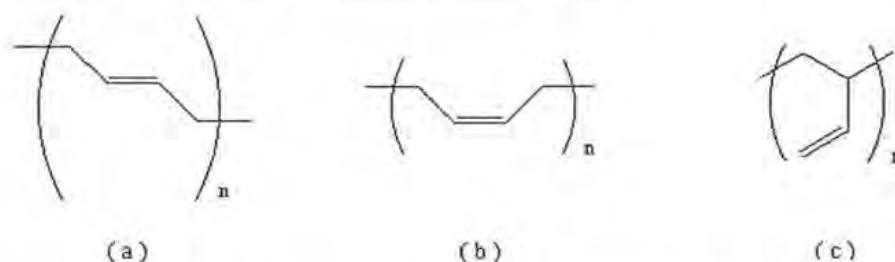


FIGURA VI.1. Isómeros en el polibutadieno: (a) 1,4-trans, (b) 1,4-cis, y (c) 1,2

La concentración de cada isómero en la cadena del polímero depende del tipo de polimerización y de las condiciones de síntesis, por ejemplo, un proceso de polimerización en emulsión de monómeros de estireno y butadieno puede producir una concentración de unidades 1,2 (vinilos) relativamente alta pero los copolímeros de estireno y butadieno son aleatorios. Para este mismo sistema de monómeros, la polimerización aniónica puede producir copolímeros en bloque bien definidos y con microestructura controlada, de tal forma que se puede modificar la composición de esos isómeros. Por esta razón, la síntesis empleada en este trabajo fue la polimerización aniónica en solución.

A las condiciones de síntesis usadas en este trabajo, indicadas en la parte experimental III.1.2, se produce una microestructura de alrededor 90% mol de unidades 1,4- y 10% mol de unidades 1,2-. Sin embargo, con la adición de un catalizador (por ejemplo la N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina TMEDA o alcóxidos de sodio) es posible modificar la composición del polibutadieno, desplazando la T_g desde -90°C cuando el contenido de las unidades 1,2 es bajo (entre 8 y 10% mol) hasta aproximadamente -20°C cuando se emplea TMEDA, dependiendo de las condiciones de reacción y de la relación molar usada de iniciador/catalizador [Halasa-Hsu, 2002].

VI.1 OBJETIVO

Determinar el efecto de la concentración de isómeros 1,2- presentes en el bloque central de polibutadieno en polímeros tribloque lineales SBS sobre las variables viscoelásticas y morfológicas de los asfaltos modificados con esos polímeros.

VI.2 PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

VI.2.1 Propiedades de polímeros SBS variando concentración de vinilos. Para el análisis del efecto de la microestructura del SBS sobre las propiedades del asfalto modificado (PMA), es necesario presentar primeramente una breve revisión del efecto de la concentración de isómeros 1,2- sobre el comportamiento de los polímeros puros, ya que no se cuenta con trabajos de referencia de morfología de fases del SBS cuando se ha modificado la microestructura. Un ejemplo de espectros de DMTA, se tiene la Figura VI.2 para dos SBS de 150000 g/mol explorando dos niveles de contenido de vinilos, donde es posible observar que el aumento en el contenido de vinilos produjo en el intervalo de baja temperatura, un desplazamiento de la T_g hacia temperaturas más altas y en el intervalo de altas temperaturas, se observa que el SBS con contenido de vinilos mayor fluye primero y no presenta una meseta en la curva de G' siendo difícil determinar G_N^0 .

En la literatura se reporta para SBS, T_g de -90°C y -30°C cuando el contenido de vinilos es aproximadamente 10 y 50% mol, respectivamente [Mark-Erman-Eirich, 1994; Poshychinda-Edwards-Johnson, 1996; Fontanille-Gnanou, 2000; Halasa-Hsu, 2002] concordando con los datos obtenidos por DMTA (ver Tabla VI.1), ya que la T_g oscila para contenidos de vinilos de 8% mol debajo de -70°C y para contenido de vinilos de hasta 42% mol la T_g aparece arriba de -40°C . Es necesario aclarar que la T_g depende de la frecuencia aplicada, por lo que la obtenida por DMTA se encuentra desplazada hacia una temperatura más alta comparándola con la que se obtendría por calorimetría diferencial de barrido, DSC; sin embargo, es posible realizar comparaciones entre los diferentes materiales puesto que las mediciones se hicieron a la misma frecuencia de 1 Hz. Así también, se aclara que la T_g determinada con DMTA corresponde a la temperatura localizada en el pico de $\tan\delta$ [Ferry, 1980].

La explicación del corrimiento de la T_g hacia temperatura más alta es debido a que el grupo vinilo aumenta la rigidez de la molécula dado que éste se encuentra pendiente de la cadena principal e impone mayor restricción a movimientos de cadena.

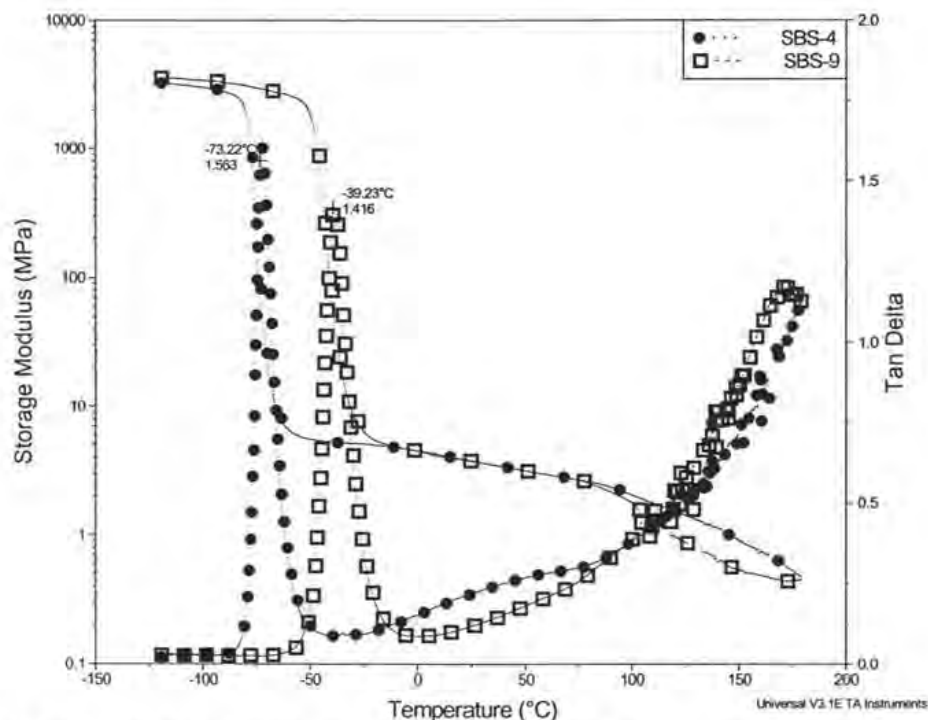


FIGURA VI.2. DMTA de polímeros SBS de 150000 g/mol variando el contenido de vinilos

El fenómeno observado en el intervalo de alta temperatura, indica que el aumento en el contenido de vinilos produjo que la cantidad de enredamientos físicos entre cadenas de polímero sea menor y que la morfología que adopta el SBS debido al arreglo de los microdominios de poliestireno y polibutadieno sea tal que la red termoplástica sea más débil comparada con aquella de SBS con menor contenido de vinilos. Una red termoplástica débil es menos difícil de destruir con el incremento en la temperatura provocando que el material fluya más rápido, como se observa en la Figura VI.2.

De las dos observaciones presentadas por el aumento en el contenido de vinilos en el SBS (corrimiento de T_g a mayor temperatura y red termoplástica más débil), es posible suponer que el desempeño mecánico de esos polímeros como modificadores de asfalto será menor

tanto a bajas como a altas temperaturas. Sin embargo, la morfología de fases del PMA puede ser diferente ya que el grupo vinilo al estar pendiente de la cadena puede aumentar el volumen interfacial facilitando el hinchamiento del polímero con el asfalto. Este planteamiento está en congruencia con Trin An Huy et al [2003] quienes observaron que cadenas cortas injertadas en la cadena principal aumentan el volumen interfacial entre las fases. Así, es posible ver al grupo vinilo como una cadena muy corta pendiente de la cadena principal. El alto hinchamiento del polímero con el asfalto podría conducir a que polímeros SBS de mayor contenido de vinilos tiendan a formar la macrorred, pero debido a que esa red está en función de la propia red del polímero no necesariamente tendrá mejores propiedades mecánicas.

TABLA VI.1
Datos experimentales de polímeros SBS variando el contenido de vinilos

SBS	Estireno [% peso]	Vinilos [% mol]	T_g PB pico $\tan\delta$ [°C]	$G_N^0 \times 10^{-6}$ [Pa]
SBS-2	38	9	-79	0.165
SBS-8	39	48	-33	---
SBS-4	25	9	-73	0.490
SBS-9	27	38	-39	---
SBS-6	25	8	-74	0.490
SBS-10	26	42	-30	---

VI.2.2 Morfología de PMA. Las Figuras VI.3 a VI.5 presentan la morfología de la fase rica en asfalto (parte oscura) y de la fase rica en polímero (parte con contraste) para los PMA producidos con SBS de 100000, 150000 y 190000 g/mol, respectivamente; variando el contenido de vinilos en el SBS. En las fotos de base se presenta la amplificación a 40x y en los recuadros la morfología detallada a 1000X. Los resultados de las mediciones de las propiedades morfológicas se presentan en la Tabla VI.2 donde se resumen los datos del diámetro promedio de las partículas ricas en polímero (para los PMA al 3.5% en peso de polímero) d , el diámetro promedio de los nodos ricos en asfalto (para los PMA al 12% en peso de polímero) D y la fracción volumen de polímero ϕ determinada para cada material.

TABLA VI.2
Propiedades morfológicas de los PMA con SBS variando el contenido de vinilos

PMA	d [μm] partículas polímero	D [μm] nodos de asfaltenos	ϕ [% volumen]
3.5% PMA-2	11	-	26.1
3.5% PMA-8	-	-	66.0
3.5% PMA-4	9	-	21.7
3.5% PMA-9	17	-	23.2
3.5% PMA-6	5	-	28.2
3.5% PMA-10	-	-	33.8
12% PMA-2	-	5	74.0
12% PMA-8	-	2	74.3
12% PMA-4	-	-	47.5
12% PMA-9	-	6	66.5
12% PMA-6	-	-	37.2
12% PMA-10	-	3	76.8

Los PMA al 3.5% en peso de SBS con contenido de vinilos de alrededor de 9% mol presentan la morfología tipo emulsión con partículas esféricas (Figuras VI.3a, VI.4a y VI.5a) independientemente del peso molecular del SBS; sin embargo, se observa que el contenido de vinilos tiene efecto en el hinchamiento del polímero; por ejemplo, en los PMA con SBS con contenido de vinilos arriba de 38% mol, se observa que la morfología tipo emulsión ya no aparece sino que se observa una tendencia a la inversión de fases (Figuras VI.3c, VI.4c y VI.5c). Así también, se visualizan regiones con poco contraste atribuidas a asociaciones de asfaltenos que, debido a su tamaño promedio de 200 μm , se pueden clasificar como dominios de asfaltenos producidos por el proceso de destilación física (círculos dibujados sobre las Figuras VI.3 a VI.5).

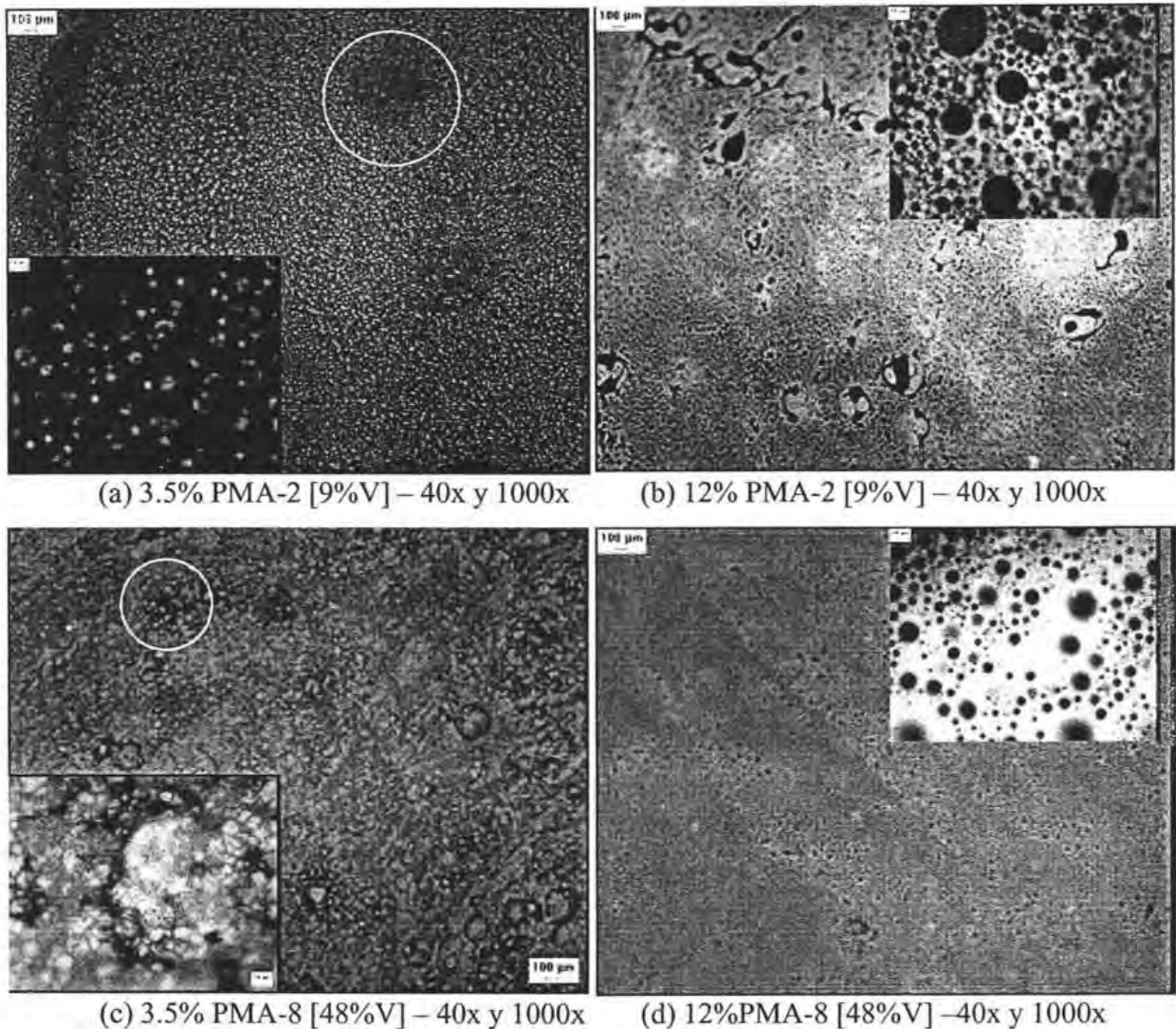


FIGURE VI.3. Morfología de los PMA con SBS de 100000 g/mol variando el contenido de vinilos

Como consecuencia del mayor hinchamiento del polímero, se tiene por ejemplo que en los PMA al 3.5% en peso de SBS de 150000 g/mol, se modifica el tamaño de partícula con el aumento de vinilos en el SBS, ya que el SBS-4 (9%mol de vinilos) produjo un PMA con partículas de diámetro promedio de 9 μm mientras que el SBS-9 (38%mol de vinilos) produjo un PMA con partículas con diámetro promedio de 17 μm . El mayor hinchamiento del polímero en el PMA produce también que en algunos materiales se observen mayor número y tamaño de regiones con macrorred; por ejemplo, el material 3.5% PMA-10 (SBS con 42% mol de vinilos) muestra una morfología donde se visualizan los dominios de

asfaltenos rodeados de regiones de alto hinchamiento de la fase rica en polímero (círculo dibujado en la Figura VI.5c). Asimismo, se tiene coexistiendo regiones con morfología tipo emulsión.

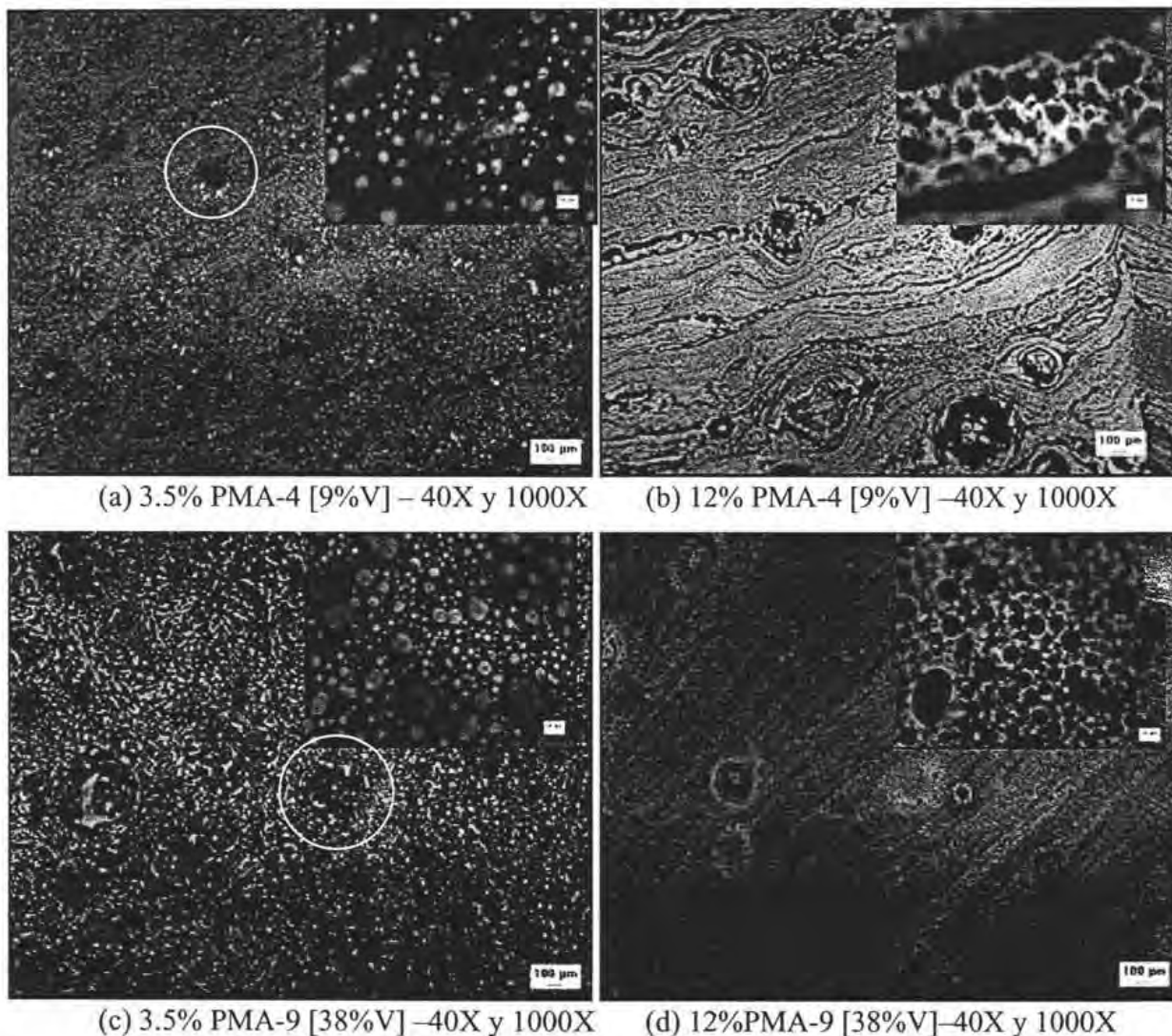


FIGURE VI.4. Morfología de los PMA con SBS de 150000 g/mol variando el contenido de vinilos

En general, los PMA al 12% en peso de SBS, tanto a bajos como a medios vinilos, pueden mostrar una morfología de macrorred dominando todo el PMA, es decir, se presenta la inversión de fases (Figuras VI.3b y d, VI.4d, y VI.5d); sin embargo, su homogeneidad depende del contenido de vinilos en el SBS, por ejemplo, en los PMA con SBS de 100000

g/mol a medios vinilos (Figura VI.3b) la distribución del tamaño de nodos de asfalto es más estrecha que para contenido bajo de vinilos (Figura VI.3d), disminuyendo el diámetro promedio de 5 a 2 μm .

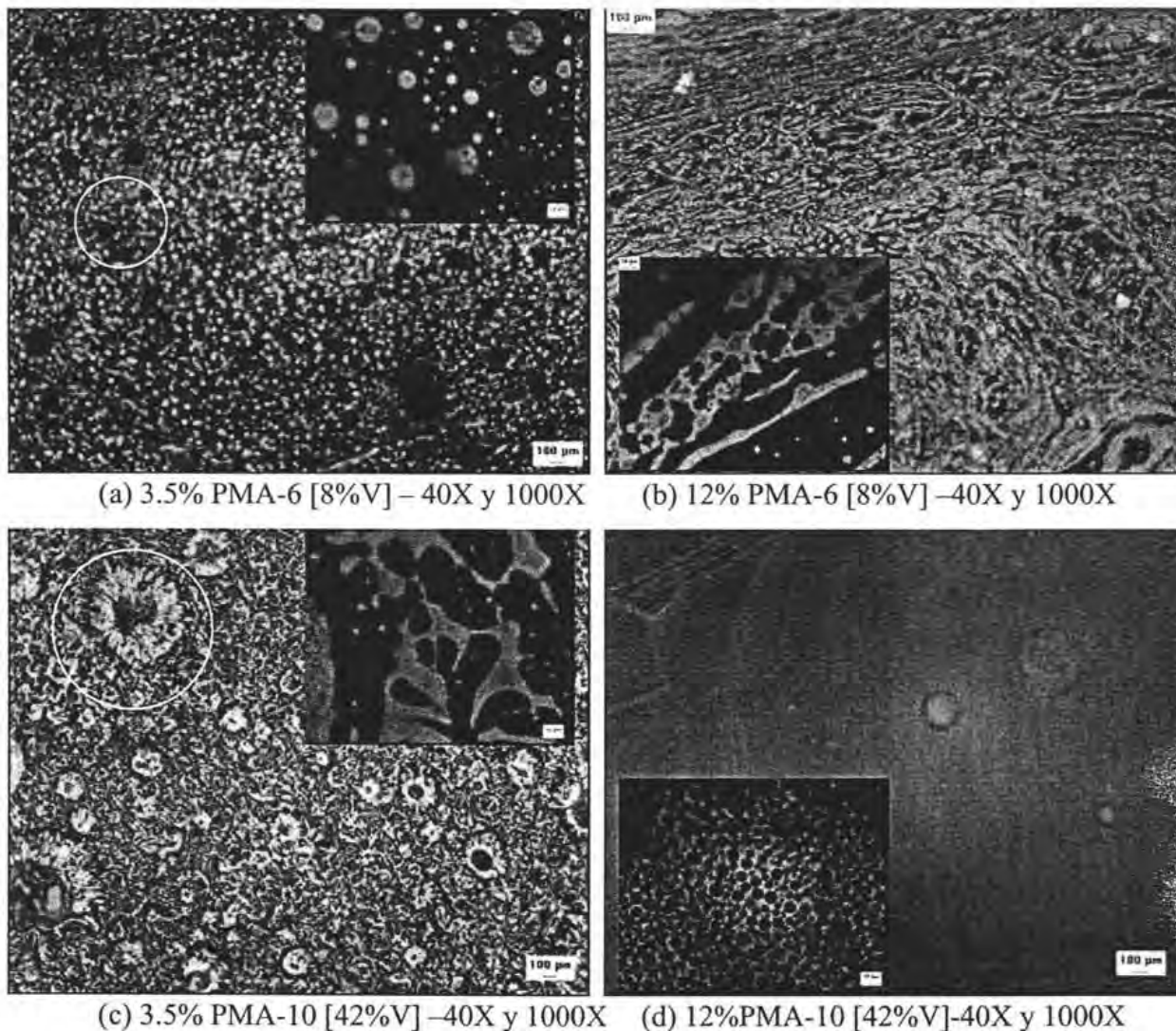


FIGURE VI.5. Morfología de los PMA con SBS de 190000 g/mol variando el contenido de vinilos

Con la finalidad de ser congruentes con lo expuesto en capítulos anteriores, la Tabla VI.3 resume el contenido molar adicionado de cada polímero. La concentración molar mínima de polímero cuya composición de isómeros 1,2- era de aproximadamente el 10% mol es de 22×10^{-5} moles. Sin embargo, el incremento en el contenido de esos isómeros disminuyó la cantidad molar requerida para invertir las fases, observando en los datos de la Tabla VI.3

que aún en el material 12% PMA-10 con el menor contenido molar de polímero (10.3×10^{-5} moles) muestra la formación de macrorred en todo el material.

Las morfologías observadas para los PMA al 3.5% y 12% (Figuras VI.3 a VI.5) demuestran que el incremento en el contenido de vinilos en el SBS da origen preferentemente a la formación de la macrorred. Así, en los PMA al 3.5% en peso de polímero, se verifica que se encuentra localizada esa macrorred dentro de las partículas de polímero dispersas en la matriz de asfalto y en los PMA al 12% en peso la fracción volumen lograda es la suficiente para producir la inversión de fase dominando, por lo tanto, la macrorred en todo el PMA, en congruencia con lo encontrado en los capítulos anteriores de este trabajo.

TABLA VI.3
Contenido molar del bloque central de PB y del polímero SBS

Muestra	Contenido de polímero adicionado [g]	PM de cada bloque de PS [g/mol]	PM del bloque de PB [g/mol]	Contenido molar del bloque de PB [moles]	Contenido molar de SBS [moles]
AC-20	0	0	0	0	0
3.5% PMA-2	7	20744	67692	4.76E-05	6.41E-05
3.5% PMA-8	7	22227	69532	4.52E-05	6.14E-05
3.5% PMA-4	7	21382	128289	3.44E-05	4.09E-05
3.5% PMA-9	7	23229	125606	3.35E-05	4.07E-05
3.5% PMA-6	7	26009	156057	2.82E-05	3.36E-05
3.5% PMA-10	7	30282	172376	2.51E-05	3.01E-05
12% PMA-2	24	20744	67692	16.3E-05	22.0E-05
12% PMA-8	24	22227	69532	15.5E-05	21.1E-05
12% PMA-4	24	21382	128289	11.8E-05	14.0E-05
12% PMA-9	24	23229	125606	11.5E-05	13.9E-05
12% PMA-6	24	26009	156057	9.68E-05	11.5E-05
12% PMA-10	24	30282	172376	8.60E-05	10.3E-05

El incremento del volumen interfacial entre la fase poliestireno y polibutadieno por el mayor contenido de vinilos, permitió que los maltenos tuvieran mayor área de contacto con el segmento de polibutadieno y de esa forma produjeron el mayor hinchamiento o formación de la macrorred. Este aumento en el volumen interfacial produce que la fracción volumen de la fase polímero en el PMA aumente a más de 10 veces respecto al contenido

másico de polímero adicionado al asfalto (ver Tabla VI.2), cuya relación es superior a aquella de los SBS de bajos vinilos, ya que estos últimos generalmente se hinchan entre 4 y 6 veces [Kraus, 1982].

VI.2.3 Comportamiento a baja temperatura. De acuerdo al aumento en el contenido de vinilos en el SBS, la T_g tiende a desplazarse hasta -20°C cercana a la del asfalto puro. La región de transición aparece en el intervalo de prueba utilizado (entre 0 y -20°C) por lo que la rigidez $S(t)$ del PMA disminuye en función del incremento de la temperatura como se observa en la Figura VI.6. Por otra parte, debido la similitud entre la T_g del polímero con medios vinilos y la del asfalto, se puede deducir que el incremento en el contenido de vinilos no tendrá un efecto significativo sobre las propiedades a baja temperatura de los PMA usando esos polímeros.

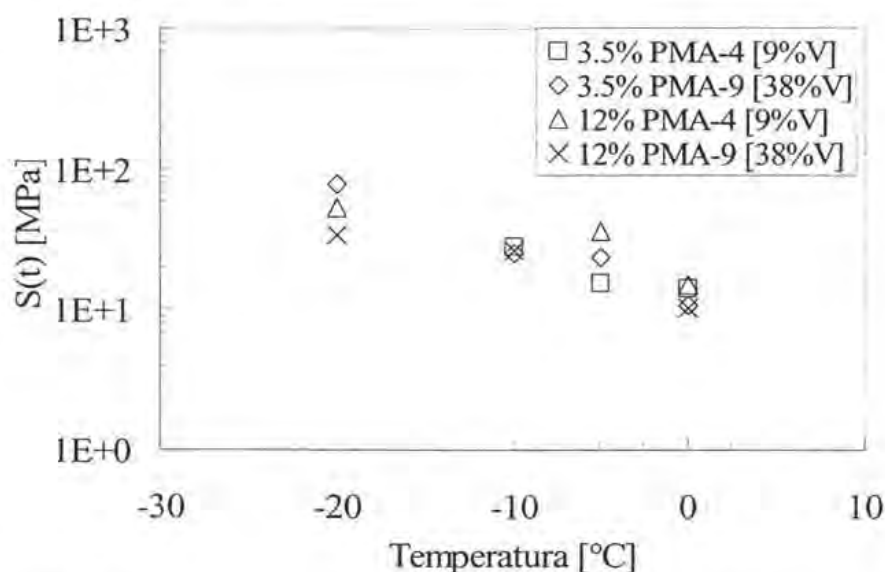


FIGURA VI.6. $S(t)$ vs. T para los PMA con SBS variando el contenido de vinilos

Los resultados para los PMA con los SBS de 150000 g/mol y para las dos concentraciones de polímero investigadas corroboran que tanto $S(t)$ (Figura VI.7) como m (Figura VI.8) evaluados a las diferentes temperaturas entre 0 y -20°C no se ven afectados por el aumento en el contenido de vinilos. Asimismo, m es prácticamente independiente de la

concentración de vinilos ya que su valor queda acotado en aproximadamente 0.5 y 0.7 para los PMA tanto al 3.5% como al 12% en peso de polímero.

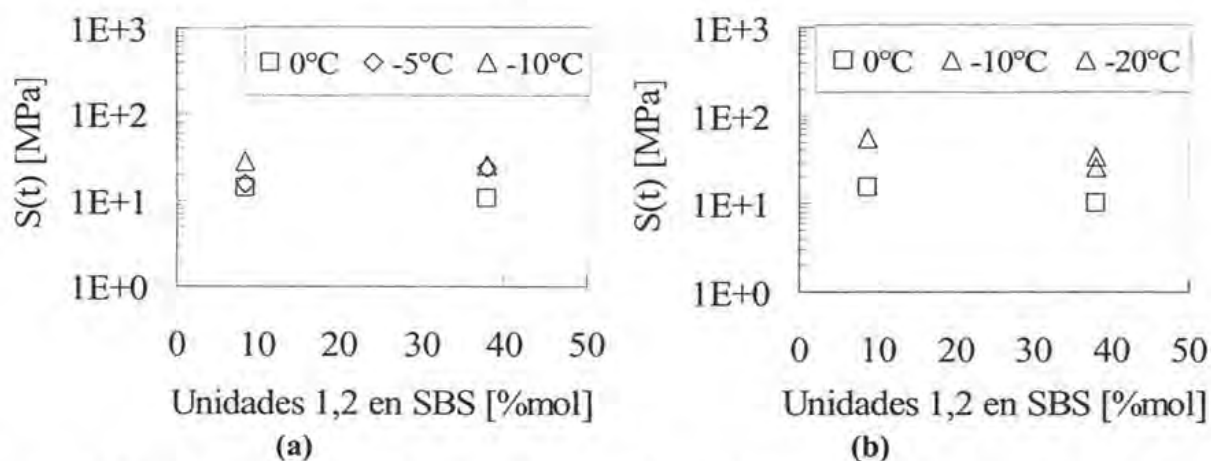


FIGURA VI.7. $S(t)$ vs. contenido de vinilos para los PMA con SBS de 150000 g/mol al (a) 3.5% en peso y (b) 12% en peso

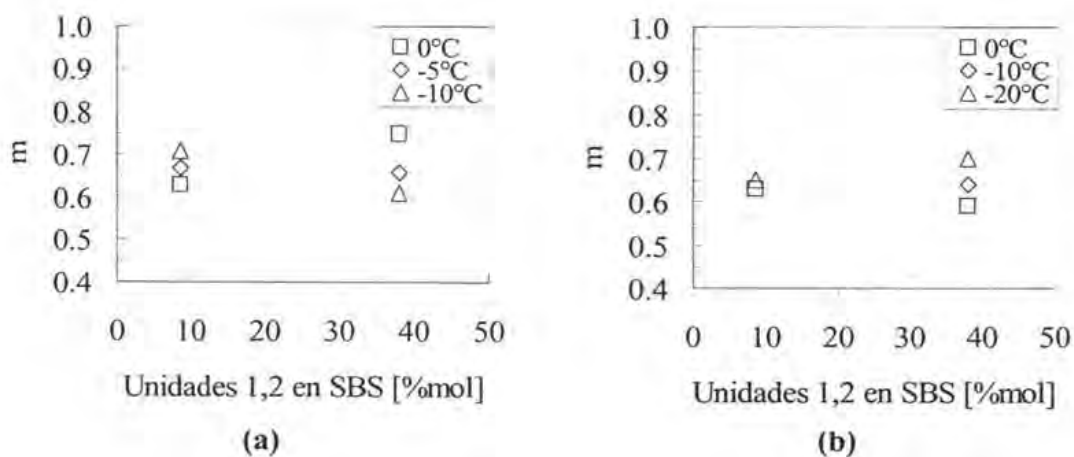


FIGURA VI.8. m vs. contenido de vinilos para los PMA con SBS de 150000 g/mol al (a) 3.5% en peso y (b) 12% en peso

VI.2.4 Comportamiento a temperatura ambiente (25°C). El factor $G^*sen\delta$ evaluado a 10 s^{-1} (1.59 Hz) está asociado a la resistencia a la fatiga de asfaltos [Christensen-Anderson, 1992] ya que el intervalo de cargas aplicadas al material, por ejemplo, en pavimentos carreteros, corresponde con el intervalo de frecuencias bajas (entre 1 y 16 Hz) y proporciona información de la cantidad de componente viscoso disponible para disipar la

energía que produciría la propagación de fracturas por cargas mecánicas. El $G^* \sin \delta$ y $\tan \delta$ para los PMA al 3.5% en peso de los SBS de 100000 g/mol donde se varió el contenido de vinilos en el SBS de 9% a 48% mol se muestra en la Figura VI.9, siendo posible observar que dicho factor es independiente del contenido de vinilos en todo el intervalo de frecuencia investigado a diferencia de $\tan \delta$ que muestra dependencia del contenido de vinilos en el intervalo de bajas frecuencias entre 0.1 y 3 s⁻¹.

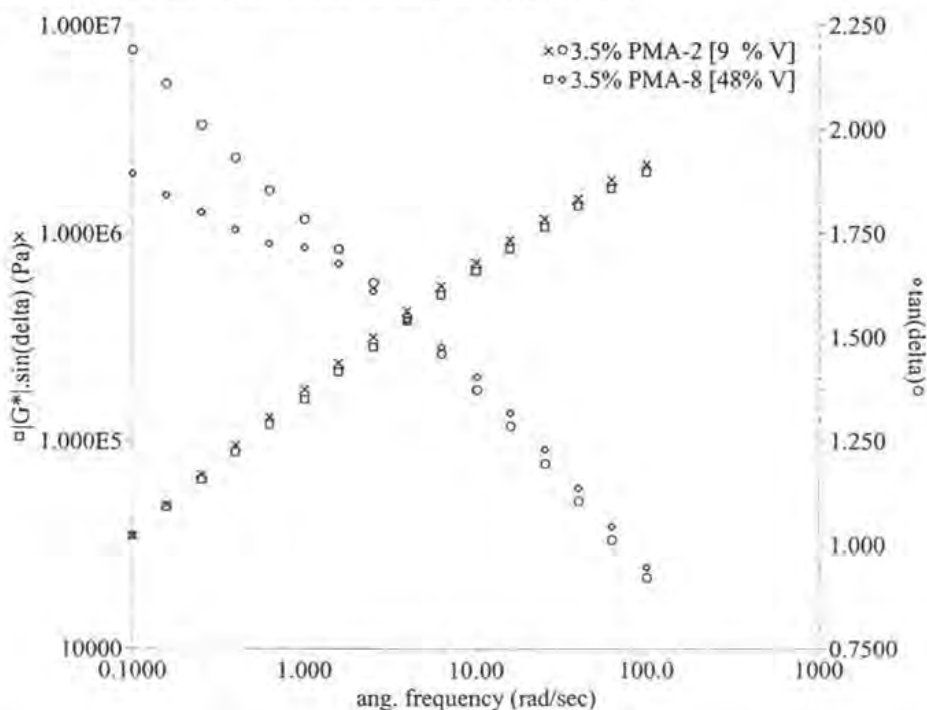


FIGURA VI.9. $G^* \sin \delta$ y $\tan \delta$ a 25°C para los PMA al 3.5% en peso de SBS de 100000 g/mol

El incremento del peso molecular en los polímeros tribloque SBS utilizados, produjo PMA que exhiben las mismas tendencias encontradas del comportamiento viscoso y de la $\tan \delta$, es decir, tanto en los PMA al 3.5% de SBS de 150000 g/mol como en los PMA al 3.5% de SBS de 190000 g/mol (Figura VI.10). Así, en todos los PMA se observó que el factor de fatiga es independiente del contenido de vinilos del SBS en toda la gama de frecuencia investigada, y que $\tan \delta$ a bajas frecuencias (entre 0.1 y 3 s⁻¹) es dependiente del contenido de vinilos presente en el SBS. Dado que el intervalo de baja frecuencia entre 0.1 y 3 s⁻¹ puede corresponder a la región de temperaturas intermedias a altas por la correspondencia con el principio de superposición tiempo-temperatura *PSTT* [Ferry, 1980], el

comportamiento observado para los PMA con los SBS de bajos vinilos (entre 8 y 9% mol) se refiere al predominio de la componente viscosa o aumento rápido de $\tan\delta$ indicando que el material fluye, y el comportamiento para los PMA con los SBS de mayor contenido de vinilos (entre 38 y 48% mol) se refiere a la aparición de una inflexión o región relativamente plana que indica que el comportamiento elástico aún tiene cierto efecto en ese intervalo de frecuencia desplazando el comportamiento viscoso a frecuencias más bajas. Sin embargo, a pesar de mostrar esas diferencias en el intervalo de frecuencias bajas el comportamiento global del PMA continua siendo mayormente viscoso (valores de $\tan\delta$ entre 1.7 y 2.2), apuntando a que el comportamiento viscoso del PMA no se afecta del todo por la variación de vinilos, modificando ligeramente tanto el comportamiento elástico del PMA como el desplazamiento de la región de flujo a frecuencias más bajas.

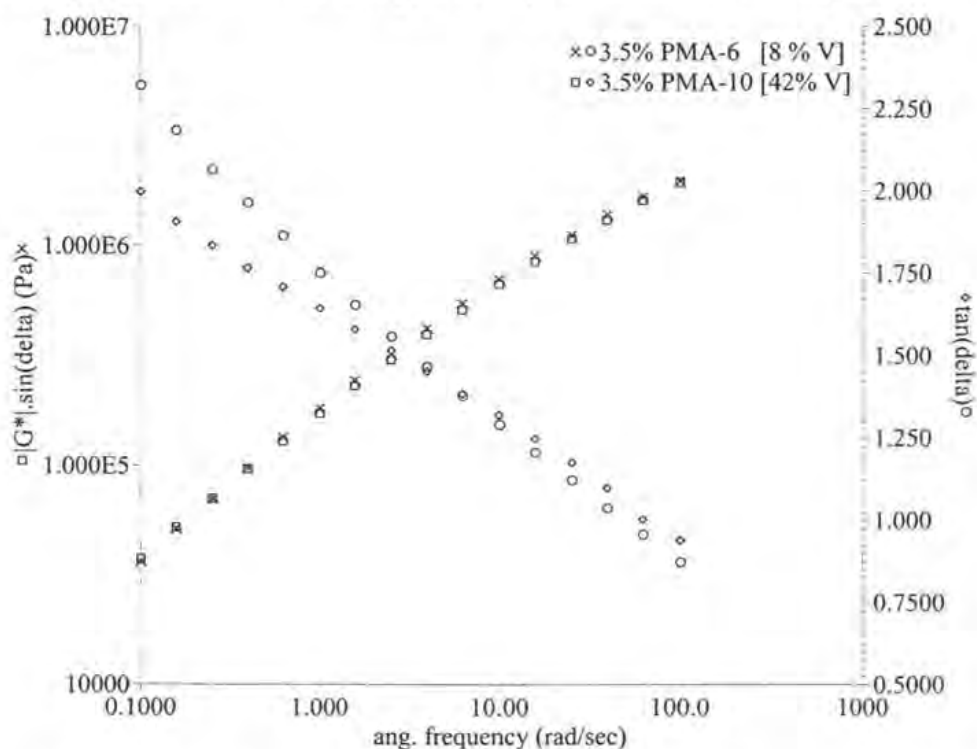


FIGURA VI.10. $G^* \sin\delta$ y $\tan\delta$ vs. ω a 25°C para los PMA al 3.5% en peso de SBS de 190000 g/mol

El desplazamiento del comportamiento viscoso hacia más bajas frecuencias, y por lo tanto el efecto de un comportamiento relativamente más elástico en esa región impide que el material fluya, pudiéndose atribuir a la existencia de una red en el PMA. Dado que ese comportamiento corresponde al caso de PMA con los SBS de medios vinilos, se supone

que tal red se refiere tanto a la red formada con los microdominios de polibutadieno y poliestireno del polímero como a la red formada con las macrofases de polímero y de asfalto. Este resultado es congruente con lo reportado en este mismo trabajo para la morfología (Figuras VI.4 y VI.5) donde se observó que el aumento en el contenido de vinilos favoreció la formación de la macrorred (en las regiones ricas en polímero), presentando un aumento considerable de la fracción volumen de polímero aún a baja concentración de polímero.

Para validar los comportamientos reológicos hasta ahora analizados y observar un mayor efecto del polímero, se incrementó la concentración de polímero al 12% en peso. Así, En la Figura VI.11 se observa que los PMA con el SBS de 100000 g/mol y 38% en peso de estireno presentan un incremento del factor de fatiga $G^* \sin \delta$ con el aumento del contenido de vinilos, manteniendo una diferencia constante en todo el intervalo de frecuencias, respecto a los valores de los PMA con SBS de menor contenido de vinilos. Es posible observar también los dos comportamientos diferenciados de las curvas de $\tan \delta$ en el intervalo de bajas frecuencias.

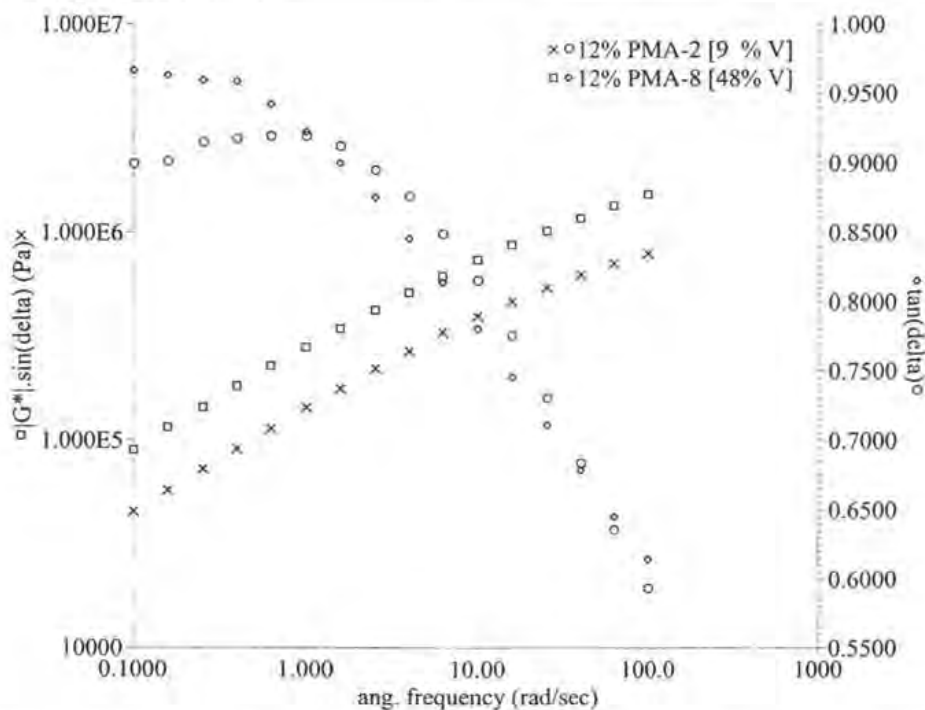


FIGURA VI.11. $G^* \sin \delta$ y $\tan \delta$ a 25°C para los PMA al 12 % en peso de SBS de 100000 g/mol

En los PMA al 12% en peso de polímero SBS de 190000 g/mol y 25% en peso de estireno, es posible observar diferencias significativas en el comportamiento de la $\tan\delta$ en todo el intervalo de frecuencias (Figura VI.12) teniendo un comportamiento más elástico en el PMA con el SBS de mayor contenido de vinilos en congruencia con lo encontrado en el caso anterior. Por otra parte, $G^* \sin\delta$ es independiente del efecto de los vinilos a bajas frecuencias en todo el intervalo de frecuencias entre 0.1 y 10 s⁻¹.

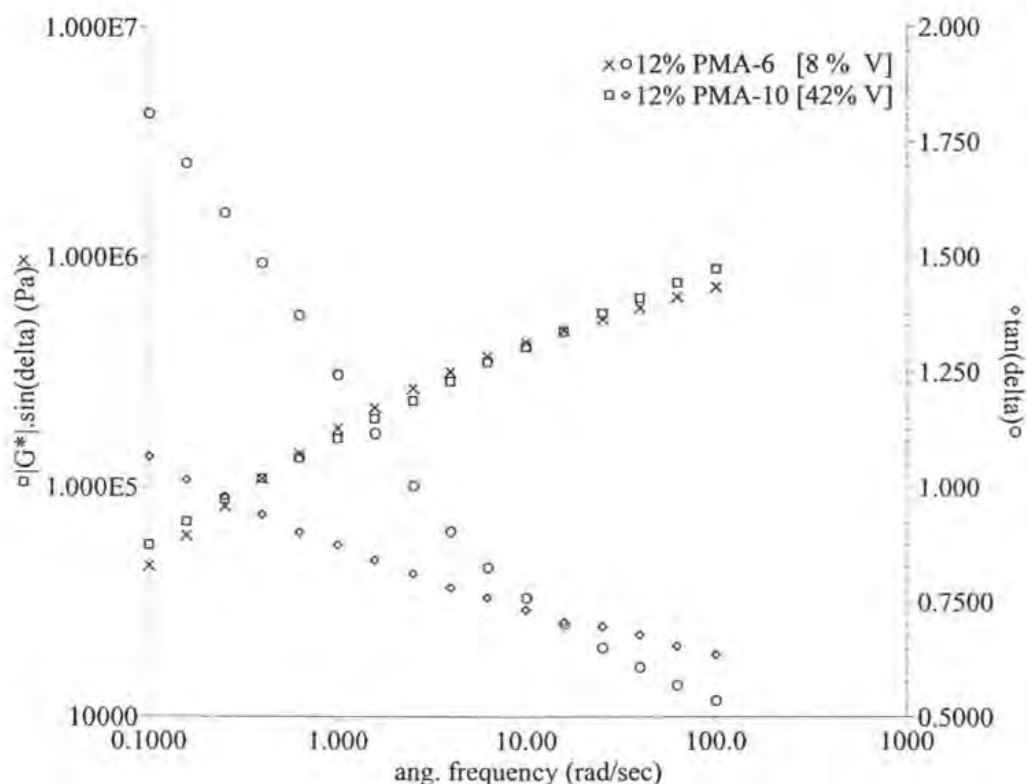


FIGURA VI.12. $G^* \sin\delta$ y $\tan\delta$ a 25°C para los PMA al 12% en peso de SBS de 190000 g/mol

La observación de los resultados al 12% en peso de polímero demuestra que en general, el efecto de los grupos vinilos no afecta el carácter viscoso del PMA debido a que el valor de $G^* \sin\delta$ permanece prácticamente sin variación para los dos niveles de vinilos investigados, y presenta también las dos tendencias de $\tan\delta$ encontradas para los PMA al 3.5% en peso de polímero. Es posible, sin embargo, notar que existe una dependencia del efecto de la

microestructura en la macroestructura, específicamente del contenido de estireno, de tal forma que la microestructura tiene efecto notable en el comportamiento de $G^*_{sen\delta}$ cuando el contenido de estireno es alto (38% en peso) y no tiene efecto cuando el contenido de estireno es bajo (25% en peso). Esta observación proviene de que la serie de los PMA con los SBS de 100000 g/mol que tienen contenido medio de estireno exhibe diferencias del comportamiento de $G^*_{sen\delta}$ dependiendo de la concentración de vinilos (Figura VI.11), a diferencia de las otras dos series de los PMA con SBS de 150000 g/mol y 1900000 g/mol que tienen alrededor del 25% en peso de estireno, en las cuales las curvas de $G^*_{sen\delta}$ se sobrepone en una sola (Figura VI.12).

Una posible explicación puede basarse en la morfología de fases obtenida y por lo tanto, en el ordenamiento y morfología iniciales del polímero SBS. En el capítulo anterior se estableció que al aumentar el contenido total de estireno en el polímero SBS, el valor de G^0_N aumentó. Dado que el valor de G^0_N se relaciona con la estructura del SBS [Ferry, 1980], se puede decir que a mayor contenido total de estireno mayor ordenamiento molecular del polímero. Ese mayor ordenamiento produce que polímeros SBS con mayor contenido de estireno tiendan a formar una macrorred compacta, la cual origina partículas finas (menores de 1 μm) dentro de una matriz de asfalto, en vez de tender a la formación de una macrorred (continuo de polímero hinchado con nodos de asfaltenos dispersos). Si se supone también que el incremento de la concentración de vinilos produce que el volumen interfacial entre los microdominios del polímero aumente, ya que las unidades 1,2- pueden verse como cadenas cortas [Trin An Huy et al, 2003], es posible deducir que los maltenos pueden disolver a los microdominios más ordenados de polibutadieno en forma de partículas finas y que se promueve la formación de la macrorred dado que el proceso de mezclado utilizado fue en fundido a 180°C (temperatura menor a la T_{OD} de los SBS en bloques) tal como se presentó en la morfología (Figuras VI.3 a VI.5).

El ejemplo más claro del planteamiento sobre el efecto del volumen interfacial, es el material 12% PMA-8 en la serie de los PMA con los SBS de 100000 g/mol, que al tener contenido medio de estireno y contenido medio de vinilos presenta el valor más alto de $G^*_{sen\delta}$ en todo el intervalo de frecuencias (Figura VI.11) y una morfología con inversión

de fases producto de la formación preferencial de la macrorred compacta teniendo partículas de polímero muy pequeñas dispersas en los nodos de asfaltenos (Figura VI.3d).

El carácter menos elástico de los PMA al 12% en peso de SBS de 150000 g/mol y 190000 g/mol cuya similitud entre ellos es el uso de polímeros SBS con concentración de estireno de 25% en peso, en comparación con los PMA hechos con los SBS de menor peso molecular pero de mayor contenido de estireno, puede ser debido a que dicha concentración es aún baja para favorecer la formación de una macrorred compacta, de tal forma que los nodos de asfaltenos muestran pocas partículas finas de polímero dentro de ellos (Figuras VI.4d y VI.5d) disminuyendo el efecto del polímero en el comportamiento elástico del PMA en comparación con el PMA con el SBS de menor peso molecular pero de mayor contenido de estireno aún con la modificación en la microestructura.

De la comparación de los PMA producidos con diferente contenido de estireno y de vinilos es posible establecer que la macroestructura del polímero SBS tiene mayor peso en el carácter elástico de los asfaltos modificados que la microestructura, ya que la variación en el contenido de estireno dicta la morfología del asfalto hacia una macrorred más compacta que da lugar a las partículas finas a diferencia del contenido de vinilos (microestructura) que favorece la formación de una macrorred menos compacta. Así, el comportamiento viscoelástico del PMA no depende del contenido de vinilos cuando el contenido de estireno en el SBS empleado es de menos del 30% en peso ya que no presenta una morfología combinada de partículas pequeñas y macrorred. Sin embargo, es dependiente cuando el contenido de poliestireno es suficiente para establecer dichas morfologías.

En resumen, el incremento de vinilos en el SBS produjo un PMA con propiedades elásticas relativamente mayores aunque dependiendo de la concentración de polímero adicionada y de la macroestructura del polímero utilizado, es decir, del peso molecular y del tamaño de bloques de poliestireno y polibutadieno del SBS en las propiedades analizadas a 25°C.

VI.2.5 Comportamiento a temperaturas intermedias y altas. En el intervalo de temperatura entre 40°C y 100°C, los datos obtenidos para los PMA al 3.5% en peso de polímero y vistos a través del diagrama *black* (Figuras VI.13 y VI.14) muestran desplazamientos verticales descendentes, indicando que el valor de δ disminuye, y por lo tanto, la componente elástica del PMA aumenta. Sin embargo, debido a la concentración baja de polímero las variaciones encontradas son marginales y se presenta únicamente un comportamiento elástico relativamente mayor en los PMA con SBS de 150000 g/mol y 190000 g/mol, pero no así en los PMA con SBS de 100000 g/mol donde los datos obtenidos del PMA con el SBS de 9% mol de vinilos y los datos del PMA de 48% mol de vinilos se traslapan a una sola curva, a pesar de ser este último el PMA con mayor fracción volumen aparente de polímero (Figura VI.13). Este comportamiento se anticipaba con los datos a 25°C a bajas frecuencias ya que el comportamiento viscoso era independiente del contenido de vinilos y sólo se mostraban diferencias en el carácter elástico visto con el comportamiento de $\tan\delta$ a bajas frecuencias. Los resultados en este intervalo de temperatura (arriba de 40°C) y al 3.5% en peso de polímero, por lo tanto, no permiten discutir adecuadamente el comportamiento de los PMA en función de la concentración de vinilos presentes en el SBS. Debido a esto, el análisis de los datos en este caso se realiza con los PMA al 12% en peso de polímero.

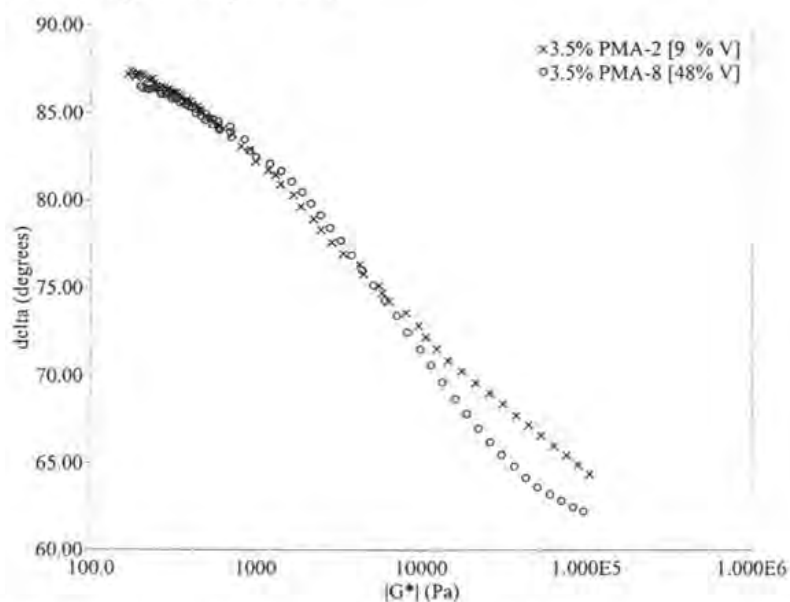


FIGURA VI.13. Diagrama black para los PMA al 3.5% en peso de SBS de 100000 g/mol

La morfología presentada de los PMA con SBS de contenido medio de vinilo presenta una fracción volumen de polímero alta en comparación a los PMA con SBS de contenido bajo de vinilos. Este hecho aparentemente indica que los vinilos favorecen el hinchamiento, en congruencia con la hipótesis planteada del volumen interfacial. Por otra parte, las propiedades elásticas del SBS con contenido medio de vinilos a alta temperatura son similares a la de los SBS de contenidos bajos de vinilos ya que las unidades 1,2-, al estar pendientes de la cadena principal del SBS, pueden ser vistas como cadenas cortas de polímero, las cuales pueden relajar por procesos de reptación dentro de la matriz del polímero [McKay-Gros-Diehl, 1995], y por consiguiente, el resultado neto en los PMA con los SBS de contenido medio de vinilos es mayor hinchamiento con mayor carácter elástico a temperaturas intermedias pero sin mayor cambio a altas temperaturas respecto a los PMA obtenidos con un SBS de contenido bajo de vinilos.

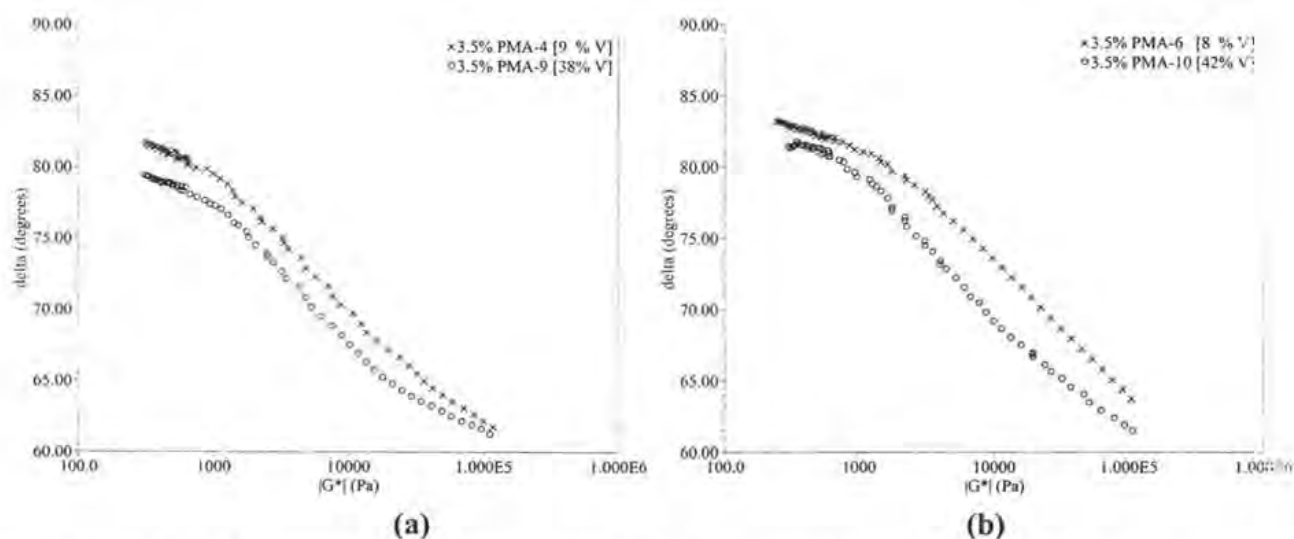


FIGURA VI.14. Diagrama *black* para los PMA al 3.5 % en peso de SBS de (a) 150000 y (b) 190000 g/mol

Para corroborar los resultados mostrados hasta este momento, se presenta el diagrama *black* para los PMA al 12% en peso de SBS de 100000 g/mol en la Figura VI.15. El mayor contenido de polímero (12% en peso) hace posible observar diferencias en las propiedades elásticas de los PMA en todo el intervalo de módulo complejos (o temperaturas). La

explicación de mayor comportamiento elástico o diferencia entre ambas curvas (de 9 y 48% mol de vinilos) puede deberse a que los SBS puros tienen alrededor del 38% en peso de estireno, porcentaje suficiente para ordenar el polímero y favorecer la presencia de una macrorred compacta observada en los PMA hechos con SBS de contenido medio de vinilos formando partículas finas dentro de los nodos de asfaltenos dispersos formando la macrorred en conjunto con el polímero hinchado que forma el continuo (Figura VI.3d). Por otra parte, a pesar de mostrar diferencias notables entre las curvas de los dos materiales con diferente contenido de vinilo, el comportamiento global a alta temperatura (o valores de G^* debajo de 10^3 Pa) es básicamente viscoso; por ejemplo, el PMA con SBS de 9% mol de vinilos se presenta una región relativamente plana de δ en 86° y el PMA con SBS de 48% mol en 80° .

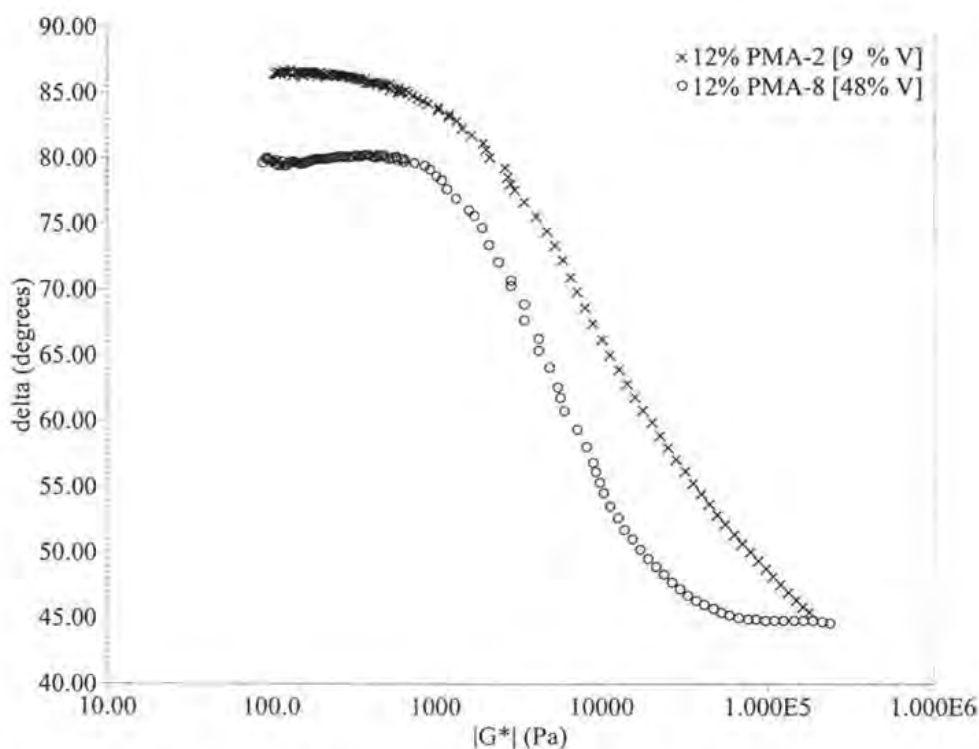


FIGURA VI.15. Diagrama *black* para los PMA al 12% en peso de SBS de 100000 g/mol

De los resultados reológicos presentados hasta el momento se corrobora que polímeros SBS de contenido medio de vinilos (alrededor de 40% mol), que presenten un G_N^0 similar al

polímero SBS de contenido bajo de vinilo, favorecen el hinchamiento del polímero cuando se dispersan en el asfalto para la formación de la macrorred, pero también debido a esas mismas propiedades del polímero SBS puro, la resistencia de la microrred o carácter elástico del PMA no muestra gran cambio en la región de alta temperatura y únicamente modifican el intervalo de temperaturas intermedias.

Las variaciones del carácter elástico en las temperaturas intermedias indican que el incremento de vinilos en el polímero SBS aumenta las propiedades elásticas del PMA, lo que se puede atribuir a una sinergia de la microrred del polímero con la macrorred formada en la mayor parte del PMA, esta última cuantificada con una alta fracción volumen de la fase rica en polímero y a la formación de partículas finas (por la presencia de una macrorred más compacta) dentro de los nodos de asfaltenos para la concentración de estireno presente en el SBS (38% en peso).

La dependencia del contenido de estireno sobre el efecto que tiene el contenido de vinilos, se ejemplifica con los PMA al 12% en peso de SBS de 150000 g/mol (Figura VI.16) y 190000 g/mol (Figura VI.17) cuyo contenido de estireno es de aproximadamente del 25% en peso ya que muestran diferencias menores en el comportamiento elástico del PMA formado y las curvas de los PMA con SBS de diferente contenido de vinilos tienden a traslaparse en una sola curva en la región de altas temperaturas o región de G^* bajos (debajo de 10^3 Pa).

En ambos casos (los PMA hechos con los SBS de 150000 y 190000 g/mol), en el intervalo de temperaturas intermedias (módulos complejos arriba de 10^4 Pa) se presentan diferencias en el comportamiento elástico entre los PMA con SBS de bajos y medios vinilos, estableciendo que a mayor contenido de vinilos mayor comportamiento elástico en los PMA en congruencia con los resultados reportados a 25°C y similar al caso anterior para los PMA con SBS de 100000 g/mol. Se puede decir que existe entonces un mayor comportamiento elástico hasta la temperatura donde la relajación de los grupos vinilos por reptación es considerable lo cual provoca que la microrred presente en el material disminuya el comportamiento elástico y dominen las propiedades viscosas, lo cual aparentemente

ocurre en el intervalo de alta temperatura (o G^* debajo de 10^3 Pa) donde los PMA tienen generalmente comportamiento mayormente viscoso aún a diferente contenido de vinilos.

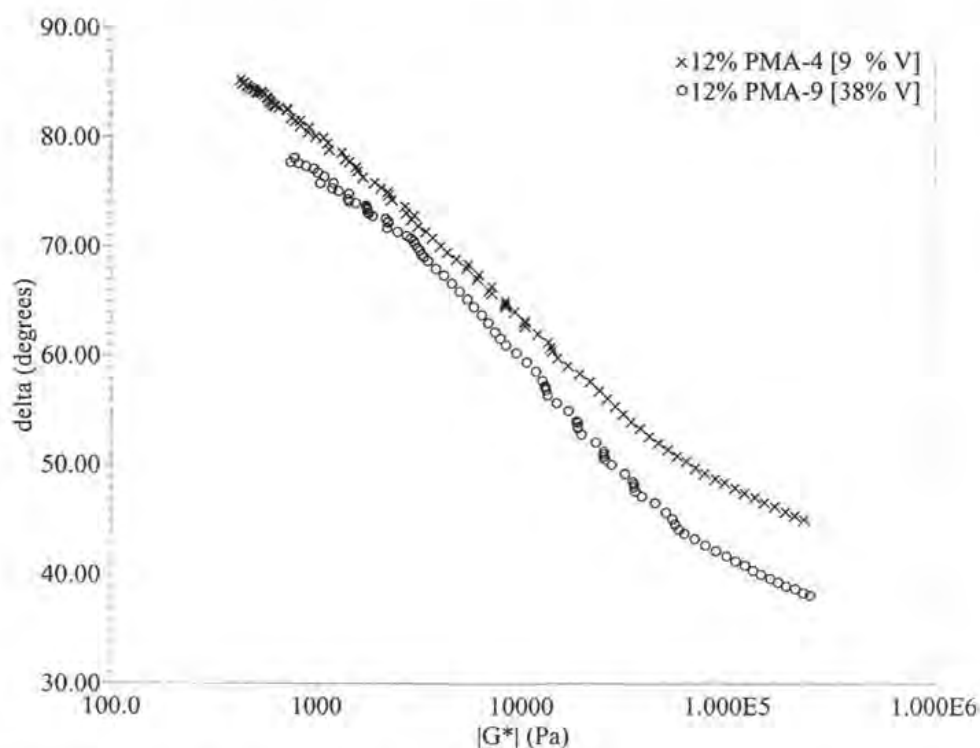


FIGURA VI.16. Diagrama *black* para los PMA al 12% en peso de SBS de 150000 g/mol

El límite de G^* de 10^3 Pa está en congruencia con el criterio de la AASHTO [Christensen-Anderson, 1992] donde se establece como el valor mínimo para el desempeño adecuado de asfaltos modificados y de donde se toma el valor de temperatura para establecerla como la temperatura límite superior de aplicabilidad *TLS*.

Para los PMA hecho con SBS de 150000 y 190000 g/mol se presenta un comportamiento mayormente viscoso en el intervalo de altas temperaturas e inclusive en los PMA con SBS de 190000 g/mol tienden a sobreponerse las curvas de los PMA con SBS de diferente contenido de vinilos, estableciendo que en el intervalo de temperatura mayor a la *TLS* ya no existe dependencia de la microestructura sobre las propiedades viscoelásticas del PMA.

Hasta este punto, el efecto de los vinilos demuestra que el polímero es capaz de formar una macrorred pudiendo incluso alcanzar la inversión de fases, pero las características de la microrred de polímeros con contenidos altos de vinilos sólo aumentan el carácter elástico del PMA en el intervalo de temperaturas intermedias y no en el intervalo de altas temperaturas.

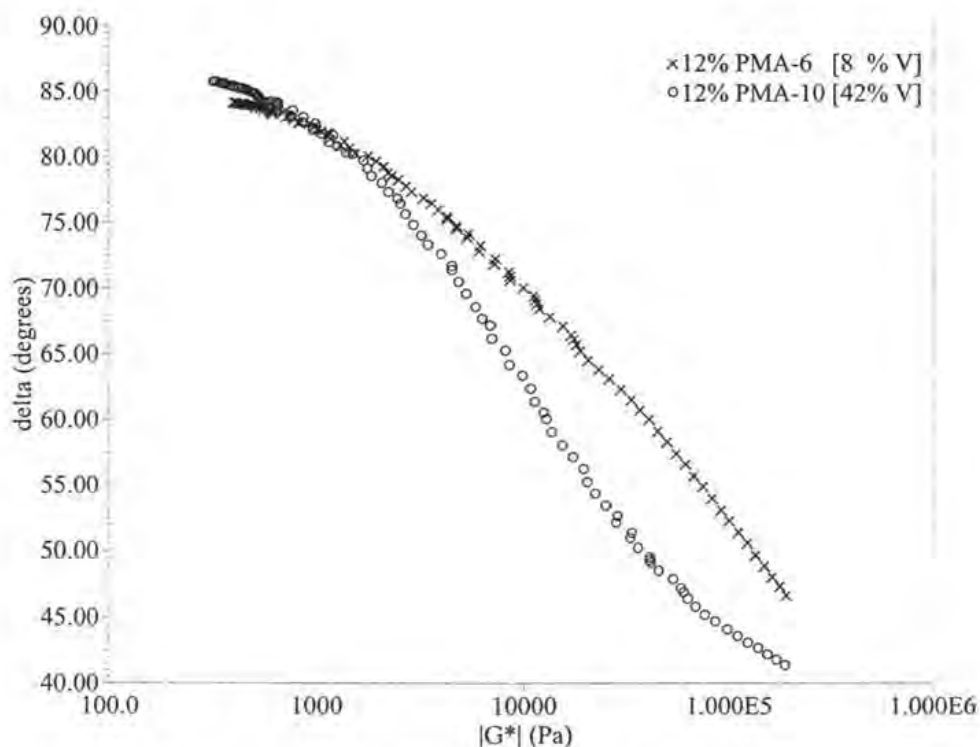


FIGURA VI.17. Diagrama *black* para los PMA al 12% en peso de SBS de 190000 g/mol

La muestra 12% PMA-8 es el único material que presenta algunas coordenadas identificadas con procesos de relajación micromecánica (Figura VI.15). El *min0* ubicado en 53.8°C, 44.9° y 74850 Pa (T , δ , G^* , respectivamente) corresponde al proceso de relajación micromecánica en una transición rígida/suave, el *máx1* y *mín1*, correspondientes a la relajación micromecánica de la gota (partícula dispersa de polímero o asfalto) y la transición orden-desorden T_{OD} de la morfología del compuesto no están del todo definidas, por lo que únicamente se identifica una meseta a 105°C, donde el $\delta=78.5^\circ$ y $G^*=1003$ Pa, pudiendo corresponder a la T_{OD} del PMA.

VI.2.6 Comparación de propiedades reológicas a 25°C y a alta temperatura. En esta sección se realizó una comparación de la *TLS* y el λ del PMA, para visualizar el efecto del contenido de vinilos en el SBS. La Tabla VI.4 resume los datos de λ del PMA determinado como el inverso de la frecuencia de cruce ω_c de los módulos G' y G'' a 25°C, y la temperatura *TLS* donde $G^*/\sin\delta=1$ kPa que según la AASHTO [Christensen-Anderson, 1992] sería el límite superior de aplicación del PMA desde el punto de vista de desempeño y que corresponde, como se ha visto, a la región donde el comportamiento reológico del PMA no muestra dependencia de la microestructura.

TABLA VI.4
Propiedades reológicas de los PMA con SBS de diferentes contenidos de vinilos

PMA	ω_c [s ⁻¹]	λ [s]	<i>TLS</i> [°C]
AC-20	>100	<0.01	72.0
3.5% PMA-2	65.8400	0.0152	80.5
3.5% PMA-8	77.0300	0.0130	81.5
3.5% PMA-4	46.5900	0.0215	86.5
3.5% PMA-9	49.4300	0.0202	85.5
3.5% PMA-6	48.3100	0.0207	82.5
3.5% PMA-10	63.6600	0.0157	84.0
12.0% PMA-2	0.3000	3.3333	105.0
12.0% PMA-8	<0.1	>10	106.0
12.0% PMA-4	1.2200	0.8197	123.9
12.0% PMA-9	0.1178	8.4890	133.7
12.0% PMA-6	2.5300	0.3953	121.5
12.0% PMA-10	0.1921	5.2056	117.5

Las Figuras VI.18 y VI.19 presentan los valores de *TLS* y λ a 25°C en función del contenido de vinilos presente en el polímero tribloque SBS. En ambas figuras es posible observar que *TLS* es independiente de la microestructura, es decir, el incremento en el contenido de vinilos no desplaza hacia mayor temperatura el comportamiento viscoelástico del PMA, en congruencia con los resultados obtenidos, donde precisamente a temperaturas mayores a la *TLS*, el efecto de la microestructura es prácticamente nulo, y también debido a la reptación de los grupos vinilos, el comportamiento de la microrred del polímero no influye la elasticidad del PMA. La única dependencia observada de la *TLS* es la del peso molecular del polímero SBS utilizado.

El tiempo de relajación λ en el caso de los PMA al 3.5% en peso no varía con el contenido de vinilos presente en el SBS lo que significa que el carácter elástico del PMA se mantuvo constante lo que confirma la tendencia encontrada con la *TLS* (Tabla VI.4 y Figura VI.18) y sólo ambas propiedades (λ y *TLS*) muestran dependencia respecto al peso molecular del polímero SBS ya que tanto λ como *TLS* aumentan. Puesto que el λ igual a cero indica el comportamiento de un líquido viscoso y valores del λ tendiendo a infinito indican el comportamiento de un sólido ideal [Ferry, 1980]. Los PMA al 3.5% en peso de polímero presentan, por consiguiente, comportamiento altamente viscoso a pesar de que con SBS de medios vinilos el hinchamiento del polímero fue considerablemente mayor respecto a los SBS de bajos vinilos (ver Figuras VI.3 a VI.5).

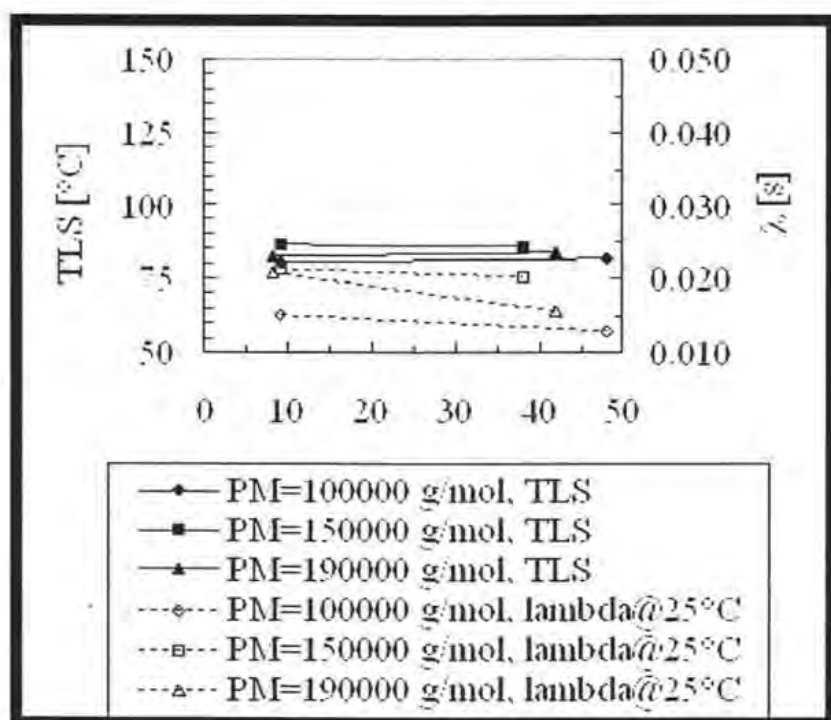


FIGURA VI.18. *TLS* y λ a 25°C vs. contenido de vinilos para los PMA al 3.5% de SBS

Para los PMA al 12% en peso de polímero no se observa gran efecto de la microestructura a través de la *TLS* aún cuando la morfología obtenida es la macrorred (inversión de fases) y sólo se observa variación en los PMA con SBS de 100000 g/mol donde el SBS tienen 38% en peso de estireno, lo cual confirma que la macroestructura tiene mayor peso en la

modificación del comportamiento reológico del PMA que la microestructura, observado también con las variaciones de la TLS en función del peso molecular para ambas concentraciones de polímero investigadas (3.5% y 12% en peso).

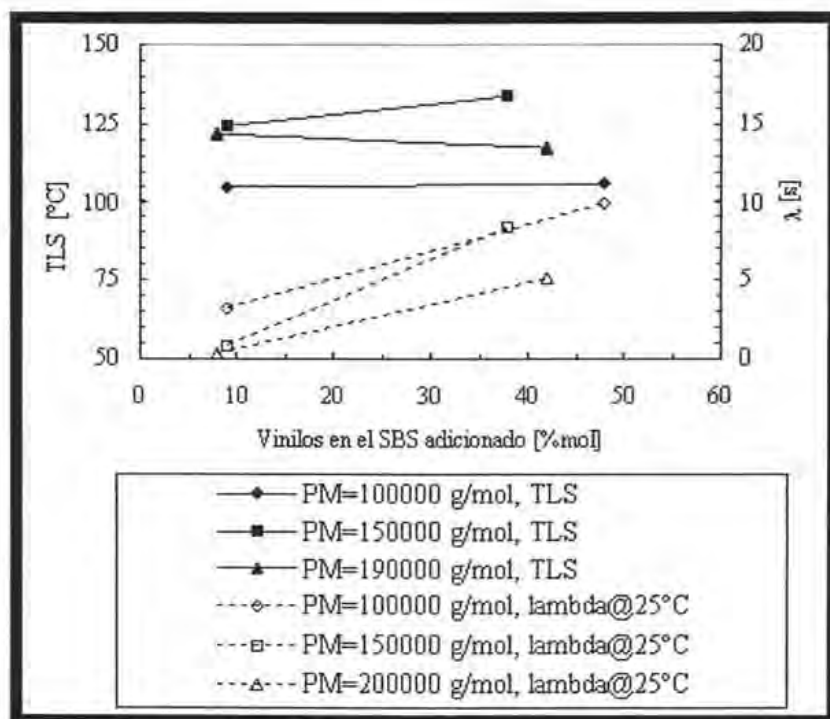


FIGURA VI.19. TLS y λ a 25°C vs. contenido de vinilos para los PMA al 12 % en peso de SBS

Las diferencias en comportamiento elástico entre los PMA con SBS de diferente contenido de vinilos son más notables al 12% en peso de polímero ya que λ se incrementa de manera significativa cuando se aumenta el contenido de vinilos (Figura VI.19); sin embargo, el efecto sólo se presenta en el intervalo de temperaturas intermedias donde el comportamiento del PMA es de carácter más elástico; por consiguiente, es posible establecer que tanto los SBS de contenido bajo como de contenido medio de vinilos presentan: (1) el mismo grado de modificación de la susceptibilidad a la temperatura del PMA y (2) valores similares de la TLS . El comportamiento viscoelástico del PMA cuando el factor de acanalamiento es mayor a 1 kPa está dominado por las características elásticas de la microrred del SBS debido a que se observaron diferencias entre los PMA hechos con SBS de contenido bajo y medios de vinilos.

VI.3 CONCLUSIONES PRELIMINARES

El incremento en la concentración de isómeros 1,2 presente en el polímero tribloque SBS puro produce (1) desplazamiento de la T_g del SBS hacia mayor temperatura, y (2) mayor flujo en el intervalo de temperaturas altas. Los efectos propiciados por el incremento en la concentración de vinilos en el SBS puro produjeron que los PMA mostraran mayor tendencia a la morfología de macrorred dado que la fracción volumen de polímero es grande y que el contenido molar de polímero adicionado fue el suficiente. El contenido molar mínimo para lograr la inversión de fases en el asfalto con polímeros con contenido medio de vinilos fue menor comparado con el requerido cuando se usaron polímeros SBS de contenido bajo de vinilos.

Las propiedades a baja temperatura $S(t)$ y m son independientes del contenido de vinilos debido a la similitud de T_g entre el asfalto y un polímero con mayor contenido de vinilos. El comportamiento viscoelástico del PMA no depende del contenido de vinilos cuando el contenido de estireno en el SBS empleado es de menos del 30% en peso ya que el PMA formado no presenta una morfología combinada de partículas pequeñas y macrorred. Sin embargo, es dependiente cuando el contenido de poliestireno en el SBS es suficiente para establecer dichas morfologías en el PMA. Así, es posible establecer que la macroestructura del polímero SBS tiene un mayor peso en la modificación de los asfaltos que la microestructura, ya que el contenido de estireno dicta la morfología del asfalto hacia una macrorred más compacta originando partículas finas a diferencia del contenido de vinilos (microestructura) que favorece la formación de una macrorred menos densa.

La temperatura límite superior T_{LS} no muestra dependencia del contenido de vinilos aún a la mayor concentración de polímero investigada (12% en peso) donde se presentó la inversión de fases, en congruencia a las demás propiedades reológicas que si bien evidenciaron un incremento de la elasticidad del PMA en el intervalo de temperaturas intermedias por el incremento del contenido de vinilos en el SBS, a altas temperaturas el comportamiento global del PMA es predominantemente viscoso.

CAPÍTULO VII

MODELAMIENTO

CAPITULO VII. MODELAMIENTO

En este capítulo se analizan los datos experimentales obtenidos para asfaltos modificados con polímeros (PMA) mediante algunos modelos fundamentales a diferentes intervalos de temperaturas y para las diferentes concentraciones de polímero usadas en este trabajo.

VII.1 OBJETIVO

Modelar los datos reológicos de asfaltos modificados con polímero con la finalidad de predecir el comportamiento reológico del asfalto modificado con polímero en los dos intervalos de temperatura investigados (baja y alta temperatura).

VII.2 PLANTEAMIENTO DE MODELOS

VII.2.1 Modelo de Maxwell-Voigt de cuatro elementos. Este modelo mecánico se seleccionó para ajustar los datos en el intervalo de bajas temperaturas obtenidos de la prueba de deformación lenta (*creep*), es decir, en experimentos donde a la muestra se le aplica un esfuerzo constante durante un tiempo dado registrando la deformación del material en función del tiempo. El esquema del modelo de Maxwell-Voigt se ilustra en la Figura VII.1.

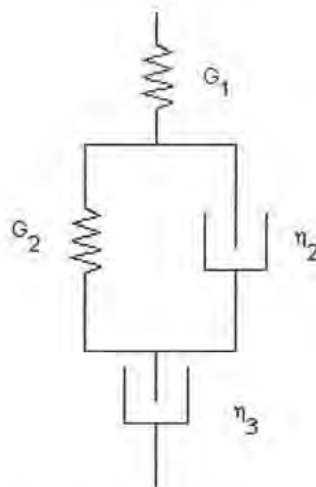


FIGURA VII.1. Modelo de Maxwell-Voigt de cuatro elementos

A pesar de que el modelo de Maxwell predice el comportamiento viscoelástico de algunos materiales, no es del todo realista ya que al inicio de la prueba se considera al material como un sólido elástico ideal y posteriormente la deformación del material es lineal en

CAPITULO VII. MODELAMIENTO

función del tiempo, lo cual no ocurre en la mayoría de los materiales, incluyendo a polímeros y asfaltos modificados con polímeros [Ferry, 1980; Fontanille–Gnanou, 2002].

El modelo de Voigt es un poco más realista ya que considera a la región de transición entre la región elástica y la de flujo, sin embargo, el comportamiento de la deformación con el tiempo no ajusta completamente los datos de los materiales poliméricos que pueden presentar variación debido a sus características moleculares [Ferry, 1980]. Por lo tanto, una mejor aproximación al comportamiento de los asfaltos modificados sujetos a una prueba de deformación lenta puede ser un modelo combinado de ambos donde se considere el comportamiento elástico inicial, la transición viscoelástica adecuada y un comportamiento viscoso similar al comportamiento de los PMA. Así, el modelo de Maxwell-Voigt de cuatro elementos se seleccionó para explicar las tres regiones (elástica, transición y viscosa) durante la prueba de deformación lenta.

El modelo de Maxwell–Voigt de cuatro elementos describe la deformación considerando el esfuerzo constante como:

$$\gamma(t) = \frac{\sigma_0}{G_1} + \frac{\sigma_0}{G_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda}} \right) + \frac{\sigma_0}{\eta_3} t \quad \text{VII.1}$$

Donde $\gamma(t)$ es la deformación en función del tiempo, σ_0 es el esfuerzo constante aplicado durante todo el experimento, G_1 y G_2 son los módulos de los elementos elásticos (resortes), η_2 y η_3 son las viscosidades de los elementos viscosos (amortiguadores), t es el tiempo, y λ es el tiempo de retardación del material que se puede escribir como:

$$\lambda = \frac{\eta_2}{G_2} \quad \text{VII.2}$$

Al tiempo cero, la respuesta del material es completamente elástica por lo que se puede deducir que la deformación será:

$$\gamma(0) = \frac{\sigma_0}{G_1} \quad \text{VII.3}$$

A tiempos cortos donde se presenta la región de transición entre la zona elástica y la de flujo, la deformación del material se puede expresar como:

CAPITULO VII. MODELAMIENTO

$$\gamma(t) = \frac{\sigma_0}{G_1} + \left(\frac{\sigma_0}{\eta_2} + \frac{\sigma_0}{\eta_3} \right) t \quad \text{VII.4}$$

A tiempos largos, en la zona de flujo el comportamiento es mayormente viscoso por lo que la deformación es:

$$\gamma(t) = \sigma_0 \left(\frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} \right) + \frac{\sigma_0}{\eta_3} t \quad \text{VII.5}$$

Las cuatro propiedades reológicas incluidas en el modelo se determinaron a partir de los datos experimentales de la curva de deformación en función del tiempo de prueba (Figura VII.2). Así, el módulo G_1 se obtiene del primer segmento de la curva de deformación desde el tiempo 0- (tiempo cero antes de comenzar el experimento) hasta el tiempo 0+ (primer tiempo registrado por el equipo), dividiendo el esfuerzo aplicado entre la deformación alcanzada en el tiempo inmediato al inicio de la prueba usando la ecuación VII.6.

$$G_1 = \frac{\sigma_0}{\gamma(t=0+)} \quad \text{VII.6}$$

El módulo G_2 se calcula usando los datos de la región de flujo y ajustándolos a una línea recta. De esta forma se obtiene el valor de la ordenada al origen (deformación) usando la ecuación VII.7.

$$G_2 = \frac{\sigma_0}{\gamma_{\text{origen}} - \frac{\sigma_0}{G_1}} \quad \text{VII.7}$$

La viscosidad η_3 se determina a partir del mismo ajuste que para G_2 utilizando en este caso la pendiente resultante de la recta (ver Figura VII.2) y usando la ecuación VII.8.

$$\eta_3 = \frac{\sigma_0}{\text{pendiente en la zona de flujo}} \quad \text{VII.8}$$

Finalmente, la viscosidad η_2 se obtiene a partir de un ajuste lineal de los primeros puntos de la curva en la región de transición. Con los puntos del ajuste se calcula el tiempo y la

CAPITULO VII. MODELAMIENTO

deformación promedio comprendidos en esa región. Por lo tanto, la η_2 se calcula con la ecuación VII.9,

$$\eta_2 = \frac{\sigma_0 t_{\text{promedio}}}{\gamma_{\text{promedio}} - \frac{\sigma_0}{G_1}} \quad \text{VII.9}$$

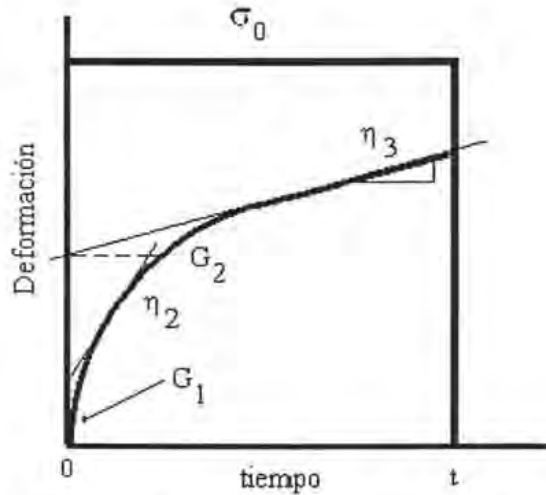


FIGURA VII.2. Experimento de deformación lenta y variables del modelo de Maxwell-Voigt

VII.2.2 Modelo de emulsión de Palierne. El modelo de Palierne [1990] fue propuesto para el ajuste de datos viscoelásticos lineales de materiales heterogéneos similares a una emulsión, la cual está constituida de gotas esféricas viscoelásticas en equilibrio dispersas en una matriz viscoelástica incompresible. El modelo considera que la deformación que ocurre en las gotas es lo suficientemente pequeña, de tal forma que el modelo únicamente puede predecir el comportamiento viscoelástico lineal y no toma en cuenta los términos correspondientes a efectos gravitatorios y de inercia. La tensión interfacial entre la matriz y la fase dispersa se considera independiente de esfuerzos locales y de la variación de área interfacial. A partir de esas suposiciones, el modelo de Palierne se presenta en la ecuación VII.10 describiendo el módulo complejo de una emulsión.

$$G^* = G_m^* \frac{1 + 3 \sum_i \phi_i H_i(\omega)}{1 - 2 \sum_i \phi_i H_i(\omega)} \quad \text{VII.10}$$

CAPITULO VII. MODELAMIENTO

Donde G^* es el módulo complejo de la emulsión, G_m^* es el módulo complejo de la matriz, φ_i es la fracción volumen de cada gota y $H_i(\omega)$ está definido en la ecuación VII.11.

$$H_i(\omega) = \frac{4 \left(\frac{\alpha}{R_i} \right) [2G_m^*(\omega) + 5G_i^*(\omega)] + [G_i^*(\omega) - G_m^*(\omega)] [16G_m^*(\omega) + 19G_i^*(\omega)]}{40 \left(\frac{\alpha}{R_i} \right) [G_m^*(\omega) + G_i^*(\omega)] + [2G_i^* + 3G_m^*(\omega)] [16G_m^*(\omega) + 19G_i^*(\omega)]} \quad \text{VII.11}$$

Donde α es la tensión interfacial, G_i^* es el módulo de la gota y R_i es el radio de la gota.

Definiendo a P^* como el segundo término de VII.10

$$P^* = \frac{1 + 3 \sum_i \varphi_i H_i(\omega)}{1 - 2 \sum_i \varphi_i H_i(\omega)} \quad \text{VII.12}$$

El módulo complejo G^* de la emulsión puede describirse como:

$$G^* = G_m^* P^* \quad \text{VII.13}$$

Adicionando como restricción que la distribución de tamaño de gota sea uniforme $\varphi_i \approx \varphi$, $\alpha_i \approx \alpha$ y definiendo a k^* como una relación de Taylor de módulos complejos [Graebling-Muller-Palierne, 1993].

$$k^* = \frac{G_i^*}{G_m^*} \quad \text{VII.14}$$

Definiendo al número capilar complejo como [Lesueur et al, 1998]:

$$Ca^* = \frac{G_m^*}{\left(\frac{\alpha}{R} \right)} \quad \text{VII.15}$$

Finalmente, para una emulsión se ha demostrado que P^* toma la forma de la ecuación VII.16 [Palierne, 1990 y Lesueur et al, 1998].

$$P^* = \frac{1 + 3(E^*/D^*)\phi}{1 - 2(E^*/D^*)\phi} \quad \text{VII.16}$$

Donde:

CAPITULO VII. MODELAMIENTO

$$E^* = (k^* - 1)(19k^* + 16) + 4 \left(\frac{5k^* + 2}{Ca^*} \right) \quad \text{VII.17}$$

$$D^* = (2k^* + 3)(19k^* + 16) + 40 \left(\frac{k^* + 1}{Ca^*} \right) \quad \text{VII.18}$$

El modelo de Palierne se ha usado en materiales poliméricos heterogéneos, es decir, donde el polímero en menor proporción forma la fase dispersa y el de mayor proporción la fase continua, pero teniendo en cuenta que la fracción volumen de la fase dispersa sea superior al 10% [Graebling-Muller-Palierne, 1993 y Lesueur et al, 1998] y observando que P^* depende de la relación de Taylor de módulos complejos k^* , del capilar complejo Ca^* y de la fracción volumen ϕ .

$$G^* = G_m^* P^*(k^*, Ca^*, \phi) \quad \text{VII.19}$$

Con las suposiciones y restricciones del modelo antes explicadas, en este trabajo se utiliza el modelo de Palierne para explicar las propiedades reológicas de asfaltos modificados con polímero cuando el contenido de polímero es pequeño de tal manera que prevalezca la morfología tipo emulsión, es decir, la fase rica en polímero dispersa en la matriz constituida de la fase rica en asfalto [Lesueur et al, 1998].

Para la resolución de la ecuación VII.13 se plantea el uso de las ecuaciones VII.14 a VII.18, donde las propiedades viscoelásticas se obtienen experimentalmente mediante pruebas reológicas y mediciones de propiedades morfológicas tales como: el radio de la partícula dispersa y la fracción volumen.

De lo anterior, se puede ver que el único parámetro de ajuste es la tensión interfacial, para la cual Palierne [1990] y Graebling-Muller-Palierne [1993] reportan valores típicos para polímeros fundidos entre 10^{-2} y 10^{-3} N/m, aunque específicamente Lesueur et al [1998] reporta valores más pequeños de la tensión interfacial de 5×10^{-6} N/m para asfaltos modificados al 3% en peso de polímero y de 5×10^{-5} N/m para asfaltos modificados al 6% en peso de polímero medida a partir de datos obtenidos a 120°C y graficados en un

CAPITULO VII. MODELAMIENTO

diagrama Cole-Cole de viscosidades ajustando los datos según metodología de Graebling-Muller-Palierne [1993].

VII.2.3 Relaxaciones micromecánicas. Graebling-Muller-Palierne [1993] y Lesueur et al [1998] proponen que tanto la relación de Taylor k^* como el capilar complejo Ca^* están relacionados cada uno a una forma diferente de deformación donde la matriz ejerce una fuerza proporcional a G_m^* sobre la gota e impone también la rapidez con la que se deforme el material, por lo tanto, la competencia de los esfuerzos que tienden a deformar las gotas y aquellos que restablecen su forma esférica produce relajaciones micromecánicas. Así, las partículas dispersas de naturaleza elástica tienden a una relajación rígida/suave con un tiempo τ_{hs} mientras que la tensión interfacial genera una relajación de la gota τ_d .

Lesueur et al [1998] proponen que la fuerza que mantiene la forma esférica a la gota es de naturaleza puramente elástica y proporcional al módulo elástico de la gota G_i . En caso que la matriz se trate de un líquido newtoniano con viscosidad η_m , la relajación rígida/suave toma lugar cuando el producto $\omega\tau_{hs}$ es igual a la unidad y donde τ_{hs} se expresa como la ecuación VII.20.

$$\tau_{hs} = \frac{\eta_m}{G_i} \frac{2+3\phi}{2-2\phi} \quad \text{VII.20}$$

En el segundo tipo de relajación la fuerza que mantiene a la gota en su forma esférica es la tensión interfacial expresada en la ecuación VII.15. Si la matriz se comporta como un líquido newtoniano con viscosidad η_m mientras que las inclusiones dispersas son esferas puramente viscosas con tensión interfacial α , la relajación de la gota ocurrirá cuando el producto $\omega\tau_d$ sea igual a la unidad y la expresión de τ_d esté dada por la ecuación VII.21 propuesta por Graebling-Muller-Palierne [1993], como resultado del uso del modelo de Palierne usando las ecuaciones VII.10 y 11.

$$\tau_d = \frac{R \eta_m (19k^* + 16) [2k^* + 3 - 2\phi(k^* - 1)]}{4 \alpha [10(k^* + 1) - 2\phi(5k^* + 2)]} \quad \text{VII.21}$$

CAPITULO VII. MODELAMIENTO

VII.3 MODELAMIENTO DE DATOS DE ASFALTOS MODIFICADOS

En esta sección se presentan los datos modelados para el efecto del contenido de estireno (tamaño de bloques de estireno y butadieno) como ejemplos del empleo de los dos modelos propuestos para explicar el comportamiento reológico de asfaltos modificados con polímero (PMA), enfocando el análisis tanto al modelo mecánico de Maxwell-Voigt de cuatro elementos (datos en el intervalo de baja temperatura obtenidos mediante la prueba de deformación lenta) como al modelo de Palierne (datos en el intervalo de alta temperatura provenientes de experimentos de oscilación de baja deformación).

VII.3.1 Modelamiento de datos reológicos a bajas temperaturas (Maxwell-Voigt)

Los valores del módulo G_1 y la viscosidad η_3 determinados a partir del modelo de Maxwell-Voigt de cuatro elementos, a las diferentes temperaturas de prueba, se resumen en la Tabla VII.1 para los PMA cuando se varió la concentración de estireno en la cadena de polímeros tribloque lineales SBS entre 20 y 50 % en peso.

TABLA VII.1
Datos del modelo Maxwell-Voigt de los PMA variando el contenido de estireno

PMA	Estireno [%peso]	$G_1@$ 0°C [MPa]	$G_1@$ -5°C [MPa]	$G_1@$ -10°C [MPa]	$G_1@$ -20°C [MPa]	$\eta_3@$ 0°C [MPa-s]	$\eta_3@$ -5°C [MPa-s]	$\eta_3@$ -10°C [MPa-s]	$\eta_3@$ -20°C [MPa-s]
3.5% PMA-1	25	118.2	271.2	609.8	--	726.2	2309.5	5813.9	--
3.5% PMA-2	38	92.6	188.3	313.5	--	701.7	2141.3	4854.4	--
3.5% PMA-3	53	86.7	176.7	285.7	--	640.2	1801.8	1657.8	--
12% PMA-1	25	108.8	221.2	--	869.6	1012.1	4291.8	--	40000.0
12% PMA-2	38	89.1	111.9	--	666.7	2544.5	2136.7	--	16666.7
12% PMA-3	53	--	227.8	404.9	675.7	--	2849.0	2239.7	7194.2

El efecto del incremento de la temperatura sobre el módulo G_1 es una disminución cuando se observa en un diagrama $\log G_1$ en función de la temperatura (Figura VII.3). El comportamiento observado de G_1 es el esperado puesto que a baja temperatura el PMA se puede localizar en la región de transición vítrea.

CAPITULO VII. MODELAMIENTO

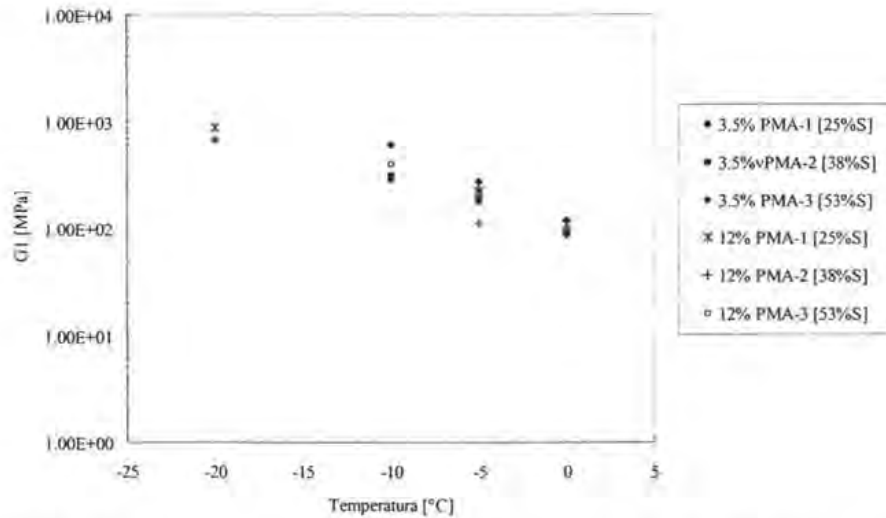


FIGURA VII.3. G_1 vs. T para los PMA con los SBS de 100000 g/mol variando el contenido de estireno

La Figura VII.4 muestra, para los PMA al 3.5% en peso de polímero, el comportamiento del módulo G_1 en función del contenido de estireno presente en la cadena del SBS observando una tendencia similar a la rigidez $S(t)$, como se discutió en la sección V.2.1, es decir, disminuye con el incremento en la concentración de estireno. Cabe aclarar que el módulo G_1 es obtenido inmediatamente después de iniciada la prueba y los valores de $S(t)$ a los 60 segundos; sin embargo, es concluyente que el comportamiento de ambas propiedades reológicas siguen la misma tendencia respecto al contenido de estireno a pesar de que no pertenezcan a la misma región reológica, ya que G_1 se determina en la región de comportamiento elástico y el $S(t)$ en la parte final de la región de transición o inicio de la zona de flujo dependiendo del comportamiento de cada material. Esto indica que el efecto de estireno se presenta en las tres regiones: elástica, transición y de flujo.

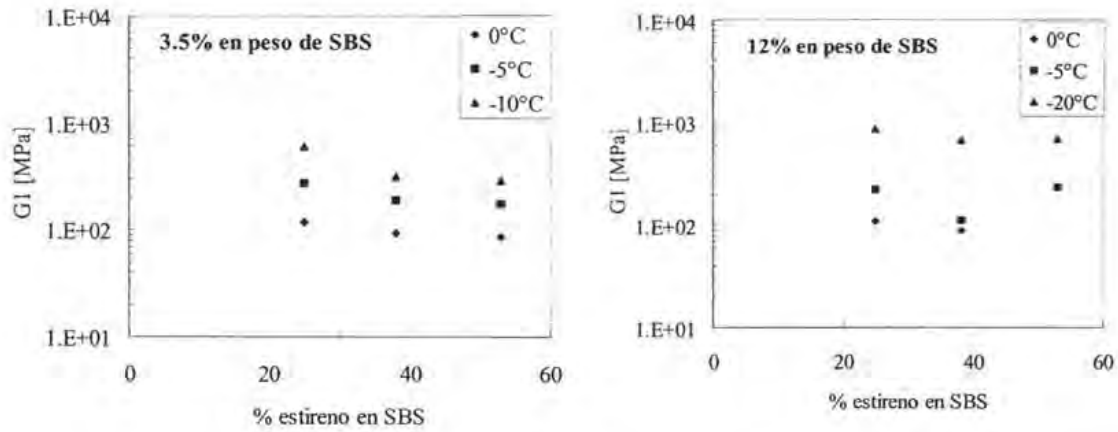
El efecto de la temperatura sobre la viscosidad en la zona de flujo de la prueba de deformación lenta η_3 puede observarse en la Figura VII.5 y puede ser modelada con el modelo de Arrhenius empleando la ecuación VII.22.

$$\eta_3 = Ae^{E/RT}$$

VII.22

CAPITULO VII. MODELAMIENTO

Donde A es la constante material, E la energía de activación y R la constante universal de los gases.



(a) (b)
FIGURA VII.4. G_1 de los PMA al (a) 3.5% y (b) 12% en peso de SBS de 100000 g/mol vs. contenido de estireno en el SBS

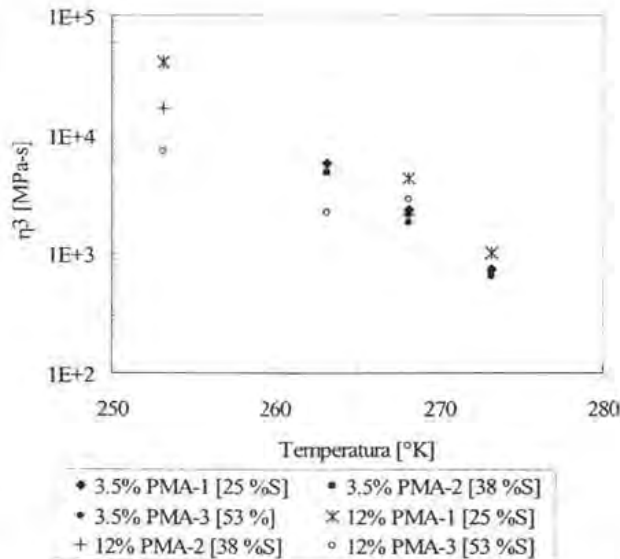


FIGURA VII.5. η_3 vs. T para los PMA variando el contenido de vinilos

La energía de activación E se determinó a partir de la pendiente encontrada de una curva del $\log \eta_3$ en función del inverso de la temperatura absoluta. Los datos obtenidos del ajuste para A y E se resumen en la Tabla VII.2.

CAPITULO VII. MODELAMIENTO

TABLA VII.2
Energía de activación E y factor A para PMA con SBS de 100000 g/mol

PMA	E [kJ/mol]	A [MPa-s]
3.5% PMA-1	124.22	1.34E-21
3.5% PMA-2	115.46	6.18E-20
3.5% PMA-3	95.89	3.21E-16
12% PMA-1	100.36	8.54E-17
12% PMA-2	59.75	7.15E-09
12% PMA-3	39.49	4.58E-05

Como ejemplo del ajuste de los datos experimentales al modelo de Arrhenius se tiene la Figura VII.6 mostrando los datos tanto experimentales como modelados de la viscosidad η_3 en función de la temperatura absoluta para el material 3.5 % PMA-1.

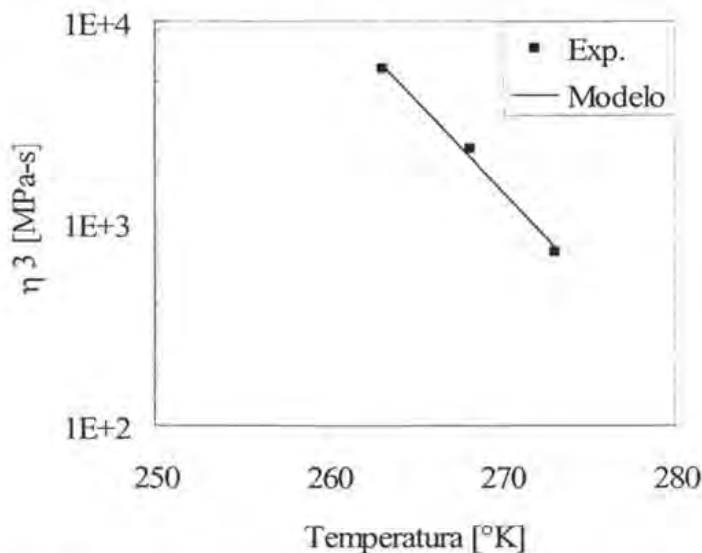


FIGURA VII.6. η_3 vs. T del material 3.5% PMA-1 siguiendo un comportamiento tipo Arrhenius

A partir del modelamiento de los datos de deformación lenta a baja temperatura se observa que la energía de activación E de los PMA disminuye con el incremento en el contenido de poliestireno presente en el SBS (Figura VII.7) a los dos niveles de contenido de polímero investigados (3.5% y 12% en peso), siendo mucho más significativa esa tendencia cuando

CAPITULO VII. MODELAMIENTO

el contenido de polímero es 12% ya que el efecto del polímero es mucho más notable. La disminución de la energía de activación indica que la susceptibilidad del material a la deformación a baja temperatura es menor.

El aumento en el contenido de poliestireno para polímeros SBS del mismo peso molecular implica mayor tamaño de los bloques extremos de poliestireno y disminución del tamaño del bloque central de polibutadieno. Puesto que la energía de activación disminuye con el incremento en el contenido de poliestireno en el SBS, se tiene que el PMA se hace menos susceptible a la deformación, siendo el efecto más notable con los PMA al 12% en peso de polímero (Figura VII.7), es decir, los cambios de forma del material son menores en función de la temperatura durante la prueba de deformación lenta en el intervalo de baja temperatura. Los resultados apuntan a que el contenido de poliestireno en el SBS relacionado con la morfología inicial del propio SBS (esferas, cilindros o láminas) determina las propiedades mecánicas del PMA a baja temperatura, sobre todo cuando la cantidad de polímero es suficiente para influir más que las propiedades del asfalto utilizado como base del PMA.

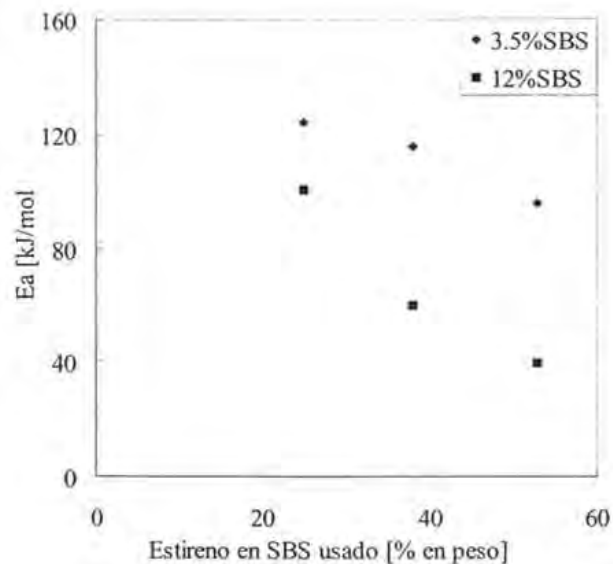


FIGURA VII.7. Energía de activación vs. contenido de estireno en los PMA con SBS de 100000 g/mol

CAPITULO VII. MODELAMIENTO

La Figura VII.8 presenta los datos experimentales de la muestra 3.5% PMA-1 y la línea representa el ajuste efectuado usando el modelo de Maxwell-Voigt, observando que dicho modelo ajusta adecuadamente los datos experimentales en las tres regiones (elástica, transición y de flujo).

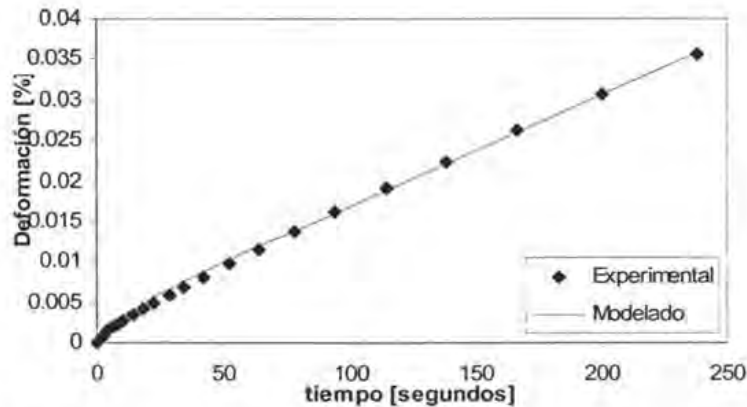


FIGURA VII.8. Datos experimentales de deformación lenta y datos del modelo de Maxwell-Voigt

VII.3.2 Modelamiento de datos reológicos a altas temperaturas (Palierne)

Las propiedades morfológicas necesarias para el modelamiento de los datos en este intervalo de temperatura se obtuvieron del análisis cuantitativo de las imágenes obtenidas usando microscopía de fluorescencia.

El único parámetro ajustable de este modelo como se menciona en la sección VII.1.2 es la tensión interfacial α determinada a partir de someter a la muestra a un barrido de frecuencia a 120°C, la cual toma valores dentro del orden de magnitud reportados por Lesueur et al [1998] para los PMA. La Figura VII.9 presenta los datos de las propiedades reológicas (η' y η'') de la muestra 3.5% PMA-1 como ejemplo del ajuste obtenido para la determinación de la tensión interfacial.

La Figura VII.9a muestra que la η' a 120°C no cambia significativamente con la frecuencia mientras que el perfil de η'' muestra la presencia dos semicírculos y un punto mínimo que

CAPITULO VII. MODELAMIENTO

los separa ubicado en: $0.121 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ y 4 s^{-1} . La Figura VII.9b representa el diagrama Cole-Cole de viscosidades y representa que el material tiene dos mecanismos de relajación propios de una emulsión, en forma similar a lo encontrado por Graebing-Muller-Palierne [1993]; es decir, se observa una relajación a altas frecuencias relativa a las fases y el inicio de la relajación a bajas frecuencias relativa a las gotas (en este estudio las gotas corresponde a partículas de polímero dispersas en el asfalto), ambas relajaciones delimitadas por el mínimo encontrado en la curva.

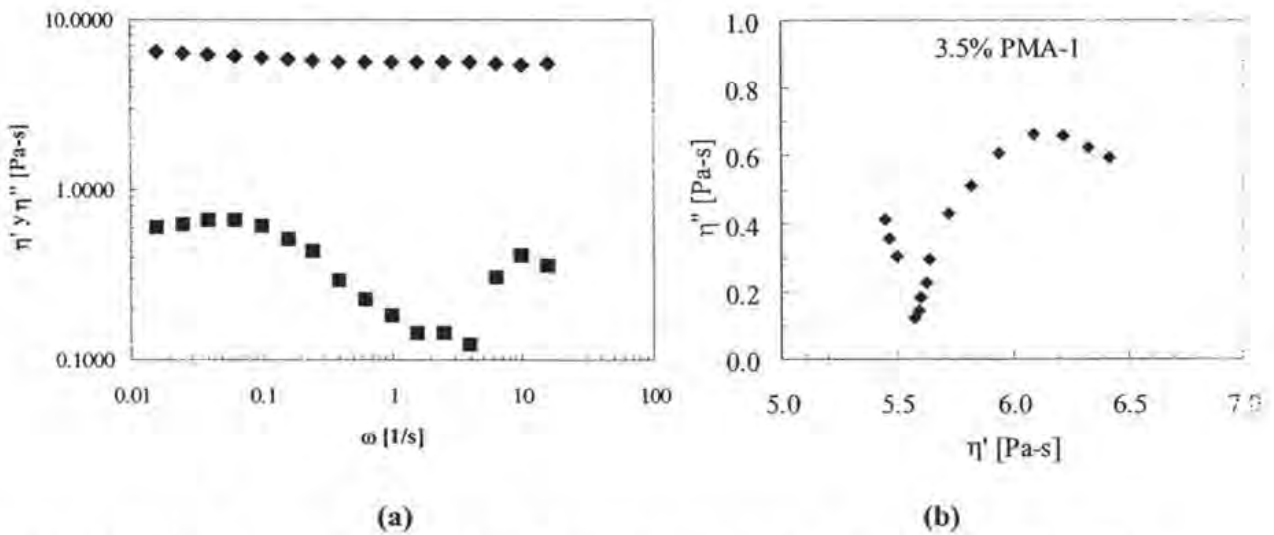


FIGURA VII.9. Datos reológicos a 120°C para la muestra 3.5% PMA-1. (a) η' y η'' vs. ω : \blacklozenge η' y \blacksquare η'' y (b) Diagrama Cole-Cole

Las propiedades morfológicas obtenidas y la tensión interfacial se resumen en la Tabla VII.3. En este caso se encontraron valores más altos que los de Lesueur et al [1998] ya que los polímeros utilizados en este estudio son SBS cuya red termoplástica es más ideal (conectividad del bloque central de polibutadieno con los nodos de poliestireno) que la red de copolímeros dibloque SB utilizados por dicho autor. Este último tipo de polímeros producen redes menos ideales ya que las cadenas de polibutadieno sin conectar a nodos de poliestireno actúan como puntos sin enredamiento, disminuyendo la elasticidad y el tiempo de relajación característico del elastómero.

CAPITULO VII. MODELAMIENTO

TABLA VII.3

Parámetros del modelo de Palierne para los PMA al 3.5% de SBS de 100000 g/mol

PMA	α X 10 ² [N/m]	φ [% Vol.]	R [μm]
3.5% PMA-1	9.0	36.5	6.4
3.5% PMA-2	4.0	26.1	5.4
3.5% PMA-3	4.5	17.1	4.7

Se determinó la relación de Taylor de viscosidades, K , definida como:

$$K = \frac{\eta'_i}{\eta'_m} \quad \text{VII.23}$$

Donde η'_i y η'_m , son las viscosidades de la inclusión y de la matriz, respectivamente.

Se calculó también la relación de Taylor de módulos complejos, k^* , (definida en la ecuación VII.14). Ambas relaciones de Taylor se presentan en función de la temperatura para la muestra 3.5% PMA-1 (Figura VII.10) observando que aumentan con el incremento en la temperatura en el intervalo entre 40 y 100°C, tendiendo a traslaparse a una sola curva después de 90°C. Ambas variables están relacionadas con la inclusión (fase dispersa o fase rica en polímero) y con la matriz (fase rica en asfalto).

Si tanto K como k^* aumentan significa que las propiedades reológicas (módulos y viscosidades) de la inclusión y la matriz tienden a diferenciarse más una de otra, y que las propiedades de la inclusión no varían tanto como las propiedades de la matriz; es decir, la inclusión (partícula de polímero en este estudio) pasa de ser suave en comparación con la matriz rígida a ser rígida comparada también con la matriz, la cual pasa de ser rígida a suave con el incremento en la temperatura ya que el comportamiento del asfalto a temperatura ambiente tiene un carácter más elástico y a alta temperatura el carácter que predomina es el viscoso una vez pasado el punto de reblandecimiento [Lesueur et al, 1996].

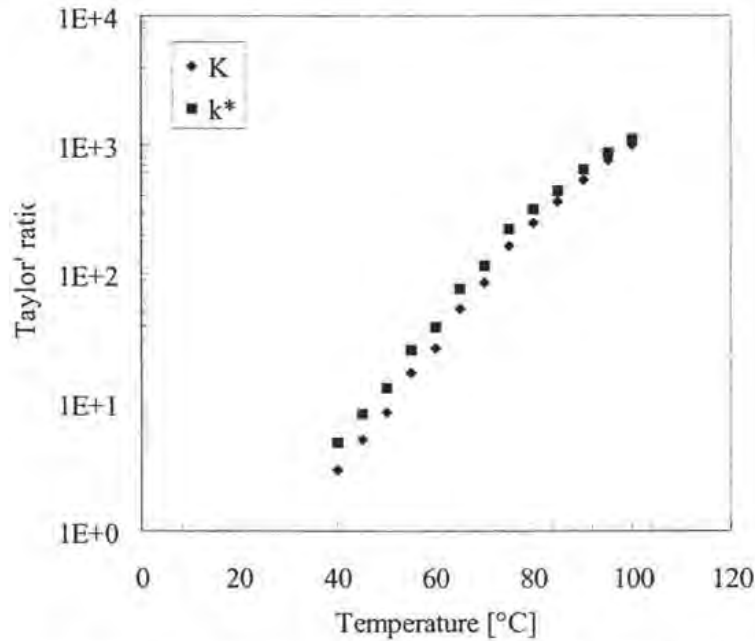


FIGURA VII.10. K y k^* vs. T (Ejemplo: 3.5% PMA-1)

El aumento de la K en los PMAs al 3.5% en peso de SBS de 100000 g/mol cuando se varía el tamaño de los bloques (contenido de estireno) se observa hasta cerca de 85°C (Figura VII.11) ya que la viscosidad de la inclusión η'_i prácticamente no disminuye con el incremento de temperatura comparada con la disminución de la viscosidad de la matriz η'_m (partícula de polímero dispersa en la matriz). Aparentemente, el efecto es más notable cuando se tiene un contenido de poliestireno cercano al 25% (3.5% PMA-1) que a mayor contenido de poliestireno total (38% y 53% de poliestireno, 3.5% PMA-2 y 3.5% PMA-3, respectivamente), es decir, el contenido total de poliestireno en el SBS influye en el comportamiento reológico de las viscosidades de ambas fases (polímero y asfalto) aún en cantidades de polímero pequeñas.

Por otra parte, la K tiende a permanecer constante arriba de 85°C (Figura VII.11) cuando el valor de la viscosidad tanto de la inclusión (fase rica en polímero dispersa en el asfalto) como de la matriz (fase rica en asfalto) toman valores muy cercanos, es decir, el carácter viscoelástico de ambas fases es similar, por lo que esa temperatura puede corresponder a la región donde se presente la relajación micromecánica de la gota (fase rica en polímero

CAPITULO VII. MODELAMIENTO

dispersa en la matriz de asfalto). La tendencia a permanecer constante se hace más evidente cuando el SBS tiene mayor tamaño de los bloques de poliestireno ya que la muestra 3.5% PMA-3 es la que presenta esa tendencia más clara, por lo tanto, esa característica molecular del polímero SBS determina las propiedades reológicas a alta temperatura.

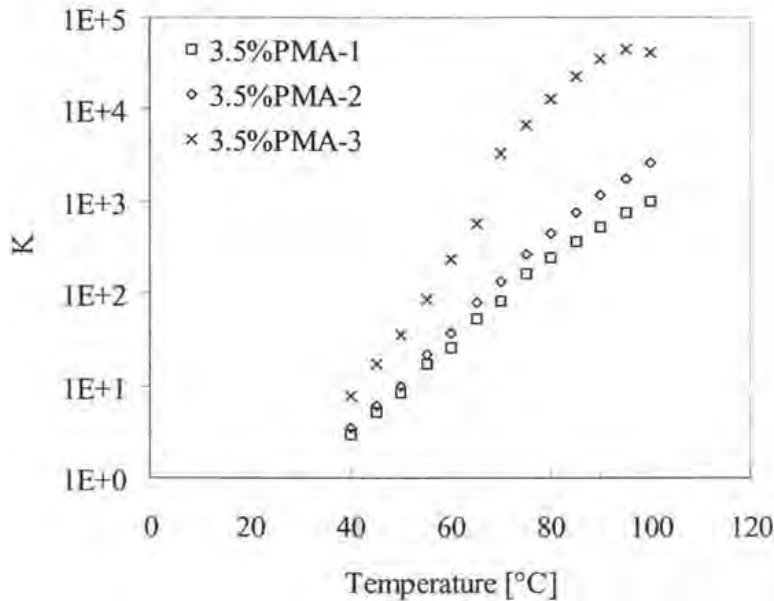


FIGURA VII.11. K para los PMA al 3.5% en peso de SBS variando el contenido de estireno

De acuerdo al modelo de Palierne se predice que cuando se incrementa el contenido de estireno en el SBS, el módulo complejo G^* del PMA disminuye (Figura VII.12); sin embargo, los datos experimentales no muestran gran diferencia en comportamiento a los tres niveles de contenido de poliestireno en el SBS investigado, por lo que la desviación del modelo se debe a que es sensible a la fracción volumen de la fase dispersa ϕ , la cual disminuye con el incremento en el contenido de poliestireno total (Tabla VII.3).

En general, el modelo de Palierne muestra un ajuste adecuado de los datos experimentales, sin embargo, es muy dependiente de la fracción volumen de la fase dispersa, la cual, en los PMA, no siempre es posible determinar adecuadamente ya que depende de la forma como es observada la morfología (SEM, TEM, microscopía de fluorescencia, etc).

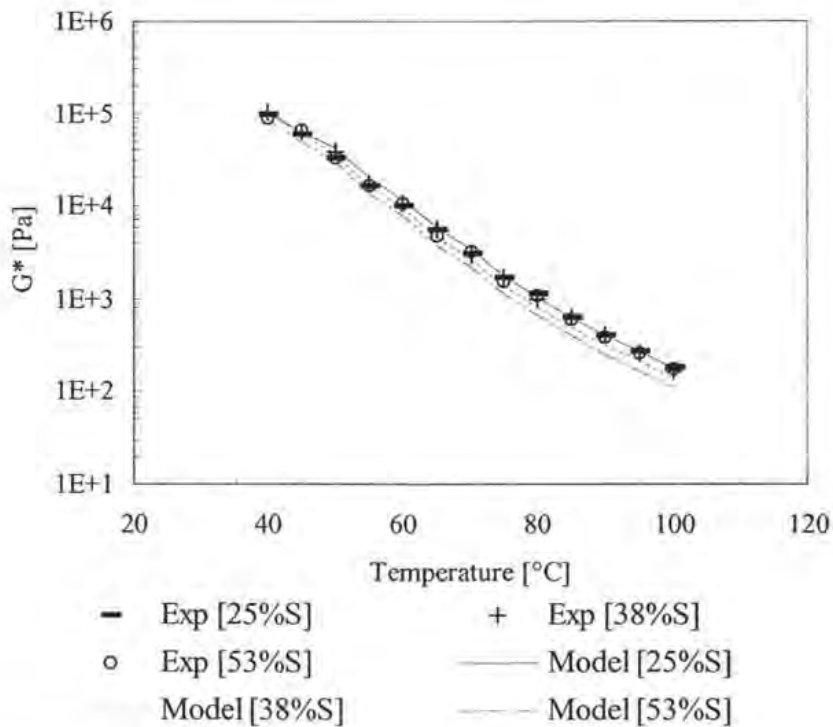


FIGURA VII.12. G^* experimental y ajustado con el modelo de Palierne para los PMA al 3.5% en peso de SBS en función de la temperatura y a diferentes contenidos de estireno

VII.3.3 Relajaciones micromecánicas de las fases polímero/asfalto

El hecho de que se tengan propiedades reológicas diferente de las fases polímero y asfalto en el PMA conduce a que se tengan relajaciones micromecánicas en el sistema. Para observar las relajaciones se estimaron los productos de $\omega\tau_{hs}$ y $\omega\tau_d$ usando la frecuencia de prueba y las ecuaciones VII.20 y VII.21 para cada temperatura (Figura VII.13).

En el intervalo de temperatura debajo de la transición rígida/suave, las partículas dispersas contribuyen a disminuir el módulo del PMA, pero en el intervalo de temperatura arriba de esa transición, las mismas partículas contribuyen a aumentar el módulo del sistema. Asimismo, se determinó que la transición rígida/suave de las fases con los datos obtenidos se encuentra cercana a 40 $^{\circ}\text{C}$ ya que el producto $\omega\tau_{hs}$ tiende a la unidad. Por otra parte, el producto $\omega\tau_d$ tiende a la unidad en el intervalo de temperaturas de entre 50 y 60 $^{\circ}\text{C}$.

CAPITULO VII. MODELAMIENTO

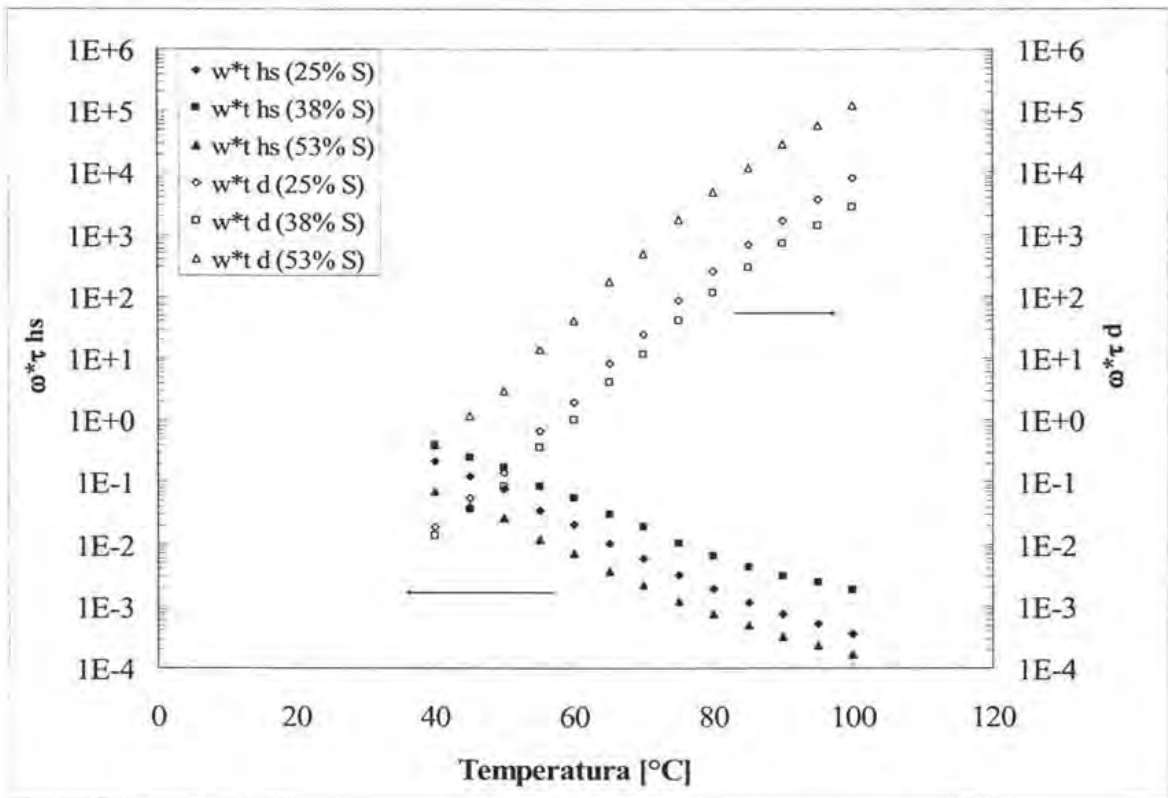


FIGURA VII.13. Tiempos de relajación micromecánica en función de la temperatura (Efecto del contenido de estireno)

De acuerdo a Lesueur et al [1998], la temperatura donde se presenta la transición rígida/suave de sistemas asfalto/polímero es aproximadamente 52°C . En este estudio con el diagrama black (capítulo IV) se localizó en el mismo intervalo de temperatura entre 50 y 57°C .

VII.1 CONCLUSIONES PRELIMINARES

Se evaluaron dos modelos reológicos, uno para el intervalo de baja temperatura con datos de la prueba de deformación lenta y otro para el intervalo de alta temperatura con datos morfológicos y reológicos para modelar al asfalto modificado con polímero (PMA) como un sistema tipo emulsión. Los resultados de ambos modelos muestran congruencia con los datos experimentales.

CAPITULO VII. MODELAMIENTO

El modelo de Maxwell-Voigt da como resultado la obtención de variables reológicas como G_1 , G_2 , η_3 y λ las cuales se asocian al comportamiento reológico del PMA. La viscosidad η_3 sigue un comportamiento en función de la temperatura tipo Arrhenius. Se observó que la energía de activación, la cual indica la sensibilidad del PMA a la deformación, disminuye con el incremento en la concentración de estireno en el SBS.

El modelamiento de datos de alta temperatura con el modelo de Palierne apunta a que se puede predecir adecuadamente el comportamiento del PMA cuando se conocen los datos reológicos de los componentes (polímero y asfalto) y los datos morfológicos del PMA. Se encontró que el modelo es muy sensible a la fracción volumen de la fase dispersa, por lo que la medición de la morfología es crítica para el empleo del modelo de Palierne.

Las relajaciones micromecánicas de las fases (relajación rígida/suave y relajación de la gota) se encuentran ubicadas para los materiales estudiados en el intervalo de temperaturas intermedias entre 40 y 60°C en congruencia con trabajos de otros autores.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSIONES

CAPITULO VIII. CONCLUSIONES

En congruencia con trabajos previos se corroboró que:

- La adición de polímero al asfalto, así como el incremento en la concentración de polímero sin importar la estructura molecular del polímero produjo al asfalto: (1) aumento en el factor de acanalamiento $G^*/\sin\delta$, (2) cambio en el comportamiento viscoelástico de los PMA, (3) cambio del comportamiento de la viscosidad cortante a 160°C en función de la velocidad de corte, y (4) aumento en la componente elástica en todo el intervalo de temperatura investigado visto como disminución de la $\tan\delta$ e incremento de G^* .
- En los PMA producidos mediante el proceso de mezclado en fundido, factores como el tiempo de dispersión, temperatura de mezclado, velocidad de agitación, atmósfera (aire o nitrógeno), tamaño del grumo de polímero, naturaleza del polímero y naturaleza del asfalto, son factores críticos a considerar.
- Se corroboró que es necesaria una concentración molar mínima de polímero de estireno-butadieno para obtener la inversión de fases o formación de una macrorred en el PMA. La concentración molar mínima requerida en copolímeros dibloque gradual SB es de 22.0×10^{-5} moles para lograr la morfología de macrorred en todo el PMA y aplica también para terpolímeros en bloque SBS lineales, por lo que ni el arreglo de monómeros en la cadena del polímero ni la arquitectura dibloque o tribloque tienen efecto en el valor de esa concentración molar mínima. Sin embargo, sí se ve afectada por la microestructura del polímero SBS ya que dicha concentración puede disminuir hasta 10.3×10^{-5} moles cuando el contenido de vinilos en el polímero es de alrededor del 40% mol.
- Se estableció el sentido físico de las coordenadas tanto de polímeros estireno y butadieno como de asfaltos modificados con este tipo de polímeros usando el diagrama *black*. En el caso de los polímeros puros, los mínimos y máximos del diagrama *black* corresponden a las transiciones conocidas tales como: estado vítreo (*mín0*), región de transición vítrea del polibutadieno (*máx1*), región vítrea del

CAPITULO VIII. CONCLUSIONES

poliestireno (*mín1*), región de transición del poliestireno (*máx2*), región plana (*mín2*) y región terminal o de flujo (después del *mín2*). Sin embargo, en los PMA esos puntos tienen otro significado, la región donde se efectúan procesos de relajación micromecánica rígida/suave corresponde al *mín0*, la región de relajación micromecánica de la gota y también transición del poliestireno corresponde al *máx1*, y la región de orden-desorden o región donde se inicia la destrucción de la morfología del PMA corresponde al *mín1*.

- Se encontró que las temperaturas a las cuales aparecen los mínimos y máximos del diagrama *black* son independientes de la concentración del polímero e indican únicamente interacciones de tipo físico en sistemas asfalto/SBS. En el caso de la región de relajación rígida/suave se da entre 52 y 57°C, la región de relajación de las gotas y transición del poliestireno entre 88 y 98°C y la temperatura de transición orden-desorden *TOD* del PMA en 105 y 117°C dependiendo en la concentración de estireno, de la estructura lineal o estrella de cuatro ramas, o del contenido de vinilos.
- Desde el punto de vista reológico se usó un símil entre el comportamiento de una emulsión para el caso de asfaltos modificados a bajas concentraciones de polímero, considerando cuatro tipos de relajaciones, dos de ellas propias del asfalto (α y β) y dos debidas a las interacciones micromecánicas entre la fase rica en polímero y el asfalto (τ_{hs} y τ_d).

Las conclusiones del análisis de las características moleculares (macroestructura y microestructura) de polímeros SBS tribloques lineales son:

- El aumento del contenido de estireno en polímeros tribloque SBS lineales de peso molecular similar involucra aumento en el tamaño de los bloques de estireno y disminución del bloque central de polibutadieno, lo cual produce diferentes morfologías en el SBS promovidas por los ordenamientos de los microdominios de poliestireno y polibutadieno. El ordenamiento de esos microdominios en el SBS va

CAPITULO VIII. CONCLUSIONES

paralelo al área de contacto que tendrían los maltenos para interactuar con el polímero, por lo tanto, se deduce que la dispersión del polímero en el asfalto es diferente en función del contenido de estireno presente en el SBS y que la morfología para SBS queda clasificada de mayor a menor ordenamiento como: láminas alternadas > cilindros > esferas. A mayor ordenamientos mayor valor en G_N^0 , y por lo tanto, mayor elasticidad del polímero SBS. A su vez un SBS con mejor comportamiento elástico utilizado en la preparación de los PMA mostrará mejor desempeño reológico disminuyendo la susceptibilidad térmica del asfalto y resistiendo mejor la deformación permanente a altas temperaturas.

- Los ordenamientos moleculares dependientes del tamaño de bloques (contenido de estireno) también influyen el mecanismo de dispersión en un proceso de mezclado en caliente realizado a temperaturas inferiores a la T_{OD} de los polímeros, propiciando que la dispersión del SBS el asfalto comience por las partes más ordenadas. Así, SBS con morfologías iniciales más ordenadas tenderán a dispersarse hacia una morfología de PMA de tipo emulsión con partículas pequeñas sin oclusiones de asfalto de menos de 1 μm en diámetro promedio y los polímeros SBS con morfologías iniciales con menor ordenamiento favorecerán la formación solamente de regiones hinchadas con formación de la macrorred, es decir, partículas de polímero más grandes (aproximadamente de 10 μm) donde el continuo es el polímero y los nodos son regiones de asfaltenos dispersas en él de diámetro promedio desde 5 a 9 μm .
- El incremento en la concentración de isómeros 1,2 presente en el polímero tribloque SBS puro produce (1) desplazamiento de la T_g del SBS hacia mayor temperatura, y (2) mayor flujo en el intervalo de temperaturas altas. Los efectos propiciados por el incremento en la concentración de vinilos en el SBS puro produjeron que los PMA mostraran tendencia a la morfología de macrorred. La tendencia hacia esa morfología produjo una fracción volumen de polímero alta, presentándose la inversión de fases cuando el contenido molar de polímero adicionado fue el

CAPITULO VIII. CONCLUSIONES

suficiente, mostrando que el contenido molar mínimo fuera menor comparado con aquel requerido con polímero SBS de contenido de vinilos bajo.

- Los efectos propiciados por el incremento en la concentración de vinilos en el SBS puro produjeron en los PMA morfologías tendiendo a la formación de la macro-red o formación de regiones donde el continuo es el polímero hinchado con nodos esféricos ricos en asfaltenos. Esta tendencia hacia este tipo de morfología produjo una fracción volumen ϕ de polímero alta, pudiendo presentarse la inversión de fases cuando el contenido de polímero adicionado fue del 12% en peso.
- Las propiedades a baja temperatura $S(t)$ y m son independientes del contenido de vinilos debido a la similitud de T_g entre el asfalto y un polímero con mayor contenido de vinilos. El comportamiento viscoelástico del PMA no depende del contenido de vinilos cuando el contenido de estireno en el SBS empleado es de menos del 30% en peso ya que el PMA formado no presenta una morfología combinada de partículas pequeñas y macrorred. Sin embargo, es dependiente cuando el contenido de poliestireno en el SBS es suficiente para establecer dichas morfologías en el PMA. Así, es posible establecer que la macroestructura del polímero SBS tiene un mayor peso en la modificación de los asfaltos modificados que la microestructura, ya que el contenido de estireno dicta la morfología del asfalto hacia partículas finas a diferencia del contenido de vinilos (microestructura) que favorece la formación de la macrorred.
- La temperatura límite superior TLS no muestra dependencia del contenido de vinilos aún con la mayor concentración de polímero investigada (12% en peso) donde se presentó la inversión de fases, en congruencia con los demás parámetros que, si bien evidenciaron un incremento de la elasticidad del PMA en el intervalo de temperaturas intermedias por el incremento del contenido de vinilos en el SBS, a altas temperaturas el comportamiento global del PMA es predominantemente viscoso.

CAPITULO VIII. CONCLUSIONES

- A partir del modelo de Maxwell-Voigt se obtuvieron G_1 y η_3 asociados con el comportamiento reológico del PMA a baja temperatura. Se estableció que la viscosidad η_3 sigue un comportamiento en función de la temperatura tipo Arrhenius, y que la energía de activación disminuye con el incremento del tamaño de bloque de poliestireno (contenido total de estireno) en el SBS, por lo que a mayor tamaño de bloques de poliestireno en el SBS, la sensibilidad del PMA producido con ese tipo de polímero muestra menor deformación permanente en el intervalo de baja temperatura.
- El ajuste de los datos experimentales obtenidos en el intervalo de alta temperatura con el modelo de Palierne fue adecuado pudiendo predecir el comportamiento del PMA a partir de datos reológicos de los componentes (polímero y asfalto) y de los datos morfológicos del PMA. Sin embargo, debido a que el modelo de Palierne es muy sensible a cambios en el valor de la fracción volumen de la fase dispersa, la medición de la morfología es crítica y puede producir errores significativos en el modelo.
- Las relajaciones micromecánicas de las fases (relajación rígida/suave y relajación de la gota) se encuentran ubicadas para los materiales estudiados en el intervalo de temperaturas intermedias entre 40 y 60°C en congruencia con trabajos de otros autores.
- En general, se puede concluir que la modificación del asfalto con polímero SBS es dependiente del (1) tipo y condiciones de mezclado, (2) la morfología inicial del polímero que implica el grado de ordenamiento de los microdominios de poliestireno y polibutadieno, (3) la microrred formada por los microdominios de poliestireno y polibutadieno del polímero puro, (4) la modificación de la matriz de asfalto reforzada por la fracción de polímero ordenado disperso finamente en ella (macrorred compacta), y (5) la presencia de regiones con formación de la macrorred ya sea en forma de esferas o hilos o bien a concentraciones mayores de polímero la presencia de la inversión de fases, aunque teniendo en mente que para obtener

CAPITULO VIII. CONCLUSIONES

propiedades reológicas altas es necesaria la formación de una macrorred. Así, es posible modelar el comportamiento reológico del PMA con modelos mecánicos para datos de baja temperatura y con modelos tipo emulsión para datos a alta temperatura donde la morfología del material sea similar a una emulsión.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

Adedeji A., Grünfelder T., Bates F.S. y Macosko W.; *Asphalt modified by SBS triblock copolymer structures and properties*; J. of Polymer Engineering and Science, volumen 36, número 12, Junio 1996.

Anderson D.A., Christensen D.W., Roque R., Robyak R.A.; *Rheological properties of polymer – modified emulsion residue*, Polymer-Modified Asphalt Binders ASTM STP 1108, K.R. Wardlaw y S. Shuler; Eds. ASTM, Philadelphia 1992

Attané P., Soucémarianadin A., y Turrel G., y Prud'homme J.B., *Rheological Acta*, volumen 23, páginas 297-310, 1984

Barth E.J., *Asphalt Science and Technology*, Ed. Gordon and Breach, páginas 109-399, New York 1962

Blanco R., Rodríguez R., García-Garduño M., y Castaño V.M., *Journal of Applied Polymer Science*, volumen 56, página 57, 1995

Blanco R., Rodríguez R., García-Garduño M., y Castaño V.M., *Journal of Applied Polymer Science*, volumen 61, páginas 1493-1501, 1996

Bouldin M.G., Kulicke W.M., y Kehler H.; *Colloid Polymer Science*, volumen 266, página 793, 1988

Bouldin M.G., Collins J.H., y Berker A.; *Rheology and microstructure of polymer/asphalt blends*, *Rubber Chemistry and Technology*, volumen 64, número 4, páginas 577-600, Septiembre/Octubre 1991

Branthaver J.F., Robertson R.E., y Duvall J.J.; *Relationships between molecular weights and rheological properties of asphalts*, *Transportation Research Record*, número 1535, páginas 10-14, septiembre 1996

Brûlé B.B., Brion Y., y Tanguy A.; *Paving asphalt polymer blends: relationships between composition, structure and properties*, *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, volumen 57, páginas 41-64, 1988

Brûlé B. y Migliori F.; *Application de la chromatographie sur gel permeable à la caractérisation de bitumes routiers et de leur susceptibilité au vieillissement artificiel*, *Bull. Liaison LCPC*, volumen 128, páginas 107-120, 1983

Carreau P. J., Bousmina M., y Bonniot F., *The viscoelastic properties of polymer-modified asphalts*, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, volumen 78, páginas 495-503, 2000

Chipps J.F., Davison R.R., y Glover C.J.; *A model for oxidative aging of rubber – modified asphalts and implications to performance analysis*, *Energy and Fuels*, volumen 15, páginas 637-647, 2001

REFERENCIAS

- Choquet F.S., e Ista J.; *The determination of SBS, EVA, and APP polymers in modified bitumes*, Polymer-Modified Asphalt Binder ASTM STP 1108, K.R. Wardlaw y S. Shuler Eds. ASTM, Philadelphia 1992
- Christensen D.W. Jr. y Anderson D.A.; *Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt cements*, Asphalt Paving Technol., volumen 61, páginas 67-116, 1992
- Collins J.H., Bouldin M.G., Gelles R. y Berker A.; *Improved performance of paving asphalts by polymer modification*, Proc. Assoc. of Asphalt Paving Technol., volumen 60, páginas 43-79, Septiembre/Octubre 1991
- Corbett L.W.; *Composition of asphalts based on generic fractionation using solvent deasphalting elution, adsorption chromatography and densimetric characterization*, Anal. Chem., volumen 41, páginas 576-579, 1968
- Dickinson E.J. y Witt H.P., Trans. Soc. Rheol., volumen 18, páginas 591-606, 1974
- Dobson G.R., *The dynamic mechanical properties of bitumen*, J. Am. Assoc. Paving Technol., volumen 38, páginas 123-135, 1969
- Escobar-Barrios V.A., Herrera-Nájera R., Petit A., y Pla F.; *European Polymer Journal*, volumen 36, páginas 1817-1834, 2000
- Ferry J.D., *Viscoelastic properties of polymers*, 3ª edición, Wiley, NY 1980
- Fontanille M., y Gnanou Y.; *Chimie et physicochimie des polymères*, Dunod, Paris 2002
- Gaestel C., Smadja R, y Lamminan K.A.; *RGRA*, volumen 466, página 85, 1971
- Goodrich J.L.; *Asphalt and polymer-modified asphalt properties related to the performances of asphalt concrete mixes*, Assoc. of Asphalt Paving Technol., volumen 57, página 116, 1988
- Graebing D., Muller R., y Paliernie J.F.; *Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids*, Macromolecules, volumen 26, páginas 320-329, 1993
- Graessley W., *Polymer*, volumen 21, página 258, 1980
- Hagen A.P., Jones R., Hofener R.M., Randolph B.B., y Johnson M.P.; *Proceedings, Assoc. of Asphalt Paving technol.*, volumen 53, página 119, 1984
- Halasa A.F., y Hsu W.L.; *Synthesis of high elastomers via mixed organolithium and sodium alkoxide in the presence of polar modifier*, *Polymer*, volumen 43, páginas 7111-7118, 2002

REFERENCIAS

- Hernández G., Rodríguez R., Blanco R., Castaño V.M.; *Mechanical properties of the composite asphalt – SB copolymer at high degree of modification*, International Journal of Polymer Materials, volumen 35, páginas 129-144, 1997
- Hsieh H.L. y Quirk R.P., *Anionic polymerization – Principles and practical applications*, Marcel Dekker, New York 1996
- Jongepier R. y Kuilman B., *Characteristics of the rheology of bitumens*, J. Am. Assoc. Paving Technol., volumen 38, páginas 98-122, 1969
- Kato K., Polym. Eng. Sci. volumen 7, página 38, 1967
- Kraus G., *Modification of bitumen by butadiene-styrene block polymers*, Roofs and Roofing, páginas 19-30, 1981
- Kraus G., *Modification of asphalt by block copolymers of butadiene and styrene*. Rubber Chemistry and Technology, volumen 55, páginas 1389-1402, 1982
- Leroy G.; *Bitumen analysis by thin layer chromatography (IATROSCAN®)*, Proceedings 4th Eurobitume Congress, páginas 166-170, Madrid 1989
- Lesueur D., Gérard J.F., Claudy P., Létoffé J.M., Planche J.P. y Martin D.; *A structure-related model to describe asphalt linear viscoelasticity*, J. Rheology, volumen 40, número 5, Septiembre/Octubre 1996
- Lesueur D., Gérard J.F., Claudy P., Létoffé J.M., Martin D., y Planche J.P., *Polymer modified asphalt as viscoelastic emulsions*, J. Rheology, volumen 42, número 5, Septiembre/Octubre 1998
- Lewandowski L. H.; *Polymer modification of paving asphalt binder*, Rubber Chemistry and Technology – Rubber –reviews, volumen 67, número 3, páginas 447-480, 1994
- Loeber L., Muller G., Morel J., y Sutton O.; *bitumen in colloid science: A chemical, structural and rheological approach*, Fuel, volumen 77, número 13, páginas 1443-1450, 1998
- Lu X.; *On polymer modified road bitumens*, Ph.D. Thesis – Royal Institute of Technology, Estocolmo – Suecia, 1997
- Lu X. e Isacson U.; *Compatibility and storage stability of styrene-butadiene-styrene polymer modified bitumens*, Materials and Structures, volumen 30, páginas 618-626, 1997(a)
- Lu X. e Isacson U.; *Rheological characterization of styrene-butadiene-styrene polymer modified bitumens*, Construction and Building Materials, volumen 11, número 1, páginas 23-32, 1997(b)

REFERENCIAS

- Mark J.E., Erman B., y Eirich F.R.; *Science and technology of rubber*, 2a edición, Academic Press, 1994
- McKay K.W., Gros W.A., y Diehl C.F.; *The influence of SB diblock copolymer on SBS triblock copolymer VE properties and product performance*, Journal of Applied Polymer Science, volumen 56, páginas 947-958, 1995
- Menard K.P.; *Dynamic Mechanical Analysis – A practical introduction*, CRC Press, 1999
- Nair N.R., Mathew N.M., Thomas S., Chatterjee P., y Siddiqui M.A.; *Physical and rheological characteristics of liquid natural rubber modified bitumen*, Journal of Applied Polymer Science, volumen 68, páginas 53-61, 1998
- Nellensteyn F.J.; *Bereiding en Constitutie van Asphalt*, Ph.D. Thesis, Delft, 1923
- Odian G.; *Principles of Polymerization*, 3rd. Edition, Wiley-Interscience, 1991
- Palieme J.F.; *Rheol. Acta*, volumen 29, páginas 204-214, 1990
- Pauli A.T. y Branthaver J.T.; *Petroleum Science and technology*, Ed. J.G. Speight, volumen 16, números 9-10, páginas 1125-1147, Wyoming 1998
- Petersen J.C.; *Transportation Research Records*, número 999, páginas 13-30, 1984
- Petersen J.C., Robertson R.E., Harnsberger P.M., Duvall J.J., y Ensley E.K.; *Effects of physicochemical factors on asphalt oxidation kinetics*, Proceedings 72nd Trans. Research Board Meeting, paper no. 930935; Washington, D.C. 1993
- Pfeiffer J.H., Saal R.N.J.; *Asphaltic bitumen as colloid systems*, J. Phys. Chem., volumen 43, páginas 139-149, 1939
- Piazza S., Arcozzi A., y Verga C.; *Modified bitumes containing thermoplastic polymers*, Rubber Chemistry and Technology, volumen 53, páginas 994-1005, 1980
- Poshyachinda S., Edwards H.G.M., y Johnson A.F.; *Dynamical mechanical thermal analysis of homopolymeric and diblock polybutadienes and polybutadiene blends*, Polymer, volumen 37, número 3, páginas 5171-5177, 1996
- Robertson R., Branthaver J. Duval J.J., Hansbarger P.M., Plancher H., y Petersen J.C.; *Asphalt Paving Technol.*, volumen 60, 1991
- Rondelez F., y King G.N.; *Les nouveaux bitumes*, Supplément la Recherche, número 208, páginas 30-34, Marzo 1989
- Rozeveld S.J., Shin E.E., Bhruke A., France L., y Drzal L.T.; *Network morphology of straight and polymer modified asphalt cements*, Microscopy Research and Technique, volumen 28, páginas 529-543, 1997

REFERENCIAS

Sawatzky H., Farnand B., Houde Jr. J., y Clelland I., *Temperature dependence of complexation processes in asphalt and relevance to rheological temperature susceptibility*, Proceedings ACS Symposium on Chemistry of Asphalt and Asphalt-Aggregates Mixes, páginas 1427-1436, Washington, D.C., 1992

Shim-Ton J., Kennedy K.A., Piggott M.R., y Woodhams R.T.; *Low temperature dynamic properties of bitumen – rubber mixtures*, Rubber Chemistry and Technology, volumen 53, páginas 88-106, 1980

Shuler T.S., Collins J.H., y Kirkpatrick J.P.; *Asphalt rheology: Relationship to mixture*, ASTM Spec. Tech. Publ., número 941, 1985.

Storm D.A., Sheu E.Y., Barresi R.J., y Detar M.M.; *Colloidal properties of asphaltenes in vacuum residue*, Proceedings Chemistry of Bitumen, volumen 2, páginas 813-841, Roma 1991

Trin An Huy, Le Hong Hai, Adhikari R., Weidisch R., Michler G.H., y Konrad Knoll, *Influence of interfacial structure on morphology and deformation behavior of SBS copolymers*, Polymer, volumen 44, páginas 1237-1245, 2003

Verney V., Michel A., Planche J.P., y Brûlé B., *Influence de la température sur la viscosité complexe d'un bitume routier*. In: Flavigny E (ed) Proc. Rhéologie des Matériaux du Génie Civil, páginas 257-268, Grenoble 1990

Vinogradov G.V., Isayev A.I., Zolotarev V.A., y Verebskaya E.A., *Rheological Acta*, volumen 16, páginas 266-281, 1977

Wloczysiak P., Vidal A., Papirer E. y Gauvin P.; *Relationships between rheological properties, morphological characteristics, and composition of bitumen – styrene butadiene styrene copolymers mixes. I. A three-phase system*, Journal of Applied Polymer Science, volumen 65, páginas 1595-1607, 1997(a)

Wloczysiak P., Vidal A., y Papirer E.; *Relationships between rheological properties, morphological characteristics, and composition of bitumen–styrene–butadiene styrene copolymers mixes. II A thermodynamical interpretation.*, Journal of Applied Polymer Science, volumen 65, páginas 1609-1618, 1997(b)

Wolfe D.L., Armentrout D., Arends C.B., Baker H.M., Plancher H., y Petersen C., *Transp. Res. Rec.*, número 1096, página 12, 1986

Zanzotto L., Stastna J., y Vacin O.; *Thermomechanical properties of several polymer modified asphalt*, Applied Rheology, volumen 10, Julio/agosto 2000