



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Estudio de mezclas maltenos/SBR en función de su  
morfología y viscoelasticidad lineal**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**HENDI EVELIN SALAZAR GÓMEZ**



**MÉXICO, D.F.**

**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 PROF: MANUEL FERNANDO RUBIO ARROYO

Vocal PROF: RAFAEL HERRERA NAJERA

Secretario PROF: ANGEL ENRIQUE CHAVEZ CASTELLANOS

1er Suplente PROF: LUIS MEDINA TORRES

2o Suplente PROF: PAOLA BEATRIZ GONZALEZ AGUIRRE

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 213.  
Conjunto E, Facultad de Química.  
Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor del tema:

---

Dr. Rafael Herrera Nájera

Supervisor técnico:

---

Dr. Luis Medina Torres

Sustentante:

---

Hendi Evelin Salazar Gómez

*Dedicado a mi abuelita Fina (1924-2007), gracias abuelita,  
"tanto calaveriar..."*

## **AGRADECIMIENTOS.**

A Dios padre, gracias a ti por todo tu amor bendito que me llena de energía y fortaleza día con día; por cada sueño cumplido, por cada triunfo, por cada tropiezo, por cada momento de mi vida, gracias.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Química por la oportunidad invaluable brindada.

Al proyecto PAPIIT IN114303-3.

Al doctor Rafael Herrera, gracias por todo su apoyo y confianza permitiéndome realizar uno de los proyectos más importantes de mi vida.

Al doctor Luis Medina, por todas sus enseñanzas, dedicación, apoyo y paciencia, siendo para mí no solo un asesor incomparable sino también un formidable amigo.

A Paola González, por su apoyo y sus enseñanzas, por ser una gran profesora en mi primer semestre dándome mi primera lección en la facultad, gracias.

A mis compañeros del laboratorio 213 del conjunto E de la Facultad de Química, al profesor Rodolfo y Esteban por ayudarme a abrirme camino en este trabajo, a Daniuska, Diana, Alejandra, Margarita, Gustavo, Luis, Graciela, Eidi, Hugo, Alonso, Isaac y a mi buen amigo Sergio.

A mis amigos Brenda, Liz, Oscar (Topo), mis primeros verdaderos amigos en la facultad, jamás olvidaré todo su apoyo y su valiosa amistad incondicional que me han brindado, gracias amigos por todo.

A Adolfo gracias por ser un amigo siempre confiable; a Edith, Marychuy, Ofelia, Marisol, Blanca, Ramplix, Francisco, Roberto y todos los demás “donos”, con ustedes viví mis primeros años en la facultad, gracias por su amistad y por esas largas pero agradables tardes en la dona.

A mis amigos ingenieros que conocí a lo largo de la carrera: Erika, Raquel, Mayra, Gaby, Meche, Berenice, Mabel, Gabo, Alejandro, Joel, Israel, Ángel, Ulises, Miguel, Jorge, Martín, Carlos, y todos aquellos que me brindaron su amistad y apoyo.

A Guido (Alberto), por estos los últimos meses que hemos vivido juntos y que han sido maravillosos, tu compañía me llena de alegría, gracias por todo.

A mi buen amigo Juan Luis, desde la prepa gracias por tu valiosa amistad, por tu apoyo, confianza, comprensión y paciencia.

A mis padres Concepción Gómez y Antonio Salazar por brindarme todo su apoyo, comprensión, cariño, consejos, enseñanzas, y mucho más, este triunfo es tanto mío como de ustedes, gracias por todo papás.

A mis hermanos Luis, Samuel y Andrés, por su cariño, comprensión y apoyo, y sobre todo por sus múltiples travesuras, que sería de mi sin ustedes, gracias por todo hermanos.

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>2. OBJETIVO</b>	4
2.1. Objetivos particulares	4
<b>3. ANTECEDENTES</b>	5
3.1. Definición de asfalto	5
3.1.1. Asfaltos naturales	6
3.1.2. Asfaltos derivados del petróleo	6
3.2. Composición del asfalto	8
3.3. Estructura del asfalto	10
3.4. Asfaltos modificados	11
3.4.1. Características de los polímeros tipo SBS empleados en la modificación de asfaltos	13
3.5. Caracterización de asfaltos modificados	15
3.5.1. Reología	15
3.5.2. Microscopía de fluorescencia	20
<b>4. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	22
4.1. Separación maltenos y asfaltenos	22
4.2. Características del polímero utilizado	23
4.3. Preparación de la mezcla	24
4.4. Proceso de mezclado	25
4.5. Caracterización reológica	27
4.5.1. Principio de superposición Tiempo-Temperatura (TTS)	31
4.6. Microscopía de fluorescencia	32
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	34
<b>6. CONCLUSIONES</b>	47

<b>7. APÉNDICE</b>	49
7. I Teoría de la viscoelasticidad lineal	49
7. II Curvas Maestras	52
<b>8. BIBLIOGRAFÍA</b>	56

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Obtención del asfalto	7
Figura 2	Separación de asfalto con el uso de n-heptano	8
Figura 3	Estructura del asfalto	10
Figura 4	Polímero lineal	14
Figura 5	Red polimérica	14
Figura 6	Polímero (estireno-butadieno-estireno), SBS	15
Figura 7	Curva maestra para los módulos	19
Figura 8	Equipo separación maltenos/asfaltenos	23
Figura 9	Equipo modificación de maltenos	26
Figura 10	Reómetro de esfuerzos controlados modelo AR2000	27
Figura 11	Zona de viscoelasticidad lineal para maltenos	28
Figura 12	Perfil de tiempo en un experimento de cizalla simple oscilatoria	29
Figura 13	Principio de superposición Tiempo-Temperatura (TTS)	31
Figura 14	Microscopio Electrónico (Carl Zeiss)	33
Figura 15	Diagrama de Han de maltenos y de las mezclas M/P a concentraciones bajas de polímero SBS25.	34
Figura 16	Módulo complejo ( $G^*$ ) del blanco de maltenos y de las mezclas M/P a concentraciones bajas de polímero SBS25.	36
Figura 17	Ángulo de fase ( $\delta$ ) del blanco de maltenos y de las mezclas M/P a concentraciones bajas de polímero SBS25.	38
Figura 18	Diagrama de Han del blanco polímero SBS25 y de las mezclas M/P a concentraciones altas de polímeros.	40
Figura 19	Módulo complejo ( $G^*$ ) del blanco de polímero SBS25 y de las mezclas M/P a concentraciones altas de polímero SBS25.	41
Figura 20	Ángulo de fase ( $\delta$ ) del blanco polímero SBS25 y de las mezclas M/P a concentraciones altas de polímero SBS25.	43
Figura 21	Foto microscopía sistema malteno/0.25% p/p SBS25	45
Figura 22	Foto microscopía sistema malteno/0.35% p/p SBS25	45
Figura 23	Foto microscopía sistema malteno/0.5% p/p SBS25	46
Figura 24	Foto microscopía sistema malteno/1.0% p/p SBS25	46
Figura 25	Foto microscopía sistema malteno/1.5% p/p SBS25	46
Figura 26	Foto microscopía sistema malteno/2.0% p/p SBS25	46
Figura II.1	Curvas maestras (TTS) de los espectros mecánicos dinámicos para las mezclas SBS/maltenos a concentraciones de polímero (0.35-1.0% p/p)	52
Figura II.2	Curvas maestras (TTS) de los espectros mecánicos dinámicos para las mezclas SBS/maltenos a concentraciones de polímero (1.0-2.0% p/p)	53

Figura II.3	Curvas maestras (TTS) de los espectros mecánicos dinámicos para las mezclas SBS/maltenos a concentraciones de polímero (40-60% p/p)	54
Figura II.4	Curvas maestras (TTS) de los espectros mecánicos dinámicos para las mezclas SBS/maltenos a concentraciones de polímero (60-80% p/p)	55

## 1. INTRODUCCIÓN

El asfalto es considerado como un compuesto formado por dos fases: una *fase malténica*, donde están los componentes de menor masa molecular y una fase dispersa, de compuestos denominados *asfaltenos* con alta masa molecular, elementos que le proporcionan las características de firmeza, aglutinación y ductilidad; es conveniente enfatizar que en *los máltenos* va a interactuar el polímero modificador hinchándolo o disolviéndolo en ella facilitando su incorporación <sup>[1]</sup>. Un asfalto con propiedades termomecánicas mejoradas se consigue con la integración de moléculas de polímeros (SBS) en la estructura del asfalto, esta micromorfología bifásica y las interacciones existentes entre las moléculas del polímero y los componentes del asfalto, parecen ser la causa del cambio de propiedades que experimentan los asfaltos modificados con polímeros <sup>[2]</sup>. El efecto principal de añadir polímeros a los asfaltos es el cambio en la relación viscosidad y temperatura permitiendo mejorar de esta manera el comportamiento del asfalto tanto a bajas como a altas temperaturas <sup>[3]</sup>.

El asfalto modificado con polímero es un material que consiste de una mezcla de dos componentes principales: el asfalto y el polímero modificador (SBS), y por lo tanto su comportamiento dependerá del grado de dispersión que pueda alcanzar <sup>[1]</sup>.

Actualmente el desarrollo de diferentes tipos de elastómeros ha permitido modificar el asfalto de manera más efectiva. Particularmente los polímeros SBS (estireno-butadieno-estireno) combinan propiedades de termoplásticos y elastómeros, por lo que comúnmente se les denomina hules termoplásticos. Este tipo de polímeros son rígidos por debajo de la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) y deformables por encima de esta temperatura. Podemos representar un polímero de este tipo como formado por una serie de cadenas poliméricas entrelazadas entre sí. Este entrecruzamiento proporciona rigidez al polímero dificultando el movimiento de las cadenas.

En la literatura se ha reportado <sup>[4]</sup> que el asfalto es un material con características viscoelásticas, es decir que presenta un comportamiento tanto viscoso como elástico, y estas propiedades reológicas son función de la temperatura, del tiempo y del tipo de carga al que este sometido. A temperaturas suficientemente bajas y grandes esfuerzos, el asfalto se comporta esencialmente como un sólido quebradizo; al incrementarse la temperatura y reducirse la carga, las propiedades viscosas del asfalto se hacen evidentes. A temperaturas altas y largos tiempos de carga, el asfalto es esencialmente un líquido viscoso.

Las características reológicas de este tipo de mezclas son algunos de los criterios esenciales en el desarrollo de nuevas propiedades mecánicas, tal como: disminuir en su totalidad la posibilidad de una pronta ruptura o formación de grietas en carpetas asfálticas. El comportamiento reológico dependerá del grado de dispersión que se pueda alcanzar entre el polímero y el asfalto (maltenos y asfaltenos). Dentro de la naturaleza química del asfalto se debe enfatizar que sólo los maltenos van a interactuar con el polímero modificador hinchándolo o disolviéndose, facilitando así su incorporación. Los principales factores que determinan el grado de dicha incorporación son: la naturaleza química del asfalto (origen); las características moleculares del polímero modificador, las condiciones de producción del asfalto modificado (AM), la composición de la mezcla, el tiempo, temperatura, el grado de homogenización durante el mezclado; las condiciones de almacenamiento y de su aplicación.

En este documento se presenta la investigación realizada para determinar el comportamiento reológico de mezclas maltenos/polímero (M/P) en concentraciones bajas (0.25, 0.35, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0% p/p) y altas (40, 50, 60 y 80% p/p) de polímero SBS25. Las respuestas reológicas fueron evaluadas en un reómetro de esfuerzo controlado modelo AR2000 empleando una geometría de platos paralelos (diámetro = 25 mm;  $\Delta h = 0.5$  mm). Donde las propiedades viscoelásticas seguidas fueron: el módulo de almacenaje o elástico ( $G'$ ) y el módulo de pérdida o viscoso ( $G''$ ) en una pequeña amplitud de deformación, una vez determinada la zona lineal el barrido de frecuencia fue de 0.1 a 600 rad/s a las diferentes concentraciones de las mezclas con el polímero en

maltenos (0.25-2% y 40-80% p/p) y temperaturas diferentes (25-80°C para altas concentraciones de maltenos y bajas concentraciones de polímero, y 100-140°C para bajas concentraciones de maltenos y altas concentraciones de polímero). Así pues, el estudio de las propiedades viscoelásticas de estas dispersiones a diferentes temperaturas y concentraciones en las mezclas con polímero SBS, generan una amplia ventana de comportamientos termomecánicos de suma importancia en diversas aplicaciones industriales.

A la par con los resultados reológicos se empleó microscopia de fluorescencia, este método se usó a fin de tener una idea de la dispersión del polímero en los maltenos, es decir, de su compatibilidad. En esta técnica la muestra es iluminada con luz de pequeña longitud de onda (390-420nm). Parte de esta luz es absorbida por la muestra y remitida como fluorescencia. La longitud de onda de la luz enviada es mayor que la de la luz de incidencia. El objetivo principal de este trabajo es lograr un mejor entendimiento del impacto de los maltenos en mezclas con polímeros (SBS) y su respuesta termomecánica en este tipo de dispersiones no-Newtonianas.

## **2. OBJETIVO**

Investigar el comportamiento reológico de las mezclas maltenos/polímero (M/P) con concentraciones bajas (0.25, 0.35, 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0% p/p) y altas (40, 50, 60 y 80% p/p) de copolímero de butadieno-estireno en bloque.

### **2.1. OBJETIVOS PARTICULARES**

- Obtener un lote de maltenos del asfalto AC-20 (PEMEX, Salamanca) mediante el proceso estándar de separación con n-heptano.
- Preparar las mezclas M/P, mediante un proceso de “mezclado en caliente” a diferentes concentraciones de polímero SBS.
- Caracterizar las mezclas M/P mediante pruebas reológicas de viscoelasticidad lineal, la cual es usada cuando la deformación encontrada por los materiales es suficientemente pequeña para que el material no modifique su estado de equilibrio.
- Caracterizar las mezclas M/P mediante microscopía de fluorescencia.
- Analizar los datos de reometría mediante diagrama de Han, módulo complejo ( $G^*$ ) y el ángulo de fase ( $\delta$ ).

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1. Definición de asfalto

El asfalto es un material de color negro, denominado comúnmente *chapopote* (del náhuatl *tzauctli*, pegajoso, y *popochtli*, perfume), constituido principalmente por asfaltenos, resinas y aceites, elementos que proporcionan características de aglutinación y ductilidad, es sólido o semisólido. Al calentarse disminuye su viscosidad hasta alcanzar un estado líquido, además otorga cierta flexibilidad a la mezcla de agregados minerales con los que es usualmente combinado <sup>[3]</sup>. Así pues, el asfalto es una mezcla compleja en la que predominan hidrocarburos naturales C/H en 89-90%, con una menor cantidad de estructuras heterocíclicas y grupos funcionales con contenido de azufre, nitrógeno y oxígeno, el asfalto también contienen trazas cuantitativas de metales; sus propiedades no sólo dependen del crudo del cual es obtenido, sino también de su proceso de refinación <sup>[3,5]</sup>.

El asfalto tiene diferentes aplicaciones industriales, tales como emulsiones para impermeabilizantes de techos, y en general en aplicaciones de impermeabilidad al agua; entendiéndose por emulsión la incorporación de una fase dispersa en un medio continuo <sup>[1]</sup>, posteriormente se empezó a utilizar como ligante en el sector de pavimentos. Sin embargo el intervalo de temperatura en el cual su uso es óptimo es muy reducido, dado que es quebradizo a temperatura baja y fluye a temperatura alta; es por eso que años recientes se ha modificado el cemento asfáltico con el propósito de obtener un asfalto de mejor calidad o de mayor resistencia que la que ofrecía un cemento asfáltico normal <sup>[1,2]</sup>.

La clasificación de los asfaltos se da de acuerdo a su origen ya sea en asfaltos naturales y asfaltos derivados del petróleo:

### **3.1.1. Asfaltos naturales**

El petróleo al subir a la superficie terrestre a través de las grietas queda bajo la acción de agentes atmosféricos como el viento y el sol. Debido a esto se produce una separación de los gases y los aceites más ligeros; luego de esta “refinación natural” queda un residuo de mayor viscosidad <sup>[4]</sup>.

Esta formación natural ha dado lugar a encontrar al asfalto como escurrimientos superficiales en depresiones terrestres, dando origen a los lagos del asfalto; también aparecen impregnado los poros de algunas rocas, denominándose rocas asfálticas. Así también se encuentran mezclados con elementos minerales, como pueden ser arenas y arcillas en cantidades variables, debiendo someterse a posteriores procesos de purificación, para que luego puedan ser utilizados en pavimentación <sup>[4]</sup>.

Por otro lado, en la isla Trinidad cerca de la costa de Venezuela se encuentra un lago de asfalto natural, que es uno de los principales yacimientos de la tierra<sup>[4]</sup>.

### **3.1.2. Asfaltos derivados del petróleo**

Los asfaltos más utilizados hoy en día son los derivados del petróleo, los cuales se obtienen por medio de refinación del crudo. Una refinería es una planta de manufactura de productos químicos y combustibles; la refinería destila el petróleo crudo a través de una serie compleja de reacciones químicas y de cambios físicos para producir: gasolina, gas LP, combustóleos, *asfalto*, coque, entre otros <sup>[4, 6]</sup>.

En México los centros de refinación en lo que se refiere a destilación de crudo se encuentran distribuidos tanto en la costa del Golfo (Reynosa, Madero, Poza Rica, Minatitlán y Cangrejera), del Pacífico (Salina Cruz), el Norte de la República (Cadereyta) y el centro de la misma (Salamanca y Tula) <sup>[6]</sup>.

La destilación es un proceso fundamental en esta industria, pues permite hacer la separación de los hidrocarburos del petróleo crudo, aprovechando sus diferentes puntos de ebullición, es decir, la temperatura a la cual hierve una sustancia. El primer proceso que aparece en una refinería es la destilación primaria del petróleo donde su función principal es separar los diferentes componentes del crudo obteniendo el *crudo reducido* y productos como gas combustible, gasolina de destilación directa, naftas ligera y pesada, entre otros. El *crudo reducido* es introducido en una torre de destilación atmosférica o al vacío (~375°C), donde el residuo de este proceso es el asfalto mezclado con otros componentes tales como aceites lubricantes; este residuo es introducido en una columna en donde se pone en contacto con propano líquido, que disuelve todos los componentes excepto el asfalto, que se deposita en el fondo de la columna. La columna se opera por lo regular a presiones de unos 35 kgf/cm<sup>2</sup> para mantener el propano al estado líquido a las temperaturas de operación (~70 - 120°C). La fracción de asfalto en el fondo de la columna se despoja por último de partes volátiles, introduciendo vapor, y el vapor de agua y los vapores destilados de petróleo ascienden para unirse al resto de los vapores <sup>[7]</sup> (ver Figura 1).

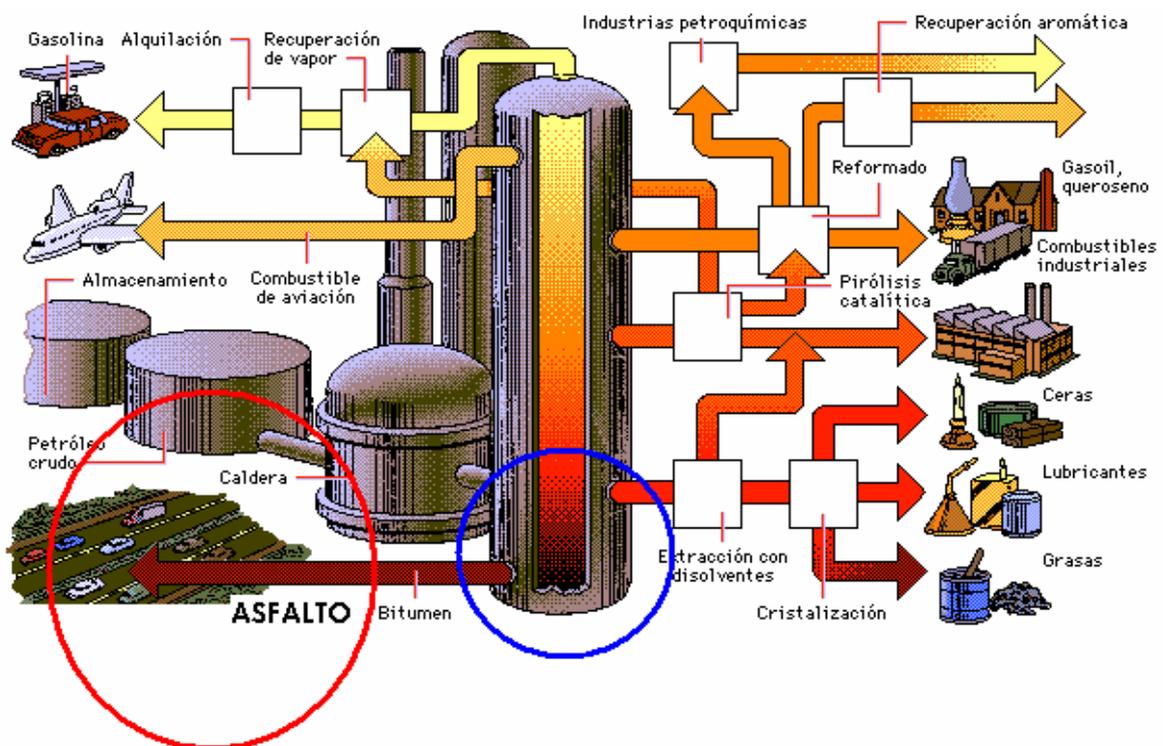


Figura 1. Obtención de asfalto<sup>[7]</sup>.

Entre los factores que afectan la composición de los cementos asfálticos, podemos mencionar al crudo del cual proviene y al proceso de refinación empleado en las refinerías de petróleo, ya sea por destilación del crudo a presión atmosférica, destilación por vacío con o sin vapor y la refinación por disolventes, caso de deasfaltizado por propano, o por soplado [8].

### 3.2. Composición del asfalto

Para conocer más a fondo la composición del asfalto se aplicó, a principios del siglo XX, la técnica de “fraccionamiento con disolventes”, donde se separa a los asfaltos en dos fracciones mediante nafta (componente de la gasolina, pentano y hexanos más pesados), denominando asfaltenos a la fracción insoluble y maltenos a la fracción soluble en la misma. Esta técnica fue reemplazada rápidamente por el uso de n-pentano para separar las fracciones solubles en hidrocarburos saturados de la fracción insoluble en los mismos. Más tarde se utilizó n-hexano para separar los asfaltenos y otras cuatro fracciones en su intento de separar los complejos compuestos químicos que dan lugar a los asfaltos. Posteriormente se simplificó la técnica de fraccionamiento utilizada hasta el momento, se modificó el método separando con n-heptano los asfaltenos y los maltenos, estos últimos subdivididos en saturados y resinas (aromáticos) principalmente (ver Figura 2) [8, 9].

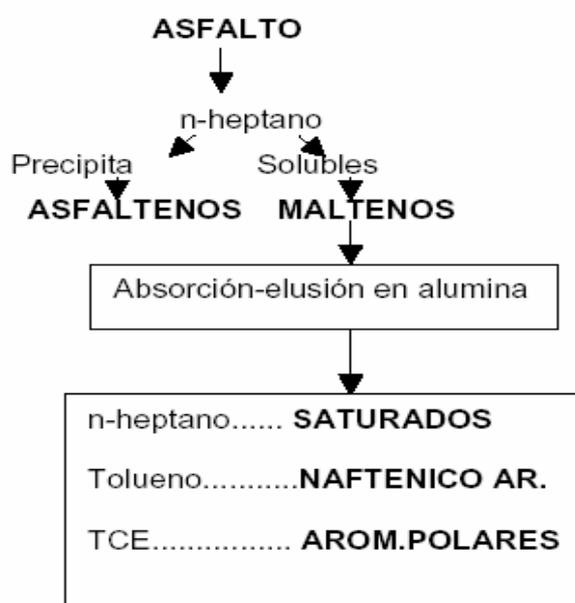


Figura 2. Separación de asfalto con el uso de n-heptano [8].

Las principales características de estos cuatro grupos son las siguientes <sup>[8]</sup>:

- a) **Asfaltenos:** son sólidos amorfos de color negro y café, insolubles en heptano, contienen carbono e hidrogeno, algo de azufre y oxigeno.
- b) **Resinas:** son sólidos o semisólidos de color negro, solubles en heptano igual que los asfaltenos su composición es de hidrogeno y carbono, con contenidos pequeños de oxigeno.
- c) **Aromáticos:** son líquidos viscosos de color negruzco, están compuestos por cicloalcanos de bajo peso molecular, en el asfalto representan la mayor proporción como medio de dispersión para los asfaltenos.
- d) **Saturados:** son aceites viscosos de coloración amarillenta, comprenden una cadena lateral o ramificada de hidrocarburos alifáticos, junto con radicales cíclicos y algunos aromáticos.

En general, los maltenos constituyen la fase continua del asfalto, son la fracción soluble en n-heptano, tienen color café oscuro, están formados por resinas aromáticas y aceites saturados. Las resinas (aromáticos) son partículas semisólidas o sólidas a temperatura ambiente, las cuales son fluidas cuando se calientan y frágiles cuando se enfrían; proveen ductilidad y viscosidad. Los aceites saturados son líquidos incoloros solubles en la mayoría de los disolventes; mientras que los asfaltenos son partículas grasas pegajosas sólidas discretas, de alta viscosidad que proveen elasticidad resistencia y adhesión al asfalto <sup>[8]</sup>.

### 3.3. Estructura del asfalto

Un modelo para explicar la estructura del asfalto es el modelo de Nellensteyn (1924), basado en que la presencia de los asfaltenos o hidrocarburos de mayor peso molecular que se encuentran rodeados de los compuestos de hidrocarburos de menor peso molecular de la fase malténica, así pues propone a los asfaltos como un sistema miscelar coloidal o como una dispersión de partículas de asfaltenos en maltenos.

Este sistema bifásico se ha representado por miscelas de asfaltenos que se encuentran dispersas en la fase malténica, en donde las resinas se encarga de mantener en suspensión a los asfaltenos. (Ver Figura 3) <sup>[3,4]</sup>.

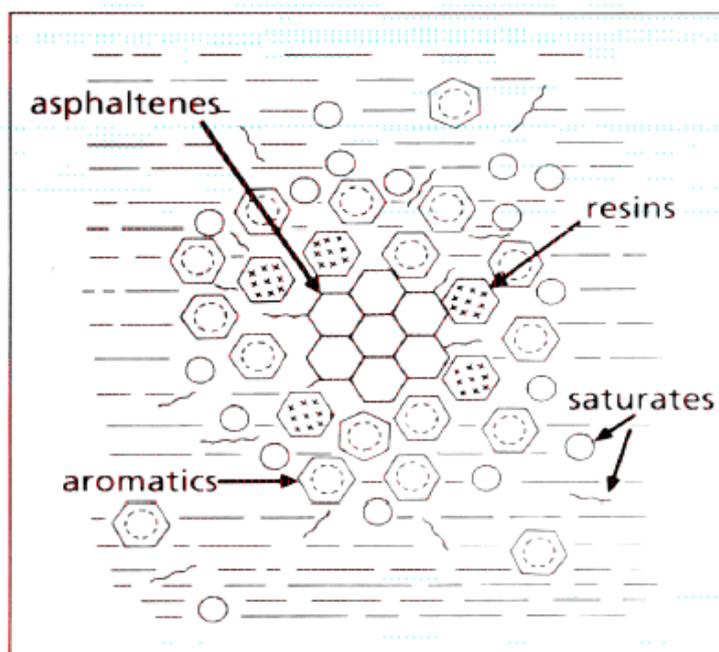


Figura 3. Estructura del asfalto <sup>[4]</sup>

Los asfaltos con entidades discretas de asfaltenos dispersas en la fase malténica como grandes aglomeraciones moleculares y en algunos casos asociados a través de compuestos aromáticos de alto peso molecular tendrán un comportamiento tipo sol, las miscelas están separadas; en tanto que si se encuentran interactuando entre ellas formando una estructura más o menos rígida el comportamiento del asfalto será de tipo gel. Esta condición depende de la concentración y carácter químico de las dos fases <sup>[4]</sup>.

De acuerdo con este modelo, los asfaltenos le dan las características de dureza al asfalto mientras que los maltenos están ligados con sus propiedades elásticas. Entre estas propiedades solubilizantes de los componentes de peso molecular más bajo del sistema se incluye, la elasticidad y la variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla <sup>[4]</sup>.

La estructura química de las cuatro principales fracciones del asfalto y sus propiedades las podemos esquematizar en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1. Propiedades químicas de las cuatro fracciones que componen al asfalto <sup>[4]</sup>.

FRACCIÓN	DESCRIPCIÓN	REACTIV.QCA*	FUNCIÓN PRINCIPAL
<b>ASFALTENOS</b>	HC de mayor peso molecular	Baja	Centro o cuerpo de la miscela
<b>SATURADOS</b>	HC saturados	Baja	Fase dispersante
<b>NAFT.AROM</b>	HC Nafténico Aromáticos	Media	Fase dispersante
<b>POLARES</b>	HC arom. de bases nit.	Alta	Fase dispersante

\*REACTIV.QCA: Reactividad Química

### 3.4. Asfaltos modificados con polímero

El asfalto modificado con polímero (AMP), es un material que consiste de la mezcla de dos componentes principalmente: el asfalto y el polímero modificador, siendo conveniente enfatizar que el polímero va a interactuar en la parte malténica del asfalto, hinchándolo o disolviéndolo en ella facilitando su incorporación, y por lo tanto, el comportamiento del AMP dependerá del grado de dispersión que pueda alcanzar el polímero <sup>[1]</sup>.

Un asfalto con propiedades termomecánicas mejoradas, se consigue con la interacción de moléculas de polímeros en la estructura del asfalto, formando una "red polimérica" distribuida en el asfalto, otorgándole a éste último las propiedades del polímero. Las interacciones existentes entre las moléculas del

polímero y los componentes del asfalto parecen ser la causa del cambio de propiedades que experimentan los AMP. El efecto principal de añadir polímeros a los asfaltos es el cambio en la relación fluidez-temperatura permitiendo mejorar de esta manera el comportamiento reológico del asfalto tanto a bajas como a altas temperaturas <sup>[2,3]</sup>.

Para explicar mejor el comportamiento del asfalto, se ha considerado que las moléculas de mayor tamaño forman redes tridimensionales, las cuales determinan las propiedades mecánicas del asfalto. Si la red es muy rígida, el asfalto sufre deformaciones permanentes cuando se vence la resistencia de dicha red; en cambio, si la red es muy flexible, el asfalto tiende a fluir pero es muy difícil que mantenga su forma <sup>[8]</sup>. Por lo tanto, al modificar el asfalto con polímero, es posible obtener un asfalto con mejores propiedades mecánicas y una mayor recuperación elástica. 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.

Actualmente, el desarrollo de diferentes tipos de polímeros ha permitido modificar el asfalto de manera más efectiva. Para que los asfaltos con polímeros consigan las propiedades óptimas, hay que seleccionar cuidadosamente el asfalto base, el tipo de polímero, la dosificación, la elaboración y las condiciones de almacenaje. Cada polímero tiene una concentración crítica, que por encima de ésta concentración el polímero se hincha, y por debajo de ésta, pasan a estar muy solubilizados y aumenta su viscosidad, sin mejorar la elasticidad y su resistencia a un esfuerzo aplicado <sup>[4]</sup>. Cabe mencionar que los AMP una de las razones de su posible uso es el de disminuir la energía requerida para la producción, almacenamiento y aplicación de cementos asfálticos en carreteras <sup>[8]</sup>.

#### **3.4.1. Características de los polímeros tipo SBS empleados en la modificación de asfaltos**

Los polímero son sustancias de alto peso molecular formada por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas llamadas monómeros

(compuestos químicos de una misma clase con moléculas simples). Se forman así moléculas gigantes que toman formas diversas: cadenas en forma de escaleras, cadenas unidas, cadenas largas y sueltas<sup>[9]</sup>, etc.

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 <sup>[9]</sup>.

Los tipos de polímeros usados en pavimentación principalmente se clasifican en tres grupos:

- a) copolímeros en bloque y otros termoplásticos (estireno-butadieno SB, estireno-butadieno-estireno SBS, estireno-isopreno-estireno SIS).
- b) hules sintéticos y naturales (polibutadieno PB, hule natural NR, poliisopreno PI).
- c) fibras (echas de celulosa, poliéster, polipropileno, poliamidas).

En años recientes las propiedades termomecánicas de los copolímeros (tribloque) han sido extensamente estudiadas, la naturaleza termoplástica del estireno-butadieno-estireno (SBS) a altas temperaturas y su capacidad de formar una red más estable a temperaturas bajas explica la preferencia de estas clases de materiales para modificar los asfaltos <sup>[10]</sup>.

Cabe mencionar que, el polímero tipo estireno-butadieno-estireno (SBS) en el que los monómeros se polimerizan por partes formándose cadenas rígidas de poliestireno, y elásticas de polibutadieno unidas entre ellas (ver Figura 4) <sup>[10]</sup>.



Figura 4. Polímero lineal <sup>[10]</sup>

Las dos partes de la molécula de polímero son inmiscibles formándose una estructura de red tridimensional, combinan propiedades de termoplásticos y

elastómeros, por lo que comúnmente se les denomina hules termoplásticos <sup>[10]</sup>. Este tipo de polímeros son rígidos por debajo de la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) habiéndose reportado  $-34.5^{\circ}\text{C}$  y  $-4.6^{\circ}\text{C}$  <sup>[9]</sup>, además de ser deformables por encima de esta temperatura. Podemos representar un polímero de este tipo como formado por una serie de cadenas poliméricas más o menos entrelazadas entre sí (ver Figura 5). Este entrecruzamiento proporciona rigidez al polímero dificultando el movimiento de las cadenas. Estos polímeros poseen una morfología bifásica, con dominios esféricos formados por la parte estirénica dentro una matriz o malla de polibutadieno. Los dominios de poliestireno actúan como entrecruzamientos físicos formando así redes elastoméricas <sup>[10]</sup>.

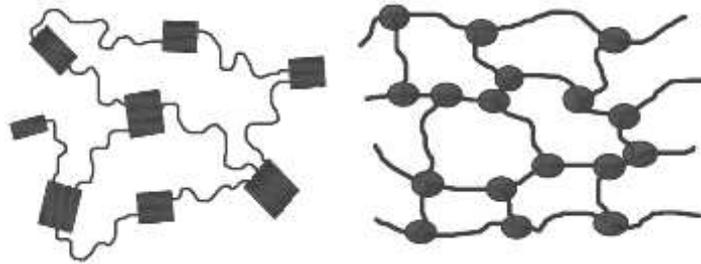


Figura 5. Red polimérica <sup>[10]</sup>.

En el caso particular de este trabajo, se utilizó un polímero SBS25 el cual es un copolímero en bloque. Su cadena principal está constituida por tres segmentos. El primero es una larga cadena de poliestireno, el del medio es una cadena de polibutadieno, y el último es otra larga sección de poliestireno <sup>[3]</sup> (ver Figura 6).

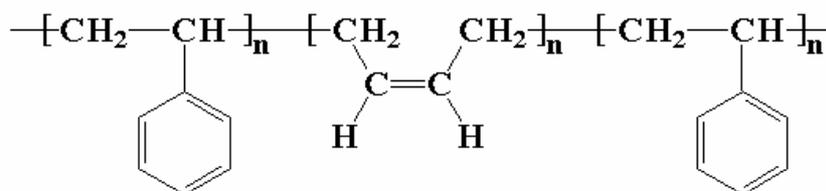


Figura 6. Polímero(estireno-butadieno-estireno), SBS <sup>[3]</sup>

El poliestireno es un plástico duro y resistente, y le da al SBS su durabilidad; mientras que el polibutadieno es un material con características similares al caucho, tales como, ser quebradizo a temperaturas bajas ( $\sim 10^{\circ}\text{C}$ ), y ser blando y elástico arriba de temperaturas de  $20^{\circ}\text{C}$ . Además, las cadenas de poliestireno tienden a agruparse formando grandes masas. Cuando un grupo estireno de una molécula de SBS se une a una de estas masas y la otra cadena de poliestireno de la misma molécula de SBS se une a otra masa, las diversas masas se ensamblan entre sí con las cadenas similares al caucho del polibutadieno. Esto le da al material, la capacidad de conservar su forma después de ser estirado. El polímero empleado en este estudio (SBS25) se obtiene por medio de una química realmente inteligente, usando una polimerización aniónica viviente <sup>[3, 9, 11]</sup>.

### **3.5. Caracterización de asfaltos modificados (AM)**

Los métodos para caracterizar a los AM han sido aplicados por diversos centros de investigación, debido a que los componentes y sus relaciones sufren alteraciones por la incidencia sobre la película bituminosa de los agentes climáticos, tales como, luz, aire, humedad, rayos ultravioletas, etc. sufriendo una evolución cuantitativa de los grupos genéricos considerados.

#### **3.5.1. Reología**

La reología es el estudio del flujo de un material y con ella se evalúa la respuesta del material cuando se le aplica una fuerza. Se ha comprobado que las características de dicha respuesta dependen de la temperatura y composición del sistema, así como del tiempo de aplicación de la excitación y de las condiciones a las cuales se está trabajando. Las propiedades reológicas se pueden definir a partir de la relación existente entre fuerza o sistema de fuerzas externas y su respuesta, ya sea como deformación o flujo. Todo fluido se va a deformar en mayor o menor medida al someterse a un sistema de fuerzas externas. Dicho sistema de fuerzas se representa matemáticamente mediante el esfuerzo cortante " $\tau$ ", mientras que la respuesta

dinámica del fluido se cuantifica mediante la velocidad de deformación " $\dot{\gamma}$ "<sup>[12, 13]</sup>.

La elasticidad dentro de la reología, se refiere a las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos, los cuales se rigen por *la ley de Hooke* en donde el esfuerzo es directamente proporcional a la deformación pero independiente de la rapidez de deformación. Las propiedades de los líquidos viscosos se rigen por *la ley de Newton* que establece que el esfuerzo es proporcional a la rapidez de deformación pero independiente de la deformación<sup>[16]</sup>. Aquellos materiales que presentan propiedades intermedias a las descritas por la ley de Hooke y la ley de Newton se les denominan materiales viscoelásticos<sup>[15]</sup>. El comportamiento viscoelástico de los materiales depende de la naturaleza de éstos pero también del tiempo de observación del experimento y del tiempo característico del sistema el cual se define como el tiempo que le toma al sistema relajar algún esfuerzo aplicado.

El esfuerzo o la rapidez de deformación se aplican en forma diferencial y la relación entre la deformación y el esfuerzo en función del tiempo se puede expresar por medio de ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes constantes, entonces se tiene un comportamiento viscoelástico lineal, donde la dependencia de la relación esfuerzo/deformación es una función del tiempo (o frecuencia) y no de la magnitud del esfuerzo<sup>[16]</sup>.

Así pues, el término de "viscoelasticidad" hace referencia a la coexistencia de propiedades viscosas y elásticas de un material. Cuando el 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<sup>[17]</sup>. Cuando el tiempo invertido en estos es menor al tiempo de observación, el comportamiento de este material se describirá como "comportamiento viscoso". En consecuencia, cuando los reacomodos en el

interior del cuerpo se llevan a cabo en tiempos muy grandes, mayores al tiempo de observación, el comportamiento se describe como “elástico”.

- **Viscoelasticidad lineal**

La viscoelasticidad lineal es aplicada cuando la deformación encontrada por los materiales es suficientemente pequeña, para que el material no modifique su estado de equilibrio, una característica del comportamiento lineal es que las propiedades reológicas medidas son independientes de la magnitud de la deformación o el esfuerzo aplicado, y las relaciones entre el esfuerzo, la deformación y su dependencia con el tiempo son descritos generalmente por ecuaciones constitutivas o ecuaciones reológicas de estado. Como se menciona anteriormente, los fluidos viscoelásticos se caracterizan por presentar a la vez tanto propiedades viscosas como elásticas. Esta mezcla de propiedades puede ser debida a la existencia en el líquido de moléculas muy largas y flexibles o también a la presencia de partículas líquidas o sólidos dispersos <sup>[16]</sup>. El comportamiento viscoelástico es inherente a todas las dispersiones de polímeros, sistemas multifase y estructuras de tejidos. Muchos de los fluidos poliméricos y semisólidos poseen esta naturaleza. El comportamiento viscoelástico es particularmente relevante en situaciones de movimiento inconstante, esto es, cuando los esfuerzos o deformaciones están cambiando con el tiempo. Por lo que la respuesta dinámica de los materiales viscoelásticos puede ser utilizada para obtener información de aspectos estructurales de un sistema a nivel molecular o predecir el comportamiento a una escala macroscópica <sup>[16]</sup>.

Uno de los modelos que describe el comportamiento viscoelástico es el de *Maxwell* (ver Apéndice I). A partir de este modelo se pueden obtener funciones que representen los módulos de almacenamiento y disipación ( $G'$  y  $G''$ ) <sup>[18]</sup>, resultando las siguientes ecuaciones:

$$G' = \eta_0 \frac{\lambda \omega^2}{1 + (\lambda \omega)^2} = G \frac{(\lambda \omega)^2}{1 + (\lambda \omega)^2} \quad (1)$$

$$G'' = \eta_0 \frac{\omega}{1 + (\lambda\omega)^2} = G \frac{\lambda\omega}{1 + (\lambda\omega)^2} \quad (2)$$

Donde, tenemos que:

G = Módulo de rigidez

G' = Módulo de almacenamiento

G'' = Módulo de pérdida

$\eta_0$  = Viscosidad a bajas velocidades de cizalla simple

$\lambda$  = tiempo de relajación de esfuerzos

$\omega$  = Frecuencia de oscilación

En la viscoelasticidad lineal las funciones materiales: Los módulos de almacenamiento, G' y de pérdida, G'', indican la cantidad de energía que se almacena en el material en cada ciclo de deformación, y el último es un indicativo de la cantidad de energía disipada durante cada ciclo de deformación. De esta manera, para un sólido perfectamente elástico, donde toda la energía se almacena y se recupera en cada ciclo, G'' tendrá un valor de cero y el esfuerzo y la deformación estarán en fase ( $\delta=0$ ); contrariamente, para un líquido perfectamente viscoso, donde toda la energía se disipa en forma de calor, G' tendrá un valor de cero y el esfuerzo y la deformación estarán desfasados 90°. Por lo tanto, para un material viscoelástico donde tanto la componente elástica como la viscosa están presentes, el ángulo de desfasamiento ( $\delta$ ) tendrá un valor intermedio entre 0° y 90° [16].

Para la mayoría de los materiales poliméricos con pesos moleculares altos (por encima del peso molecular crítico  $M_c$ , el cual se define como el peso molecular en donde se empiezan a observar interacciones entre cadenas poliméricas) se han identificado cuatro zonas viscoelásticas: vítrea, transición, meseta o plástica, y terminal o de flujo (ver Figura 7). Donde, la zona terminal está representada a bajas frecuencias y tiene como características generales

pendientes de 1 para  $G''$  y 2 para  $G'$  en escala logarítmica: la zona de meseta sigue a la zona terminal y empieza por un máximo en  $G'$  ( $\omega$ ) denominado  $G''_m$  y se presenta en una frecuencia  $\omega_m$ ; luego  $G''$  pasa por un mínimo para volver a aumentar, en esta zona  $G'$  permanece relativamente constante y se denomina como módulo de meseta ( $G_n^0$ ); en la zona de transición  $G''$  vuelve a ser mayor que  $G'$ , y por último, en el inicio de la zona vítrea vuelven a cruzarse  $G'$  y  $G''$ , siendo  $G''$  menor que  $G'$ , la cual se vuelve casi constante <sup>[16]</sup>.

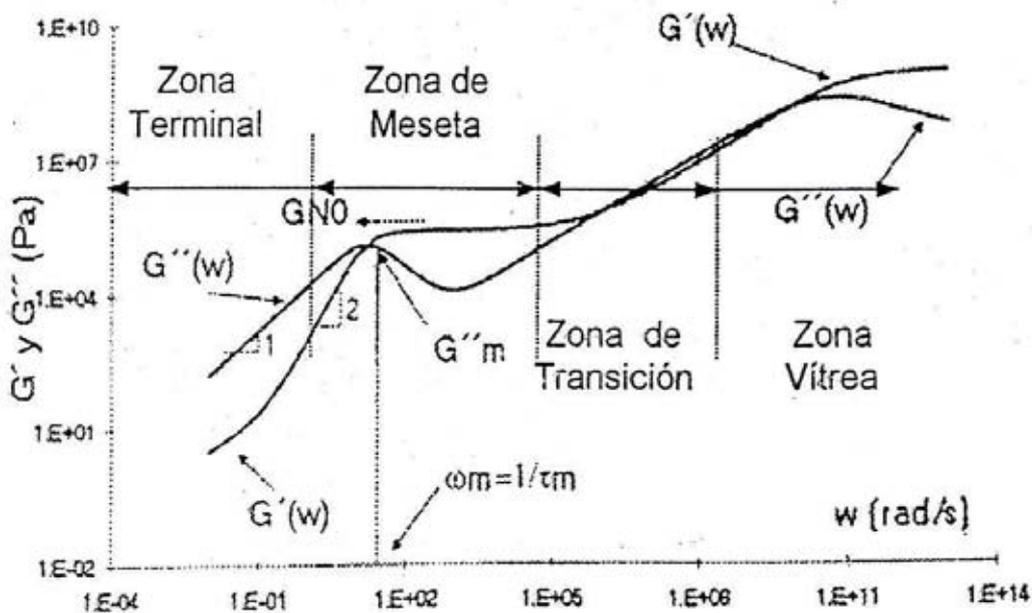


Figura 7. Curva maestra para los módulos de almacenamiento y de pérdida en el dominio de la frecuencia <sup>[16]</sup>.

Con lo descrito anteriormente, se puede observar en los espectros dos tiempos de relajamiento: en la región de transición, para tiempos de relajación cortos; y en la terminal, para tiempos de relajación largos. En la zona de transición las propiedades viscoelásticas están dominadas por rearrreglos de segmentos moleculares, los cuales son lo suficientemente cortos para no depender tanto de entrecruzamientos con otras cadenas poliméricas, como del peso molecular de dichas cadenas poliméricas. En cambio, en la zona terminal y de meseta las propiedades son dominadas por diferentes factores que imponen al sistema restricciones topológicas, como es la presencia de una red de entrecruzamientos, las cuales impiden de manera significativa movimientos, configuraciones de largo alcance. Por lo tanto, en el estudio de estos procesos

de relajación más lentos se deben considerar tanto el peso molecular como la distribución del peso molecular de las cadenas poliméricas del sistema <sup>[16]</sup>.

En base a lo anterior, el estudio de las propiedades reológicas mezclas maltenos/polímero (M/P) tiene gran interés desde el punto de vista termomecánico, ya que estas propiedades influyen durante el procesado industrial de estos materiales; por otro lado, la causa física de dichas propiedades está en las múltiples conformaciones que pueden adoptar las macromoléculas y en la interacción entre ellas, las cuales generan una amplia gama de comportamiento funcionales de gran interés en aplicaciones industriales.

### **3.5.2. Microscopia de fluorescencia**

Las respuestas microestructurales son de gran interés para explicar los cambios conformacionales responsables de la respuesta reológica, por lo que, además de estudios térmicos, hace falta también explicar los cambios estructurales con otro tipo de técnicas, como la microscopia de fluorescencia.

La microscopia de fluorescencia nos permite observar tanto la distribución del polímero como su compatibilidad con el asfalto, aprovechando que estos materiales responden de manera muy diferente al ser excitados con radiación de longitud de onda conocida. En los AM el componente que fluoresce es el polímero hinchado, mientras que el asfalto se observa como un fondo de color negro <sup>[2]</sup>.

La microscopía de fluorescencia es una técnica en la cual algunas sustancias son examinadas como consecuencia de que son fluorescentes (benceno, eosina, rodamina B, tionina, clorofila) o pueden llegar a serlo, la microscopía de fluorescencia es ampliamente aplicable; además cuenta con ventajas como ser más sensible y específica que otras técnicas de microscopía <sup>[20]</sup>. Generalmente el AM es iluminado utilizando luz azul para la excitación remitiendo luz amarilla

la fase de polímero hinchado. Bajo estas condiciones los AM pueden mostrar una fase continua de asfalto con partículas de polímero dispersas o una fase continua de polímero con partículas de asfalto, similar a lo reportado por Becker y Muller (2002) <sup>[5]</sup>.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para cubrir los objetivos de este estudio, se utilizaron la parte malténica del asfalto, debido a que en esta parte es donde se dispersa el polímero hinchándose o disolviéndose en ella.

### 4.1. Separación de maltenos y asfaltenos

La separación de maltenos y asfaltenos se llevó a cabo según el procedimiento propuesto por los estándares ASTM D3279-90 y ASTM D4124-86. Este método de prueba es útil para cuantificar los asfaltenos contenidos en el asfalto. Los asfaltenos están definidos como los componentes no solubles en *n*-heptano mientras que los maltenos son solubles en *n*-heptano. El procedimiento para separar los asfaltenos de los maltenos es el siguiente:

- En un matraz pesar la cantidad de muestra a ser separada; verter en un reactor (1 L) y agregar *n*-heptano en una relación de 100ml de solvente por 1 g de asfalto.
- El reactor tiene que contener la muestra junto con el solvente y la barra magnética adentro, sobre una parrilla en funcionamiento a una temperatura constante (aprox. 82°C); con la barra magnética en operación ajustar cuidadosamente el reflujo (ver Figura 8); por un periodo de tiempo de 2 ½ h
- Montar el embudo de filtrado más el papel filtro en un matraz previamente mojado con *n*-heptano. Verter el contenido del reactor a través del papel filtro usando al vacío y lavar el precipitado con *n*-heptano.
- Los productos obtenidos deben de ser introducidos al horno a una temperatura de 107°C por un periodo para la parte sólida que son los asfaltenos de 24 h, y la parte líquida que son los maltenos de 12 h, esperar que se enfríe, y finalmente, pesar.



Figura 8. Equipo de separación maltenos/asfaltenos.

#### 4.2. Características del polímero utilizado

El polímero empleado en este trabajo fue un SBS25 el cual fue preparado por proceso de solución aniónica, usando *n*-butil litio y ciclohexano como iniciador y disolvente respectivamente; es un copolímero en bloque muy utilizado para modificar asfaltos y está compuesto de estireno-butadieno-estireno, su composición se reporta en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición del copolímero SBS25.

Polímero	Arquitectura	Mn (g/mol)	I.P	% estireno (Polímero final)	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH (J/g)
SBS	Tribloque	<b>158000</b>	1.29	23	-68	21	18

Con la finalidad de analizar la respuesta termomecánica de la parte malténica del asfalto, el trabajo se divide en dos partes para estudiar el efecto del polímero modificador SBS25 a diferentes concentraciones:

1. Concentraciones altas de maltenos y bajas de polímero SBS25.
2. Concentraciones bajas de maltenos y altas de polímero SBS25.

### 4.3. Preparación de la mezcla:

En la mezcla de maltenos a concentraciones altas de maltenos y bajas de polímero SBS25, se obtuvieron los pesos de las cantidades del polímero SBS25 para obtener un porcentaje en peso deseado (ver tabla 3), en un peso total de 70g de mezcla.

Tabla 3. Concentraciones bajas de polímero en la mezcla M/P

<b>Concentración SBS % en peso (p/p)</b>	<b>g de polímero SBS</b>
0	0
0,25	0,1754
0,35	0,2459
0,5	0,3518
1	0,7071
1,5	1,066
2	14,286

Por otro lado, para la mezcla de maltenos a concentraciones bajas de maltenos y altas de polímero SBS25, se obtuvieron los pesos de las cantidades del polímero SBS25 para obtener un porcentaje en peso deseado (ver tabla 4), en un peso total de 2g de mezcla.

Tabla 4. Concentraciones altas de polímero en la mezcla M/P

<b>Concentración SBS % en peso (p/p)</b>	<b>g de polímero SBS</b>
100	2
80	1,6
60	1,2
50	1
40	0,8

En todas las pruebas a concentraciones bajas de maltenos y altas de polímero SBS25, se pesa la porción de polímero necesario dentro de un recipiente de vidrio para poder disolverlo con ciclohexano a una relación de 1:10, por cada 1g de polímero agregar 10g de ciclohexano y así tener una mejor incorporación del polímero en la mezcla con maltenos. La mezcla de disolución del polímero

se hace con 1 día de anticipación, antes de hacer la mezcla M/P, para tener una buena disolución del polímero<sup>[3]</sup>. El ciclohexano sólo sirve como disolvente, este no reacciona con el polímero ni cambia las propiedades químicas del polímero ni las de la mezcla deseada.

#### **4.4. Proceso de mezclado:**

Se utilizó un proceso que se conoce como “mezclado en caliente” que consiste básicamente en someter a los componentes de la mezcla M/P a condiciones de temperatura (25 – 80°C para concentraciones altas de maltenos y bajas de polímero SBS25y 100 – 140°C para concentraciones bajas de maltenos y altas de polímero SBS25) y a agitación (450rpm) relativamente enérgicas, para facilitar el mezclado de los maltenos y el polímero. El procedimiento consiste en:

- Se pesa la porción de maltenos necesarios dentro de un recipiente metálico (5 cm de diámetro 10 cm de fondo).
- Se ponen los maltenos anteriormente pesados, a calentar sumergido en un baño de aceite (130 °C para concentraciones altas de maltenos y bajas de polímero, 60°C para concentraciones bajas de maltenos y altas de polímero), calentando directamente en una parrilla y controlando la temperatura con ayuda de un reóstato (modelo 3PN 1010B, STACO).
- A concentraciones altas de maltenos y/o bajas de polímero se inicia la agitación (aprox. 100°C) con una propela a 450 rpm empleando un torquímetro marca IK, submarca Yellow Line Ost 20 digital, poco después de que los maltenos pueden fluir.
- A continuación se adiciona el polímero SBS25, en un tiempo de agregado de 15 a 20 minutos.
- Se da un tiempo de mezclado a concentraciones altas de maltenos y bajas de polímero de 3 horas, a una temperatura constante de 130°C y a agitación constante (450 rpm) (ver Figura 9).

- Por otro lado, a concentraciones bajas de maltenos y altas de polímero se agrega el polímero disuelto en ciclohexano a los maltenos a temperatura ambiente (aprox. 20°C).
- Se inicia la agitación manual con una espátula cuidando de que no pase una temperatura más de 60°C. El mezclado se termina hasta evaporar todo el ciclohexano y tener una mezcla homogénea M/P.
- En seguida del procedimiento de mezclado para concentraciones altas de maltenos y bajas de polímero, al igual que para a concentraciones bajas de maltenos y altas de polímero, se procede a preparar obleas vertiendo gotas de los maltenos modificados en papel “teflón” y congelarlas (- 4 °C) para evitar una posible segregación.
- Después de congeladas, se procede a realizar las pruebas reológicas y morfológicas con estas obleas.



Figura 9. Equipo para modificación de maltenos.

#### 4.5. Caracterización reológica

Las mezclas preparadas previamente (muestra en forma de oblea congelada) se colocan en un reómetro modelo AR2000 TA de esfuerzo controlado equipado con una geometría de placas paralelas de 25 mm de diámetro con un espacio anular de  $\Delta h = 0.5$  mm para todas las mezclas estudiadas (ver Figura 10). Todas las pruebas viscoelásticas se realizaron al menos por duplicado.



Figura 10. Reómetro de esfuerzos controlados (modelo AR200)

Previamente al estudio reométrico se debe verificar que la deformación sea en la zona de viscoelasticidad lineal <sup>[18]</sup>, para que las funciones materiales obtenidas sean únicamente función de la estructura del material y del tiempo, y no de la magnitud del esfuerzo o deformación impuesta al material (ver Figura11).

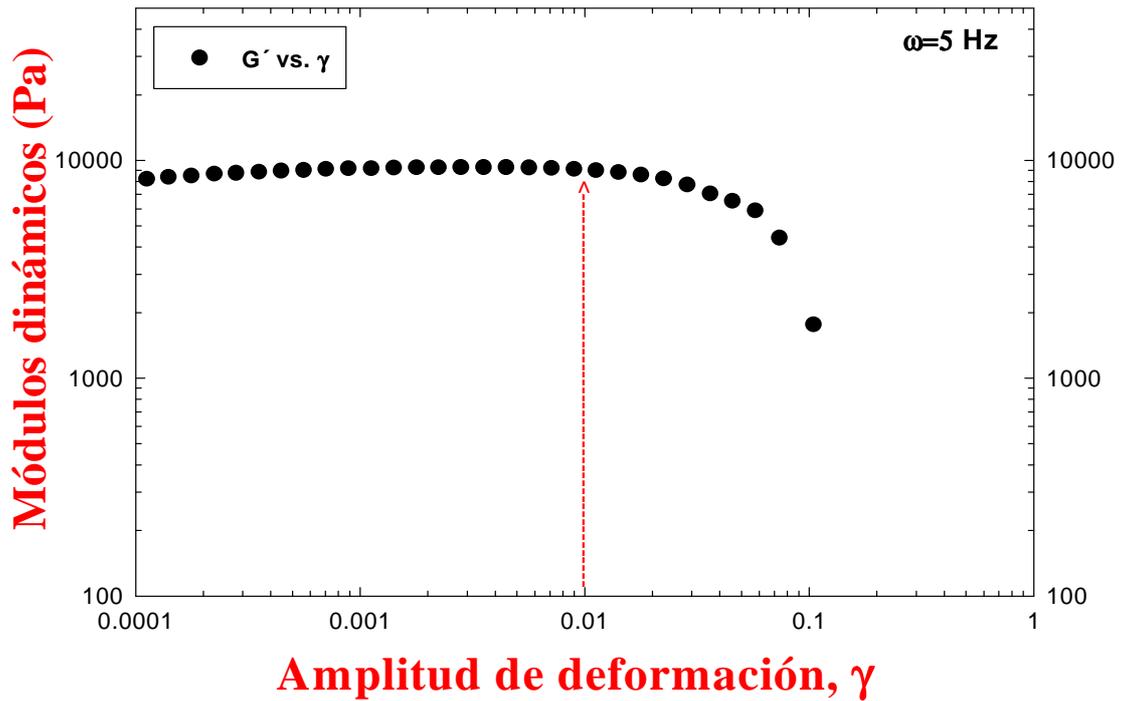


Figura 11. Zona de viscoelasticidad lineal para maltenos

El material se somete a un intervalo de frecuencias de 1-600 rad/s a diferentes temperaturas (25-80°C y 100-140°C a concentraciones altas y bajas de maltenos respectivamente), en un flujo de cizalla oscilatorio sinusoidal. Si tenemos que el comportamiento viscoelástico es lineal, la respuesta del material (deformación o esfuerzo) oscilará también sinusoidalmente pero estará fuera de fase con la perturbación aplicada, tal como se muestra en la Figura 12.

La diferencia de fase entre el esfuerzo y la deformación así como la amplitud de la deformación (o esfuerzo) resultante, se miden y se utilizan para determinar las funciones materiales <sup>[17, 18, 19]</sup>.

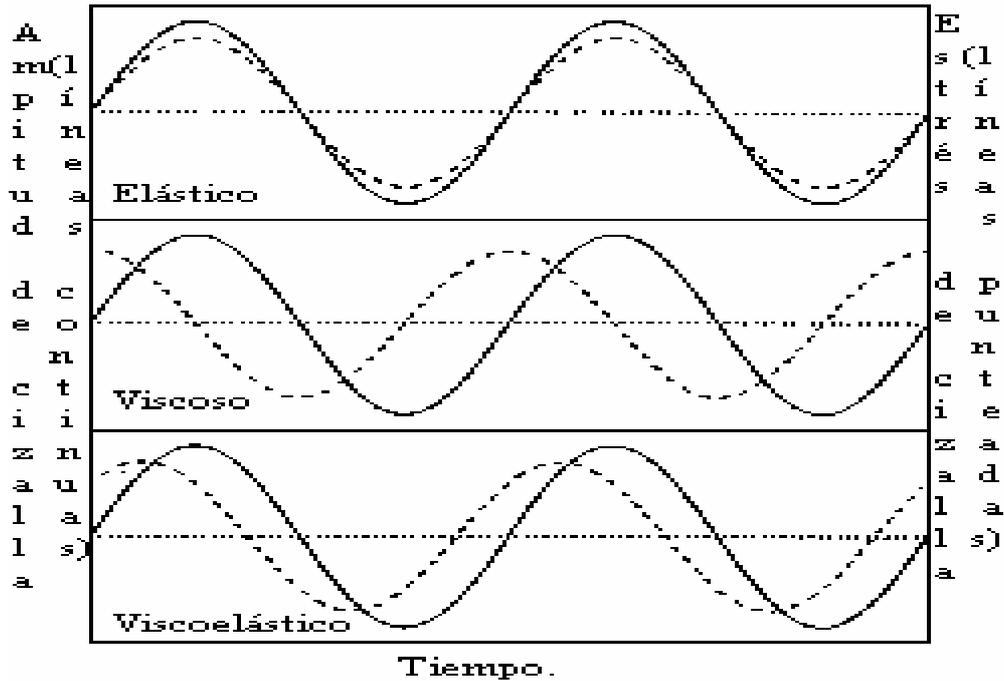


Figura 12. Perfil de tiempo de un experimento de cizalla simple oscilatoria.<sup>[16]</sup>

En este tipo de pruebas de cizalla oscilatoria de pequeña amplitud de deformación se sigue la evolución de los módulos  $G'$  (de almacenamiento) y  $G''$  (de pérdida o viscoso) a fin de investigar el comportamiento en la estructura del material a las diferentes condiciones a la que es sometido.

La respuesta reológica se evaluó mediante diagramas de Han, módulo complejo y ángulo de fase ( $\delta$ ). El diagrama de Han ( $G'$  versus  $G''$ ) ha sido empleado por Becker (2002)<sup>[5]</sup> para explicar las mezclas de polímeros con asfalto, estos representan del cambio entre los componentes elásticos y viscosos de las mezclas finales. Aunque la frecuencia no está directamente graficada en este diagrama, a altos valores de los módulos pertenecen a condiciones de frecuencias altas. Este diagrama cuenta con un “*equimódulo*” el cual es una línea recta que corresponde a la condición  $G'=G''$ ; los valores a la derecha y por encima de esta línea recta indican un comportamiento predominantemente viscoso, por otro lado, los valores por debajo del “*equimódulo*” y a la izquierda indican que, el comportamiento predominante el elástico.

Las gráficas de módulo complejo ( $G^*$ ) ante frecuencia ( $\omega$ ) y ángulo de fase ( $\delta$ ) ante frecuencia ( $\omega$ ), son otra forma comúnmente empleada para representar el comportamiento reológico de estos materiales, cabe mencionar que en estas gráficas está representada la temperatura de manera implícita. Airey (2004) <sup>[20]</sup> y Polacco (2005) <sup>[19]</sup> emplearon estos diagramas para tratar de explicar la morfología de mezclas de asfalto con polímero, ya que el módulo complejo ( $G^*$ ) es una medida de la resistencia del material a la deformación, al igual que el ángulo de fase ( $\delta$ ) es una medida del comportamiento viscoelástico del material, ambas se consideran como una medida del cambio en la estructura química de este tipo de mezclas.

En este trabajo se emplearon los diagramas de Han, módulo complejo ( $G^*$ ) y ángulos de fase ( $\delta$ ), además se hicieron las curvas maestras empleando el principio de superposición tiempo-temperatura (TTS) (Apéndice II) en las mezclas de maltenos modificados con polímero SBS25 a diferentes temperaturas, estudiando la respuesta del comportamiento elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) a las diferentes condiciones impuestas. Airey (2004) <sup>[20]</sup> empleo por su parte curvas maestras en sistemas de SBS y asfaltos para explicar las propiedades viscoelásticas en mezclas con materiales similares. Cabe hacer notar que, Polacco y Berlincioni, (2005) <sup>[19]</sup> reportan que a frecuencias altas y temperaturas bajas, la mayoría de estas mezclas no presentan grandes diferencias con respecto a sus módulos dinámicos ( $G'$  y  $G''$ ), debido a que estos sistemas (asfaltos-polímero) tienen casi un comportamiento universal cuando sus temperaturas de transición vítrea están muy próximas ( $T_g$  de  $-34.5^\circ\text{C}$  y  $-4.6^\circ\text{C}$ ).

#### 4.5.1. Superposición Tiempo-Temperatura (TTS)

Lo atractivo del TTS consiste en que permite predecir el comportamiento del material en condiciones diferentes a las que se utilizaron para caracterizarlos. Esto es posible debido a que existe una equivalencia entre el tiempo y la frecuencia y la temperatura, los datos obtenidos pueden ser superpuestos o acoplados a los datos obtenidos a otras temperaturas simplemente recorriendo horizontalmente las curvas correspondientes en la escala logarítmica de tiempo; este principio es empleado en la literatura científica en trabajos con sistemas muy similares por Becker (2002) <sup>[4]</sup>, Airey (2004) <sup>[20]</sup> y González (2007) <sup>[21]</sup>. Es decir, se selecciona una temperatura de referencia ( $T_0$ ), dentro del intervalo de temperaturas donde se realizaron las pruebas reológicas, esto con el fin de comparar el comportamiento reológico a una misma temperatura, trazar las gráficas de  $G'$  y  $G''$  (Pa) ante la frecuencia ( $\omega$ ) en escala logarítmica, y finalmente, realizar un corrimiento horizontal de las curvas y empalmándolas, registrando este valor de corrimiento ( $a_T$ ) (ver Figura 13).

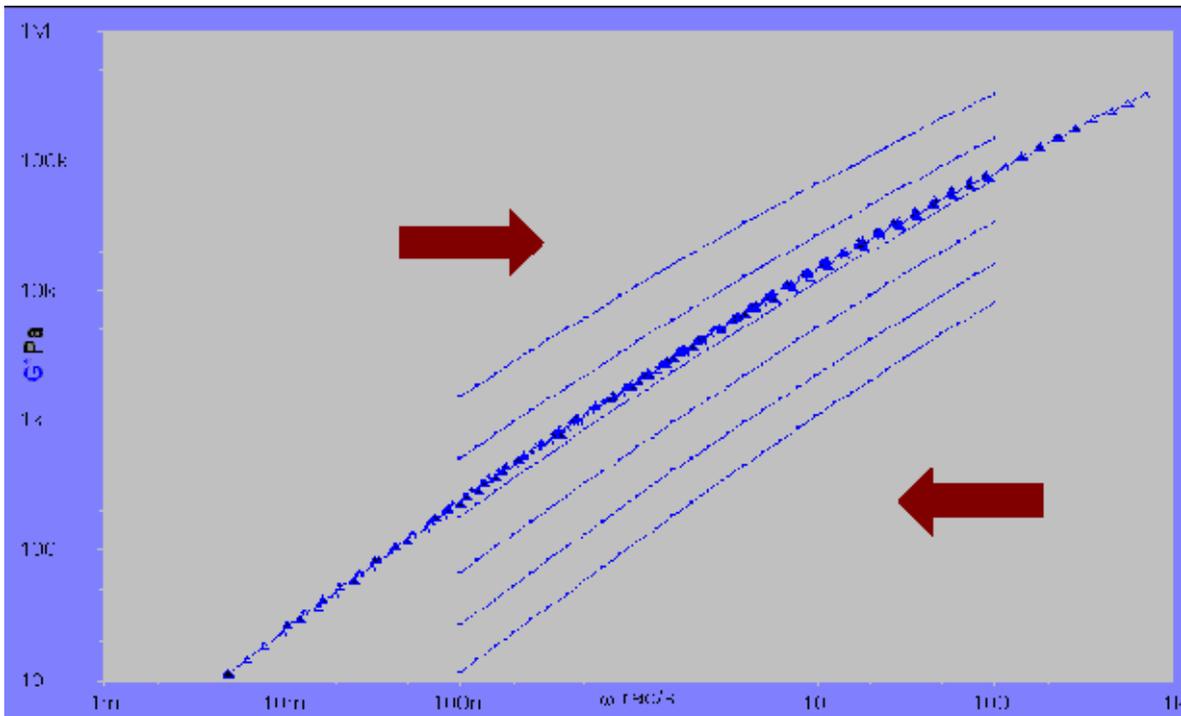


Figura 13. Principio de superposición Tiempo-Temperatura, TTS

Como ya se explico, las curvas maestras (*principio de superposición de Tiempo-Temperatura*, TTS) son empleadas para ampliar la ventana de observación de los datos de  $G'$  y  $G''$  ante la frecuencia, a las diferentes temperaturas. El procedimiento de construcción de estas curvas maestras implica la realización de estudios a varias temperaturas en un intervalo preestablecido por las pruebas de viscoelasticidad lineal de frecuencias contra  $G'$  y  $G''$  empleando factores de corrimiento  $a_T$  para la frecuencia y/o tiempo de observación y  $b_T$  para la temperatura [5, 21]:

$$a_T = \frac{\lambda(T)}{\lambda(T_r)} \qquad b_T = \frac{T_r \rho(T_r)}{T \rho(T)}$$

Donde:

$a_T$  = factor de desplazamiento (tiempo)

$b_T$  = factor de desplazamiento (temperatura)

$\lambda$  = Frecuencia

$T$  = Temperatura de ensayo

$T_r$  = Temperatura de referencia

$\rho$  = densidad del material

#### 4.6. Microscopía de fluorescencia

Este método es usado a fin de observar la distribución de los componentes, polímero hinchado y maltenos, puede ser el caso que la fase continua sea una matriz de maltenos, en la que se encuentran dispersas las partículas del polímero, o bien que haya una inversión de fases, y entonces la fase continua es una matriz de polímero hinchándolo en maltenos, en la cual los maltenos se encuentran dispersos [3].

En esta técnica la muestra es iluminada con luz con pequeña longitud de onda de 390-420nm. Parte de esta luz es absorbida por la muestra y remitida como fluorescencia. Se utilizó un microscopio electrónico (Carl Zeiss) de lámpara

incorporada con diafragma de campo luminoso (ver Figura14). El objetivo empleado fue de 20X. En este estudio se analizan las características de las mezclas M/P en términos de la distribución de polímero, y el tamaño de la partícula.

- La muestra se analiza en el microscopio de fluorescencia al menos 2 veces.
- Se trata de enfocar superficies distintas para poder obtener una caracterización del acomodo del polímero en los maltenos.



Figura 14. Microscopio Electrónico (Carl Zeiss)

## 5. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Los resultados muestran que las mezclas de maltenos con diferentes concentraciones (0.25-2% p/p y 40-80% p/p) de polímero SBS25 tienen diferentes comportamientos termomecánicos. La caracterización de la respuesta reológica se presenta en términos de los módulos elástico ( $G'$ ), viscoso ( $G''$ ), complejo ( $G^*$ ) y del ángulo de fase ( $\delta$ ) en función de la frecuencia en la zona de viscoelasticidad lineal.

En la Figura 15, se muestra el diagrama de Han que consiste en una gráfica del módulo elástico ( $G'$ ) ante el módulo viscoso ( $G''$ ), del blanco de maltenos y de las mezclas maltenos/polímero (M/P) a diferentes concentraciones (0.5, 1.0 y 2.0% p/p) y a diferentes temperaturas (25 y 80° C).

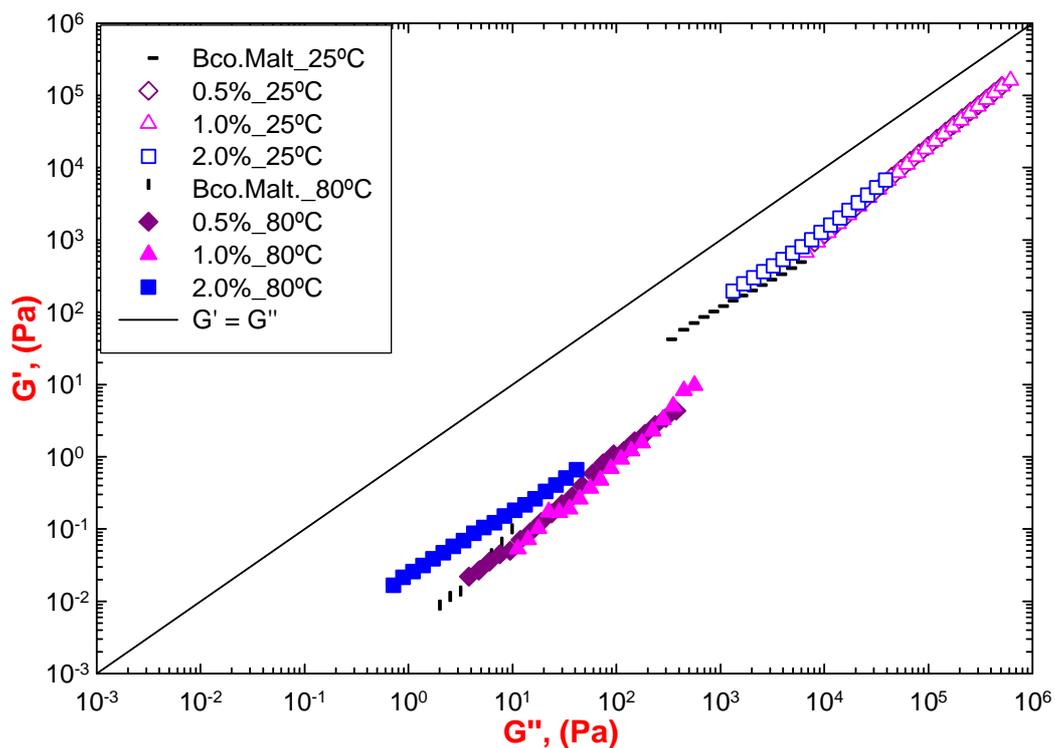


Figura 15. Diagrama de Han de maltenos y de las mezclas M/P a concentraciones altas de maltenos y/o bajas de polímero SBS25.

En este diagrama se aprecia que a concentraciones altas de maltenos y/o bajas de polímero SBS25:

- Los maltenos y las mezclas M/P presentan un comportamiento con un predominio en la componente viscosa sobre la componente elástica ( $G'' > G'$ ), dentro del mismo intervalo de frecuencia.
- Las mezclas M/P a concentraciones de polímero menores al 1.0% (p/p), presentan un comportamiento viscoelástico similar al de los maltenos solos.
- En las mezclas M/P al 2.0 % (p/p) presentan un incremento del carácter elástico ( $G'$ ) en comparación con los maltenos y las demás mezclas M/P estudiadas.
- A temperaturas altas, existe un comportamiento predominantemente viscoso de todas las muestras, pero sigue siendo más elástica la mezcla con 2.0% (p/p) de polímero.

Todas las muestras presentan un comportamiento viscoelástico, con una mayor contribución de su componente viscosa ( $G''$ ). En el caso de los maltenos este comportamiento se debe a que se trata de una mezcla (compuestos de hidrocarbonados) de menor peso molecular (conformada por aceites de pesos moleculares entre 2000-4000 g mol<sup>-1</sup>, resinas 1000-2000 g mol<sup>-1</sup> y compuestos saturados entre 600-1000 g mol<sup>-1</sup>) [21]. Los resultados de las mezclas se explican considerando que, en relación con los maltenos, el polímero tiene una composición y peso molecular diferente y es un hecho que a una concentración menor de 2.0% (p/p) el comportamiento de las mezclas está gobernado por los maltenos. Esto puede deberse a que es relativamente grande la cantidad de maltenos y por lo tanto ocurre el hinchamiento del polímero y una disolución considerable de éste en los maltenos.

El efecto de la concentración en el comportamiento viscoelástico de estas mezclas es mas evidente al 2.0 % (p/p), donde se aprecia un incremento en la componente elástica respecto a los maltenos y las demás concentraciones de las mezclas (M/P) estudiadas. Resultados similares han sido reportados por Becker y Muller, (2002) [5], quienes emplean los diagramas de Han para

explicar los cambios existentes entre la componente elástica y viscosa en mezclas de asfaltos/polímeros modificadores.

En la Figura 16 se muestra la evolución del módulo complejo ( $G^*$ ) respecto a la frecuencia en el blanco de maltenos y las mezclas M/P a diferentes concentraciones del polímero modificador SBS25 (0.5, 1.0 y 2.0% p/p) y diferentes temperaturas (25 y 80°C).

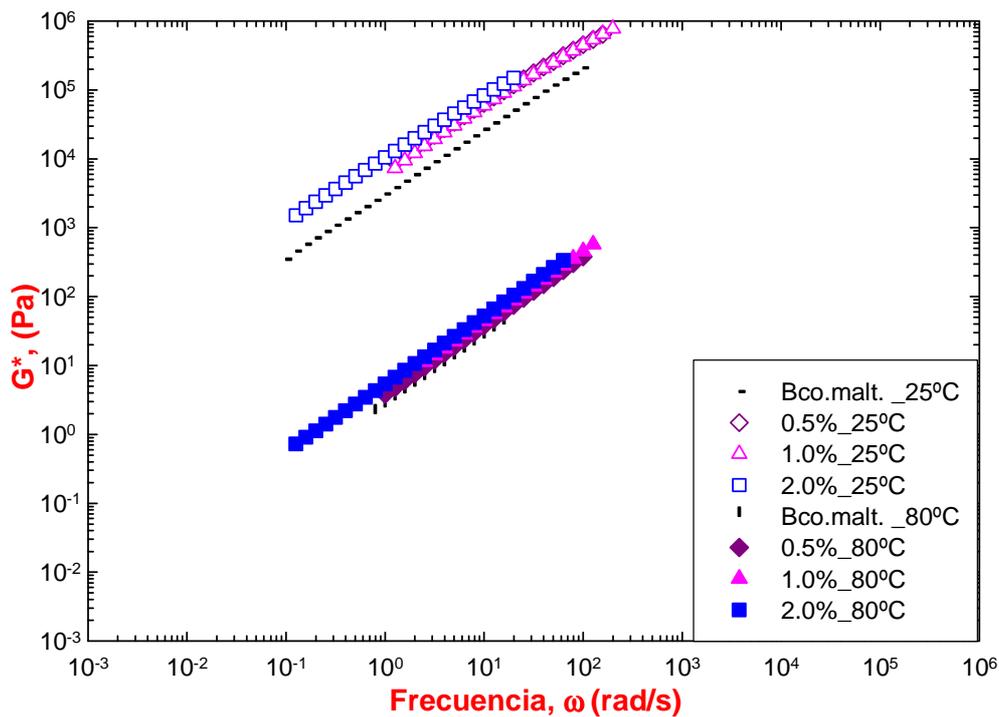


Figura 16. Módulo complejo ( $G^*$ ) del blanco de maltenos y de las mezclas M/P a concentraciones altas de maltenos y/o bajas de polímero SBS25.

En este diagrama se aprecia que a concentraciones altas de maltenos y/o bajas de polímero SBS25:

- Los maltenos muestran un módulo complejo ( $G^*$ ) menor en comparación con las mezclas M/P, indicando una menor resistencia al flujo.
- Las mezclas M/P muestran un comportamiento viscoelástico diferente con respecto a los maltenos ( $G^*_{M/P} > G^*_M$ ), y su viscoelasticidad aumenta conforme se incrementa la concentración del polímero

modificador, siendo este cambio termomecánico más evidentes a una concentración de 2.0% (p/p).

- El módulo complejo ( $G^*$ ) presenta cambios termomecánicos más evidentes a temperaturas bajas en las mezclas de M/P con respecto a los maltenos solos que a altas temperaturas.
- A temperaturas altas las mezclas M/P presentan un comportamiento viscoelástico muy similar a los maltenos solos, donde muestran un carácter más viscoso disminuyendo sus características elásticas.

En las mezclas las interacciones entre maltenos y bajas concentraciones de polímero (0.5–2.0% p/p) sugieren un cambio en las propiedades viscoelásticas con respecto a los maltenos solos, debido a la formación de una red polimérica más estable al flujo. Las mezclas presentan un incremento en su comportamiento viscoelástico a temperaturas bajas y a medida que aumenta la concentración del polímero. A partir de una concentración de 2.0% (p/p) de polímero modificador, los cambios termomecánicos son más evidentes con respecto a los maltenos solos y demás concentraciones de polímero modificador; como ya se mencionó anteriormente a esta concentración el polímero comienza a interactuar más con los maltenos cambiando su estructura, y por lo tanto sus propiedades termomecánicas; así pues, la naturaleza de la red polimérica en M/P es dependiente del comportamiento de los maltenos, de la concentración de polímero modificador y de la interacción del polímero en los maltenos; tal como lo señala Airey (2004)<sup>[18]</sup>, quien empleó  $G^*$  para explicar el comportamiento de las mezclas asfalto/polímero.

En la Figura 17 se muestra la evolución del ángulo de fase ( $\delta$ ) con respecto a la frecuencia en el blanco de maltenos y las mezclas M/P a diferentes concentraciones de polímero SBS25 (0.5, 1.0 y 2.0% p/p) y a diferentes temperaturas (25 y 80°C).

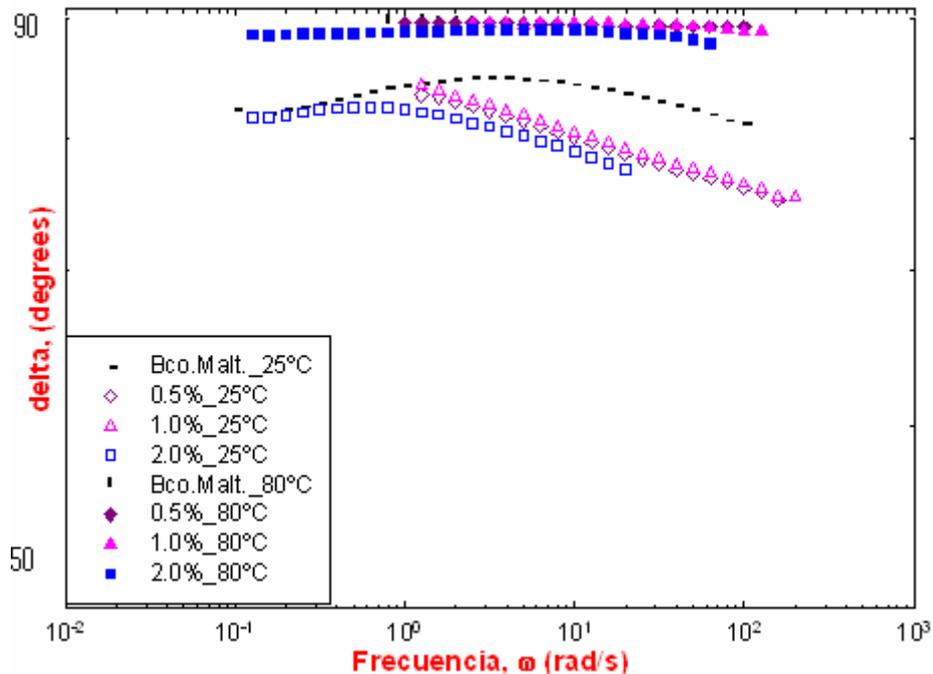


Figura 17. Ángulo de fase ( $\delta$ ) del blanco de maltenos y de las mezclas M/P a diferentes concentraciones de maltenos y/o bajas de polímero SBS25.

En este diagrama se aprecia que a diferentes concentraciones de maltenos y/o bajas de polímero SBS25:

- Los maltenos muestran un comportamiento predominantemente viscoso, a temperaturas altas presentan un ángulo de fase de 89°, mientras que a temperaturas bajas (frecuencias altas) tienen un ángulo de fase de 83°, indicando un predominio del carácter viscoso sobre su carácter elástico.
- El comportamiento de estas mezclas (M/P) es predominantemente viscoso a temperaturas altas donde el ángulo de fase es de 89°.
- A frecuencias altas (temperaturas bajas) se observa un ángulo de fase de  $77^\circ < \delta < 82^\circ$ , indicando un incremento de la componente elástica sin dejar de predominar la componente viscosa, siendo este incremento más evidente a concentraciones del 2.0% (p/p) presentando un ángulo

de fase de  $77^\circ$  de polímero modificador en comparación con las demás concentraciones (0.5, 1.0% p/p, y los maltenos solos).

- Al expresar el comportamiento reológico en términos del ángulo de fase ( $\delta$ ) se hace más evidente las diferencias entre los maltenos y las mezclas, especialmente a bajas temperaturas y concentraciones altas de polímero modificador.

Los maltenos exhiben propiedades viscoelásticas predominando su componente viscosa, ya que son compuestos aromáticos de bajo peso molecular que le imparten a la mezcla características de un sistema coloidal. Las mezclas por su parte exhiben un comportamiento viscoelástico en todo el intervalo de frecuencias, esto debido a la naturaleza termoplástica de este tipo de polímeros a altas temperaturas y la posibilidad que tienen de formar una red continua más estable al flujo a temperaturas bajas. La formación de una red continua más estable al flujo es más evidente a una concentración de 2.0% (p/p), donde el polímero muestra una disminución del ángulo de fase ( $\delta \leq 87^\circ$ ) a estas condiciones de estudio. Estos cambios del comportamiento reológico en las mezclas M/P se debe a la interacción en base al modelo bifásico entre el polímero y los maltenos. Estos resultados concuerdan con los reportados por González (2007) <sup>[21]</sup>, que atribuyen estos cambios a la susceptibilidad que tiene el ángulo de fase a las características estructurales de las mezclas (M/P).

En la Figura 18 se muestra el diagrama de Han que consiste en una gráfica del módulo elástico ( $G'$ ) contra el módulo viscoso ( $G''$ ), de maltenos y mezclas M/P a diferentes concentraciones (40, 60 y 80% p/p) y a diferentes temperaturas (100 y 140° C).

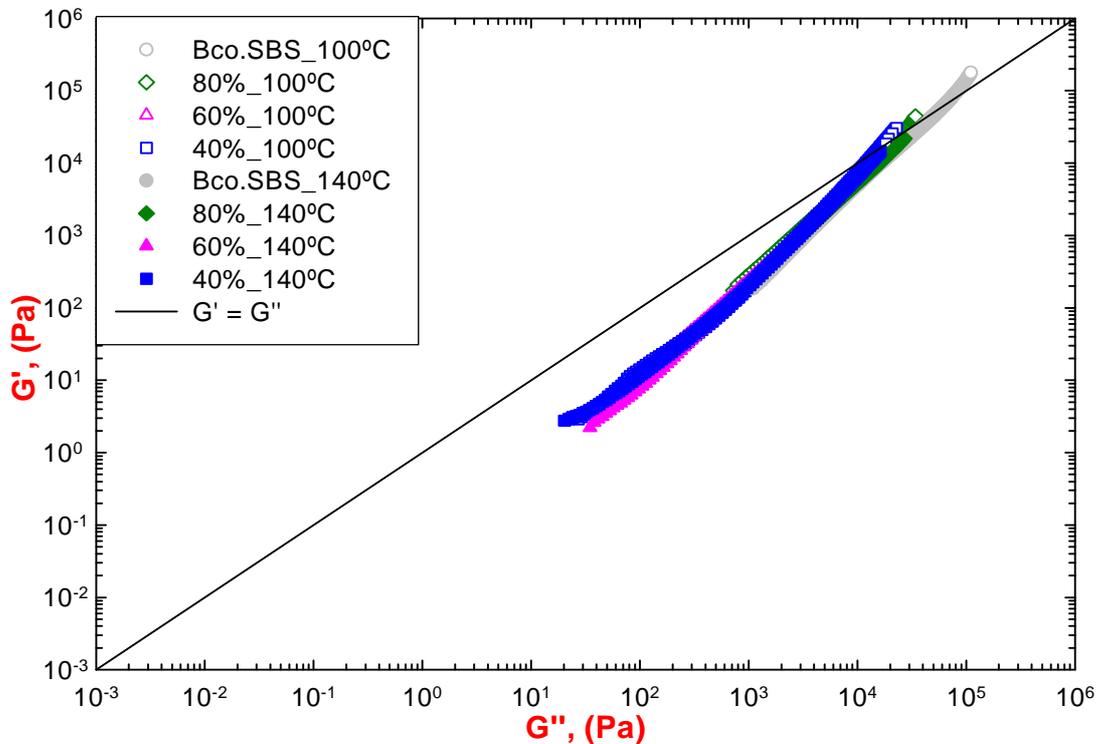


Figura 18. Diagrama de Han del blanco polímero SBS25 y de las mezclas M/P a concentraciones bajas de maltenos y/o altas de polímero SBS25.

En este diagrama se aprecia que a cconcentraciones bajas de maltenos y/o altas de polímero SBS25:

- Las muestras SBS25 presenta un comportamiento predominantemente viscoso ( $G'' > G'$ ), siendo más evidente a frecuencias bajas, mientras que a frecuencias altas (temperaturas bajas) la componente elástica aumenta sin dejar de predominar la componente viscosa.
- En las mezclas M/P se presenta un comportamiento similar a las muestras de SBS25, siendo más evidente al aumentar la concentración del polímero modificador (~80% p/p), predominado el carácter viscoso sobre el elástico.
- El comportamiento viscoelástico muestra una ligera disminución de los módulos a concentración menores de polímero modificador en las mezclas (60 y 40% p/p), predominando su componente viscosa.

Las mezclas M/P muestran un carácter viscoso ( $G'' > G'$ ) en todos los casos, con un aumento de la componente elástica a frecuencias altas, indicando que a estas condiciones el comportamiento de estos tipos de materiales está gobernado por una fase rica en polímero donde los maltenos son la parte dispersa (modelo bifásico), lo cual indica que, en este tipo de mezclas, se presenta una red polimérica estable mecánicamente al flujo.

En la Figura 19 se muestra la evolución del módulo complejo ( $G^*$ ) respecto a la frecuencia, en el blanco de polímero SBS25 y en las mezclas M/P a diferentes concentraciones (40, 60 y 80% p/p) de polímero modificador, y diferentes temperaturas (100 y 140°C).

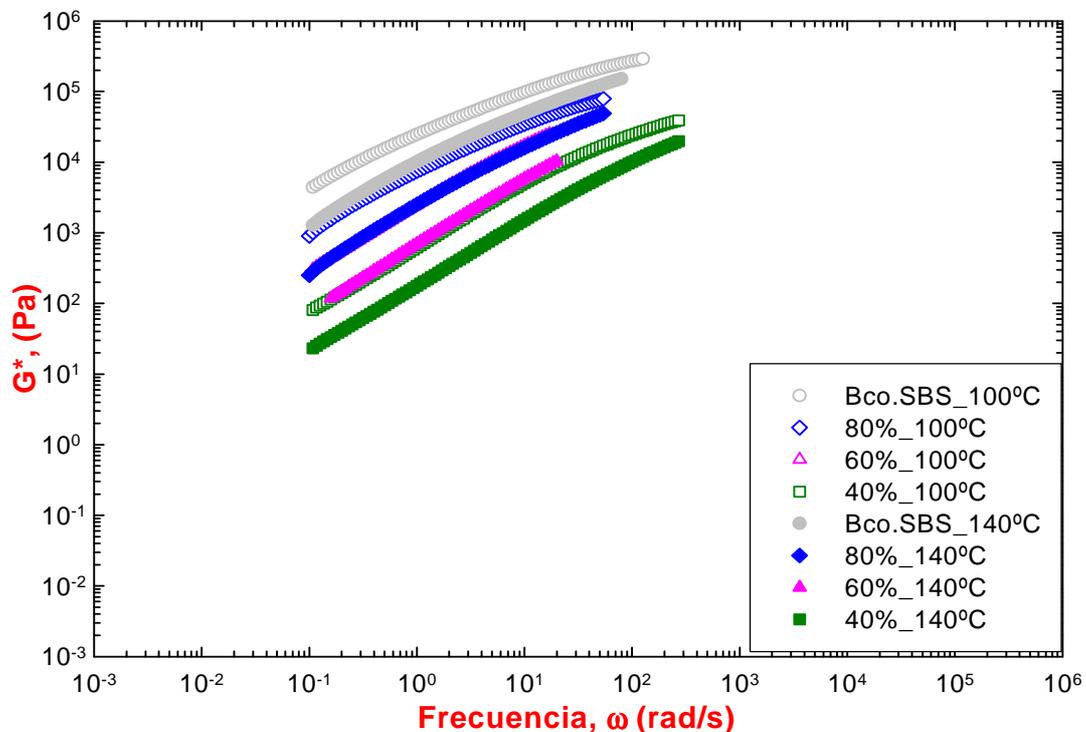


Figura 19. Módulo complejo ( $G^*$ ) del blanco de polímero SBS25 y de las mezclas M/P a cconcentraciones bajas de maltenos y/o altas de polímero SBS25.

En este diagrama se aprecia que a concentraciones bajas de maltenos y/o altas de polímero SBS25:

- Las muestras de polímero SBS25, en todo el intervalo de frecuencias, presentan un mayor módulo complejo en comparación con las mezclas M/P ( $G^*_{P} > G^*_{M/P}$ ), indicando una mayor resistencia al flujo.

- Las mezclas M/P conforme va aumentando la concentración del polímero, muestran un comportamiento más viscoelástico similar al blanco de polímero SBS25 ( $\uparrow G^*_{M/P}$ ), siendo más evidente a temperaturas bajas en todo el intervalo de frecuencias.
- A temperaturas altas, se observa en las mezclas un descenso del módulo complejo ( $\downarrow G^*_{M/P}$ ), exhibiendo una menor resistencia a la deformación.

El módulo complejo ( $G^*$ ) de las mezclas presentan un comportamiento viscoelástico diferente al blanco de polímero SBS25, y su respuesta viscoelástica aumenta conforme se incrementa la concentración del polímero modificador; indicando que este tipo de materiales, a estas concentraciones, se vuelven más resistente a la deformación, incluso a temperaturas altas debido a la formación de una red polimérica conformada por entrecruzamientos de los bloques de poliestireno, independientemente de los maltenos presentes en la mezcla.

En la Figura 20 se muestra la evolución del ángulo de fase ( $\delta$ ) con respecto a la frecuencia en el blanco de polímero SBS y las mezclas M/P a diferentes concentraciones de polímero (40, 60 y 80% p/p) y diferentes temperaturas (100 y 140°C).

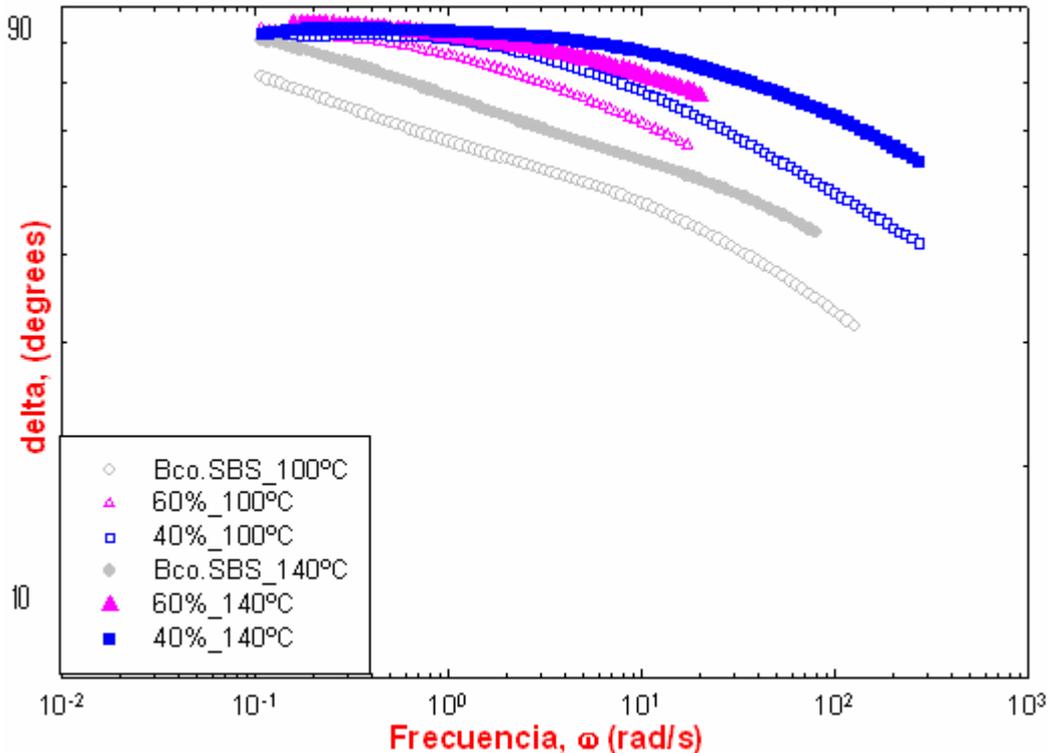


Figura 20. Ángulo de fase ( $\delta$ ) del blanco polímero SBS25 y de las mezclas M/P a concentraciones altas de polímero SBS25.

En este diagrama se aprecia que a concentraciones altas de polímeros:

- El comportamiento del polímero SBS25 a frecuencias bajas (temperaturas altas) muestra un ángulo de fase de 74° predominando su componente viscosa, mientras que a frecuencias altas muestra un aumento de su componente elástica con un ángulo de fase de 51°.
- Las mezclas M/P presentan un comportamiento viscoelástico conforme aumenta la concentración del polímero, con un intervalo del ángulo de fase de  $58^\circ < \delta < 65^\circ$  a frecuencias altas (temperaturas bajas), exhibiendo un incremento de su carácter elástico.

- A temperaturas altas (frecuencias bajas), en las mezclas M/P presentan un aumento en el ángulo de fase mayor en comparación con el polímero solo ( $69^\circ < \delta < 73^\circ$ ) incrementándose el carácter viscoso, siendo más evidente a una concentración de 40% (p/p) con un ángulo de fase de  $73^\circ$ .

A estas concentraciones el polímero forma una matriz de una red polimérica, donde los maltenos se encuentran dispersos en ésta. Las mezclas (M/P) exhiben un comportamiento viscoelástico, aumentando su componente elástica conforme aumenta la concentración de polímero modificador, en todo el intervalo de frecuencias, esto debido a la naturaleza termoplástica de este tipo de polímeros que tienen la posibilidad de formar una red continua, principalmente a temperaturas bajas, y concentraciones mayores de polímero modificador.

## Microscopía de fluorescencia

Las imágenes por microscopía (ver figuras 21-26) a diferentes concentraciones de polímero SBS25 (0.25-2.0% p/p), muestran una cierta interacción del polímero modificador con los maltenos, y a medida que se incrementa la concentración de polímero las partículas del polímero SBS25 forman una estructura más compacta en la matriz malténica. Cabe mencionar que a concentraciones menores (<0.5%) el polímero modificador se encuentra disperso dentro de una gran fase continua (malténica) mientras que a concentraciones mayores (>1.0% p/p) se muestra una mayor distribución, y un mayor tamaño del polímero absorbiendo los maltenos e hinchándose formando una red polimérica más compacta (ver figuras 24-26).

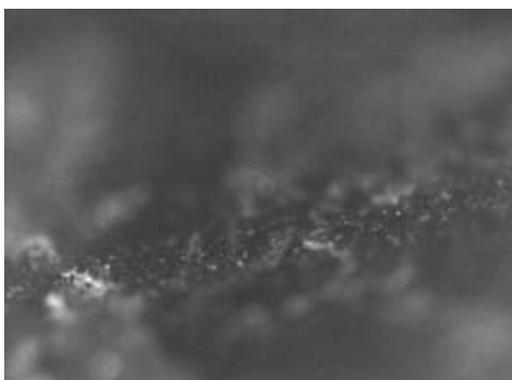


Figura 21. Maltenos/0.25% SBS25

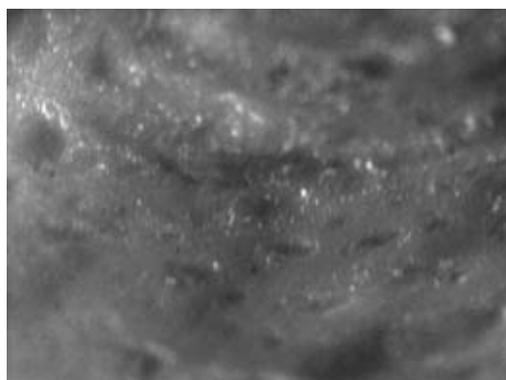


Figura 22. Maltenos/ 0.35% SBS25

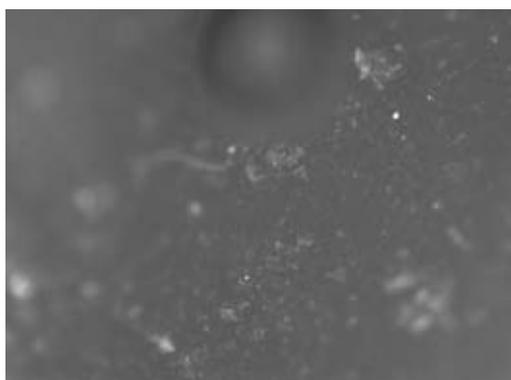


Figura 23. Maltenos/0.5% SBS25

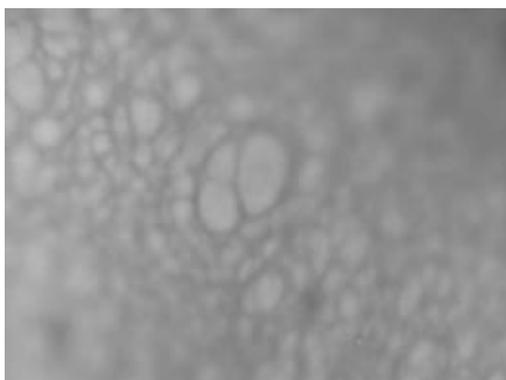


Figura 24. Maltenos/1.0% SBS25

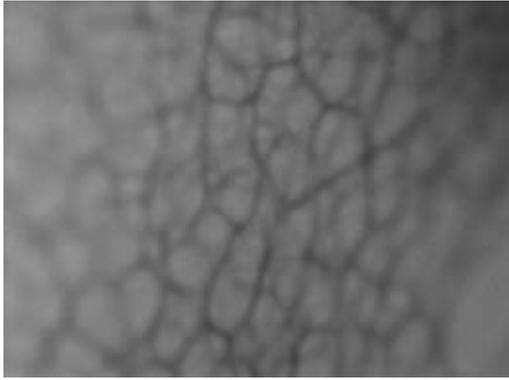


Figura 25. Maltenos/1.5% SBS25

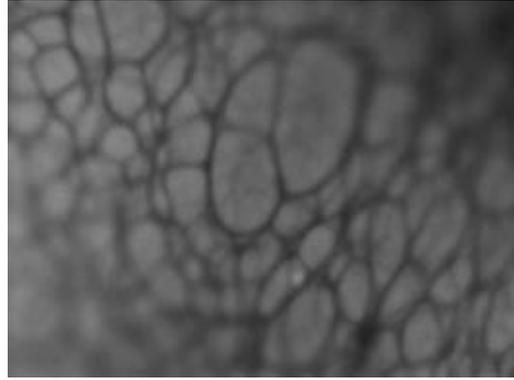


Figura 26. Maltenos/2.0% SBS25

Cabe aclarar que no se aplicó microscopía de fluorescencia a concentraciones altas de polímero SBS (40 – 80%) y/o bajas concentraciones de maltenos, debido a que la parte continua en la mezcla es el polímero con muy poca concentración de maltenos, y por lo tanto absorbe toda la luz remitiendo una imagen totalmente en blanco.

## 6. CONCLUSIONES

De acuerdo con el análisis de los maltenos modificados con polímero tipo SBS, las conclusiones que se derivan son las siguientes:

Los maltenos solos y las mezclas M/P a concentraciones bajas de polímero (0.5 – 2.0% p/p) presentan un comportamiento viscoelástico predominando su componente viscosa sobre la componente elástica ( $G'' > G'$ ) a frecuencias bajas ( $\omega = 10^2$  rad/s) y temperaturas altas ( $\sim 80^\circ\text{C}$ ).

El comportamiento de las mezclas a concentraciones bajas de polímero (0.25–2.0% p/p) está gobernado por los maltenos, puesto que es relativamente grande la cantidad de maltenos y por lo tanto ocurre el hinchamiento del polímero y una disolución considerable de éste en los maltenos.

A la concentración de 2.0% (p/p) de polímero SBS25 modificador, es más evidente los cambios termomecánicos con respecto a las demás concentraciones de polímero (0.25, 0.32, 0.5, 1.0 y 1.5% p/p), puesto que forma una red polimérica más estable al flujo, donde la naturaleza de esta red es dependiente del comportamiento de los maltenos, en base al modelo bifásico entre el polímero y los maltenos.

La morfología de las mezclas nos muestra que a una concentración de 2.0% (p/p) de polímero es considerablemente diferente de las demás concentraciones, mostrando en los resultados microscópicos un red polimérica sin dejar de ser la fase dispersa de la mezcla y a concentraciones de polímero menores de 1.0% (p/p) muestran largas partículas en la morfología.

El polímero SBS25 y las mezclas M/P a concentraciones altas de polímero (40 – 80% p/p) muestran un comportamiento en el cual predomina el carácter viscoso sobre el carácter elástico ( $G'' > G'$ ), incrementándose la componente elástica a partir de una frecuencia de  $10^2$  rad, pero sin dejar de predominar la componente viscosa.

El comportamiento de las mezclas a estas concentraciones (40 – 80% p/p) está gobernado por una fase rica en polímero donde los maltenos son la parte dispersa (modelo bifásico), indicando que este tipo de mezclas presenta una red polimérica la cual es estable mecánicamente al flujo. Así pues, la respuesta viscoelástica de estas mezclas aumenta conforme se incrementa la concentración del polímero modificador, volviéndose más resistente a la deformación, incluso a temperaturas altas debido a la formación de una red polimérica formada por entrecruzamientos de los bloques de poliestireno.

Estos resultados ayudan a identificar cuál de estas condiciones ofrece mejores ventajas en aplicaciones industriales, en una amplia ventana de concentraciones de polímero para este tipo de mezclas.

Adicionalmente, debido a que la resistencia mecánica del asfalto modificado depende del grado de miscibilidad que se obtenga entre el polímero y los maltenos, es importante mencionar que se debe de procurar una incorporación óptima (mejorar la homogenización) entre el polímero y los maltenos; como se mencionó, la técnica utilizada para esta modificación es una técnica propuesta por estándares ASTM pero a pesar de ello cuando se realizaron las pruebas reológicas se presentan dificultades debido a que son dispersiones heterogéneas. Esto nos lleva a sugerir optimizar el proceso de mezclado con otro tipo de impulsores.

## 7. APÉNDICE

### 7.1 TEORIA DE LA VISCOELASTICIDAD LINEAL <sup>[13, 14, 16]</sup>.

#### 7.1.1 Generalidades de los espectros mecánicos dinámicos a partir de la teoría de viscoelasticidad lineal.

La teoría de viscoelasticidad en la cual se basan las pruebas de cizalla oscilatoria de pequeña amplitud surgió hace más de un siglo. Maxwell propuso estudiar a los gases como fluidos viscoelásticos. Maxwell, estableció cómo un fluido manifiesta tanto propiedades elásticas como viscosas, presentando cada una de estas contribuciones. En esta sección se van a presentar expresiones de  $G'$  y  $G''$  a partir de las cuales se obtiene el espectro de módulos de rigidez ( $G$ ) y de tiempos de relajación de esfuerzos ( $\lambda$ ), utilizando el modelo de Maxwell (Ecuación I.1-1).

$$\tau + \lambda \frac{\partial \tau}{\partial t} = \lambda G \dot{\gamma} = \eta \dot{\gamma} \quad \eta = \lambda G \quad (I.1-1)$$

Este modelo combina las dos ecuaciones clásicas constitutivas que describen el comportamiento ideal de un sólido elástico y de un fluido viscoso: la ley de Hooke y la ley de Newton. Analizando el modelo se aprecia que para el caso en estado estacionario se convierte en la ecuación de Newton de viscosidad. Mientras que para el caso en que los cambios del esfuerzo con respecto al tiempo son de importancia el término que contiene la derivada predomina en el primer miembro de la ecuación e integrando este término con respecto al tiempo se transforma en la ley de Hooke.

La ecuación (I.1-1) describe de manera simple a un fluido con características tanto elásticas como viscosas. Un análisis detallado se encuentra reportado en la literatura<sup>[14]</sup>. Una forma de resolver esta ecuación es utilizando las transformadas de Fourier para  $\omega$ , sin embargo, si  $f(t)=0$  para  $t < 0$ , la transformada de Fourier se convierte en la de Laplace en el dominio de las frecuencias.

Por lo tanto, usando la transformada de Laplace en el modelo de Maxwell, ecuación (1.1-1) donde para  $t < 0$ , se obtiene la siguiente ecuación:

$$T(s) + \lambda [s T(s) - T(0)] = \eta \gamma(s) \quad (1.1-2)$$

En consecuencia, el modelo de Maxwell en el dominio de frecuencias ( $s=i\omega$ ) será:

$$T(i\omega) = \frac{\eta \gamma(i\omega)}{1 + i\omega\lambda} \quad (1.1-3)$$

A partir del análisis de las ecuaciones de cizalla oscilatoria de pequeña amplitud el módulo complejo  $G^*$  se define como la relación entre el esfuerzo de cizalla y la deformación relativa, por lo que empleando la ecuación anterior en la definición de  $G^*$ :

$$G^*(i\omega) = \frac{T(i\omega)}{\gamma(i\omega)} = \frac{\eta i\omega}{1 + i\omega\lambda} \quad (1.1-4)$$

Sustituyendo en la ecuación anterior  $\eta$  por  $\lambda * G$ , y multiplicando y dividiendo el lado derecho de la ecuación por el conjugado del denominador se obtiene la expresión:

$$G^*(i\omega) = \frac{i\omega\lambda G + \omega^2 \lambda^2 G}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (1.1-5)$$

Por otro lado, la componente elástica y viscosa del modulo complejo ( $G^*$ ) se representan por la expresión <sup>[13]</sup>:

$$G^*(i\omega) = G' + i G'' \quad (1.1-6)$$

Sustituyendo la parte real e imaginaria de las ecuaciones anteriores en la expresión 1.1-6, se obtienen los módulos dinámicos:

$$G''(\omega) = \frac{\omega \lambda G}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (1.1-7)$$

$$G'(\omega) = \frac{\omega^2 \lambda^2 G}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (1.1-8)$$

Empleando en las ecuaciones (1.1-7, 1.1-8) el principio de superposición de Boltzman, se obtienen las expresiones de los modelos dinámicos para varios nodos:

$$G'(\omega) = \sum_{k=1}^n \frac{\omega^2 \lambda_k^2 G_k}{1 + \omega^2 \lambda_k^2} \quad (1.1-9)$$

$$G''(\omega) = \sum_{k=1}^n \frac{\omega \lambda_k G_k}{1 + \omega^2 \lambda_k^2} \quad (1.1-10)$$

Por medio de las ecuaciones 1.1-9 y 1.1-10 es posible ajustar datos experimentales de  $G'$  y  $G''$  al modelo viscoelástico generalizado de Maxwell, fijando un número finito de tiempos de relajación de acuerdo al intervalo de frecuencia experimental. Calculando los valores respectivos de  $G$  por medio de algoritmos de regresión no lineal, se obtiene un espectro de tiempos de relajación y módulos de rigidez. Existen otros modelos que se han propuesto en régimen de viscoelasticidad lineal.

## 7.II Curvas maestras

### 7.II.1 Curvas maestras a bajas concentraciones de polímero y altas concentraciones de maltenos.

Las curvas maestras muestran el efecto de la concentración en los módulos  $G'$  y  $G''$ , observando una dependencia de estos con respecto a la frecuencia (tiempo) a todas las concentraciones e intervalo de temperaturas (los espectros mecánico-dinámicos, toman como temperatura de referencia 50°C).

Los módulos  $G'$  y  $G''$  muestran la misma tendencia ( $G'' > G'$ ), siendo la respuesta mecánica más estable cuando tenemos una dispersión a mayor concentración de SBS25 de 2.0% (p/p) con respecto al blanco de maltenos. Además se observa que, a frecuencias altas presentan pequeñas diferencias en los módulos a concentraciones  $< 1.0\%$  (p/p), lo cual indica que probablemente la fase dispersa determina el comportamiento de la mezcla resultante, similar a lo observado por Becker y Muller <sup>[5]</sup> y González <sup>[21]</sup> (ver Figuras II.1 – II.2).

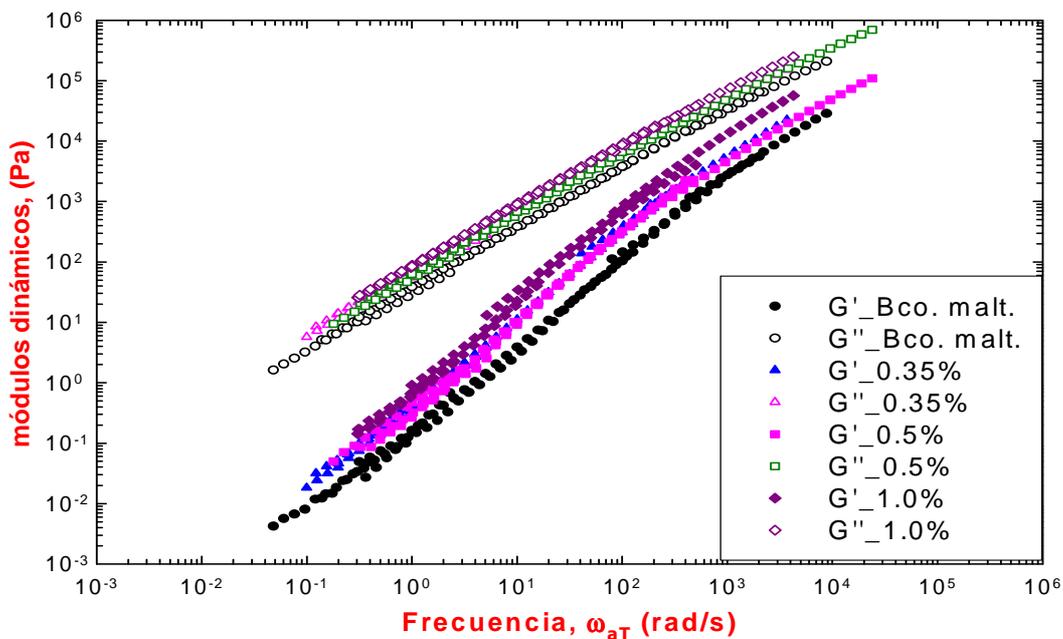


Figura II.1. Curvas maestras (TTS) de los espectros mecánicos dinámicos para las mezclas maltenos/SBS25 a concentraciones de polímero (0.35-1.0% p/p)

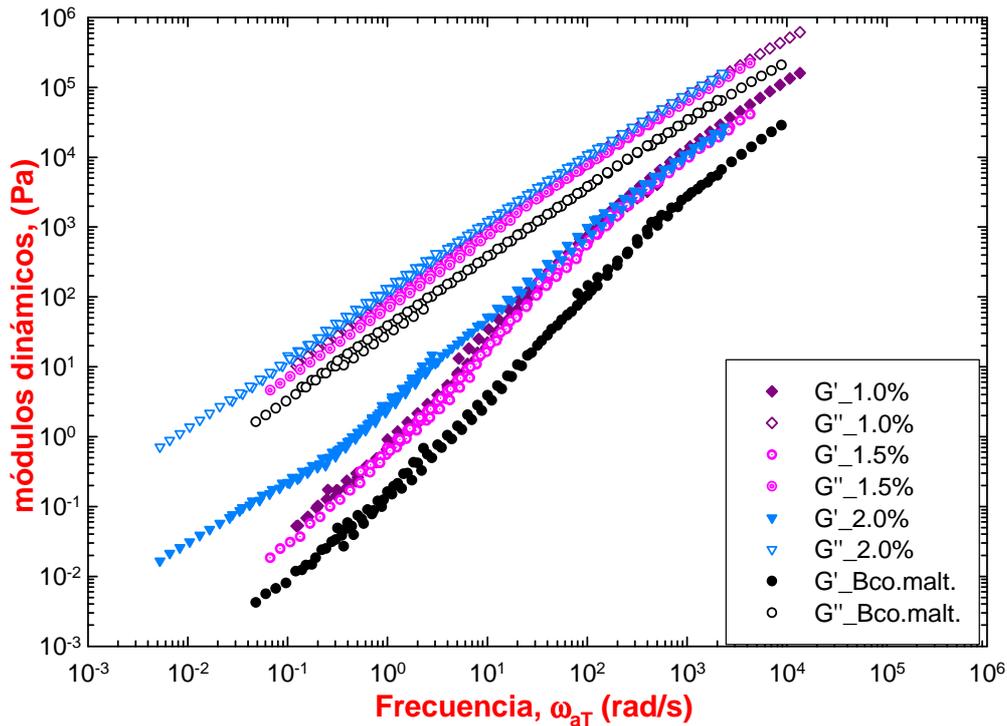


Figura II.2. Curvas maestras los espectros mecánicos dinámicos para las mezclas maltenos/SBS25 a concentraciones de polímero (1.0 - 2.0% p/p)

En las curvas maestras observamos que no hay mucho cambio en comparación con el blanco de maltenos (ver figura II.1), sin embargo en la figura II.2 se aprecian mayores cambios en el comportamiento reológico de estas dispersiones, sobre todo cuando la concentración del polímero es mayor a 2.0% (p/p), esto es debido a que a partir de esta concentración el polímero modificador SBS25 interactúa con los maltenos, empezando a formar una red polimérica estable, aun cuando la fase continua sigue siendo la de los maltenos. En consecuencia, las propiedades reológicas de los maltenos modificados con polímero SBS25 son fuertemente dependientes de la concentración de polímero, ya que aun cuando la concentración de polímero es muy baja a comparación de la concentración de maltenos en la mezcla, las propiedades termomecánicas cambian. Lo anterior es validado mediante un análisis de imágenes aplicando microscopia de fluorescencia.

## 7.II.2 Curvas maestras a altas concentraciones de polímero y/o bajas concentraciones de maltenos.

Los resultados obtenidos, empleando el principio de superposición tiempo-temperatura (TTS) en las curvas maestras, muestran el efecto de la concentración del polímero en los módulos  $G'$  y  $G''$ , observando como el polímero es ahora la fase continua de esta mezclas, y es el que determina las propiedades termo-mecánicas de la mezcla resultante, no obstante de que los maltenos también influyen en la respuesta del material de acuerdo al modelo micelar [3], disminuyendo estos valores dinámicos al aumentar la concentración de maltenos. En la figura II.3 observamos un comportamiento termomecánico similar a concentraciones de 40-60 % p/p; pero a concentraciones de 60-80 % p/p existe un cambio en el comportamiento reológico de estas mezclas, ya que los módulos  $G'$  y  $G''$  son mayores acercándose cada vez más a un comportamiento muy similar al del polímero solo, donde predomina la componente elástica ( $G'$ ) sobre la componente viscosa ( $G''$ ) en todos los casos (figura II.4).

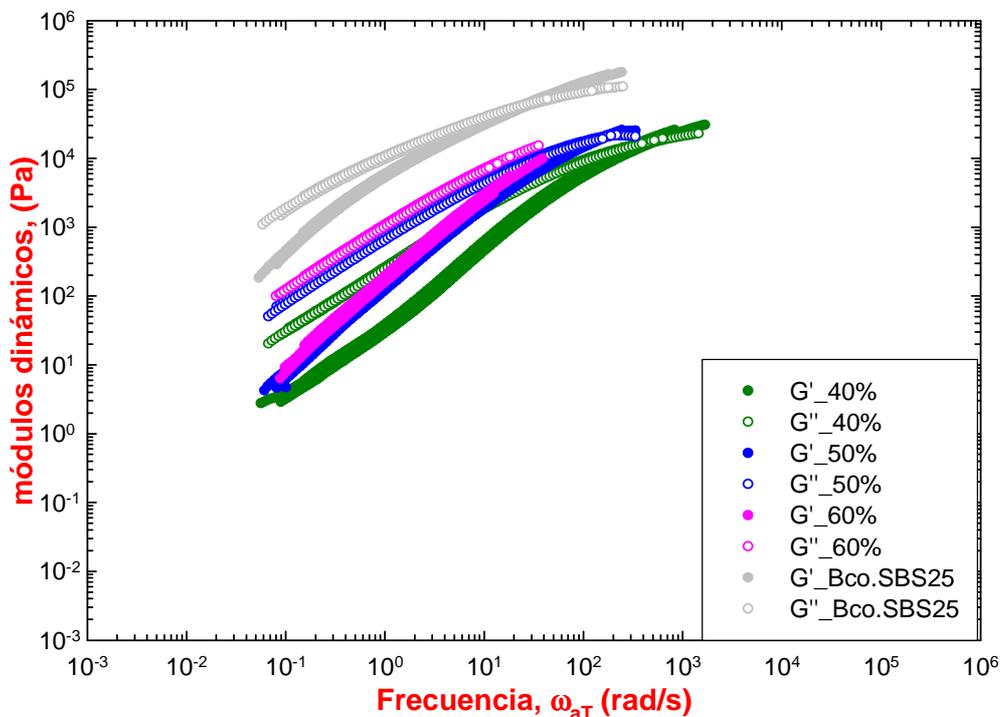


Figura II.3. Curvas maestras (TTS) de los espectros mecánicos dinámicos para las mezclas SBS25/maltenos a concentraciones de polímero (40-60% p/p)

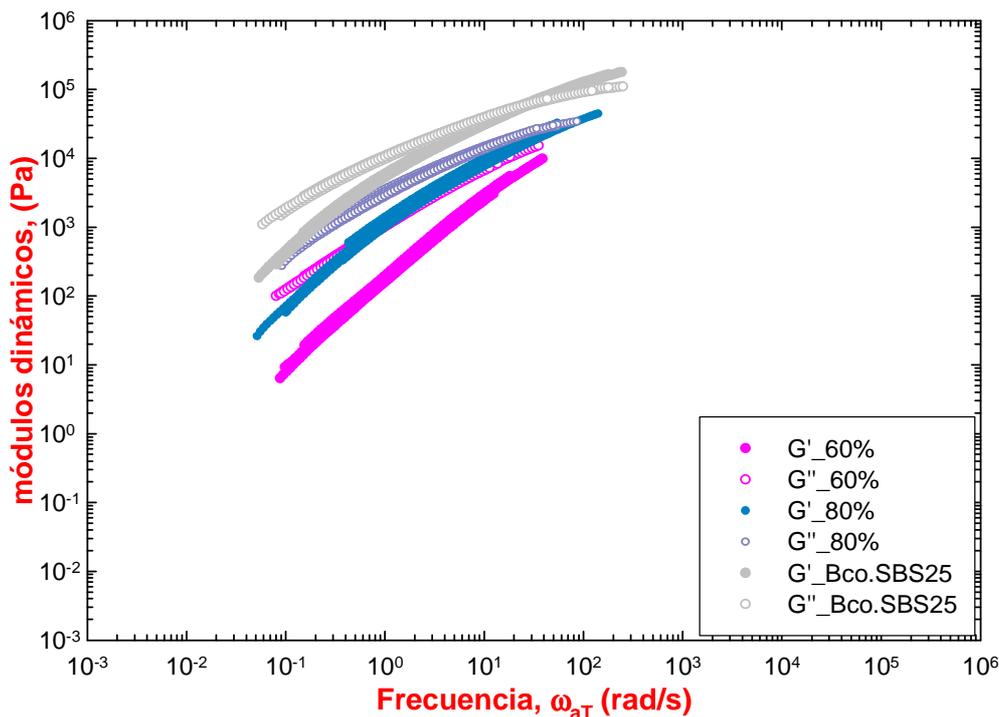


Figura II.4. Curvas maestras (TTS) de los espectros mecánico dinámicos para las mezclas SBS25/maletenos a concentraciones de polímero (60-80% p/p)

Estas curvas maestras de las mezclas de maletenos/polímero SBS25, nos indican que los maletenos se encuentran dispersos en una matriz de polímero, formando una mezcla de características viscoelásticas con un comportamiento predominantemente viscoso, con aumento de la componente elástica, típico de una red polimérica.

Resulta evidente que el comportamiento reológico de estas mezclas está gobernado por la red polimérica (SBS25) la cual es muy estable al flujo en el rango de temperaturas (100-140°C). Además de que en todas las concentraciones de polímero (40-80% p/p), a frecuencias altas existe un entrecruzamiento entre las curvas, y este entrecruzamiento se va recorriendo conforme va aumentando la concentración del polímero, debido a que existe un cambio en las propiedades termomecánicas de la mezcla.

## 8. BLIOGRAFIA

1. Vargas Zavala Aida V., (2003). Estudio de la modificación de asfalto con mezclas de copolímeros de estireno-butadieno. México, tesis UNAM, Facultad de Química.
2. Orduña Fonseca Nidia I., (2003). Modificación de asfalto con copolímeros modelo. México, tesis UNAM, Facultad de Química.
3. Ávila Torres Sergio, (2007). Efecto de la hidrogenación de copolímeros de estireno-butadieno (SB y SBS) sobre la morfología y propiedades de desempeño de asfalto AC-20 (Salamanca PEMEX) modificado. México, tesis UNAM, Facultad de Química.
4. González F. Raúl, (2003). Obtención y producción de asfalto. Depto. De Ingeniería Química. Universidad Técnica Federico Santa María, Chile.
5. Becker M. Ivonne, Muller Aljenadro J. (2002). Use of rheological compatibility criteria to study SBS modified asphalts. *Journal of applied polymer science*. **90**; 1772-1782.
6. Douglas M. Considine L. (1988), Enciclopedia de energía, tecnología. Tecnología del petróleo. Ed. Publicaciones de marcombo s.a. vol.2. México-Barcelona, pag. 2-183 – 2-187.
7. Atwood M., Barry P., Buechley T.C., Carrigy M., Bill Dickie H., Friedman S., Kenneth E., Klooster H.J., Knox J., Lord David L., Lummus J.L., McLaughlin H.C., Mehta A.S., Posthuma F., (1983). The petroleum-Handbook. Ed. Comiled by staff of the royal. Dutch/shell Group of companies. Elsevier Science Publishers B. edición 6to. Chapter 6. pag. 464 – 478.
8. Subyaga Alicia, (2001). Partes fundamentales y reología de asfalto vial, Depto Ing. Química UTN, Buenos Aires Argentina.
9. Escobar Barrios, Vladimir A., (1999). Estudio de la reacción estructura – propiedades de Copolímeros funcionarizados de Estireno – Butadieno, hidrogenados selectivamente. México, tesis UNAM, Facultad de Química.

10. Herrera Nájera Rafael, (2005). Estudio de asfalto modificado con polímeros modelo. Corta comunicación, Facultad de Química, UNAM, México.
11. Martínez Pardo Isaac Rubens, (2007). Efecto de la hidrogenación catalítica homogénea de copolímeros modelo lineales y en forma de estrella sobre su microestructura y comportamiento térmico. México, tesis UNAM, Facultad de Química.
12. ULF Isacson, Xiaohu Lu (1999). Characterization of bitumens modified with SEBS, EVA and EBA polymers. *Journal of Materials Science* **34**, 3737 – 3745.
13. Macosko, C. W., (1997), Rheology: principles, measurements and applications. VCH, New York. Chapter 3 pag. 109 – 121.
14. Bird R B. (1999). Dynamics of polymeric liquids. Vol 1 Fluid Mechanics. Ed.2. John Wiley & Sons, New York. Chapter 4. pag. 169 - 175
15. Gallegos Crispulo, Navarro Fco, Martínez-Boza Fco. (2001) Rheology and microstructure of asphalt binders. *Rheol Act.* **40**. 135-141.
16. Medina Torres Luis (2005). Estudio reológico del mucilage de nopal y su efecto sinérgico con otros hidrocoloides de uso alimenticio, México, tesis de Doctorado UNAM, Facultad de química.
17. Herrera Alonso Rafael, (2003). Estudio Reológico de mezclas maltenos-copolímeros estireno-butadieno. México, tesis de maestría UNAM, Facultad de Química.
18. Zanzotto J. Stastna and K. Hoz, (2004). Characterization of Regular and Modified Bitumens via Their Complex Modulus, *Polym. Eng. Sci.* **44**, 12, 2185.
19. Polacco Giovanni, Stefano Berlincioni a, Dario Biondi, Jiri Stastna, Ludovit Zanzotto (2005). Asphalt modification with different polyethylene-based polymers. *European Polymer Journal* **41**, 2831–2844.

20. Airey G.D. (2004). Styrene butadiene styrene polymer modification of road bitumens. *Journal of materials science* **39**, 951-959.
21. Gonzalez Paola (2007). Morphology and rheological behavior observed on maltene-polymer blends. Part I: Effect of partial hydrogenation of SBS-type copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*.