



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

MORFOLOGÍA Y COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE
MEZCLAS DE MALTENOS/POLÍMERO Y
ASFALTO/POLÍMERO PREPARADAS CON POLÍMEROS
RAMIFICADOS TIPO SBS PARCIALMENTE HIDROGENADOS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA - POLÍMEROS

P R E S E N T A

M. en C. PAOLA BEATRIZ GONZÁLEZ AGUIRRE

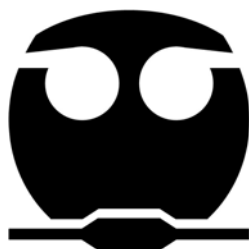
TUTORES

RAFAEL HERRERA NÁJERA

FERNAND PLA

CHRISTIAN FONTEIX

2008





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

| | |
|--------------------------------|---|
| PRESIDENTE | DR. FERNAND PLA |
| SECRETARIO | DR. CECILIO ÁLVAREZ TOLEDANO |
| 1^{er} VOCAL | DR. FLAVIO SALVADOR VÁZQUEZ MORENO |
| 2^{do} VOCAL | DR. JUAN MARTÍNEZ VEGA |
| 3^{er} VOCAL | DR. CHRISTIAN FONTEIX |
| 1^{er} SUPLENTE | DR. ÁNGEL ENRIQUE CHÁVEZ CASTELLANOS |
| 2^{do} SUPLENTE | DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA |

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 213 Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.

Laboratoire des Sciences et Industries Chimiques, Nancy Université.

TUTORES:

DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA

DR. FERNAND PLA

CO-TUTOR:

DR. CHRISTIAN FONTEIX

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer profundamente al **Dr. Rafael Herrera**; Doc. recuerdo que alguna me dijo que la vida esta hecha a base de recuerdos; gracias por la oportunidad de dejarme construir tantos. No es la primera vez que nos encontramos en un punto de conclusión como éste, espero que no sea el último.

A **M. Fernand Pla**, merci beaucoup Professeur pour avoir toujours la disposition de me guider et de m'accueillir dans votre groupe a l'ENSIC pendant mes séjours à Nancy. Je me sens chanceuse de travailler avec vous.

A la Universidad Nacional Autónoma de México

A Nancy Université et L'Ecole National des Industries Chimiques

A la **Facultad de Química** por el permiso otorgado para conclusión de este trabajo.

CONACYT tanto por la beca otorgada para realizar los estudios, como por el proyecto PCP 09/05

SFERE-Francia por la beca otorgada para las estancias realizadas en Nancy

DGAPA a través del Proyecto IN103707

Al Posgrado en Ingeniería y el apoyo otorgado para la asistencia al PPS XXIII

A **Dynasol Elastómeros** por todas las materias primas

A **M. Christian Fonteix** pour tous que j'ai appris de toi.

Al **Dr. Cecilio Álvarez Toledano** quien me motivo siempre a no olvidar que todo comienza con un enlace químico.

Al **Dr. Flavio Salvador Vázquez Moreno**, por aceptar la revisión de este trabajo y principalmente por aceptar la responsabilidad como Rapporteur ante la Universidad de Nancy

Al **Dr. Juan Martínez Vega**, por toda su disposición para llevar a buen término todo este proyecto.

Al **Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos**, por todo lo que se aprende cuando se comparte.

Al **Dr. Luis Medina Torres**, quien no sólo estuvo ahí al pie del reómetro, Luis siempre es gratificante trabajar con personas como tú.

Al **Ing. Rodolfo Ruiz Trejo** quien siempre ha estado ahí, gracias Rodolfo.

Al **Ing. Luis Alberto Ápaez Herrera** y su invaluable colaboración en la obtención de los maltenos y la capacitación recibida.

A las luces que se encienden cuando creemos estar a oscuras

A ELLAS

Utopía, Libertad, Esperanza, Paciencia, Imaginación, Inspiración, Verdad, Justicia, Inquietud, Valentía, Amistad, Determinación, Pasión, Fe, Tenacidad, Inocencia, Alegría, Sonrisa, Risa, Caricia, Cosquilla, Danza, Literatura, Música, Tristeza, Alma, Vida, Soledad, Ciencia, Paula, Beatriz, Carolina, Rosario, Ethel, Marina..... y a la Gran Fortuna de contar con ustedes.

CONTENIDO

| | |
|--|-------------|
| ÍNDICE DE FIGURAS | V |
| ÍNDICE DE TABLAS | VII |
| NOMENCLATURA | VIII |
| SÍMBOLOS | VIII |
| ABREVIACIONES | VIII |
| RESÚMENES | IX |
| RÉSUMÉ ETENDU DE LA THESE EN CO-TUTELLE | XII |
| PRÓLOGO | XXI |
| OBJETIVOS | XXIV |
| CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 INTRODUCCIÓN | 2 |
| 1.2 EL ASFALTO | 2 |
| 1.2.1 Introducción | 2 |
| 1.2.2 Composición | 2 |
| 1.2.3 Estructura | 4 |
| 1.2.4 Aplicaciones y limitaciones | 6 |
| 1.3 EL ASFALTO MODIFICADO | 7 |
| 1.3.1 Introducción | 7 |
| 1.3.2 Asfalto modificado | 7 |
| 1.3.3 Polímeros como modificadores | 8 |
| 1.3.4 Estructura de los AMP con SBS | 10 |
| 1.3.5 Propiedades mecánicas | 11 |
| 1.4 POLÍMEROS/MALTENOS | 12 |
| 1.4.1 Introducción | 12 |
| 1.4.2 Interacciones polímero maltenos | 12 |
| 1.4.3 Parámetros de solubilidad | 13 |
| 1.4.4 Mecanismo de dispersión del polímero | 14 |
| CAPÍTULO II ANTECEDENTES | 15 |
| 2.1 Introducción | 16 |
| 2.2 MEZCLAS DE SBS Y SBEBS CON ASFALTOS | 16 |
| 2.2.1 SBS y SBEBS en forma de estrella | 18 |

| | |
|---|-----------|
| 2.3 MEZCLAS POLÍMERO/MALTENOS | 18 |
| 2.4 ANTECEDENTES DEL GRUPO DE INVESTIGACIÓN | 20 |
| 2.4.1 Introducción | 20 |
| 2.4.2 Modificación de asfaltos: efecto de la microestructura (enlaces 1,2-vinilo) de copolímeros estireno-butadieno | 20 |
| 2.4.3 Modificación de asfaltos con polímeros SBS parcialmente hidrogenados | 21 |
| 2.4.4 Modificación de asfaltos: efecto de la vulcanización de polímeros SBS | 21 |
| 2.5 CONCLUSIÓN PARCIAL | 22 |
| CAPÍTULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL | 23 |
| 3.1 INTRODUCCIÓN | 24 |
| 3.1.1 Materias primas | 24 |
| 3.2 EQUIPOS Y TÉCNICAS | 25 |
| 3.2.1 Polímeros | 25 |
| 3.2.2 Hidrogenación | 25 |
| A) Preparación del catalizador | 25 |
| B) Hidrogenación | 26 |
| 3.2.3 Separación del asfalto | 27 |
| 3.2.4 Obtención de mezclas polímero-maltenos | 28 |
| 3.2.5 Obtención de asfaltos modificados (AM) | 29 |
| 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN | 30 |
| 3.3.1 Espectroscopia de infrarrojo | 30 |
| 3.3.2 Resonancia magnética nuclear | 30 |
| 3.3.3 Cromatografía de exclusión de tamaños | 30 |
| 3.3.4 Calorimetría diferencial de barrido | 31 |
| 3.3.5 Microscopía de fluorescencia | 31 |
| 3.3.6 Reometría | 31 |
| A) Pruebas oscilatorias a diferentes temperaturas | 32 |
| B) Procedimiento para el Principio de Superposición Tiempo-Temperatura (PSTT) | 32 |
| CAPÍTULO IV OBTENCIÓN DE POLÍMEROS | 34 |
| 4.1 INTRODUCCIÓN | 36 |
| 4.2 NOMENCLATURA | 36 |

| | |
|---|-----------|
| 4.3 HIDROGENACIÓN CATALÍTICA HOMOGÉNEA PARCIAL DE POLÍMEROS | 37 |
| 4.3.1 Microestructura | 39 |
| A) Espectroscopia de Infrarrojo | 39 |
| B) Resonancia magnética nuclear | 42 |
| 4.3.2 Distribución de pesos moleculares | 45 |
| 4.3.3 Análisis térmico | 47 |
| 4.4 CONCLUSIÓN PARCIAL | 50 |
| CAPÍTULO V MEZCLAS POLÍMERO/MALTENOS | 51 |
| 5.1 INTRODUCCIÓN | 52 |
| 5.1.1 Nomenclatura | 52 |
| 5.1.2 Notas sobre el comportamiento reológico y morfología | 53 |
| 5.2 LOS MALTENOS | 54 |
| 5.2.1 Introducción | 54 |
| 5.2.2 Resultados y Discusión | 54 |
| 5.3 MEZCLAS A BAJA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO | 56 |
| 5.3.1 Introducción | 56 |
| 5.3.2 Resultados y Discusión | 57 |
| 5.4 MEZCLAS A ALTA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO | 65 |
| 5.4.1 Introducción | 65 |
| 5.4.2 Resultados y Discusión | 65 |
| 5.5 COMPARACIÓN ENTRE LOS EFECTOS RESPECTO AL PESO MOLECULAR | 74 |
| 5.5.1 Introducción | 74 |
| 5.5.2 Discusión | 74 |
| 5.6 CONCLUSIÓN PARCIAL | 79 |
| CAPÍTULO VI MEZCLAS POLÍMERO/ASFALTO | 81 |
| 6.1 INTRODUCCIÓN | 82 |
| 6.1.1 Nomenclatura | 82 |
| 6.2 EL COMPORTAMIENTO DEL ASFALTO | 83 |
| 6.2.1 Introducción | 83 |
| 6.2.2 Resultados y Discusión | 83 |
| 6.3 MEZCLAS A BAJA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO | 86 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 6.3.1 | Introducción | 86 |
| 6.3.2 | Resultados y Discusión | 86 |
| 6.4 | MEZCLAS A ALTA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO | 95 |
| 6.4.1 | Introducción | 95 |
| 6.4.2 | Resultados y Discusión | 95 |
| 6.5 | COMPARACIÓN ENTRE LOS EFECTOS RESPECTO AL PESO MOLECULAR | 102 |
| 6.5.1 | Introducción | 102 |
| 6.5.2 | Discusión | 103 |
| 6.5 | CONCLUSIÓN PARCIAL | 107 |
| | CONCLUSIONES | 109 |
| | REFERENCIAS | 112 |

LISTA DE FIGURAS

| FIGURA | LEYENDA | PÁGINA |
|--------|--|--------|
| I.1 | Composición general del asfalto | 3 |
| I.2 | Representación del asfalto mediante el enfoque coloidal | 5 |
| I.3 | Tipos de redes formadas por polímeros SB en bloque | 11 |
| II.1 | Estructura de los AM con hules termoplásticos | 17 |
| II.2 | Diagrama de fase para mezclas ternarias asfaltenos/maltenos/SEBS | 19 |
| III.1 | Sistema de hidrogenación catalítica homogénea | 27 |
| III.2 | Sistema para la obtención de mezclas | 28 |
| III.3 | Aplicación del Principio de Superposición Tiempo-Temperatura | 33 |
| III.4 | Resultado de la aplicación del Principio de Superposición Tiempo-Temperatura | 34 |
| IV.1 | Esquema del ciclo catalítico para la hidrogenación de olefinas | 38 |
| IV.2 | Espectros de infrarrojo del polímero P1 antes de la hidrogenación, después de 55 min de reacción de hidrogenación. | 40 |
| IV.3 | Espectros de infrarrojo del polímero P2 antes de la hidrogenación, después de 90 min de reacción de hidrogenación. | 40 |
| IV.4 | Espectro patrón de ^1RMN para el cálculo de la microestructura | 43 |
| IV.5 | $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz) Espectro del polímero P1 antes de la hidrogenación, después de 55 min de reacción de hidrogenación. | 44 |
| IV.6 | $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz) Espectro del polímero P1 antes de la hidrogenación, después de 90 min de reacción de hidrogenación. | 45 |
| IV.7 | Cromatogramas de los polímeros P1 y P1H | 46 |
| IV.8 | Cromatogramas de los polímeros P2 y P2H. | 46 |
| IV.9 | Termogramas de los polímeros SBS P1 y SBEBSPH1. | 47 |
| IV.10 | Termogramas de los polímeros SBS P2 y SBEBSPH2. | 48 |
| V.1 | Espectros mecánicos para el blanco de maltenos | 54 |
| V.2 | Curvas maestras para el módulo complejo de los maltenos | 55 |
| V.3 | Curvas maestras para el ángulo de fase de los maltenos | 56 |

| | | |
|-------|---|----|
| V.4 | Micrografías de las mezclas a) M3P1, b) M3P1H, c) M3P2 y d) M3P2H | 57 |
| V.5 | Espectros mecánicos para los maltenos y las mezclas M3P1 y M3P1H | 59 |
| V.6 | Espectros mecánicos para los maltenos y las mezclas M3P2 y M3P2H | 60 |
| V.7 | Perfil de G^* para M3P1, M3P1H y maltenos | 61 |
| V.8 | Perfil de δ para M3P1, M3P1H y maltenos | 62 |
| V.9 | Perfil de G^* para M3P2, M3P2H y maltenos | 63 |
| V.10 | Perfil de δ para M3P2, M3P2H y maltenos | 63 |
| V.11 | Micrografías de las mezclas a) M10P1, b) M10P1H, c) M10P2 y d) M10P2H | 66 |
| V.12 | Espectros mecánicos para las mezclas M10P1, M10P1H y los maltenos | 67 |
| V.13 | Espectros mecánicos para las mezclas M10P2, M10P2H y los maltenos | 68 |
| V.14 | Perfil de G^* para M3P1, M3P1H y maltenos | 69 |
| V.15 | Perfil de G^* para M3P2, M3P2H y maltenos | 70 |
| V.16 | Perfil de δ para M3P1, M3P1H y maltenos | 72 |
| V.17 | Perfil de δ para M3P2, M3P2H y maltenos | 73 |
| V.18 | Perfil de G^* para las mezclas M3P1, M3P2, M10P1, M10P2 y maltenos | 75 |
| V.19 | Perfil de G^* para las mezclas M3P1H, M3P2H, M10P1H, M10P2H y maltenos | 76 |
| V.20 | Perfil del ángulo de fase δ para las mezclas M3P1, M3P2, M10P1, M10P2 y maltenos | 77 |
| V.21 | Perfil del ángulo de fase δ para las mezclas M3P1H, M3P2H, M10P1H, M10P2H y maltenos | 78 |
| VI.1 | Espectros mecánicos los maltenos y el asfalto | 83 |
| VI.2 | Curvas maestras para el módulo complejo G^* de los maltenos y el asfalto | 84 |
| VI.3 | Curvas maestras para el ángulo de fase de los maltenos y el asfalto | 85 |
| VI.4 | Micrografías de las mezclas a) A3P1, b) A3P1H, c) A3P2 y d) A3P2H | 87 |
| VI.5 | Espectros mecánicos para los maltenos, asfalto y las mezclas A3P1 y A3P1H | 88 |
| VI.6 | Espectros mecánicos para los maltenos, asfalto y las mezclas A3P2 y A3P2H | 89 |
| VI.7 | Perfil de G^* para A3P1, A3P1H, maltenos y Asfaltos | 90 |
| VI.8 | Perfil de δ para A3P1, A3P1H, maltenos y asfalto | 91 |
| VI.9 | Perfil de G^* para A3P2, A3P2H, maltenos y asfaltos | 92 |
| VI.10 | Perfil de δ para A3P2, A3P2H, maltenos y asfaltos | 93 |
| VI.11 | Micrografías de las mezclas a) A10P1, b) | 96 |

| | | |
|-------|---|-----|
| | A10P1H, c) A10P2 y d) A10P2H | |
| VI.12 | Espectros mecánicos para las mezclas A10P1, A10P1H, maltenos y asfalto | 97 |
| VI.13 | Espectros mecánicos para las mezclas A10P2, A10P2H, maltenos y asfalto | 97 |
| VI.14 | Perfil de G^* para A3P1, A3P1H, maltenos y asfalto | 99 |
| VI.15 | Perfil de G^* para A3P2, A3P2H, maltenos y asfalto | 100 |
| VI.16 | Perfil de δ para M3P1, M3P1H, maltenos y asfalto | 101 |
| VI.17 | Perfil de δ para A3P2, A3P2H, maltenos y asfalto | 101 |
| V.18 | Perfil de G^* para las mezclas A3P1, A3P2, A10P1, A10P2, maltenos y asfalto | 103 |
| VI.19 | Perfil de G^* para las mezclas A3P1H, A3P2H, A10P1H, A10P2H, maltenos y asfalto. | 104 |
| VI.20 | Perfil del ángulo de fase δ para las mezclas A3P1, A3P2, A10P1, A10P2, maltenos y asfalto. | 105 |
| VI.21 | Perfil del ángulo de fase δ para las mezclas A3P1H, A3P2H, A10P1H, A10P2H maltenos y asfalto | 106 |

LISTA DE TABLAS

| Tabla | LEYENDA | PÁGINA |
|-------|---|--------|
| 1 | Parámetros de solubilidad de Hildebrand | 13 |
| 2 | Modos vibracionales de IR para los isómeros del polibutadieno | 30 |
| 3 | Características de los polímeros | 49 |
| 4 | Valores de las intersecciones entre G' y G'' | 68 |

Nomenclatura

| Símbolo | | Unidades |
|---------------|-------------------------------------|----------|
| G' | Módulo elástico o de almacenamiento | Pa |
| G'' | Módulo viscoso o de pérdida | Pa |
| G^* | Módulo complejo | Pa |
| T_g | Temperatura de transición vítrea | °C |
| $\tan \delta$ | Tangente de pérdida | |

Símbolos griegos

| Símbolo | | Unidades |
|---------------|----------------------|----------|
| ω | Frecuencia | rad/s |
| ω_{aT} | Frecuencia reducida | rad/s |
| δ | Ángulo de defase | grados |
| λ | Tiempo de relajación | s |

Abreviaciones

| | |
|------------------|--|
| DSC | Calorimetría diferencial de barrido |
| $^1\text{H-RMN}$ | Resonancia magnética nuclear de protón |
| FTIR | Espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier |
| SEC | Cromatografía de exclusión de tamaños |
| SBS | Estireno-butadieno-estireno |
| SBEBES | Estireno-butadieno-etileno-butileno-estireno |
| CDCl_3 | Cloroformo deuterado |
| n-BuLi | Normal butil litio |
| BHT | Hidroperóxido de terbutilo |
| THF | Tetrahidrofurano |
| M | Maltenos |
| A | Asfaltos |
| MP | Mezclas maltenos-polímero |
| AMP | Asfaltos modificados con polímero |

RESUMEN

Este trabajo presenta un estudio dedicado a mezclas de polímeros/maltenos y de polímeros/asfalto, con dos copolímeros en bloque estireno-butadieno-estireno (SBS) con arquitectura molecular en forma de estrella de cuatro ramas. Estos copolímeros, con la misma distribución monomérica y composición global, fueron parcialmente hidrogenados mediante un proceso homogéneo y utilizando un catalizador tipo Ziegler-Natta. Pudo constatarse que el proceso de hidrogenación procedió sin reacciones secundarias tales como ruptura o entrecruzamiento de cadenas. Las mezclas maltenos/polímero y asfalto/polímero se obtuvieron mediante un proceso de mezclado al estado fundido y fueron caracterizadas por mediciones reométricas, así como por microscopía de fluorescencia. Los resultados demuestran que los sistemas polímero/maleno son sistemas bifásicos constituidos por una fase de polímero hinchado y otra de maltenos, mientras que los sistemas polímero/asfalto son sistemas trifásicos constituidos de una fase rica en polímero hinchado, una fase de maltenos y una fase de asfaltenos estabilizados con maltenos. En ambos casos el comportamiento mecánico de los materiales obtenidos está gobernado por la fase rica en polímero hinchado. En consecuencia, tanto el contenido de polímero, su peso molecular y su microestructura tienen un papel preponderante en la respuesta de los materiales.

Palabras clave: copolímeros en bloque, polímeros parcialmente hidrogenados, reología, maltenos y asfaltos.

RÉSUMÉ

Ce est consacré à l'élaboration et à l'étude de mélanges de type polymères/maltènes (MP) et polymères/asphaltes (AMP). Les polymères sont des copolymères à blocs de styrène et de butadiène (SBS) présentant une architecture ramifiée en étoile à quatre branches. Ils ont été partiellement hydrogénés en SBEBS grâce à l'utilisation d'un catalyseur type Ziegler-Natta. Dans les conditions expérimentales utilisées, les analyses physico-chimiques des SBEBS ont clairement montré que l'hydrogénation a été réalisée sans dégradation ni réticulation des chaînes macromoléculaires. Les mélanges, fabriqués sous agitation à l'état fondu, ont ensuite été caractérisés par rhéologie et microscopie de fluorescence.

Les résultats obtenus permettent d'établir que :

- selon la teneur en copolymère, les AMP présentent soit une morphologie de type émulsion soit une structure de type macroréseau,
- les mélanges polymères/maltènes sont des systèmes bi-phasiques constitués par une phase de copolymère gonflé et une phase de maltènes, tandis que les mélanges polymères/asphaltes sont des systèmes tri-phasiques constitués d'une phase de copolymère gonflé, d'une phase de maltènes et d'une phase d'asphaltènes stabilisés par des maltènes.

Dans tous les cas, ces effets sont la conséquence directe du gonflement du copolymère dans les mélanges.

Cette étude a donc permis d'établir que la microstructure des copolymères a une influence notable sur leur gonflement et sur les performances rhéologiques des mélanges résultants.

Mots clés : Copolymères à blocs, Styrène, Butadiène, Ramification en étoile, Hydrogénation partielle, Maltènes, Asphaltes, Rhéologie, Microscopie de fluorescence.

ABSTRACT

A study of maltenes/polymer and asphalt/polymer blends, with two styrene-butadiene-styrene (SBS) polymers with four-branch star-like chain architecture is reported in this work. The employed polymers, with the same overall composition and distribution, were *in-situ* partially hydrogenated using a Nickel II Ziegler-Natta type catalyst without cross-linking or chain scission reactions. Blends were prepared by a melt mixing procedure and studied by fluorescence microscopy and rheological measurements. Results indicate that maltene/polymers blends are bi-phase heterogeneous systems with swollen polymer-rich and maltenes-rich phases, while asphalt/polymers blends are tri-phase systems with swollen polymer-rich, maltenes-rich and stabilized asphaltenes phases. In both cases, the rheological behavior of blends is mainly affected by the swollen polymer rich phase. It was confirmed that the rheological properties of PMM depend on the molecular characteristics of the copolymer such as the total molecular weight and molecular architecture, which determine the material behavior.

Keywords: Block copolymers, partially hydrogenated polymers, rheology, maltenes, asphaltenes

RÉSUMÉ ETENDU DE LA THESE EN CO-TUTELLE

Présentée par

MADemoiselle GONZALEZ-AGUIRRE PAOLA BEATRIZ

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Titre

Morphologie et comportement rhéologique de mélanges de maltènes/polymères et asphaltes/polymères préparés avec des polymères ramifiés de type SBS partiellement hydrogénés

Cette thèse entre dans le cadre d'un projet de coopération bilatérale Franco-mexicaine (projet PCP/0905), financé par le Ministère des Affaires Etrangères de France et le Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología du Mexique.

Les asphaltes, plus communément appelé bitumes en Europe, sont des matériaux très largement utilisés pour le pavage des voies carrossables. Ils se présentent, selon le cas, sous la forme d'un solide, d'un semi-solide ou d'un liquide visqueux de couleur brun foncé à noir et ont l'apparence du ciment. Ils sont obtenus par distillation non destructrice du pétrole brut lors du raffinage. Leur composition chimique exacte dépend de la complexité chimique du pétrole brut initial et du procédé de fabrication utilisé.

Les asphaltes sont des mélanges d'hydrocarbures de masses molaires élevées, de natures aliphatiques, naphthéniques et aromatiques. Par extraction

fractionnée à l'aide d'un hydrocarbure léger on peut séparer les asphaltes en deux fractions :

1) l'une, soluble, ayant l'aspect d'une huile visqueuse de couleur foncée, appelée « maltènes »,

2) l'autre, insoluble, constituée de composés de masses molaires très élevées et se présentant sous la forme d'une substance solide et noirâtre, appelée « asphaltènes ».

Les maltènes se comportent comme des fluides parfaitement visqueux (fluides newtoniens).

La présence des asphaltènes confère aux asphaltes des propriétés caractéristiques de l'état colloïdal.

Les asphaltènes ont tendance à absorber la fraction aromatique la plus lourde des maltènes et à former des micelles complexes en suspension dans une phase continue formée par les maltènes de faibles masses molaires. Si les maltènes contiennent suffisamment de composés aromatiques pour que les forces d'absorption des asphaltènes soient saturées, ces micelles sont complètement mobiles au milieu de la phase dispersante. La solution colloïdale est alors à l'état de « sol ». Par contre, s'il n'y pas suffisamment de composés aromatiques, les micelles deviennent moins mobiles et forment un réseau. Cette structure est désignée sous le nom de « gel » et confère aux asphaltes des propriétés élastiques.

La composition chimique et la structure des asphaltes routiers sont extrêmement complexes et ont un impact considérable sur la dépendance de leurs propriétés mécaniques vis-à-vis de la température. Pour améliorer les propriétés des asphaltes et augmenter leur domaine d'application, on les mélange généralement avec des polymères.

La plupart des études relatives à la modification des asphaltes par des polymères ont été réalisées sur différents types d'asphaltes et de polymères.

Cependant aucune d'entre elles n'été formellement portée, à ce jour, sur les interactions entre ces polymères et les maltènes, alors que l'on sait que le succès de la modification des asphaltes dépend surtout du gonflement préférentiel du polymère par les maltènes.

Bien que les copolymères à base de styrène et de butadiène soient les plus utilisés, on ne trouve que des études empiriques sur les performances directes de ces polymères. Aucune étude n'explore de façon précise l'influence des caractéristiques moléculaires de ces copolymères sur les propriétés des asphaltes modifiés (AMP), ni sur leurs interactions avec les maltènes.

Les caractéristiques moléculaires qui peuvent influencer les propriétés mécaniques et rhéologiques des mélanges maltènes/copolymères et asphaltes/copolymères sont : les masses molaires, l'architecture (linéaire ou ramifiée), la composition et la microstructure des copolymères.

Ce travail porte précisément sur l'étude de l'influence des caractéristiques de deux copolymères ramifiés (P1 et P2) à base de styrène et de butadiène et des copolymères partiellement hydrogénés correspondants (P1H et P2H), sur les propriétés des mélanges de ces copolymères avec les maltènes et les asphaltes.

Ces matériaux, plus complexes que les asphaltes initiaux, sont de plus en plus employés, mais les relations entre leur composition, leur structure et leurs propriétés sont encore très mal connues.

Après une introduction générale, ce mémoire est composé d'une première partie comportant successivement :

- un chapitre sur l'état de l'art et l'étude critique des travaux antérieurs

réalisés dans le domaine, ce qui a permis de définir les objectifs et la méthodologie envisagée pour conduire ce travail,

- un chapitre présentant les différentes méthodes expérimentales mises

au point (purification des asphaltes et extraction sélective des maltènes, et hydrogénation catalytique des copolymères, préparation des mélanges maltènes/copolymères et asphaltes/copolymères) ainsi que les principales techniques d'analyses utilisées (Spectroscopie dans l'infrarouge, RMN du proton, chromatographie d'exclusion stérique, calorimétrie différentielle à balayage, rhéologie et microscopie de fluorescence).

La deuxième partie de ce mémoire est relative aux résultats obtenus. Elle se présente sous la forme de trois chapitres.

- Le chapitre 3 est consacré à l'étude de l'hydrogénation catalytique contrôlée de deux copolymères commerciaux fournis, par la société Dynasol® Elastómeros. Il s'agit de copolymères à blocs du styrène et du butadiène (SBS) dont l'analyse préalable a permis de préciser l'architecture macromoléculaire ramifiée en forme d'étoiles à 4 branches, la teneur massique en styrène (30%) et les masses molaires.

Ces copolymères ont été partiellement hydrogénés grâce à l'utilisation d'un catalyseur type Ziegler-Natta. Les produits résultants, de type SBEBS, ont été également caractérisés à l'aide des techniques d'analyse précédemment mentionnées. Les résultats obtenus montrent que, dans les conditions expérimentales utilisées, l'hydrogénation a été réalisée sans dégradation ni réticulation des chaînes. De plus, ces SBEBS sont semi-cristallins alors que leurs précurseurs (SBS) sont amorphes.

- Le chapitre 4 porte ensuite sur l'élaboration et la caractérisation

morphologique et rhéologique des mélanges de ces copolymères avec les maltènes préalablement extraits des asphaltes. Il s'intéresse en particulier à l'analyse de l'influence des caractéristiques des copolymères (teneur du copolymère, masses molaires et degré d'hydrogénation) sur les propriétés des maltènes.

Les mélanges ont été élaborés selon le protocole suivant :

- Fusion des maltènes à 180°C,
- Introduction de 3 ou 10% en poids de copolymères
- Agitation du mélange pendant 4 heures à 180°C.

Les analyses ont été successivement réalisées sur les maltènes seuls, sur leurs mélanges avec les 2 copolymères P1 et P2, notés M3P1, M10P1, M3P2 et M10P2 et sur leurs mélanges avec les 2 copolymères hydrogénés correspondants P1H, P2H, notés M3P1H, M10P1H, M3P2H et M10P2H.

L'étude rhéologique de ces différents produits a été effectuée sur les courbes maîtresses issues de l'utilisation du principe de superposition temps-température.

Les résultats montrent que les maltènes ne présentent pas de temps de relaxation et qu'ils ont un comportement visqueux ($G' < G''$) dans tout l'intervalle de fréquences étudié (10^{-2} rad/s $< \omega < 10^5$ rad/s). Leur comportement viscoélastique diminue progressivement tandis que leur caractère visqueux augmente avec la fréquence (augmentation de δ). Il devient totalement visqueux à partir de $\omega \approx 10$ rad/s.

Les mélanges réalisés avec 3% en poids de copolymères présentent un comportement rhéologique substantiellement différent de celui des maltènes seuls : ils sont viscoélastiques (G' plus élevé) et ont un caractère moins visqueux (δ plus faible).

Ce comportement est également observé avec les mélanges réalisés avec 10% en poids de copolymères.

Avec 3% en poids de copolymères, les changements sont plus remarquables pour les mélanges réalisés avec les copolymères partiellement hydrogénés. L'étude de l'influence de la composition des blocs élastomères (liée au taux d'hydrogénation de ces blocs) indique que les mélanges avec ces copolymères hydrogénés ont un caractère principalement élastique. Cela est clairement observé dans le profil de l'angle de phase.

Le comportement rhéologique des mélanges réalisés avec 3% en poids de copolymère de haute masse molaire, P2, (M3P2 et M3P2H) est, dans l'ensemble, semblable à celui des mélanges réalisés avec le copolymère P1 (M3P1 et M3P1H).

L'effet de la masse molaire est assez faible : les mélanges correspondants sont viscoélastiques. On note toutefois que le mélange M3P2H est plus viscoélastique et moins visqueux que le mélange M3P1H.

Les modifications sont beaucoup plus nettes pour les mélanges avec une teneur de 10% en poids en copolymères. Dans ce cas, les mélanges montrent un comportement élastique plus important que celui des maltènes seuls et des mélanges avec 3% en poids en copolymères. Les courbes maîtresses du module de stockage et du module de dissipation montrent des points d'entrecroisement dépendants des caractéristiques du polymère et un comportement de fluide visqueux dans un petit intervalle de fréquences ($10^2 \text{ rad/s} < \omega < 10^4 \text{ rad/s}$) en comparaison avec les mélanges à basse concentration en copolymère.

Il est, par ailleurs, intéressant d'observer que les mélanges M10P1 et M10P2 présentent un temps de relaxation pour pratiquement la même fréquence ($G' = G'' \approx 4 \times 10^3 \text{ Pa}$ pour $\omega_c \approx 10 \text{ rad/s}$), tandis que pour les mélanges avec les copolymères hydrogénés correspondants ce phénomène n'est pas observé.

(Pour M10P1H : $G'=G'' \approx 4 \times 10^4$ Pa pour $\omega \approx 5 \times 10^1$ rad/s; et pour M10P2H : 4×10^4 Pa $< G'=G'' < 4 \times 10^3$ Pa dans l'intervalle de fréquences de 1 rad/s $< \omega_c < 5 \times 10^2$ rad/s).

Ces changements deviennent plus évidents pour le module complexe (G^*) et le profil de δ en fonction de la fréquence. Sur ces derniers, les mélanges obtenus à partir des copolymères SBS sont moins viscoélastiques que ceux obtenus à partir des copolymères partiellement hydrogénés SBEBS (effet de l'hydrogénation).

L'effet de la masse molaire est difficile à apprécier car les mélanges M10P1 et M10P2 exhibent tous deux une élasticité semblable.

La morphologie des phases obtenue par microscopie de fluorescence montre que la distribution des copolymères dans les mélanges dépend de la microstructure du copolymère utilisé. Selon ses caractéristiques, deux types de morphologies ont pu être obtenues : l'une de type émulsion et l'autre de type macroréseau (après inversion de phase). Pour un faible teneur en copolymères (3% en poids), la morphologie est de type émulsion, formée de particules sphériques riches en copolymères, tandis que, pour une teneur plus élevée (10% en poids) les micelles sont constituées de maltènes, par suite de l'inversion de phase.

- Le chapitre 5 est ensuite consacré à l'étude des mélanges des copolymères avec les asphaltes et, à nouveau, à l'influence :

- de la masse molaire, de la concentration et du degré d'hydrogénation des copolymères,
- des asphaltènes.

Ces mélanges ont été obtenus en suivant le même protocole que celui utilisé pour réaliser les mélanges avec les maltènes.

L'analyse rhéologique des AMP (contenant 3% et 10% en poids de copolymères SBS et SBEBS) a été réalisée à l'aide des diagrammes du module complexe (G^*) et de l'angle de phase (δ) en fonction de la fréquence. Elle a permis de mettre en évidence la mise en place d'une réticulation. Les résultats permettent de faire une analyse identique à celle effectuée sur les mélanges avec les maltènes.

La présence des asphaltènes provoque une augmentation des modules élastique et visqueux. En conséquence, les mélanges montrent un caractère viscoélastique plus marqué.

L'effet de la microstructure des copolymères, a été vérifié grâce à l'analyse du comportement rhéologique des AMP. Les courbes maîtresses du profil de l'angle de phase en fonction de la fréquence, montrent des changements de pente attribués à la réticulation des chaînes macromoléculaires dans les maltènes.

Ces réticulations dépendent de la microstructure des copolymères. Quand le nombre de doubles liaisons du bloc intermédiaire polybutadiène est diminué par hydrogénation (avec création des séquences éthyléniques et formation des copolymères de type SBEBS), cet effet est plus important que dans le cas des copolymères initiaux (SBS).

Dans tous les cas, et dans tout l'intervalle de fréquences balayées, les mélanges présentent un comportement qui peut être attribué à l'interaction des copolymères avec les maltènes. Ce dernier est plus remarquable à basse fréquence ($\omega < 10^2$ rad/s) et à haute température. Cette interaction est responsable des performances des AMP.

D'autre part, pour une même teneur en copolymère (10% en poids), si le degré d'hydrogénation est augmenté, la concentration du polybutadiène (qui est plus compatible avec l'asphalte) est diminuée tandis que la concentration

du polystyrène ne change pas. L'analyse par microscopie de fluorescence des mélanges obtenus montre alors clairement qu'une inversion de phase s'est produite avec une très nette amélioration de l'homogénéité de la taille des nodules riches en asphaltènes dispersés dans la matrice de copolymère.

Ces effets sont la conséquence directe du gonflement dans l'asphalte du copolymère. Les interactions entre les constituants de l'asphalte et les SBS sont, en effet, probablement plus faibles que celles entre ces mêmes constituants et le SBEBS. De ce fait, l'enrichissement en séquences éthyléniques de ces SBEBS par hydrogénation leur confère une nature chimique qui se rapproche de plus en plus de celle des fractions saturées de l'asphalte, ce qui tend à accroître leurs interactions avec l'asphalte.

Cette étude a donc permis d'établir que la microstructure des copolymères a une influence notoire sur le gonflement du copolymère et sur les performances rhéologiques des AMP résultants. Ces effets sont plus marqués pour un taux global de saturation des blocs élastomères de 60%. La nature moléculaire du copolymère est très importante, tant pour la génération de la morphologie que pour le comportement rhéologique des mélanges.

Ce travail contribue à mieux connaître les relations entre la structure des copolymères et les propriétés rhéologiques de leurs mélanges avec les asphaltes routiers et fournit un éclairage important sur la modification des asphaltes par les polymères.

PRÓLOGO

Parte de la tendencia actual en la ciencia de materiales radica no sólo en la síntesis de nuevos materiales, sino en mezclar apropiadamente dos o más de los materiales existentes para formar un nuevo material con mejores propiedades. Estos materiales compuestos permiten en muchos casos ajustar su respuesta a voluntad del usuario. Uno de los materiales compuestos más importantes en la actualidad es el asfalto modificado, debido a la amplia variedad de aplicaciones que tiene y a su relativamente bajo costo.

El asfalto ha sido utilizado en la fabricación de pavimentos de todo tipo por más de un siglo. También se emplea como impermeabilizante y en una aplicación más reciente, como recubrimiento en el manejo de desechos. No obstante el uso más frecuente del asfalto en aplicaciones tecnológicas se encuentra en la industria de la pavimentación, es por esto que el perfeccionamiento de las propiedades de ingeniería del asfalto es de interés considerable¹.

El rendimiento de un pavimento de carretera está definido en buena medida por las propiedades del asfalto, el cual desempeña el papel de adherente, y debido a la capacidad que tiene para deformarse asimila esfuerzos termomecánicos. Por lo tanto, para aumentar la durabilidad de un pavimento flexible, el asfalto se mezcla con diferentes materiales para mejorar su desempeño².

Siendo el residuo de la destilación del petróleo crudo, el asfalto es un material termoplástico de bajo costo, que varía considerablemente en su composición, dependiendo del crudo del cual provenga. Químicamente el asfalto es una mezcla compleja de hidrocarburos, en forma general, se piensa que el asfalto está constituido por asfaltenos/resinas de alto peso molecular dispersadas en un medio aceitoso denominado maltenos, estos últimos subdivididos en saturados, y aromáticos¹.

Los problemas más comunes que presentan las carpetas asfálticas son: 1) la deformación permanente o acanalamiento (rutting), que es debida al calentamiento del material; 2) la fractura térmica y fractura de fatiga asociadas al peso, particularmente a bajas temperaturas; y 3) fracturas debidas al envejecimiento químico³.

Durante las dos últimas décadas⁴, estudios enfocados en la modificación de asfalto con polímeros indican que es posible obtener materiales compuestos con propiedades considerablemente mejores que las del asfalto.

Al sistema resultante de la modificación de asfaltos mediante la incorporación de materiales poliméricos se le denomina: polímero-asfalto o asfalto modificado con polímero (AMP). Un polímero se considera como compatible y por lo tanto, susceptible de utilizarse para la producción de AMP, si la mezcla de ambos exhibe propiedades convencionales del tipo asfalto: homogeneidad, ductibilidad, cohesión y adhesión.

Por otra parte, los polímeros ramificados son de un gran interés académico e industrial debido a sus peculiares propiedades mecánicas. Un buen número de polímeros ramificados con estructuras bien definidas (estrellas, peine, peine sobre peine y arborescentes) han sido sintetizados mediante la técnica de polimerización aniónica, debido a que esta técnica ofrece el mejor control sobre las características estructurales y moleculares de polímeros ramificados⁵.

En resumen las propiedades de los sistemas viscoelásticos constituidos por asfalto modificado con polímero están influenciadas por la interacción existente entre el polímero y los maltenos, debido a que estos últimos son la parte del asfalto que disuelve o hincha al polímero. Por lo tanto las propiedades de los asfaltos modificados dependen en gran medida de las características del polímero y el asfalto y de las interacciones entre dichos materiales.

OBJETIVOS

Este trabajo surge de la idea de que mezclas polímero/maltenos y polímero/asfaltos obtenidas y caracterizadas bajo las mismas condiciones, permitirán establecer que las diferencias observadas en cada sistema se atribuyan principalmente a las características del polímero y a su interacción con los componentes del asfalto (principalmente maltenos).

↳ El objetivo general del trabajo es por tanto:

Elucidar el efecto de la composición de polímeros de estireno-butadieno con distribución monomérica en forma de bloque y arquitectura molecular en forma de estrella de cuatro ramas, sobre la morfología y el comportamiento reológico de mezclas polímero/maltenos y polímero/asfalto.

Para alcanzar este objetivo se plantean los siguientes objetivos particulares:

- ↳ Realizar la hidrogenación parcial de dos polímeros tipo SBS con arquitectura molecular de estrella de cuatro ramas.
- ↳ Preparar mezclas de maltenos (MP) con los polímeros obtenidos, a dos concentraciones de polímero: 3 y 10% p/p, que corresponden a las aplicaciones para carretera y placas impermeabilizantes, respectivamente.
- ↳ Preparar mezclas de asfalto modificado (AMP) análogas a las mezclas polímeros/malteno.
- ↳ Caracterización de los MP y AMP mediante microscopia de fluorescencia y pruebas reológicas.
- ↳ Estudio del efecto de la concentración de polímero.
- ↳ Estudio del efecto de la composición del bloque elastomérico (grado de hidrogenación).
- ↳ Estudio del efecto del peso molecular.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1 INTRODUCCIÓN

Actualmente la ciencia de materiales se encuentra enfocando sus esfuerzos no sólo en el desarrollo de nuevos materiales polímeros o cerámicos, sino en mezclar apropiadamente dos o más de estos para formar un nuevo producto con propiedades mejoradas. Estos materiales compuestos permiten, en muchos casos, adaptar su respuesta para mejorar sus aplicaciones. Uno de estos materiales compuestos es el asfalto modificado.

En este capítulo se presenta una revisión bibliográfica sobre las principales características del asfalto, así como el estado del arte sobre los asfaltos modificados y una panorámica de los trabajos realizados con el propósito de mejorar la calidad de los mismos.

1.2 EL ASFALTO

1.2.1 Introducción

A lo largo de los años el asfalto se ha utilizado generalmente como ligante en el sector de pavimentos, impermeabilizantes para techos y en general en aplicaciones de impermeabilidad al agua. Sin embargo, el intervalo de temperatura en el cual su uso es óptimo es muy reducido, dado que es quebradizo a baja temperatura y fluye a alta temperatura.

1.2.2 Composición

El asfalto es un material sólido a temperatura ambiente y capaz de fluir a 40° C, que puede obtenerse de manera natural o como residuo de la destilación del petróleo crudo. Químicamente el asfalto es una mezcla compleja de hidrocarburos formado por C/H en un 82-88%; la fracción restante la componen el azufre, nitrógeno, oxígeno y algunas trazas metálicas de níquel y vanadio⁶. No obstante, su composición y por consiguiente sus propiedades,

varían dependiendo tanto de la naturaleza del crudo del cual provenga, como del proceso de refinación. En general, se considera que el asfalto es una mezcla bifásica constituida por asfaltenos y resinas de alto peso molecular dispersos en un medio aceitoso denominado maltenos, estos últimos subdivididos en saturados, y aromáticos^{1,7} (Figura I.1).

Los asfaltenos, son compuestos altamente polares con pesos moleculares altos (4000-7000 g/mol)⁸ y sólidos a temperatura ambiente, pueden ser separados del resto de los componentes del asfalto gracias a que son insolubles en n-heptano⁹. Contienen principalmente átomos de carbono e hidrógeno; además, pequeñas cantidades de nitrógeno, azufre y oxígeno. Mientras tanto, los maltenos son la fracción soluble en n-heptano y están formados por aceites y resinas.

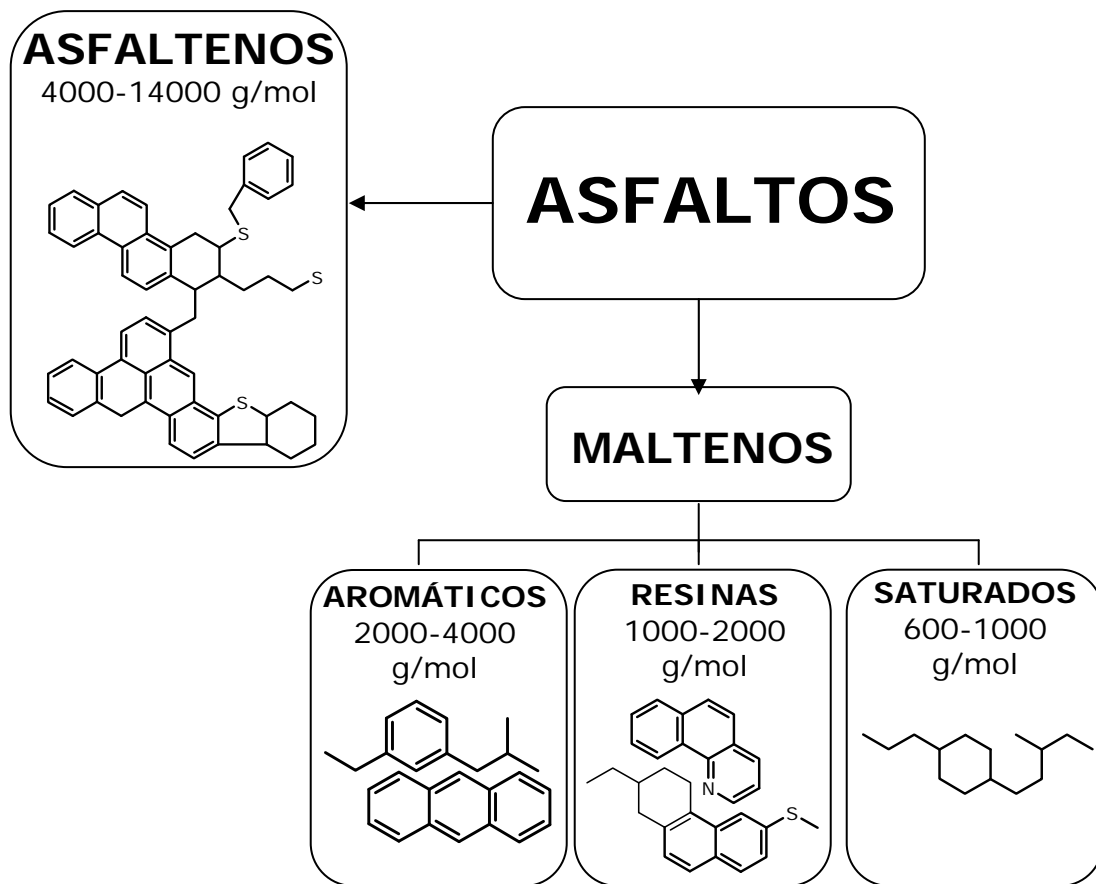


Figura I.1 Composición general del asfalto

Por otro lado, en la parte malténica (soluble en n-heptano) se encuentran las resinas con pesos moleculares de 1000 a 2000 g/mol que mantienen a los asfaltenos en solución coloidal y están compuestas principalmente de carbono e hidrógeno, con pequeñas cantidades de oxígeno, azufre y nitrógeno. Son sólidas o semisólidas a temperatura ambiente y de naturaleza muy polar. También se encuentran los aceites, que son el medio en el que se encuentran las resinas y los asfaltenos y se subdividen a su vez en: aromáticos y saturados.

Los compuestos aromáticos representan la mayor proporción del medio en el cual se encuentran dispersos los asfaltenos, son líquidos viscosos, café oscuro y consisten en cadenas de carbono no polares en las cuales existe un dominio de anillos insaturados (compuestos nafténicos aromáticos), el peso molecular se considera entre 2000 y 4000 g/mol. Son de gran importancia debido a que influyen en la incorporación de polímeros modificadores en el asfalto.

Finalmente, los compuestos saturados son hidrocarburos alifáticos ramificados, compuestos alquil-nafténicos y algunos compuestos alquil-aromáticos. Son aceites viscosos no polares y con pesos moleculares entre 600 y 1000 g/mol.

1.2.3 Estructura

Dada su naturaleza química los asfaltenos no son solubles en los maltenos, esto hecho llevó a Nellensteyn¹⁰ a proponer a los asfaltos como un sistema micelar coloidal o como una dispersión de partículas de asfaltenos en maltenos. Este sistema bifásico se ha representado por micelas de asfaltenos que se encuentran dispersas en la fase malténica, en donde las resinas se encargan de mantener en suspensión a los asfaltenos (Figura I.2).

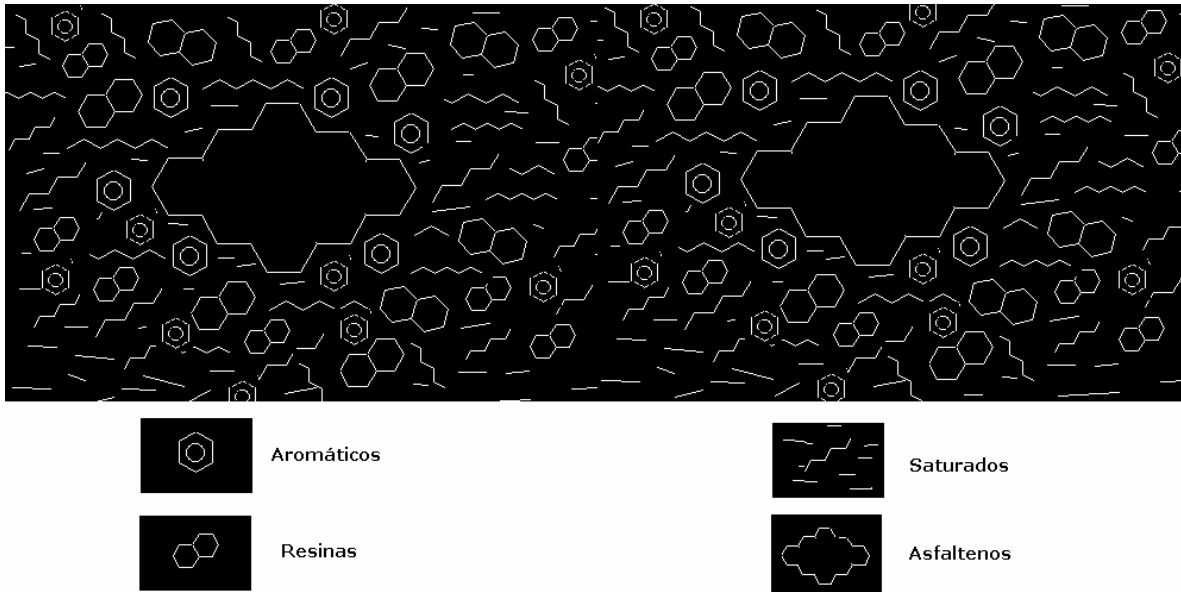


Figura I.2. Representación del asfalto mediante el enfoque coloidal

Una vez propuesto un sistema coloidal, y dependiendo de la cantidad de asfaltenos presentes en el sistema¹¹, para describir la estructura y comportamiento reológico de los asfaltos se utilizan las siguientes denominaciones:

- **Asfalto sol:** asfaltos con entidades discretas de asfaltenos dispersas en la fase malténica como grandes aglomeraciones moleculares, en algunos casos asociados a través de compuestos aromáticos de alto peso molecular. Estos asfaltos a pesar de tener alta susceptibilidad térmica, obedecen el principio de superposición tiempo-temperatura (PSTT).
- **Asfalto gel:** son asfaltos que contienen una pobre fracción de aromáticos malténicos, esto hace que los asfaltenos se encuentren formando grandes aglomerados, que en un caso extremo forman una red de miscelas, lo que le otorga al asfalto una mayor rigidez y con ello un comportamiento más elástico, con lo cual no siguen el PSTT.
- **Asfaltos sol-gel:** se dice que este tipo de asfaltos intermedios contiene una concentración de asfaltenos entre el 15y el 25% p/p, arreglados en

miscelas que fluyen libremente en la fase malténica, con lo cual su comportamiento es claramente viscoelástico¹².

La microestructura del asfalto queda definida entonces por la cantidad de miscelas, por la distribución de sus tamaños y por las interacciones físicas y químicas entre ellas. Los enlaces físicos que mantienen unidas a los diferentes tipos de moléculas son relativamente débiles y son fáciles de romper por calentamiento o por la aplicación de un esfuerzo, lo cual explica la naturaleza viscoelástica del asfalto.

1.2.4 Aplicaciones y limitaciones

El asfalto, al ser un material adhesivo, resistente, impermeable y durable, otorga cierta flexibilidad a la mezcla de agregados minerales con los que es usualmente combinado; debido a esto y a su bajo costo, este material es ampliamente utilizado en la construcción de carreteras, adhesivos, impermeabilizantes, mastiques, selladores, etc., destacando entre ellos el uso del asfalto en pavimentación.

Sin embargo el asfalto es un material muy susceptible a los cambios de temperatura, sufre envejecimiento por intemperismo y es afectado por la oxidación; además de que sus propiedades mecánicas son muy pobres ya que muestra un comportamiento de fluido viscoso a alta temperatura, mientras que a baja temperatura es un sólido quebradizo^{3,13}.

Debido a que el asfalto utilizado en pavimentación es sometido a diferentes condiciones de temperatura y carga, es necesario mejorar sus propiedades de rendimiento como son: resistencia a la deformación permanente, fractura a bajas temperaturas, sensibilidad térmica, fatiga por carga, desgaste, susceptibilidad al agua y envejecimiento.

Un asfalto ideal, por lo tanto, debe presentar una susceptibilidad térmica baja en toda la gama de temperaturas de trabajo y alta en la gama de temperaturas de aplicación, buena adherencia, resistencia al envejecimiento tanto en la puesta en obra como en la carretera, además de que la susceptibilidad a los tiempos de carga debe ser débil, mientras que su resistencia a la deformación permanente, a la ruptura y a la fatiga debe ser alta.

1.3 ASFALTO MODIFICADO

1.3.1 Introducción

El mayor problema que presenta el asfalto por tanto, es que su intervalo de aplicación es pequeño, debido a que fluye a temperaturas mayores de 50°C y mientras que a temperaturas inferiores a 0°C es un quebradizo. Además sus propiedades mecánicas y estructuras químicas evolucionan con el tiempo¹⁴, principalmente durante el proceso de mezclado. Por ello, a través de los años se han utilizado diferentes materiales con la finalidad de mejorar el rendimiento del asfalto, entre las cuales se destaca el uso de aire (oxígeno), azufre, asbestos, fibra de vidrio y particularmente polímeros.

1.3.2 Asfaltos Modificados

Se sabe que la adición de poliolefinas al asfalto incrementa sus propiedades de servicio y se obtienen mejoras en la resistencia mecánica, elasticidad y adhesividad¹⁵. Mezclas de poliolefinas y asfalto hechas a alta temperatura y agitación vigorosa otorgan una buena dispersión mecánica del polímero en la matriz de asfalto. Es importante destacar que la microestructura de estas mezclas es de naturaleza bifásica a nivel microscópico; la fase polimérica se hincha con los componentes aromáticos ligeros del asfalto, hecho por el cual Ho¹⁶ concluyó que en la matriz de asfalto la parte malténica es la única que tiene interacción con el polímero. Las interacciones intramoleculares entre el

polímero y el asfalto son las responsables del mejoramiento de las propiedades de este último¹⁷.

Al modificar el asfalto con polímero, es posible obtener un asfalto con mejores propiedades mecánicas y una mayor recuperación elástica; por lo cual, el aplicar este tipo de asfalto en pavimentación, se traduce en un asfalto más resistente a las deformaciones permanentes.

Por lo tanto, uno de los métodos más prometedores para mejorar las características del asfalto a baja temperatura es el uso de aditivos del tipo polimérico¹⁸. Al sistema resultante de la modificación de asfaltos mediante la incorporación de materiales poliméricos se le denomina Asfalto Modificados con polímeros AMP.

1.3.3 Polímeros como modificadores

El primer reporte sobre modificación de asfalto con un material de tipo polimérico (hule natural) data de 1823¹⁹, en la actualidad entre los polímeros utilizados en la modificación de asfalto destacan: polietilen-vinil-acetato (EVA), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), y los elastómeros como: estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-butadieno (SBR) y estireno-isopreno-estireno (SIS). Entre ellos, los más comúnmente utilizados son los elastómeros a base de estireno-butadieno, debido a sus excelentes propiedades y relativo bajo costo²⁰.

Es importante que los polímeros utilizados en la modificación de asfalto tengan cierto grado de compatibilidad con el asfalto, además de no degradarse a las temperaturas de mezclado. Algunos trabajos han demostrado que los polímeros más compatibles con el asfalto son aquellos con parámetros de solubilidad en el intervalo de 7.6 - 8.6 ($\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$) tales como: los polibutadienos lineales, poliisoprenos, los copolímeros de butadieno y estireno lineales y ramificados y el hule natural. Polímeros con parámetros de

solubilidad cerca de $7.6 \text{ (cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2})$ se disuelven en asfaltos con alto contenido de saturados y polímeros con parámetros cerca de $8.6 \text{ (cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2})$ requieren asfaltos con alto contenido de aceites aromáticos¹⁰.

En general, los tipos de polímeros usados en pavimentación se clasifican en tres grupos²¹: a) copolímeros en bloque y otros termoplásticos, b) hules sintéticos y naturales y c) fibras.

- a) Copolímeros en bloque y otros termoplásticos: son copolímeros en bloque que contienen estireno como el bloque Terminal, por ejemplo, estireno-butadieno (SB), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) y el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), además de polímeros termoplásticos como el polietileno de baja densidad (LDPE) y etileno-vinilacetato (EVA).
- b) Hules naturales y sintéticos: estos materiales generalmente requieren de un agente entrecruzante para formar una red continua para que no fluya a altas temperaturas, por ejemplo, polibutadieno (PB), hule natural (NR), poliisopreno (PI) y 2-cloro polibutadieno.
- c) Fibras: las fibras normalmente no interaccionan químicamente con el asfalto, su propósito principal es incrementar la dureza de la mezcla de asfalto, incrementando la energía absorbida durante los procesos de fatiga y fractura, estas fibras pueden estar echas de celulosa, poliéster, polipropileno, poliamidas y cloruro de polivinilo.

La modificación polimérica produce cambios importantes en el comportamiento esfuerzo-deformación del asfalto; la capacidad de algunos polímeros para recuperarse elásticamente proporciona una mayor durabilidad al asfalto. Es importante resaltar que los copolímeros SBS son probablemente los polímeros más usados en la modificación de asfalto¹ (usualmente en un intervalo de porcentajes de 3% a 6% en peso). Estos hules termoplásticos deben su fortaleza al entrecruzamiento físico de las moléculas de poliestireno en una red

tridimensional, sin embargo estas mezclas no son termodinámicamente estables dado que es común observar una separación de fases en condiciones de almacenamiento (160°C)^{10,22}.

1.3.4 Estructura de AMP con SBS

En trabajos sobre asfalto modificado con polímeros, y particularmente de copolímeros de estireno-butadieno^{19,23}, se concluye que la composición de estos materiales debe ser de cuando menos 50% de polibutadieno y que el peso molecular de la parte estirénica debe ser mayor a 10,000 g mol⁻¹, esto con el objetivo de tener dominios ricos en poliestireno (entre 30% y 40%).

El mecanismo de dispersión de los polímeros SB en el asfalto se basa en que la parte butadiénica del SBS se hincha por los maltenos, mientras que la parte estirénica es solo hinchada por la fracción aromática²⁴. Si la fracción de poliestireno es adecuada, las cadenas de poliestireno permanecen agrupadas en nodos con una cohesión interna fuerte. Estas asociaciones de cadenas constituyen nodos de entrecruzamiento indispensables en la formación de una red tridimensional.

Uno de los pocos trabajos referentes a la formación de estructuras tipo red es el de Lu e Isacson²⁵, quienes encuentran que un asfalto modificado usando polímeros del tipo SBS en forma de estrella tienen una mayor elasticidad y menor susceptibilidad a la temperatura que un asfalto modificado usando SBS lineales. No obstante, encuentran que la estructura molecular no tiene influencia en el comportamiento de los asfaltos modificados en el intervalo de baja temperatura.

Una explicación que se utiliza frecuentemente para entender como un polímero modifica al asfalto se basa en la formación de una red elástica embebida en el asfalto²⁶. Por ejemplo, un polímero tribloque SBS, aumenta la rigidez y elasticidad del asfalto debido a que forma una red de polímero hinchado en

redes elastoméricas unidas covalentemente, segmentos de cadena polimérica sin reticular muestran tiempos de relajación largos²⁷. En el caso de polímeros dibloque SB el extremo de polibutadieno sin conectar actúa como una cadena pendiente, produciendo que esa cadena pueda relajarse 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. Este tipo de copolímero dada su naturaleza no tiene posibilidad de unir los microdominios de poliestireno y con ello disminuye la conectividad de la red (Figura I.3).

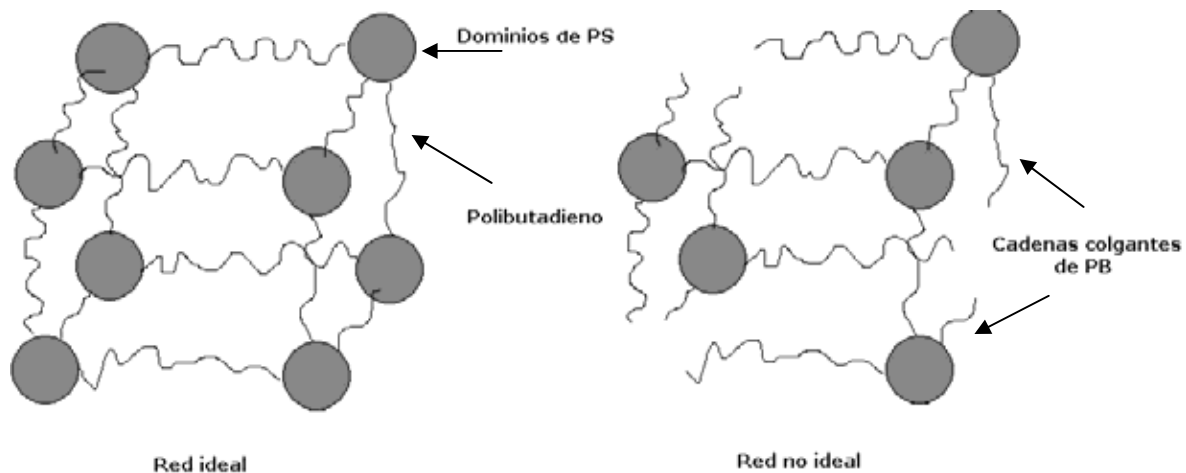


Figura I.3. Tipos de redes formadas por polímeros SB en bloque

1.3.5 Propiedades Mecánicas

El asfalto es considerado como un material viscoelástico debido a que a bajas temperaturas (o elevadas frecuencias) su comportamiento es de sólido elástico; mientras que cuando la temperatura se eleva (o disminuye la frecuencia) se comportamiento adquiere características de líquido newtoniano.

El término "viscoelasticidad" hace referencia a la coexistencia de propiedades viscosas y elásticas. Cuando un cuerpo es sometido a un esfuerzo o a una deformación, en su interior se generan "reacomodos" moleculares que

requerirán tiempos finitos de acuerdo a la estructura del material, cuando el tiempo invertido en estos es menor al tiempo de observación, el comportamiento de este material se describe como viscoso. De manera inversa cuando los reacomodos en el interior del cuerpo se llevan a acabo en tiempos muy grandes, (mayores al tiempo de observación), el comportamiento se describe como elástico. En un material puramente viscoso, toda la energía requerida para producir la deformación se disipa en forma de calor, mientras que en un material puramente elástico, toda la energía de la deformación se almacena y puede recuperarse completamente. Sin embargo, todos los materiales poseen tanto propiedades viscosas como elásticas dependiendo de la escala de tiempo de observación y de la magnitud del esfuerzo o deformación a los que sean sometidos.

1.4 POLÍMEROS/MALTENOS

1.4.1 Introducción

A pesar de que se han realizado numerosas investigaciones sobre asfalto modificado con polímeros, aún no se ha logrado establecer cual es el mecanismo de interacción entre el asfalto y los polímeros ya que se sabe que la adición de poliolefinas al asfalto, incrementa sus propiedades de servicio y se obtienen mejoras en la resistencia mecánica, elasticidad y adhesividad¹⁶. Se sabe que mezclas de poliolefinas y asfalto hechas a alta temperatura y agitación vigorosa otorgan una buena dispersión mecánica del polímero en la matriz de asfalto. Todo esto deja en claro que las interacciones intramoleculares entre el polímero y el asfalto son las responsables del mejoramiento de las propiedades de este último³.

1.4.2 Interacciones Polímero/Maltenos

Se encuentran algunos reportes, sobretodo en la última década donde se resalta que el polímero interacciona solamente con la parte "ligera" del asfalto,

por ejemplo: Ho¹⁶ concluyó que en la matriz de asfalto la parte malténica es la única que tiene interacción con el polímero, debido a que los maltenos hinchan al polímero. La microestructura de estas mezclas es de naturaleza bifásica a nivel microscópico; la fase polimérica se hincha con los componentes aromáticos ligeros del asfalto. Sin embargo, a pesar de la importancia la interacción de los polímeros con los maltenos, concretamente no se encuentran reportes enfocados a su estudio.

Adedeji²⁸ por otra parte estableció que el hinchamiento preferencial (y como consecuencia la formación de la macrorred) de un polímero tipo SBS se da en el bloque central de polibutadieno, y esto depende del valor del parámetro de solubilidad que es similar al valor de la fracción aromática de los maltenos.

1.4.3 Parámetros de solubilidad

El primer criterio de compatibilidad entre un polímero y el asfalto esta basado en los parámetros de solubilidad de Hildebrand¹⁵. Si los valores de los componentes son del mismo orden de magnitud se considera que el sistema es compatible. Se ha podido determinar un parámetro de solubilidad diferente para cada componente del asfalto, los cuales se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de solubilidad de Hildebrand

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

Dado lo anterior se ha establecido que, el polímero al entrar en contacto con la fase malténica absorbe parte de la fracción aromática y de saturados, aumentando hasta nueve veces su volumen inicial^{29,30}, con lo cual a bajas concentraciones de polímero se forman pequeños dominios dispersos en los maltenos; cuando la concentración de polímero aumenta el proceso de

disolución es más lento formándose pequeños filamentos de polímero que comienzan a unirse entre si hasta formar una red. En algunos casos, dependiendo de la composición del asfalto y del tipo y cantidad de polímero, se obtiene lo que se ha denominado una inversión de fases; es decir, que la red polimérica se convierte en la fase continua del sistema.

1.4.4 Mecanismo de dispersión del polímero

La compatibilidad o morfología es entonces el resultado los efectos entre el polímero y los componentes del asfalto, como resultado de la composición de ambos componentes y la cantidad de polímero. El polímero por lo general se distribuye en forma de esferas hinchadas por los maltenos.

Por lo tanto, la dispersión del polímero depende de la miscibilidad entra las fases malteno/polímero, por lo que es posible utilizar el esquema propuesto por Wloczysiak²⁹ et .al., donde los asfaltos modificados pueden verse como sistemas de bifásicos (una fase B de asfalto y otra fase P de polímero) donde coexiste entre ambas fases una fase común denominada NA la cual esta constituida de compuestos saturados y aromáticos de la fase malténica.

De acuerdo con los modelos existentes para asfaltos modificados, dentro de la fase rica en polímero prevalecen microdominios de poliestireno prácticamente sin hinchar, por lo que existe una coexistencia de una microrred inherente al polímero SB donde los microdominios de poliestireno se encuentran dispersos en un continuo de polibutadieno hinchado por los maltenos. Por otro lado el proceso de hinchamiento del polibutadieno depende del grado de ordenamiento de los bloques. Por ejemplo, si existe un alto ordenamiento, los microdominios de polibutadieno pueden disolverse parcialmente o presentar un alto grado de hinchamiento, por otra parte, los microdominios de poliestireno solo se hinchan ligeramente manteniendo la estructura de tipo red.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2.1 Introducción

El comportamiento reológico de las mezclas de polímero-asfalto es de gran interés, debido a que las propiedades mecánicas de la carpeta asfáltica están cercanamente relacionadas al desempeño reológico de las estas mezclas³. En este sentido es importante recordar que este tipo de mezclas depende de la interacción existente entre el polímero y la parte ligera del asfalto (maltenos); hecho que sustenta el espíritu de este trabajo.

2.2 Mezclas de SBS y SBEBS con asfaltos

La efectividad de una modificación de asfaltos depende tanto de las características del asfalto como del tipo y cantidad de polímero modificador³¹. Los polímeros SBS son excelentes candidatos dada su composición química, estructura, solubilidad; lo que los hace apropiados para mezclarlos con asfaltos.

Por otra parte, se ha determinado que la morfología final de los asfaltos modificados es consecuencia de la morfología inicial de los microdominios del polímero, debido a que dicha morfología tiene una fuerte influencia en el mecanismo de dispersión en el asfalto.

En este sentido los polímeros en bloque a base de estireno-butadieno presentan un mayor ordenamiento debido al entrecruzamiento físico de los bloques de poliestireno en una red tridimensional³². Este ordenamiento se debe a la aglomeración de los bloques terminales de poliestireno dentro de los dominios separados de polibutadieno, proporcionando un entrecruzamiento físico de la matriz tridimensional elástica de polibutadieno.

De esta manera los bloques terminales de poliestireno imparten fortaleza, mientras que los bloques intermedios de polibutadieno ofrecen al material su elasticidad.

Es muy importante que los bloques terminales y los bloques intermedios sean incompatibles, ya que cuando se satisface esta condición, la molécula resultante es físicamente entrecruzable a través de sus bloques terminales (Figura II.1), obteniéndose de esta forma una estructura de red.

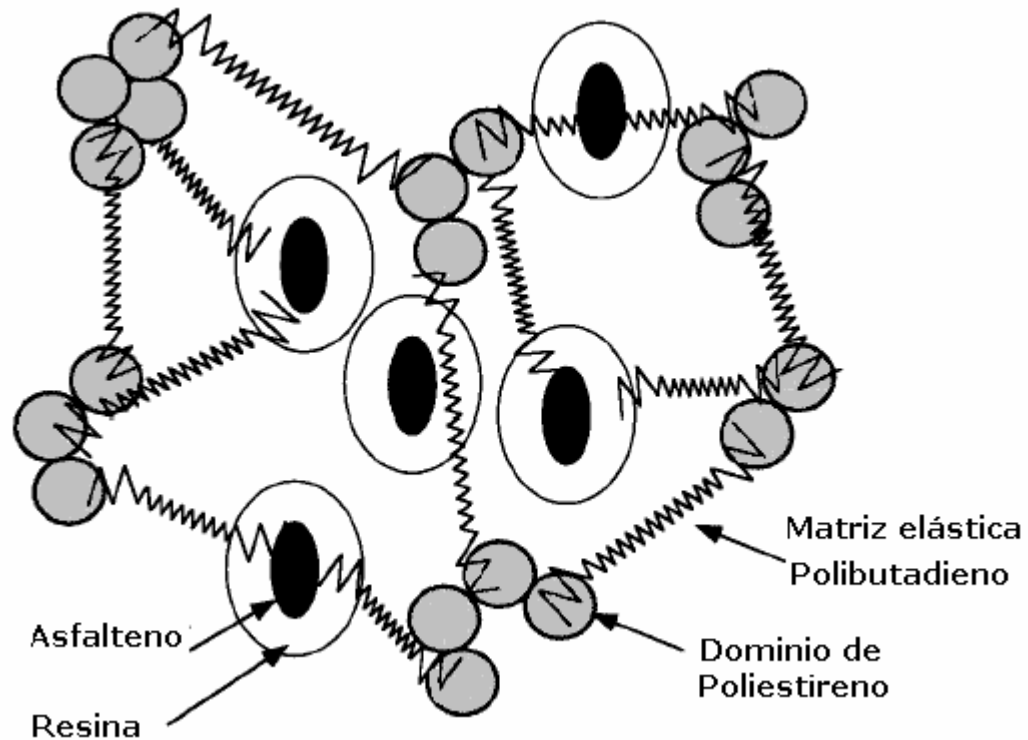


Figura II.1. Estructura de los AM con hules termoplásticos

En las mezclas con bajo contenido de polímero esta red se localiza en las partículas esféricas o hilos y con el incremento de 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.

Por otro lado, Lu e Isacson²⁵ reportaron que a altas temperaturas, asfaltos modificados con polímeros SBS en forma de estrella tienen mayor elasticidad y menor susceptibilidad a la temperatura que cuando se utilizan polímeros tipo SBS lineales, aunque reportan que la arquitectura molecular no influye en el comportamiento reológico de los AMP a baja temperatura.

Sin embargo, este tipo de polímeros SBS contienen insaturaciones presentes en la parte butadiénica del polímero, las cuales son susceptibles de sufrir reacciones de degradación dada la presencia de agentes oxidantes o esfuerzos mecánicos, lo que explica una creciente demanda de polímeros con características similares a los SBS pero con altas resistencias mecánicas.

Una alternativa, radica en el empleo de polímeros tipo SBEBS³³ (poli[estireno-*block*-[(butadieno)_{1-x}-(etileno-*co*-butieno)_x]-*block*-estireno-*block*]), los cuales pueden ser obtenidos mediante la hidrogenación de las dobles ligaduras del bloque de polibutadieno.

No obstante, aún existen controversias en el uso de polímeros tipo SBEBS, algunos reportes indican que la saturación de los dobles enlaces del polibutadieno vuelve al polímero más rígido, sin embargo, al ser más rígido se mejora su resistencia al acanalamiento, además de que el polímero es menos polar y con ello su compatibilidad con el asfalto disminuye.

2.2.1 SBS y SBEBS en forma de estrella

Se sabe que dos polímeros con la misma composición global, distribución monomérica y peso molecular, pero diferente arquitectura molecular tienen un diferente volumen hidrodinámico³⁴, siendo que un polímero ramificado (forma de estrella por ejemplo) al contar con un enlace químico que mantiene unidas a 2 o más cadenas (núcleo de la estrella) sea un material más estructurado que un polímero lineal y debido a esto es capaz de fluir con mayor facilidad, favoreciendo la interacción de la parte butadiénica del copolímero con los maltenos.

2.3 Mezclas polímero/maltenos

Como se mencionó en el capítulo anterior, queda claro que la interacción del polímero con el asfalto, es responsabilidad de los maltenos, con lo cual resulta inesperada la escasez de reportes enfocados al estudio de mezclas polímero/maltenos. En este sentido el trabajo más representativo se publicó en 1997 por Ho y Adedeji¹⁶, donde se estudiaron mezclas de polímeros tipo SEBS con diferentes concentraciones de maltenos, el resultado de la caracterización de estas mezclas permitió generar un diagrama de fase preliminar para determinar predicciones en la microestructura de mezclas asfaltenos/maltenos/SEBS (Figura II.2).

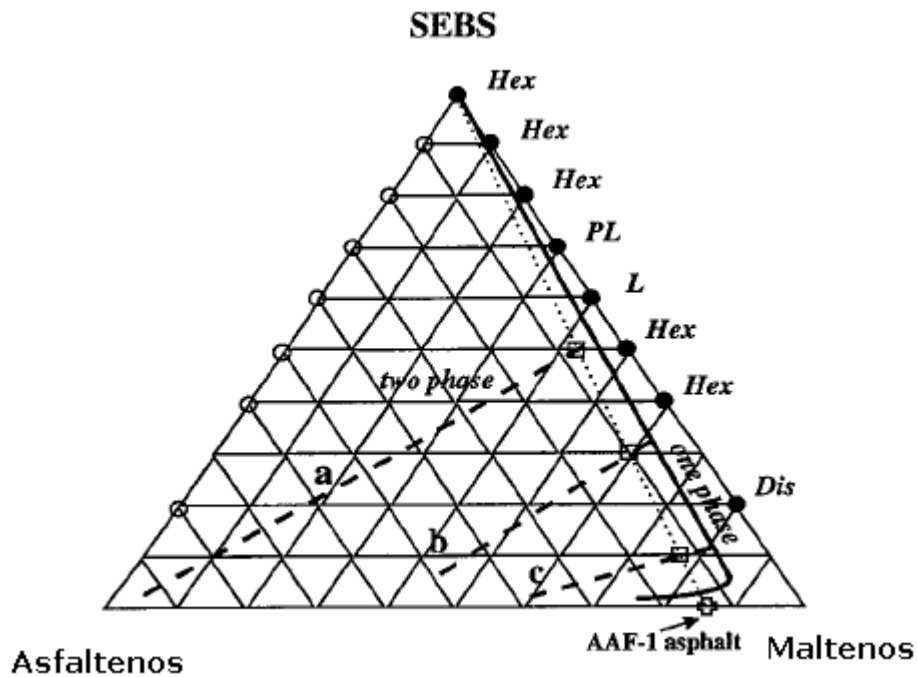


Figura II.2. Diagrama de fase para mezclas ternarias asfaltenos/maltenos/SEBS

En este diagrama asfaltenos y maltenos fueron considerados como compuestos sencillos químicamente homogéneos, además se asume la existencia de zonas de fase de frontera. Donde la línea sólida denota la zona de frontera, las líneas

punteadas las mezclas estudiadas; los símbolos representan los microdominios ricos en asfaltenos y microdominios ricos en polímero, mientras que los símbolos sólidos las fases homogéneas. Finalmente las posibles microestructuras adquiridas por el polímero en la mezcla (obtenidas de mediciones de TEM) son: *Hex* (cilindros hexagonales), *PL* (capa perforada), *L* (lamelas) y *Dis* (fase desordenada).

Sin embargo, hasta el momento no se encuentran reportes sobre la importancia de las interacciones polímero-maltenos sobre el comportamiento reológico de este tipo de materiales.

2.4 Antecedentes del grupo de investigación

2.4.1 Introducción

En los últimos años el grupo de trabajo ha enfocado esfuerzos al estudio y desarrollo de materiales compuestos, específicamente en la síntesis de materiales poliméricos y en sus usos como aditivos en la modificación de asfalto. Se ha buscado realizar un estudio sistemático del comportamiento de las propiedades mecánicas de asfaltos modificados utilizando como base copolímeros de estireno-butadieno.

Una vez estableciendo el tipo de polímero, se ha buscado realizar modificaciones en su estructura molecular tales como:

- Tamaño de bloques
- Cantidad de estireno
- Contenido de enlaces 1,2-vinilo del bloque elastomérico
- Hidrogenación parcial de dobles enlaces de la parte butadiénica
- Vulcanización del polímero, vía incorporación de azufre

2.4.2 Modificación de asfaltos: efecto de la microestructura (enlaces 1,2-vinilo) de copolímeros estireno-butadieno³⁵

Los resultados de este trabajo permitieron establecer que los AMP, pueden presentar una morfología de emulsión o macrored. Se encontró que la composición y el tamaño de los bloques de SBS influyen en el grado de ordenamiento de los microdominios de poliestireno y polibutadieno, que a su vez tienen un efecto considerable sobre la morfología y comportamiento reológico. Se estableció 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 AMP, ya que sus propiedades reológicas fueron similares hasta un porcentaje de 40% de vinilos.

2.4.3 Modificación de asfaltos con polímeros SBS parcialmente hidrogenados³³

Los resultados obtenidos en este trabajo, indican que la hidrogenación parcial del bloque de polibutadieno de los polímeros del tipo SBS lineales produce un aumento en la elasticidad de asfaltos modificados tanto en compatibilidad como en la estabilidad térmica de los materiales. La morfología de los AMP con estos polímeros parcialmente hidrogenados sufre modificaciones importantes tanto en su morfología debido a que existe una compatibilidad diferente entre el polímero parcialmente hidrogenado y el asfalto, Esto se manifiesta en un aumento de los módulos dinámicos y en una disminución sustancial en los valores de la tangente del ángulo δ .

2.4.4 Modificación de asfaltos: efecto de la vulcanización de polímeros SBS³⁶

La vulcanización de asfaltos modificados con polímeros lineales dibloque y azufre presentan un comportamiento reológico semejante a los asfaltos modificados con polímeros en forma de estrella. Así como pequeñas cantidades

de azufre, ayudan a prevenir la separación de fases durante el almacenamiento a altas temperaturas. El azufre en algunos casos aumenta la compatibilidad entre el asfalto y el polímero, incrementando la elasticidad y viscoelasticidad de los asfaltos modificados, además de cambiar sustancialmente la morfología de las mezclas investigadas.

2.4.5 Conclusión Parcial

En resumen todas estas modificaciones, se han realizado con copolímeros SB, SBS y SBEBS en bloque lineales, por lo que para el desarrollo de este trabajo se pensó utilizar polímeros con arquitectura molecular de estrella de cuatro ramas.

En primer lugar se consideró oportuno estudiar la interacción de dos polímeros tipo SBS de diferente peso molecular y sus correspondientes polímeros parcialmente hidrogenados tipo SBEBS con maltenos. La finalidad, es contribuir al mejor entendimiento del mecanismo de interacción de estos componentes, que son los responsables del cambio en las propiedades mecánicas de los asfaltos. En particular, este trabajo explora el efecto de la concentración, microestructura y peso molecular de los polímeros antes mencionados, sobre la morfología y comportamiento reológico de mezclas polímero-malteno y polímero asfalto.

En segundo lugar, se investigó el efecto del mismo conjunto de polímeros en la modificación de asfalto. Esto con la finalidad de elucidar la contribución de cada componente presente en la mezcla, y que ello aporte información que permita un avance en el desarrollo de este tipo de materiales de ingeniería.

CAPÍTULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen los aspectos técnicos de este trabajo, tales como los equipos utilizados, síntesis y caracterización de polímeros, así como la obtención y caracterización de las mezclas polímero/maltenos y polímero/asfaltos.

3.1.1 Materias primas

Se utilizaron dos copolímeros en bloque comerciales (*SBS*), provistos por Dynasol Elastómeros S.A. de C.V. México, los cuales cuentan con una arquitectura de estrella de cuatro ramas, teniendo poliestireno como bloques terminales y bloques centrales de polibutadieno unidos por átomos de silicio.

n-Butilitio: *n-BuLi* (iniciador y cocatalizador) de FMC[®], Lithium Division, (1.5 M en ciclohexano) fue utilizado previa titulación para determinar su concentración.

Ciclohexano: provisto por Dynasol[®] Elastómeros S.A. de C.V. México, se hizo pasar por columnas empacadas con alúmina pata reducir la humedad.

bis-acetilacetato de níquel (II): $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ (precursor catalítico), de Merk con una pureza del 98%, fue recristalizado de acetona.

Tetrahidrofurano (THF): Sigma-Aldrich grado HPLC, fue secado con sodio y destilado antes de ser utilizado.

Terbutilhidroperóxido (BHT): empleado como antioxidante y provisto por INSA, fue utilizado como se recibió.

Hidrógeno de alta pureza (99.999%) y nitrógeno 4.8, reactivos utilizados en la reacción de hidrogenación catalítica, fueron provistos por Praxair, México.

Asfalto (AC20) provisto por PEMEX, Salamanca-México. Fue utilizado tal cual se recibió.

n-heptano, grado Q.P fue utilizado sin previa purificación.

Maltenos, obtenidos a partir del asfalto AC20 de PEMEX vía solubilidad selectiva en *n*-heptano.

3.2 EQUIPOS Y TÉCNICAS

3.2.1 Polímeros

Es este trabajo se utilizaron polímeros SBS ramificados con arquitectura molecular en forma de estrella de cuatro ramas. Estos materiales son polímeros comerciales denominados 416 y 411 (Dynasol[®] elastómeros), estos polímeros tienen una misma composición global de 30% en peso de estireno, distribución monomérica en bloque, pero diferente masa molar. Estos polímeros fueron parcialmente hidrogenados³⁷ mediante un proceso catalítico homogéneo usando un catalizador tipo Ziegler-Natta.

3.2.2 Hidrogenación

A) Preparación del catalizador

La cantidad requerida de precursor catalítico (2.5 mmol de níquel/100g de polímero) se disuelve en 50 mL de tetrahidrofurano seco en un recipiente bajo atmósfera inerte, se añade lentamente *n*-BuLi en relación de 3:1 mmol de *n*-BuLi/ mmol de níquel, el color de la disolución inicialmente verde translúcida, cambia progresivamente a café oscuro.

B) Hidrogenación

Las reacciones de hidrogenación catalítica homogénea fueron llevadas a cabo en un reactor batch de 1 litro el cual cuenta con un sistema de agitación y de calentamiento, el control de temperatura se lleva a cabo mediante un serpentín y una chaqueta de vidrio, alimentados mediante un baño de recirculación (Figura III.1). Los polímeros se disuelven en ciclohexano con una relación de 1/10 respecto al disolvente, siguiendo el siguiente procedimiento con la finalidad de prevenir la desactivación del catalizador.

1) Nitrógeno de alta pureza es introducido al reactor con la finalidad de purgar el sistema de sustancias que puedan inhibir la acción del catalizador y mantener de esta forma una atmósfera inerte.

2) Se introduce la cantidad necesaria de disolvente y se añade al reactor un indicador³⁸ con la finalidad de llevar a cabo una titulación colorimétrica con n-butillitio, lo cual minimiza las sustancias que puedan inhibir al catalizador.

3) Se introduce el polímero y se incrementa la temperatura hasta 60°C con agitación lenta hasta la completa disolución del polímero.

4) Una vez disuelto el polímero el sistema de reacción se titula de nuevo. Una vez realizado lo anterior, se añade el catalizador y se alimenta el hidrógeno a una presión de 40 psi, la cual se mantiene durante toda la reacción de hidrogenación.

Para obtener los polímeros parcialmente hidrogenados del tipo SBEBS después de determinado tiempo el proceso de hidrogenación se interrumpe, se saca la muestra del reactor, el catalizador se desactiva con una disolución de ácido clorhídrico (1%*m/v*); posterior a este paso se añade una disolución de BHT en ciclohexano (0.8 g BHT/100ml de ciclohexano) con la finalidad de prevenir reacciones de degradación térmicas.

Finalmente las muestras se tratan con etanol para precipitar al polímero hidrogenado y se introducen en una estufa a vacío a 50°C durante una noche, para su posterior caracterización.

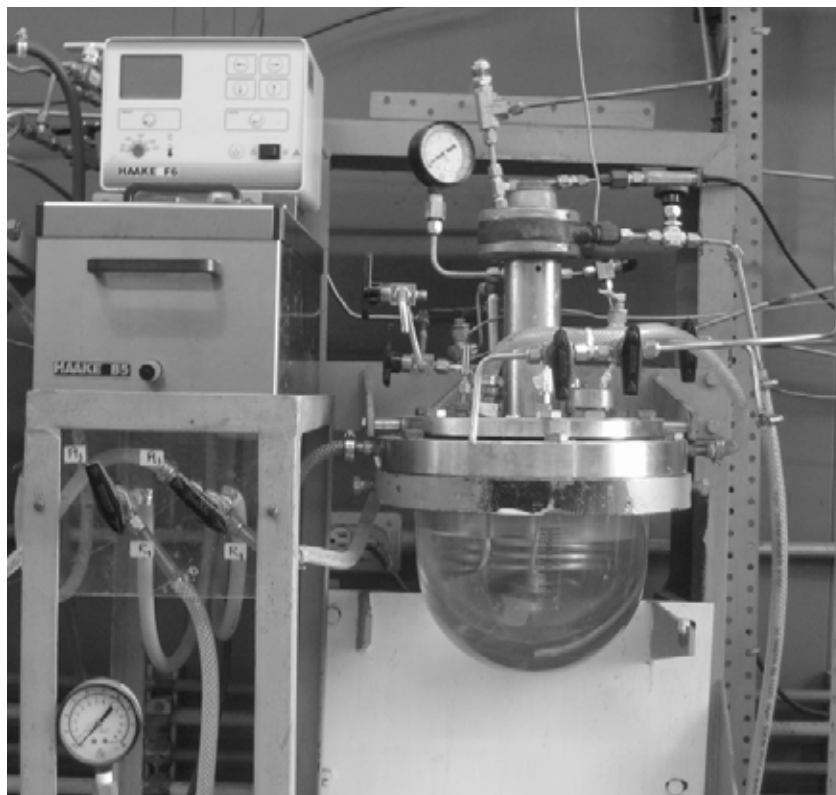


Figura III.1 Sistema de hidrogenación catalítica homogénea

3.2.3 Separación del Asfalto

La separación del asfalto en sus componentes principales (asfaltenos y maltenos) se basó en los procedimientos propuestos en los estándares ASTM D3279-90 y ASTM D4124-86. De acuerdo con el procedimiento ASTM D3279-90, la mezcla de asfalto y n-heptano se calienta lentamente hasta 90 °C; esta temperatura se mantiene durante 2 horas con agitación continua para obtener una separación de fases.

Después de dos horas de agitación y reflujo se obtienen dos fases, la fase no soluble en n-heptano corresponde a la fase asfáltica. El sistema se enfría a

temperatura ambiente y se filtra mediante un sistema Büchner-kitasato. El resultado de esta filtración es la recolección de asfaltenos (sólidos) y una solución de maltenos disueltos en n-heptano.

La parte no soluble se lava con n-C₇ varias veces para eliminar rastros de solución malténica y se seca a 110 °C por 24 horas. La solución restante se destila para separar a los maltenos del disolvente y una vez separados los maltenos se secan en una estufa a 100 °C por 12 horas para eliminar el n-heptano residual.

3.2.4 Obtención de mezclas polímero-maltenos.

La preparación de las mezclas de malteno/polímero al 3% y 10% p/p fueron preparadas por un proceso sencillo de mezclado en caliente. Esto se llevó a cabo con un mezclador mecánico IKA Yellow Line OST 20 (Figura III.2).



Figura III.2. Sistema para la obtención de mezclas

En un recipiente se agrega la cantidad calculada de maltenos y se calienta hasta 90°C, a esta temperatura se comienza la agitación a estas condiciones se añade gradualmente el polímero en disolución (0.1/ml) bajo agitación continua, el proceso se lleva a cabo en un lapso de 15 a 20 minutos. Una vez adicionado todo el polímero la temperatura se incrementa a 160 °C, bajo estas condiciones la mezcla se deja en agitación (500 rpm) continua durante 3 horas a sistema abierto a la atmósfera.

3.2.5 Obtención Asfaltos Modificados (AMP)

En el caso de las mezclas polímero asfalto, fue usado el mismo sistema mezclador que para las mezclas con maltenos. El procedimiento de obtención se describe a continuación: en un recipiente de aluminio se coloca una cantidad conocida de asfalto Ac20-Salamanca México y se calienta gradualmente hasta alcanzar una temperatura de 80 °C y una vez que el asfalto se encuentra fluido se inicia la agitación (aprox. 500 rpm). Una vez alcanzada la temperatura se comienza a agregar la cantidad de polímero (disuelto en ciclohexano a razón de 0.1 g de polímero por ml de disolvente) calculada para obtener mezclas de asfalto/polímero al 3 Y 10% en peso, este proceso toma alrededor de 30 minutos. Una vez incorporado todo el polímero en la mezcla se aumenta la temperatura a 180 °C y cuando se alcanza esta temperatura se deja en agitación por 3 horas.

Cabe señalar que en el intervalo de temperatura utilizado para llevar a cabo las mezclas tanto de maltenos como de asfaltos (160 a 180 °C), el porcentaje de pérdida de peso en el asfalto es inferior al 1%. Esto fue validado³⁵ mediante un análisis termogravimétrico TGA desde temperatura ambiente hasta 900 °C utilizando una rampa de calentamiento de 20 °C/minuto.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

Los espectros de infrarrojo, se adquirieron en un espectrómetro Perkin Elmer FT-IR 1605, utilizando disoluciones de polímero en disulfuro de carbono con una concentración de 1.0% P p/v y utilizando una celda con ventanas de KBr. Los espectros fueron obtenidos en absorbancia, en el intervalo de $4000 \pm 400 \text{ cm}^{-1}$ y se analizó la zona entre 1100 y 450 cm^{-1} ya que en este intervalo se encuentran la frecuencias de vibración exclusivas³⁷ de los isómeros 1,4-*trans* y 1,2-*vinilo* (Tabla 2).

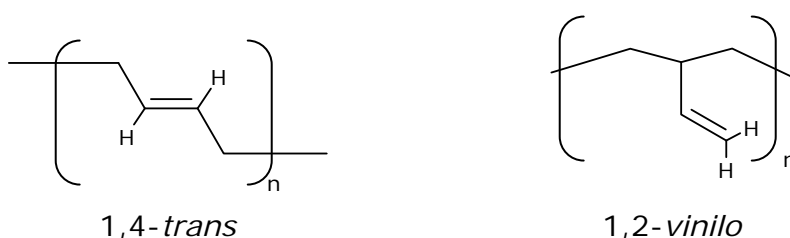


Tabla 2. Modos vibracionales de IR para los isómeros del polibutadieno

| Asignación | Frecuencia ($\nu \text{ cm}^{-1}$) | Modo de vibración |
|--------------------|--------------------------------------|--|
| 1,4- <i>trans</i> | 965 | C=C de deformación (δ oop) fuera del plano |
| 1,2- <i>vinilo</i> | 910 | C=C (st) de estiramiento |

3.3.2 Resonancia magnética nuclear (^1H -RMN)

Los espectros fueron adquiridos en espectrómetros de resonancia magnética de alta resolución Varian (Unity Inova) operando a 299.7 MHz para ^1H . Se utilizó CDCl_3 como disolvente para todos los polímeros. Los desplazamientos químicos se encuentran referidos a TMS: $\delta^1\text{H} = 0.00 \text{ ppm}$. El grado de hidrogenación se estimó en base a las áreas bajo la curva de las señales de los

protones olefínicos situados en 4.6 ppm (para el isómero 1,2-*vinilo*) y 5.8 ppm (para los isómeros 1,4-*cis* y 1,4-*trans*).

3.3.3 Cromatografía de exclusión de tamaños (SEC)

La cromatografía de exclusión de tamaños se llevo a cabo en un HPLC HP1090, equipado con columnas de PLgel de (10^5 y 10^4 Å) para pesos moleculares en el intervalo de 600 a 10^6 g.mol⁻¹, operando a 40 °C y utilizando THF como eluente a una razón de 1 ml/min. Las muestras de polímero se prepararon a una concentración de 0.12g de polímero en 5 ml de THF, posteriormente las muestras se filtraron en microfiltros con diámetro de poro de 2 µm. El peso molecular y polidispersidad están referidos a estándares de poliestireno.

3.3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los termogramas fueron obtenidos en un Mettler Toledo 2000, las muestras se enfriaron con nitrógeno líquido a una temperatura de -130 °C, posteriormente se calientan hasta 130 °C, utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min. Todas las determinaciones se hicieron por duplicado, reportándose el segundo ciclo en todos los casos.

El porcentaje de cristalinidad se determinó utilizando los datos de ΔH de la señal correspondiente a la fusión de la muestra y al ΔH del polietileno de baja densidad³⁷.

3.3.5 Microscopía de Fluorescencia

La distribución de fases (morfología) fue determinada utilizando un microscopio de fluorescencia Carl-Zeiss KS 300. Las micrografías fueron obtenidas a temperatura ambiente con fuente de luz ultravioleta (390-459 nm) a con un aumento de 20X.

Debido a las diferentes capacidades que tienen los componentes del asfalto para absorber y emitir la energía, las micrografías obtenidas muestran dos fases. Una fase luminosa de la fase rica en polímero y una fase oscura, perteneciente a la fase rica en malteno (o en asfalto, según el caso).

3.3.6 Reometría

Se realizaron pruebas tipo oscilatorio a deformación constante en un TA-Instruments® AR-2000, utilizando una geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro y un gap de 0.5mm. La zona lineal de los materiales en el caso de las mezclas polímero-malteno se encontraron a 0.05% de esfuerzo, por lo que las pruebas no son destructivas y los resultados pueden interpretarse en términos de la estructura molecular del material.

A) Barrido de frecuencia a diferentes temperaturas

La muestra se colocó sobre la placa inferior del reómetro y se calentó a 90°C. El plato superior se bajó lentamente hasta establecer contacto con la muestra hasta la distancia del gap y se retiró el exceso. Todas las muestras se midieron a varias temperaturas (25, 40, 50, 60, 70 y 80 °C) por duplicado. El barrido de frecuencia se trabajó en un intervalo de 0.1 a 300 rad/s a temperatura y deformación constantes

B) Procedimiento para el Principio de Superposición Tiempo-Temperatura (PSTT)

Los resultados obtenidos se analizaron con el principio de superposición tiempo-temperatura (PSTT) o también denominado de simplicidad termoreológica o de estados correspondientes viscoelásticos (Ferry 1980) que aporta una valiosa simplificación al separar las dos principales variables de las

cuales dependen las propiedades viscoelásticas: frecuencia (tiempo) y temperatura.

En términos generales, el procedimiento consiste de las siguientes etapas:

1. Escoger una temperatura de referencia (T_0), dentro del intervalo de temperaturas donde se realizaron las pruebas reométricas, esto con el fin de comparar el comportamiento reológico a la misma temperatura.
2. Trazar las gráficas de G' y G'' (Pa) vs frecuencia (ω) en escala logarítmica.
3. realizar un corrimiento horizontal de las curvas y empalmándolas, registrando este valor de corrimiento (a_T).

Si después de aplicar el procedimiento de corrimiento de curvas se obtiene una superposición adecuada en los valores de las funciones viscoelásticas, se obtiene entonces una curva maestra que representa la dependencia de los datos viscoelásticos (a diferentes temperaturas) con respecto a la frecuencia.

Las Figuras III.3 y III.4 muestran un ejemplo de la aplicación del Principio de Superposición Tiempo-Temperatura.

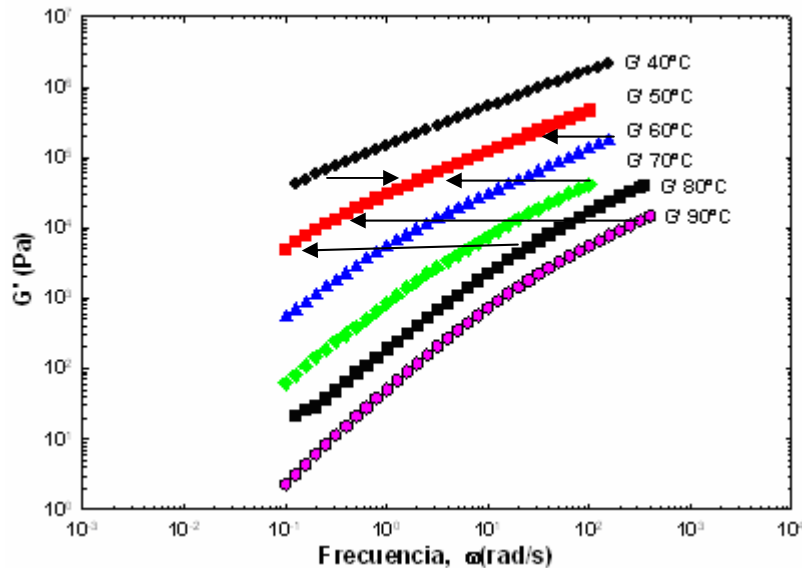


Figura III.3. Aplicación del Principio de Superposición Tiempo-Temperatura

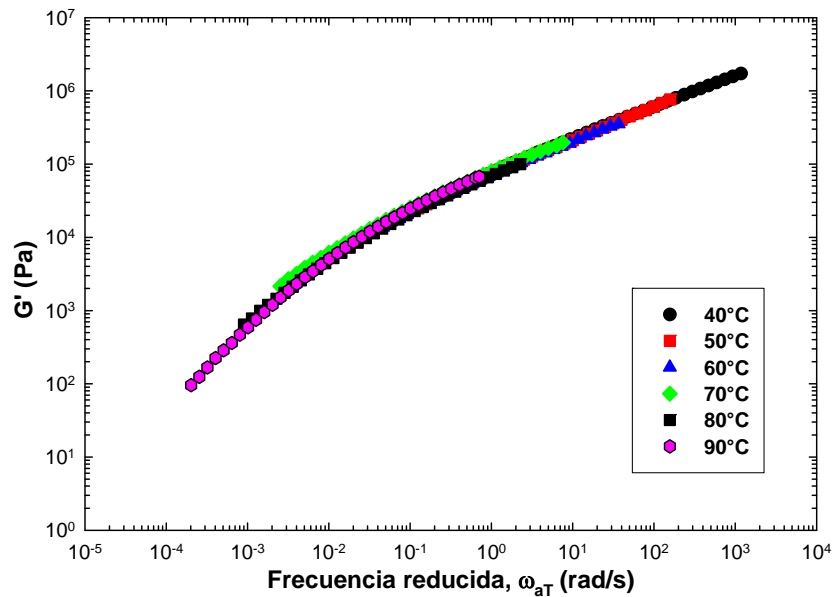


Figura III.3. Resultado de la aplicación del Principio de Superposición Tiempo-Temperatura

El resultado de la aplicación del principio de superposición de lugar a la obtención de una curva maestra, la cual permite hacer correlaciones de la frecuencia reducida con la temperatura, ya que a altas frecuencias existe una correspondencia con bajas temperaturas; en consecuencia a bajas frecuencias corresponden altas temperaturas.

Este fenómeno se observa en las curvas maestras obtenidas para los módulos elástico G' , viscoso G'' , complejo G^* y el ángulo de fase δ .

CAPÍTULO IV

OBTENCIÓN DE POLÍMEROS

4.1 INTRODUCCIÓN

La importancia de los copolímeros en bloque, históricamente radica en sus usos como elastómeros termoplásticos, adhesivos, compatibilizantes³⁹. Además los polímeros ramificados son de un gran interés académico e industrial debido a sus peculiares propiedades mecánicas⁴⁰.

Mediante la hidrogenación de los dobles enlaces presentes en el polibutadieno, es posible producir materiales con propiedades diferentes a las de su polímero precursor, por ejemplo, un polibutadieno con alto porcentaje de unidades 1,4 que se hidrogena completamente, se transforma en un polímero semicristalino similar en su estructura y propiedades al polietileno, mientras que la hidrogenación de un polibutadieno con moderada cantidad de unidades 1,2 (7-10%) produce un polímero análogo al poli(etileno-*co*-butileno).

4.2 NOMENCLATURA

En este trabajo y por simplicidad los polímeros SBS Solprene 416 y 411 son identificados como P1 y P2 respectivamente. Los polímeros parcialmente hidrogenados tipo SBEBS (poli[estireno-*block*-[(butadieno)_{1-x}-(etileno-*co*-butieno)_x]-*block*-estireno-*block*]) obtenidos a partir de P1 y P2 son identificados como PH1 y PH2. Todos los polímeros cuentan con una arquitectura en forma de estrella de cuatro ramas con bloques intermedios de polibutadieno en los polímeros sin hidrogenar y poli[(butadieno)_{1-x}-(etileno-*co*-butieno)_x] en los polímeros parcialmente hidrogenados, con bloques finales de poliestireno.

Debido a que la única diferencia entre los polímeros P1 y P2 es peso molecular, los correspondientes polímeros parcialmente hidrogenados PH1 y PH2 también y como se presenta más adelante difieren en peso molecular. Por ello en el presente capítulo se presenta el resultado de la caracterización para los polímeros empleados en este estudio.

4.3 HIDROGENACIÓN CATALÍTICA HOMOGÉNEA PARCIAL DE POLÍMEROS

En los últimos años el uso de catalizadores homogéneos en la hidrogenación de polímeros se ha incrementado y los catalizadores más utilizados son del tipo Ziegler-Natta a base de compuestos de Co y Ni activados por compuestos organometálicos de metales alcalinos, alcalinotérreos y aluminio⁴¹, complejos de Ru, Ir, Rh y Pd, así como complejos metalocénicos⁴². Los catalizadores del tipo Ziegler-Natta son muy activos, ya que a temperaturas y presiones relativamente moderadas se alcanzan altos grados de hidrogenación.

La hidrogenación parcial de polímeros produce modificaciones importantes tanto en la arquitectura como en la estabilidad química de los polímeros, dado esto poseen diversas aplicaciones debido a que los dobles enlaces remanentes son sitios disponibles para posteriores modificaciones. Conforme el grado de hidrogenación se incrementa, la rigidez de la parte elastomérica es mayor, ya que la cadena adquiere un arreglo más regular y con ello su temperatura de transición vítrea y grado de cristalinidad aumentan.

La Figura IV.1 muestra un esquema de ciclo catalítico de hidrogenación⁴³ puede describirse mediante la activación de una molécula de hidrógeno por un complejo de metal de transición, generando así un hidruro metálico (adición oxidante), seguido de la adición al complejo di-hidruro de la olefina, lo cual da lugar a la saturación del doble enlace. Una vez que se ha añadido el hidrógeno, el complejo metálico sufre una eliminación reductora de la especie alquilo, con lo cual el metal queda en disposición sufrir una nueva adición oxidante, con lo que el ciclo de hidrogenación continúa.

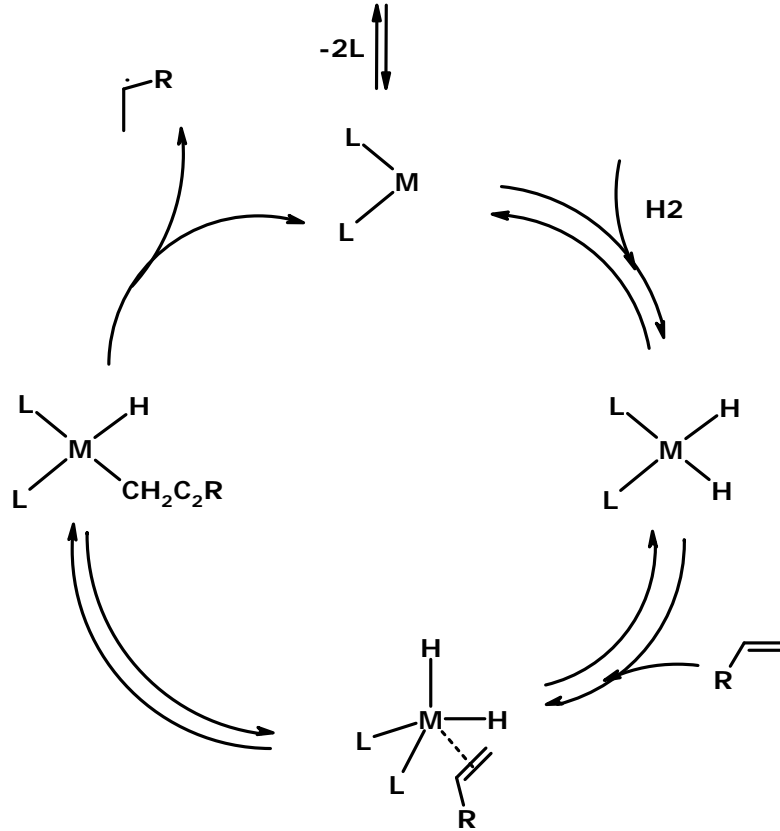


Figura IV.1. Esquema del ciclo catalítico para la hidrogenación de olefinas

Se ha observado que la mayor parte de los catalizadores tipo Ziegler-Natta reducen preferentemente el isómero 1,2-*vinilo* en relación a los isómeros 1,4-*cis* y *trans*, dada la naturaleza estérica de las cadenas poliméricas.

La hidrogenación "total" de los dobles enlaces del polibutadieno con microestructura 1,4 da lugar a un polímero con una estructura es similar a la del polietileno de baja densidad, mientras que un polímero con alto contenido de enlaces 1,2 vinilo se obtiene un polímero de estructura tipo etileno-*co*-butileno. Ello otorga a la parte elastomérica características de un polímero termoplástico semicristalino

4.3.1 Microestructura

La cantidad de enlaces insaturados y parcialmente hidrogenados en el bloque elastomérico de los polímeros P1 y P2 y sus correspondientes PH1 y PH2, se determinó por espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de protón.

A) Espectroscopia de Infrarrojo

En las Figuras IV.2 y IV.3 se presentan los espectros de infrarrojo para los polímeros P1-P1H y P2-P2H respectivamente, en los cuales se observa claramente que después del proceso de hidrogenación hay una disminución en la intensidad de las señales correspondientes a los dobles enlaces *trans* y *vinilos* (965 y 910 cm^{-1} respectivamente) es decir, la saturación ocurre. Incluso es posible observar que la banda de 910 cm^{-1} desaparece, lo cual es indicativo que la saturación de los enlaces 1,2-vinilo es total⁴⁴.

Asimismo, la banda de absorción ubicada en 699 cm^{-1} correspondiente a la vibración δ del enlace C-H aromático, permanece inalterada, lo cual demuestra que el proceso de hidrogenación ocurre sin llevar a cabo saturaciones en el bloque de poliestireno.

Se ha observado que el error en la determinación de la microestructura de polibutadienos no hidrogenados e hidrogenados considerando solo las bandas de absorción *trans* y *vinilo* es bajo⁴⁴.

Por ello para el cálculo de la composición de los polímeros fue utilizada una muestra de referencia correspondiente a un polímero comercial de composición conocida⁴⁵, así como las ecuaciones que se describen a continuación.

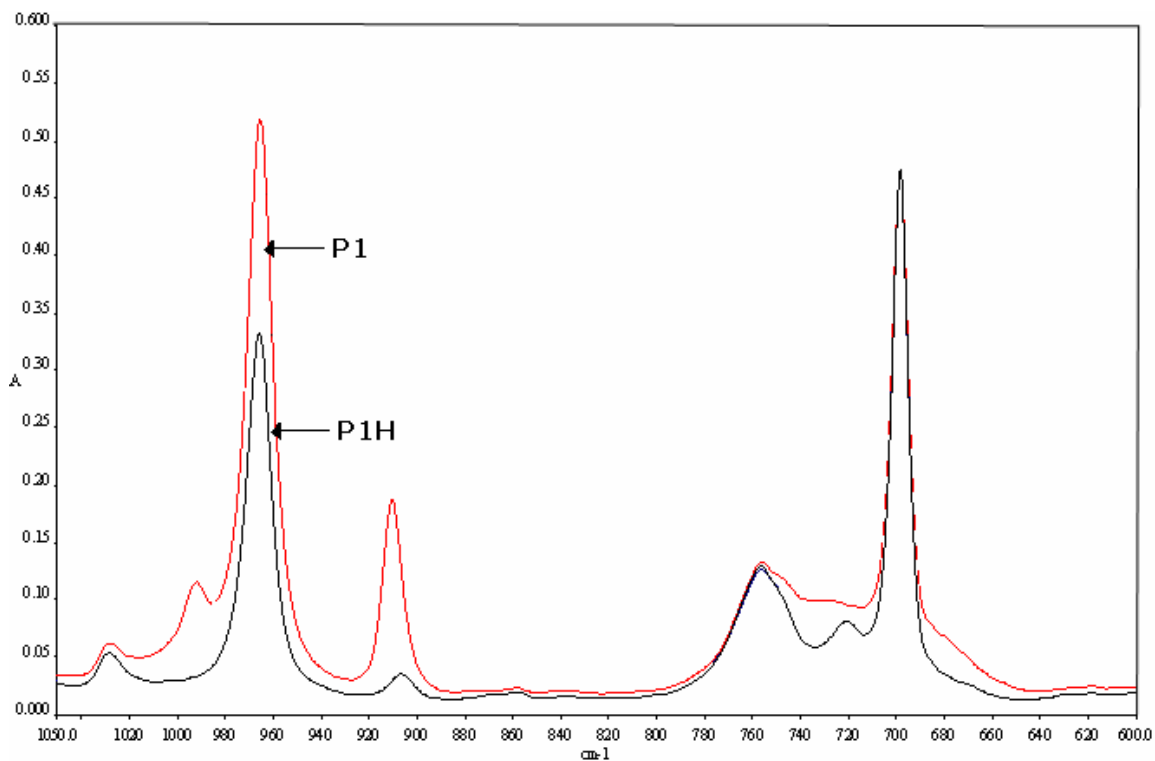


Figura IV.2. Espectros de infrarrojo del polímero P1 antes de la hidrogenación, después de 55 min de reacción de hidrogenación P1H.

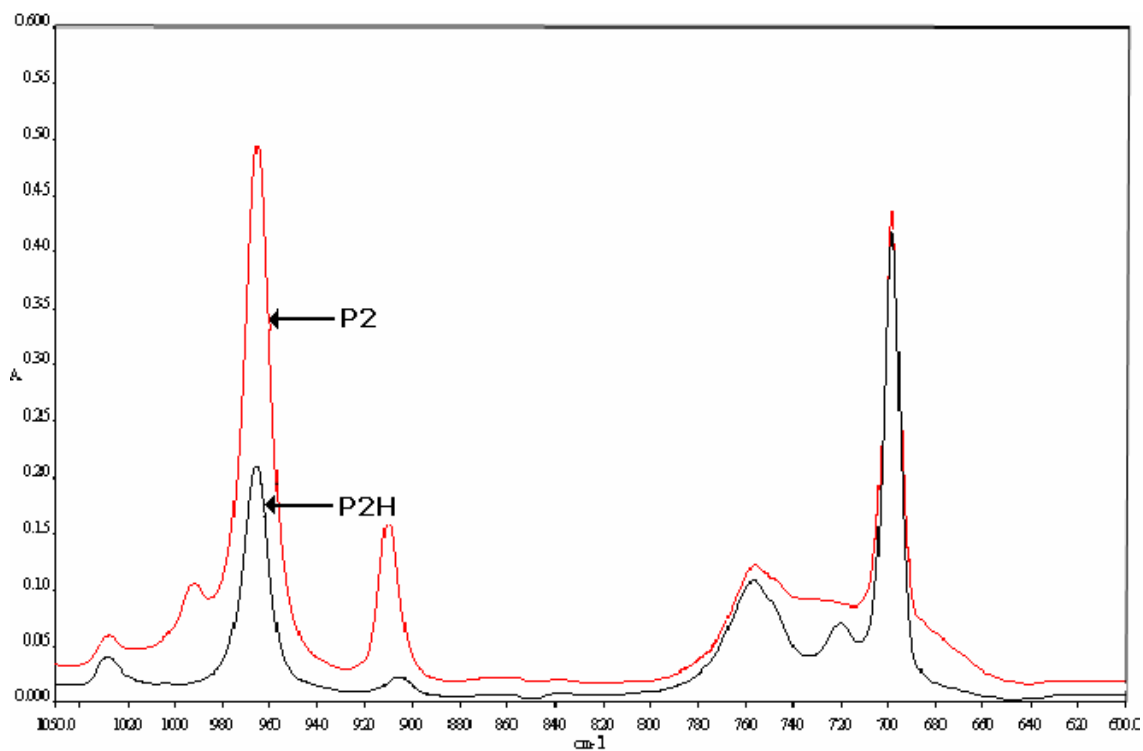


Figura IV.3. Espectros de infrarrojo del polímero P2 antes de la hidrogenación, después de 90 min de reacción de hidrogenación P2H.

Procedimiento para calcular la saturación de los dobles enlaces *trans* y *vinilo* del polibutadieno⁴⁴.

Se obtuvieron los factores de absorptividad para cada banda de absorción característica de cada isómero, en base a la microestructura del polibutadieno estándar, mediante las siguientes ecuaciones:

$$FT = \%T(M) / AT$$

$$FV = \%V(M) / AV$$

Donde:

FT y VT son los factores de absorptividad de los isómeros *trans* y *vinilo* respectivamente.
%T y %V es el porcentaje de enlaces *trans* y *vinilo* reportados en estándar (49% de enlaces *trans* y 10% de enlaces *vinilo*)
M cantidad de muestra pesada
AT y VT son las absorbancias obtenidas para cada isómero

Una vez obtenidos estos factores, se calculan los porcentajes de los diferentes isómeros para cada muestra, mediante las siguientes ecuaciones:

$$\%T = AT(FT) / M$$

$$\%V = AV(FV) / M$$

Donde:

FT y VT son los factores calculados de absorptividad de los isómeros *trans* y *vinilo* respectivamente.
%T y %V es el porcentaje de enlaces *trans* y *vinilo* en la muestra
M cantidad de muestra pesada
AT y VT son las absorbancias obtenidas para cada isómero en la muestra

Finalmente los porcentajes de saturación de vinilos y global se calculan mediante las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ Saturación } 1,2\text{-vinilo} = \left(1 - \frac{(\% V)_{t=t}}{(\% V)_{t=0}} \right) * 100$$

$$\% \text{ Saturación Global} = \left(1 - \frac{(\%T + \%V)_{t=t}}{(\%T + \%V)_{t=0}} \right) * 100$$

Donde:

t=t es el tiempo que ha transcurrido durante la reacción de hidrogenación
t=0 es el tiempo cero de la reacción de hidrogenación

B) Resonancia magnética nuclear

El porcentaje de saturación global de los polímeros PH1 y PH2 fue calculado utilizando las ecuaciones desarrolladas por Sardelis⁴⁵. En la Figura VI.4 se presenta el espectro de protón de un copolímero SBS, donde se observan las señales de los protones alifáticos entre 1.43 y 2.03 ppm, de los protones aromáticos del bloque de estireno en 6.52 y 7.07 ppm, que los protones asociados al enlace 1,2 vinilo se localizan en 4.98 ppm, mientras que la señal situada en 5.35 ppm es la correspondiente a los protones asociados a los enlaces 1,4-*cis* y 1,4-*trans*.

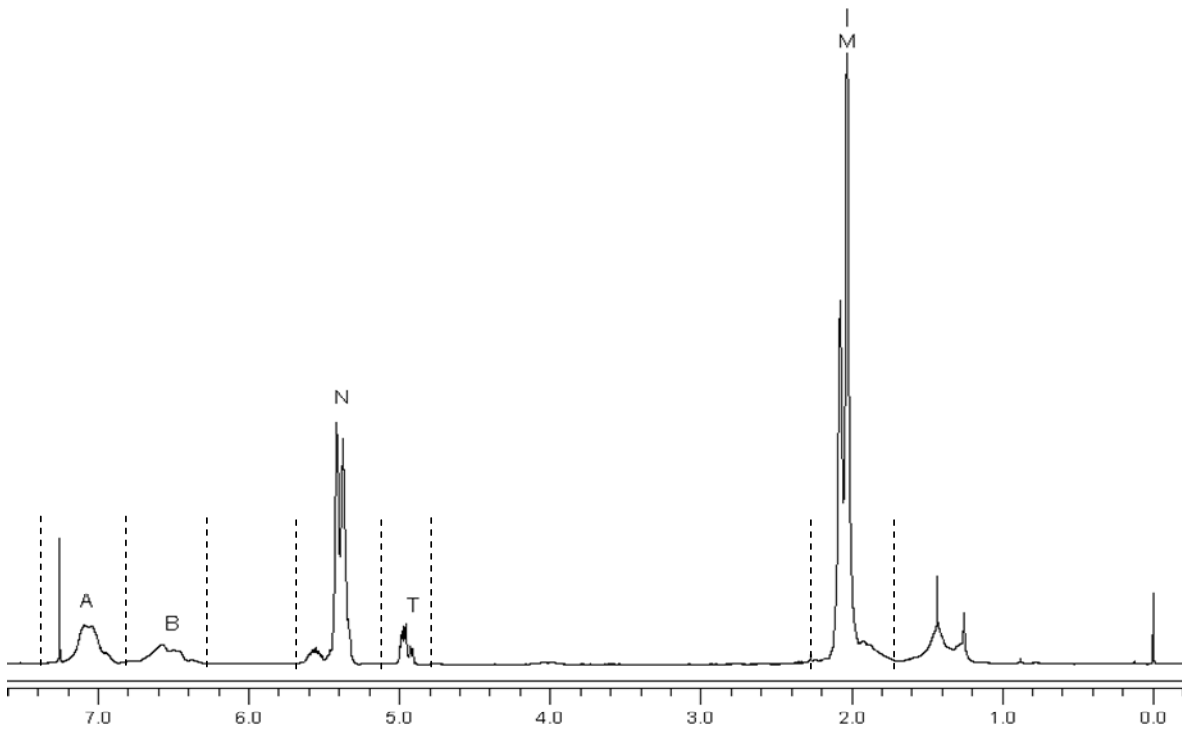


Figura VI.4 Espectro patrón de ¹RMN para el cálculo de la microestructura

La obtención de la microestructura sigue emplea las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 5M1 + 3M2 &= AA \\
 2M2 &= AB \\
 2M3 &= AT \\
 2M4 + M3 &= AN \\
 4M4 + M2 + 4M1 &= AM
 \end{aligned}$$

Donde:

- M1 = número relativo de moles del bloque no estirénico
- M2 = número relativo de moles del bloque estirénico
- M3 = número relativo de moles de 1,2-butadieno
- M4 = número relativo de moles de 1,4-butadieno
- et AA, AB, AT, AN et AM, son las áreas bajo la curva de las señales A, B, T, N et M respectivamente.

En la Figura IV.5 se presentan los espectros de protón para el polímero SBS P1 y su correspondiente SBEBS PH1 donde se observa claramente un incremento considerable en las señales de los protones alifáticos, mientras que la señal

atribuida a los protones vinílicos desaparece y la señal de los protones olefinicos de los isómeros 1,4-*cis* y 1,4-*trans* disminuyen.

Por otra parte, las señales de los protones fenólicos del bloque de poliestireno permanecen prácticamente inalteradas. Esto indica que la saturación ocurre exclusivamente sobre los dobles enlaces del bloque elastomérico. Además, se demuestra que son los protones vinílicos los más susceptibles a la saturación.

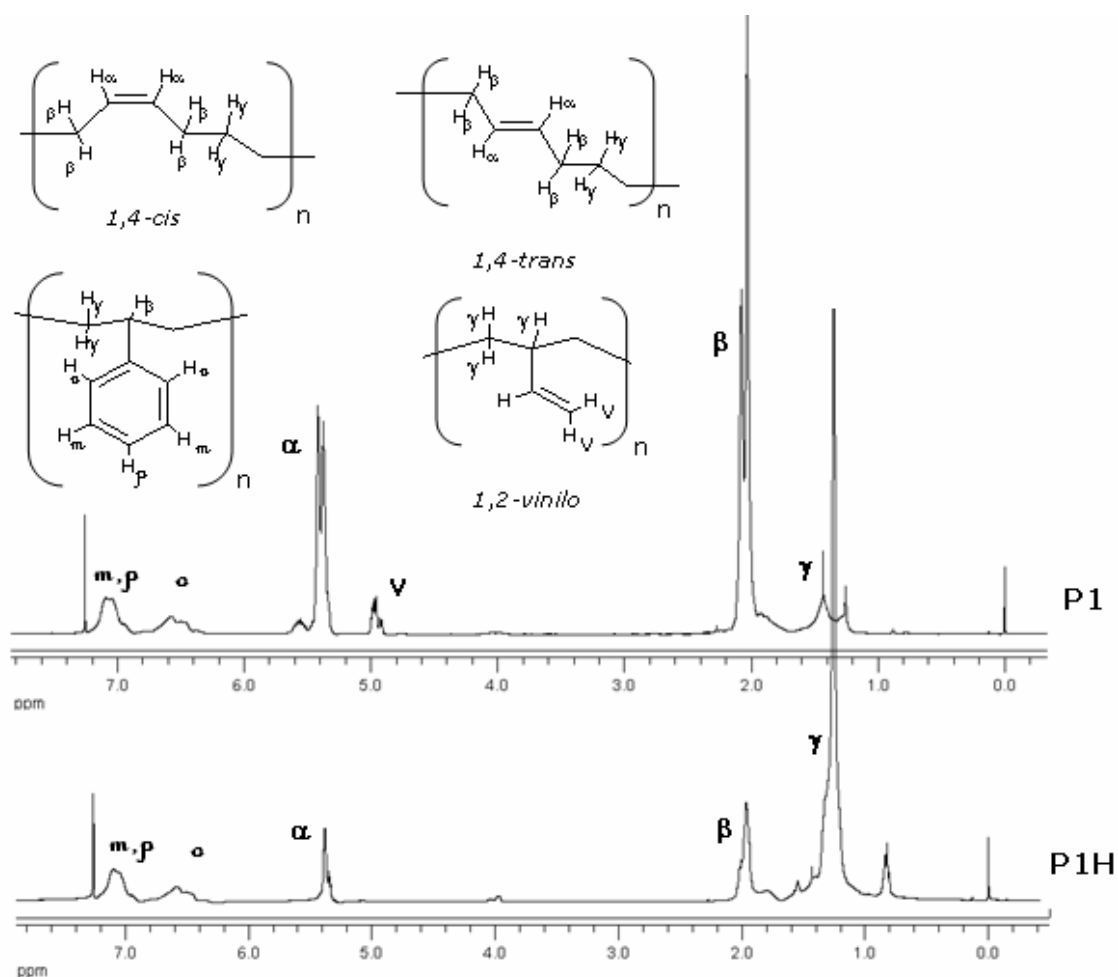


Figura IV.5. ¹H-RMN (300 MHz) Espectro del polímero P1 antes de la hidrogenación, después de 55 min de reacción de hidrogenación.

La Figura IV.6 presenta los espectros obtenidos para el polímero P2 y P2H, que presentaron las mismas características observadas en los polímeros P1 Y P1H.

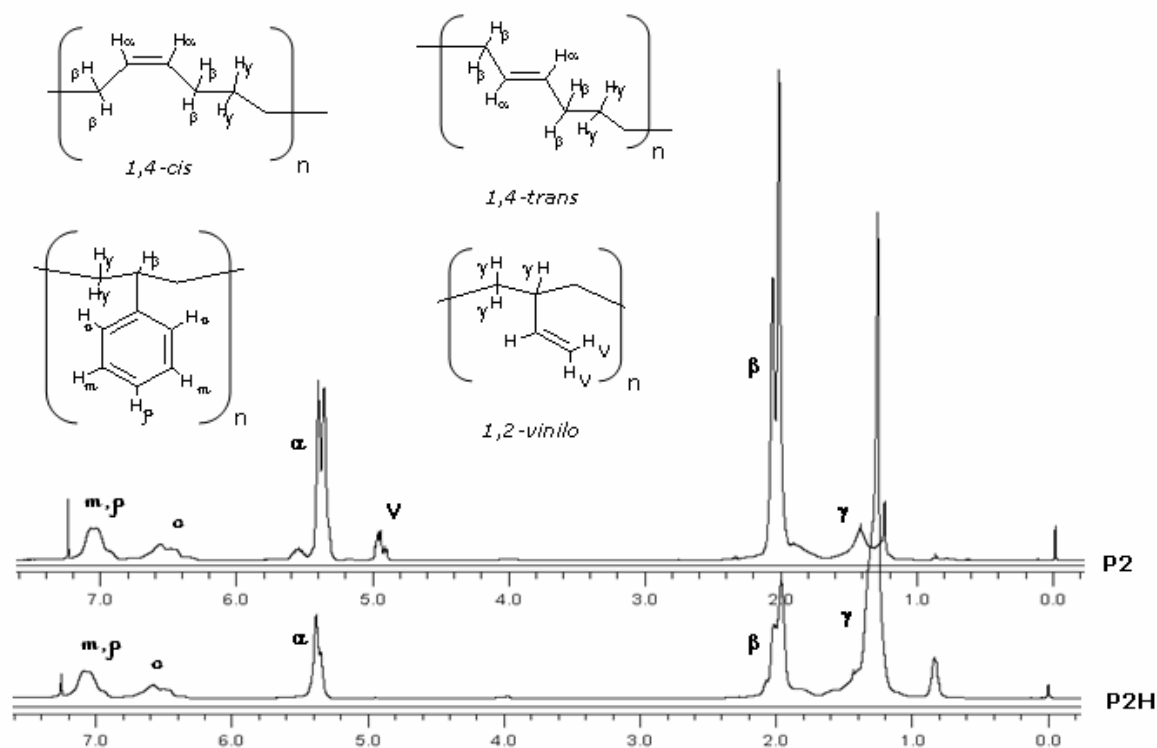


Figura IV.6. ¹H-RMN (300 MHz) Espectro del polímero P1 antes de la hidrogenación, después de 90 min de reacción de hidrogenación.

3.3.2 Distribución de pesos moleculares

La hidrogenación provoca un ligero aumento en la masa molecular promedio, esto se atribuye a la adición de hidrógeno al polímero, no obstante, la polidispersidad presenta cambios poco significativos, con lo cual permite afirmar que la hidrogenación catalítica homogénea no produce ruptura o entrecruzamiento de cadenas⁴⁴.

Las Figuras IV.7 y IV.8, presentan los cromatogramas obtenidos para los polímeros sin hidrogenar P1 y P2 en relación a sus correspondientes polímeros parcialmente hidrogenados P1H y P2H.

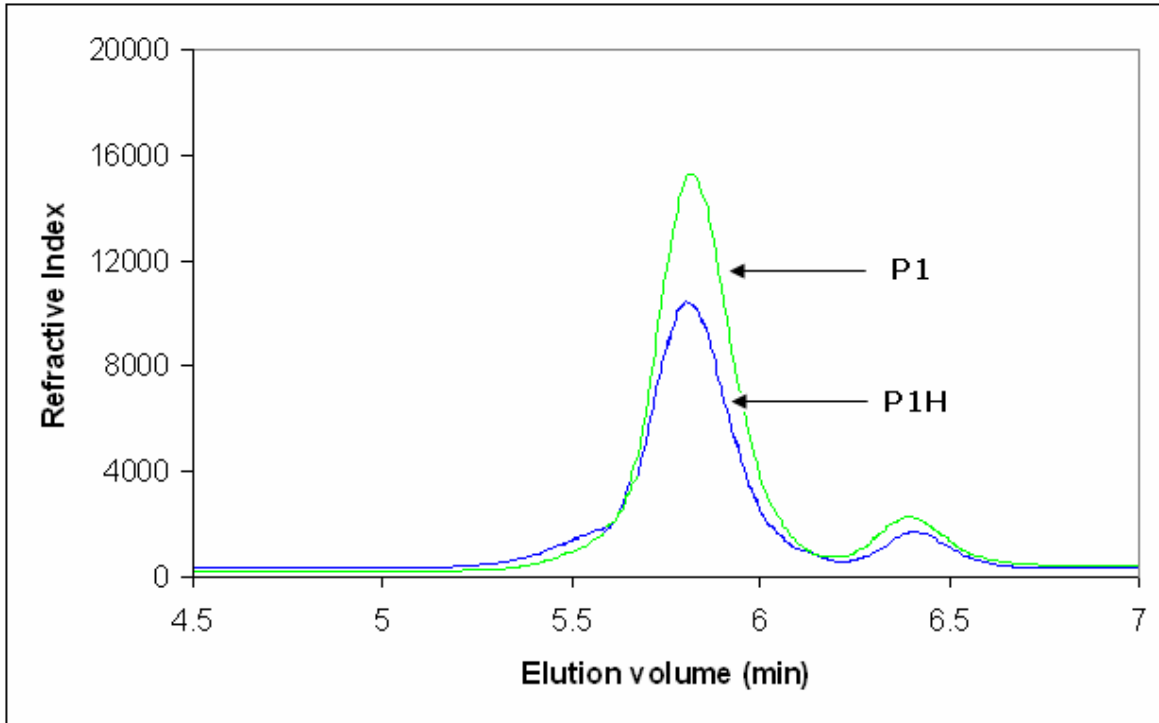


Figura IV.7. Cromatogramas de los polímeros P1 y PH1.

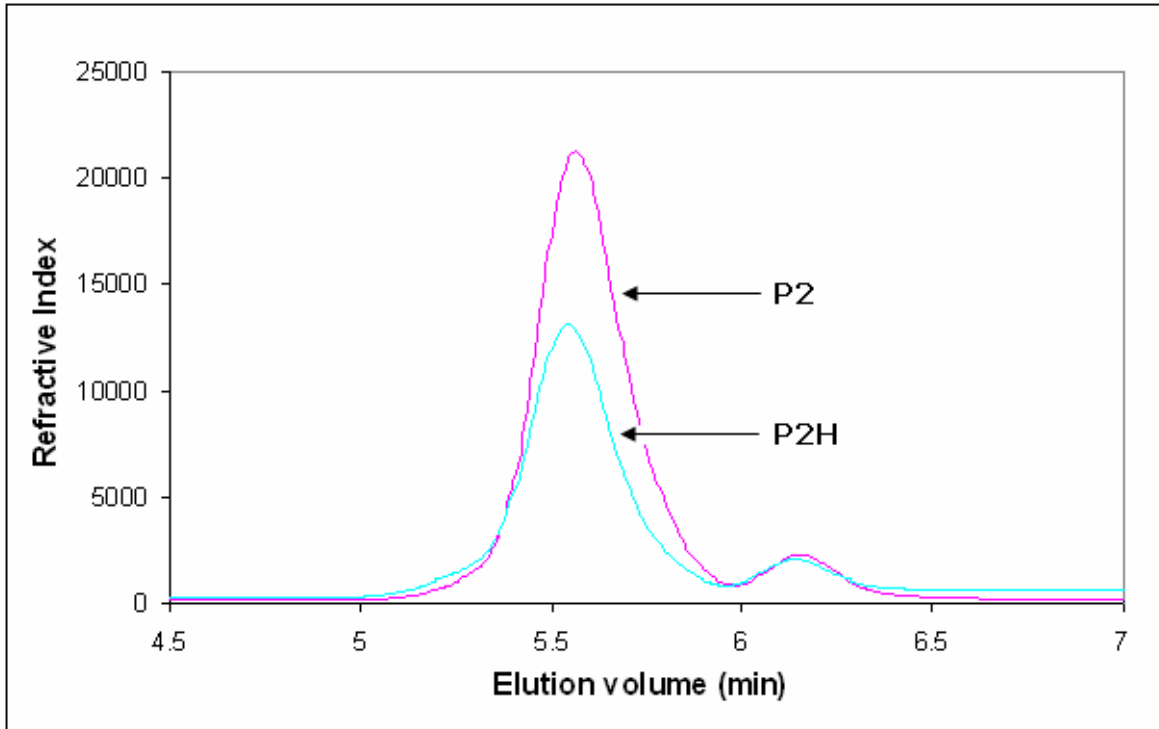


Figura IV.8. Cromatogramas de los polímeros P2 y PH2.

4.3.3 Análisis térmico

Las Figuras IV.5 y IV.6 presentan los termogramas para el polímero P1 y su correspondiente P1H y P2/P2H respectivamente. Se observa, que los polímeros precursores SBS P1 y P2 exhiben solamente una transición vítrea alrededor de -92°C asociada al bloque de polibutadieno. El hecho de que solo se observe una sola transición vítrea confirma la existencia de bloques perfectos y dado la composición de los polímeros (70% polibutadieno 30% poliestireno) es de esperarse la ausencia de la transición asociada al bloque de polietileno.

Por otra parte para los polímeros parcialmente hidrogenados SBEBS PH1 y PH2 se observa que debido a la saturación el polímero estos pierden su carácter amorfo, adquiriendo características de polímero semicristalino, presentando solamente un pico correspondiente a la fusión del mismo. Esto se debe a que con la saturación de los dobles enlaces del polibutadieno, éste se vuelve más flexible por lo que las cadenas de polímero pueden girar más fácilmente y con ello pueden adquirir un ordenamiento más regular y con ello aumenta el grado de cristalinidad.

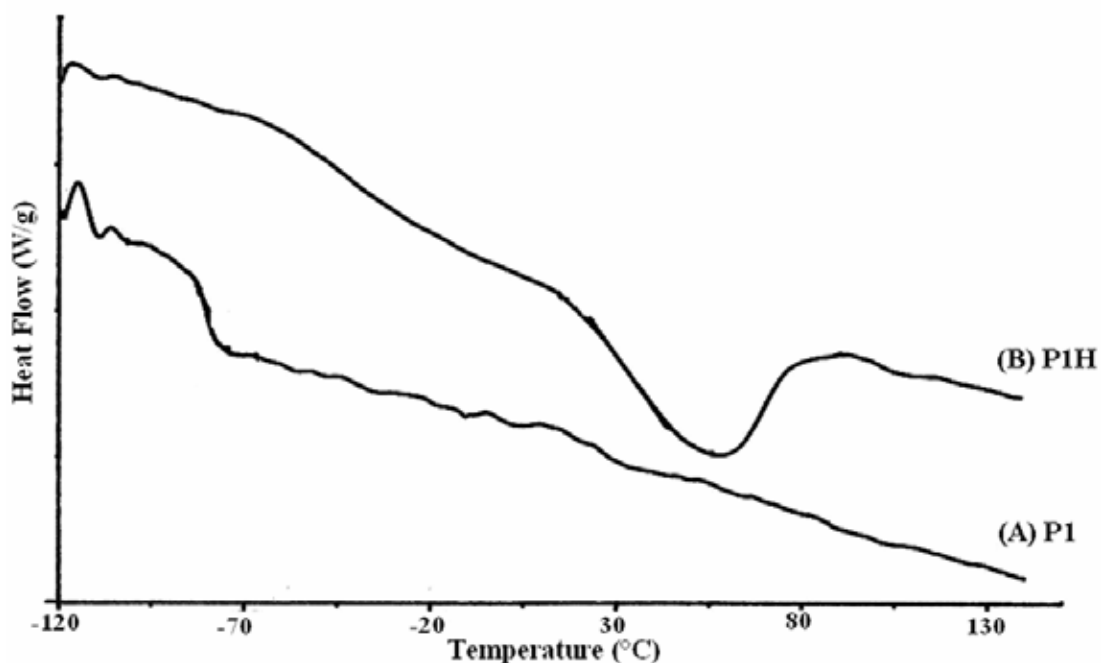


Figura IV.9. Termogramas de los polímeros SBS P1 (A) y SBEBS PH1 (B).

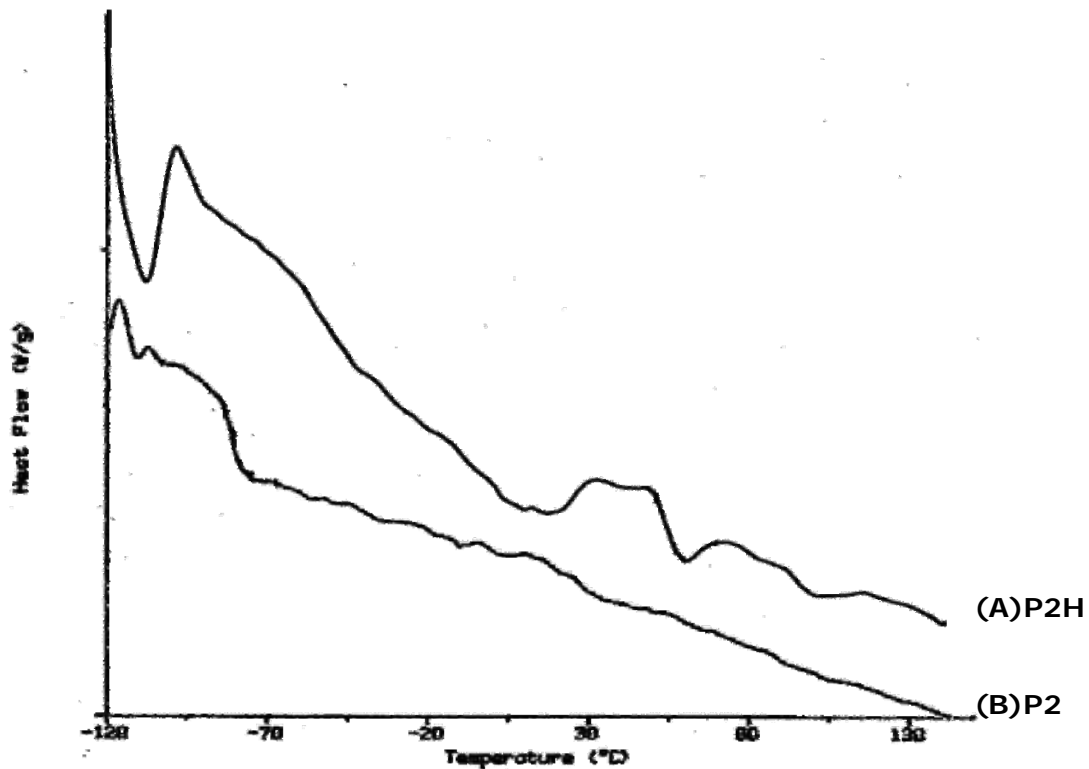


Figura IV.10. Termogramas de los polímeros SBS P2 (A) y SBEBS PH2 (B).

El porcentaje de cristalinidad fue determinado utilizando como referencia la entalpía de fusión de polietileno de baja densidad y la entalpía resultante de la fusión de los polímeros parcialmente hidrogenados, todo esto mediante la siguiente relación³⁷:

$$\% \text{ cristalinidad} = (\Delta H_{\text{muestra}} / \Delta H_{\text{PEBD}}) \times 100$$

Los resultados de la caracterización de todos los polímeros utilizados en este trabajo se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Características de los polímeros

| Polímero | M _n total [g/mol] | PDI [M _w /M _n] | % 1,2- vinilo (FTIR) | %Sat Vinilo (FTIR) | Saturación global % (FTIR) | % 1,2- vinilo (NMR) | %Sat Vinilo (NMR) | Saturación global % (NMR) | T _g PB [°C] | T _m [°C] | Cristalinidad por DSC % |
|-----------------|---------------------------------|--|----------------------------|--------------------------|----------------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------|------------------------|----------------------------|
| SBS1 (P1) | 149 000 | 1.06 | 6.03 | 0 | 0 | 7.71 | 0 | 0 | -92 | - | amorfo |
| SBS2 (P2) | 265 000 | 1.03 | 7.02 | 0 | 0 | 7.69 | 0 | 0 | -92 | - | amorfo |
| SBEB 1 (P1H) | 153 000 | 1.07 | 0.77 | 87.5 | 65.63 | 0 | 100 | 60.48 | - | 54 | 7 |
| SBEB 2 (P2H) | 267 000 | 1.09 | 1.10 | 83.33 | 40.55 | 0 | 100 | 49.55 | - | 59 | 1 |

En este punto cabe señalar que para los polímeros SBS P2 Y SBEBS PH2 se cumple el mismo análisis, y que las diferencias sustanciales entre ambos pares de materiales el peso molecular y el porcentaje global de hidrogenación, siendo para el polímero parcialmente hidrogenado PH1 10% mayor que para PH2.

4.4 CONCLUSIONES PARCIALES.

Las condiciones de reacción bajo las cuales se llevó a cabo la reacción de hidrogenación catalítica homogénea permiten la obtención de polímeros del tipo SBEBS.

Al no observarse cambios significativos en los valores de peso molecular y polidispersidad, se considera que el proceso de hidrogenación es suave ya que carece de reacciones de entrecruzamiento o rompimiento de cadenas o saturación del bloque de poliestireno.

La saturación de los dobles enlaces del bloque de polibutadieno, cambia el comportamiento térmico de los materiales, observándose un aumento en su temperatura de transición vítrea, esto es, pasando de SBS amorfos a SBEBS semicristalinos.

Estos polímeros SBS y SBEBS fueron usados en mezclas con maltenos y mezclas con asfaltos.

CAPÍTULO V
MEZCLAS
POLÍMERO/MALTENOS

5.1 INTRODUCCIÓN

Una vez bien establecido que la adición de poliolefinas incrementa las propiedades de servicio de los asfaltos, mejorando su resistencia térmica, elasticidad y adhesividad; y que estas mejoras son debidas a la interacción que tiene el polímero con los maltenos¹⁶ el desarrollo de este capítulo se encuentra enfocado al estudio de variables tales como concentración, peso molecular y microestructura (grado de saturación de la parte butadiénica) de los polímeros conocidos como P1, P2, PH1 y PH2 en la respuesta reológica de mezclas con maltenos, provenientes de asfalto Ac20 de Salamanca-México.

Las mezclas obtenidas con los polímeros se presentan en términos de la concentración; dividiendo la presentación en mezclas a baja concentración de polímero (3% en peso) y mezclas a alta concentración de polímero (10% en peso).

5.1.1 Nomenclatura

En este trabajo se llevaron a cabo mezclas de polímeros con maltenos a dos concentraciones 3 y 10 % de polímero y siguiendo con el esquema propuesto en la nomenclatura de los polímeros, para las mezclas con maltenos se propuso anteponer una M para identificar mezclas con maltenos, seguido de la cifra 3 o 10 dependiendo de la concentración de la mezcla y posteriormente la nomenclatura del polímero.

De esta manera, las mezclas a 3% de concentración son: M3P1, M3PH1, M3P2 y M3PH2. Mientras que para las mezclas a 10% se tiene: M10P1, M10PH1, M10P2 y M10PH2.

5.1.2 Notas sobre el comportamiento reológico y morfología

La información sobre la resistencia a la deformación cuando los materiales son sometidos a esfuerzos cortantes fue adquirida mediante pruebas oscilatorias a diferentes temperaturas. Los resultados se presentan en términos de las curvas maestras de los módulos elástico (G'), viscoso (G'') y complejo (G^*), así como del ángulo de fase δ , las cuales fueron obtenidos al aplicar el principio de superposición tiempo-temperatura y usando como temperatura de referencia 50 °C.

G' y G'' son funciones materiales que de alguna manera representan la estructura molecular del material, el módulo complejo G^* por otro lado, representa la naturaleza viscoelástica del material, la cual es una combinación de las respuestas elástica y viscosa [$G^*=G'+iG''$] y δ es una medida del balance viscoelástico del material ($\tan \delta=G''/G'$) y por ello se considera una medida más fina de la estructura química.

Además, la frecuencia en la respuesta de los módulos dinámicos G' , G'' y G^* , tiene una correspondencia inversa con la temperatura, de tal manera que bajas temperaturas corresponden a altas frecuencias y viceversa.

En este trabajo se le ha denominado morfología a la dispersión del polímero en los maltenos. Una vez que se ha observado cierto grado de compatibilidad entre estas dos fases, se busca encontrar alguna relación entre la distribución de las fases y la respuesta mecánica de las mezclas.

Respecto a la morfología de las mezclas, se considera a un polímero compatible con el asfalto cuando la heterogeneidad de la mezcla no puede apreciarse a simple vista, cuando esto sucede la microscopia de fluorescencia nos permite conocer la distribución del polímero en la muestra. Esto es posible gracias a que el polímero presenta el fenómeno de fluorescencia en el intervalo de 330 y 480 nm.

5.2 LOS MALTENOS

5.2.1 Introducción

Los maltenos como se mencionó en capítulo I, son el componente mayoritario del asfalto, son sustancias sólidas o semisólidas a temperatura ambiente y de naturaleza polar, cuya importancia fundamental radica en su capacidad de interacción con el polímero, hinchándolo.

5.2.2 Resultados y Discusión

La Figura V.1 muestra la respuesta reológica en términos de los módulos de disipación (G'') y almacenamiento (G') que tienen los maltenos sin polímero (M). En este sentido se observa claramente en los espectros mecánicos que los maltenos no presentan ningún tiempo de relajación y mantienen un comportamiento predominantemente viscoso ($G' < G''$) en todo el intervalo de frecuencias estudiado.

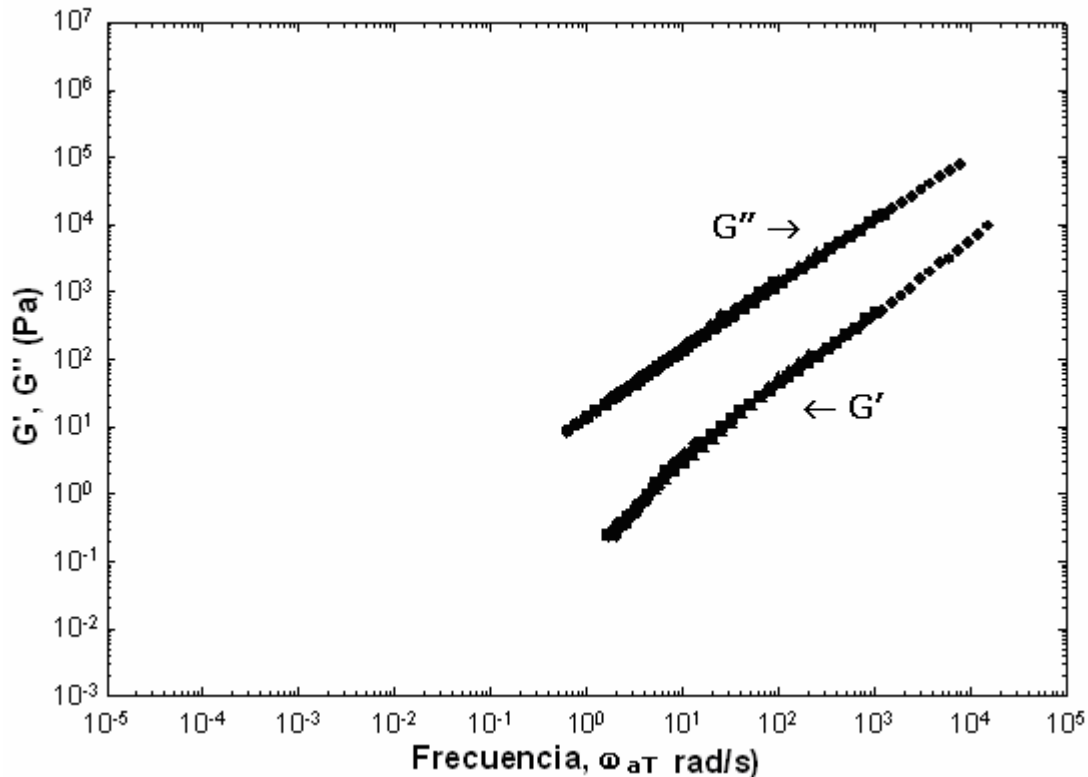


Figura V.1. Espectros mecánicos para el blanco de maltenos

Por otro lado, se decidió incluir en este análisis la representación gráfica tanto del módulo complejo G^* , como del ángulo de fase δ , debido a que estas representaciones ofrecen una información más precisa acerca de la estructura estos de los materiales^{3,46}.

El diagrama del módulo complejo respecto a la frecuencia (Figura V.2), muestra que los maltenos experimentan una disminución progresiva en su viscoelasticidad ($dG^*/d\omega \approx 10$) conforme la frecuencia disminuye.

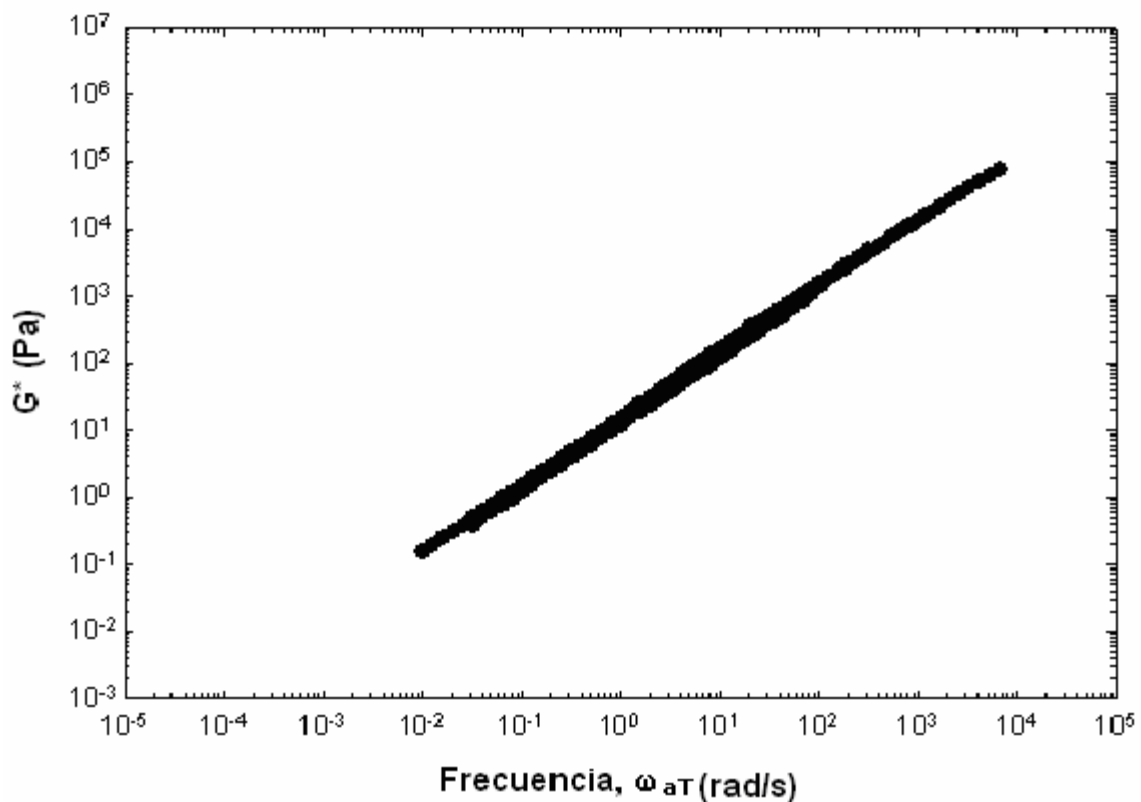


Figura V.2. Curvas maestras para el módulo complejo G^* de los maltenos

La Figura V.3 presenta el perfil del ángulo de fase δ , para los maltenos, donde se observa que estos materiales mantienen un carácter predominantemente viscoso ($\delta \approx 90^\circ$) en todo el intervalo de frecuencias estudiado.

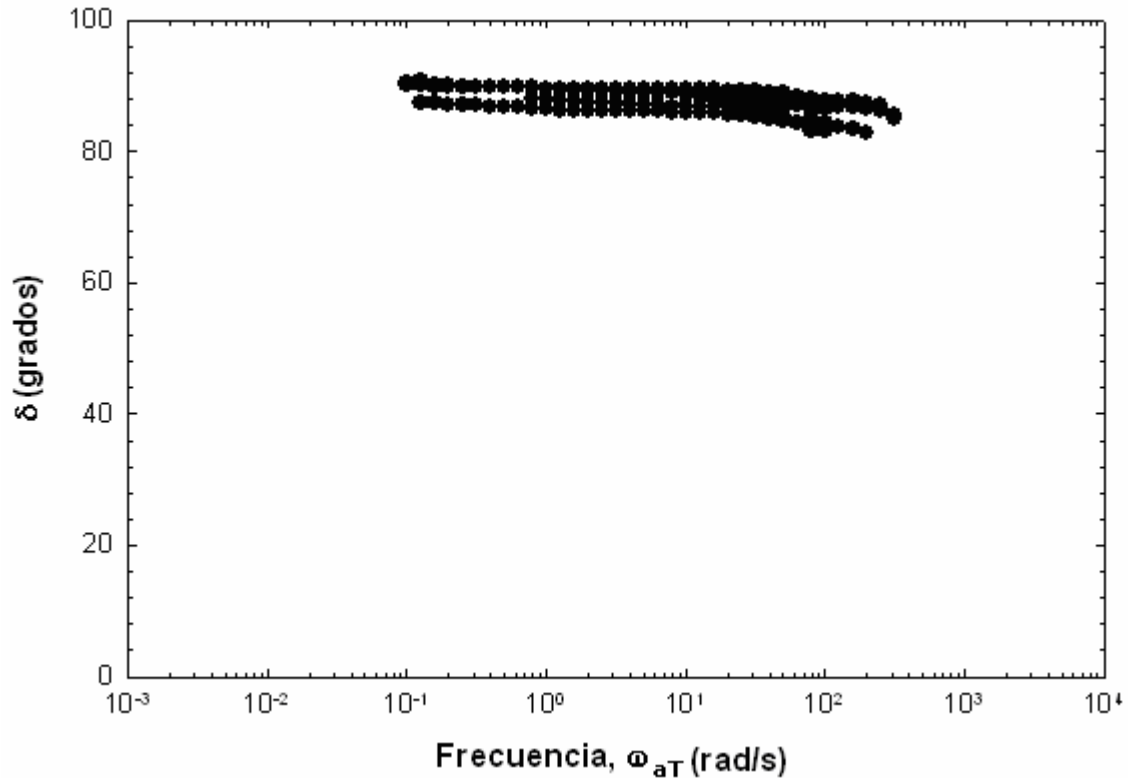


Figura V.3. Curvas maestras para el ángulo de fase de los maltenos

Estos resultados sugieren que los maltenos son materiales viscoelásticos capaces de disipar esfuerzos sin presentar cambios estructurales.

5.3 MEZCLAS A BAJA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

5.3.1 Introducción

Las características moleculares que conforman la macroestructura de un polímero son: peso molecular, grado de reticulación y grado de cristalinidad; por otra parte, las características moleculares de la microestructura son: arreglos de los monómeros en la cadena y los tipos de isómeros presentes. La concentración de cada isómero en la cadena de polímero depende principalmente del tipo y condiciones de síntesis. No obstante, la hidrogenación es un proceso que permite modificar las propiedades de polímeros que contengan dobles enlaces en su estructura, tales como los copolímeros utilizados en este trabajo.

5.3.2 Resultados y Discusión

En esta sección se analizan la morfología y propiedades reológicas de dos polímeros tipo SBS y sus correspondientes SBEBS, con la misma estructura molecular y distribución monomérica pero diferente peso molecular.

En la Figura V.4 se presentan las micrografías de las mezclas a baja concentración de polímero, para las mezclas con los polímeros P1, P2, P1H y P2H.

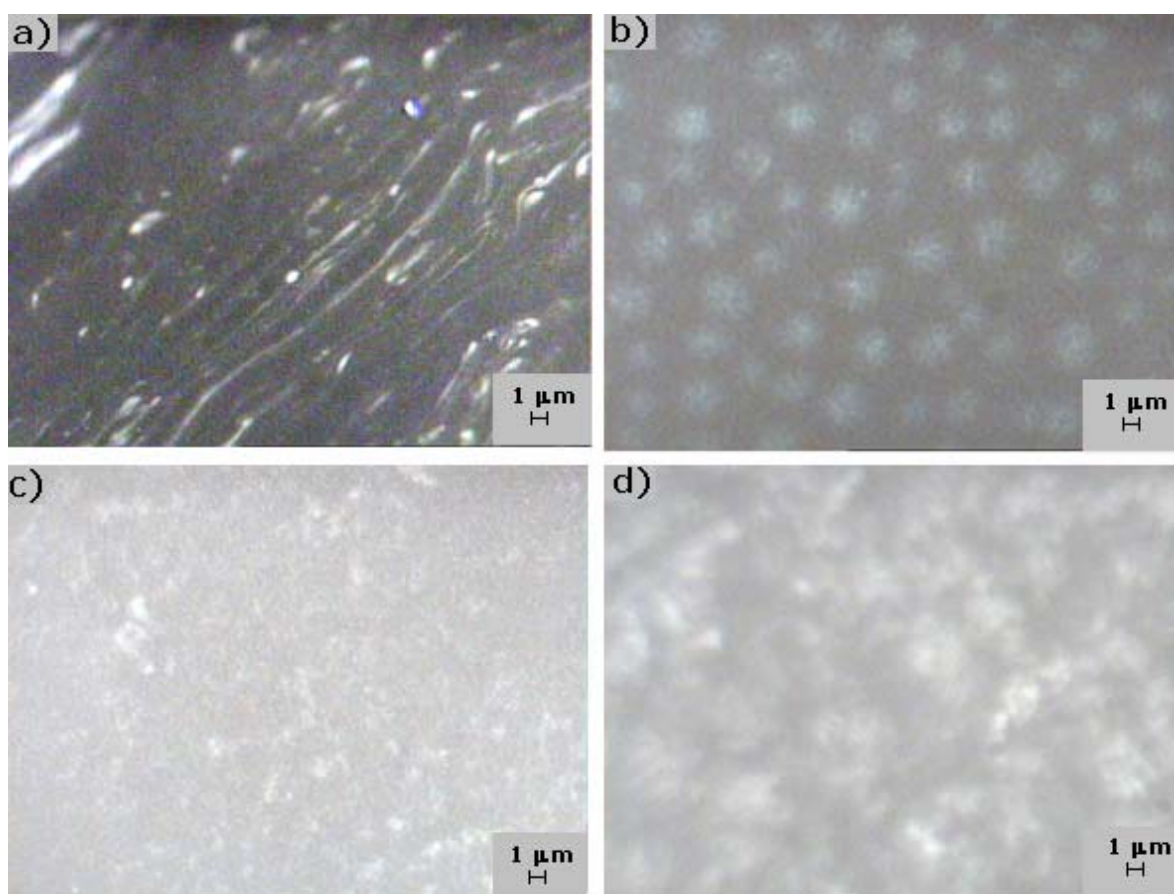


Figura V.4. Micrografías de las mezclas a) M3P1, b) M3P1H, c) M3P2 y d) M3P2H

Es evidente que, independientemente del peso molecular del polímero y su microestructura, todas las mezclas son sistemas bifásicos, donde se observa una contextura tipo "piel de naranja". Con una morfología tipo emulsión de

partículas de polímero dispersas en la matriz de maltenos. No obstante el grado de dispersión no es del todo homogéneo dado que se observan zonas donde el número de partículas de polímero es menos abundante.

Con los polímeros parcialmente hidrogenados se observa que la fase rica en polímero se presenta como pequeñas redes esféricas, lo cual revela cierto grado de incompatibilidad entre los maltenos y los polímeros tipo SBEBS.

Esto concuerda con las reglas de solubilidad, ya que los valores para los maltenos son más cercanos a los valores para un bloque de poli(butadieno) que para un bloque de poli[(butadieno)_{1-x}(etileno-co-butileno)_x-estireno] (Tabla 1, capítulo I), por lo tanto se espera que los polímeros tipo SBS sean más compatibles con los maltenos que los polímeros tipo SBEBS, consecuentemente la dispersión de los polímeros no hidrogenados en la matriz de maltenos es superior que con los polímeros parcialmente hidrogenados.

Wloczysiak²⁹ y colaboradores propusieron que el asfalto modificado con polímero, puede verse como un sistema bifásico (polímero/asfalto) en el cual coexiste una fase común a ambos, la cual está constituida de compuestos saturados y aromáticos de la fracción malténica.

Ahora bien, los resultados obtenidos demuestran que el sistema polímero/maltenos es, por sí mismo, un sistema bifásico, de vital importancia en el desempeño de este tipo de materiales compuestos, donde su respuesta mecánica está influida mayoritariamente por la contribución de la fase rica en polímero.

Para llevar a cabo el análisis del comportamiento reológico de las mezclas polímero/maltenos, se tomó como punto de partida la respuesta de los maltenos solos, a los cuales se les llamara de aquí en adelante blanco de maltenos (M).

Los resultados de la caracterización reológica de las mezclas a baja concentración de polímero (3% en peso), en términos de los módulos dinámicos G' y G'' respecto a la frecuencia, se presentan en las Figuras V.5 (para las mezclas con los polímeros P1 y P1H) y V.6 (para las mezclas con los polímeros P2 y PH2).

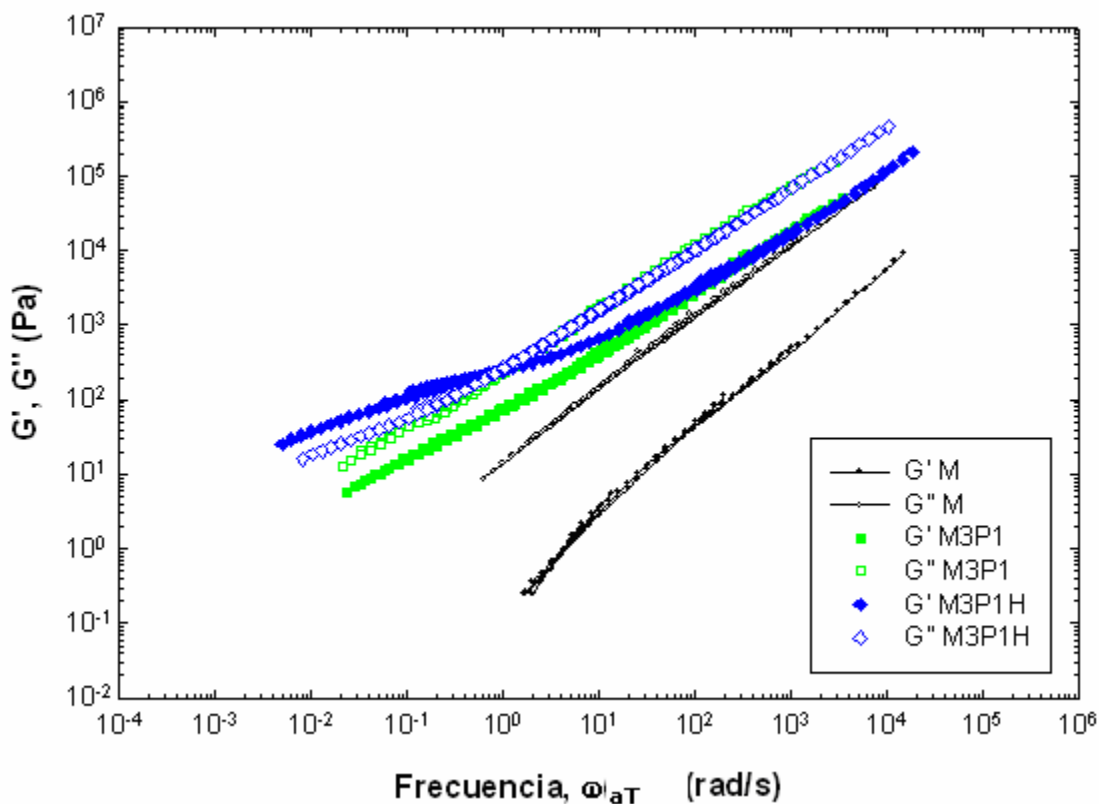


Figura V.5. Espectros mecánicos para los maltenos y las mezclas M3P1 y M3P1H

El comportamiento reológico de la mezcla con el polímero P1 y P2 al 3% en peso de polímero, muestran, al igual que los maltenos, un comportamiento predominantemente viscoso, pero con valores más altos de los módulos (G' , G'').

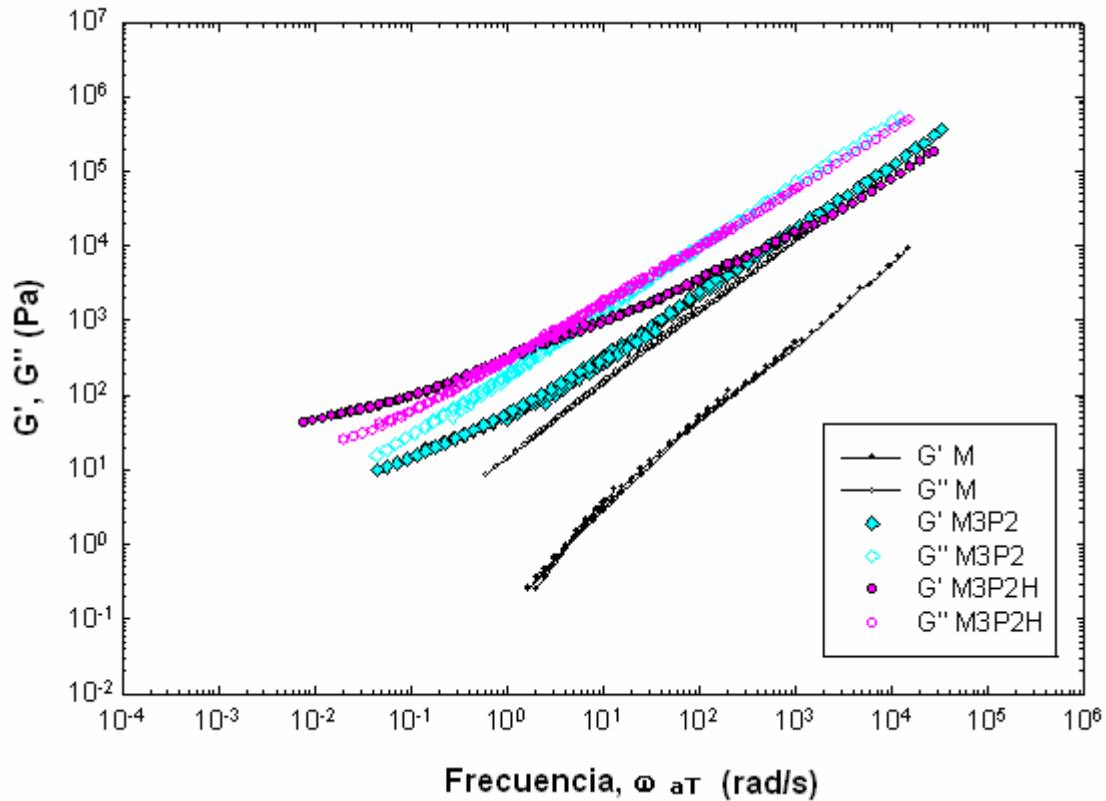


Figura V.6. Espectros mecánicos para los maltenos y las mezclas M3P2 y M3P2H

Sin embargo, las mezclas con los polímeros parcialmente hidrogenados P1H y P2H, presentan un comportamiento considerablemente diferente. Las curvas maestras $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ para la mezcla M3P1H a 3% en peso de polímero, muestran un comportamiento predominantemente viscoso a $\omega > 10^0$ rad/s similar a la mezcla M3P1 pero se observa un punto de entrecruzamiento ($G'=G'' \approx 10^2$ Pa a $\omega_{aT} \approx 10^0$ rad/s); mientras que para M3P2H este punto de entrecruzamiento está ligeramente desplazado ($G'=G'' \approx 10^2$ Pa a $\omega_c \approx 10^0$ rad/s). Estos resultados, muestran que estos materiales a altas temperaturas (asociado a bajas frecuencias) tienen un comportamiento predominantemente elástico, es decir $G' > G''$.

En la Figura V.7 se presenta la evolución del módulo complejo (G^*), respecto a la frecuencia para las mezclas con los polímeros de menor peso molecular. Las curvas maestras del módulo complejo para estas mezclas muestran que

M3P1H es un material viscoelástico similar a M3P1 para frecuencias mayores de 10^0 rad/s; sin embargo, por debajo de esta frecuencia presenta un cambio de pendiente de $dG^*/d\omega \approx 6.7$ Pa/s a $dG^*/d\omega \approx 4.8$ Pa/s.

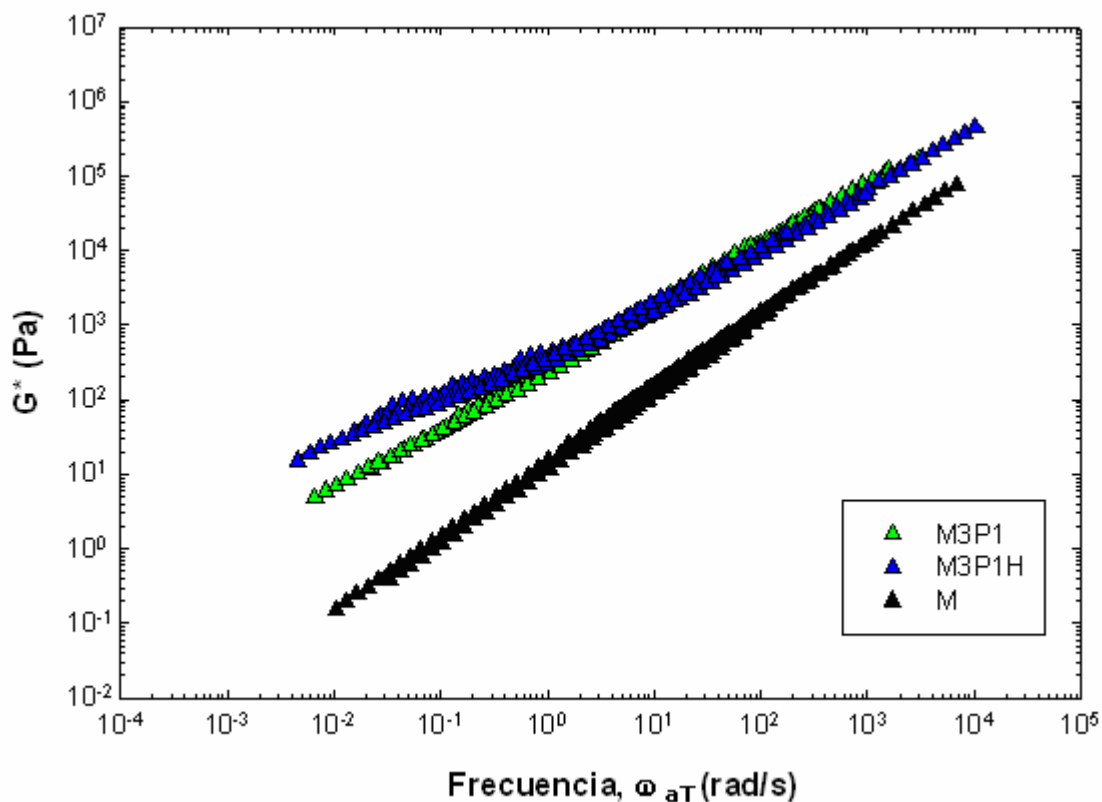


Figura V.7. Perfil de G^* para M3P1, M3P1H y Maltenos

Adicionalmente en el perfil del ángulo de fase que se muestra en la Figura V.8, se observa claramente que a altas frecuencias, ambas mezclas presentan un carácter menos viscoso que los maltenos solos ($\delta < 80^\circ$ a $\omega < 10^2$ rad/s). Al disminuir la frecuencia ambas mezclas aumentan su elasticidad, siendo la mezcla con el polímero parcialmente hidrogenado la que muestra un cambio considerable de $\delta \approx 80^\circ$ a $\delta \approx 25^\circ$, mientras que para M3P1 sólo cambia de $\delta \approx 80^\circ$ a $\delta \approx 65^\circ$.

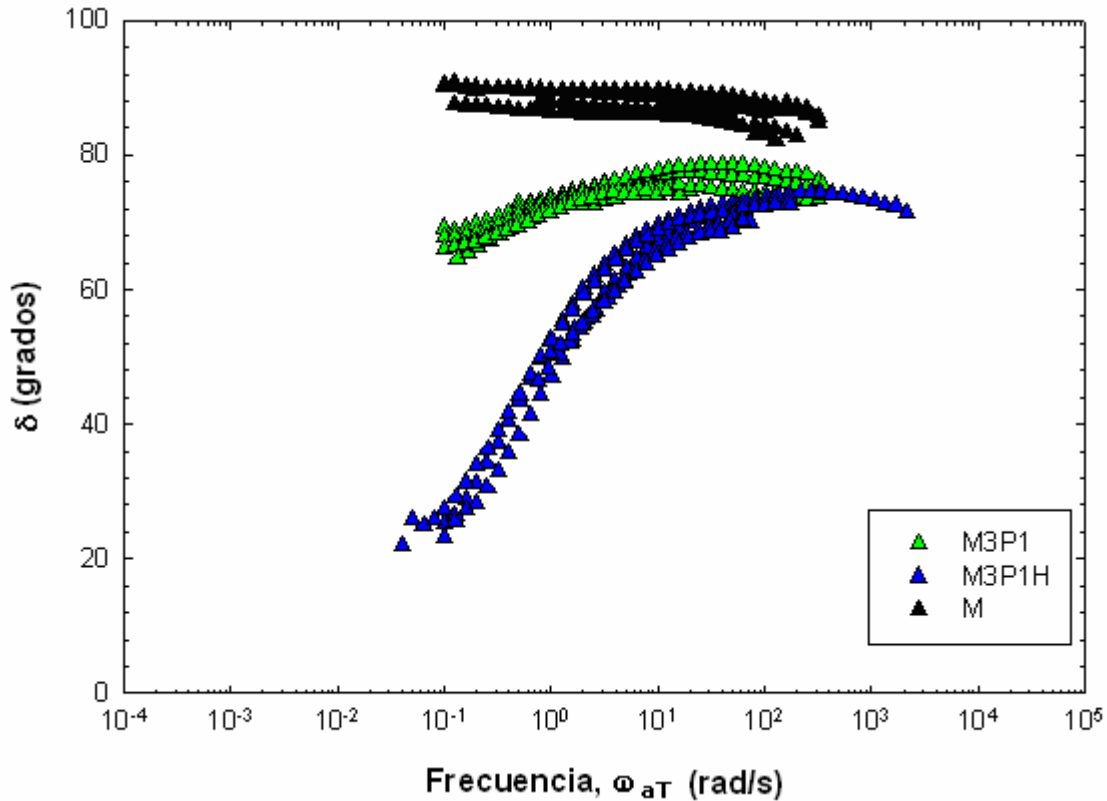


Figura V.8. Perfil de δ para M3P1, M3P1H y maltenos

Las mezclas con el polímero de mayor peso molecular P2 y P2H presentan el mismo comportamiento que las mezclas con los polímeros P1 y P1H respecto a los maltenos solos.

Como se ve en la Figura V.9 del módulo complejo G^* respecto a la frecuencia, los maltenos al ser mezclados con el polímero aumentan su viscoelasticidad en términos absolutos y que ésta disminuye monótonicamente en relación con la disminución de la frecuencia. Sin embargo, el cambio de pendiente observado para la mezcla con el polímero parcialmente hidrogenado P2H se desplaza de 10^0 rad/s (para M3P1H) a 10^1 rad/s.

En la Figura V.10, se muestra el perfil del ángulo de fase δ respecto a la frecuencia para las mezclas M3P2 y M3P2H, cuyas curvas maestras presentan nuevamente un comportamiento similar al descrito para las mezclas con el polímero de menor peso molecular.

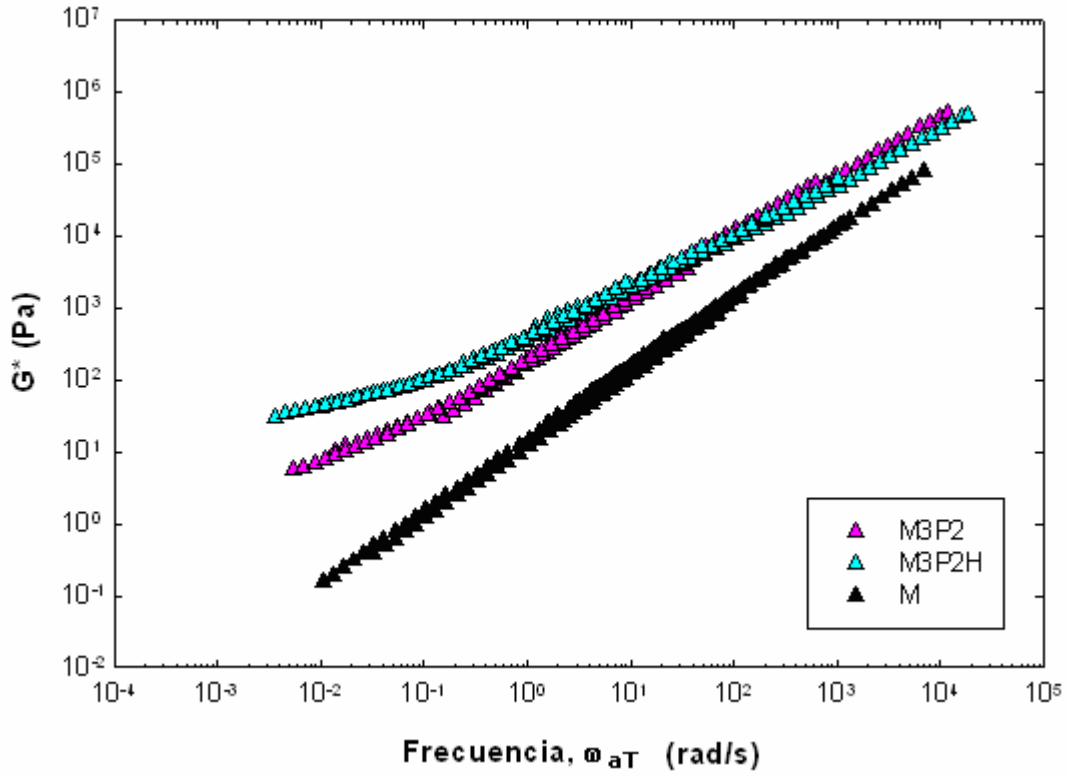


Figura V.9. Perfil de G^* para M3P2, M3P2H y maltenos

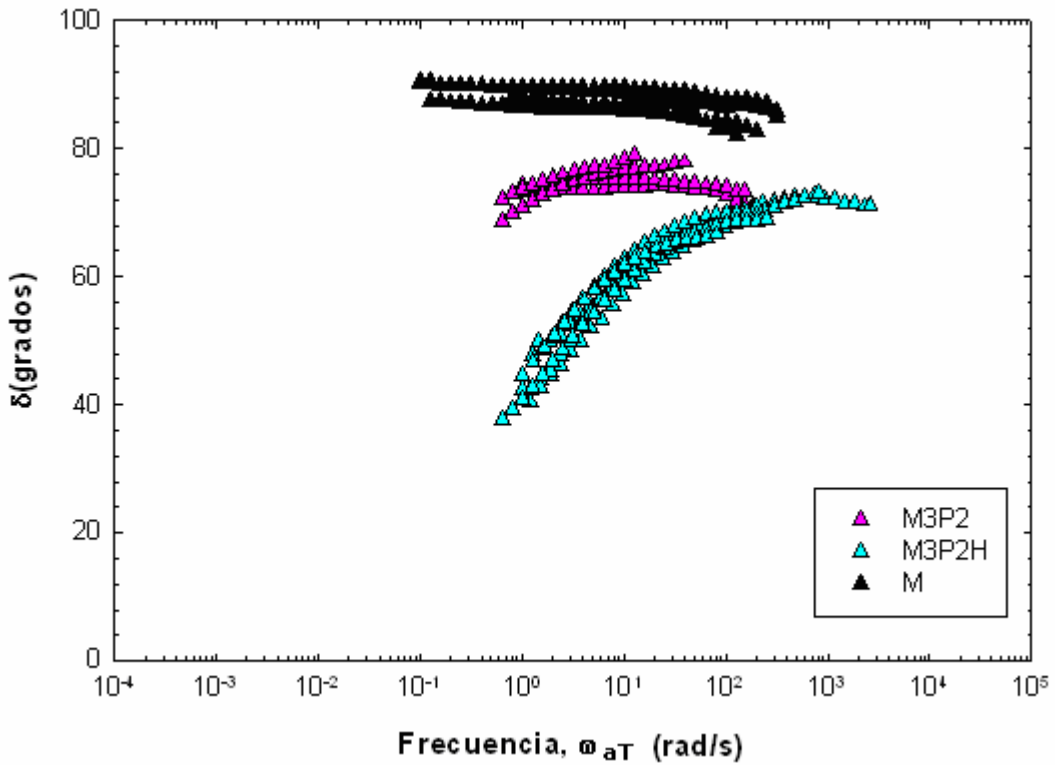


Figura V.10. Perfil de δ para M3P2, M3P2H y maltenos

Se observa que el carácter viscoso disminuye notoriamente en la mezcla con el polímero parcialmente hidrogenado de $\delta \approx 70^\circ$ a $\omega < 10^3$ rad/s hasta $\delta \approx 38^\circ$ a $\omega \approx 4 \times 10^{-1}$ rad/s, mientras que la mezcla con el polímero sin hidrogenar, el incremento en la elasticidad respecto al aumento en la temperatura es muy pequeño.

Los resultados obtenidos muestran que pequeñas cantidades de polímero (3% en peso en este caso) promueven un considerable aumento en la magnitud de los módulos dinámicos G' y G'' , existiendo un incremento considerable (en el caso de los polímeros parcialmente hidrogenados) en el carácter elástico, particularmente a bajas frecuencias ($\omega < 2 \times 10^0$ rad/s), mientras que a altas frecuencias todas las mezclas muestran un comportamiento similar.

Sin embargo, en lo referente a la naturaleza viscoelástica, se observa que a frecuencias por arriba de 10^0 no existe efecto del grado de hidrogenación de los polímeros. Para explicar este comportamiento, vale la pena recordar que la arquitectura molecular de los polímeros (en forma de estrella de cuatro ramas) contiene cadenas de polímero con bloques terminales de poliestireno lo cual se sabe^{15,27}, favorecen la formación de estructuras tridimensionales. Ahora bien, a bajas temperaturas (altas frecuencias), las mezclas se encuentran por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) del poliestireno, mientras que a bajas frecuencias (cercasas a la T_g de los bloques de poliestireno) los dominios de poliestireno se debilitan, con lo cual existen cambios en su configuración. Al enfriarse, estos dominios se vuelven a asociar, restableciendo la resistencia y elasticidad del material.

En vista de estos resultados, resulta tener más importancia el efecto de la composición del bloque elastomérico del polímero, ya que las mezclas con polímeros parcialmente hidrogenados se presentan puntos de entrecruzamiento que sugieren cambios conformacionales del material, además de tener un carácter más elástico, como se puede observar en el perfil

del ángulo de fase. En este sentido hay que remarcar que es la mezcla M3P1H la que presenta el valor más alto de elasticidad.

Una explicación para este fenómeno radica precisamente en el grado de hidrogenación, ya que para el polímero P1H es de casi 60% de saturación global mientras que para P2H es de casi 50%; lo que nos lleva a pensar que el polímero tiene cambios realmente importantes a no menos del 60% de saturación global.

5.4 MEZCLAS A ALTA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

5.4.1 Introducción

Se sabe que el incremento en el peso molecular en los polímeros involucra 1) un aumento en el tamaño tanto de los bloques extremos de poliestireno, como del bloque central de polibutadieno, 2) mayor número de anudamientos físicos entre las cadenas de polímero y 3) aumento en la probabilidad de formación de conexiones de tipo puente entre los microdominios de poliestireno²⁸. Esto último debido a que los bloques de poliestireno, al ser de mayor tamaño, pueden formar puentes fácilmente entre microdominios diferentes.

Las interacciones moleculares que son propiciadas por enredamientos ofrecen una mayor restricción en el movimiento de las cadenas, por lo que el polímero aumenta su carácter viscoso. No obstante también se favorece la formación de redes termoplásticas en el SBS lo que produce a su vez un aumento en el carácter elástico.

5.4.2 Resultados y Discusión

En lo que respecta a la morfología de los sistemas a alta concentración de polímero, la microscopia de fluorescencia tal y como puede observarse en la

Figura V.11, corrobora la existencia de un sistema bifásico, donde se ha presentado una inversión de fases.

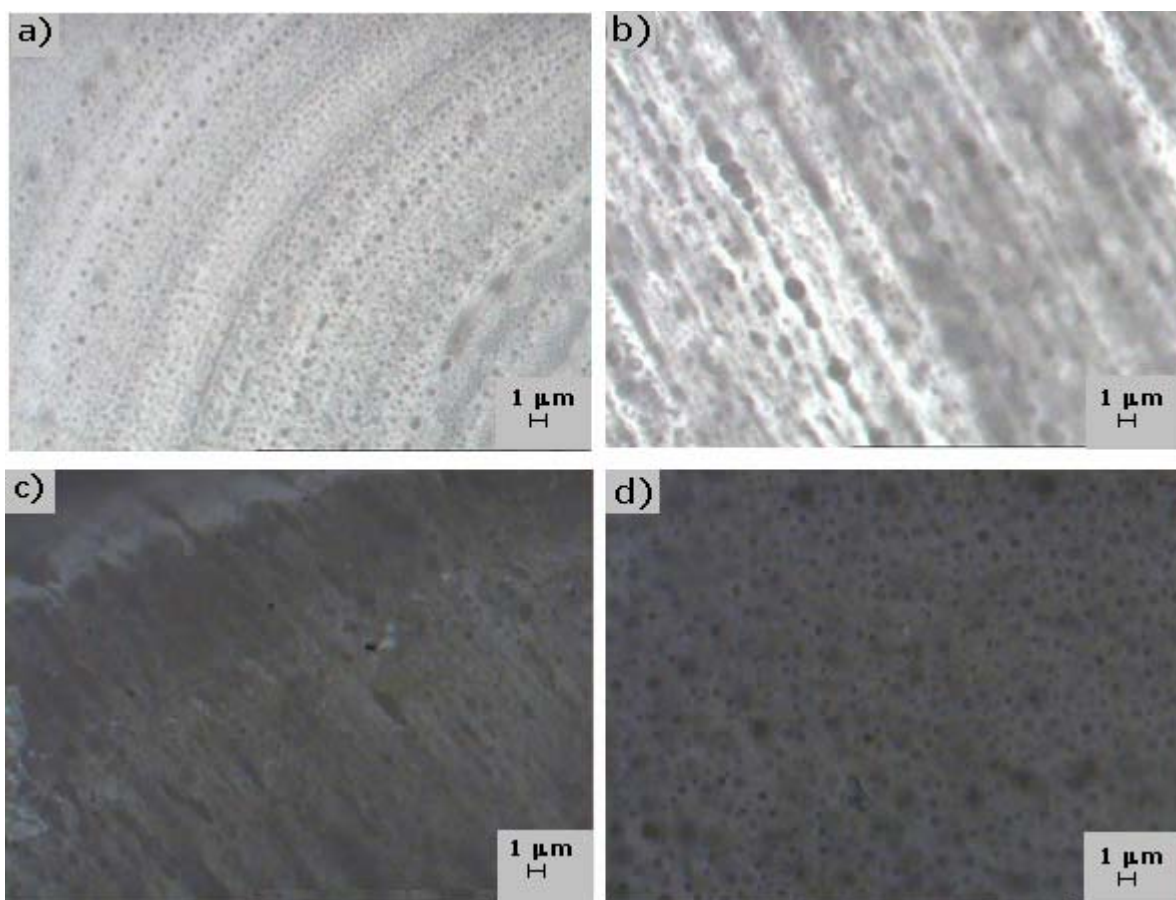


Figura V.11. Micrografías de las mezclas a) M10P1, b) M10P1H, c) M10P2 y d) M10P2H

Kraus²² y Adejeji²⁸ han explicado el fenómeno de la inversión de fases, a partir de la formación de una macrorred constituida por una matriz de la fase rica en polímero hinchado y regiones dispersas de la parte rica en maltenos.

Aun con la existencia de la inversión de fases, nuevamente se presenta la contextura tipo "piel de naranja". Sin embargo, las micrografías obtenidas para las mezclas con alto contenido de polímero son muy parecidas entre sí, por lo que a esta concentración y en lo que a morfología se refiere, no es posible

observar un efecto del grado de hidrogenación sobre la dispersión y por lo tanto la compatibilidad del polímero en la mezcla.

Los resultados de la caracterización reológica en términos de los módulos dinámicos G' y G'' respecto a la frecuencia para las mezclas de polímero/maltenos a alta concentración de polímero (10% en peso), se presenta en la Figura V.12 (para las mezclas con polímeros de menor peso molecular) y en la Figura V.13 (para las mezclas con los polímeros P2 y P2H).

Para el análisis de estas Figuras se fijaron arbitrariamente dos regiones: 1) región de altas frecuencias ($\omega > 10^1$ rad/s), la cual tiene asociada bajas temperaturas, 2) región de bajas frecuencias ($\omega < 10^1$ rad/s), correspondiente a altas temperaturas.

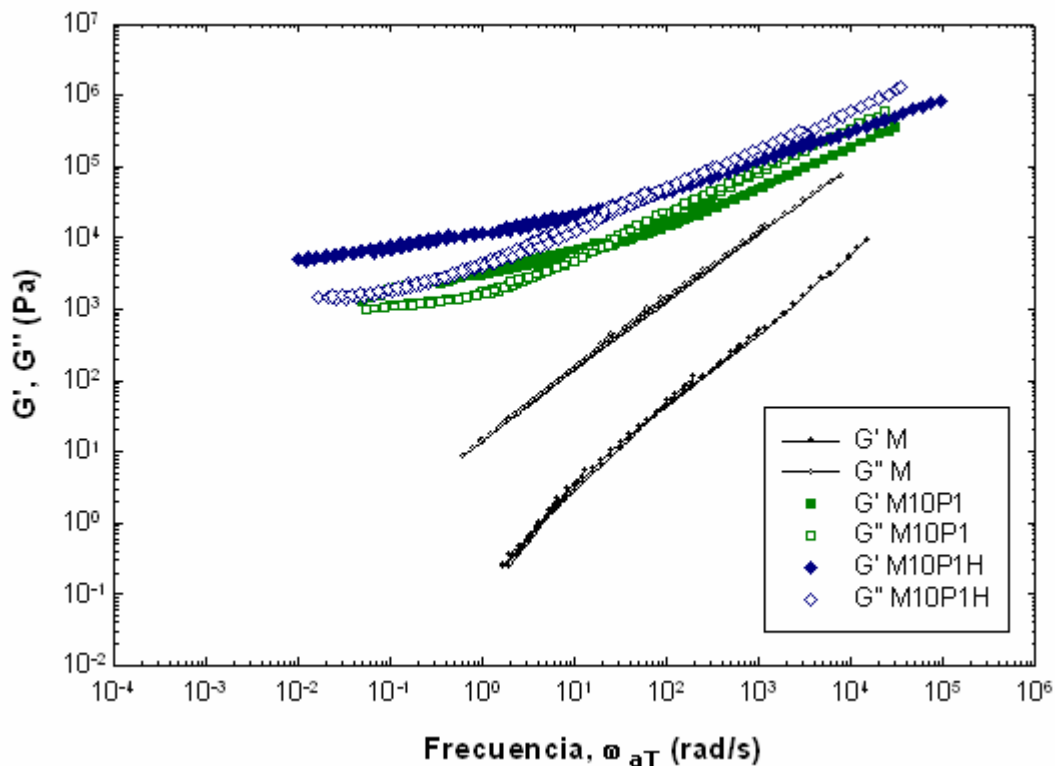


Figura V.12. Espectros mecánicos para las mezclas M10P1, M10P1H y los maltenos

Las curvas maestras de las mezclas al 10% en peso, presentan valores más altos de los módulos de almacenamiento (G') y disipación (G''), tanto respecto a los maltenos, como a las mezclas a baja concentración de polímero.

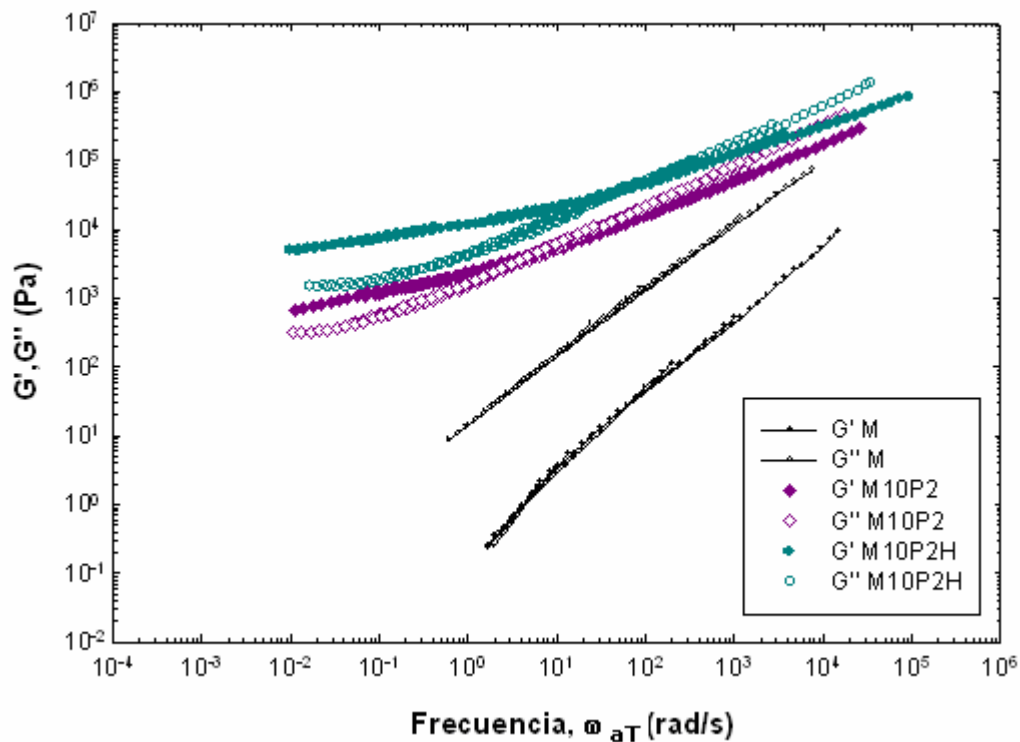


Figura V.13. Espectros mecánicos para las mezclas M10P2, M10P2H y los maltenos

Se observa que, todas las mezclas a 10% en peso de polímero presentan a baja frecuencia un comportamiento predominantemente elástico con un punto de entrecruzamiento. En este punto, conforme la temperatura aumenta el comportamiento de la mezcla cambia hacia predominantemente viscoso. Los datos de las intersecciones se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores de las intersecciones entre G' y G''

| Mezcla | Intersección ($G'=G''$, Pa) | Frecuencia de cruce (rad/s) | λ (s) |
|--------|-------------------------------|-----------------------------|---------------|
| M10P1 | 4×10^3 | 1×10^1 | 0.1 |
| M10P1H | 2×10^4 | 2×10^1 | 0.05 |
| M10P2 | 4×10^3 | 6×10^0 | 0.197 |
| M10P2H | 2×10^4 | 2×10^1 | 0.05 |

Es interesante observar que los puntos de entrecruzamiento de las mezclas con los polímeros sin hidrogenar, presentan prácticamente el mismo valor, siendo que para la mezcla con el polímero de menor peso molecular, este punto se observa en una frecuencia más alta respecto a la mezcla con el polímero de mayor peso molecular. Mientras que para las mezclas con los polímeros parcialmente hidrogenados tanto la magnitud de este punto, como la frecuencia a la cual se encuentran, son prácticamente iguales; con lo cual puede decirse que los cambios topológicos que se presentan en el material debido al esfuerzo aplicado, son similares con ambos polímeros.

En la figura V.14, se presentan las curvas maestras de la respuesta viscoelástica de los materiales en términos del módulo complejo G^* respecto a la frecuencia para las mezclas con los polímeros de bajo peso molecular.

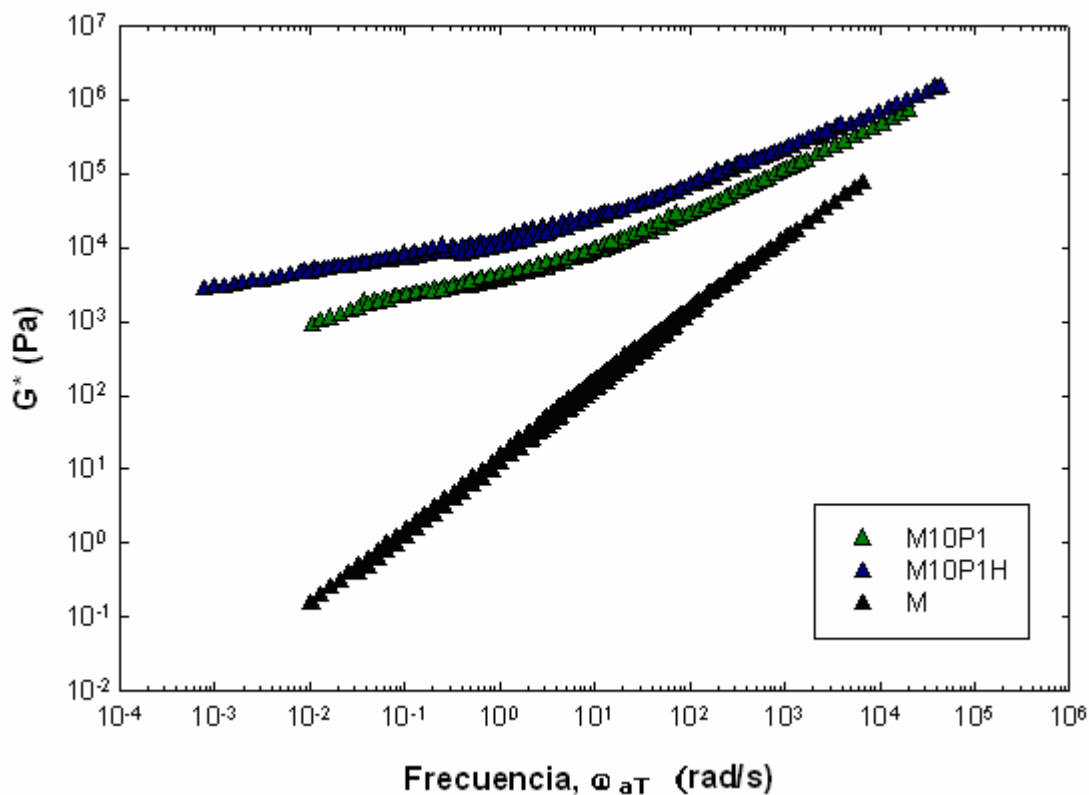


Figura V.14 Perfil de G^* para M3P1, M3P1H y maltenos

Los resultados muestran que la viscoelasticidad de la mezcla M10P1H tiene valores más altos que la viscoelasticidad para M10P1 en todo el intervalo de frecuencias estudiado, siendo más evidente este comportamiento a bajas frecuencias.

Al igual que los maltenos y las mezclas al 3% en peso de polímero, al aumentar la temperatura, los materiales experimentan una disminución en su viscoelasticidad. Sin embargo esta disminución no es constante, existiendo un cambio en la pendiente de la curvas en 1×10^1 rad/s.

Para los polímeros de alto peso molecular (P2 y P2H) en la Figura V.15 se presentan las curvas maestras de la respuesta viscoelástica. Estas curvas aportan una valiosa información respecto al efecto de la microestructura de los polímeros, como se discute a continuación.

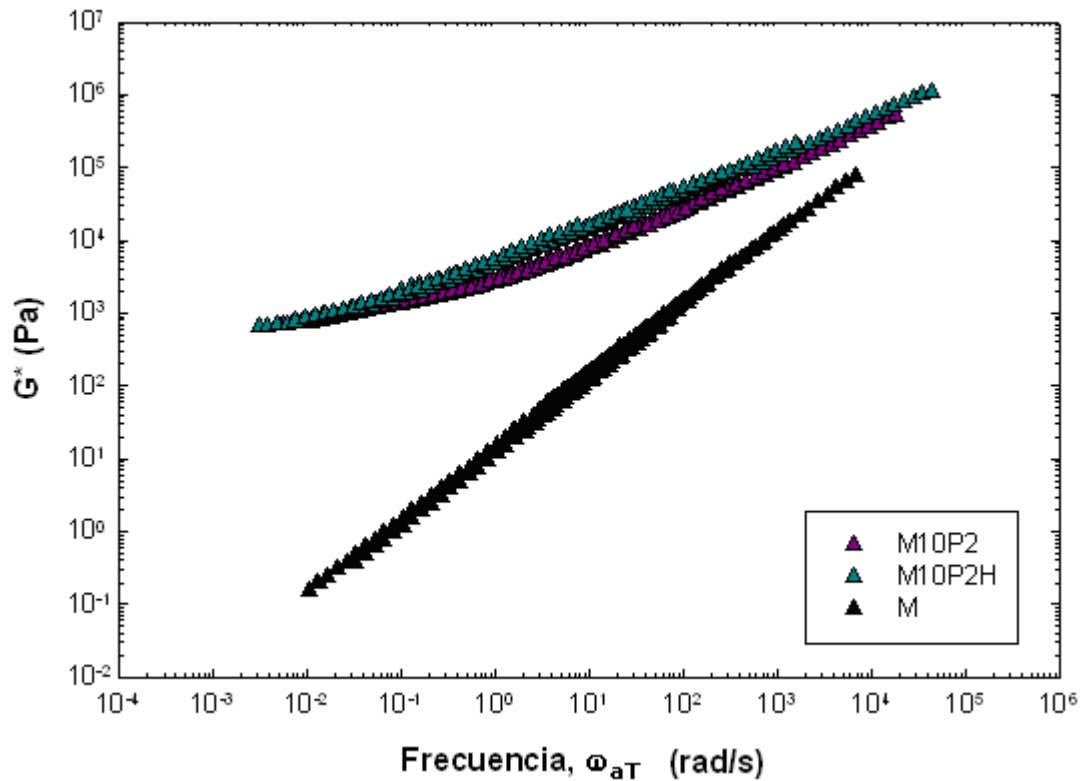


Figura V.15 Perfil de G^* para M3P2, M3P2H y maltenos

Las curvas maestras de $G^*(\omega)$ para las mezclas M10P2 y M10P2H en contraste con las curvas para M10P1 y M10P1H, presentan valores muy similares en la viscoelasticidad de los materiales, incluso en el intervalo de 1×10^{-2} a 3×10^{-1} rad/s las curvas se empalman, con lo cual, a esta concentración de polímero y a altas temperaturas, no hay efecto apreciable de la microestructura, y en general el efecto de esta característica del polímero P2H respecto a P2 en todo el intervalo de frecuencias estudiado es muy pobre.

Estos resultados dan soporte a la tesis de que el porcentaje de saturación, para realmente tener una influencia directa en el comportamiento de las mezclas, no debe ser menor del 60%.

Otro resultado interesante, es que nuevamente los cambios que la microestructura del polímero aporta a la mezcla son más claros a altas temperaturas.

El perfil del ángulo de fase δ respecto a la frecuencia para las mezclas con los polímeros P1 y P1H se presenta en las Figura V.16. Estas curvas tienen un perfil de δ complejo, ya que presenta varios cambios de pendiente.

A altas frecuencias ($\omega > 10^2$ rad/s), ambas mezclas mantienen un carácter predominantemente elástico, el cual a diferencia de los maltenos solos tiende a disminuir.

Conforme la frecuencia disminuye se observa un valor mínimo del ángulo de fase δ , de aproximadamente $\delta \approx 26^\circ$ a $\omega \approx 5 \times 10^{-1}$ rad/s para M10P1, mientras que cuando se utiliza el polímero parcialmente hidrogenado se presenta una disminución en el valor de hasta $\delta \approx 14^\circ$ a $\omega \approx 1 \times 10^{-1}$ rad/s.

Posteriormente a temperaturas más altas la elasticidad tiende a disminuir, llegando incluso a valores de $\delta \approx 68^\circ$, en el caso de la mezcla M10P1.

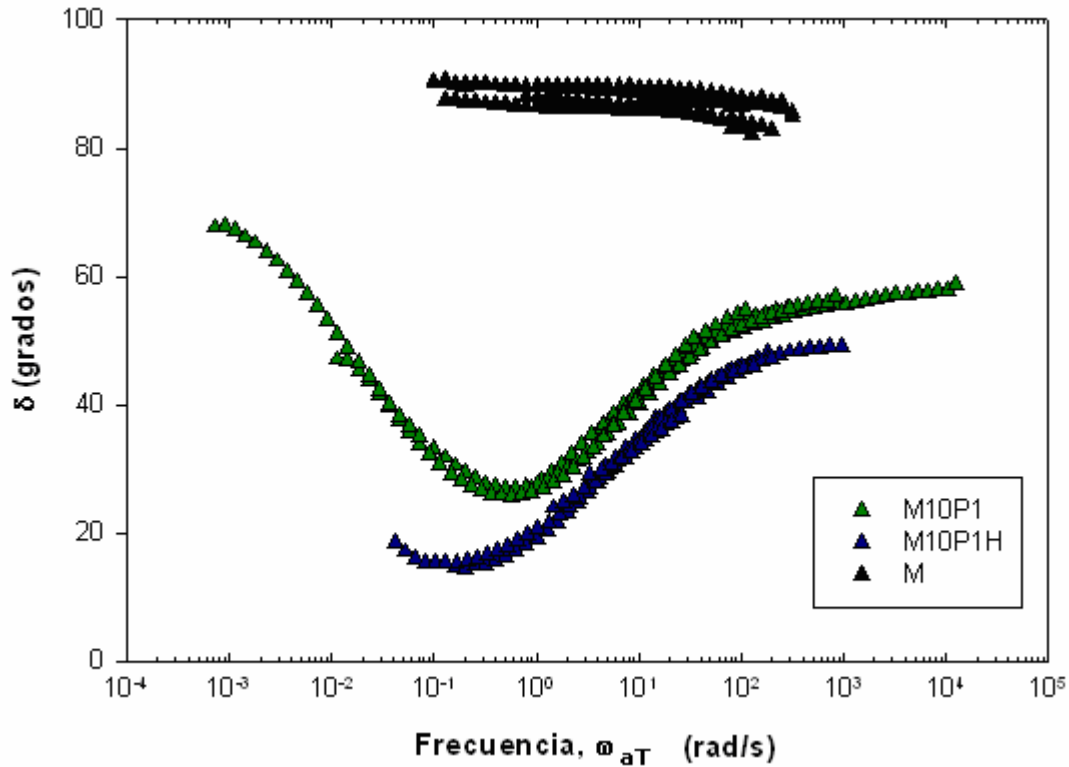


Figura V.16 Perfil de δ para M3P1, M3P1H y maltenos

La Figura V.17 presenta el perfil del ángulo de fase para las mezclas M10P2 y M10P2H, presenta un comportamiento similar al observado en el diagrama del módulo complejo G^* , es decir las curvas para ambas mezclas se empalman, y el cambio de pendiente es menos pronunciado que en las mezclas con los polímeros P1 y P1H (de $d\delta/d\omega \approx 14$ para las mezclas con el polímero de bajo peso molecular, a $d\delta/d\omega \approx 10$ para las mezclas con el polímero de alto peso molecular).

Al igual que en las mezclas con el polímero de bajo peso molecular, el comportamiento viscoso disminuye conforme la concentración de polímero aumenta como es posible observar en esta figura. No obstante, en este caso,

no se alcanza a apreciar el mínimo en la curva con el polímero parcialmente hidrogenado, aunque podría predecirse su existencia en $\delta \approx 15^\circ$.

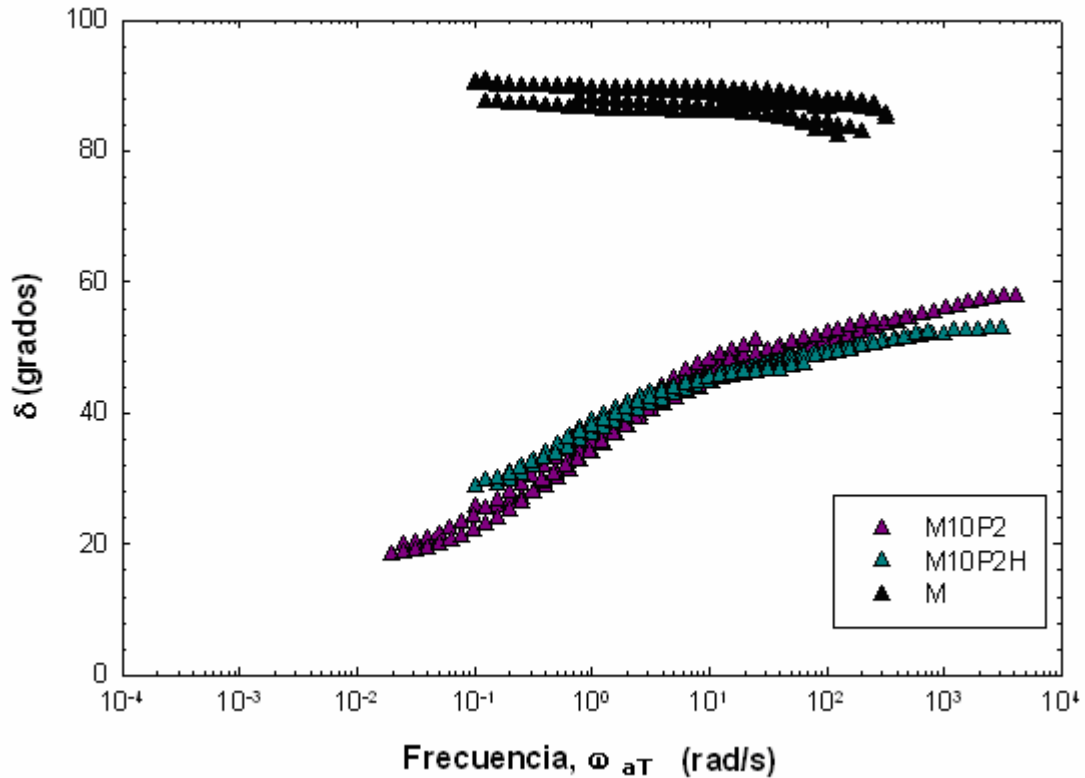


Figura V.17 Perfil de δ para M3P2, M3P2H y maltenos

Este mínimo, observado en el perfil del ángulo de fase está asociado a cambios estructurales del material. Por otro lado, se ha establecido que estos materiales a bajas concentraciones de polímeros son sistemas bifásicos cuya respuesta mecánica está gobernada por la fase rica en polímero. Ahora bien a 10% en peso de polímero resulta más evidente aún, que la fase polimérica rige el comportamiento de las mezclas, por lo que los cambios estructurales que se observan en el material pueden estar relacionados con cambios conformacionales de las redes poliméricas presentes en la mezcla.

En resumen, se observa que las principales modificaciones en la conducta de estos materiales se dan a frecuencias bajas, que es donde la presencia del polímero tiene un mayor impacto en el comportamiento mecánico del material.

En este caso, al comparar mezclas con polímeros que difieren únicamente en su microestructura, es posible obtener información acerca del efecto de este cambio en la composición química del bloque de polibutadieno en la respuesta mecánica de las mezclas.

5.5 COMPARACIÓN ENTRE LOS EFECTOS RESPECTO AL PESO MOLECULAR

5.5.1 Introducción

El efecto del peso molecular de los polímeros ha estado implícitamente examinado dentro del análisis de los efectos de concentración y grado de hidrogenación de los polímeros modificadores. No obstante, el comparar directamente los polímeros con diferente peso molecular, brinda información complementaria, que podrá ofrecer un panorama más amplio sobre la conducta de las mezclas polímero/maltenos.

En este sentido, es importante recordar que la diferencia fundamental entre los polímeros P1 y P2 es el peso molecular, el cual es aproximadamente 100,000 unidades de más para el polímero P2. No obstante, entre los polímeros P1H y P2H existe también una diferencia en el porcentaje de saturación global, el cual es de aproximadamente 10% mayor en el polímero P1H (Tabla 1, capítulo I).

5.4.2 Discusión

La Figura V.18 presenta la evolución del módulo complejo G^* respecto a la frecuencia, con las comparaciones de los polímeros P1 y P2 a ambas concentraciones.

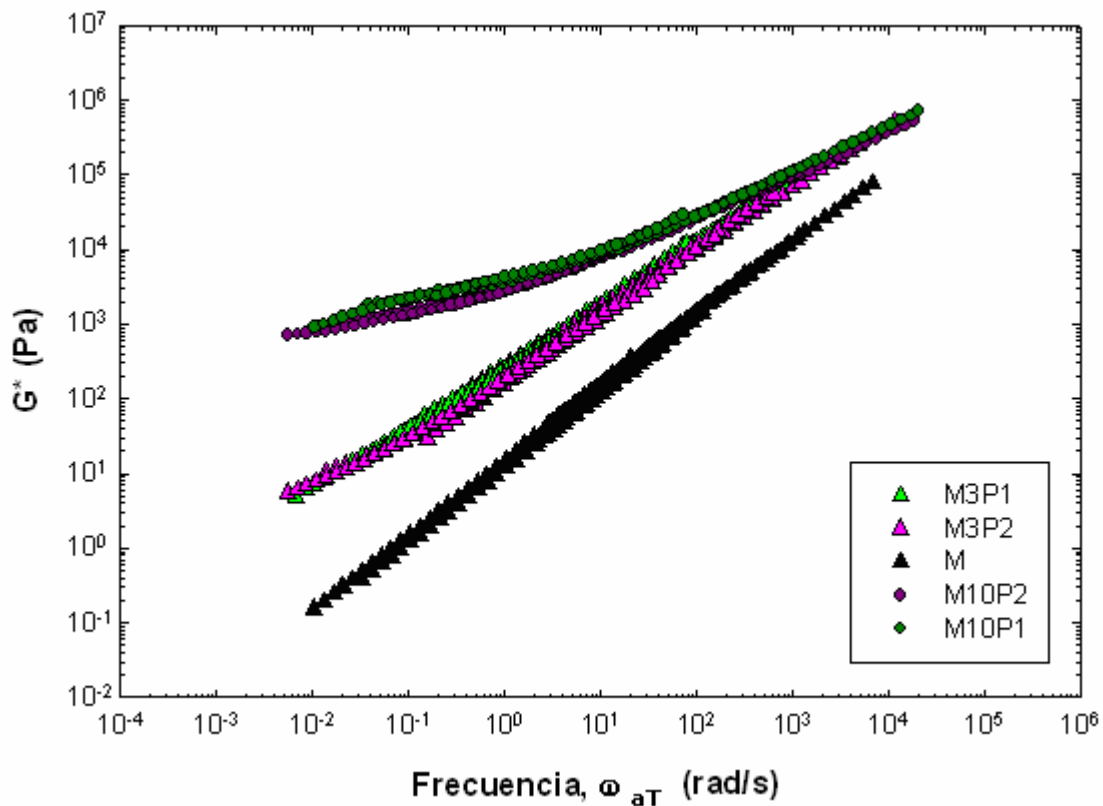


Figura V.18 Perfil de G^* para las mezclas M3P1, M3P2, M10P1, M10P2 y maltenos

Las observaciones derivadas de este diagrama se enlistan a continuación:

- Las curvas maestras para una misma concentración de polímero, se empalman a frecuencias mayores de 10^1 .
- Las curvas para las mezclas a una concentración de 10% en peso de polímero, son más viscoelásticas que las mezclas el 3% en peso de polímero ($\omega \approx 10^2$).
- A frecuencias por arriba de 10^3 rad/s todas las mezclas polímero/malteo se empalman.
- Los cambios más significativos se encuentran para las mezclas al 10% en peso de polímero y a frecuencias por debajo de 1 rad/s (altas temperaturas).

La Figura V.19 presenta la evolución del módulo complejo G^* respecto a la frecuencia, con los polímeros parcialmente hidrogenados P1H y P2H; las curvas maestras a baja concentración presentan el mismo comportamiento descrito para los polímeros sin hidrogenar. No obstante, el comportamiento de las mezclas al 10% en peso de polímero es sustancialmente diferente a frecuencias menores de 10 rad/s, donde la mezcla M10P1H presenta un comportamiento más viscoelástico que M10P2H.

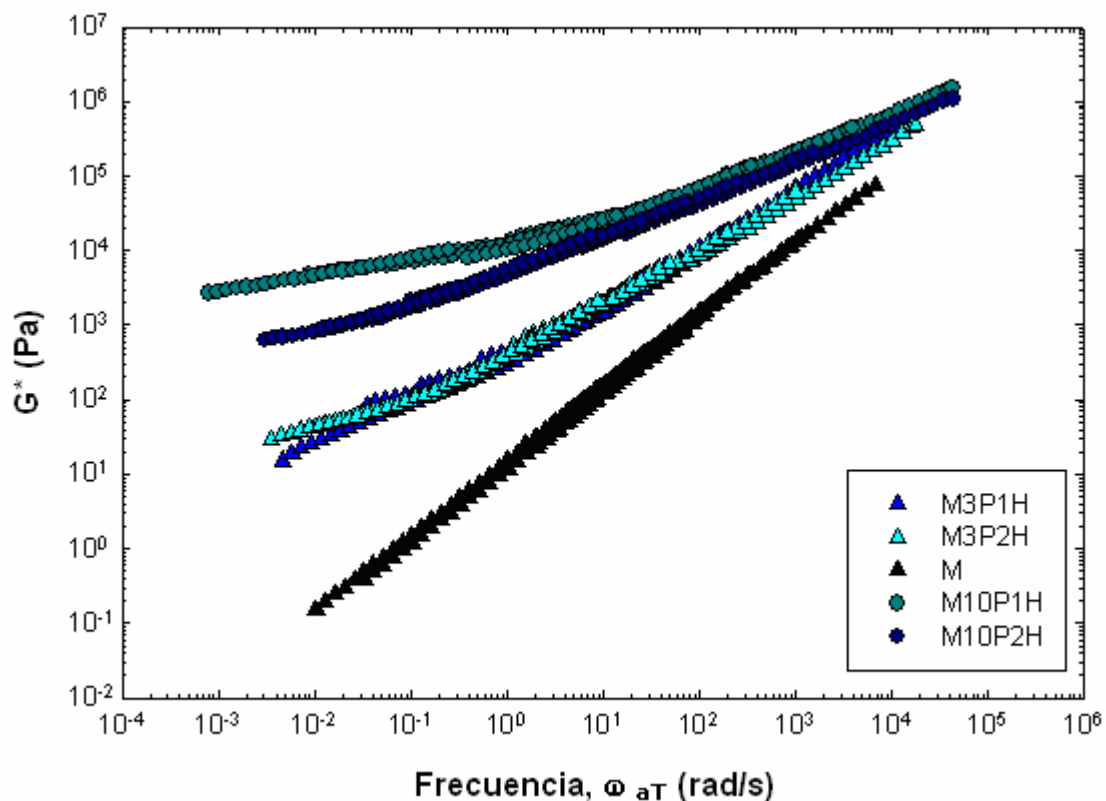


Figura V.19 Perfil de G^* para las mezclas M3P1H, M3P2H, M10P1H, M10P2H y maltenos

En términos generales, puede decirse que el peso molecular del polímero prácticamente no influye en el comportamiento reológico de las mezclas. En contraste existe un claro efecto de la microestructura del bloque elastomérico. Esto dado que las diferencias observadas se atribuyen al porcentaje de saturación global del bloque de polibutadieno ya que cuando se comparan los espectros con los polímeros sin hidrogenar la respuesta mecánica de los

materiales es prácticamente la misma, sin importar la concentración de polímero en la muestra.

En la Figura V.20 se presenta la respuesta de los materiales en términos del perfil del ángulo de fase δ , para los polímeros sin hidrogenar.

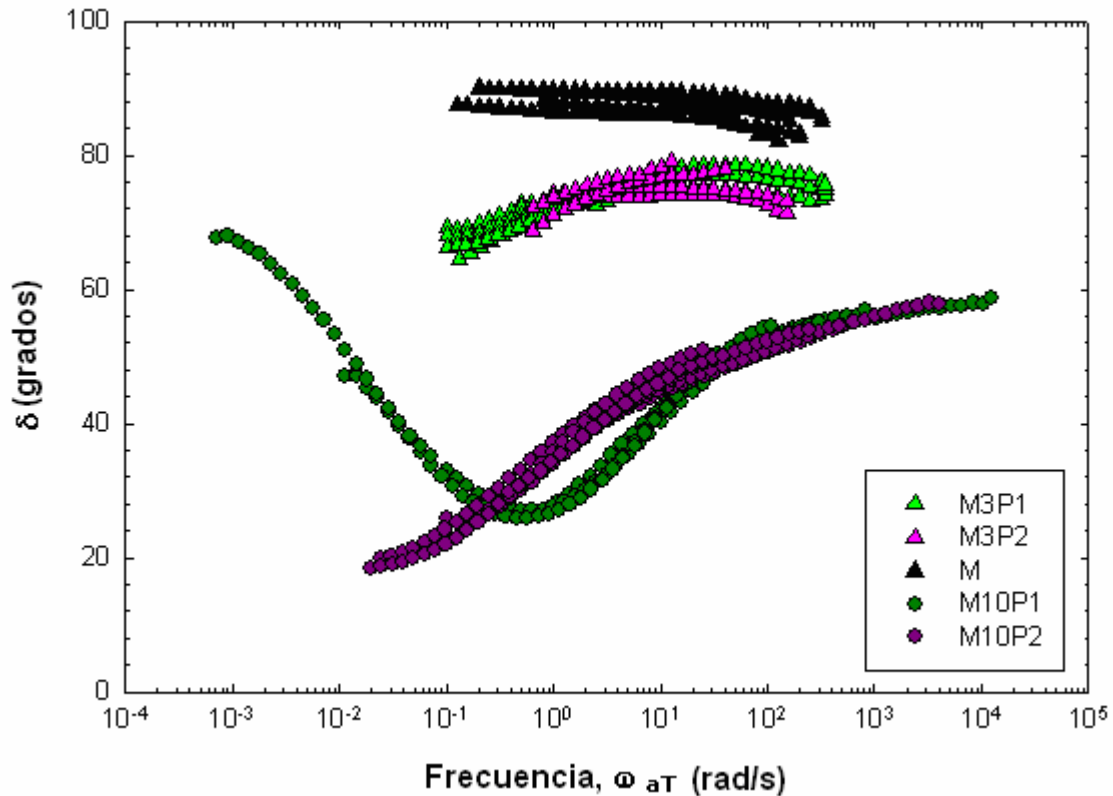


Figura V.20 Perfil del ángulo de fase δ para las mezclas M3P1, M3P2, M10P1, M10P2 y maltenos

Los resultados en términos del ángulo de fase para los polímeros sin hidrogenar a baja concentración de polímero son muy similares a lo observado en el diagrama del módulo complejo.

No obstante, es con las muestras a altas concentraciones (donde como se puede recordar el comportamiento mecánico está gobernado por el polímero debido a la inversión de fases), donde puede apreciarse el efecto del peso molecular, ya que es posible observar un desplazamiento en el mínimo del

ángulo de fase el cual se produce aproximadamente a 10^0 rad/s y $\delta \approx 25^\circ$, para el polímero de menor peso molecular, mientras que para el otro polímero es de prácticamente $\delta \approx 18^\circ$ para una frecuencia de 1×10^{-2} rad/s. Estos mínimos están asociados a cambios en la conformación de las redes tridimensionales del polímero.

En la Figura V.21 se presenta el diagrama del ángulo de fase respecto a la frecuencia para las mezclas con los polímeros hidrogenados.

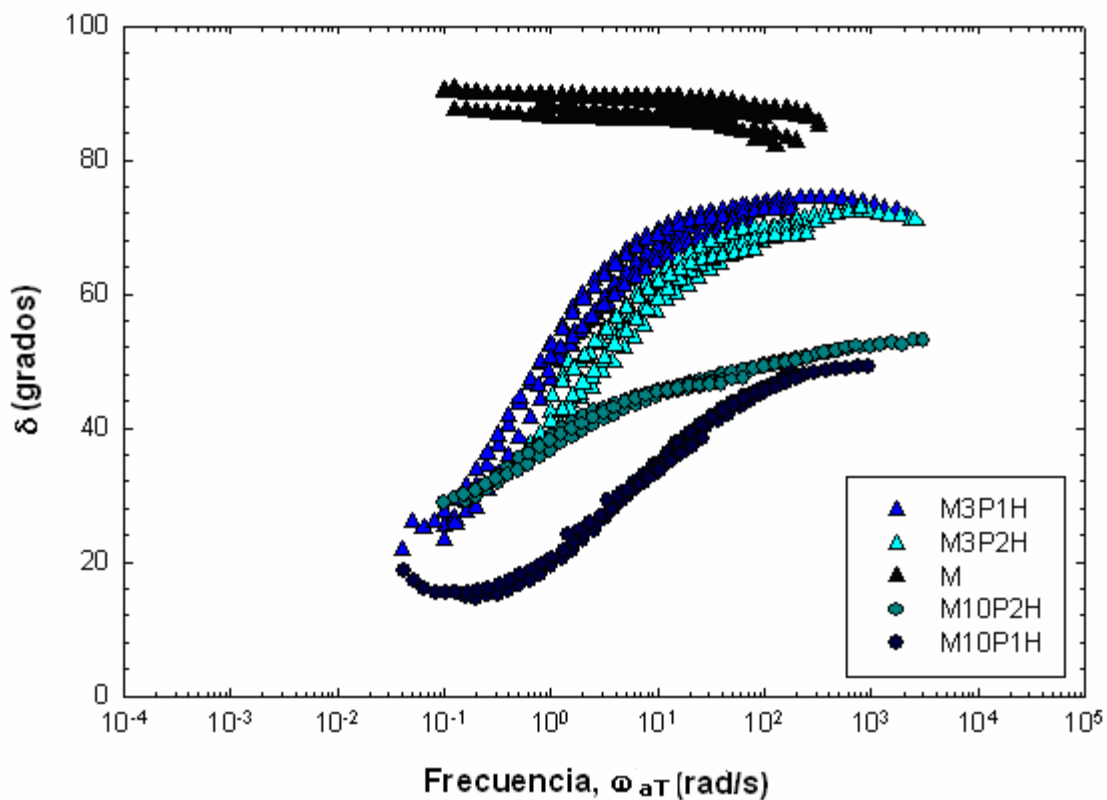


Figura V.21 Perfil del ángulo de fase δ para las mezclas M3P1H, M3P2H, M10P1H, M10P2H y maltenos

El análisis para los polímeros parcialmente hidrogenados resulta más complicado debido a que predomina el efecto del porcentaje de saturación global, que es mayor para el caso de la mezcla con el polímero de menor peso molecular, por lo que se observa en este caso que el material es más elástico

que la mezcla con el polímero de mayor peso molecular, lo cual sólo es posible explicar en términos del grado de saturación global.

Incluso el efecto de la microestructura del polímero llega a ser tan fuerte, que todas las mezclas, sin importar la concentración de polímero presente, tienen un carácter, predominantemente elástico, con $\delta \approx 25^\circ$ para las mezclas de baja concentración y $\delta \approx 15^\circ$, para las mezclas de alta concentración.

En lo que a morfología se refiere, no es posible observar diferencias sustanciales en relación al peso molecular o porcentaje de saturación global del polímero.

Lo que se observa en términos generales, es que todos los sistemas son bifásicos, cuya fase dispersa depende de la concentración del polímero. Debido a esto, es oportuno reconocer que la morfología observada en la superficie de las mezclas no proporciona información sobre la estructura que pueda presentar el polímero al ser hinchado por los maltenos. Por lo que para conocer más acerca ésta interacción (polímero/maltenos) la microscopía de fluorescencia por si sola no basta.

5.6 CONCLUSIÓN PARCIAL

En resumen los maltenos solos presentan un comportamiento viscoelástico que indica que son capaces de disipar la tensión debida a un esfuerzo sin presentar cambios la estructura del material.

En contraste con los maltenos, las mezclas a baja concentración de polímero son sistemas viscoelásticos heterogéneos capaces de disipar esfuerzos como resultado de cambios estructurales.

Un aumento en la concentración de polímero (de 3% a 10% p/p) se ve reflejado en un aumento tanto en la magnitud viscoelástica (G^*) como en el

carácter elástico (δ), esto indica que la parte rica en polímero es capaz de formar una red con características elásticas.

El comportamiento reológico de las mezclas estudiadas con los polímeros P1 y P2 es similar en las dos concentraciones de polímero utilizadas (3% y 10% p/p). No obstante, las mezclas a baja concentración de polímero no presentan de tiempos de relajación en todo el intervalo de frecuencias estudiado, como sucede con las mezclas a 10% p/p; por ello se puede decir que la respuesta mecánica del material esta fuertemente influenciada por el comportamiento de la parte malténica, sin mucha influencia del sistema polimérico.

Las mezclas obtenidas a partir de los polímeros hidrogenados (P1H y P2H) muestran un comportamiento reológico claramente diferente respecto a las mezclas con los polímeros sin hidrogenar, en cuanto a dispersión del polímero en los maltenos (debida al hinchamiento) y a la respuesta mecánica tanto a baja como a alta concentración de polímero; lo cual revela un efecto importante de la microestructura del bloque elastomérico.

El análisis de la caracterización reológica de las mezclas al 10%, ofrece una mayor evidencia de la influencia del peso molecular y la composición del bloque elastomérico del polímero que se haya utilizado para preparar las mezclas.

CAPÍTULO VI
MEZCLAS
POLÍMERO/ASFALTOS

6.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se discutieron los resultados de mezclas de polímero-maltenos. En este capítulo se estudia el comportamiento de mezclas de polímero-asfalto preparadas con los polímeros utilizados en el estudio de las mezclas polímero-maltenos. Esto permitirá analizar el papel de los asfaltenos en el comportamiento de las mezclas polímero/asfalto.

Al sistema resultante de la modificación de asfaltos mediante la incorporación de materiales poliméricos se le denomina: polímero-asfalto o asfalto modificado con polímero (AMP).

El comportamiento reológico de las mezclas de polímero-asfalto es de gran utilidad debido a que las propiedades mecánicas de los materiales en los que se utiliza este material compuesto, tales como carpeta asfáltica y películas impermeabilizantes, están directamente relacionadas al desempeño reológico de las mezclas AMP³.

El comportamiento reológico de las mezclas P/A se hace analizando los diagramas del módulo complejo G^* y del ángulo de fase δ en función de la frecuencia ω porque, como se explicó en el capítulo anterior, los perfiles $G^*(\omega)$ y $\delta(\omega)$ reflejan los cambios estructurales que puede sufrir la mezcla cuando se le somete a diferentes esfuerzos (o deformaciones).

6.1.1 Nomenclatura

En concordancia con la nomenclatura utilizada para las mezclas de polímeros con maltenos, para los asfaltos modificados se antepone el prefijo A (del asfalto) seguido de la cifra 3 o 10 la cual indica el porcentaje en peso del polímero presente en la mezcla, seguido finalmente de la nomenclatura del polímero. De esta manera, las mezclas a 3% de concentración son: A3P1, A3PH1, A3P2 y A3PH2; mientras que para las mezclas a 10% se tiene: A10P1, A10PH1, A10P2 y A10PH2.

6.2 EL COMPORTAMIENTO DEL ASFALTO

6.2.1 Introducción

Dada la naturaleza química de los asfaltos (compuestos altamente polares con pesos moleculares altos y sólidos a temperatura ambiente), Nellensteyn¹⁰ propuso a los asfaltos como un sistema miscelar coloidal (una dispersión de partículas de asfaltos en maltenos); esta concepción de los asfaltos ha resultado un valioso instrumento en la interpretación de los resultados obtenidos para este trabajo.

6.2.2 Resultados y Discusión

La Figura VI.1 muestra la respuesta reológica en términos de los módulos de disipación (G'') y almacenamiento (G') en función de la frecuencia reducida que tiene el asfalto Ac20 (A) en relación a los maltenos (M).

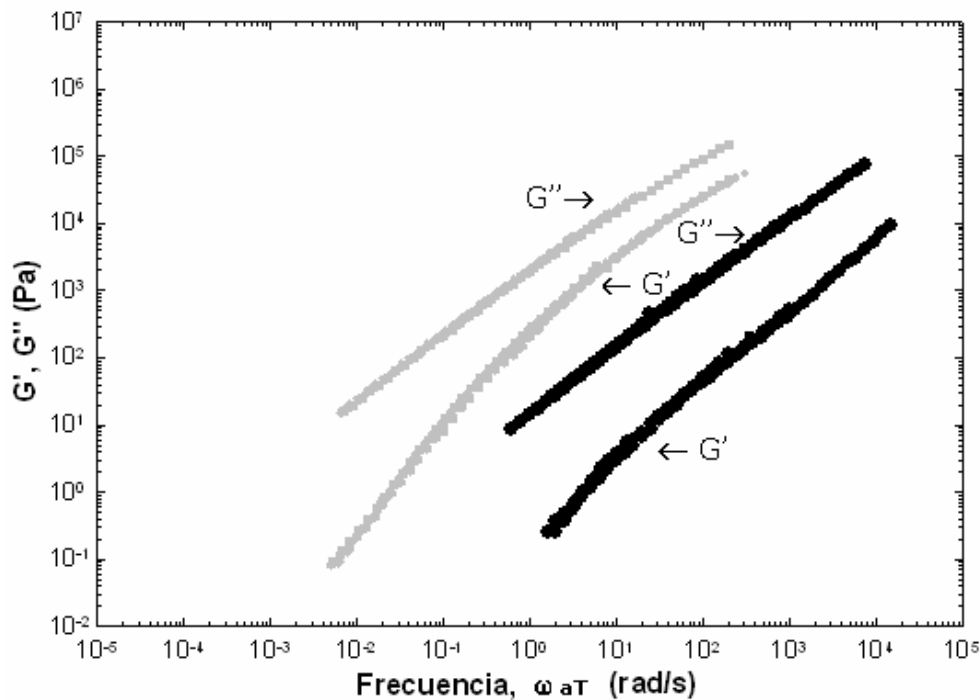


Figura VI.1. Espectros mecánicos los maltenos y el asfalto

En esta figura, se observa claramente que el comportamiento del módulo viscoso para los asfaltos es paralelo, al módulo viscoso de los maltenos solos, mientras que el módulo elástico, presenta desviaciones respecto al comportamiento de los maltenos. No obstante a frecuencias menores de 10^{-1} rad/s, se observa que el módulo elástico comienza a seguir un comportamiento parecido al de los maltenos, lo cual se explica que a estas frecuencias, que corresponden a temperaturas altas, todo el sistema comienza a fluir de manera semejante a como lo hacen los maltenos a alta temperatura.

Vale la pena recordar que el asfalto AC20 contiene sólo un 20% de asfaltos y el 80% restante son maltenos, con lo cual es lógico que a altas temperaturas el sistema muestre, un comportamiento "malténico". El efecto neto de los asfaltos (recordando que se trata de hidrocarburos de muy alto peso molecular) es conferir una mayor rigidez al sistema, pero principalmente una mayor resistencia a la deformación (mayor G').

En la Figura VI.2 se presenta el diagrama del módulo complejo respecto a la frecuencia reducida de M y A.

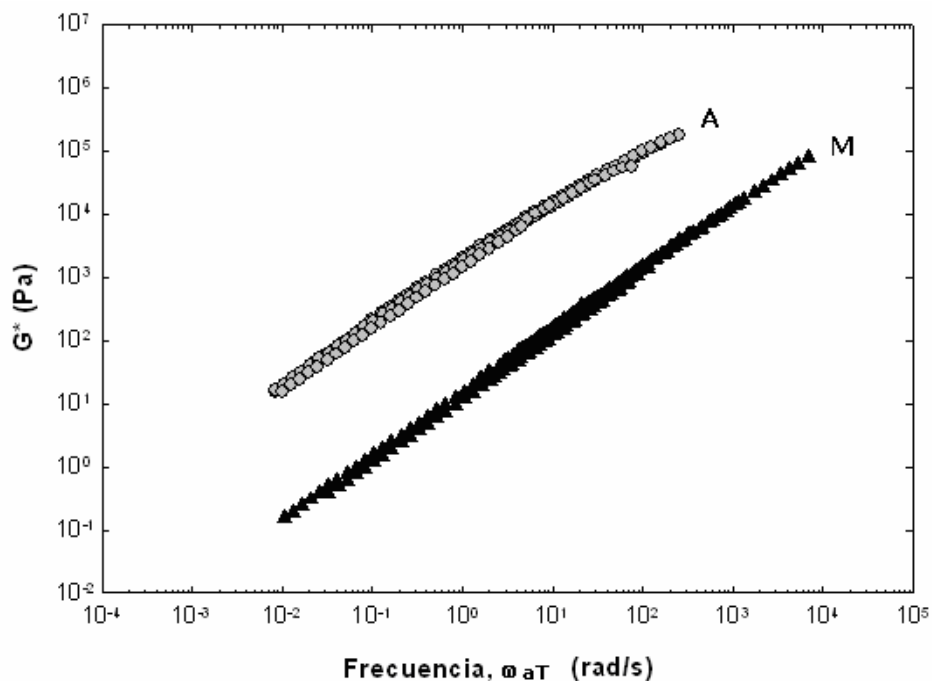


Figura VI.2. Curvas maestras para el módulo complejo G^* de los maltenos y el asfalto

En esta figura se observa, que la magnitud viscoelástica del asfalto es mayor en casi 2 décadas logarítmicas, respecto a la viscoelasticidad de los maltenos. También se observa que la curva maestra del asfalto es paralela a la curva maestra de los maltenos.

La Figura VI.3, muestra las curvas maestras del ángulo de fase respecto a la frecuencia de los maltenos y los asfaltos a la frecuencia reducida ω_{aT} . Este diagrama confirma el carácter malténico del asfalto Ac20 a bajas frecuencias ($\omega < 10^{-1}$ rad/s), es decir que a altas temperaturas fluyen de la misma manera que los maltenos, con un comportamiento totalmente viscoso ($\delta \approx 90^\circ$).

A $\omega \approx 10^{-1}$ rad/s, existe un cambio de pendiente ($d\delta/d\omega=4.3$), con una disminución paulatina del ángulo de fase, observando un incremento en la elasticidad del sistema ($\delta \approx 70^\circ$) a altas frecuencias. Este cambio en el comportamiento se atribuye a la presencia de los asfaltenos, que son el componente rígido del asfalto.

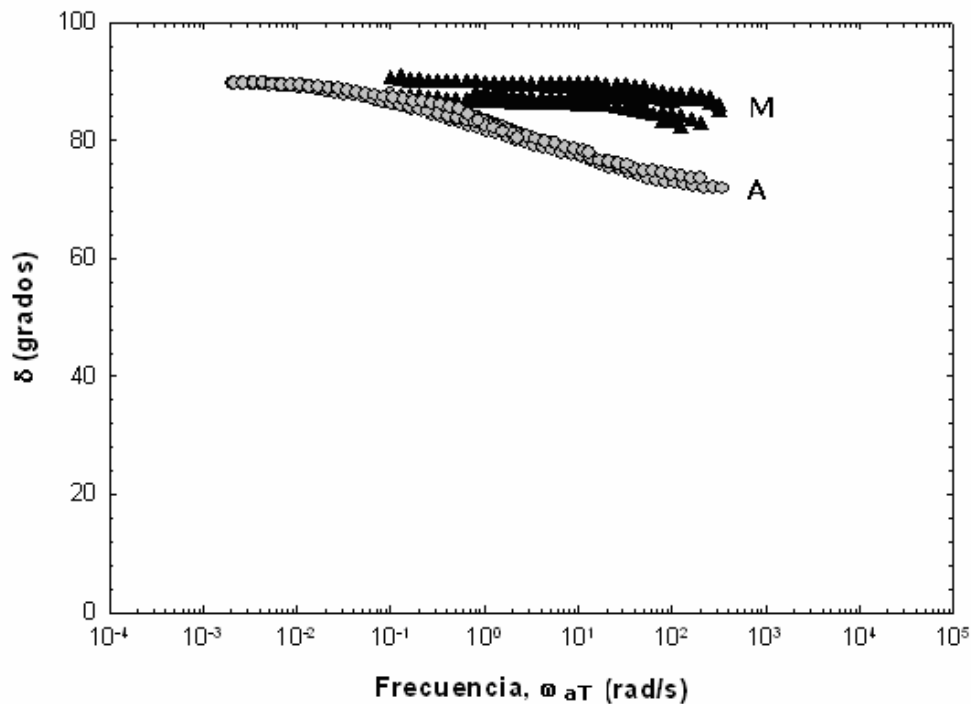


Figura VI.3. Curvas maestras para el ángulo de fase de los maltenos y el asfalto

Lesueur y colaboradores⁴⁸ han ofrecido una explicación a este comportamiento reológico del asfalto sin modificar, como consecuencia de su naturaleza coloidal. Esta explicación se basa en función de tiempos característicos, es decir 1) por la transición de un líquido con viscosidad constante a pseudoplástico y 2) de un fluido pseudoplástico a un estado vítreo. Estas relajaciones que pueden sufrir desplazamientos respecto a la temperatura, son el resultado de la forma en la cual interactúan maltenos y asfaltenos.

En resumen, la presencia de asfaltenos da como resultado un sistema heterogéneo con mayor carácter viscoelástico, en este sentido la contribución elástica es más evidente como puede apreciarse en el diagrama del ángulo de fase δ .

6.3 MEZCLAS A BAJA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

6.3.1 Introducción

Los asfaltos modificados con bajo contenido de polímero (menor al 8% en peso) pueden ser vistos como materiales orgánicos vítreos reforzados con inclusiones discretas de polímero hinchado por los maltenos²². Generalmente concentraciones bajas de polímero se utilizan en mezclas utilizadas comúnmente en pavimentación.

6.3.2 Resultados y Discusión

Las imágenes obtenidas por microscopía de fluorescencia para los AMP a baja concentración, se muestran en la Figura VI.4.

A simple vista, todas estas micrografías sugieren que estos AMP tienen una morfología tipo emulsión con la presencia de dos fases, una fase rica en polímero (FRP) y una fase rica en asfalto (FRA), con un grado de dispersión que se puede considerar homogéneo.

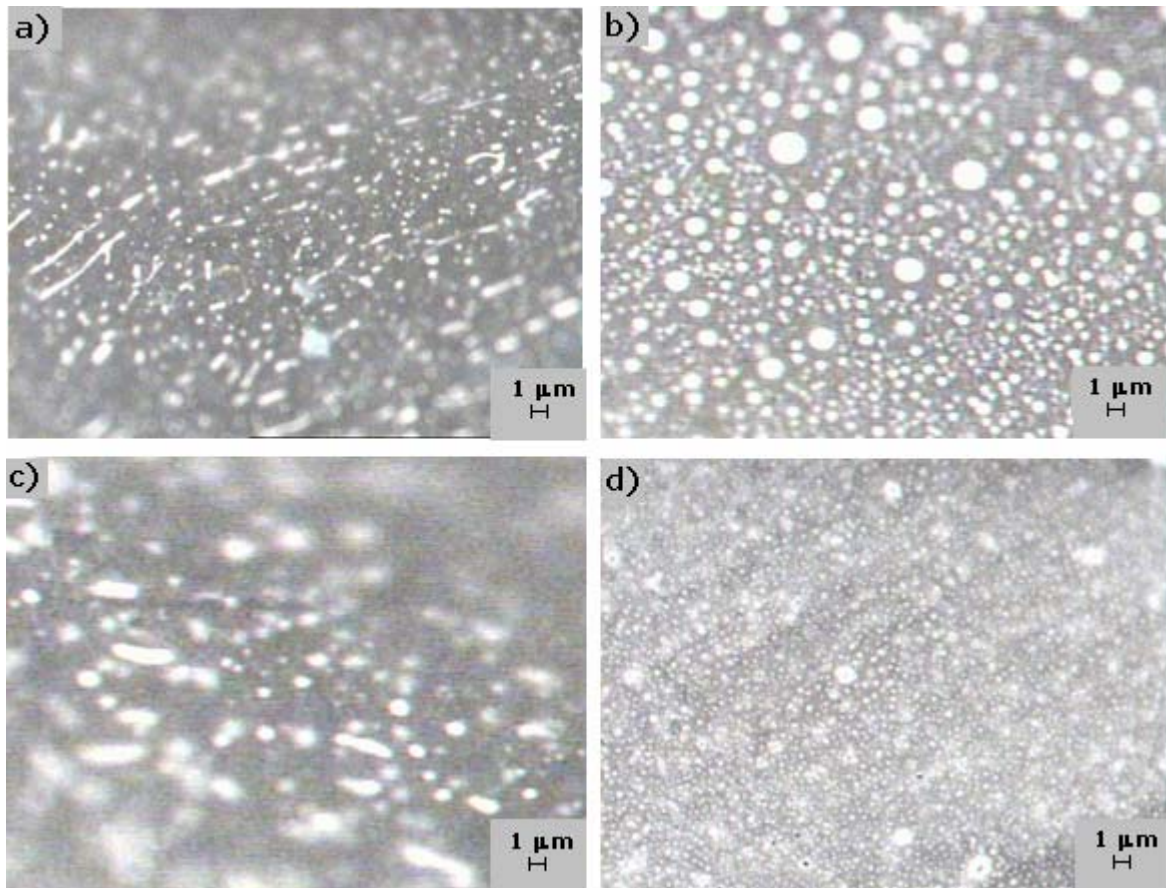


Figura VI.4. Micrografías de las mezclas a) A3P1, b) A3P1H, c) A3P2 y d) A3P2H

Sin embargo una de las conclusiones del capítulo anterior fue que las mezclas polímero-maltenos son de naturaleza bifásica, por lo que se propone (en base también a los resultados de las pruebas reométricas) que las mezclas polímero-asfalto son un sistema trifásico constituido de: una fase rica en maltenos, una fase rica en polímero hinchado y una fase rica en aglomerados de asfaltenos.

La formación de aglomerados de asfaltenos puede explicarse mediante el proceso que Champion y colaboradores¹⁸ han denominado como de “destilación física”, el cual ocurre en el asfalto por la adición de polímero. En este proceso se establece que la cantidad de asfaltenos presentes en el asfalto original aumenta cuando se adiciona un polímero, dado que este utiliza parte de los

maltenos cuando se hincha y disuelve. De esta manera, cierta cantidad de maltenos forma parte de la fase rica en polímero (disminuyendo) y la otra permanece para estabilizar las mezclas de asfaltenos.

El grado de dispersión del polímero podría considerarse más homogéneo en los AMP con los polímeros parcialmente hidrogenados. Curiosamente en base a los parámetros de solubilidad se esperaría lo contrario, es decir, que los sistemas con los polímeros tipo SBS tuvieran una mejor dispersión en el asfalto.

Una explicación a esto, es que los polímeros tipo (poli[(butadieno)_{1-x}(etileno-co-butileno)_x-estireno], SBEBS) tienen cierto grado de cristalinidad, esto pudiera promover mejores arreglos tridimensionales del polímero en la matriz de asfalto y con ello una mejor dispersión del polímero en la muestra.

En lo que respecta al comportamiento mecánico, las Figuras VI.5 y VI.6 presentan los resultados de la caracterización reológica de las mezclas de asfalto Ac20 (A) con una baja concentración de polímero (3% en peso).

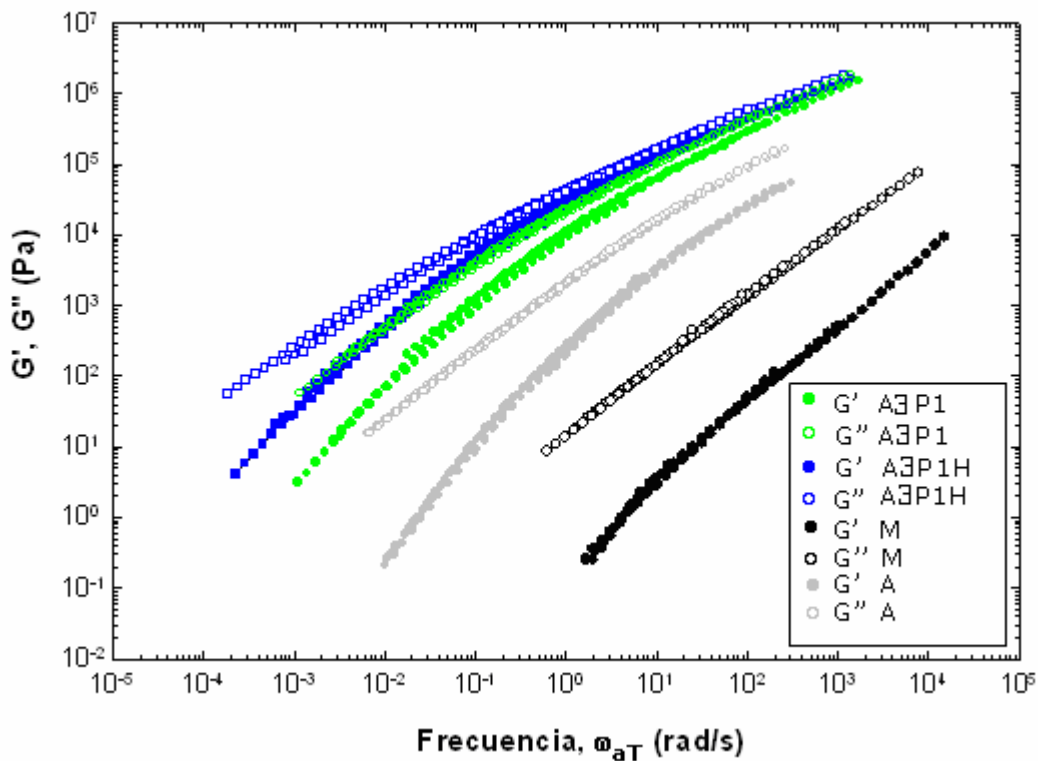


Figura VI.5. Espectros mecánicos para los maltenos, asfalto y las mezclas A3P1 y A3P1H

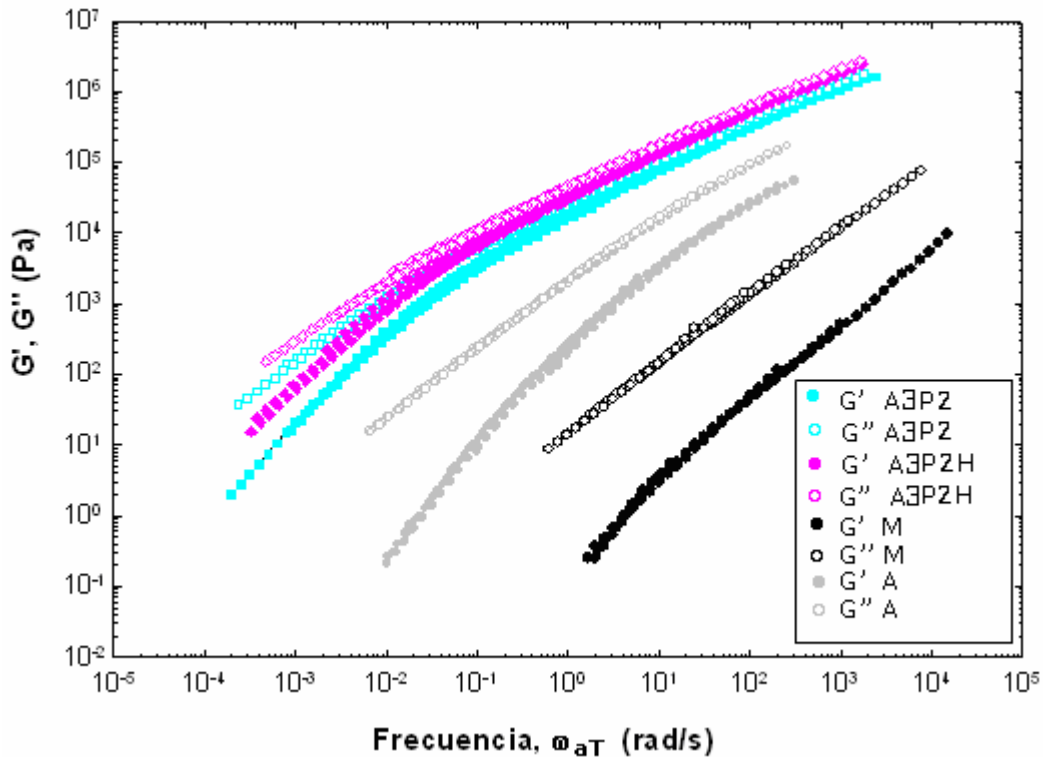


Figura VI.6. Espectros mecánicos para los maltenos, asfalto y las mezclas A3P2 y A3P2H

El comportamiento reológico de todos los AMP al 3% en peso de polímero, muestran, al igual que los maltenos y el asfalto, un comportamiento viscoelástico, pero con valores más altos de los módulos tanto de almacenamiento (G') como de disipación (G''), siendo este último el de mayor magnitud.

Una diferencia fundamental de estos AMP respecto a los asfaltos y a los maltenos es que la diferencia entre los valores de los módulos dinámicos disminuye (a frecuencias por arriba de 10^{-1}) casi hasta presentar los mismos valores. Incluso este comportamiento difiere considerablemente respecto a las mezclas polímero/maltenos, donde sólo con los polímeros parcialmente hidrogenados se presentaba la existencia de un punto de entrecruzamiento.

Nuevamente, el comportamiento de los AMP con el polímero de mayor peso molecular es muy similar a la respuesta de los AMP con los polímeros P1 y P1H,

por lo que en términos de G' y G'' no es posible observar el efecto del peso molecular del polímero.

Estos diagramas muestran resultados muy interesantes, ya que es posible distinguir la contribución de cada componente de la mezcla (maltenos, asfaltenos y polímero), confirmando el carácter trifásico de estos sistemas polímero/asfalto, en los cuales aún a 3% en peso de polímero, la contribución del polímero es la que más contribuye en la respuesta mecánica de estos materiales.

La Figura VI.7 muestra la evolución del módulo complejo G^* en función de la frecuencia tanto para el asfalto Ac20 (A), maltenos (M), así como los asfaltos modificados como con el polímero P1 a ambas concentraciones.

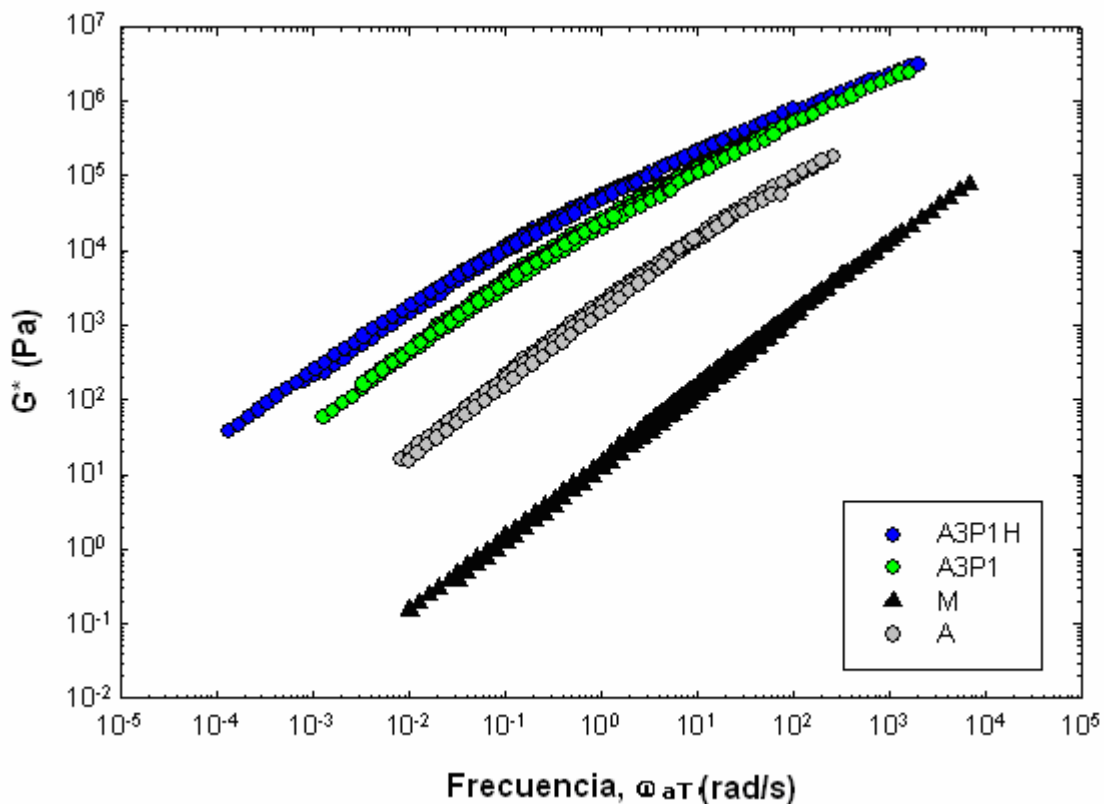


Figura VI.7. Perfil de G^* para A3P1, A3P1H, Maltenos y Asfaltos

Al igual que en las mezclas con maltenos, los AMP muestran un comportamiento sustancialmente más viscoelástico en términos absolutos, en

comparación con el asfalto sin modificar, el cual sufre un decremento constante conforme la temperatura aumenta.

Para frecuencias por arriba de 10^2 rad/s, el comportamiento de las curvas maestras para las mezclas A3P1 y A3P1H es prácticamente el mismo, confirmando que el efecto de la adición de polímero es más significativo a bajas frecuencias, donde se observa un carácter más viscoelástico en el AMP con el polímero parcialmente hidrogenado.

En la Figura VI.8 se observa cómo la elasticidad aumenta al adicionar polímeros al sistema maltenos/asfalto. A altas temperaturas los AMP tienden a tener un comportamiento como el de los maltenos (predominantemente viscoso). Conforme la temperatura disminuye, aumenta la elasticidad ($\delta \approx 50^\circ$ para A3P1 y $\delta \approx 55^\circ$ para A3P1H), existiendo un cambio de pendiente en $\omega \approx 10^0$ rad/s, frecuencia a la cual los asfaltos también, presentan esta característica.

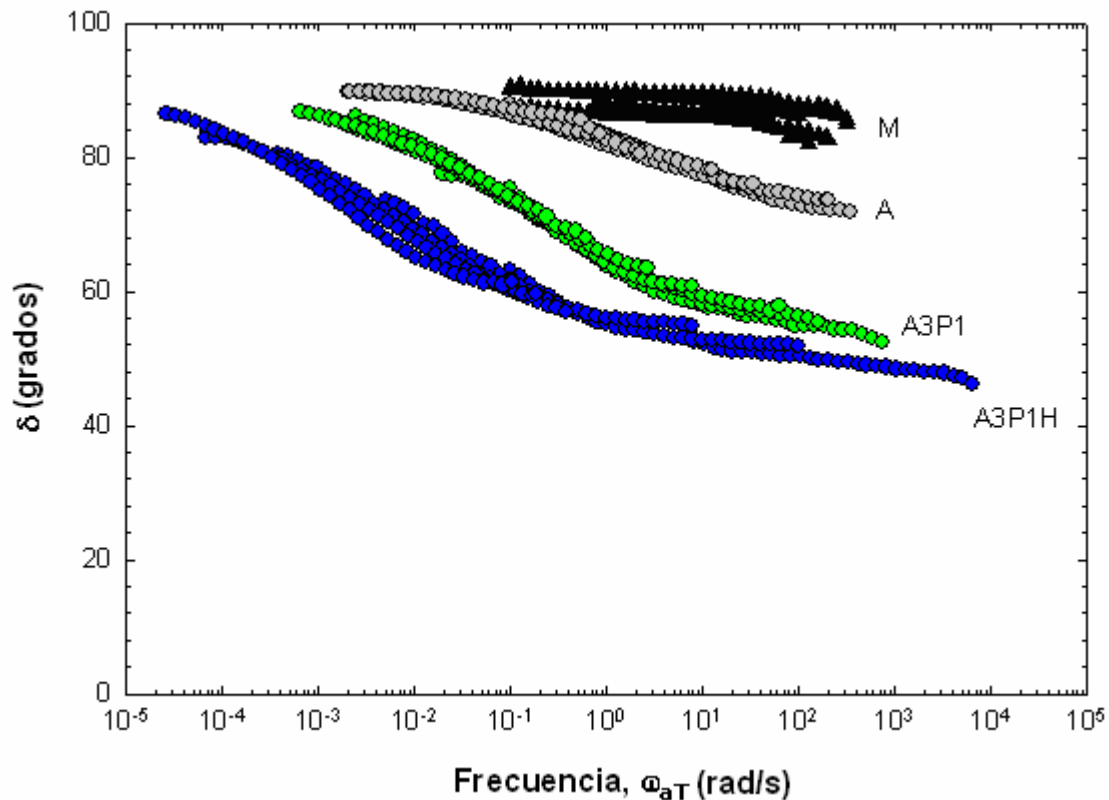


Figura VI.8 Perfil de δ para A3P1, A3P1H, maltenos y asfalto

La Figura VI.9 presenta las curvas maestras para el módulo complejo G^* respecto a la frecuencia para los AMP con los polímeros P2 y P2H. Al igual que los AMP con los polímeros de bajo peso molecular, las mezclas tienen una mayor viscoelasticidad que los maltenos y que los asfaltos, y ésta disminuye de manera constante con la disminución en la frecuencia. Sin embargo una diferencia respecto a las mezclas A3P1 y A3P1H es que los valores de la viscoelasticidad son muy similares en todo el intervalo de frecuencias analizado.

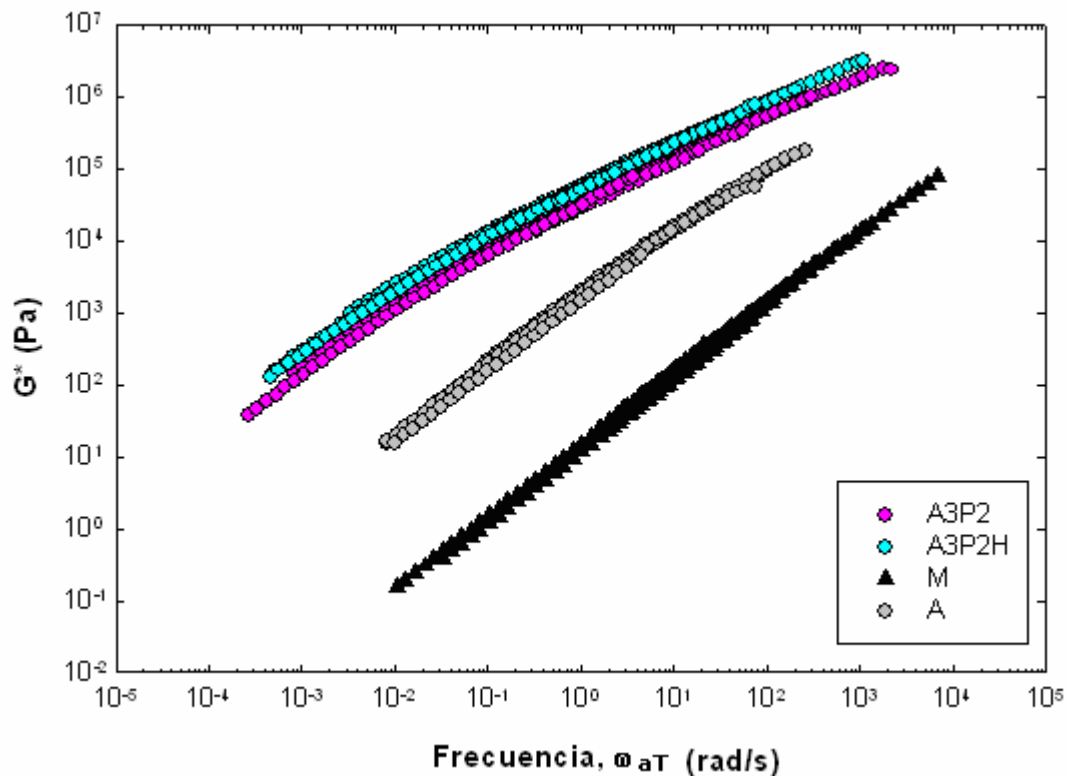


Figura VI.9 Perfil de G^* para A3P2, A3P2H, maltenos y asfaltos

En la Figura VI.10, se muestra el perfil del ángulo de fase δ respecto a la frecuencia para las mezclas A3P2 y A3P2H, cuyas curvas maestras presentan nuevamente un comportamiento similar al descrito para las mezclas con el polímero de menor peso molecular, pero al igual que en el diagrama de G^* a altas frecuencias ambas mezclas alcanzan el mismo valor de δ ($\delta=50^\circ$).

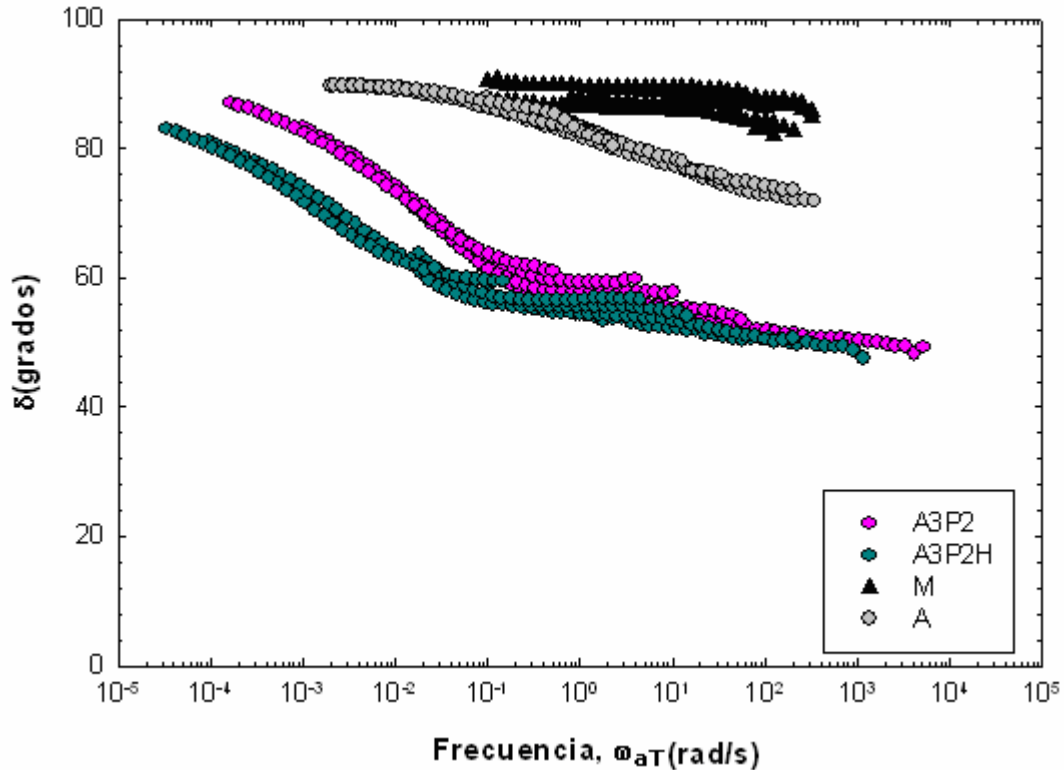


Figura VI.10 Perfil de δ para A3P2, A3P2H, maltenos y asfaltos

De igual manera las curvas maestras de δ para estos AMP, a altas temperaturas presenta un carácter predominantemente viscoso, desplazándose hacia bajas frecuencias a $\omega < 10^{-1}$ rad/s el cambio de pendiente observado.

Las mezclas con el polímero de mayor peso molecular P2 y P2H presentan un comportamiento muy similar al observado en las mezclas con los polímeros P1 y P1H respecto a los asfaltos y los maltenos solos. Sin embargo, es posible notar ligeras modificaciones (principalmente el diagrama de δ) atribuidas al efecto del peso molecular, lo cual tiene su explicación en la longitud de las cadenas poliméricas.

Para los polímeros P2 y P2H estas cadenas son más largas y en consecuencia los bloques tanto de poliestireno como de polibutadieno son más grandes lo que origina que se necesita más energía para cambiar la configuración de las cadenas y por ello el cambio de pendiente está desplazado hacia temperaturas más altas.

En resumen, pequeñas cantidades de polímero otorgan a los sistemas una mayor viscoelasticidad en todo el intervalo de frecuencias estudiado, con mayor contribución de la componente elástica. Con estos resultados es posible decir que, nuevamente como en el caso de los maltenos, la contribución principal está regida por la fase polimérica⁵⁰, sin olvidar que la presencia de los asfaltenos también contribuye sustancialmente al incremento de las propiedades viscoelásticas de los sistemas polímero/asfalto.

El cambio en la microestructura del polímero (porcentaje de saturación), es la variable de mayor relevancia del conjunto de variables analizadas en este trabajo. Los polímeros parcialmente hidrogenados, al tener cierto grado de cristalinidad, aparentemente son capaces de formar redes tridimensionales más rígidas, lo que confiere a las mezclas A3P1H y A3P2H, características más viscoelásticas, con predominio de la componente elástica.

Al igual que en las mezclas polímero/maltenos, la contribución polimérica tiene mayor peso a altas temperaturas, es decir cuando se encuentran cerca de la temperatura de transición vítrea del poliestireno ($T_{gPS}=80^{\circ}C$).

En resumen, la presencia de asfaltenos hace a la mezcla aún más heterogénea, con lo cual podemos decir que el asfalto modificado con polímeros debe representarse como un sistema trifásico, constituido de dos subsistemas bifásicos, los cuales tienen como punto nodal (fundamental) la interacción con los maltenos: a) interacción polímeros/maltenos y b) interacción asfaltenos/maltenos. Esta segunda interacción, principalmente separa las redes tridimensionales de polímero, esto crea (en el caso donde se ha producido la inversión de fases) una fase continua menos uniforme; este cambio en la morfología de la mezcla confiere al sistema cambios en su comportamiento mecánico, aumentando su elasticidad y disminuyendo su viscosidad.

6.4 MEZCLAS A ALTA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

6.4.1 Introducción

El aumento del contenido de polímero provoca que se llegue a una concentración crítica de éste en el sistema y, cuando se pasa de ésta concentración se produce el fenómeno de inversión de fases. La inversión de fases, genera una macrorred, donde el polímero hinchado forma un continuo con nodos de una fase rica en asfaltenos estabilizados por maltenos.

Esta característica de los AMP permite que se mejoren propiedades como flexibilidad y ductilidad, ya que el sistema se comporta como una red elástica más parecida al comportamiento del polímero hinchado que al asfalto solo^{22,28}.

6.4.2 Resultados y Discusión

La Figura VI.11, presenta las micrografías obtenidas por microscopia de fluorescencia para los AMP a alta concentración de polímero; las cuales corroboran la existencia de una macrorred bifásica, con una fase rica en polímero dominante (fase continua), debida a una inversión de fases.

Los resultados muestran una mejor dispersión de polímero en el asfalto modificado con el polímero de mayor peso molecular, esto puede explicarse en términos de la cantidad de estireno presente, ya que, aunque ambos polímeros tienen la misma composición global (30% de estireno), al ser P2 de mayor peso molecular, las cadenas poliméricas son más largas y con ello los bloques tanto de poliestireno como de polibutadieno, también lo son.

Ahora bien, en trabajos anteriores³⁵ se estableció que los polímeros con mayor contenido de poliestireno tienen a formar una macrorred más compacta, lo cual favorece una dispersión más homogénea del polímero.

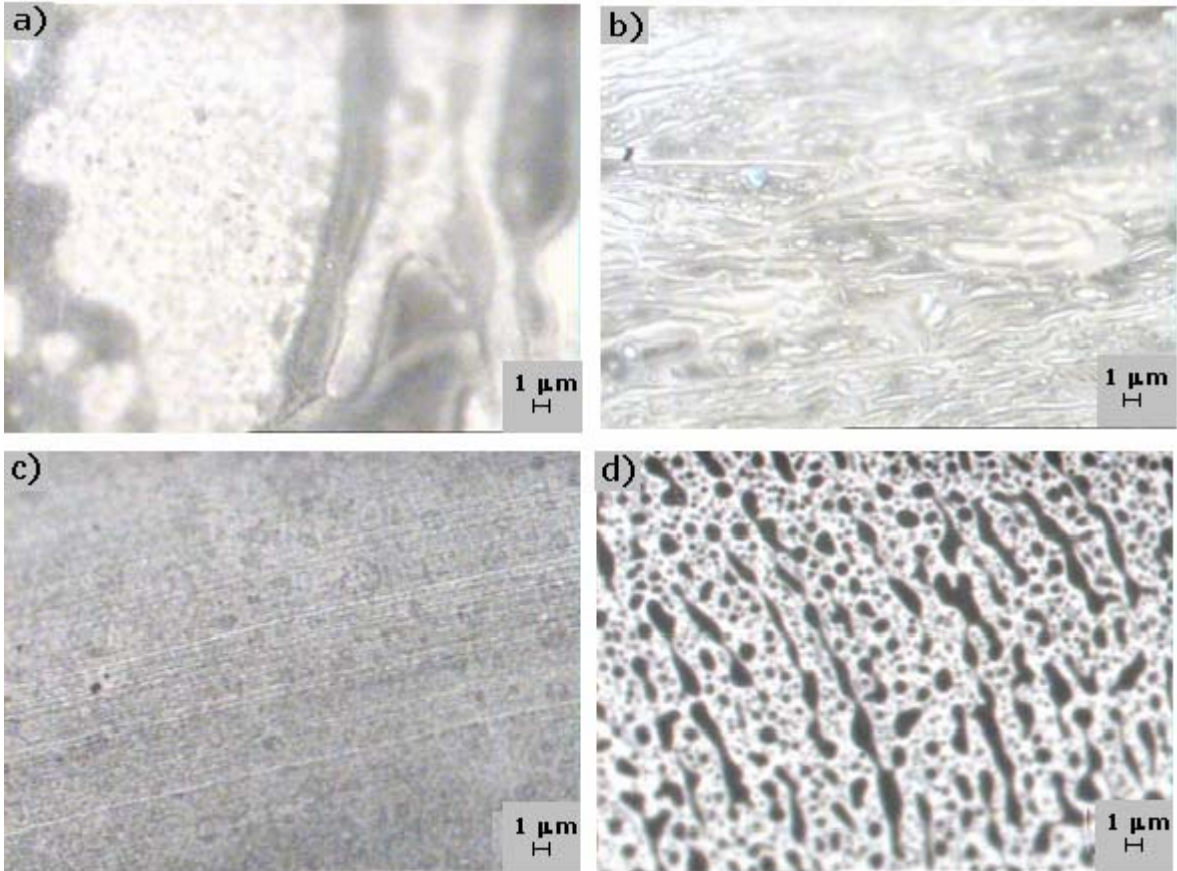


Figura VI.11. Micrografías de las mezclas a) A10P1, b) A10P1H, c) A10P2 y d) A10P2H

Sin embargo, cuando se analizan las micrografías obtenidas de los asfaltos modificados con los polímeros parcialmente hidrogenados, se observa que existe una mejor dispersión del polímero en A10P1H, mezcla que está elaborada a partir del polímero con mayor porcentaje de saturación ($\approx 60\%$, Tabla 3, Capítulo 4).

En lo que se refiere al comportamiento reológico, las Figuras VI.12 y VI.13 muestran las curvas maestras de los módulos dinámicos G' y G'' respecto a la frecuencia para las mezclas de polímero-maltenos a alta concentración de polímero (10% en peso).

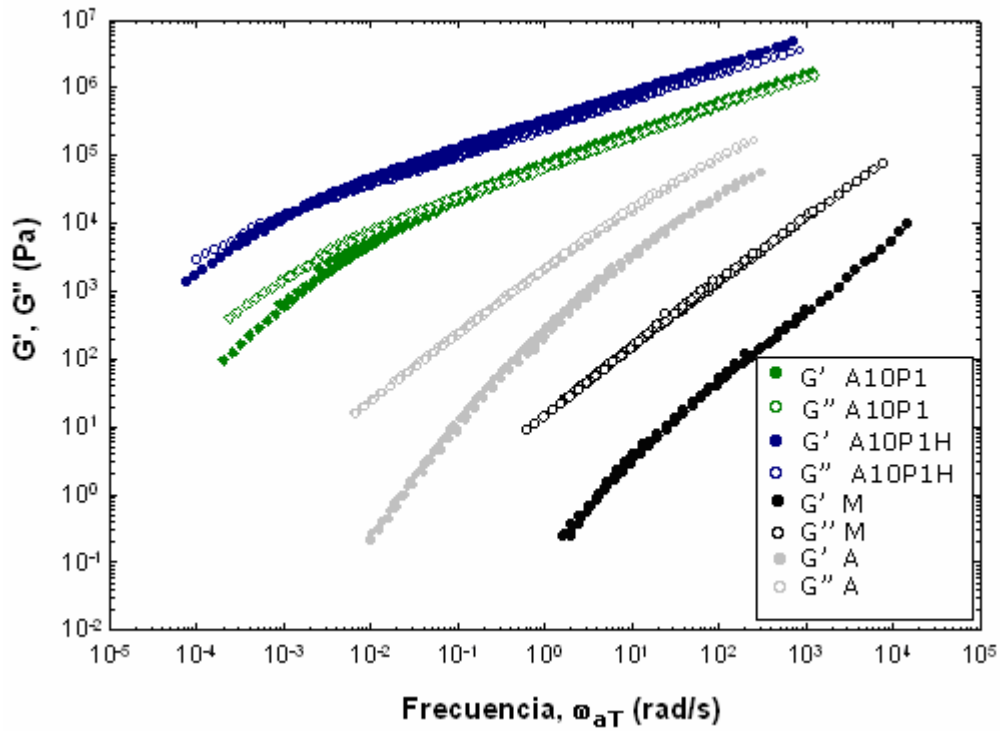


Figura V.12. Espectros mecánicos para las mezclas A10P1, A10P1H, maltenos y asfalto

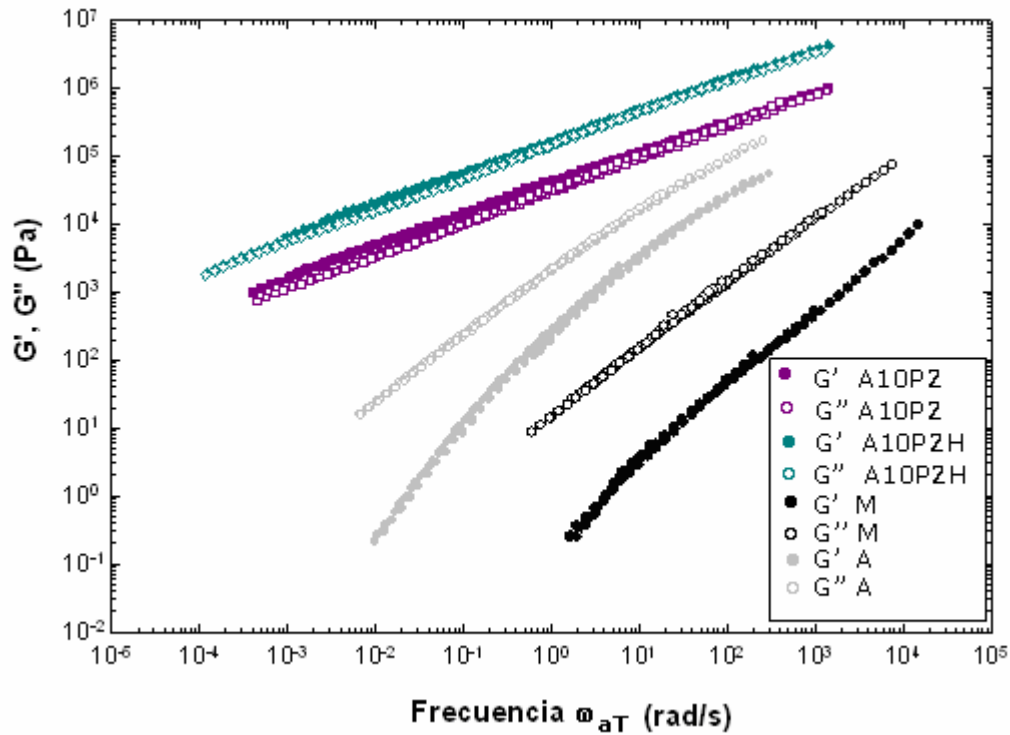


Figura V.13. Espectros mecánicos para las mezclas A10P2, A10P2H, maltenos y asfalto

En general, las curvas maestras de las mezclas al 10% en peso de polímero presentan valores más altos de los módulos de almacenamiento (G') y disipación (G''), respecto a las curvas de los asfaltos (A) y maltenos (M).

No obstante, es interesante observar que a diferencia del resto de los resultados obtenidos hasta ahora, en estas curvas maestras existe un predominio del módulo elástico en casi todo el intervalo de frecuencias analizado. Este comportamiento es más claro en los AMP con los polímeros P2 y P2H.

A 10% en peso de polímero, es evidente que se ha producido una inversión de fases, debido a que a esta concentración de polímero, el comportamiento de la mezcla en todo el intervalo de frecuencias estudiado este fuertemente influenciado por el comportamiento de polímero. Incluso el efecto de la microestructura del bloque elastomérico es muy evidente, dado el mayor carácter viscoelástico tanto de A10P1H como de A10P2H, respecto a A10P1 y A10P2 respectivamente.

Esta inversión de fases provoca que exista una mayor cantidad de polímero gobernando la respuesta mecánica del sistema⁵⁰; debido a la presencia de mayor cantidad de arreglos tridimensionales causados por las redes poliméricas. Causando un incremento en los valores de G' y G'' .

La Figura VI.14 presenta la respuesta viscoelástica en términos del módulo complejo G^* respecto a la frecuencia para los AMP con los polímeros P1 Y P1H, en referencia a la respuesta viscoelástica de tanto del asfalto, como de los maltenos.

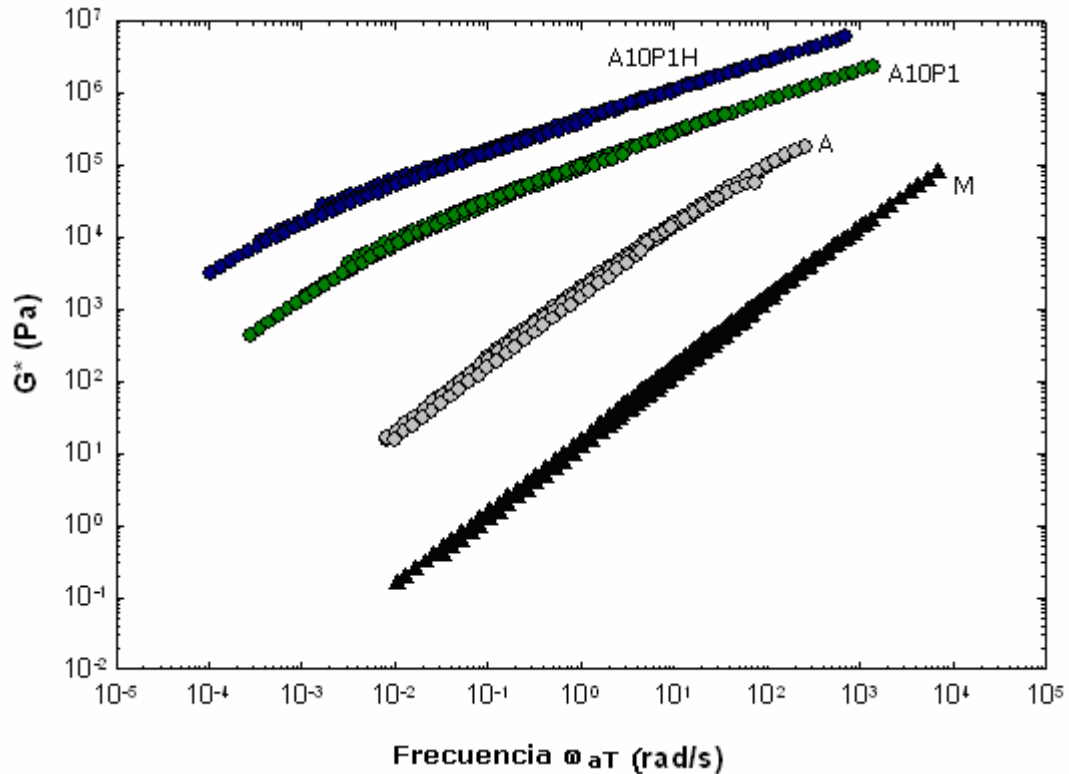


Figura VI.14 Perfil de G^* para A3P1, A3P1H, maltenos y asfalto

Los resultados muestran que la viscoelasticidad de la mezcla A10P1H tiene valores más altos que la viscoelasticidad para A10P1 en todo el intervalo de frecuencias estudiado y que este valor disminuye conforme la frecuencia disminuye. Sin embargo las curvas maestras no presentan un decremento en la viscoelasticidad similar al de las curvas de asfalto ($dG^*/d\omega=0.93$) y maltenos ($dG^*/d\omega=0.99$), observándose que la pendiente disminuye ($dG^*/d\omega=0.55$ para A10P1 y $dG^*/d\omega=0.41$ para A10P1H).

En lo que respecta al los asfaltos modificados con los polímeros P2 y P2H, la Figura VI.15 muestra cómo nuevamente se tiene el mismo tipo de respuesta si se comparan los asfaltos modificados con el polímero parcialmente hidrogenado P2H ($dG^*/d\omega=0.48$) respecto a su polímero precursor P2 ($dG^*/d\omega=0.46$), por lo que el comportamiento para estas mezclas es similar al recientemente descrito con los polímeros P1 y P1H.

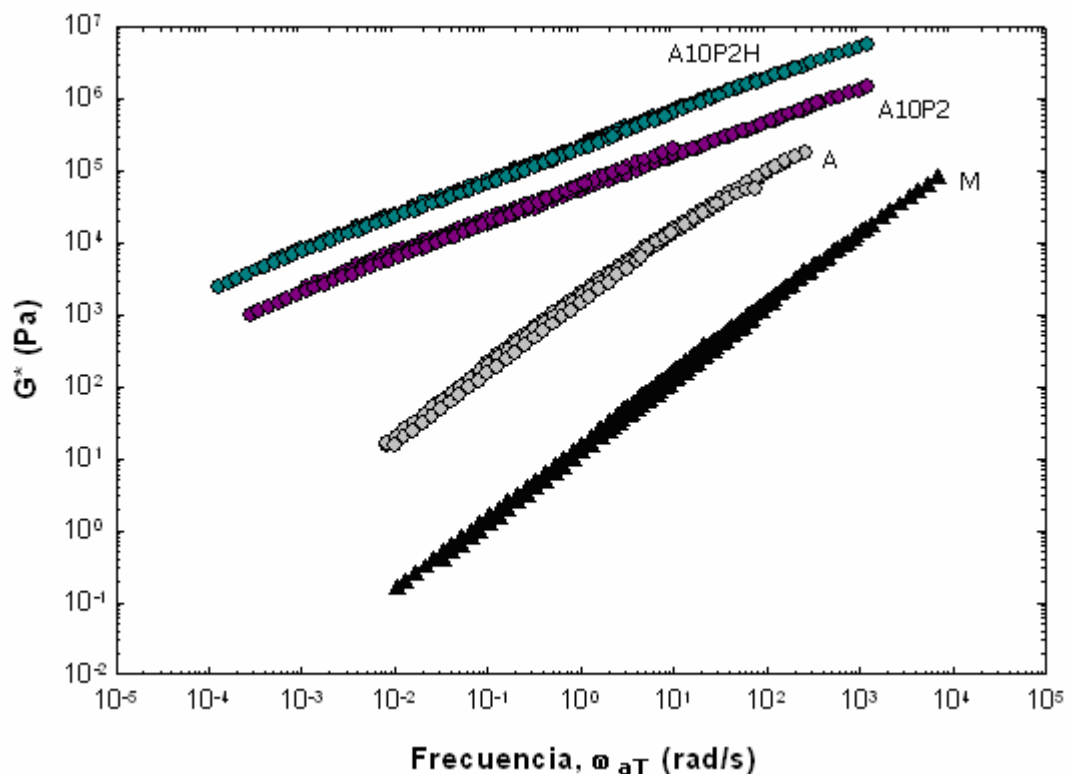


Figura VI.15 Perfil de G^* para A3P2, A3P2H, maltenos y asfalto

En lo referente al perfil del ángulo de fase δ respecto a la frecuencia para las mezclas con los polímeros P1 y P1H se presenta en las Figura VI.16.; los resultados muestran un carácter menos viscoso en comparación con los AMP a baja concentración de polímero, lo cual concuerda con la observación realizada en los diagramas de los módulos dinámicos G' y G'' .

Al aumentar la frecuencia ambos sistemas se vuelven paulatinamente más elásticos ($d\delta^*/d\omega = -11.5$ para A10P1 y $d\delta^*/d\omega = -11.0$ para A10P1H) hasta que por arriba de 10^0 presentan un comportamiento constante a $\delta = 40^\circ$ para A10P1H y $\delta = 42^\circ$ para A10P1.

La Figura VI.17 presenta el perfil del ángulo de fase para las mezclas M10P2 y M10P2H, que en el intervalo de frecuencias estudiado, presenta un carácter primordialmente elástico con valores para δ que oscilan entre 38° y 46° .

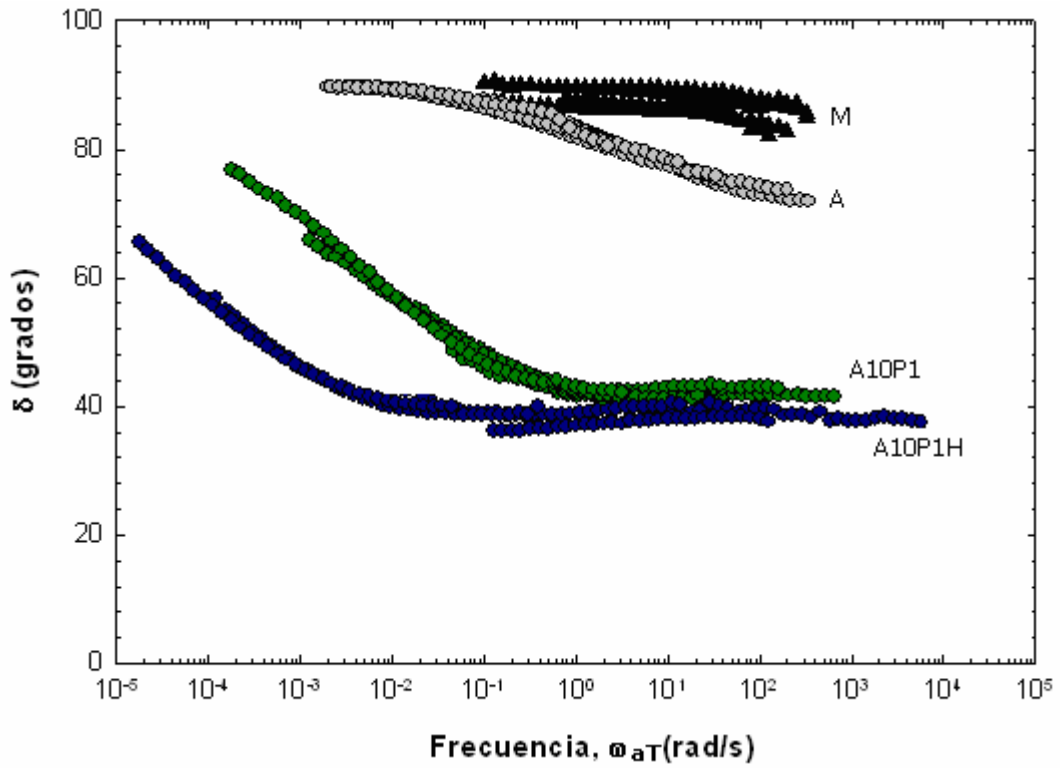


Figura VI.16 Perfil de δ para M3P1, M3P1H, maltenos y asfalto

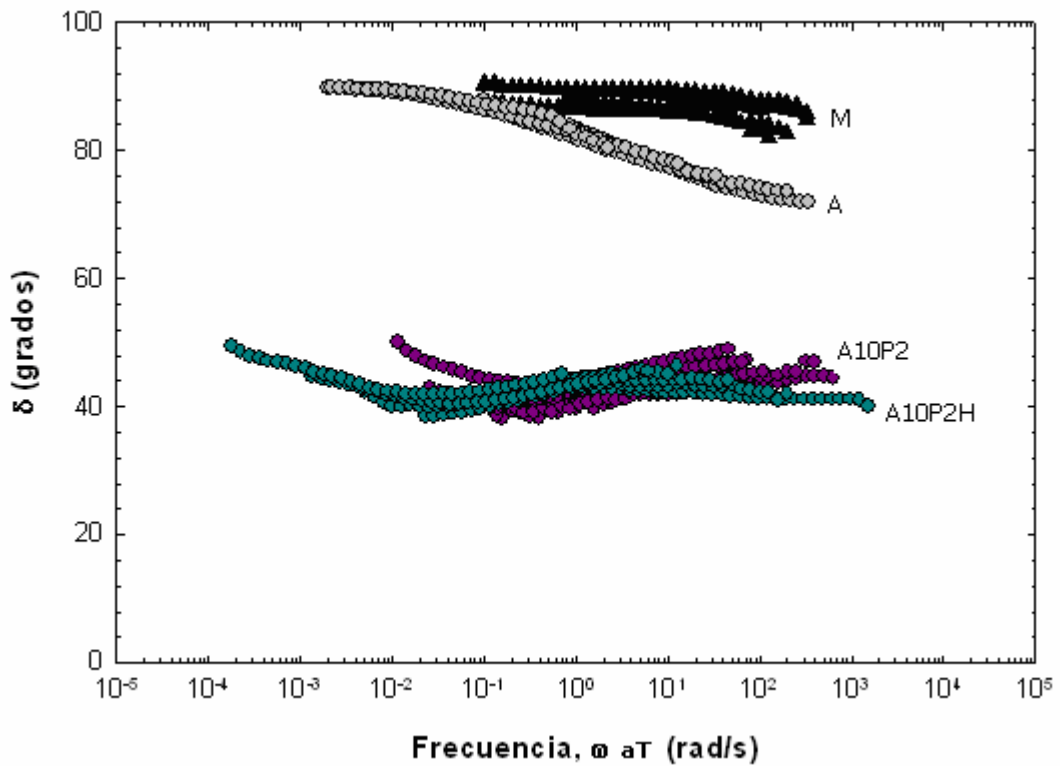


Figura VI.17 Perfil de δ para A3P2, A3P2H, maltenos y asfalto

No obstante, todo el conjunto de datos obtenidos sugieren que el efecto predominante en estas series de mezclas tanto polímero/maltenos como polímeros/asfalto es la diferencia en la composición del bloque elastomérico, debida a la hidrogenación parcial.

Esta observación, concuerda tanto con los resultados reológicos como con la morfología de las mezclas, con ello es posible decir que cuando se utilizan polímeros tipo SBEBS, se tiene una mejor compatibilidad que la que se presenta con polímeros tipo SBS.

6.5 COMPARACIÓN ENTRE LOS EFECTOS RESPECTO AL PESO MOLECULAR

6.6.1 Introducción

En el capítulo anterior el análisis de las mezclas de polímeros indicó que, a las concentraciones de polímero estudiadas, no hay un efecto neto del peso molecular de los polímeros usados en la preparación de las muestras sobre el comportamiento mecánico y morfología de los materiales obtenidos. Sin embargo, cuando se utilizan polímeros parcialmente hidrogenados, el comportamiento de las mezclas varía; quedando establecido que de las variables de composición de los polímeros estudiados (microestructura y peso molecular) es la composición del bloque elastomérico el que influye notablemente en la respuesta de los materiales.

En esta sección, se repite el análisis ahora para las mezclas ternarias constituidas de polímero hinchado por maltenos, maltenos y asfaltenos estabilizados con maltenos.

6.4.2 Discusión

La Figura VI.18 presenta la evolución del módulo complejo G^* respecto a la frecuencia, para los asfaltos modificados con los polímeros no hidrogenados P1 y P2 a ambas concentraciones.

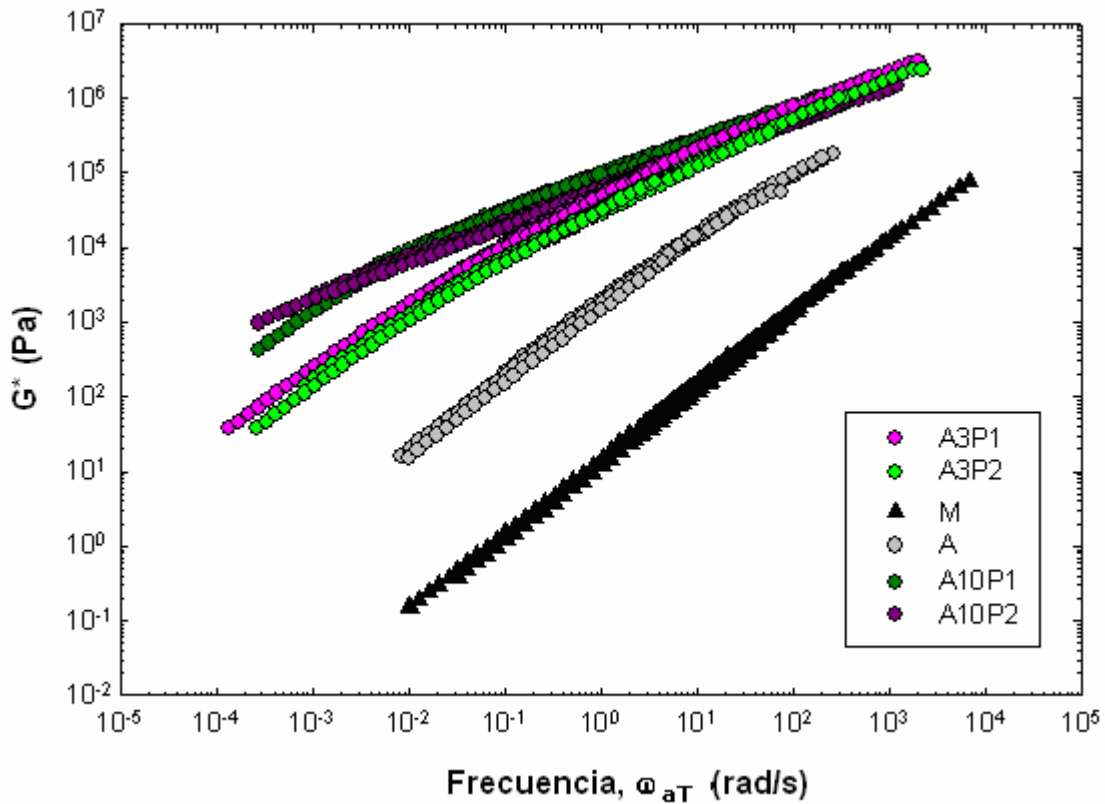


Figura VI.18 Perfil de G^* para las mezclas A3P1, A3P2, A10P1, A10P2, maltenos y asfalto

Los resultados con los polímeros no hidrogenados se enlistan a continuación:

- Las curvas maestras para una misma concentración de polímero, no se superponen (como en el caso de las mezclas polímero maltenos), siendo ligeramente más viscoelásticos los asfaltos modificados con el polímero de bajo peso molecular P1.
- Las curvas para los AMP con 10% en peso de polímero, son más viscoelásticas que las mezclas el 3% en peso de polímero.

- A frecuencias por arriba de 1×10^1 rad/s todas las mezclas a baja concentración de polímero se empalman con las mezclas a alta concentración de polímero, tal y como se observó en las mezclas polímero/maltenos.

La Figura VI.19 presenta la evolución del módulo complejo G^* respecto a la frecuencia, con los polímeros parcialmente hidrogenados P1H y P2H. Se observa que las curvas maestras de los asfaltos modificados con el polímero P1H (de mayor porcentaje de saturación) tienen valores más altos de viscoelasticidad (a ambas concentraciones), respecto a los asfaltos modificados con el polímero parcialmente hidrogenado de mayor peso molecular.

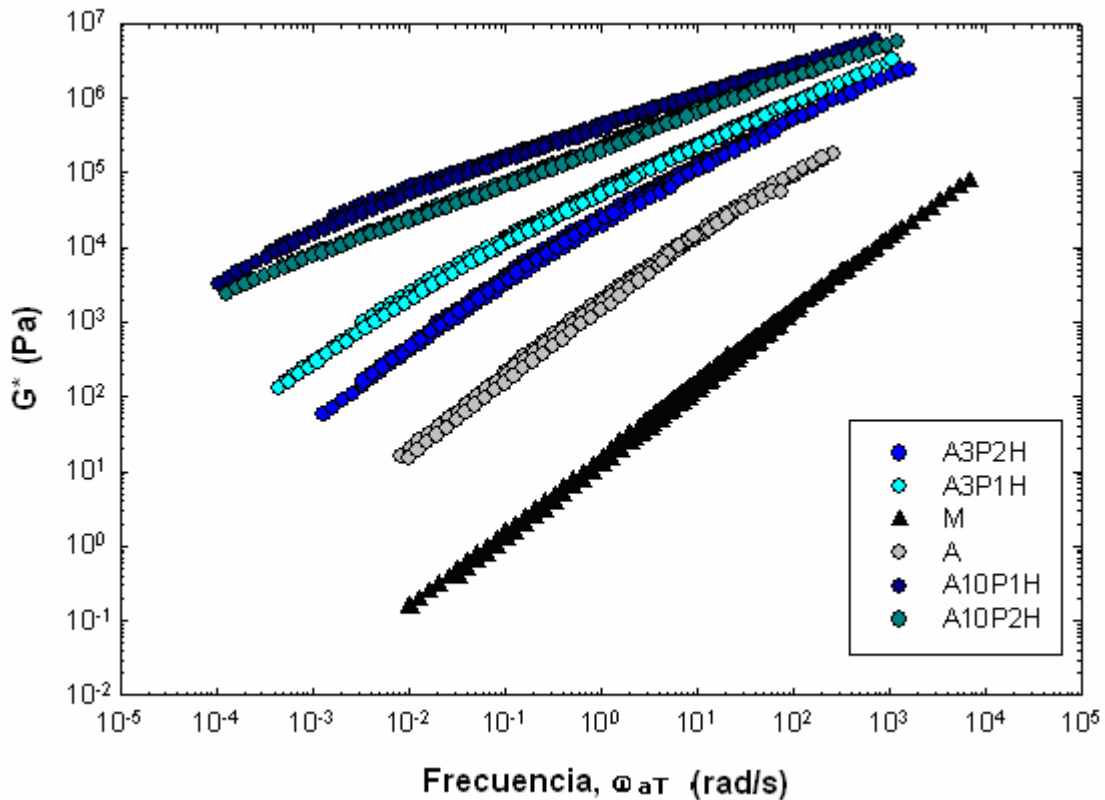


Figura V.19 Perfil de G^* para las mezclas A3P1H, A3P2H, A10P1H, A10P2H, maltenos y asfalto.

Estos resultados no hacen sino confirmar que el cambio en la microestructura de la cadena polimérica es un factor determinante en la respuesta mecánica de

los materiales, de más peso incluso que el cambio en el peso molecular de los polímeros (esto en el caso de los polímeros empleados en este estudio).

En la Figura VI.20 se presenta la respuesta de los materiales en términos de perfil del ángulo de fase δ , para los polímeros sin hidrogenar P1 Y P2.

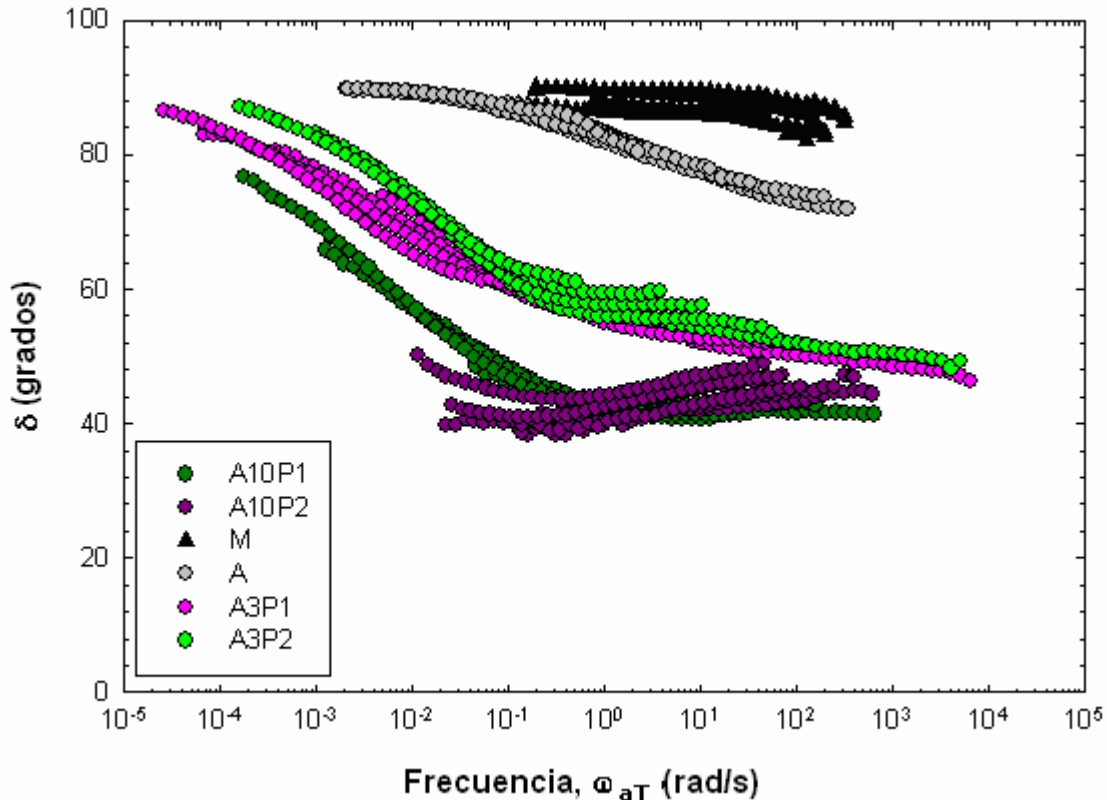


Figura VI.20 Perfil del ángulo de fase δ para las mezclas A3P1, A3P2, A10P1, A10P2, maltenos y asfalto.

Los resultados en términos del ángulo de fase para los polímeros sin hidrogenar a ambas concentraciones de polímero son muy similares a los obtenidos en términos de la magnitud viscoelástica (G^*).

Nuevamente, es difícil apreciar el efecto del peso molecular de los polímeros; no obstante, los asfaltos modificados con polímeros sin hidrogenar describen curvas similares al comportamiento del asfalto, el cual sufre un aumento en su elasticidad conforme la frecuencia aumenta (hacia bajas temperaturas),

frecuencia a la cual todas las curvas tienden a convergir (a $\delta \approx 40^\circ$). Finalmente los AMP a alta concentración de polímero tienen características más elásticas (debido a la inversión de fases).

En la Figura VI.21 se presenta el diagrama del ángulo de fase respecto a la frecuencia para las mezclas con los polímeros hidrogenados P1H y P2H.

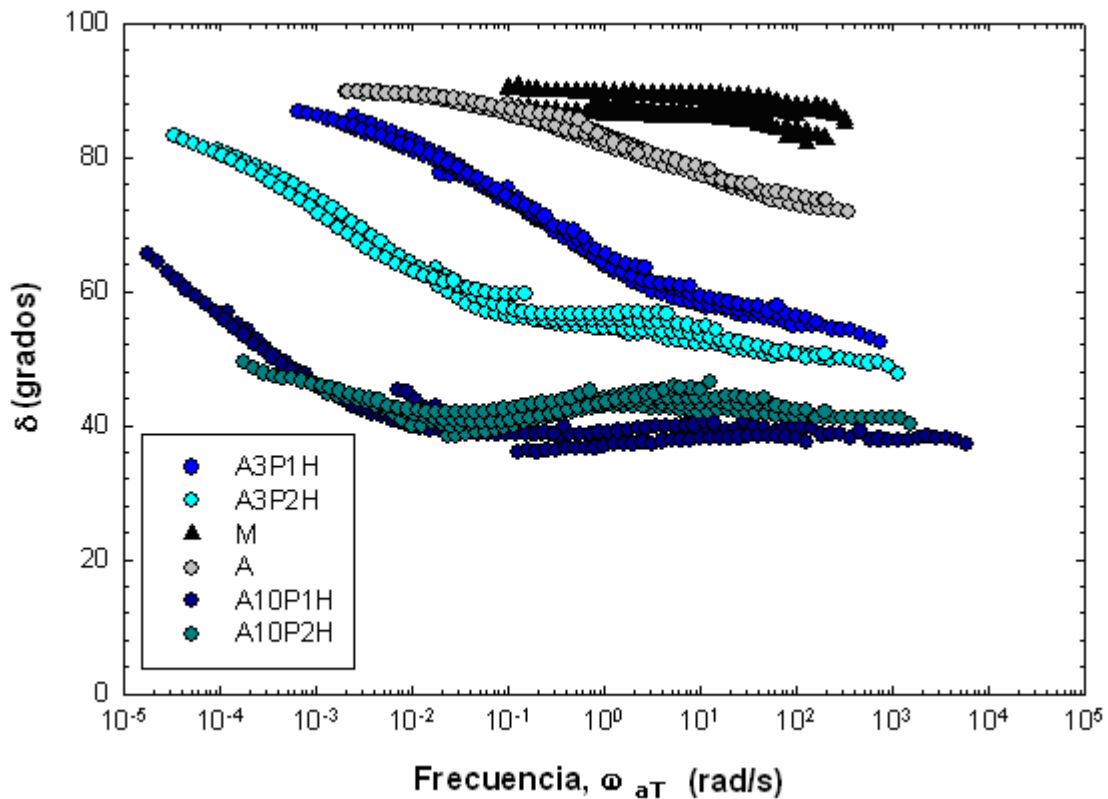


Figura VI.21 Perfil del ángulo de fase δ para las mezclas A3P1H, A3P2H, A10P1H, A10P2H maltenos y asfalto

El diagrama del ángulo de fase respecto a la frecuencia para los polímeros parcialmente hidrogenados siguen el mismo comportamiento observado, no obstante este diagrama fue más sensible a bajas concentraciones de polímero, donde se observa claramente el efecto de la microestructura del polímero.

A altas concentraciones de polímero, con el polímero de mayor peso molecular se observa un comportamiento elástico ($\delta \approx 50^\circ$) casi constante y ambas curvas a bajas temperaturas tienden al mismo valor de elasticidad ($\delta \approx 38^\circ$), mientras que a altas temperaturas su viscosidad aumenta.

Estos resultados corroboran que a altas temperaturas el sistema polímero/maltenos/asfaltenos mejor conocido como asfalto modificado, tiende a comportarse como un fluido viscoso, mientras que a bajas temperaturas el comportamiento es más cercano al de un sólido elástico. En todos los casos la fase rica en polímero gobierna el comportamiento reológico de los sistemas y la aportación de los asfaltenos es conferir una mayor viscoelasticidad a la mezcla, con mayor contribución de la componente elástica.

Finalmente la microscopía de fluorescencia no ofrece diferencias sustanciales en lo que a peso molecular se refiere, no importando la concentración, ni el porcentaje de saturación global de las mezclas estudiadas.

6.6 CONCLUSIÓN PARCIAL

Las características moleculares del polímero empleado en la obtención de asfaltos modificados tienen una influencia directa tanto en las propiedades mecánicas, como en la morfología.

En todo el intervalo de frecuencias estudiado, todos los asfaltos modificados con polímeros presentan un comportamiento mecánico cuya principal contribución es la respuesta de la fase rica en polímero, no importando si ha ocurrido o no una inversión de fases.

Se corrobora que con estos de copolímeros ramificados, no existe un efecto importante del peso molecular sobre el comportamiento mecánico y morfología de los AMP estudiados.

Los asfaltos modificados con polímeros parcialmente hidrogenados presentan una mejor distribución del polímero en la mezcla. El contar con una reducción de los dobles enlaces presentes en el bloque de polibutadieno hace al polímero más cristalino y con ello que se obtengan estructuras de macrorred más rígidas. Los sistemas polímero/asfalto son compuestos heterogéneos, donde coexisten tres fases, una fase rica en polímero hinchado, una fase rica en maltenos y una fase rica en asfaltenos estabilizados por maltenos.

Los asfaltenos contribuyen al aumento de la viscoelasticidad de las mezclas, principalmente en la contribución elástica, otorgando al sistema mayor resistencia a la deformación.

CONCLUSIONES

↳ Las condiciones de reacción del proceso de hidrogenación catalítica homogénea empleadas permitieron obtener polímeros parcialmente hidrogenados (SBEBs). Estas reacciones se llevaron a cabo en ausencia de reacciones de degradación no deseadas y entrecruzamiento de cadenas. La saturación parcial de los dobles enlaces del bloque de polibutadieno origina que los polímeros presenten características de materiales semicristalinos, con un consecuente aumento en su temperatura de transición vítrea.

↳ Los maltenos solos son materiales viscoelásticos capaces de disipar la tensión debida a un esfuerzo, sin presentar cambios en su estructura.

↳ Las mezclas polímero/maltenos son sistemas heterogéneos bifásicos que a baja concentración presentan una morfología tipo emulsión con partículas de polímero hinchado dispersas en una fase continua de maltenos, mientras que a alta concentración de polímero ocurre una inversión de fases. Estos sistemas son capaces de disipar esfuerzos como resultado de cambios estructurales. La caracterización reológica de las mezclas polímero malteno a baja concentración de polímero (3% en peso), muestra que la respuesta mecánica de este tipo de mezclas se encuentra regida por el comportamiento del polímero, en todo el intervalo de frecuencias estudiado.

↳ Un aumento en la concentración de polímero en la mezcla produce cambios en la estructura de los materiales, como puede observarse gracias a la presencia de puntos de entrecruzamiento de los módulos dinámicos, con lo cual, a altas temperaturas, las mezclas cambian su comportamiento de predominio elástico a viscoso. El análisis de la caracterización reológica de las mezclas al 10% ofrece una mayor evidencia de la influencia del peso molecular y la composición del bloque elastomérico del polímero que se haya utilizado para preparar las mezclas.

↳ A altas temperaturas es más evidente la influencia del polímero, debido a que el material en general se encuentra por arriba de la temperatura de transición vítrea del

bloque de poliestireno, parte del polímero que forma los nodos de las redes tridimensionales y responsable de la aportación elástica.

↳ Los sistemas polímero/asfalto son compuestos heterogéneos, donde coexisten tres fases, una fase rica en polímero hinchado, una fase rica en maltenos y una fase rica en asfaltenos estabilizados por maltenos. En todo el intervalo de frecuencias estudiado todos los asfaltos modificados con polímeros, presentan un comportamiento mecánico cuya principal contribución es la respuesta de la fase rica en polímero, no importando si ha ocurrido o no una inversión de fases. Los asfaltos modificados con polímeros parcialmente hidrogenados muestran una mejor distribución del polímero en la mezcla debido a que los polímeros tipo SBEBS presentan mejores estructuras de red tridimensionales.

↳ Las características moleculares del polímero empleado en la obtención de asfaltos modificados tienen una influencia directa tanto en las propiedades mecánicas, como en la morfología de los materiales obtenidos. Los resultados muestran que de las dos variables moleculares de los polímeros estudiados (microestructura y peso molecular), es la microestructura quien otorga mayores cambios al comportamiento reológico de las mezclas otorgándoles una mayor viscoelasticidad con una contribución mayoritaria del carácter elástico.

↳ Los asfaltenos, contribuyen al aumento de la viscoelasticidad de las mezclas, principalmente en la contribución de sus características elásticas, otorgando al sistema mayor resistencia a la deformación.

REFERENCIAS

1. a) Polacco G., Biondi D., Stastna J., Vlachovicova Z., Zanzotto L., *Macromol. Symp.*, **2004**, 218, 333. b) Polacco G., Berlincioni S., Biondi D., Stastna J., Zanzotto L., *Eur. Polym. J.*, **2005**, 41, 2831.
2. a) Nadkarni, V.M., Shenoy A.V., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1985**, 24, 476. b) King G.N., Muncy H.W., Prudhomme J.B., *Eng. Asphalt Paving Tech.*, **1986**, 55, 519.
3. Becker Y., Müller A.J., Rodríguez Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 90, 1772.
4. Ajideh H., Rangel A., Bahía H., Journal of the Transportation Research Board. 1875. TRB National Research Council, Washington D.C. **2004**, 56.
5. a) Koutalas G., Iatrou H., Lohse D.J., Hadjichristidis N., *Macromolecules*, **2005**, 38, 4996. b) Vazaios A., Lohse D.J., Hadjichristidis N., *Macromolecules*, **2005**, 38, 5468.
6. a) Corbett L.W., *Hydrocarbon Process.*, **1979**, 58, 173 b) Corbett, U.S : Patent 3940281, **1976**
7. a) Read J., Whiteroak D., Hunter R., *The Shell Bitumen Handboock.*, 3th ed. Riversdell Hause, Surrey, U.K., **1995**. b) Polacco G., Stastna J., Vlachovicova Z., Biondi D., Zanzoto L., *Polym. Eng. Sci.* **2004.**, 44, 12, 2185. c) Stastna J., Zanzotto L., Vacin O.J., *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**, 259, 200.
8. Vázquez Moreno Favio Salvador. Comunicación personal **2008**.
9. a) García-Morales M., Partal P., Navarro F.J., Martínez-Boza F., Gallegos C., González N., Muñoz M.E., *Fuel.*, **2004**, 83, 31 b) ASTM D3279-90
ASTM D4124-86
10. Nellensteyn F.J., *J. Inst. Petroleum Tech.* **1924**, 10, 311.
11. a) Pfeiffer J. P., Saal R.N., *J. Phys. Chem.*, **1939**, 44, 139. b) Saal R.N., Labout J.W.A., *J. Phys. Chem.*, **1940**, 44, 149.
12. Barth E.J., *Asphalt Science and Technology*, Ed., Gordon and Breach, 109 New York **1962**
13. Carreau P.J., Bousmina M., Bonniot F., *Can. J. Chem. Eng.*, **2000**, 78, 495

14. Ouyang C., Wang S., Zhang Y., Zhang Y., *Polym. Degrad. Stab.*, **2006**, 91, 795.
15. Fawcett A.H., McNally T., *Polymer*, **2000**, 41, 14, 5315.
16. Ho R.M., Adedeji A., Giles D.W., *J. Polym. Sci. Phys.*, **1997**, 35, 2857
17. Pérez-Lepe A., Martínez-Boza F.J., Attané P., Gallegos C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 100, 260
18. Champion L., Gerard J.F., Planche J.P., Martin D., Anderson D., *J. Mater. Sci.*, **2001**, 36, 451.
19. Lu X., Isacsson U. J., *J. Mater. Sci.*, **1999**, 34, 3737.
20. Jian-Shiuh Chen, P.E., Min-Chih Liao, Ming-Shen Shiah. "Asphalt Modified by Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer: Morphology and Model". *Journal of Materials in Civil Engineering*. May/June **2002**.
21. Lewandoski L.H., *Rubber Chem. Technol.*, **1994** 67, 3, 447.
22. Kraus G. *Rubb. Chem and Tecnol.* **1982**, 55, 1389.
23. Choquet F.S., Ista J., ASTM STP 1108, K.R. Wardlaw and S. Shuler Eds. ASTM, Philadelphia **1992**
24. Rondelez F., King G.N., *Supplément la Recherche*, 208, mars **1989**, 30.
25. Lu X., Isacsson U., *Materials and Structures*, **1997**, 30, 618
26. Bouldin M.G., Collins J.H., Berker A., *rubber chemistry and technology* **1991** 64 (4) 577
27. McKay K.W., Gros W.A., Diheil C.F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, **1995**, 947
28. Adejeji A., Grünfelder T., Bates F.S., Macosko W., *J. Polym. Eng. Sci.*, **1996**, 36, 12.
29. Wloczysiak P.; Vidal A.; Papirer E.; Gauvin P. *J Appl Polym Sci* **1997**, 65, 1595
30. Hsieh H. L.; Quirk R. P. *Anionic polymerization – Principles and practical applications*, Marcel Dekker: New York, **1996**
31. Isacsson U., Lu X., *J. Mat. Sci.*, **1999**, 34, 3737.
32. Schmidt M., Münstedt H., *Rheol. Acta.*, **2002**, 41, 205
33. Vargas M. A.; Chavez, A. E.; Herrera, R.; Manero, O. *Rubber Chem. Technol.* **2005**, 78, 620

34. Odian G. Principles of polymerization 3th edition. John Wiley & Sons Inc. **1991**
35. Rojas-García José Manuel., *"Effet de la microstructure, de la macrostructure, et de la composition des copolymères a base de styrene et butadiene sur les propriétés de bitumes modifiés"*. Tesis de Doctorado. Institut National Polytechnique de Lorraine. École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, **2005**.
36. Martínez Estrada Abigail "Efecto del contenido de azufre en el asfalto modificado con copolímero del tipo estireno-butadieno". Tesis de Doctorado UNAM **2008**.
37. a) Martínez Pardo Isaac, "Efecto de la hidrogenación catalítica homogénea de copolímeros modelo lineales y en forma de estrella sobre su microestructura y comportamiento térmico", Tesis de Licenciatura UNAM **2007**. B) Xicohtencatl Serrano Hugo, "Polimerización e Hidrogenación in-situ de butadieno e isopreno", Tesis de Maestría, UNAM Posgrado **2007**.
38. Monroy V.; Guevara, G.; Leon, I.; Correa, A.; Herrera, R. *Rubb Chem Technol*, **1993**, 66, 588
39. Yamauchi K., Akasaka S., Hasegawa H., Iatrou H., Hadjichristidis N., *Macromolecules*, **2005**, 38, 8022.
40. Lohse D. J., Milner S.T., Fetters L.J., Xenidou M., Hadjichristidis N., Mendelson R.A., Lyon M.K., Garcia-Franco C.A., *Macromolecules*, **2002**, 35, 3066.
41. Witt D.R., Hogan J.P., *J. Polym. Sci. Part A*, **1970**, 8, 2689.
42. Pittman C.U., Lewis E.H., Abid M., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1981**, A15, 897.
43. Spessard G.O., Miessler G.L. *Organometallic Chemistry*, Prentice Hall Inc., New Jersey, **1997**.
44. Escobar V.A., Petit A., Pla F., Herrera R., *Eur. Polym. Sci.*, **2000**, 36, 1817.
45. Campbell P., White J.R., "Polymer Characterization. Physical Chemistry" **1996**

46. Sardelis K.; Michels, H. J.; Allen, G. *Polymer* **1984**, 25, 1011
47. Airey G.D.; *J. Mater. Sci.*, **2004**, 39, 951.
48. Lesueur, D.; Gerard, J. F.; Claudy, P.; Létoffé, J. M.; Planche, J. P.;
Martin, D. *Rheol* 1996, 40, 813
49. Lesueur D., Gérard J.F., Claudy P., Létoffé J.M., Martin D., Planche J.P.,
J, Rheol., 1998, 42,
50. González-Aguirre P., Medina-Torres L., Schrauwen C., Fonteix C., Pla
F., Herrera-Nájera R., *J. Appl. Polym. Sci.* **2008** in press.