



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUIMICA

**EFFECTO DEL AZUFRE SOBRE LAS PROPIEDADES
MECANICAS DE ASFALTO MODIFICADO
CON POLIMEROS DEL TIPO SB Y SBS**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTORA EN INGENIERIA

INGENIERIA QUIMICA - POLIMEROS

P R E S E N T A :

ABIGAIL MARTINEZ ESTRADA

TUTOR:

DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

2009





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos

Secretario: Dr. Humberto Vázquez Torres

1er. Vocal: Dr. Eligio Pastor Rivero Martínez

1er. Suplente: Dr. Cecilio Álvarez Toledano

2do. Suplente: Dr. Rafael Herrera Nájera

Lugar donde se realizó la tesis:

Facultad de Química

Edificio E, Laboratorio 213

TUTOR DE TESIS:

DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

FIRMA

DEDICATORIAS

A Dios, porque me ha dado la fortaleza
para seguir adelante; a pesar de las circunstancias.

Este trabajo, es para ustedes **papás**: Rosa Cecilia
y René por estar conmigo en momentos muy difíciles de mi vida
ya que sin su ayuda y amor no hubiera tenido el coraje
para cumplir con mis objetivos.

A mi hija, Estefanía por ser la razón de mí existir
y la fuerza que me impulsa para seguir adelante. ¡Te amo pequeña!

A mis hermanos, Claudia y René por respaldarme
en momentos de necesidad.

A mi cuñada, Lety por escucharme siempre.

Y a todas las personas, que me han brindado
su amistad sincera.

AGRADECIMIENTOS.

Deseo expresar de manera muy especial mi agradecimiento al *Dr. Rafael Herrera Nájera*, porque además de ser mi asesor de tesis y brindarme sus conocimientos para concluir este trabajo, ha sido un verdadero guía y amigo en cada momento.

A su esposa, la maestra *Margarita Alonso* y su hija *Margarita Herrera* por el apoyo y la solidaridad que me brindaron cuando más lo necesité. Gracias por todo.

Al *Dr. Angel Enrique Chavez Castellanos* por su gran aportación a este trabajo

Al **CONACYT** por la beca que me otorgó con el número 121582.

Agradezco el apoyo para la realización de este trabajo al proyecto *PAPIIT IN-103707*

Tabla de contenido o índice

Portada

Índice

Resumen

Nomenclatura

Introducción

Objetivos

Hipótesis

Fundamentos

Reología

Parte experimental

Resultados y análisis

Modelamiento reológico de los PMA y PMAS

Conclusiones

Bibliografía

RESUMEN.

El objetivo principal de este trabajo fue hacer un estudio sistematizado de los asfaltos modificados con copolímeros de estireno-butadieno y estireno-butadieno-estireno cuando se les agrega diferentes cantidades de azufre y su comparación; así como, la caracterización mecánica del asfalto modificado y vulcanizado resultante. El nivel de azufre muestra un mejoramiento en las propiedades mecánicas del asfalto al ser comparada con el asfalto sin modificar y con el asfalto modificado con un copolímero de estireno-butadieno lineal y un copolímero de estireno-butadieno-estireno estrellado sin azufre, y también existe, un cambio en la morfología del sistema; la cual, fue evaluada por microscopia por fluorescencia. La estabilidad de almacenamiento se evaluó antes y después a 180°C en un periodo de 24 horas por microscopía de fluorescencia, los resultados muestran que la presencia de azufre en el asfalto modificado mejora su funcionamiento a altas temperaturas. La viscosidad aparente del asfalto modificado y vulcanizado se incrementa rápidamente dependiendo de la cantidad de azufre disminuyendo el grado de procesabilidad del asfalto a 135°C y 60 rpm; a pesar de esto, aumenta el grado de compatibilidad del asfalto modificado. Los resultados del asfalto modificado con un copolímero de estireno-butadieno lineal y un copolímero de estireno-butadieno-estireno estrellado son muy distintos, porque el asfalto modificado con el copolímero de estireno-butadieno-estireno estrellado obtiene propiedades mecánicas superiores al asfalto modificado con SBR lineal; pero cuando se agrega azufre al asfalto modificado con el copolímero de estireno-butadieno lineal, puede obtener propiedades mecánicas muy similares a un asfalto modificado con un copolímero de estireno-butadieno-estireno estrellado. El comportamiento reológico de cada material se ajustó al modelo fraccional de Maxwell y a bajas concentraciones de polímero en el asfalto con azufre se aplicaron los modelos de Nielsen y Palierne.

NOMENCLATURA.

| | | | |
|-----------------|---|--------------|---|
| PMA | Asfalto modificado | γ_0 | Amplitud de deformación |
| PMAS | Asfalto modificado con azufre | γ_0 | Amplitud de la velocidad de deformación |
| SBSMA | Asfalto modificado con SBS | $\sigma(t)$ | Esfuerzo |
| SBMA | Asfalto modificado con SBR | τ | Esfuerzo |
| SBS | Copolímero de estireno-butadieno-estireno | λ | Tiempo característico a baja rapidez de deformación |
| SBR | Copolímero de estireno-butadieno | η_0 | Viscosidad newtoniana |
| SIS | Copolímero de estireno-isopreno-estireno | γ | Deformación |
| EPDM | Monómero de etileno propileno dieno | τ_{xy} | Esfuerzo de corte |
| APP | Polímero de polipropileno atáctico | ω | Frecuencia |
| EVA | Copolímero de etileno vinil acetato | η' | Viscosidad dinámica |
| PB | Polibutadieno | η'' | Viscosidad de la parte compleja |
| PS | Poliestireno | τ_0' | Amplitud del esfuerzo elástico |
| RP* | Radical polimérico | τ_0'' | Amplitud del esfuerzo viscoso |
| R* | Radical libre | τ_0 | Amplitud del esfuerzo |
| P | Polímero neutro | α | Tensión interfacial |
| G(t) | Módulo de relajación | ϕ_i | Fracción volumen de las gotas de radio R_i |
| $d\gamma(s)/ds$ | Rapidez de deformación | ϕ | Fracción volumen de las inclusiones |
| $G^*(\omega)$ | Módulo complejo | Φ | Función de la fracción volumen de cada componente |
| $G'(\omega)$ | Módulo de almacenamiento | ϕ_{max} | Fracción volumen máxima de empaque de la inclusión |
| $G''(\omega)$ | Módulo viscoso o de pérdida | ν | Relación de Poisson |
| T_{r+b} | Temperatura de ablandamiento | λ_1 | Tiempo de relajación |
| IC | Índice coloidal | ω^*at | Frecuencia reducida |
| F_{trans} | Factor de absorcividad trans | | |
| $F_{vinilos}$ | Factor de absorcividad trans | | |

| | |
|----------------------|---|
| A_{trans} | Absorbancia trans |
| A_{vinilos} | Absorbancia vinilos |
| m_{ref} | Masa de referencia |
| T_g | Temperatura de transición vítrea |
| s | Tiempo de referencia |
| G^* | Módulo complejo de la emulsión |
| G_m^* | Módulo complejo de la matriz |
| G_i^* | Módulo complejo de las inclusiones (fase dispersa) |
| R | Radio promedio volumétrico $R_v = (\sum \varphi_i R_i)/\Phi$ |
| E^* | Módulo complejo extensional uniaxial |
| D | Coefficiente de tensión interfacial |
| G_c^* | Módulo complejo del material compuesto |
| G_m^* | Módulo complejo de la matriz |
| G_i^* | Módulo complejo de la inclusión |
| A | Factor relacionado con la geometría de la inclusión y la relación de Poisson de la matriz |
| B | Factor relacionado con la rigidez relativa de la fase dispersa y de la matriz |
| G_1 | Módulo de corte característico |
| a y b | Exponentes fraccionales y se encuentran en el intervalo de $0 < a < b \leq 1$ |
| 5SBR-0S | Asfalto modificado con SBR al 5% sin azufre |
| 5SBR-3S | Asfalto modificado con SBR al 5% y 3g azufre/100g polímero |
| 5SBR-5S | Asfalto modificado con SBR al 5% y 5g azufre/100g polímero |
| 12SBR-0S | Asfalto modificado con SBR al 12% sin azufre |
| 12SBR-1S | Asfalto modificado con SBR al 5% y 1g azufre/100g polímero |
| 12SBR-3S | Asfalto modificado con SBR al 5% y 3g azufre/100g polímero |
| 5SBS-0S | Asfalto modificado con SBS al 5% sin azufre |

- 5SBS-1.5S Asfalto modificado con SBS al 5% y 1.5g azufre/100g polimero
- 5SBS-2S Asfalto modificado con SBS al 5% y 2g azufre/100g polimero
- 12SBS-0S Asfalto modificado con SBS al 12% sin azufre
- 12SBS-1S Asfalto modificado con SBS al 12% y 1g azufre/100g polimero
- 12SBS-2S Asfalto modificado con SBS al 12% y 2g azufre/100g polimero

I. INTRODUCCIÓN.

Al asfalto se le ha definido de varias maneras, entre las más comunes están las que lo considera como: i) un sistema micelar⁽¹⁻⁵⁾; y ii) como una red de cadenas unidas entre sí e inmersas en un medio continuo^(6,7).

Básicamente, el *asfalto modificado* (PMA por sus siglas en inglés) consiste en una mezcla de asfalto (último de los productos del petróleo) y materiales que mejoran alguna(s) de su(s) propiedad(es), dependiendo del uso que se le piense dar al material compuesto. El *asfalto modificado para carretera* es el de mayor volumen de producción. Otros usos del asfalto modificado son los recubrimientos en techos para edificios, aislante de ruidos, juntas para sellar tuberías y pisos de concreto (pistas de aeropuertos), etc⁽⁸⁾. En todos esos casos se emplean mezclas de asfalto con materiales poliméricos, con los cuales se pretende modificar principalmente las propiedades mecánicas del asfalto, de tal manera que disminuyan las fallas por fractura y fatiga⁽⁹⁾. El primer material empleado como modificador fue el hule natural⁽⁹⁾; en la actualidad, el desarrollo de diferentes tipos de materiales elastoméricos ha permitido modificar el asfalto de una manera más eficiente⁽¹⁾. Se han llevado a cabo investigaciones acerca de la obtención de asfaltos modificados con polímeros tales como polipropileno atáctico, APP, copolímeros de etileno-propileno-dieno, EPDM y copolímeros de estireno-butadieno, SBR y SBS⁽¹⁰⁾.

Estos últimos nos interesan porque el asfalto modificado con copolímeros en bloque de estireno-butadieno exhibe una morfología multifase. Primeramente hay dos macrofases: una de ellas consiste en el polímero hinchado en algunos de los constituyentes de bajo peso molecular del asfalto (maltenos principalmente constituidos por aromáticos); y la otra consiste de una fase bituminosa enriquecida con asfaltenos que no contienen polímero. Dentro de la fase enriquecida con polímero existen dos microfases: polibutadieno hinchado y dominios de poliestireno; los cuales actúan como entrecruzamientos físicos para formar una red que permite al asfalto modificado disminuir su susceptibilidad a la temperatura; es decir, cuando el asfalto está a bajas temperaturas, los entrecruzamientos físicos del estireno son rígidos, pero hay una cierta elasticidad por la parte butadiénica del copolímero en el asfalto que hace que resista las deformaciones y no se quiebre rompiendo la estructura; mientras que a temperaturas mayores a la temperatura de transición vítrea del poliestireno

se reblandecen los entrecruzamientos; es decir, se separan para que fluya el material, pero una vez disminuida la temperatura los dominios de poliestireno se vuelven a formar.

En esta investigación se han utilizado dos copolímeros de estireno-butadieno (SBR lineal y SBS en forma de estrella), porque han mostrado ser uno de los mejores aditivos para el asfalto como ya ha sido estudiado⁽¹¹⁾; el asfalto modificado con SBS (SBSMA) supera en propiedades mecánicas (mayor elasticidad y menor susceptibilidad a la temperatura) al asfalto modificado con SBR (SBMA); debido a que la estructura del copolímero en estrella a concentraciones mayores a 8% en peso en el asfalto, presenta una mayor número de entrecruzamientos físicos de poliestireno que los que se encuentran cuando se utiliza un SBR lineal; a pesar de la ventajas de los copolímeros SBS en estrella en la modificación del asfalto no son completamente compatibles, porque la homogeneidad es función de la composición del asfalto, de la estructura del copolímero y de la cantidad de polímero en el asfalto^(4,11,12); además de que, el asfalto modificado con SBS, SBSMA, tiene una baja estabilidad de almacenamiento a altas temperaturas^(11,12); y se obtiene una separación de fases entre el copolímero y asfalto. Por esta razón, cuando el asfalto modificado, PMA, va a estar sometido a condiciones extremas de trabajo mecánico, temperatura y ambiente oxidante, como es el caso del asfalto de carretera, se recomienda producirlo a partir de polímeros que tengan una buena resistencia térmica y obtener la mejor homogeneización del material compuesto⁽¹¹⁾.

De acuerdo a lo anterior, existe una gran cantidad de trabajos publicados sobre los asfaltos modificados con polímeros del tipo estireno butadieno, en estos se explica su comportamiento morfológico^(4,20), algunas de sus propiedades reológicas importantes⁽¹³⁾, algunos modelos utilizados para explicar el comportamiento reológico del asfalto^(14,15) y algunos estudios sobre procesos de preparación y rendimiento de los asfaltos modificados con la adición de azufre y algunas de sus características reológicas. Sin embargo, la mayoría de los trabajos están encaminados a analizar la influencia de la estructura de la cadena polimérica y peso molecular sobre el asfalto; por otro lado existen 3 estudios que anteceden y pertenecen al equipo de investigación en el que se desarrolló este trabajo, en los cuales se explica el efecto que tienen las principales características moleculares de los polímeros de estireno butadieno sobre sus propiedades reológicas⁽¹⁶⁾ (contenido relativo de bloques de poliestireno y polibutadieno en copolímeros de estireno butadieno y la

microestructura del polibutadieno), además de la influencia de variar la cantidad y tipo de dobles ligaduras (cis, trans y vinilo) del polibutadieno mediante la hidrogenación catalítica homogénea de tipo Ziegler Natta o Wilkinson en copolímeros de estireno butadieno y la del polibutadieno sobre las propiedades reológicas del PMA⁽¹⁷⁾, y el estudio de las propiedades mecánicas a baja temperatura del asfalto modificado con SBR (creep)⁽¹⁸⁾.

Con todo lo anterior, no se ha realizado un estudio sistemático que permita utilizar polímeros comerciales de SBR y SBS (en diferentes concentraciones) en el PMA al que se le agregue azufre (cantidades diferentes), para variar las propiedades reológicas, morfológicas, de compatibilidad y de estabilidad de almacenamiento en el asfalto modificado con la finalidad de compararlos; además de, obtener el modelamiento reológico de los sistemas a todas las concentraciones estudiadas.

II. OBJETIVOS.

Objetivo principal.

El objetivo principal de este proyecto consiste en *estudiar la modificación de asfalto con polímeros de SBR y SBS en presencia de azufre, y explicar las propiedades mecánicas del asfalto modificado resultante en función de las características reológicas, morfológicas, de compatibilidad y de estabilidad de almacenamiento en el asfalto.*

Objetivos particulares.

Para poder cumplir con el objetivo general antes planteado, se consideran los siguientes objetivos particulares:

- ◆ Obtener y caracterizar AC-20 de la refinería Antonio M. Amor de Salamanca.
- ◆ Determinar experimentalmente las condiciones de mezclado más adecuadas, para obtener mezclas de asfalto y polímero.
- ◆ Preparar varias series de asfalto modificado con diferentes cantidades de copolímeros de SBR y SBS y con distintas concentraciones de azufre.
- ◆ Hacer la caracterización típica de los asfaltos modificados, en términos de propiedades tales como: temperatura de ablandamiento, penetración a 25°C, viscosidad Brookfield. Asimismo, hacer la caracterización reológica, microscopía de fluorescencia, microscopía electrónica de barrido y análisis térmico (DSC).
- ◆ Establecer posibles relaciones entre las propiedades del asfalto modificado y las características de los polímeros utilizados y el contenido de azufre adicionado a las mezclas de asfalto y polímero.
- ◆ Aplicar un modelo reológico a los asfaltos modificados con azufre que describa su comportamiento reológico.

III. HIPÓTESIS.

Las propiedades mecánicas del asfalto modificado están determinadas principalmente por las características del elastómero que contiene. El azufre tiene la capacidad de vulcanizar al elastómero; por lo tanto, las redes que se forman durante el proceso de mezclado y vulcanizado del sistema deben sus características a la composición del asfalto, al tipo de elastómero, a la cantidad de azufre y a las condiciones de mezclado.

Por lo tanto, el estudio sistemático del asfalto modificado producido a partir de cantidades conocidas de polímeros (SBR y SBS) y azufre, bajo condiciones de mezclado debidamente controladas, debe permitir relacionar las propiedades dinámico mecánicas del asfalto modificado con las características de sus redes elastoméricas.

IV. FUNDAMENTOS.

4.1 Definición de asfalto.

Con el propósito de unificar el lenguaje, es conveniente mencionar que al asfalto se le ha definido de varias maneras. Entre las más comunes están las que lo considera como: i) un sistema micelar⁽¹⁻⁵⁾; y ii) como una red de cadenas unidas entre sí e inmersas en un medio continuo^(6,7). Cuando el asfalto se trata con n-heptano se producen dos fases: una soluble, llamada malténica; y otra insoluble, llamada asfáltica, en la que se aplica la primera definición. En la fase malténica se han distinguido compuestos saturados, aromáticos y resinas; siendo estos últimos los que estabilizan la micela de asfaleno. Los asfaltenos se encuentran entre el 5 y 25% del asfalto, son sólidos negros con un peso molecular entre 1000 y 100,000 g/mol. Están constituidos por estructuras cíclicas, aromáticos, con partículas de nitrógeno, oxígeno, azufre y metales. Se han postulado modelos de las estructuras de los asfaltenos, de las cuales se presentan dos en la figura 4.1a y 4.1 b.

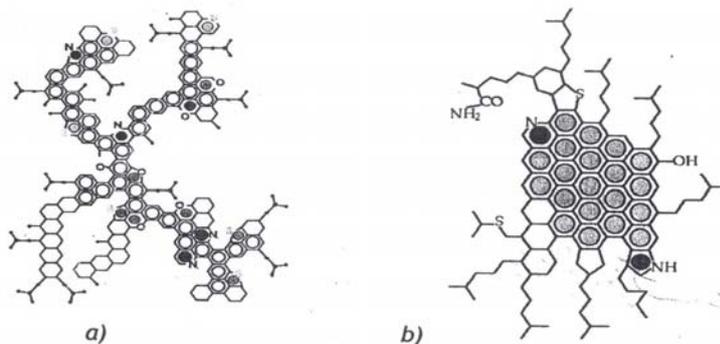


Figura 4.1 Estructura molecular del asfaleno crudo: a) Maya (México), propuesta por Altamirano y colaboradores, b) Venezolano, propuesta pro Carbognani.

Los maltenos son menos polares y con menor peso molecular que los asfaltenos y pueden subdividirse en dos fracciones principales: aceites y resinas, y están constituidos por estructuras de cicloalcanos condensados y anillos aromáticos con cadenas laterales de diferentes longitudes. Las resinas comprenden entre el 15 y 30% del asfalto, principalmente son grupos de aromáticos muy polares. El número de los átomos de nitrógeno y azufre son

importantes. En esta fracción los pesos moleculares se encuentran alrededor de 1,500 g/mol.

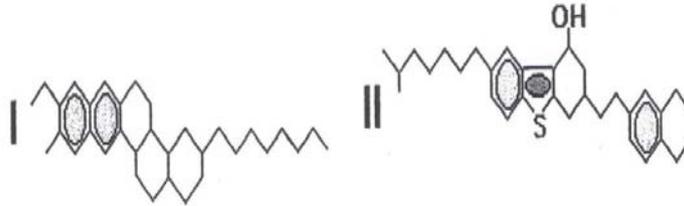


Figura 4.2 Modelos de la estructura molecular promedio de las resinas.

Los aceites están constituidos principalmente por cadenas saturadas, parafinas lineales o ramificadas, cicloparafinas, aromáticos y naftenos. Los pesos moleculares varían entre 200 y 5,000 g/mol. Los aromáticos no polares y naftenos tienen pesos moleculares de 200 a 3,000 g/mol y se encuentran entre el 40 y 65% en el asfalto, ver figura 4.3. Los saturados son hidrocarburos alifáticos y alquilo cíclicos substituidos con un peso molecular entre 200 y 5,000 g/mol y constituyen entre el 5 y 20% del asfalto, ver figura 4.4.

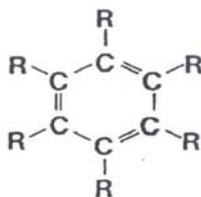


Figura 4.3 Modelos de la estructura molecular promedio de los aromáticos, C = carbono, R = cadenas aromáticas o nafténicas.

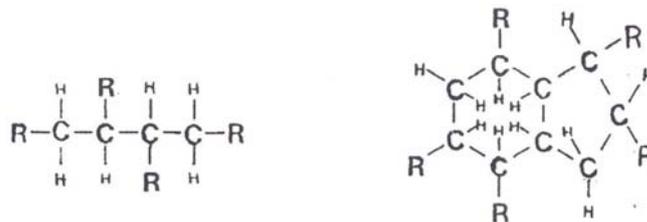


Figura 4.4 Modelos de la estructura molecular promedio de los saturados, C = carbono, H = hidrógeno, R = cadenas alifáticas o nafténicas.

Las proporciones entre los distintos componentes determinan el carácter fisicoquímico del asfalto; así como su comportamiento con los diferentes tipos de polímeros modificadores. Por ejemplo, se considera que los asfaltenos son responsables de la resistencia y dureza; las resinas son responsables de la adhesión y ductilidad; y los aceites son responsables de la viscosidad y fluidez. A su vez el contenido de asfaltenos determina la estabilidad del asfalto; es decir a bajos contenidos de asfaltenos (< 20%) se tiene una mezcla homogénea, cualidad deseada cuando se almacena el asfalto.

En general como se mencionó, se considera a los asfaltos como un sistema micelar, ver figura 4.5, en el cual los asfaltenos están rodeados por resinas en un medio de saturados y aromáticos. El volumen de la micela está en función de la capa de resinas que rodean al asfalteno y depende de la temperatura y la cantidad de resinas. Entre menor sea la temperatura y mayor sea la cantidad de asfaltenos la capa de resinas es mayor (la fase de maltenos se vitrifica, $T_g -20^{\circ}\text{C}$)⁽¹¹⁾, por ende se obtiene una estructura compacta manifestándose una simplicidad termorreológica.

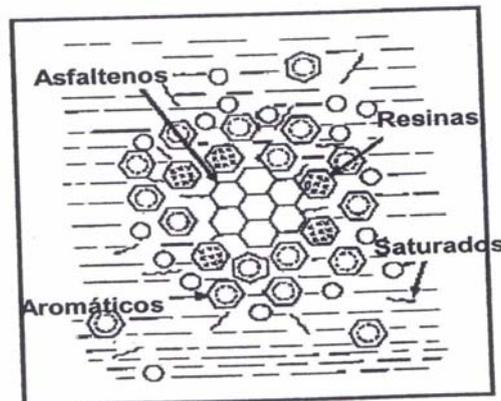


Figura 4.5 Modelo del sistema micelar del asfalto, los asfaltenos están rodeados por resinas en un medio de maltenos.

En el caso que el asfalto contenga una cantidad pequeña de asfaltenos, las micelas se mueven con libertad en un medio homogéneo. Este tipo de asfalto se le conoce como tipo sol, ver figura 4.6, el cual es sensible a la temperatura y cumple con el principio de superposición tiempo-temperatura, PSTT por sus siglas en inglés. Si el asfalto presenta una gran cantidad de asfaltenos, las micelas se interconectan formando redes y a este tipo de asfaltos se les denomina tipo gel, ver figura 4.6 b, al estar más estructurados tienen mayor

rigidez, y en general no se aplica el PSTT. Con una cantidad entre el 15 y 25% de asfaltenos se les denomina tipos sol-gel; es decir presentan un comportamiento intermedio. Los asfaltos cumplen con la ley coloidal expresada por medio del índice coloidal (IC) o la razón entre los constituyentes dispersados (saturados + asfaltenos) y los constituyentes dispersantes (aromáticos + resinas). A mayor valor del índice coloidal, mayor será la estabilidad de los asfaltenos por las resinas.

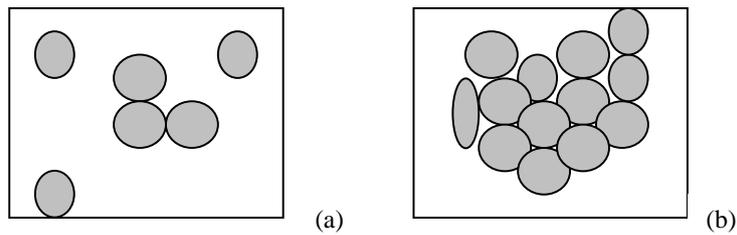


Figura 4.6 Asfalto tipo a) sol, b) gel.

El segundo enfoque para definir al asfalto fue propuesto por el SHRP (acrónimo del nombre del programa en inglés: Strategic Highway Research Program)^(6,7), en él se visualiza al asfalto como una red de cadenas unidas entre sí, inmersas en un medio continuo; la red imparte al asfalto sus características elásticas y las sustancias que constituyen el medio continuo sus características de flujo; las cuales determinan en buena medida propiedades importantes del asfalto, tales como resistencia mecánica, envejecimiento, susceptibilidad al agua, adherencia y viscosidad.

El asfalto está formado aproximadamente por 90% de hidrocarburos y el 10% de moléculas que contienen azufre, nitrógeno u oxígeno, y trazas de metales, a partir de las cuales se forman grupos funcionales polares, los cuales favorecen la formación de redes tridimensionales. Si la red es lo suficientemente fuerte, el asfalto será elástico y, por lo tanto, menos susceptible a la deformación permanente; por el contrario, si la red no es muy fuerte, cederá ante esfuerzos mecánicos. Esta red también tiene que ver con la susceptibilidad del asfalto al agua, ya que las moléculas polares (responsables de la adherencia de los agregados en el asfalto) pueden ser extraídas por el agua, favoreciendo entonces el agrietamiento. Finalmente, el envejecimiento del asfalto se ha asociado con su oxidación y con el tipo y cantidad de moléculas polares presentes en él.

4. 2 Modificación del asfalto con elastómeros.

A partir de mediados del siglo XX se planeó mejorar los asfaltos con polímeros naturales o sintéticos, debido a las ventajas prometedoras de la adición de este tipo de materiales. Las principales son: la reducción en la sensibilidad térmica, mejora en la sensibilidad al tiempo de carga (loading time), mejora a la resistencia a la deformación permanente y mejora a la tensión y a la fatiga.

De acuerdo a lo anterior, el asfalto se ha modificado con polímeros de naturaleza muy variada (copolímeros de estireno-butadieno, SBR, o de estireno-butadieno-estireno, SBS, copolímeros de estireno-isopreno-estireno, SIS, copolímeros de etileno-propileno-dieno, EPDM, neopreno, polipropileno atáctico, APP, polietileno y acetato de etil-vinilo, EVA)^(1-11,19,20). Los agentes modificadores que se usan con mayor frecuencia, debido a su compatibilidad con el asfalto; además de mejorar su resistencia mecánica en un intervalo amplio de temperatura son los copolímeros de estireno y butadieno^(1-11,19,20), producidos por emulsión y vía polimerización aniónica en solución.

Un parámetro importante en la producción de asfalto modificado es la relación elastómero/asfalto. Como es de esperarse, independientemente del elastómero utilizado, el comportamiento o propiedades del asfalto modificado cambian en función del valor de dicha relación y, en términos generales, se pueden distinguir dos extremos: uno el del

asfalto no modificado; y el otro correspondiente al punto de inversión de fases, que se presenta cuando el contenido de elastómero es tal que éste llega a ser la fase continua; normalmente esto va acompañado por una modificación en las propiedades físicas de la mezcla, a tal grado que exhibe propiedades similares a las del elastómero⁽¹¹⁾. Entre estos dos extremos está la relación elastómero/asfalto que permitiría obtener un *asfalto modificado* con propiedades óptimas; en donde la mezcla resultante conservaría las propiedades convencionales del asfalto: homogeneidad, ductilidad y adhesividad.

Para obtener un cambio significativo en las propiedades mecánicas cuando el asfalto se modifica con SBR y SBS, se requiere del 10 al 15% de copolímero mezclado con el bitumen a 180°C^(12,21), para producir un material menos rígido o quebradizo a bajas temperaturas y más viscoso a altas temperaturas. A temperatura ambiente, las mezclas de asfalto con copolímeros de estireno-butadieno, muestran una morfología multifase⁽¹⁾. En principio existen dos fases: una constituida por el polímero hinchado con algunos constituyentes de más bajo peso molecular del asfalto (aceite, maltenos), y otra de carácter bituminoso enriquecido con asfaltenos sin contener polímero. Dentro de la fase donde se hincha el polímero, coexisten el polibutadieno hinchado y esencialmente dominios de poliestireno puro, que actúan como sitios de entrecruzamientos físicos para formar una red. Si la fase modificada con polímero forma el continuo, el material compuesto responde básicamente como un hule entrecruzado y muestra comportamiento elástico parecido al de un hule con recuperación a la deformación casi completa⁽¹⁻³⁾.

A temperaturas debajo de la T_g del poliestireno (+100°C) los dominios del poliestireno sirven como entrecruzamientos físicos dando una red elástica tridimensional. Estos entrecruzamientos físicos son análogos a los químicos en la tecnología de la vulcanización del hule, con la excepción de que los del poliestireno son térmicamente reversibles. Por lo tanto, estos copolímeros en bloque son de naturaleza termoplástica. Esto significa que si el copolímero se calienta arriba de la T_g del poliestireno, los dominios se “suavizan” y el polímero puede fluir y ser mezclado cuando se somete a fuerzas de corte externas, aunque se corre el riesgo de perder la homogeneidad(falla de mezclado), etc. Si tal material se somete a enfriamiento se forman de nuevo los dominios rígidos de poliestireno, dando resistencia y propiedades elásticas al polímero que se ven reflejadas en el asfalto cuando se

adiciona el polímero. En la figura 4.7 se ilustra la red que forman los copolímeros en bloque

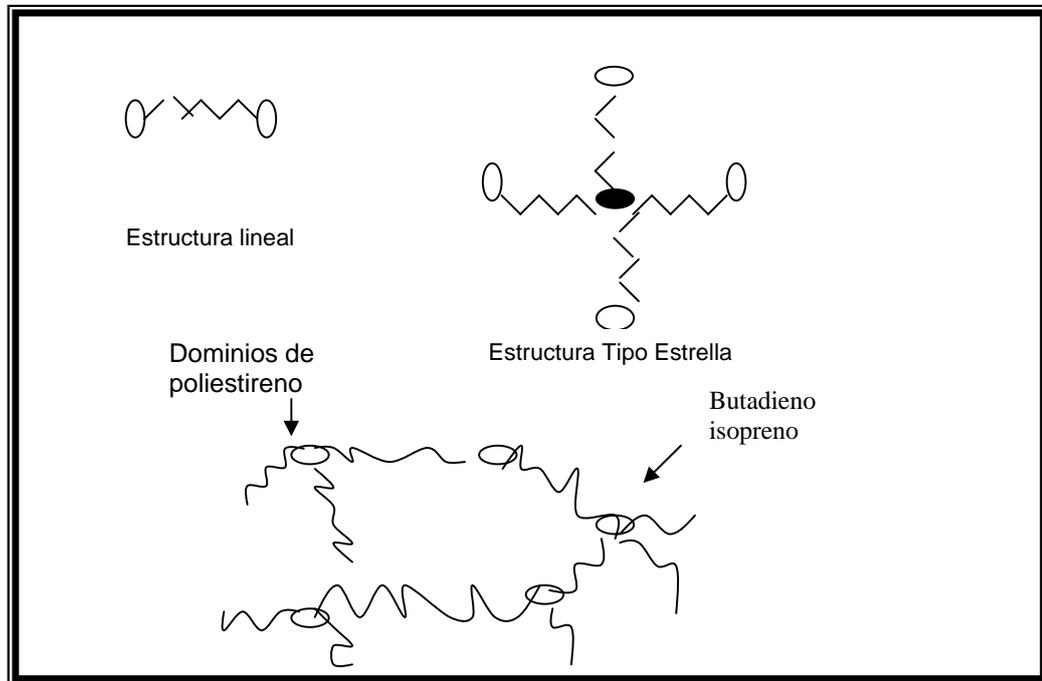


Figura 4.7. Red termoplástica que forman los copolímeros en bloque

Por otro lado, se ha establecido que las propiedades del asfalto dependen tanto de la abundancia y del peso molecular de los asfaltenos, como de la cantidad de los maltenos y su calidad como disolvente de la fase asfáltica⁽³⁾. Como ya se había mencionado para obtener materiales con una buena resistencia mecánica se debe mezclar el asfalto con elastómeros, tales como el copolímero de estireno-butadieno, o estireno-butadieno-estireno; es decir, se debe propiciar la formación de entrecruzamientos de las cadenas lineales de polímero, para formar una red tridimensional⁽²⁾, que dé al asfalto modifico las propiedades deseadas. En la figura 4.8 se esquematiza la manera en la que el polímero se integra con el asfalto.

Según algunos autores^(11,22) el copolímero que proporciona mejores propiedades mecánicas al asfalto es el SBS, pero no es muy eficiente su estabilidad de almacenamiento a concentraciones mayores al 6% en peso; mientras que el SB en el asfalto tiene mayor estabilidad térmica.

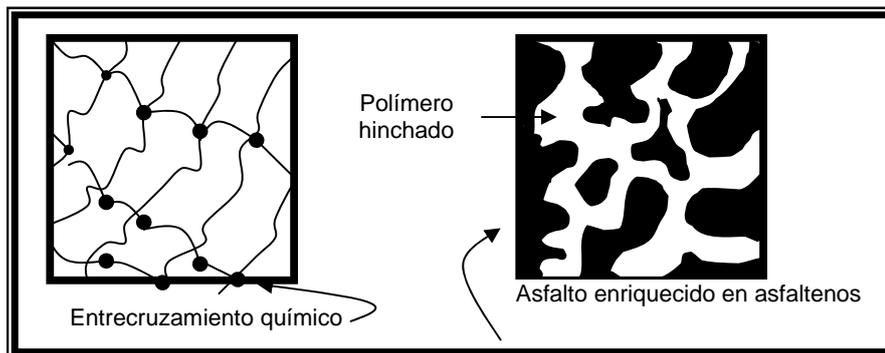


Figura 4.8. Morfología y estructura de la red de polímero en un asfalto modificado

A pesar de las ventajas de los copolímeros tipo SBR y SBS, en la modificación de asfalto, no son completamente compatibles con el bitumen; porque la homogeneidad es función de la composición del asfalto y de la estructura del copolímero^(4,11,12), además de que el asfalto modificado, PMA, con dichos copolímeros tiene una baja estabilidad de almacenamiento a altas temperaturas^(11,12); y se obtiene una separación de fases entre el copolímero y asfalto. Por esta razón, cuando el asfalto modificado, PMA, va a estar sometido a condiciones extremas de trabajo mecánico, temperatura o ambiente oxidante, como es el caso del asfalto de carretera, se recomienda producirlo a partir de polímeros que tengan una buena resistencia térmica y además obtener la mejor homogeneización del material compuesto^(12,21,23-27).

4.3 Vulcanización con azufre.

4.3.1 Vulcanización de polímeros

A principios del siglo XIX, el procedimiento de impermeabilización de textiles mediante recubrimiento con hule tuvo gran éxito. Además se inventaron otros objetos fabricados con elastómero, lo que llevó al descubrimiento de las primeras masticadoras mecánicas de hule, con el fin de facilitar su empleo. Sin embargo, la utilización del elastómero se encontraba muy restringida debido a la adhesión y suavidad excesivas que presentaban los objetos de hule; así como la pronta degradación provocada al ser expuestos a la luz del sol. El

problema fue resuelto en forma bastante curiosa por un estadounidense estrafalario, Charles Goodyear (1800-1860). En 1839, Goodyear dejó caer accidentalmente una mezcla de hule y azufre sobre la estufa de su casa, y observó que el material se había endurecido un poco. Posteriormente, introdujo la misma mezcla al horno durante varias horas, con lo cual pudo constatar que, efectivamente, el hule se había hecho mucho más rígido y que sus propiedades elásticas habían mejorado. Sin saberlo, Goodyear inventó el proceso de vulcanización, que consiste en entrecruzar parcialmente las largas cadenas moleculares que constituyen el hule, creando un puente químico entre ellas. En este caso, fue el azufre el que permitió la creación de tales enlaces. Su hermano Edward preparó una mezcla con mayor cantidad de azufre y la sometió al mismo tratamiento. Finalmente obtuvo un material completamente rígido; es decir, inventó el primer plástico termofijo. Este material recibió el nombre de baquelita (actualmente se utiliza para elaborar las armaduras de los acumuladores).

El descubrimiento de Goodyear tuvo una fuerte repercusión en el mundo industrial. Gracias a él, John B. Dunlop (1840-1921) veterinario escocés que deseaba mejorar el triciclo de su hijo, pudo inventar los primeros neumáticos. De igual manera, Waterman logró desarrollar la primera pluma fuente.

En términos generales, se dice que un conjunto de cadenas de un elastómero (lineales o ramificadas, pero independientes unas de otras) son vulcanizadas cuando se unen químicamente unas con otras a través de enlaces intermoleculares, formando una red tridimensional, cuyas características dependen del número y la energía de dichos enlaces.

La vulcanización de elastómeros es a través de:

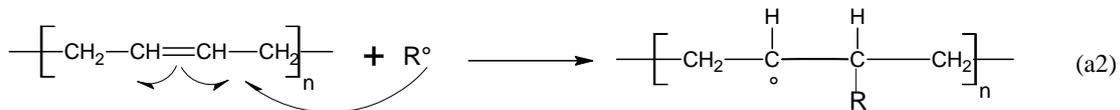
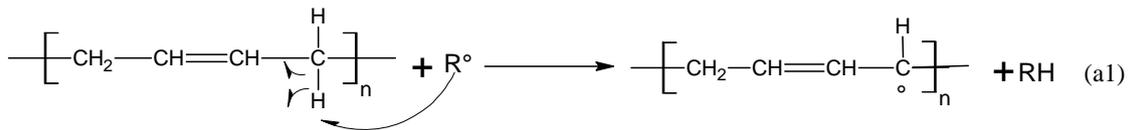
1. Carbono-carbono
2. Carbono-azufre-carbono
3. Entrecruzamientos físicos (ejemplo: dominios de poliestireno).

1.- Vulcanización vía uniones intermoleculares: carbono-carbono.

En los casos donde el polímero reforzante es polibutadieno, PB, las uniones intermoleculares carbono-carbono ocurren en el polibutadieno debido a la alta reactividad de sus dobles enlaces. La formación de la red elastomérica se ha explicado considerando un mecanismo con dos etapas fundamentales: a) la formación de un radical polimérico, RP^\bullet ; y b) formación de la red. Se ha comprobado ⁽²⁸⁾ que RP^\bullet puede producirse de dos maneras diferentes: una, sometiendo a las moléculas de polímero a la acción de cierta cantidad de energía, la cual puede ser de origen térmico, o por radiación electromagnética; y la otra al hacer reaccionar al polímero con un radical libre, R^\bullet , producido *in situ* a partir de algún peróxido.

a) Formación del radical polimérico.

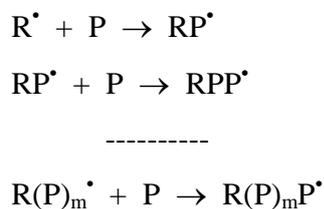
A manera de ilustración, se presenta la formación del radical polimérico por la reacción de polibutadieno y un radical libre, R^\bullet , previamente formado a partir de algún peróxido. Este es un caso complejo porque en él se tiene dos posibilidades para formar un radical polimérico: que R^\bullet extraiga un hidrógeno en posición alílica (a1); ó que R^\bullet se adicione al polibutadieno en alguna de sus dobles ligaduras (a2):



b) Formación de la red.

Las llamadas reacciones de entrecruzamiento consisten básicamente en la reacción del radical R^\bullet con una molécula de polímero neutro, P, para producir un nuevo radical polimérico, RP^\bullet , que tiene la misma reactividad que R^\bullet y, por lo tanto, puede continuar la

adición de otra cadena de polímero; la repetición sucesiva de estas reacciones de adición resultan en la red.



Los polímeros que se utilizan para modificar las propiedades mecánicas del asfalto son moléculas muy grandes ($M_w > 100,000$ g/gmol), por lo tanto, no es difícil que en una misma cadena se tenga más de un radical libre, lo cual facilita que se formen los enlaces intermoleculares que constituyen la red polimérica. En la figura 4.9 se muestra la formación de la red polimérica.

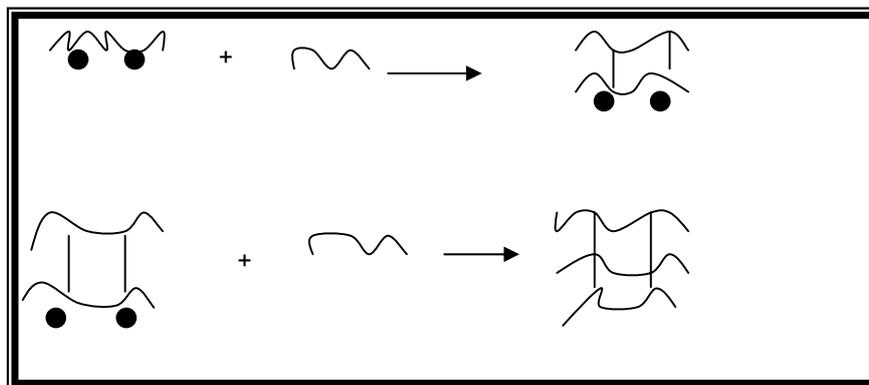


Figura 4.9. Formación de la red polimérica por radicales libres

Es conveniente mencionar que, además de la forma ya señalada, los radicales poliméricos reaccionan simultáneamente de otras formas, entre las que destacan las reacciones de desproporción y de adición-terminación. Sin embargo, dichas reacciones no contribuyen a la formación de la red porque sus productos son incapaces de seguir reaccionando y tienen un peso molecular que, en el mejor de los casos es equivalente a la suma de sus precursores. Por esta razón, cuando se hace referencia a la vulcanización por enlaces carbono-carbono, se consideran únicamente las reacciones de adición de radicales libres.

Por otro lado, el polibutadieno puede entrecruzarse por mero tratamiento térmico; dependiendo de la microestructura dominante del polímero; ya que los enlaces 1,2 vinílicos

son susceptibles a este tipo de reacción; mientras que no se ha tenido evidencia de que se destruyan los enlaces del tipo cis y trans por mero incremento de temperatura⁽²⁹⁾. Sin embargo, para este trabajo los polímeros que se trabajaron tienen muy poco porcentaje de enlaces del tipo vinilo.

2.-Vulcanización vía uniones a base de azufre.

El azufre fue el primer agente utilizado para vulcanizar el primer elastómero comercial (hule natural). La vulcanización fue lograda con la mezcla de 8 partes de azufre por 100 partes (phr) de hule y requirió 5 h a 140°C. La adición de óxido de zinc (acelerador) redujo el tiempo a 3 h. Además, el uso de aceleradores (benzotiazoles, ditiocarbamatos, aminas benzotiazolesulfenamidas) en concentraciones tan bajas como 0.5 phr reduce mucho más el tiempo. La vulcanización con azufre sin acelerador no es muy importante a nivel industrial; a excepción de 30 o más partes de azufre por cien de hule (phr) sin acelerador, para producir un hule duro llamado baquelita.

Aunque la vulcanización desacelerada no es utilizada a nivel industrial, ha sido objeto de varios estudios e investigaciones. Según algunos investigadores⁽³⁰⁾, los mecanismos de reacción que explican la vulcanización de elastómeros con azufre acelerada y desacelerada son los que se llevan a cabo por: (a) iones⁽²⁹⁾ y (b) radicales libres; siendo este último el más reportado y al que se va a hacer más referencia en la explicación de vulcanización.

El azufre tiene una reactividad muy parecida a la del oxígeno; actualmente puede reaccionar con sustancias insaturadas (polímeros insaturados), por medio del mecanismo de radicales libres, que consiste en una extracción de un hidrógeno alílico (adyacente al doble enlace) por el azufre para formar un sulfuradical polimérico para atacar a uno de los dobles

enlaces de las otras cadenas de polímero, y obtener las redes monosulfúricas y polisulfúricas en el polímero⁽³¹⁾. Ver figura 4.10

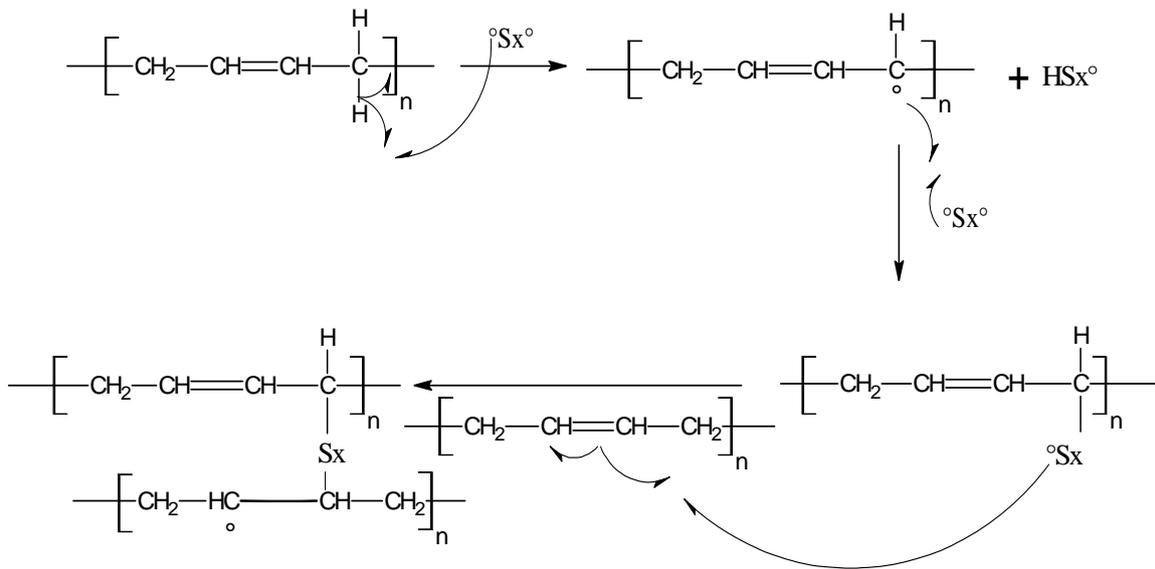


Figura 4.10 Vulcanización de polibutadieno con azufre

Las estructuras de redes monosulfúricas y polisulfúricas son las que le brindan al elastómero vulcanizado las distintas propiedades características de los hules. Por ejemplo, los entrecruzamientos de monosulfuro (Figura 4.11 (a)) son térmicamente estables, tienen una mejor resistencia al calor, pero no tienen muy buenas propiedades físicas globales como las que presentan las redes de entrecruzamientos de polisulfuros. Por otro lado, los entrecruzamientos de polisulfuro (Figura 4.11 (b)) son térmicamente inestables presentando una reacción de reversión (los entrecruzamientos se pierden) y se modifica la cadena principal con sus correspondientes cambios en las propiedades físicas de la red. También son susceptibles a reacciones de intercambio⁽³⁰⁾ obteniendo como resultado una vulcanización con una resistencia reducida a la compresión y al corte. Actualmente la vulcanización de elastómeros con azufre utiliza una estructura de red intermedia que ofrece

ventajas de ambas redes. Los efectos descritos en la parte superior ocurren cuando la vulcanización ha madurado, pero al mismo tiempo pueden presentarse reacciones de oxidación.

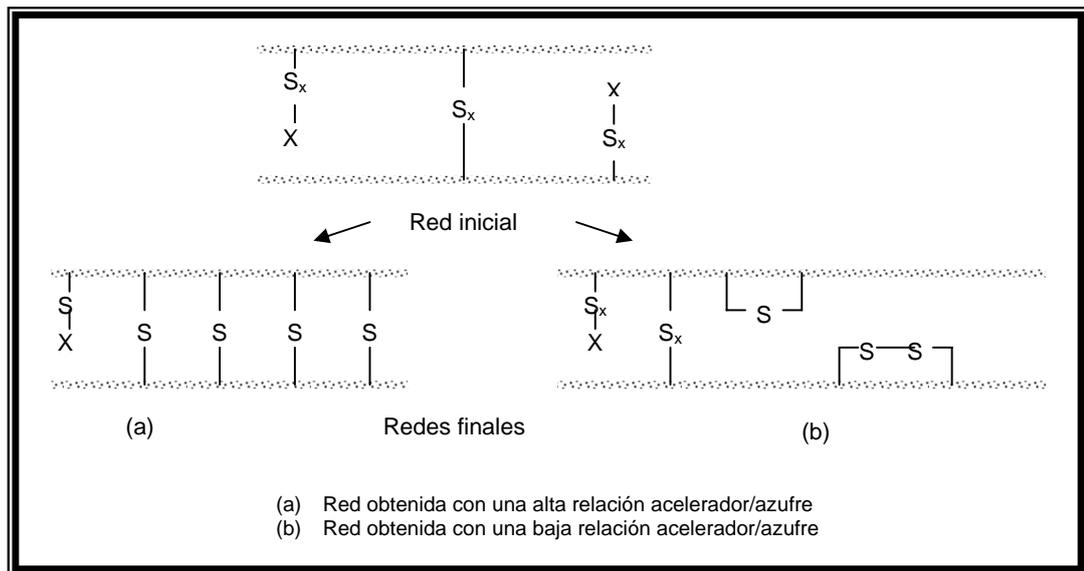


Figura 4.11 Características estructurales de redes formadas en la vulcanización acelerada con azufre.

Por otro lado, a partir de un agente de curado se han podido compatibilizar mezclas de polímeros que son completamente incompatibles, y que, mezclándolos, tendrían grandes aplicaciones técnicas; esto se basa en los cambios de polaridad que puede tener el agente curante y su capacidad de entrecruzar químicamente y unir los dos polímeros para formar una red ⁽³⁰⁾.

El entrecruzamiento generalmente restringe el grado de hinchamiento de los polímeros. Los entrecruzamientos pueden ser introducidos entre cadenas de polímeros por el uso de diferentes tipos de agentes de vulcanización, como: compuestos fenólicos, peróxidos orgánicos, óxidos metálicos, azufre, entre otros; que son capaces de disminuir la degradación de los polímeros a altas temperaturas ⁽³²⁾.

4.3.2 Vulcanización de asfalto.

La mezcla de asfalto-azufre fue mencionada por primera vez por Bacon y Bencowitz en 1956 y más tarde por Bencowitz y Boe; quienes demostraron que la adición de azufre líquido al asfalto aumenta el esfuerzo a la deformación de mezclas calientes, sin alterar su flexibilidad. Esa clase de sistemas requieren un premezclado de azufre y asfalto líquido, que resulta de una fina dispersión de azufre en el asfalto antes de introducir los agregados calientes; posteriormente, hubo otra técnica en la que se agregó el azufre líquido o sólido al mismo tiempo que el asfalto en los agregados sin necesitar un premezclado de azufre y asfalto para ahorrar energía y tiempo en la fabricación de pavimentos.^(33, 34)

Actualmente, se ha demostrado⁽³³⁾ que la adición de azufre en el asfalto hace que la mezcla resulte más rígida sin alterar significativamente su flexibilidad en caliente con los agregados para el pavimento, A pesar de que la rigidez del asfalto también se puede aumentar oxidándolo en caliente a exposición al aire libre; sin embargo no conserva sus propiedades elásticas. Se cree⁽³³⁾ que el azufre para las diversas aplicaciones del asfalto (ligante en el sector de la construcción de pavimentos, impermeabilizante para techos, adhesivos, etc) puede existir en tres formas: una pequeña porción puede reaccionar químicamente con el asfalto, una parte se puede disolver en él, y el resto se presenta como azufre cristalino, generalmente en forma de partículas pequeñas uniformemente dispersas en el asfalto⁽³³⁾.

Es por lo anterior que la adición de azufre en el asfalto provoca una mejor resistencia a la deformación en comparación con el asfalto puro, y es proporcional al incremento del azufre adicionado. Por otro lado, hay una diferencia en la dispersión del azufre dependiendo de la cantidad del mismo; ya que, a concentraciones menores del 25% en peso de azufre, se distribuye de manera homogénea en forma de pequeñas partículas; y a concentraciones mayores se forman nódulos más grandes, haciendo heterogénea la mezcla.

4.3.3 Vulcanización de asfalto modificado.

Como se ha mencionado, el copolímero de estireno-butadieno adherido al asfalto mejora sus propiedades mecánicas, especialmente su elasticidad. A pesar de ello tiene problemas

de solubilidad en el asfalto y ocurre especialmente durante el almacenamiento, ya que tiende a separarse. Esto provoca una pérdida significativa en las propiedades mecánicas de la mezcla inicial asfalto y polímero, bajo esta circunstancia no puede ser procesado el material compuesto para sus distintos propósitos.

De acuerdo a lo anterior, se ha estudiado de manera superficial que el azufre es utilizado (en cristales, pulverizado o fundido) cuando la mezcla polímero y asfalto es homogeneizada para que reaccione con los componentes de la mezcla. La cantidad de azufre adicionada debe ser pequeña, alrededor de 0.1 y 3% en peso con respecto al asfalto. Después la mezcla es agitada por el tiempo necesario (aproximadamente 20 – 90 min) para permitir que el azufre reaccione con los componentes

La acción precisa de la naturaleza del azufre sobre el bitumen y del copolímero de SB no es completamente conocida. Sin embargo, se cree que su acción es debida a la vulcanización; ya que puede causar una modificación en la estructura del material compuesto para obtener un material térmicamente estable con buenas propiedades mecánicas. Es importante que la mezcla sea homogénea antes de agregar el azufre pues, si se agrega prematuramente puede causar entrecruzamientos en el polímero y obtener una mezcla heterogénea.

El material compuesto tiene una elasticidad muy importante, y puede ser usado con ventajas en la manufactura de cubiertas industriales como: recubrimientos superficiales, recubrimientos asfálticos; o para aplicaciones industriales como: pinturas, productos para la protección del fondo de los carros.⁽²⁴⁾

Aprovechando la reactividad de las dobles ligaduras de los copolímeros de estireno-butadieno^(29,30,33,35,36) pueden reaccionar con el azufre para entrecruzarse y probablemente unir al asfalto y copolímero a través de enlaces de sulfuro o polisulfuro o una mezcla de ambos^(21,37); ya que en otros estudios se ha logrado mezclar polímeros incompatibles; a través de, la compatibilización tecnológica por medio de un tercer componente, como es un agente vulcanizante⁽²⁹⁾.

En investigaciones realizadas por Lesseur⁽¹¹⁾ y Guian Wen^(12,21), se estudió el efecto del azufre sobre los PMA con copolímeros de estireno-butadieno con la hipótesis de una vulcanización que consistió en analizar la morfología del material compuesto con concentraciones de polímero de 5% y 6% en peso; en la cual se observa partículas pequeñas de SBS uniformemente dispersas en el PMA; además de que la extensión de área de

hinchamiento no varía mucho; por lo que la matriz no es significativamente modificada y la vulcanización conduce a tamaños de partículas menores, con un módulo elástico mayor de la fase dispersa y un incremento de su estabilidad de almacenamiento⁽¹¹⁾.

Es importante mencionar que los estudios anteriores no han sido suficientes para ver de una manera sistematizada la acción del azufre en las propiedades reológicas de los PMA con copolímeros de estireno-butadieno comerciales de diferentes estructuras y pesos moleculares; así como el ajuste de un modelo reológico.

4.4 Polimerización en solución

En principio, una reacción de polimerización puede darse en fase sólida, líquida y gaseosa. En la práctica, las polimerizaciones en escala comercial se realizan en fase líquida; debido a que muchos monómeros, como los que contienen compuestos vinílicos y cíclicos, pueden ser polimerizados en estado sólido cristalino, utilizando luz ultravioleta o radiación gamma en la iniciación, lo que provoca que las reacciones de propagación sean relativamente lentas, para que dichos procesos sean utilizados de manera comercial.

Las polimerizaciones en fase líquida se pueden subdividir en cuatro técnicas de polimerización de acuerdo a la naturaleza física del sistema utilizado, y son: la polimerización en masa, solución, suspensión y emulsión.

En la polimerización en solución, el monómero se disuelve en un disolvente antes de la polimerización, ya que facilita el contacto del monómero con el iniciador, el cual puede ser o no soluble, y además participa en la disipación de los calores exotérmicos de reacción.

El proceso de disolución es muy lento y se observan dos etapas: en la primera un polímero absorbe el disolvente para dar un gel; y en la segunda, se dispersa lentamente para dar una solución. Con algunos líquidos el proceso se detiene en un etapa de hinchado, sin que la macromolécula entre completamente en solución, con otros líquidos no se da ni siquiera esta solubilidad parcial, estos líquidos se conocen como no disolventes y se utilizan principalmente para precipitar al polímero de la solución

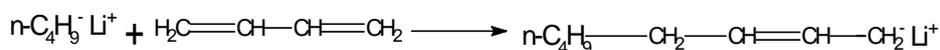
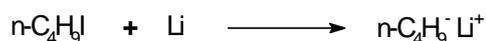
4.4.1 Polimerización aniónica

En principio la polimerización aniónica se encuentra dentro de las polimerizaciones vivas y son la más utilizadas para preparar macromoléculas con estructuras bien definidas y grados muy bajos de heterogeneidad en cuanto a composición. Utilizando dicha polimerización es posible sintetizar compuestos macromoleculares mediante un control sobre un amplio intervalo de parámetros estructurales y de composición; incluyendo peso molecular, distribución de pesos moleculares, composición de copolímeros, microestructura, estereoquímica, ramificaciones y funcionalizaciones⁽³⁸⁾.

Una polimerización viva es una reacción de polimerización en cadena que procede sin las etapas cinéticas de terminación o de transferencia de cadena. El término de polímeros vivos es comúnmente utilizado para describir sistemas en los cuales los centros activos permanecen después de completarse la polimerización; así que si un nuevo lote de monómero es posteriormente añadido a las cadenas existentes se incrementará su grado de polimerización.

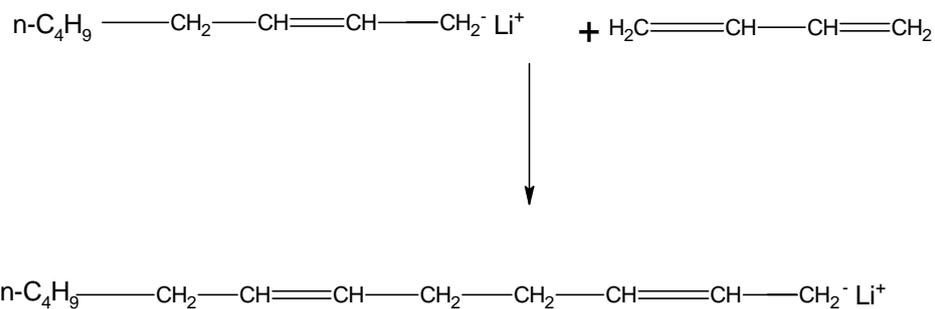
A continuación para ejemplificar el mecanismo de reacción de una polimerización aniónica, se presenta, la polimerización de 1,3 butadieno:

Iniciación. Es la reacción o el proceso mediante el cuál se generan los centros aniónicos, intermediarios de reacción, que participarán después en la reacción en cadena



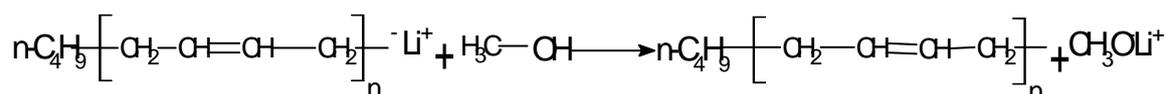
En donde el yoduro de butilo $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ reacciona con un metal como el litio (Li) para producir la especie de iniciación, butilitio $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}^+$.

Propagación Es la continua regeneración de intermediarios de reacción, por medio de un ciclo repetitivo de etapas elementales que difieren solamente en la masa molecular



Terminación. Es la etapa mediante la cual la cadena polimérica en crecimiento es inactivada

Probablemente una de las ventajas más significativas de la polimerización aniónica, es que no existe una reacción de terminación espontánea, como en el caso de polimerización iniciada por radicales libres; como consecuencia de ello, se puede desactivar la terminación activa o viva de la cadena polimérica mediante la adición de compuestos donadores de protones H^+ , por ejemplo agua, alcohol, iones amonio, etc, semejante al de una reacción de transferencia de cadena; salvo que la nueva especie activa formada no es capaz de ser polimerizada, por lo que rigurosamente se apega a una forma de terminación



V. REOLOGÍA⁽³⁹⁾.

La reología es el la que estudia el flujo y la deformación de la materia en términos de elasticidad y viscosidad. La elasticidad es la habilidad de un material para almacenar la energía debido a la deformación y que puede ser vista como la capacidad del mismo para recuperar su forma original. Por otro lado, la viscosidad es una medida de la resistencia al flujo del material y muestra la capacidad del material para disipar la energía de deformación cuando fluye; por lo que todos los materiales responden a un esfuerzo, exhibiendo comportamientos predominantemente viscoso, elástico o viscoelástico; siendo el último la combinación de ambos mecanismos.

Cuando se llevan a cabo mediciones reológicas se manejan términos como la deformación y el esfuerzo que muestra finalmente el comportamiento reológico de un material. La deformación se refiere a los cambios en el tamaño del material con respecto a la dimensión de éste sin deformar. El esfuerzo es la fuerza aplicada al material por unidad de área. En la relación esfuerzo-deformación existen dos leyes fundamentales que describen el comportamiento mecánico de sólidos ideales y de fluidos viscosos. Para sólidos ideales, la ley de Hooke establece que, si una deformación (de corte o extensional) es aplicada, se desarrollará un esfuerzo en el material que será directamente proporcional a la deformación; la constante de proporcionalidad se conoce como el módulo del material y es una medida de la rigidez del material o de la habilidad del mismo para resistirse a la deformación; la región donde el módulo es independiente a la deformación se conoce como la región hookeana del material. Por otro lado, la ley de Newton de la viscosidad es utilizada para describir el comportamiento mecánico de un líquido puramente viscoso; esta ley establece que el esfuerzo aplicado es proporcional a la rapidez de deformación (rapidez de corte); la constante de proporcionalidad se conoce como viscosidad y es independiente de la velocidad de corte para un fluido newtoniano.

Materiales como hule, plásticos fundidos, soluciones poliméricas, pastas, materiales compuestos, fluidos biológicos, muchas veces exhiben un comportamiento no newtoniano que lleva a que la viscosidad sea una función de la velocidad de corte o de deformación.

Muchos de los materiales anteriormente mencionados muestran una disminución de la viscosidad al aumentarse la rapidez de deformación, fenómeno conocido como pseudoplasticidad o adelgazamiento por corte. La viscosidad puede también aumentar con la rapidez de deformación, lo que se conoce como dilatancia o engrosamiento por corte. El estudio del comportamiento de los materiales bajo ciertas condiciones de corte se realiza para analizar la respuesta del material a condiciones específicas de procesamiento. En resumen, la caracterización reológica implica el estudio del flujo y la deformación de los materiales no newtonianos en la que se aplica uno de los métodos más conocidos como es el análisis oscilatorio de pequeña amplitud

5.1 Viscoelasticidad lineal^(39,40).

La frase viscoelástica lineal se aplica a materiales que presentan propiedades viscosas y elásticas cuando se someten a una pequeña deformación.

Los materiales que sólo son viscosos desarrollan esfuerzos que son función de la rapidez de deformación instantánea y los elásticos sólo dependen de la deformación instantánea. En el caso de los materiales viscoelásticos el esfuerzo es función de la deformación y de su historia de deformación, lo que lleva a llamar a este tipo de materiales fluidos con memoria, debido a que las deformaciones previas influyen en el estado actual del esfuerzo.

La manera de caracterizar el comportamiento de fluidos viscoelásticos es a través de las funciones materiales viscoelásticas lineales. La aplicación de estas funciones está restringida a deformaciones y rapidez de deformación de pequeña amplitud (figura 5.1)

Lo anterior significa que la perturbación fuera del equilibrio es siempre tan pequeña que las respuestas a los impulsos de deformaciones anteriores son aditivas

Para deformaciones pequeñas, el módulo dinámico complejo en función de la frecuencia de deformación, $G^*(\omega)$, se expresa en términos de los módulos de pérdida, $G''(\omega)$ y de almacenamiento, $G'(\omega)$; los cuáles comúnmente se determinan mediante experimentos de corte oscilatorio:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad 5.3$$

Estas cantidades están relacionadas con $G(t)$ a través de la función de deformación, $\gamma(t) = \gamma_0 \exp(i\omega t)$, donde:

$$\begin{aligned} G^*(\omega) &= i\omega \int_0^\infty G(t) \exp(-i\omega t) dt \\ G(0) = G'(0) &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty G''(\omega) d \ln(\omega) \end{aligned} \quad 5.4$$

De manera similar la respuesta a una rapidez de corte pequeña y constante se cumple:

$$\eta_0 = \int_0^\infty G(t) dt = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad 5.5$$

Donde η_0 es la viscosidad newtoniana

5.1.1 Análisis oscilatorio de pequeña amplitud^(39,40).

Uno de los métodos utilizados comúnmente para caracterizar el comportamiento reológico de un material consiste en aplicarle una deformación oscilatoria y se mide el esfuerzo senoidal resultante. Como se mencionó anteriormente, los límites de la respuesta esfuerzo-deformación son el sólido hookeano, que representa un material 100% elástico y un fluido

newtoniano, que representa un material 100% viscoso. La figura (5.2) muestra las ondas de esfuerzo y deformación durante la oscilación para materiales completamente viscosos y completamente elásticos.

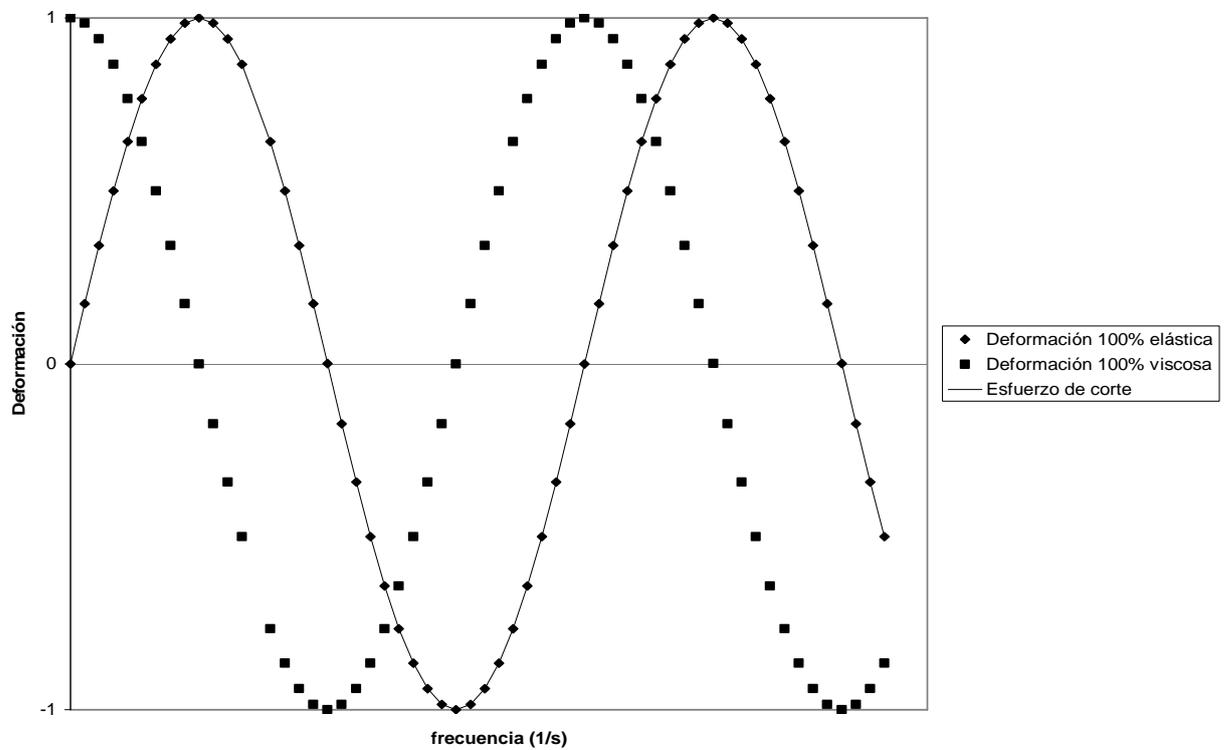


Figura 5.2 Ondas de esfuerzo y deformación

La mayoría de los sistemas poliméricos y de los materiales compuestos no manifiestan estos comportamientos ideales sino que su comportamiento está localizado entre estos dos límites; por lo que son denominados sistemas viscoelásticos. Para el caso de una prueba

oscilatoria, la figura 5.3 representa el campo de flujo y las funciones materiales correspondientes

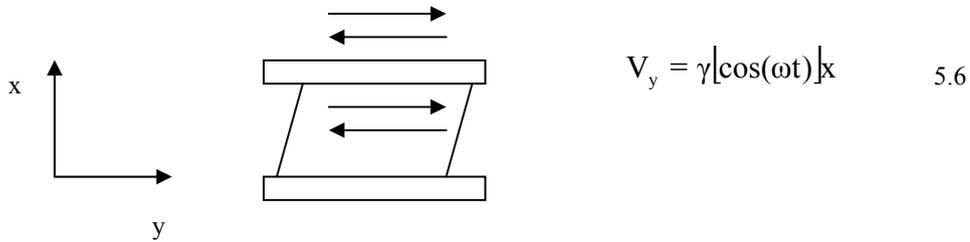


Figura 5.3 Prueba oscilatoria

Tabla 5.1 Funciones materiales y ecuaciones para una prueba oscilatoria

Funciones materiales

$$\eta'(\omega), \eta''(\omega)$$

$$G'(\omega) = \eta''(\omega) * \omega$$

$$G''(\omega) = \eta'(\omega) * \omega$$

Ecuaciones

$$\tau_{xy} = \eta' \gamma_0 \cos(\omega t) + \eta'' \gamma_0 \sin(\omega t)$$

$$\tau_{xy} = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t)$$

Descomponiendo la onda del esfuerzo en dos ondas de la misma frecuencia, una en fase con la onda de deformación ($\sin(\omega t)$) y la otra 90° fuera de fase con respecto a la onda anterior ($\cos(\omega t)$); por lo tanto se expresa:

$$\tau = \tau' + \tau'' = \tau_0' \sin(\omega t) + \tau_0'' \cos(\omega t) \quad 5.7$$

Esta descomposición contempla dos módulos: el módulo en fase o módulo elástico, llamado módulo de almacenamiento que se expresa de la siguiente manera:

$$G' = \frac{\tau_o'}{\gamma_o} \quad 5.8$$

Y el módulo fuera de fase o módulo viscoso, llamado módulo de pérdida

$$G'' = \frac{\tau_o''}{\gamma_o} \quad 4.9$$

Los módulos característicos se pueden relacionar mediante el ángulo de desfaseamiento (δ)

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad 5.10$$

El módulo complejo se define de la siguiente manera:

$$G^* = G' + iG'' \quad 5.11$$

Para poder obtener la magnitud del módulo complejo se tiene lo siguiente:

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} = \frac{\tau_o}{\gamma_o} \quad 5.12$$

La viscosidad dinámica η' se define como el cociente del esfuerzo viscoso, τ_o'' , y la rapidez de deformación, $\dot{\gamma}_o$

$$\eta' = \frac{\tau_o''}{\dot{\gamma}_o} = \frac{G''}{\omega} \quad 5.13$$

La viscosidad de la parte imaginaria, η'' , se representa de la siguiente manera:

$$\eta'' = \frac{\tau_o'}{\gamma_o} = \frac{G'}{\omega} \quad 5.14$$

La viscosidad compleja se representa mediante la siguiente ecuación

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad 5.15$$

Nuevamente su magnitud es la que comúnmente se reporta, la cual se expresa como:

$$|\eta^*| = \sqrt{\eta'^2 - \eta''^2} = \left[\left(\frac{G''}{\omega} \right)^2 + \left(\frac{G'}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{1}{\omega} |G^*| \quad 5.16$$

5.1.2 Superposición tiempo-temperatura

La aplicación de una pequeña deformación es una herramienta analítica importante para cuantificar la movilidad molecular de los materiales viscoelásticos. El flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud es uno de los experimentos de pequeña deformación más utilizados, por su sensibilidad a las propiedades moleculares como los entrecruzamientos. Esta prueba mide las propiedades reológicas de los materiales en el llamado límite de viscoelasticidad lineal. En este límite las deformaciones son resultado de una superposición lineal o aditiva; es decir, el efecto de dos o más deformaciones son el resultado de la suma de los efectos de cada esfuerzo individual, concepto conocido como el principio de Boltzman.

Las funciones materiales dinámicas viscoelásticas además de depender de la frecuencia, lo son en gran medida de la temperatura. Los módulos $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ son función de la escala de tiempo en la deformación a través de la frecuencia, $\omega = 1/t$. También son función de la temperatura a través de los tiempos de relajación, λ_i . La dependencia de las funciones con la temperatura se pueden relacionar si definimos una función $a_T(T)$.

Desde un punto de vista molecular, se considera que cada módulo y tiempo de relajamiento es asociado a un modo configuracional de una cadena polimérica y dependerán de una temperatura absoluta⁽³⁹⁾. El tipo de dependencia es similar para cada valor de módulo y tiempo de relajamiento, lo que significa que en una gráfica de tipo log-log, un cambio en temperatura cambiará G' y G'' de manera similar a lo largo del eje de frecuencia. El módulo se modificará a través de su dependencia con la temperatura y la densidad. El cambio a lo largo del eje vertical es muchas veces despreciable; ya que un incremento en temperatura disminuye tanto el módulo como la densidad y estos dos efectos se contrarrestan, por lo menos parcialmente. Así las curvas de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ obtenidas a diferentes temperaturas pueden superponerse mediante un cambio en el eje de la frecuencia.

Al principio de superposición tiempo-temperatura (PSTT), también se le conoce como el método de variables reducidas. La gráfica de G' y G'' versus frecuencia, manteniendo la temperatura constante, se le conoce como curva maestra, la cual establece la equivalencia de realizar la medida del módulo durante un tiempo t_0 tanto a una temperatura T_0 como a una T_1 . El intervalo de frecuencias de los equipos experimentales tienen un límite, gracias a este principio se puede ampliar notablemente el intervalo. En la figura 5.4 se muestra la construcción de una curva maestra.

El factor de corrimiento horizontal donde se encuentra graficada la frecuencia, se le denomina a_T , el subíndice T indica que se está tomando como referencia una cierta temperatura. El valor del factor de corrimiento horizontal se puede determinar a través de la ecuación que propusieron Williams, Landel & Ferry (WLF):

$$\text{Log} a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad 5.17$$

Donde la temperatura de referencia es T_0 , C_1 y C_2 son constantes que dependen del material. La ecuación WLF, considera una expansión lineal del volumen libre. A mayor volumen libre a una mayor movilidad, por ende una menor viscosidad. El intervalo de aplicación corresponde a temperaturas mayores que la temperatura de transición vítrea ($T > T_g$).

Otra forma de expresar la dependencia de a_T respecto de T es básicamente una del tipo Arrhenius

$$a_T = \exp\left[\frac{\Delta H}{R}(T^{-1} - T_0^{-1})\right] \quad 5.18$$

Donde ΔH es la energía de activación

Este modelo se utiliza también cuando $T > T_g$ y cuando el sistema exhibe un comportamiento Newtoniano.

En cada caso es conveniente determinar la ecuación más adecuada para obtener el factor de corrimiento horizontal a_T , ya que es el que ha demostrado tener mayor efecto en la construcción de las curvas maestras.

Por lo que respecta al factor de corrimiento vertical, b_T , es importante empezar diciendo que no tiene la importancia que tiene a_T . Se considera que su origen se debe al cambio de volumen que sufre la muestra al variar la temperatura de medición. El factor de corrimiento vertical tiene la siguiente expresión:

$$b_T = \frac{\rho_0 T_0}{\rho T} \quad 5.19$$

Considerando los dos factores de corrimiento, el horizontal y el vertical, por lo general el módulo complejo se expresa se la siguiente forma:

$$G^*(\omega, T_0) = \frac{\rho_0 T_0}{\rho T} G^*(\omega a_T, T) \quad 5.20$$

Donde G^* es el módulo complejo, ρ_0 es la densidad medida a la temperatura de referencia T_0 , ρ es la densidad medida a la temperatura T , ω es la frecuencia medida a T_0 y ωa_T es la frecuencia corregida.

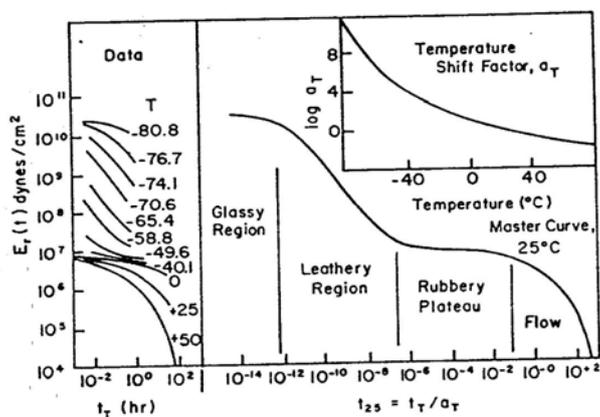


Figura 5.4 Construcción de una curva maestra.

5.2 Modelos Reológicos

Para poder explicar un poco mejor el comportamiento reológico de los PMA con azufre y sin azufre se simularon los siguientes modelos reológicos; tomando en cuenta que hasta el momento muy pocos modelos se aplican para poder describir estos materiales compuestos.

5.2.1 Modelo de Paliarne⁽⁴¹⁾.

Paliarne obtuvo expresiones de módulos viscoelásticos lineales en emulsiones incompresibles, en las que las inclusiones son la parte dispersa de la emulsión; además de tener forma esférica

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \left[\frac{1 + 3 \sum \phi_i H_i^*(\omega)}{1 - 2 \sum \phi_i H_i^*(\omega)} \right] \quad 5.21$$

$$H_i^*(\omega) = \frac{[G_i^*(\omega) - G_m^*(\omega)][19G_i^*(\omega) + 16G_m^*(\omega)] + 4(\alpha/R_i)[5G_i^*(\omega) + 2G_m^*(\omega)]}{[2G_i^*(\omega) + 3G_m^*(\omega)][19G_i^*(\omega) + 16G_m^*(\omega)] + 40(\alpha/R_i)[G_i^*(\omega) + G_m^*(\omega)]} \quad 5.22$$

El módulo complejo de una emulsión viscoelástica también se puede expresar, de la siguiente manera:

$$G^* = G_m^* \left[\frac{1 + 3/2\phi E/D}{1 - \phi E/D} \right] \quad 5.23$$

Donde

$$E = 2(G_i^* - G_m^*)(19G_i^* + 16G_m^*) + \frac{8\alpha}{R}(5G_i^* + 2G_m^*) \quad 5.24$$

$$D = (2G_i^* + 3G_m^*)(19G_i^* + 16G_m^*) + \frac{40\alpha}{R}(G_i^* + G_m^*)$$

G^* es el módulo complejo de la emulsión

G_m^* es el módulo complejo de la matriz

G_i^* es el módulo complejo de las inclusiones (fase dispersa)

α es la tensión interfacial

R es el radio promedio volumétrico $R_v = (\sum \phi_i R_i)/\Phi$

ϕ_i es la fracción volumen de las gotas de radio R_i

E es el módulo complejo extensional uniaxial

D es el coeficiente de tensión interfacial

Se considera que el sistema es monodisperso cuando la relación entre el radio volumétrico y el radio promedio volumétrico de las inclusiones es menor a 2, por lo que para fines prácticos, se puede usar el radio volumétrico promedio

5.2.2 Modelo de Nielsen⁽⁴²⁾

Cuando el asfalto se mezcla con polímeros como SBR o SBS y azufre, se obtiene un material compuesto, en el que el asfalto es la matriz, el polímero la fase dispersa y el azufre el agente dispersante. Varios modelos micromecánicos han sido utilizados para calcular las viscosidades y módulos viscoelásticos

Los modelos que antecedieron al de Nielsen fueron el de Einstein, Mooney y Kerner. Todos los modelos anteriores consideraron que la relación entre esfuerzo y deformación es lineal. Las teorías de los sistemas compuestos comenzaron con una ecuación desarrollada por Einstein⁽⁴²⁾; la cual predice la viscosidad de una suspensión de partículas esféricas en un fluido, y que es aplicable sólo para materiales en los que hay una dispersión a bajas concentraciones, en la que no interactúan una partícula con otra, y que solamente predice la viscosidad a baja rapidez de deformación. La ecuación de Mooney es una expansión de la de Einstein, y considera que las partículas dispersas actúan con cierta adhesión y en concentraciones más altas; además, predice valores de viscosidad altos cuando la matriz es altamente viscosa

El modelo de Kerner predice módulos muy bajos y es aplicable cuando el módulo de la fase dispersa y el de la matriz son muy cercanos. En conclusión, el modelo de Kerner no se aplica al sistema viscoelástico estudiado en este trabajo; ya que se aplica a sistemas netamente viscosos.

Nielsen modificó la ecuación de Kerner considerando propiedades de empaque de la fase dispersa en forma esférica y de rodillo y que hay una relación entre las dos fases a través de una adhesión; además de considerar que puede haber una inversión de fases o que las fases sean cocontinuas; lo anterior es representado mediante las siguientes ecuaciones:

Cuando hay una fase dispersa en forma esférica o de rodillos:

$$G_c^* = G_m^* \frac{1 + AB\phi}{1 - B\Phi\phi} \quad 5.25$$

$$B = \frac{G_i^*/G_m^* - 1}{G_i^*/G_m^* + A} \quad 5.26$$

$$A = \frac{7 - 5\nu}{8 - 10\nu} \quad 5.27$$

$$\Phi = 1 + \frac{1 - \phi_{\max}}{\phi_{\max}^2}(\phi) \quad 5.28$$

Cuando ocurre inversión de fases

$$G_c^* = G_m^* \frac{1 - B\Phi\phi}{1 + AB\phi} \quad 5.29$$

$$B = \frac{G_m^*/G_i^* - 1}{G_m^*/G_i^* + A} \quad 5.30$$

$$A = \frac{8 - 10\nu}{7 - 5\nu} \quad 5.31$$

Donde:

G_c^* es el módulo complejo del material compuesto

G_m^* es el módulo complejo de la matriz

G_i^* es el módulo complejo de la inclusión

φ es la fracción volumen de las inclusiones

Φ es la función de la fracción volumen de cada componente

φ_{\max} es la fracción volumen máxima de empaque de la inclusión

A es el factor relacionado con la geometría de la inclusión y la relación de Poisson de la matriz

B es el factor relacionado con la rigidez relativa de la fase dispersa y de la matriz

ν es la relación de Poisson

Las variables descritas en las ecuaciones de Nielsen se pueden obtener a partir de datos experimentales, excepto la relación de Poisson y la fracción volumen máxima de empaque de la inclusión que se puede obtener a través de datos tabulados sobre la forma de las inclusiones en la matriz y de cómo están distribuidas en ella, y se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 5.2 Fracciones máximas de empaque.

| Partículas | Tipo de empaque | Φ_{\max} |
|------------|---|---------------|
| Esferas | Empaque hexagonal cerrado | 0.7405 |
| | Cara cúbica centrada | 0.7405 |
| | Cuerpo cúbico centrado | 0.6 |
| | Empaque estrechamente cerrado no aglomerado | 0.5236 |
| | Empaque estrecho y espaciado no aglomerado | 0.632 |
| | Empaque estrecho cerrado aglomerado | 0.601 |
| Rodillos | Empaque hexagonal paralelo | 0.37 |
| | Empaque paralelo cúbico | 0.907 |
| | Empaque estrecho paralelo | 0.785 |
| | Orientación estrecha | 0.85 |

5.2.3 Modelo Fraccional de Maxwell^(43,44).

A principios del siglo XX se empezó a utilizar el cálculo fraccional en la teoría de viscoelasticidad, como consecuencia de que los fenómenos de relajación son función del tiempo o la frecuencia elevada a un número fraccional como lo describió Nutting en 1921. Gemant, en 1932, propuso el uso de las derivadas fraccionales para modelar dichos comportamientos. Sin embargo, hasta la década de los ochenta empezó a ser fructífero el desarrollo de modelos fraccionales, como las propuestas de Bagley y Torvik en 1983⁽⁴⁵⁾, Koeller en 1984⁽⁴⁶⁾, Glökle y Nonnenmacher en 1991⁽⁴⁷⁾. El modelo fraccional de Maxwell considera que el fenómeno de relajación es proporcional al tiempo o frecuencia elevado a un número fraccional, que representa de una manera muy precisa el comportamiento reológico de polímeros elastoméricos en alrededor de 15 décadas logarítmicas de frecuencia en curvas maestras, desde su régimen de flujo hasta su régimen vítreo. De acuerdo al modelo fraccional de Maxwell el módulo complejo en función de la frecuencia se determina como:

$$G^*(i\omega) = G_1 \frac{(i\omega\lambda_1)^b}{1 + (i\omega\lambda_1)^a} \quad 5.32$$

Donde

G_1 es el módulo de corte característico

λ_1 es el tiempo de relajación

ω es la frecuencia

a y b son exponentes fraccionales y se encuentran en el intervalo de $0 < a < b \leq 1$.

Las ecuaciones que permiten calcular los módulos de almacenamiento (G'_i) y de disipación (G''_i) son las siguientes:

$$G'(\omega) = G_1 \frac{(\lambda_1 \omega)^b \cos(\pi b / 2) + (\lambda_1 \omega)^{b+a} \cos(\pi(b-a) / 2)}{1 + 2(\lambda_1 \omega)^a \cos(\pi a / 2) + (\lambda_1 \omega)^{2a}}$$

5.33

$$G''(\omega) = G_1 \frac{(\lambda_1 \omega)^b \sin(\pi b / 2) + (\lambda_1 \omega)^{b+a} \sin(\pi(b+a) / 2)}{1 + 2(\lambda_1 \omega)^a \cos(\pi a / 2) + (\lambda_1 \omega)^{2a}}$$

VI. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Materiales.

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

Los monómeros comerciales utilizados de estireno-butadieno, se obtuvieron de Negromex, Tampico, México.

El azufre utilizado tiene un 98% de pureza; Merck.

6.2 Preparación del asfalto modificado y asfalto modificado con azufre.

Para obtener las condiciones óptimas en la preparación de asfalto modificado con azufre, se tuvo que hacer una serie de diseños experimentales, en donde se varió las concentraciones de cada uno de los polímeros utilizados y se seleccionaron las que dieron los cambios más drásticos en los métodos de caracterización típicos. Por otro lado, se escogieron diferentes tiempos de mezclado con la finalidad de obtener una mezcla homogénea. También se experimentó con una atmósfera inerte y no inerte para observar si existía alguna diferencia en las propiedades finales de las mezclas. Finalmente se utilizaron diferentes cantidades de azufre y tiempos de vulcanización hasta obtener el tiempo óptimo.

6.2.1 Tiempo de mezclado.

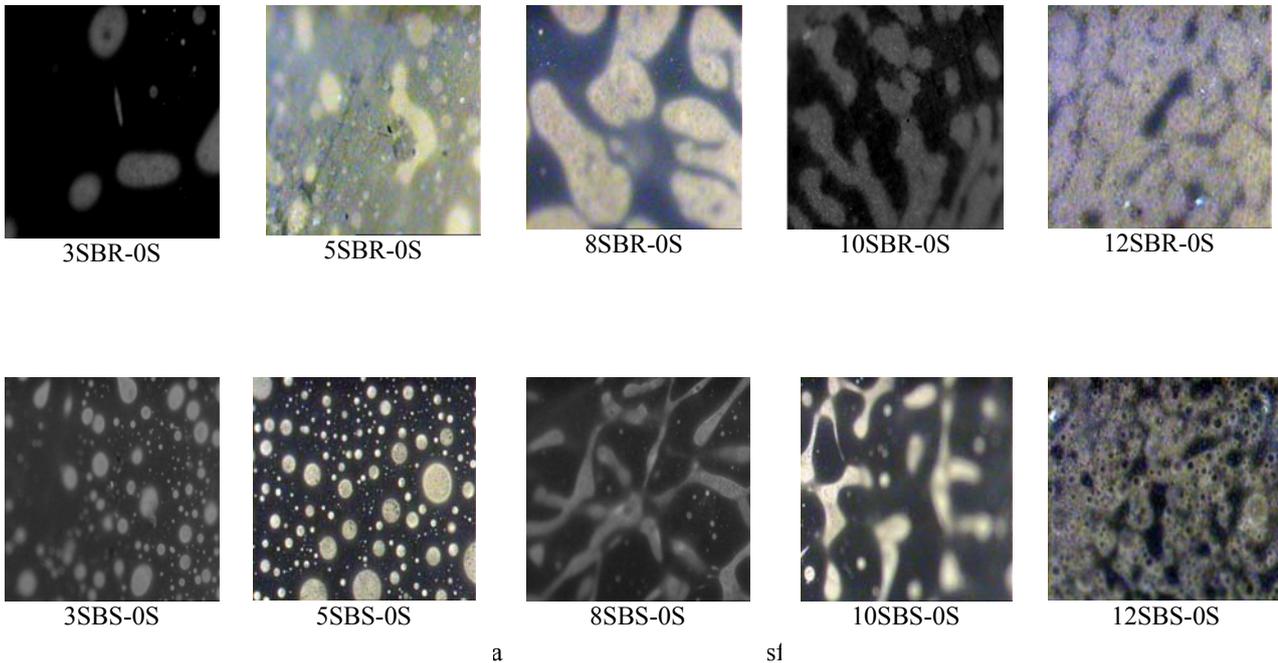
En un contenedor de acero inoxidable se adicionó 150g de asfalto AC-20 , este se calentó a una temperatura de 180°C, se colocó en un baño de aceite y se agitó a 500 rpm durante 15 minutos para estabilizar la temperatura; después se agregaron diferentes cantidades de polímero (3,5,8,10,12% de masa de polímero basada en 100 g de asfalto) bajo atmósfera de nitrógeno para evitar su oxidación (los hidrocarburos ligeros del tipo de aceite lubricante se convierten en sustancias resinosas con peso molecular más elevado y posteriormente se transforman en asfaltenos, proporcionando con esto más dureza al asfalto) y la degradación del polímero..

El tiempo de mezclado se determinó mediante el mezclado a diferentes tiempos (1, 2, 3 y 4h) hasta que la mezcla no exhibiera grumos de polímero cuando este era vaciado a una charola de aluminio. Debido a la coloración del asfalto (negro-opaco), no es posible emplear alguna técnica basada en la transmitancia de energía lumínica para determinar el grado de homogeneidad de la mezcla. Las mezclas que se prepararon de asfalto modificado fueron 5 y 12% en peso porque eran las concentraciones más drásticas que se manejaron en la investigación; cada una de las mezclas se prepararon 3 veces para fijar el tiempo y este fue de 4h.

6.2.2 Concentraciones de polímeros utilizadas.

Las concentraciones que se eligieron para la preparación de asfalto modificado fueron 5, 8 y 12% de masa de polímero basada en 100 gramos de asfalto, las cantidades anteriores se eligieron porque se observaron los cambios más drásticos en las fotografías de microscopia de fluorescencia entre uno y otro porcentaje (mostrados en la figura 6.1).

Por otro lado, cada una de las mezclas se repitió 3 veces y se obtuvieron datos e imágenes muy similares.



6.2.3 Tiempo de vulcanización

El tiempo de vulcanización se obtuvo mediante el muestreo de la mezcla a diferentes tiempos (0,15, 30, 60, 90, 120, 150 y 180 min) y se determinó su penetración; ya que esta técnica de caracterización permite un muestreo rápido. Después de repetir el experimento 3 veces por cada mezcla (error de penetración menor al 10%), se determinó que 90 minutos es el tiempo adecuado de vulcanización, debido a que los valores de penetración no variaron sustancialmente a tiempos mayores, como se puede observar en la figura 6.2.

La cantidad de azufre que se escogió para este proyecto en cada asfalto modificado fue por diferentes cambios morfológicos y de valores de las técnicas de caracterización típicas de los materiales producidos.

En la figura 6.2 también se observó que a concentraciones altas de azufre ya no se pudo determinar los valores de penetración a tiempos mayores, porque el material se volvió im procesable (se gelificó). A temperatura ambiente se intentó disolver el material con tetrahidrofurano debido a que el material se veía completamente vulcanizado y se almacenó por todo un mes conservando el mismo volumen de disolvente. Gran parte del material no se pudo disolver.

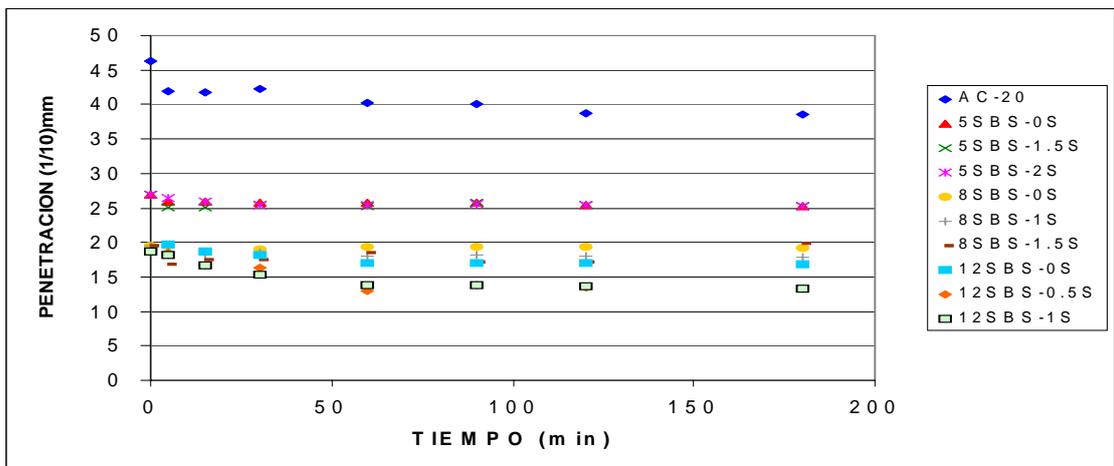
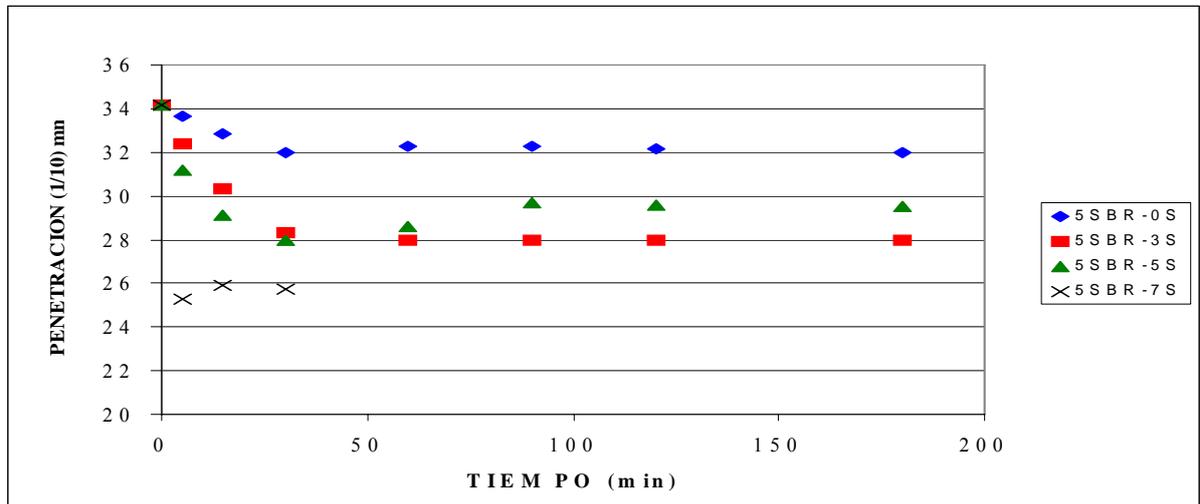
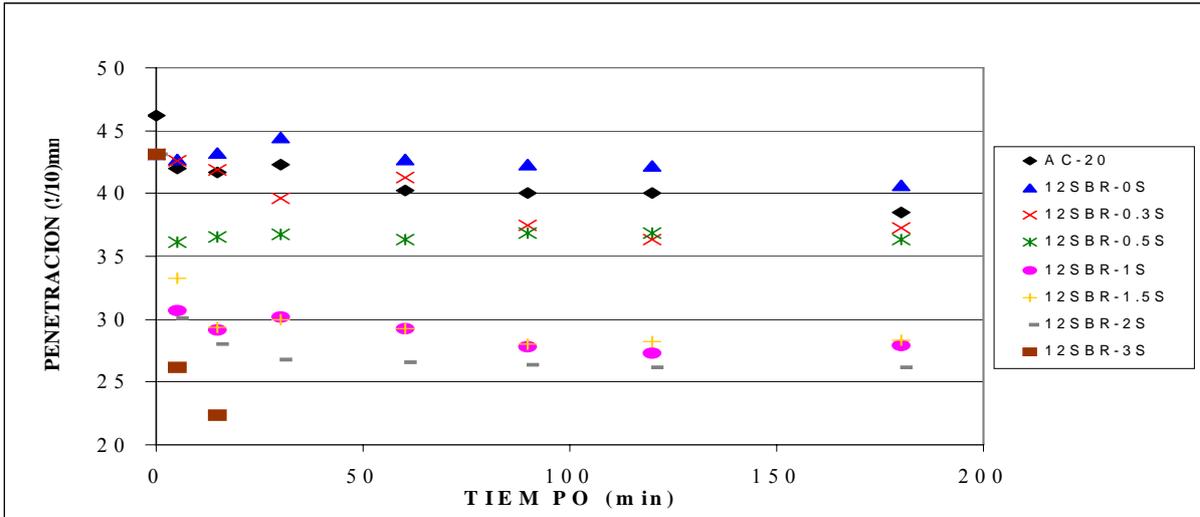


Figura 6.2 Determinación del tiempo de vulcanización del asfalto modificado con SBR v SBS v azufre

6.3 Técnicas de caracterización.

6.3.1 Espectroscopia FTIR

La determinación del espectro de absorción de infrarrojo para compuestos químicos se utiliza mucho para la identificación de sustancias puras o para la detección e identificación de impurezas y para inferir la posible estructura molecular de algunas sustancias. Las técnicas espectroscópicas actuales son comúnmente utilizadas en análisis cuantitativo y cualitativo de polímeros y sus aditivos; ya que ofrecen un gran potencial para obtener información sobre conformaciones de cadena, estereoquímica y cristalinidad de polímeros, volviéndose generalmente útiles en la caracterización de estos materiales.

El espectro de infrarrojo se origina de los diferentes modos de vibración y de rotación de una molécula; para longitudes de onda por debajo de los 25 μm . Las frecuencias de vibración de una molécula están íntimamente relacionadas con las masas de los átomos o moléculas vibrantes y las fuerzas de unión del sistema vibrante. Para que un modo vibratorio aparezca en el espectro infrarrojo; es decir, que haya una absorción de energía a partir de radiación incidente, es necesario que exista un cambio en el momento dipolar de la molécula durante la vibración

La microestructura de los polímeros SBR y SBS que se obtuvieron de Negromex, se determinó en un espectrómetro IR Perkin-Elmer modelo 1605 con transformada de Fourier, resolución de 2 cm^{-1} , rango de $1000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ y acumulación de 16 barridos. Se prepararon disoluciones con 0.115 g de polímero en 10 ml de tetracloruro de carbono, y se colocaron en una celda desmontable de KBr. Las señales de interés se ubican en 800 cm^{-1} para el estireno, 910 cm^{-1} enlaces 1,2 vinilos y 967 cm^{-1} enlaces 1,4 trans del bloque del polibutadieno. Con esta técnica se obtiene la cantidad aproximada de los diferentes enlaces estructurales que se presentan en el polibutadieno.

La composición de las muestras analizadas se calcula a partir de los valores obtenidos directamente del análisis de espectroscopia de infrarrojo. Del espectro obtenido para cada muestra, se analizan las señales correspondientes a los enlaces tipo 1,4 trans y a los enlaces tipo 1,2 vinilos, correspondientes a las insaturaciones presentes en la cadena de polibutadieno. Los enlaces tipo 1,4 cis no se pueden determinar tan directamente, porque su

señal no se encuentra perfectamente definida en el intervalo de longitud de onda escogido, debido a que se traslapa con algunas otras señales correspondientes a grupos como $-\text{CH}_2-$, que se encuentran también dentro de la cadena polimérica.

El análisis de la muestra estándar permite calcular el valor del factor de absorcividad de cada tipo de doble enlace, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$F_{\text{trans}} = \frac{m_{\text{ref}}(\% \text{TRANS})}{A_{\text{trans}}} \quad 6.1$$

$$F_{\text{vinilos}} = \frac{m_{\text{ref}}(\% \text{VINILOS})}{A_{\text{vinilos}}} \quad 6.2$$

en las cuales F_{trans} y F_{vinilos} son los factores de absorcividad para cada enlace, m_{ref} es la masa de polímero de referencia utilizada en la preparación de la solución A_{trans} y A_{vinilos} son los valores de absorbancia determinados experimentalmente para cada enlace, y los porcentajes correspondientes a cada tipo de enlace %trans y %vinilos de un polibutadieno de microestructura conocida. Con los valores obtenidos de F_{trans} y F_{vinilos} , se determina la microestructura de las muestras problema, mediante las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{TRANS} = \frac{A_{\text{trans}} F_{\text{trans}}}{m_p} \quad 6.3$$

$$\% \text{VINILOS} = \frac{A_{\text{vinilos}} F_{\text{vinilos}}}{m_p} \quad 6.4$$

6.3.2 Calorimetría diferencial de barrido DSC para los polímeros

Una de las características más importantes de los polímeros y de los asfaltos es su comportamiento desde un estado sólido a sólido blando y de sólido blando a líquido. Si un polímero se calienta, la energía interna de las moléculas se incrementa; sin embargo, el movimiento está aún restringido por las vibraciones y rotaciones de corto alcance; mientras

que el polímero mantiene su estructura vítrea. Si la temperatura aumenta más, se llega a un punto donde se presenta una temperatura en la que el polímero pierde sus propiedades vítreas y asume propiedades comparadas con un sólido blando, esta se denomina temperatura de transición vítrea T_g , o temperatura de transición de pseudosegundo orden. Si se continúa el calentamiento, el polímero pierde sus características elastoméricas y se funde.

La temperatura de transición vítrea se puede medir por dilatometría, calorimetría, por análisis dinámico mecánico, por cambio en el índice de refracción o en la conductividad térmica. En el caso de calorimetría, la transición vítrea, se presenta con un cambio drástico de entalpía.

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

6.3.3 Calorimetría diferencial de barrido DSC del asfalto y asfalto modificado

Los termogramas del asfalto sin modificar y asfalto modificado se realizaron bajo las siguientes condiciones: después de preparar el asfalto modificado se tomaron muestras y se almacenaron a temperatura ambiente por 24 horas, con el fin de alcanzar un equilibrio térmico, se pesaron 10 mg de cada una y se colocaron en un portamuestras de aluminio semi-hermético; se enfriaron a -120°C con nitrógeno líquido y se calentaron a 120°C , la rapidez de calentamiento fue de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Los análisis se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno con el propósito de reducir al mínimo la oxidación del asfalto y entrecruzamiento del polímero.

6.3.4 Temperatura de ablandamiento (método de anillo y balín, ASTM D36).

El punto de ablandamiento de un asfalto es definido como aquella temperatura en la cual el asfalto cambia de un material sólido a uno prácticamente fluido. Este método consiste, a

grandes rasgos, en llenar con asfalto dos anillos de latón de 5/8 de pulgada de diámetro y acondicionar la muestra a baja temperatura ($\sim 20^{\circ}\text{C}$, 8 horas), para que ésta alcance un estado sólido en equilibrio térmico. Después la muestra se sumerge en el seno de un líquido colocándose sobre ella una esfera de acero de 3/8 de pulgada de diámetro y es calentada a una velocidad controlada ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$). La temperatura a la cual el asfalto se ablanda lo suficiente para permitir que cada esfera se sumerja en el asfalto y caiga en una bandeja a una distancia de 25 mm (1 in) y es denominada temperatura de ablandamiento (ver fig. 6.3) Los materiales más usuales para determinar la temperatura de ablandamiento son los siguientes: agua destilada, glicerina USP y etilenglicol. Los termómetros que se utilizan van de acuerdo al intervalo de temperatura de trabajo en el cual se espera la “temperatura de ablandamiento”.

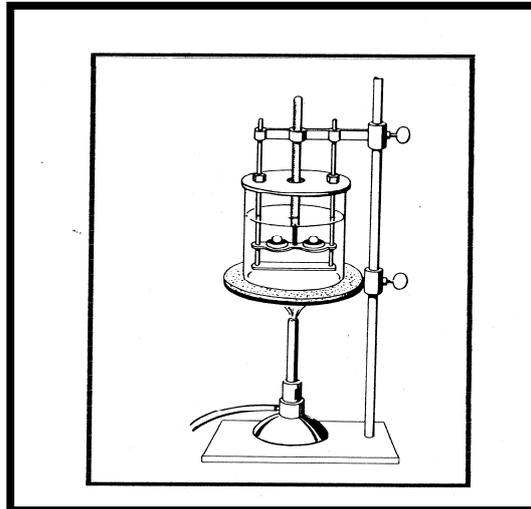


Figura 6.3 Montaje Experimental para determinar Temperatura de Ablandamiento.

6.3.5 Penetración (ASTM D5).

La “prueba de penetración” es usada como una prueba de rigidez del asfalto; se reporta como la distancia en décimas de milímetro en el que una aguja de dimensiones fijas (Long. 50 mm (2in), Diámetro. 1.0 a 1.02 mm (0.0394 a 0.0402 in)) penetra verticalmente una muestra de asfalto bajo condiciones conocidas de fuerza, tiempo y temperatura, (ver figura 6.4).

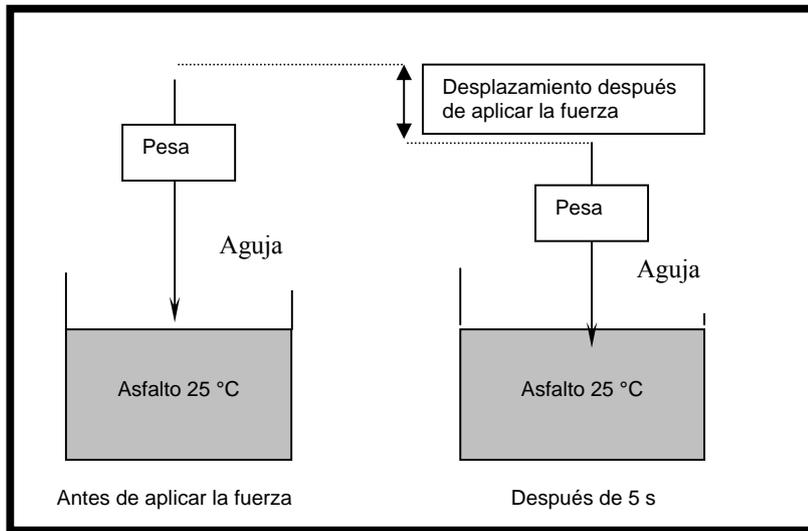


Figura 6.4 Prueba de Penetración.

Las condiciones de prueba más comunes de temperatura, fuerza y tiempo son de 25°C (77°F), 981 N y 5 s., respectivamente. Otras condiciones usadas para pruebas especiales son las que se muestran en la siguiente tabla:

| Tabla 6. 1. Condiciones de prueba especiales. | | |
|---|---------------|---------------|
| TEMPERATURA (°C) | FUERZA -N- | TIEMPO -s- |
| 0 | 200 | 60 |
| 4 | 200 | 60 |
| 46 | 50 | 5 |

6.3.6 Medición de viscosidad típica del asfalto modificado

Las propiedades de flujo de las muestras del asfalto y del asfalto modificado se determinaron en un viscosímetro rotacional (Modelo DV-III+ Brookfield), a las temperaturas de 135, 160 y 180°C y a un barrido de rapidez rotacional de 10 a 250 rpm; cabe mencionar que es una medición típica del mercado de asfalto. Las muestras se dejaron

estabilizar térmicamente por 10 minutos Debido a que algunos materiales de asfalto modificado son demasiado rígidos, se ha dado un valor límite a la viscosidad aparente a altas temperaturas de cada asfalto modificado, este límite esta basado en el bombeo de los materiales y corresponde a 2000 cp a una temperatura de 135°C, y a una rapidez rotacional de 60 rpm, bajo esta viscosidad se considera un material efectivamente manejable (el material fluye)⁽¹²⁾.

6.3.7 Microscopía de fluorescencia

Con la microscopia de fluorescencia, las muestras de PMA se irradiaron con una luz azul para la excitación del polímero hinchado con los aceites del asfalto, el cual reemite en amarillo, mientras que los constituyentes del asfalto que no intervienen en la solvatación no presentan fluorescencia

La morfología de las muestras se determinó en un microscopio de fluorescencia Carl-Zeiss, KS 300, a temperatura ambiente y un aumento de 20x. El filtro que se usó corresponde a un intervalo de longitud de onda de 390-450 nm. En estas condiciones se observa la fase dispersa constituida por el polímero en forma de nódulos blancos mientras que la fase continua (enriquecida con asfaltenos) permanece obscura. Usando un programa analizador de imagen, se estimó la fracción volumen del polímero disperso en el asfalto en cada muestra.

6.3.8 Prueba de estabilidad de almacenamiento a altas temperaturas

Esta caracterización está basada en la diferencia de solubilidad que existe entre las diferentes fracciones del asfalto y los polímeros estudiados. La estabilidad del PMA en el almacenamiento a altas temperaturas se evalúa cuando las mezclas de asfalto modificado se someten en un tubo en posición vertical, por largo tiempo a altas temperaturas, para observar si ocurre una separación de fases; y es cuando se puede determinar si el sistema conserva o no sus propiedades viscoelásticas La prueba de estabilidad del asfalto modificado a altas temperaturas se realizó en un tubo de vidrio de 2 cm de diámetro y 15 cm de altura revestido con aluminio. A este tubo se le adicionó una muestra de asfalto

modificado y se cerró bajo una atmósfera de gas inerte con el fin de evitar la oxidación del asfalto y el entrecruzamiento del polímero; posteriormente se colocó en una posición vertical dentro de una estufa a 180°C durante 24 h⁽¹²⁾. Posteriormente el tubo con la muestra de PMA fue enfriado a temperatura ambiente y se realizaron tres cortes horizontales del mismo tamaño. Se determinó la temperatura de ablandamiento en las secciones del inferior y superior de cada muestra, y se caracterizaron por microscopía de fluorescencia.

6.3.9 Caracterización reológica

El método que se utilizó para obtener el comportamiento reológico de los sistemas estudiados fue un análisis dinámico mecánico en el que se aplicó a una muestra una deformación oscilatoria y se midió el esfuerzo senoidal resultante.

Como ya se ha mencionado, las diferentes muestras en estudio (asfalto, asfalto modificado y asfalto modificado con azufre) se pueden sujetar a una deformación o esfuerzo oscilatorio dando como resultado propiedades elásticas y viscosas tales como: módulo de almacenamiento (G') el cual es el componente en fase y describe la cantidad de energía almacenada y liberada elásticamente en cada oscilación, módulo viscoso o de pérdida (G'') es el componente fuera de fase y que manifiesta la velocidad promedio de disipación de energía y está asociada a los efectos viscosos, módulo complejo (G^*) es la relación del pico de esfuerzo al pico de deformación y es una medida de la resistencia total del material a la deformación, viscosidad compleja (η^*) y el ángulo de fase (δ) que es la diferencia de fase entre el esfuerzo y la deformación durante la aplicación del esfuerzo o deformación oscilatoria y es una medida del carácter viscoelástico del material. Si δ es igual a 90° al asfalto se puede considerar de naturaleza viscosa; pero si δ es igual a 0° el material se puede considerar un sólido elástico ideal. La prueba se puede hacer mediante un barrido de frecuencia o de temperatura. Dependiendo de cada equipo se puede usar diversas geometrías como: cono y plato, placas paralelas, entre otras.

El hecho de relacionar la estructura molecular y morfología con las propiedades reológicas es importante para estudiar plásticos fundidos, soluciones poliméricas, suspensiones o materiales compuestos; lo anterior proporciona mejoras en la tecnología de procesado y ayuda a la producción de nuevos materiales para aplicaciones específicas^(34, 48).

Las mediciones de las propiedades reológicas de todas las muestras se hicieron en condiciones de estado estacionario a deformación controlada en un reómetro TA Instruments AR-1000N con una geometría de platos paralelos (25 mm de diámetro). Aproximadamente 1.0 gramo de muestra se colocó en el plato inferior del reómetro, posteriormente la muestra se calentó hasta que se fundió. El plato superior se bajó lentamente hasta establecer contacto con la muestra, fijando una distancia de 1 mm entre el plato superior e inferior y el exceso de PMA se retiró. El barrido de temperatura se realizó en un intervalo de 40-180°C con incrementos de 5°C/min; el % de deformación se ajustó o determinó en cada temperatura, con el fin de asegurar la región viscoelástica lineal. El barrido de frecuencia se trabajó en un intervalo de 0.01-250 rad/s bajo temperatura y porcentaje de deformación constantes (en condiciones de región viscoelástica lineal). Las muestras de asfalto modificado con SB, SBS y vulcanizados con azufre fueron estabilizadas térmicamente durante 15 minutos antes de cada temperatura de prueba.



Figura 6.5. Reómetro TA Instruments AR-1000N

VII. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

Cabe señalar que en este trabajo de acuerdo a las pruebas realizadas a los PMAS, no se puede asegurar categóricamente la existencia de una reacción química entre el asfalto y el polímero; sin embargo cuando se observa un aumento de la Tg de los asfaltos modificados con azufre, a investigaciones realizadas por Guian Wen ⁽¹²⁾ y Courval⁽³³⁾ y a que en esta investigación uno de los materiales producidos se gelificó y no se disolvió con tetrahidrofurano, se puede pensar que haya entrecruzamiento en el polímero, en el asfalto y entre el asfalto y el polímero.

Antes de empezar con la presentación y discusión de resultados, en la Tabla 7.1 se ilustran las claves y composiciones de las muestras estudiadas, para facilitar el análisis de resultados.

Tabla 7.1 Claves y composiciones de las muestras

| Clave de la muestra | Tipo de copolímero | wt % de copolímero | g azufre/100g copolímero |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|
| 5SBR-0S | SBR | 5 | 0 |
| 5SBR-3S | SBR | 5 | 3 |
| 5SBR-5S | SBR | 5 | 5 |
| 12SBR-0S | SBR | 12 | 0 |
| 12SBR-1S | SBR | 12 | 1 |
| 12SBR-3S | SBR | 12 | 3 |
| 5SBS-0S | SBS | 5 | 0 |
| 5SBS-1.5S | SBS | 5 | 1.5 |
| 5SBS-2S | SBS | 5 | 2 |
| 12SBS-0S | SBS | 12 | 0 |
| 12SBS-1S | SBS | 12 | 1 |
| 12SBS-2S | SBS | 12 | 2 |

Se utilizaron los polímeros SBR y SBS. Dichos polímeros fueron caracterizados por FTIR, para determinar su composición, microestructura de la parte polibutadiénica. En la Figura 7.1 se muestran los espectros FTIR de los polímeros SBR (a) y SBS (b), y en la Tabla 7.2 se resumen las características de dichos copolímeros. Es importante destacar el efecto que puedan tener las características moleculares de estos copolímeros de estireno-butadieno sobre la morfología y las propiedades viscoelásticas de mezclas de asfalto modificado, entre las que se encuentran la composición global del polímero, la distribución monomérica, el peso molecular promedio total, el tamaño de los bloques de PS y PB, la estructura de la cadena polimérica. De manera general, se puede decir que el SBR es un

copolímero lineal del tipo SB, constituido por dos bloques uno de poliestireno y otro de polibutadieno. El SBS es un copolímero de bloques, con arquitectura de estrella de cuatro ramas iguales; el polímero SBR tiene un 25% de poliestireno total; mientras que el SBS tiene un total de 30% de poliestireno; el peso molecular del polímero SBS es casi el doble de el polímero SBR; cabe señalar que, de acuerdo a los resultados de FTIR, los dos polímeros presentan porcentajes muy semejantes de enlaces tipo trans, cis y vinilos.

7.1 Microestructura de los polímeros utilizados.

De acuerdo a lo anterior en la tabla 7.2 se pueden apreciar algunas de las propiedades de los polímeros utilizados para modificar al asfalto AC-20; el copolímero lineal tiene casi la mitad del peso molecular que el copolímero estrellado; además de que su estructura y cantidad de estireno es superior al copolímero dibloque. Sin un segundo extremo de poliestireno, el copolímero dibloque, SB, puede presentar un extremo de polibutadieno sin estar unido a otro ningún bloque (poliestireno o polibutadieno); por lo que se comporta como un extremo de cadena pendiente; esto provocaría una pérdida de comportamiento elástico frente a un copolímero SBS, que puede estar unido por los extremos de estireno a través de enredamientos físicos formando una red elástica tridimensional ideal.

Tabla 7.2 Características de los polímeros utilizados

| COPOLÍMERO UTILIZADO | NOTACIÓN | PROPIEDADES |
|----------------------|---------------------------|--|
| S-1205 | SBR, lineal | Mn= 106000 Mw= 112000 Mw/Mn= 1.0615 % peso St(total) = 25 |
| S-416 | SBS, en forma de estrella | Mn= 190000 Mw= 215000 Mw/Mn=1.1341 Mz/Mw= 1.0686 % peso St(total) = 30 |

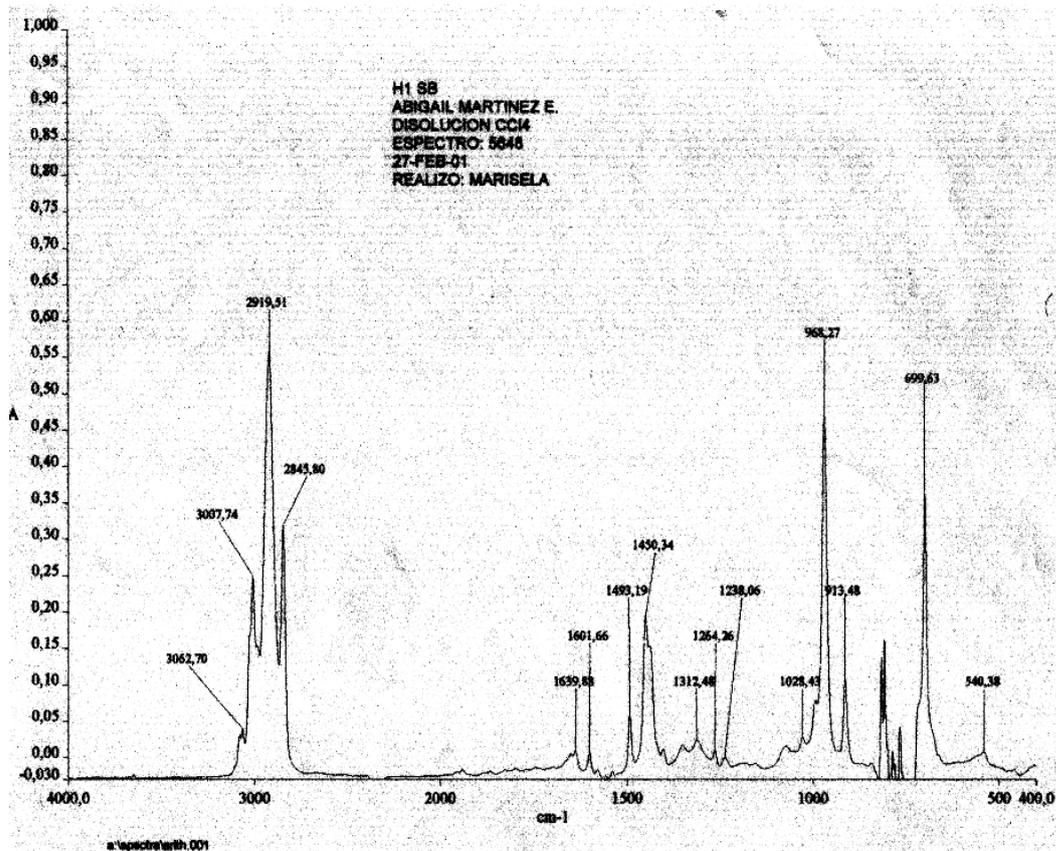


Figura 7.1 Espectros FTIR del copolimero SBR

El principio que rige la técnica de FTIR se encuentra en la detección de transiciones entre niveles de energía que experimentan las moléculas debido a la vibración de sus enlaces interatómicos de grupos funcionales por el efecto de la radiación electromagnética en la región infrarroja del espectro y se utiliza principalmente para la identificación y análisis estructural de material orgánico; en el caso de compuesto orgánicos detecta los grupos funcionales y su cantidad. La figura 7.1, muestra graficada la absorbancia vs el número de onda y las señales de interés de los polímeros analizados; y que se ubican en 800cm^{-1} para el anillo aromático del estireno, 910 cm^{-1} enlaces 1,2 vinilos y 967 cm^{-1} enlaces 1,4 trans del bloque del polibutadieno. Con esta técnica se obtiene la cantidad aproximada de los diferentes enlaces estructurales que se presentan en el polibutadieno. La tabla 7.3 presenta los resultados de la microestructura de los polímeros empleados en la modificación de asfalto AC-20.

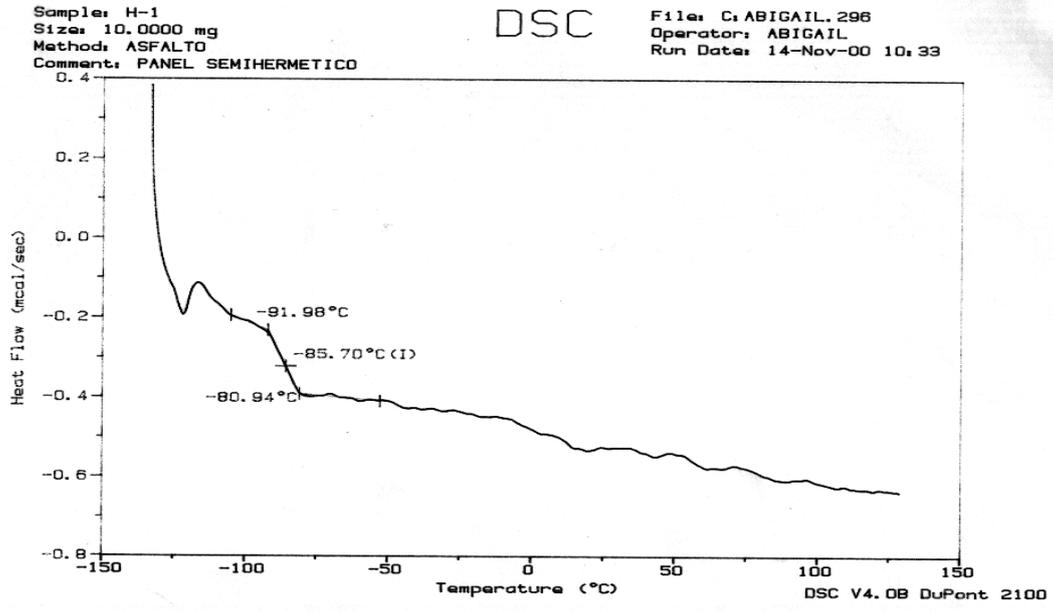
Tabla 7.3 Microestructura de los polímeros por FTIR

| COPOLIMERO UTILIZADO | NOTACION | MICROESTRUCTURA |
|----------------------|----------|---|
| S-1205 | SBR | 9% de vinilos, 34,4% de trans y 56.6 % de cis, error del 5% |
| S-416 | SBS | 8% de vinilos, 36.4% de trans y 55.6% de cis, error del 5% |

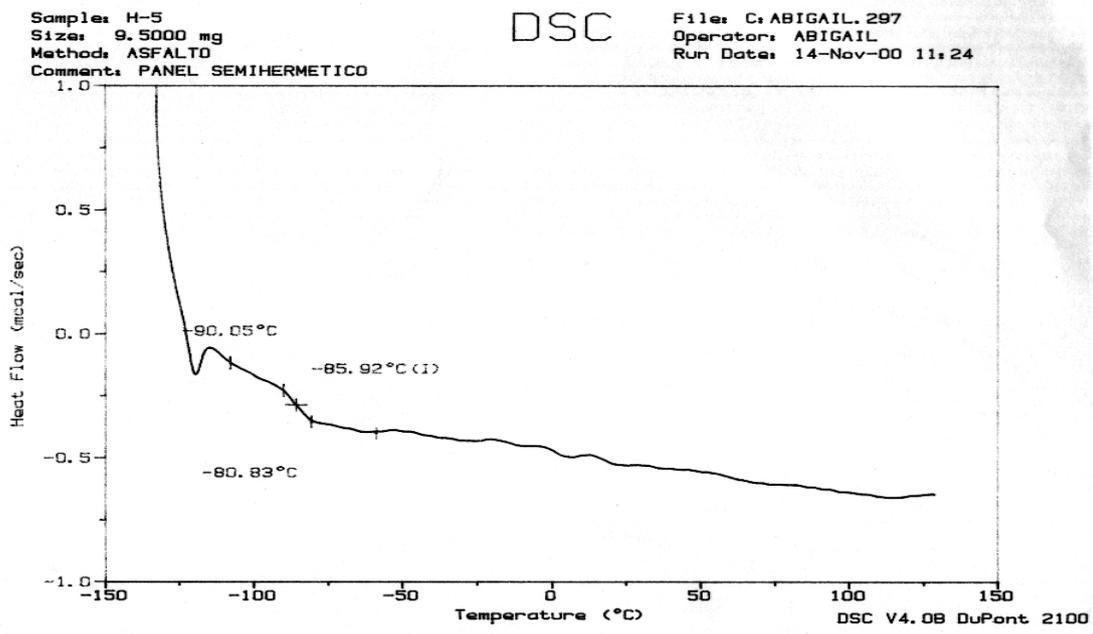
Como se puede observar en la tabla 7.3, la microestructura (determinada por medio de las ecuaciones 6.1 -6.4) de los dos copolímeros utilizados para este estudio es similar, por lo que los enlaces estructurales de los bloques del PB en los 2 copolímeros analizados, no van a proporcionar ninguna diferencia sobre las propiedades reológicas de los PMA en el caso del bloque de polibutadieno; sin embargo el peso molecular y la estructura de los copolímeros serán un factor determinante en los cambios reológicos que experimenten los PMA.

7.2 Calorimetría diferencial de barrido, SBR y SBS.

Los termogramas de los polímeros SBR lineal y SBS tipo estrella se presentan en la Figura 7.2; en el que se grafican el flujo de calor vs temperatura, para poder determinar las Tg de los copolímeros en la segunda corrida. El polímero SBR presenta una temperatura de transición vítrea de -85.7°C correspondiente al polibutadieno; la del poliestireno no se pudo obtener debido a la cantidad tan pequeña de poliestireno en el copolímero. También se encuentra el termograma del copolímero SBS en el que se obtiene una Tg de -85.9°C del polibutadieno; y la del poliestireno no se obtuvo debido a la misma causa. Con estos resultados se espera que el comportamiento de los dos copolímeros estudiados sea similar sobre los resultados de Tg de los PMA.



(a)



(b)

Figura 7.2 Termogramas de DSC de los polímeros SBR (a) y SBS (b)

7.3 Calorimetría diferencial de barrido, asfalto AC-20 asfalto modificado.

En la Figura 7.3 se muestran los termogramas de: (a) asfalto AC20, (b) asfalto modificado con 12% en peso de SBR, 12SBR-0S; y (c) asfalto modificado con 12% en peso de SBR y 2g de azufre/100g de hule, 12SBR-2S. Estos resultados reflejan la naturaleza compleja de este tipo de materiales compuestos. En el termograma (a) del AC20 apenas se percibe una temperatura de transición vítrea en alrededor de -18.69°C , que corresponde a los maltenos y que se ha reportado que tiene un valor de $-20^{\circ}\text{C}^{(11)}$, y no se distingue la Tg correspondiente a los asfaltenos. Al comparar este termograma con los otros dos, es claro que en la muestra de asfalto modificado sin azufre no se evidenció la presencia del polímero, pero sí aquella que contiene azufre (12SBR-2S), cuya Tg es de 35.19°C . Este efecto se explica considerando que la presencia del azufre vulcaniza al polímero en el asfalto y posiblemente al asfalto y polímero, por lo que se piensa que el movimiento molecular en el PMA es más restringido dando lugar a un incremento de Tg en el material compuesto y se ve reflejado en los resultados de microscopía de fluorescencia y caracterización reológica. El aumento de Tg en el material mejora su sensibilidad con respecto a la temperatura como se muestra más adelante con la prueba de temperatura de ablandamiento.

Tabla 7.4 Temperaturas de transición vítrea de los polímeros, el asfalto y PMA

| Muestra | Tg ($^{\circ}\text{C}$) |
|---------|---------------------------|
| SBR | -85.7 PB |
| SBS | -85.92 PB |
| AC-20 | -18.69 Maltenos |
| 12SBR0S | -18.69 |
| 12SBR2S | 35.19 |

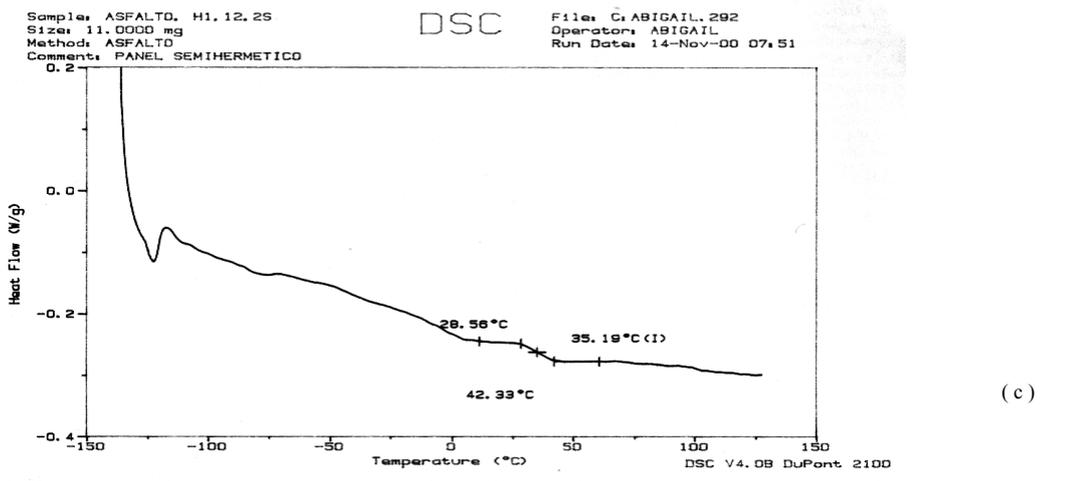
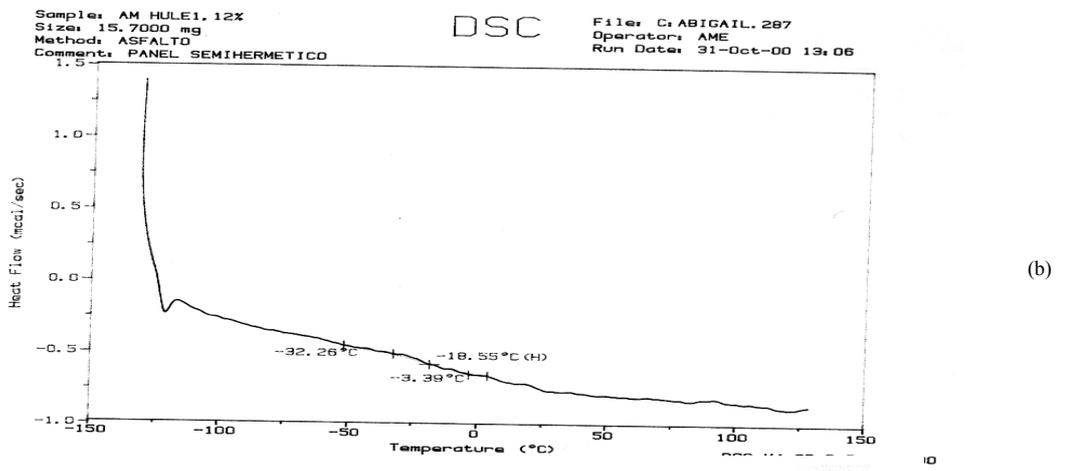
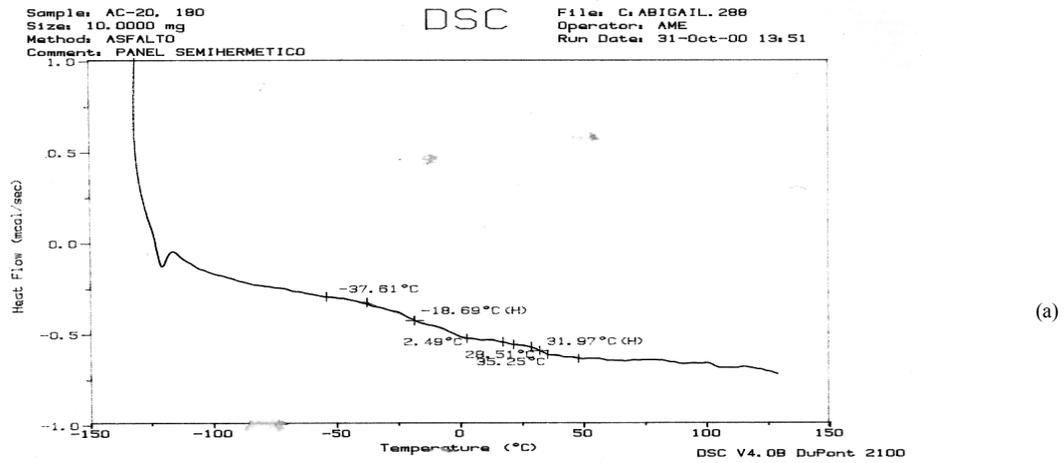


Figura 7.3 Termogramas de DSC del asfalto AC-20 (a), asfalto modificado con SB a una concentración del 12% en masa del polímero sin azufre (b) y con azufre (c).

7.4 Temperatura de ablandamiento (T_{r+b}).

En las tablas 7.5 y 7.6 se observan las diferentes temperaturas de ablandamiento para los asfaltos modificados con SB y SBS antes y después de agregar azufre. Se puede apreciar que para los dos copolímeros analizados, al aumentar la concentración en el asfalto la temperatura de ablandamiento se incrementa; mientras que manteniendo la misma concentración de polímero, los SBSMA presentan temperaturas de reblandecimiento mayores que los SBMA. Cuando se agrega azufre incrementan con el mismo patrón de comportamiento descrito anteriormente para cada polímero

Cabe señalar que, con la misma cantidad de polímero y con un poco más de azufre el SBMA llega a temperaturas de ablandamiento muy cercanas o superiores al SBSMA, como es el caso del 5SBR-3S ya que con el azufre adquiere un T_{r+b} de 67°C y es igual a la que tiene el 5SBS-0S, debido a que el azufre dispersa al polímero a bajas concentraciones (5%) y que concuerda con reportes previos ^(11,12,21,22,30); mientras que a altas concentraciones (12%) pensamos que el efecto del azufre sobre el PMA es el aumento de entrecruzamientos (debido a la vulcanización); ya que a tales concentraciones, la red de polímero está formada. También se pudo observar a través del aumento de la temperatura de transición vítrea del PMAS a altas concentraciones debido a que la movilidad intramolecular es menor por los nuevos enlaces químicos formados. Esto se puede ver más adelante a través de la técnica de penetración, microscopía y caracterización reológica; además de haberse manifestado con el aumento de la temperatura de transición vítrea del PMA con azufre a altas concentraciones (12%), debido a una movilidad intramolecular menor en la red, por los nuevos entrecruzamientos químicos formados.

Tabla 7.5 y 7.6 Temperaturas de ablandamiento de asfalto modificado con SB, SBS y con azufre

| SBMA y SBMAS | | |
|--------------|-----------------|----------------|
| SISTEMA | Tr+b (°C) antes | Tr+b (°C) desp |
| AC-20 | 54 | 58 |
| AC-20C/S | 54 | 62 |
| 5SBR-0S | 61.5 | 65 |
| 5SBR-3S | 61.5 | 67 |
| 5SBR-5S | 61.5 | 72 |
| 5SBR-7S | 61.5 | 82 |
| 12SBR-0S | 71 | 71 |
| 12SBR-1S | 71 | 88 |
| 12SBR-2S | 71 | 90 |

| SBSMA y SBSMAS | | |
|----------------|-----------------|----------------|
| SISTEMA | Tr+b (°C) antes | Tr+b (°C) desp |
| AC-20 | 54 | 58 |
| AC-20C/S | 54 | 62 |
| 5SBS-0S | 66 | 67 |
| 5SBS-1.5S | 66 | 74 |
| 5SBS-2S | 66 | 77 |
| 12SBS-0S | 90 | 90 |
| 12SBS-1S | 90 | 104 |
| 12SBS-2S | 90 | 120 |

7.5 Penetración

La penetración, como se comentó, es la medida de rigidez del sistema a temperaturas relativamente bajas. A continuación se muestran las siguientes tablas para los dos sistemas estudiados; la nomenclatura de cada uno de los sistemas es la misma que para la técnica anterior.

La influencia de los polímeros en el asfalto se ve reflejada por la disminución de los valores de penetración conforme aumenta su concentración; cabe señalar que con el copolímero SBS en los PMA se obtiene valores de penetración menores con respecto a los que genera el SBR; esta diferencia es debido a la estructura y peso molecular de cada uno de los polímeros; ya que el SBS tiene 4 ramas con bloques de poliestireno en los extremos que son capaces de atraerse y formar un mayor número de entrecruzamientos físicos a altas concentraciones (12%); además de que tiene una concentración molar mayor en el asfalto que el SBR lineal porque su peso molecular es del doble. Al adicionar azufre el polímero se entrecruza aún más, como se mostró en párrafos anteriores, se obtienen una T_g y una temperatura de ablandamiento mayores, además de que puede existir una probable interacción entre el asfalto y el polímero. En cuanto a la penetración, disminuye en el

PMA hasta en un 30% con respecto al PMA sin vulcanizar. Cuando se trabaja con bajas concentraciones de polímero en el asfalto el azufre también provoca una disminución en la penetración, debido a que se dispersa el polímero en el asfalto de manera uniforme y que se puede observar a través de las fotografías de microscopía de fluorescencia.

Como se mencionó en la técnica anterior el SBMA con azufre puede comportarse como un SBSMA sin vulcanizar (5SBR-3S con 27.8 dmm de penetración y 5SBS-0S con 25.8 dmm de penetración).

Tabla 7.7 y 7.8 Penetraciones de asfalto modificado con SB, SBS y con azufre

| SBMA y SBMAS | | |
|--------------|-------------------------|------------------------|
| SISTEMA | Penetración (dmm) antes | Penetración (dmm) desp |
| AC-20 | 46.22 | 44 |
| AC-20C/S | 46.22 | 34.17 |
| 5SBR-0S | 43.11 | 42.3 |
| 5SBR-3S | 43.11 | 27.83 |
| 5SBR-5S | 43.11 | 29.17 |
| 12SBR-0S | 34.17 | 32.29 |
| 12SBR-1S | 34.17 | 28 |
| 12SBR-2S | 34.17 | 26.4 |
| 12SBR-3S | 34.17 | 22.33 |

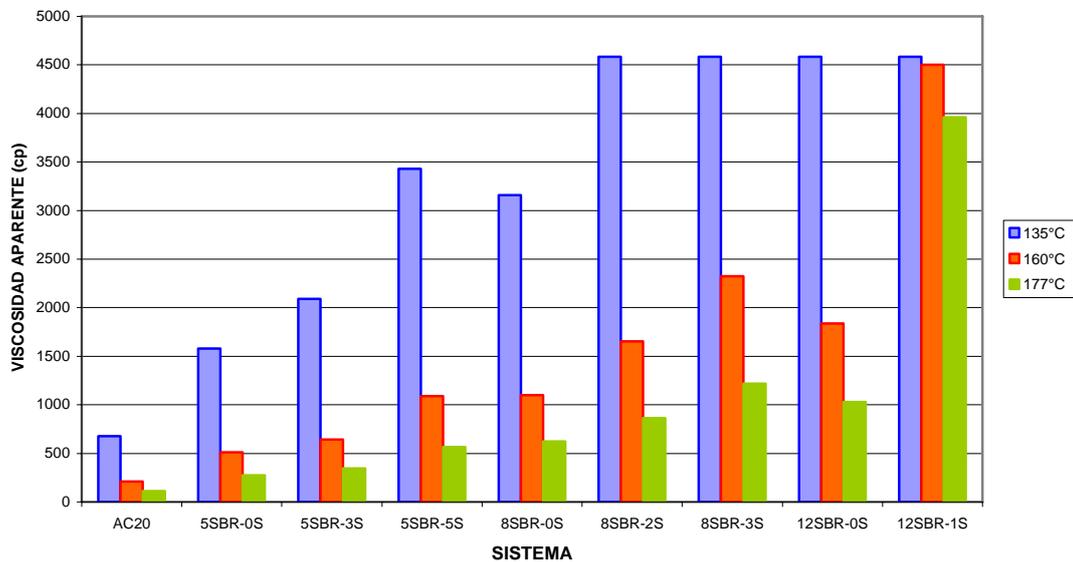
| SBSMA y SBSMAS | | |
|----------------|-------------------------|------------------------|
| SISTEMA | Penetración (dmm) antes | Penetración (dmm) desp |
| AC-20 | 46.22 | 44 |
| AC-20C/S | 46.22 | 34.17 |
| 5SBS-0S | 27 | 25.8 |
| 5SBS-1.5S | 27 | 25.7 |
| 5SBS-2S | 27 | 25.67 |
| 12SBS-0S | 18.72 | 17 |
| 12SBS-1S | 18.72 | 13.8 |
| 12SBS-2S | 18.72 | 15.29 |

7.6 Viscosidad aparente

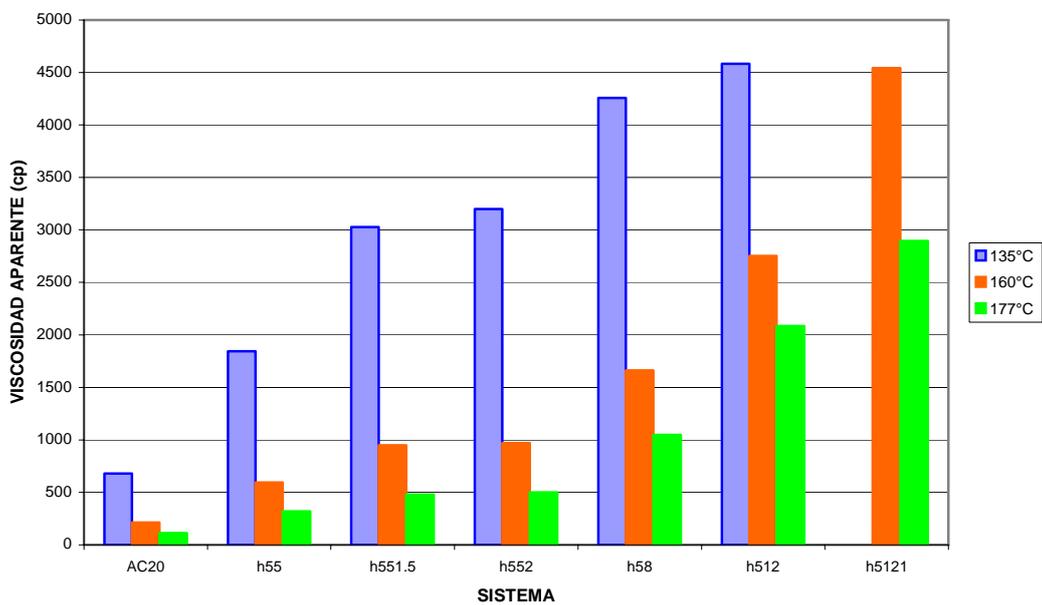
El efecto del polímero o del binomio polímero-azufre sobre la viscosidad de asfalto se muestra en la Figura 7.4. En dicha figura se presenta la viscosidad aparente, η , de cada una de las mezclas investigadas (Tabla 7.1) determinada mediante un viscosímetro Brookfield, a varias temperaturas. Se puede observar que η disminuye con el aumento de temperatura y

aumenta con el incremento de azufre en la mezcla. Independientemente del tipo de polímero, el efecto del azufre es notable, ya que cantidades relativamente pequeñas de él incrementan considerablemente el valor de η . Este efecto es más notable en mezclas con un alto contenido de polímero y en particular con las mezclas a base de SBS. Por ejemplo, cuando la concentración de polímero es del 5 wt %, la adición de 3g de azufre /100g de SBR a 177°C incrementó la η de 250 a 600 cp (Figura 7.4, mezclas 5SBR-0S y 5SBR-3S, respectivamente); en cambio en las mezclas con 12 wt % de polímero, la presencia de solamente 1g de azufre/100g de polímero basta para que la mezcla 12SBR-1S no pueda procesarse a 135° C y 60rpm (Figura 7.4).

El efecto del azufre sobre el incremento de la viscosidad de los PMA, se piensa que es debido a que dispersa al polímero y a reacciones químicas de vulcanización y que se evidencian a través de la Tg, la penetración y la temperatura de ablandamiento.



(a)



(b)

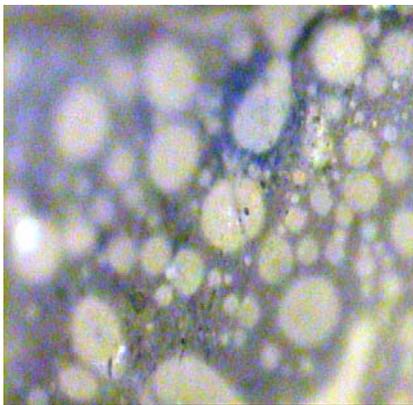
Figura 7.4 Efecto del azufre y la temperatura sobre la viscosidad del asfalto y asfalto Modificado para SBRMA (a) SBSMA (b)

7.7 Morfología

Como ya se dijo en este trabajo el término morfología se aplica a la forma en la que el polímero se distribuye en el asfalto, determinada en imágenes obtenidas por microscopía de fluorescencia con un aumento de 20x y a temperatura ambiente. En las Figuras 7.5 (a-d) y 7.6 (a-d) se comprueba que las mezclas investigadas presentaron una morfología bifásica: una fase rica en polímero, formada por polímero hinchado con maltenos principalmente; y otra, asfáltica constituida por los asfaltenos y la parte de maltenos que no se mezclaron con el polímero, principalmente hidrocarburos saturados y resinas. Dependiendo de la composición de la mezcla, la fase rica en polímero puede constituir la fase dispersa (< 5 wt %) o producir una inversión de fases (> 8 wt %) en la mezcla. En el caso de la fase dispersa, cuando se utiliza SBS, el polibutadieno se hincha a través de los maltenos en el asfalto para formar inclusiones esféricas porque en la periferia se encuentran los poliestirenos; en cambio, los SBR lineales se hinchan a través del polibutadieno quedando varias láminas alargadas en la muestra de asfalto modificado aunque presenta una fracción volumen semejante, Φ , 39% (SBR) y 33% (SBS); cuando al asfalto modificado con SBR lineal se le agrega azufre, ocurre una dispersión del polímero en forma de partículas finas en la matriz de asfalto; mientras que el efecto del azufre sobre el asfalto modificado con SBS hace que el polímero sea alargado para formar enredamientos; las fracciones volúmenes fueron 50% para el SBR y 33% para el SBS. Para cuando se agrega azufre, en el asfalto modificado con 12 wt % de SBR y SBS. El SBR presenta una mejor dispersión y un mayor número de entrecruzamientos con respecto a los que tenía sin azufre; esto es comprobado a través de la medición de la fracción volumen de polímero en la muestra por medio de un programa analizador de imagen (sin azufre $\Phi= 50.41\%$ y con azufre 71.21%); sin embargo, con el SBS no cambia la fracción volumen (sin azufre $\Phi=60.21\%$ y con azufre $\Phi= 61.46\%$); ya que podría existir la posibilidad de que la red esté muy estructurada para que el azufre actúe sobre ella.

La compatibilidad entre el polímero modificador y el asfalto AC-20 es fundamental en las propiedades del asfalto modificado. Los polímeros más compatibles con el asfalto son los que presentan un parámetro de solubilidad alrededor de 7.6 (APP, EPDM, SBR, SBS,

EVA); si esto no ocurre, se cree que el azufre es capaz de compatibilizar a la mezcla compuesta a través de la dispersión y posibles interacciones entre el polímero y el asfalto⁽¹²⁾; es decir los polímeros con bloques de PB son solubles en el asfalto, en forma de pequeñas esferas de polímero hinchado por la fracción de asfalto compatible (aceites aromáticos) que son distribuidas homogéneamente y la reacción de asfalto y azufre podría ocurrir también dentro de los aromáticos y centros nafténicos de las moléculas de asfalto, provocando la formación de estructuras de azufre tales como Aromático-SS-Aromático y Aromático-(S)_x-Aromático⁽³⁶⁾. Por esta razón, el azufre es capaz de compatibilizar a los copolímeros de estireno-butadieno y al asfalto como un material compuesto⁽¹²⁾.



(a)



(b)

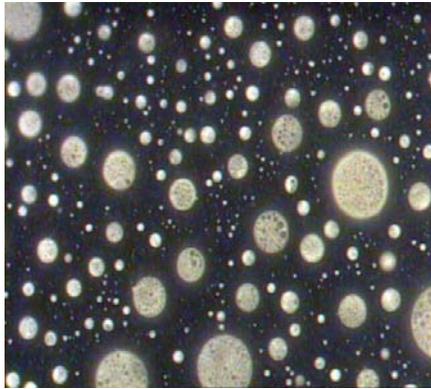


(c)

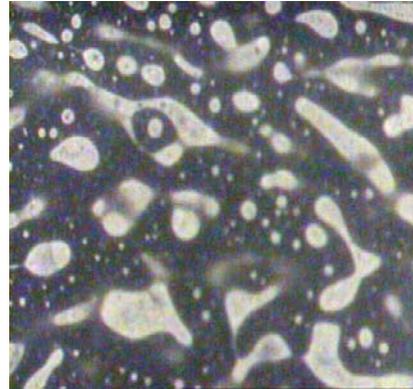


(d)

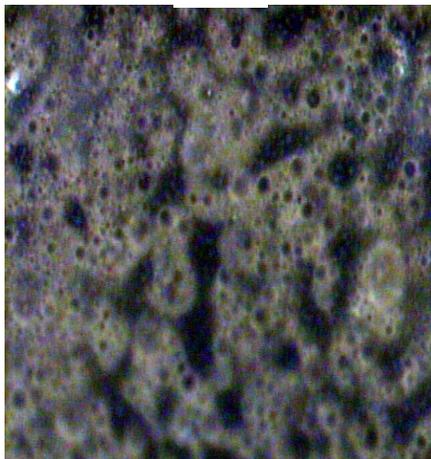
Figura 7.5 Morfología del asfalto modificado con SB al 5% y 12% sin azufre (a) y (b), respectivamente y con azufre (c) y (d) por microscopia de fluorescencia con aumento de 20X. Las inclusiones blancas corresponden al polímero disperso, mientras que la matriz enriquecida de asfaltenos permanece oscura.



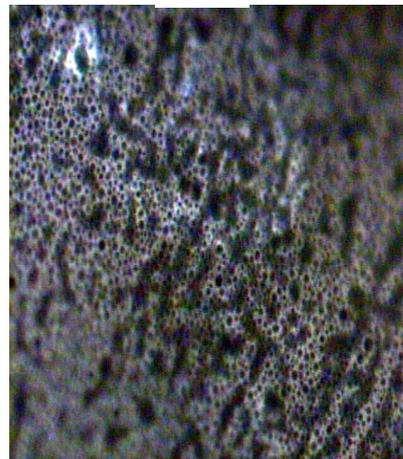
(a)



(b)



(c)



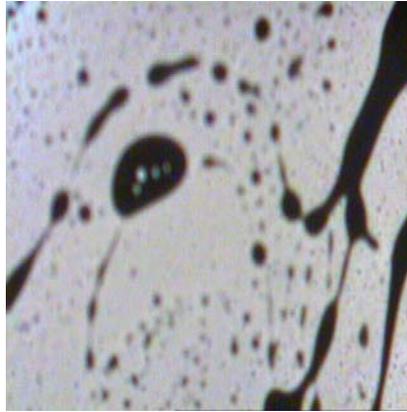
(d)

Figura 7.6 Morfología del asfalto modificado con SBS al 5% y 12% sin azufre (a) y (b), respectivamente y con azufre (c) y (d) por microscopía de fluorescencia con un aumento de 20X. Las inclusiones blancas corresponden al polímero disperso, mientras que la matriz enriquecida de asfaltenos permanece oscura.

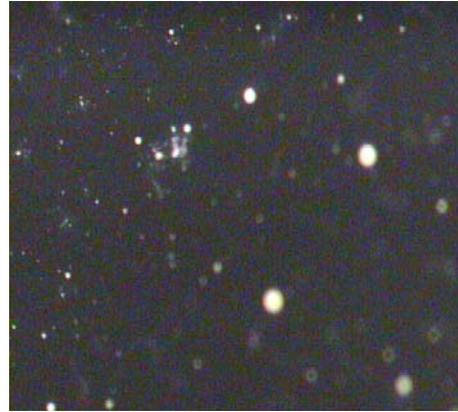
La estabilidad del PMA en almacenamiento a altas temperaturas se evalúa cuando las mezclas de asfalto modificado se meten en un tubo en posición vertical por largo tiempo (48 h) a altas temperaturas. Si es que ocurre una separación de fases, el polímero se acumula y se concentra en la parte superior del tubo, para poder determinarla se obtiene la

temperatura de ablandamiento y se compara con la morfología (microscopía de fluorescencia) de las secciones inferior y superior de la muestra segregada.

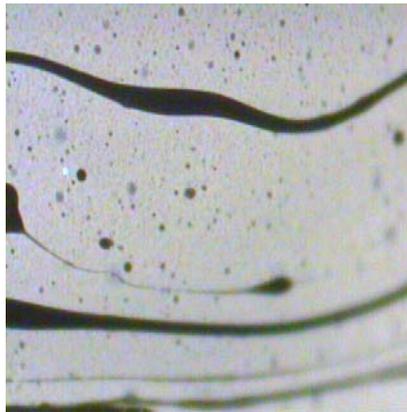
En la Figura 7.7 se muestran las imágenes de microscopía de fluorescencia de la mezcla con 12 wt% de SBR sin azufre (a: superior y b: inferior) y con azufre (c: superior y d: inferior). La notable diferencia que existe entre las imágenes de arriba y abajo de la mezcla sin azufre (a y b, respectivamente) indica la segregación de fases: la fase rica en polímero se concentra en el domo, por ser termodinámicamente incompatible con la fase rica en asfaltenos y por tener menor densidad. En cambio, la similitud que existe entre las imágenes superior e inferior de la mezcla con azufre (c y d, respectivamente) permiten considerar que el azufre prácticamente impide la segregación de fases, porque de alguna manera mejoró la compatibilidad entre ellas, debido a que hay un entrecruzamiento químico en el polímero y una posible interacción entre el polímero y asfalto para reducir el movimiento browniano que es el mecanismo principal de esta separación⁽¹²⁾. Los resultados de temperatura de ablandamiento (Tabla 7.9) apoyan esta consideración.



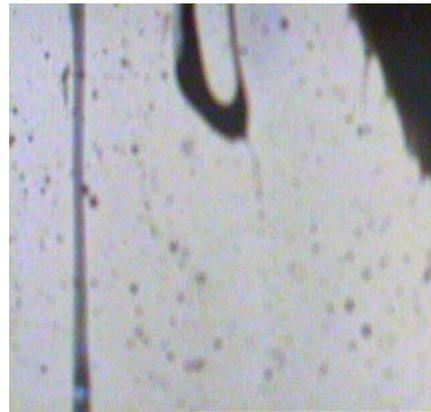
Domo
(a)



Fondo
(b)



Domo
(c)



Fondo
(d)

Figura 7.7 Microscopía de fluorescencia del asfalto modificado con SBR al 12% (a), (b) antes y después de la prueba de almacenamiento y asfalto modificado con SBR al 12% y vulcanizado con 1 parte de azufre/100 g de polímero (b), (c) antes y después de la prueba de almacenamiento a altas temperaturas.

Tabla 7.9 Tabla de temperatura de ablandamiento de estabilidad de almacenamiento

| SBMA y SBMAS (después de 24 hr) | | |
|---------------------------------|----------------|-----------------|
| SISTEMA | Tr+b (°C) domo | Tr+b (°C) fondo |
| 5SBR-0S | 62 | 73 |
| 5SBR-3S | 72 | 73 |
| 5SBR-5S | 75 | 74 |
| 12SBR-0S | 69 | 75 |
| 12SBR-1S | 87 | 89 |
| 12SBR-2S | 91 | 92 |
| 12SBR-3S | 95 | 95 |

| SBSMA y SBSMAS (después de 24 hr) | | |
|-----------------------------------|----------------|-----------------|
| SISTEMA | Tr+b (°C) domo | Tr+b (°C) fondo |
| 5SBS-0S | 65 | 70 |
| 5SBS-1.5S | 72 | 73 |
| 5SBS-2S | 76 | 76 |
| 12SBS-0S | 88 | 100 |
| 12SBS-1S | 102 | 104 |
| 12SBS-2S | 118 | 119 |

En la tabla 7.9 se obtienen valores de temperatura de ablandamiento muy diferentes en los PMA sin azufre; mientras que los que tienen, las temperaturas son prácticamente iguales en la parte superior e inferior de la muestra analizada.

7.8 Reología de las Curvas Maestras.

7.8.1 Análisis de Asfaltos Modificados y Asfaltos Modificados con Azufre

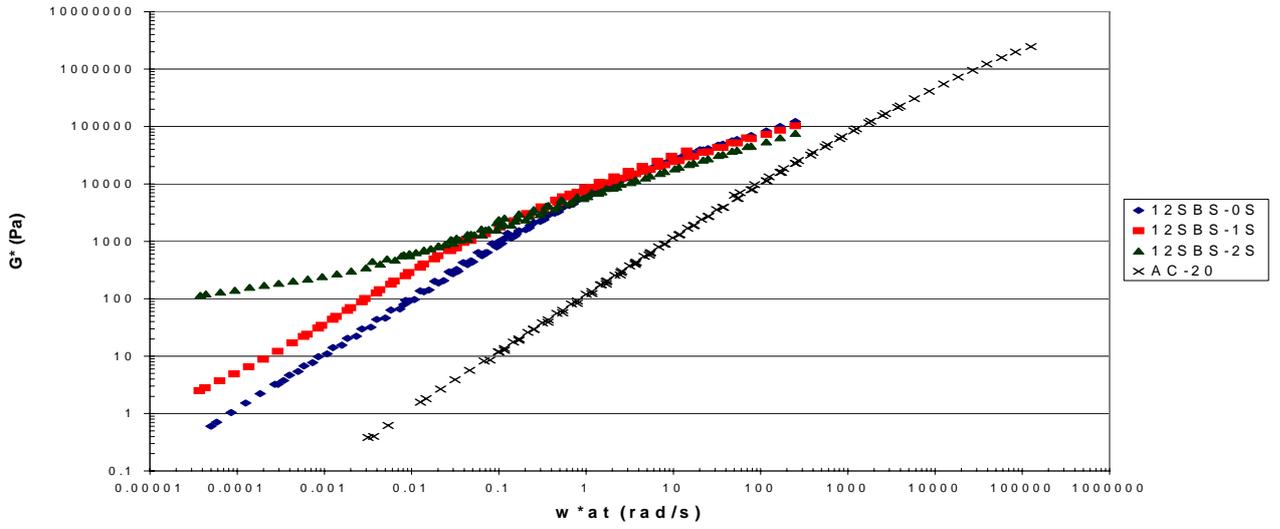
Como se mencionó, los datos de G' y G'' fueron obtenidos sometiendo a las muestras de asfalto y asfalto modificado a pruebas oscilatorias con barridos de frecuencia en un intervalo de 0.01 -250 rad/s bajo temperaturas y deformación constantes, todas dentro de la región viscoelástica lineal. Para facilitar el análisis de los resultados vale la pena tener presente que el módulo complejo, G^* , está conformado por los módulos elástico y viscoso, G' y G'' , respectivamente: $G^* = G' + iG''$, donde G' provee información sobre la capacidad de almacenamiento de energía o resistencia elástica del material; mientras G'' representa a la capacidad de disipación o pérdida de energía del material, es decir de su resistencia viscosa. Otro parámetro que es conveniente recordar es el ángulo de fase, δ , el cual también está definido en términos de G' y G'' , pero de manera diferente a G^* : $\tan\delta = G''/G'$; δ tiene como valores límite a 90° y 0° , los cuales corresponden a comportamientos hipotéticos del

material: como líquido viscoso ($\delta=90^\circ$) y como sólido elástico ($\delta=0^\circ$), cualquier valor de δ intermedio a estos dos implica un comportamiento viscoelástico del material.

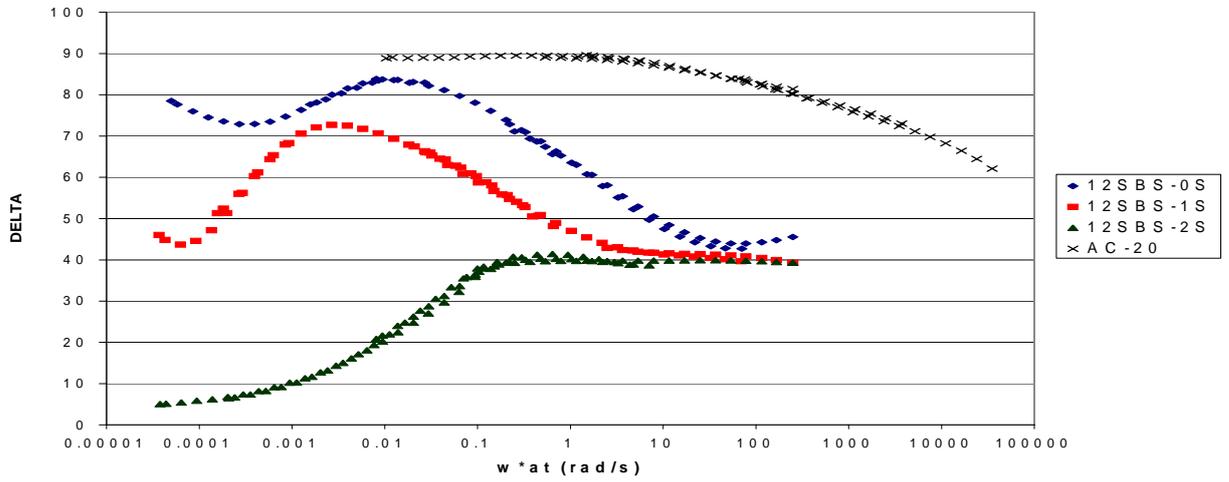
En la Figura 7.8 se muestran las curvas maestras G^* vs $(\omega \cdot a t)$ y δ vs $(\omega \cdot a t)$ (a) y, (b) respectivamente-, así como el diagrama black en el que se grafica δ vs (G^*) -(c)- de cuatro materiales: asfalto solo (AC-20: \blacklozenge) y tres PMA producidos con SBS, uno sin azufre (12SBS-0S: \blacksquare), y dos con cantidades diferentes de azufre: 1g y 2g de azufre/100g de polímero (12SBS-1S \blacktriangle y 12SBS-2S X, respectivamente). En las curvas maestras se observa la dependencia de δ y G^* con la frecuencia reducida, $\omega \cdot a t$, y por ende con la temperatura, ya que ambas son inversas debido al principio de superposición tiempo temperatura, PSTT. En el caso del diagrama black⁽¹¹⁾ se presenta a δ en función de G^* , y debido a que G^* también se considera inverso a la temperatura, el diagrama black también permite analizar a δ como una función de la temperatura.

Para explicar el comportamiento reológico de los PMA es oportuno recordar que de acuerdo con el modelo micelar el asfalto está constituido por micelas de asfaltenos (cadenas de hidrocarburos de mayor peso molecular) que están estabilizadas por resinas y dispersas en los maltenos, formando aglomerados, cuyo tamaño depende de la relación maltenos/asfaltenos y la temperatura del asfalto. Grosso modo suele decirse que los asfaltenos son los responsables principales del comportamiento elástico del asfalto, y que los maltenos responden por el comportamiento viscoso.

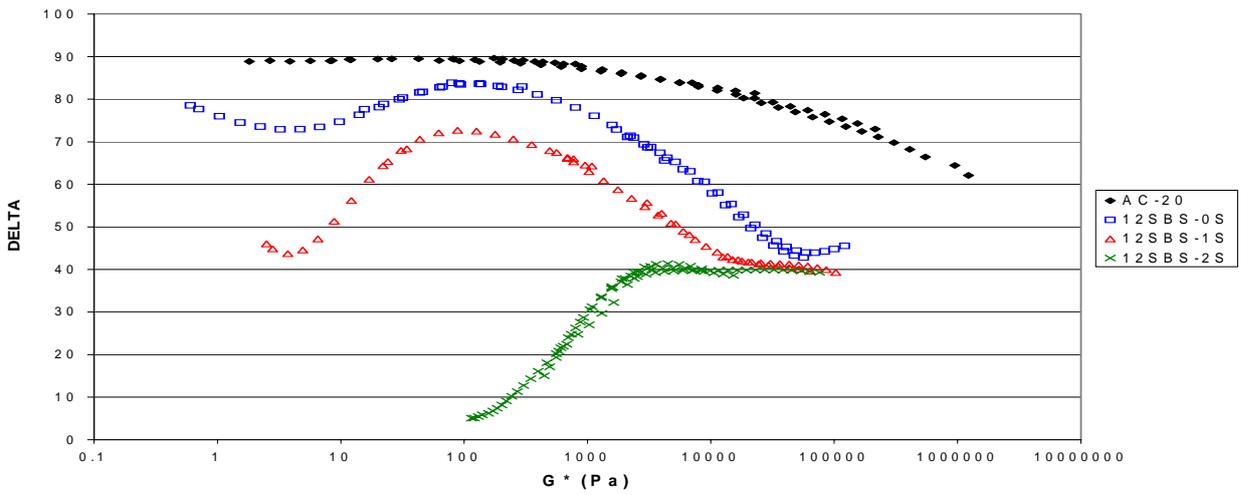
Las mezclas de asfalto modificado con polímero están constituidas principalmente de una fase rica en polímero hinchado con maltenos y de otra fase rica en asfaltenos (estabilizados con el remanente de las fracciones de saturados, aromáticos y resinas); y que la morfología de dichas fases está determinada principalmente por la cantidad relativa, la compatibilidad y las características de los componentes de la mezcla. La mezcla del polímero en el asfalto comienza por el hinchamiento del polímero con los maltenos y posteriormente, gracias al alto cizallamiento impuesto por el agitador y a la alta temperatura del sistema el polímero se incorpora en el asfalto. Por lo tanto, considerando que la compatibilidad que existe entre los componentes de estas mezclas es la misma en todas ellas, porque fueron preparadas con el mismo tipo de polímero (poliestireno-polibutadieno en bloque) y de asfalto (AC-20 de Salamanca, México) y bajo las mismas condiciones de mezclado, es de esperarse que las diferencias



(a)



(b)



(c)

Figura 7.8. Curvas maestras (a) , (b) y diagrama black (c) del asfalto AC-20 y PMA con SBS sin y con azufre

observadas en la morfología y comportamiento reológico de los diferentes PMA tengan su origen en las características moleculares de cada uno de los polímeros investigados, entre las que destacan la composición global del polímero, la distribución monomérica, el peso molecular promedio total, el tamaño de los bloques de PS y PB, la estructura de la cadena polimérica y la cantidad de azufre que se adiciona. Lo anterior es analizado en los siguientes párrafos.

Primeramente se procedió a analizar el comportamiento del asfalto, porque es uno de los materiales de referencia, los otros dos son los PMA producidos con SBR o con SBS pero sin azufre, ya que este trabajo pretende estudiar principalmente el efecto del azufre en el comportamiento de PMA producidos con dichos copolímeros. En la curva maestra del asfalto AC-20 se pueden distinguir tres regiones lineales de $\delta = f(\omega^*at)$, en las cuales se manifiestan cambios considerables en δ : región I para $0.001 < \omega^*at < 1$, con $\delta \approx 89^\circ$ prácticamente constante y se mantiene el comportamiento del asfalto como fluido predominantemente viscoso capaz de disipar los esfuerzos a los que está sometido, porque en esas condiciones las propiedades reológicas del asfalto están determinadas por los maltenos. La región II se presenta en: $1 < \omega^*at < 8000$, en donde δ puede cambiar entre $89^\circ > \delta > 72^\circ$ con una pendiente de -4.92, ya que al ir incrementando ω^*at (disminución de temperatura) el asfalto aumenta en forma moderada su carácter elástico, debido a que los asfaltenos empiezan a formar micelas. Finalmente la región III con $\omega^*at > 8000$, donde $\delta < 72^\circ$ y da lugar a una pendiente de -12.21, esto se puede interpretar como pequeños decrementos de temperatura que favorecen el dominio de los asfaltenos, por lo que en esas condiciones el asfalto se comporta como un semisólido; es decir un sólido viscoelástico en el que predomina su carácter elástico. En contraste, la dependencia de G^* con respecto de ω^*at es menor; en la curva maestra G^* vs (ω^*at) solamente se distinguen dos regiones con pendientes ligeramente diferentes una de la otra: región i, para $0.001 < \omega^*at < 600$, con una pendiente de 0.985; y la región ii, para $\omega^*at > 600$, cuya pendiente es de 0.770, y conforme aumenta la frecuencia reducida el material es más viscoelástico y se analizará cuando se comparen los materiales de la figura 7.8.

Posteriormente se analiza el PMA producido con 12% de SBS sin azufre (12SBS-0S) y se observan 4 regiones en la curva de $\delta = f(\omega^*at)$. Región I: $0.00004 < \omega^*at < 0.0004$ donde delta disminuye de 78° a 72° con una pendiente de -7.77 que involucra un punto mínimo en el comportamiento del material ($\omega^*at = 0.0004$, $\delta = 72^\circ$), en este caso el PMA presenta características elásticas a pesar de que se puede considerar que se encuentra a alta temperatura y es porque con una concentración de 12% de SBS, la microestructura propia del polímero (estrella en bloques de poliestireno al final de cada rama) existen entrecruzamientos de poliestireno que se mantienen unidos y no permiten que la muestra fluya tan fácilmente (ver fotografía de microscopía, figura 7.6b); aunque los asfaltenos se encuentran separados e inmersos en los maltenos residuales; lo anterior es respaldado por la prueba de temperatura de ablandamiento (aumento del 56%) con respecto al asfalto y viscosidad Brookfield (aumento del 1000% a 160°C). En la región II: $0.0004 < \omega^*at < .01$ delta incrementa de 72° a 82° (pendiente de 9.66) con un punto máximo ($\omega^*at = 0.01$, $\delta = 82^\circ$), se puede suponer que se presenta una disminución relativa de la temperatura; sin embargo el esfuerzo aplicado al material aumenta, lo que puede provocar que algunos dominios de poliestireno se separen y reacomoden para dar lugar a que los polibutadienos hinchados en los maltenos fluyan para tener un PMA con propiedades predominantemente viscosas. La región III: $0.01 < \omega^*at < 80$ delta nuevamente presenta una disminución $82^\circ > \delta > 42^\circ$ con una pendiente de -14.51 que involucra un punto mínimo ($\omega^*at = 80$, $\delta = 42^\circ$), este comportamiento se puede deber a que los entrecruzamientos de poliestireno en el asfalto se reestablecen y reestructuran; además de encontrarse las micelas de los asfaltenos formadas para contribuir con el fortalecimiento de la red del material compuesto y dar cabida a una muestra más elástica como lo indica la penetración del material que disminuye en un 61% con respecto al valor del asfalto solo. Finalmente la región IV: $80 < \omega^*at$ en donde delta aumenta de 42° a 46° con una pendiente de 3.17, el esfuerzo aplicado en el material incrementa y experimenta cierta fluidez, aunque el comportamiento elástico es muy importante, porque el polibutadieno hinchado y los maltenos residuales ceden para actuar como amortiguadores; a pesar de que se encuentran los dominios de poliestireno que forman la red y las micelas de asfalto. Por otro lado en la figura 6.8 (a) nuevamente se ilustra la curva maestra de $G^* = f(\omega^*at)$, en donde, como en el caso anterior se observan dos regiones: región i: $0.00001 < \omega^*at < 1$ con una pendiente de 0.897 y región ii: $\omega^*at > 1$

con pendiente de 0.470, nuevamente como en el caso anterior el material es más viscoelástico.

Cuando se agrega azufre al PMA (12SBS-1S) se encuentran nuevamente 4 regiones similares al PMA con 12% de polímero y sin azufre en la curva maestra (figura 7.8b) de $\delta = f(\omega^*at)$. La región I comprende: $0.00004 < \omega^*at < 0.00007$, donde delta disminuye de 46° a 43° con una pendiente de -9.28 y en la que se encuentra un punto mínimo ($\omega^*at = 0.00007$, $\delta = 43^\circ$), en comparación con el PMA que no tiene azufre el intervalo de la región es más pequeña con valores de delta menores; esto es debido a que se estima un aumento de elasticidad aunque la frecuencia reducida es muy baja (alta temperatura), ya que al agregar azufre las redes de polímero aumentan y se dispersan mejor (posibles interacciones químicas entre polímero y asfalto) disminuyendo su tamaño para dar lugar a un sistema más uniforme (ver fotomicrografía 7.6d), de esta manera el material es muy elástico y las redes en esta zona restringen el movimiento de los polibutadienos; lo anterior se apoya en los resultados obtenidos con la temperatura de ablandamiento que se incrementa en un 16% con la simple adición de azufre y la viscosidad Brookfield lo hace en un 65%. La región II se presenta en: $0.00007 < \omega^*at < 0.004$, delta muestra un aumento de 43° a 72° y el valor de su pendiente es de 25.33 con un punto máximo ($\omega^*at = 0.004$, $\delta = 72^\circ$), aquí como el asfalto modificado sin azufre, el material fluye con una elasticidad mucho mayor por el incremento de entrecruzamiento producido por el azufre; sin embargo se piensa que algunos de los dominios de poliestireno que se encuentran en el PMAS se separan para acomodarse y permiten cierta libertad a los polibutadienos para fluir al unísono (característica de la uniformidad mecánica del sistema), y que da lugar a un comportamiento más viscoso con respecto a la primera región. En la región III: $0.004 < \omega^*at < 10$, la variable delta nuevamente presenta una disminución $72^\circ > \delta > 43^\circ$ con una pendiente de -10.74, como con el PMA sin azufre hay un aumento en la elasticidad ya que los dominios de poliestireno se reestructuran para formar nuevamente la red, y con el fortalecimiento del azufre y de las micelas de asfalto se logra un material más elástico que el que no tiene azufre y con una rigidez mayor a un intervalo de frecuencia menor, ya que su penetración disminuye en un 19%. Y la región IV: $10 < \omega^*at$ delta presenta una disminución (43° a 39°) a diferencia del PMA que aumenta y la pendiente es de -2.5, los

entrecruzamientos están acomodados de manera más compacta para que el material presente una elasticidad mayor. En el caso de $G^* = f(\omega^*at)$, nuevamente se observan dos regiones: región i: $0.00001 < \omega^*at < 0.1$ con una pendiente de 0.757 y región ii: $\omega^*at > 0.1$ con pendiente de 0.437 y un aumento de la viscoelasticidad del sistema.

Con el aumento del contenido de azufre (12SBS-2S) a 2g de azufre/100g de polímero se observan 3 regiones lineales de $\delta = f(\omega^*at)$; región I: $0.00004 < \omega^*at < 0.003$ delta adquiere los valores de 5° a 15° con una pendiente de 3.4, en donde la muestra tiende a fluir aunque el material es muy elástico, porque se piensa que se produce un movimiento relativo de los polibutadienos hinchados en el material compuesto, pero se lo impiden en gran medida los entrecruzamientos de poliestireno, la vulcanización del polímero y los entrecruzamientos químicos entre el asfalto y el polímero; este comportamiento está relacionado con los resultados de temperatura de ablandamiento que se incrementa en un 34%, con la viscosidad aparente que aumenta en un 165% a 160°C con respecto al PMA sin azufre y con el estudio morfológico que muestra los entrecruzamientos de polímero más pequeños y compactos, aunque la fracción volumen de polímero no cambie de manera sustancial. La región II se presenta en: $0.003 < \omega^*at < 0.3$, delta continua aumentando de 15° a 40° (pendiente de 14.34), en esta zona el esfuerzo aplicado al material es mucho mayor (disminución de temperatura), se considera que los polibutadienos hinchados y maltenos residuales cedan al movimiento para actuar como amortiguadores lo que provoca que disminuya la elasticidad en el PMAS; y en la región III: $0.3 < \omega^*at$ delta adquiere un valor aproximado de 39° para formar una meseta, que indica que el material presenta una uniformidad mecánica; es decir la parte viscosa y elástica se manifiestan con la misma importancia, es por ello que todos los entrecruzamientos absorben de manera equitativa las deformaciones que se le apliquen. Por otro lado en la curva de G^* vs $f(\omega^*at)$ se observan dos regiones: región i: $0.00001 < \omega^*at < 0.01$ y región ii: $0.01 < \omega^*at$ con pendientes de 0.311 y 0.484, respectivamente. El material es más viscoelástico conforme aumenta la frecuencia reducida.

Al hacer la comparación del AC-20 y los PMA al 12% de SBS sin y con azufre se establecen 3 regiones: $0.00004 < \omega^*at < 0.05$, $0.05 < \omega^*at < 10$, $10 < \omega^*at$. Al revisar δ vs ω^*at en la primera región se puede observar que el AC-20 tiene una meseta de aproximadamente 89° , teniendo un comportamiento de un líquido viscoso; mientras que los sistemas 12SBS-0S y 12SBS-1S presentan cada uno un punto mínimo y un máximo en valores de delta menores al del AC-20, y que resultan de una transición al flujo y una reestructuración de las redes, respectivamente y en mayor grado al que tiene 1g de azufre / 100g de SBS por el aumento del grado de entrecruzamiento ejercido por el efecto del azufre; es decir, cuando al asfalto se le agrega polímero y azufre, incrementa su elasticidad (a frecuencias reducidas bajas) y de ser un líquido viscoso adquiere características de un sólido blando, cuando se aumenta la cantidad de azufre a 2g de azufre / 100g de SBS en el PMA, el material en esta región es más elástico, debido a que el azufre dispersa mejor al polímero en el asfalto; a pesar de que los polibutadienos hinchados y maltenos residuales manifiesten su tendencia al flujo; por otra parte en la segunda región se observa que aún el AC-20 se comporta como un líquido viscoso; mientras que, el SBSMA y SBSMAS (1g de azufre/100g de SBS) presentan una disminución de delta porque se considera que los nodos de poliestireno reestructurados son fortalecidos con la vulcanización del polímero, los entrecruzamientos químicos generados entre el asfalto y el polímero y las micelas de asfaltenos, dando lugar a materiales más elásticos, al aumentar la cantidad de azufre a 2g de azufre /100g de SBS la muestra es más elástica que las anteriores; y en la última zona el AC-20 presenta una disminución de delta debido a la presencia de asfaltenos que forman las micelas para obtener un material más elástico, pero en menor grado que los otros sistemas analizados. Con respecto a 12SBS-0S y 12SBS-1S se observa un punto mínimo y una disminución de delta respectivamente, debido a lo que ya se había explicado en párrafos anteriores y se evidencia que el material con azufre es ligeramente más elástico; cuando se aumenta la cantidad del agente de vulcanización (2g de azufre/100g de polímero) la muestra se comporta como un material mecánicamente uniforme y con aproximadamente el mismo grado de elasticidad que el que tiene menor cantidad de azufre. Cuando se revisa G^* vs ω^*at se observa que en todos los sistemas analizados G^* aumenta y que en la primera región: $0.00001 < \omega^*at < 0.01$ (se considera zona de alta temperatura) se obtienen valores mayores de G^* para los PMA y PMAS que con el AC-20, por lo que son más

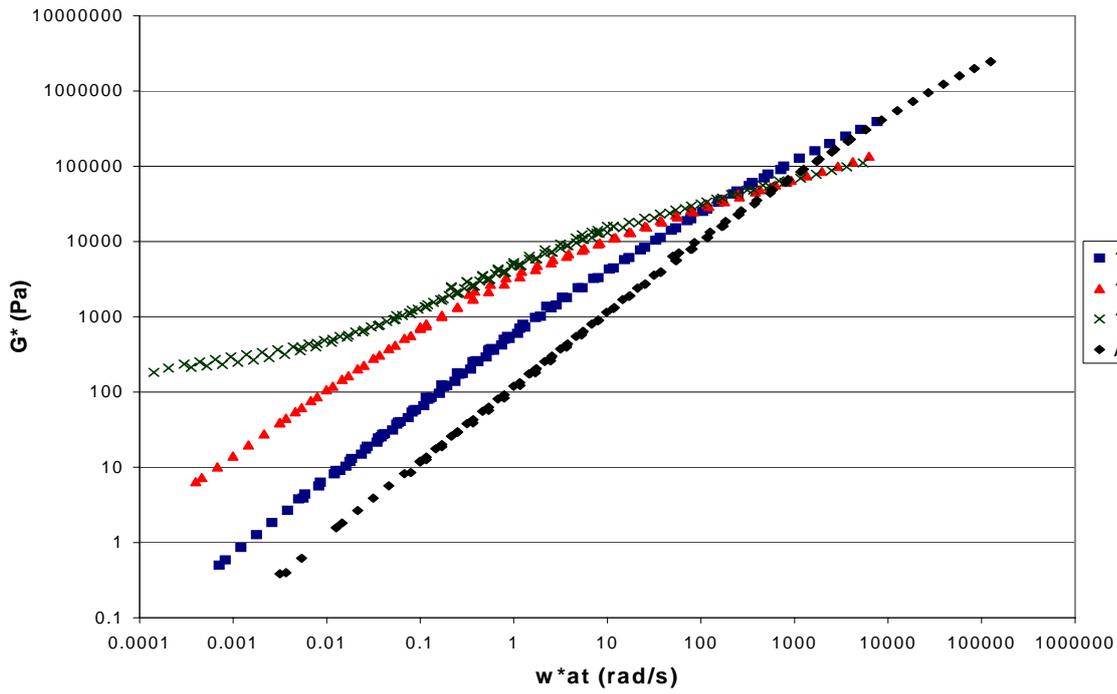
viscoelásticos (G^* mayor); cabe señalar que los módulos viscoso y elástico (G'' y G') conforman G^* ; entonces en el asfalto el comportamiento viscoso en esta zona es determinante en las propiedades del material (G^*); mientras que en los PMA y PMAS G'' se manifiesta con la misma importancia que con el AC-20, ya que las condiciones de prueba lo favorecen aunque la parte elástica empieza a incrementar por el efecto producido por el polímero y el azufre y que da como resultado mayor viscoelasticidad en el sistema; en la segunda zona se presentan valores de G^* menores en el PMAS con respecto al que tiene solamente polímero, debido a que el material compuesto con azufre presente valores de G'' menores que el PMA por su mayor cantidad de entrecruzamientos lo que contribuye a G^* más pequeños, como ya se había mencionado y el asfalto (AC-20) es mucho menos viscoelástico que los 2 materiales anteriores.

Al generar el diagrama black (figura 7.8c) de las muestras analizadas, se observa que se obtienen comportamientos muy parecidos a los que se ven con la curva maestra de δ vs ω^*at ; debido a que guarda importantes similitudes con la ampliamente conocida Curva Maestra, entre las que destacan las siguientes: i) se construye a partir de datos experimentales en los que se manejan barridos de frecuencias a diferentes temperaturas, ii) se aplica el principio de superposición; iii) describe la resistencia mecánica del material en función de sus características viscoelásticas; iv) variables como la frecuencia y temperatura están implícitas en G^* ; es decir, en la región de módulos bajos se puede interpretar como el rango correspondiente a bajas frecuencias o temperaturas altas y en la región de módulos altos a altas frecuencias o temperaturas bajas.

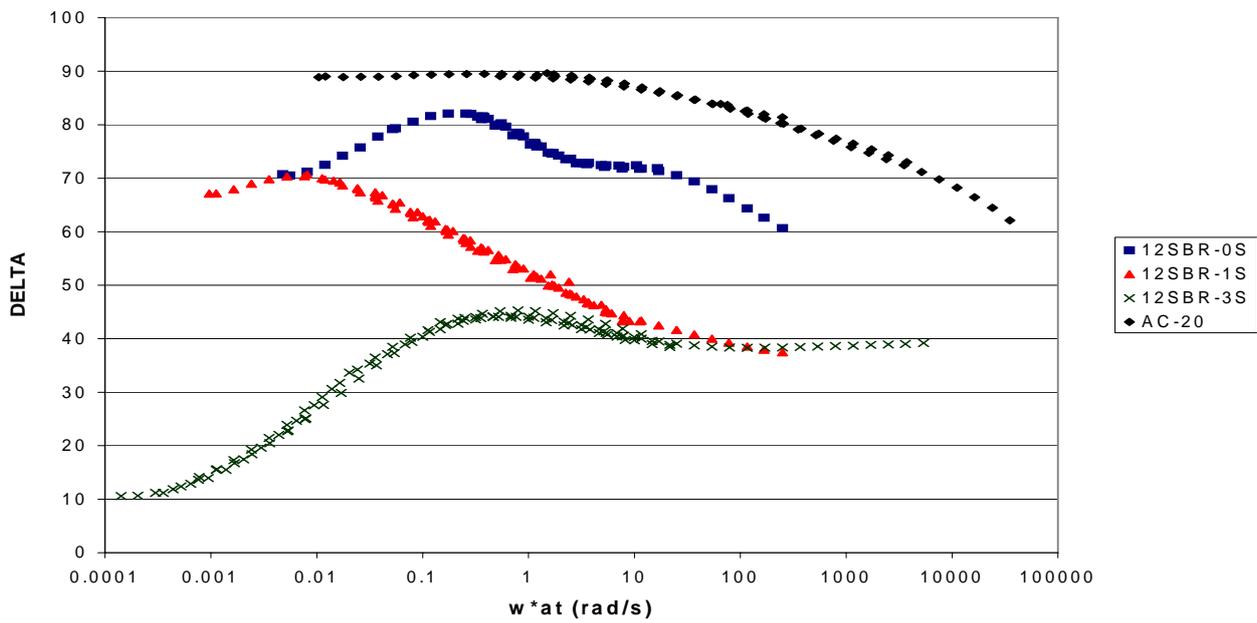
Entonces, en todos los materiales analizados, es más fácil analizar su comportamiento reológico; a partir de la curva maestra de $\delta = f(\omega^*at)$ que con el diagrama black (δ vs G^*), ya que la frecuencia reducida puede ser directamente relacionada con la temperatura a través del principio de superposición tiempo-temperatura y G^* es una propiedad obtenida del G' y G'' y que a primera instancia es difícil relacionar con propiedades como la temperatura y la frecuencia.

Analizando los resultados con el enfoque anterior se ilustra en la Figura 7.9 las curvas maestras G^* vs (ω^*at) y δ vs (ω^*at) -(a) y (b), respectivamente de cuatro materiales: asfalto solo (AC-20: \blacklozenge) y tres PMA producidos con SBR al 12%, uno sin azufre (12SBR-0S: \blacksquare), y dos con cantidades diferentes de azufre: 1g y 3g de azufre/100g de polímero (12SBR-1S \blacktriangle y 12SBR-3S X, respectivamente).

En el caso del AC-20, el análisis se hizo en párrafos anteriores; por lo que se va a proceder a explicar los demás materiales; para el PMA producido con 12% de SBR sin azufre (12SBR-0S) (figura 7.9b) se encuentran 4 regiones en la curva de $\delta = f(\omega^*at)$: región I: $0.0001 < \omega^*at < 0.2$; delta aumenta de 71° a 82° con una pendiente de 8.29 y un punto máximo ($\omega^*at = 0.0004$, $\delta = 82^\circ$), el material tiende a fluir; es decir los dominios de poliestireno que forman las redes se suavizan y los asfaltenos se encuentran embebidos en los maltenos; aunque la presencia de polímero resulta en tener un material compuesto más elástico que el asfalto, como se puede apreciar en la figura 7.9b, además es apoyado a través de las pruebas de temperatura de ablandamiento y viscosidad Brookfield; en donde T_{r+b} aumenta en un 22% con respecto al asfalto, la viscosidad aumenta un 765% a 160°C ; región II : $0.2 < \omega^*at < 3$ delta disminuye hasta 72° (pendiente de -9.69), en donde se puede interpretar un aumento de elasticidad, debido a que el poliestireno se une dando lugar a la presencia de las redes de polímero que se presentan como característica a esta concentración; región III: $3 < \omega^*at < 20$ se obtiene una meseta en 72° en el que las redes de polímero están mejor distribuidas para que se manifiesten con la misma importancia sus propiedades viscosas y elásticas; y en la región IV: $20 < \omega^*at$ con una pendiente de -10.11 (disminución de delta) dando lugar a un mejoramiento elástico del PMA, ya que las micelas de asfaleno contribuyen con el fortalecimiento de las redes que se encuentran en el material, y puede ser visto también a través de la disminución de la penetración en un 27% con respecto al asfalto (AC-20) y en la fotografía de microscopía (figura 7.5b). Por otro lado en la figura 6.9 (a) se ilustra la curva maestra de $G^* = f(\omega^*at)$, en donde, como en casos anteriores se observan dos regiones: región i: $0.0001 < \omega^*at < 10$ con una pendiente de 0.958 y región ii: $\omega^*at > 10$ con pendiente de 0.696, en las cuales se muestra un aumento de viscoelasticidad del PMA.



(a)



(b)

Figura 7.9. Curvas maestras (a) , (b) del asfalto AC-20 y PMA con SBS sin y con azufre

Cuando se adiciona azufre al PMA (12SBR-1S) se encuentran 3 regiones sobre la curva maestra de $\delta = f(\omega^*at)$. Región I: $0.0001 < \omega^*at < 0.006$, donde delta aumenta de 68° a 71° con una pendiente de 4.69 y en la que se encuentra un punto máximo ($\omega^*at = 0.006$, $\delta = 71^\circ$) y se puede interpretar como una zona de alta temperatura; en donde el material muestra su tendencia al flujo y sus características viscosas toman una mayor importancia, con respecto a su comportamiento elástico, porque la adición de azufre para formar entrecruzamientos químicos no son suficientes para conservar la red física, y los dominios de poliestireno son suavizados; sin embargo la elasticidad de éste es mayor que el que no tiene azufre ya que los valores de delta para el PMAS son menores; además su temperatura de ablandamiento es 24% mayor. La región II se encuentra en: $0.006 < \omega^*at < 8$ delta muestra una disminución drástica de 71° a 42° (pendiente de -9.55) dando lugar a un incremento de elasticidad en el material, porque al agregar azufre se logra un aumento y mejor dispersión de las redes de polímero que restringen el movimiento de los polibutadienos hinchados en los maltenos; y la región III que comprende: $8 < \omega^*at < 10$ donde la variable delta nuevamente presenta una disminución $42^\circ > \delta > 38^\circ$ con una pendiente de -4.51; en esta zona, los entrecruzamientos están acomodados de manera más compacta para tener una elasticidad cada vez mayor, debido al azufre y a las micelas de asfaltos que se encuentran formadas y se relaciona con una disminución en un 13% de penetración con respecto al que no tiene azufre. En el caso de $G^* = f(\omega^*at)$, también se presentan dos regiones: región i: $0.0001 < \omega^*at < 0.6$ con una pendiente de 0.825 y región ii: $\omega^*at > 0.6$ con pendiente de 0.423 y que se puede interpretar como un aumento de viscoelasticidad del sistema.

Con el aumento de azufre (12SBR-3S) a 3g de azufre/100g de polímero se observan 4 regiones lineales de $\delta = f(\omega^*at)$. En la región I se tiene: $0.0001 < \omega^*at < 0.004$, delta se encuentra entre 11° y 20° con una pendiente de 8.07; dadas las características de esta zona, el material tiende a fluir; a pesar de la elasticidad que presenta, y se piensa que aunque ya se generaron entrecruzamientos químicos en el polímero y posiblemente entre asfalto, y polímero; los dominios de poliestireno se separan para producir un movimiento relativo de los polibutadienos hinchados en los maltenos; esto se puede observar a través del incremento de la temperatura de ablandamiento en un 32 % con respecto al PMA sin

azufre. Para la región II: $0.004 < \omega^*at < 0.8$, delta continúa aumentando de 20° a 44° (pendiente de 10.39) involucrando un punto máximo ($\omega^*at = 0.8$, $\delta = 44^\circ$), en donde los polibutadienos se siguen moviendo, probablemente porque algunas redes físicas continúan separándose para posteriormente reacomodarse; en la región III: $.8 < \omega^*at < 22$ delta disminuye hasta 38° con una pendiente de -4.65, porque los dominios de poliestireno se reestructuran para tener una red con mejor dispersión y obtener un material más elástico; y en la región IV: $22 < \omega^*at$, delta adquiere un valor aproximado de 38° para formar una meseta, en el que las partes viscosa y elástica se manifiestan con la misma importancia; es por ello que todos los entrecruzamientos absorben de manera equitativa las deformaciones que se les apliquen. Por otro lado en la curva de $G^* = f(\omega^*at)$ se observan tres regiones: región i: $0.0001 < \omega^*at < 0.07$; región ii: $0.07 < \omega^*at < 30$ y región iii: $30 < \omega^*at$ con pendientes de 0.275, 0.513 y 0.323, respectivamente e involucran un incremento de la viscoelasticidad del material.

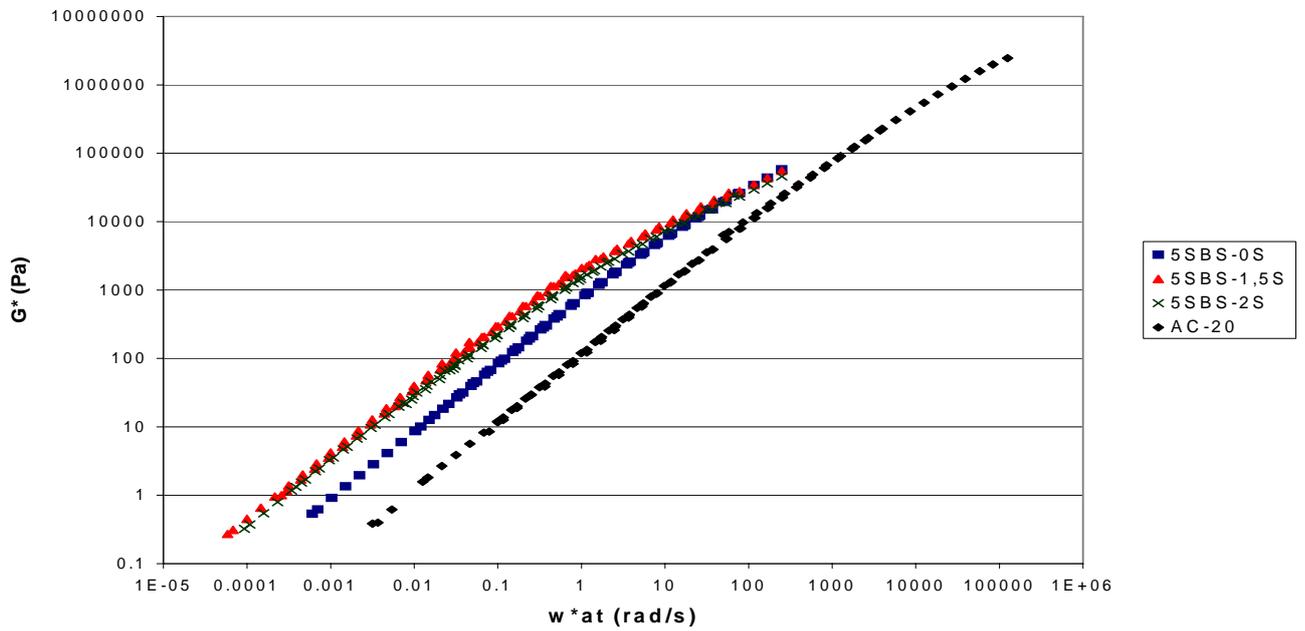
Al hacer la comparación del AC-20 y los PMA al 12% sin y con azufre se establecen 4 regiones: $0.001 < w^*at < 0.05$, $0.05 < w^*at < 3$, $3 < w^*at < 15$ y $15 < w^*at$. Al revisar δ vs w^*at en la primera región se puede observar que el AC-20 tiene una meseta de aproximadamente 89° , presenta un comportamiento de un líquido viscoso; mientras que los sistemas 12SBR-0S, 12SBR-1S y 12SBR-3S experimentan un aumento de delta, un punto máximo y un incremento de delta respectivamente, con valores de delta menores al del AC-20, y que resultan de una tendencia al flujo, una reestructuración de las redes y otra tendencia al flujo; a pesar de su mayor grado de elasticidad (aumento del grado de entrecruzamiento ejercido por el efecto del azufre), como ya se había mencionado, cuando el asfalto se modifica y se le agrega azufre el material incrementa su elasticidad pasando de líquido viscoso del AC-20 a sólido blando; mientras que cuando se aumenta todavía más azufre, el material en esta región es más elástico que todos debido a que el azufre dispersa de manera más uniforme al polímero en el asfalto; a pesar de que los polibutadienos hinchados y maltenos residuales manifiestan su tendencia al flujo; para la segunda región, se observa que aún el AC-20 se comporta como un líquido viscoso; mientras que, el SBMA y SBMAS (1g y 3g de azufre/100g de SBS) presentan un punto máximo por

reestructuración de red, una disminución de delta porque los dominios de poliestireno reestructurados son fortalecidos por la formación de las micelas de asfaltenos y el efecto del azufre, dando lugar a materiales más elásticos, y otro máximo con una elasticidad mayor que corresponde nuevamente a reestructuración de redes. En la tercera región el AC-20 presenta una disminución de delta debido a que las micelas de asfaltenos comienzan a formarse ganando elasticidad; mientras que 12SBR-0S, 12SBR-1S y 12SBR3S incrementan sus propiedades elásticas conforme aumenta su nivel de azufre ilustrándose una meseta y dos disminuciones de delta para los dos últimos; y en la última zona la delta del AC-20 continúa disminuyendo; en el caso de 12SBR-0S, 12SBR-1S y 12SBR-3S se presentan disminuciones de delta para los dos primeros, ya que el que tiene azufre es más elástico; con respecto al que tiene solamente polímero debido a lo que se ha explicado en párrafos anteriores, y el material que contiene más azufre aumenta de manera considerable su elasticidad y muestra una meseta característica de los sistemas mecánicamente uniformes. Cuando se revisa G^* vs ω^*at se observa 3 zonas: $0.0001 < \omega^*at < 0.07$, $0.07 < \omega^*at < 30$, $30 < \omega^*at$; en todos los sistemas analizados G^* aumenta y se obtienen valores mayores (primera y segunda región) para los PMA con y sin azufre que con el AC-20 debido a que la contribución del módulo elástico, G' , en el PMA y PMAS es mucho mayor al que presenta el asfalto por la presencia de las redes (entrecruzamientos físicos y químicos); aunado a valores altos de G'' por las condiciones de prueba a baja frecuencia (temperatura alta), y que da como resultado G^* mayores; mientras que en la última zona sólo los PMAS son menos viscoelásticos que el AC-20, ya que los PMAS tienen una contribución de la parte viscosa al G^* muy pequeña debido a que las redes de polímero y posibles entrecruzamientos entre el asfalto y polímero por medio del azufre, impiden el movimiento de los polibutadienos en la red y que no se puede compensar con el módulo elástico que obtienen.

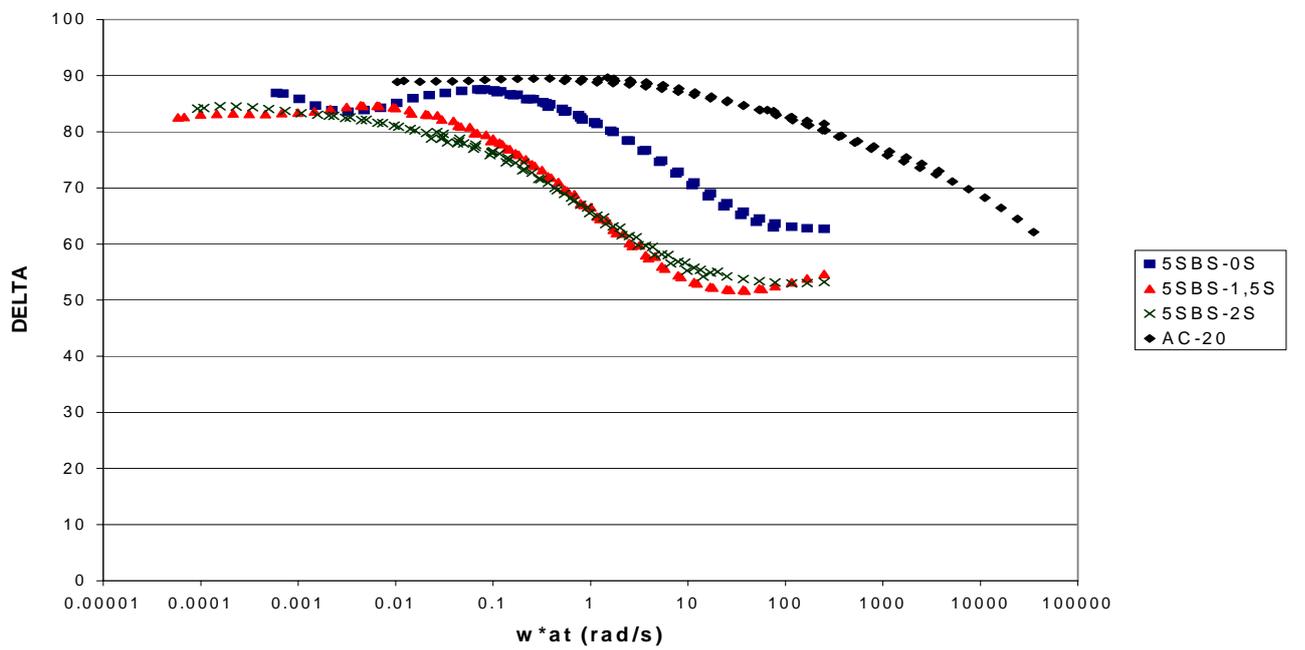
Analizando el PMA producido con 5% de SBS sin azufre (5SBS-0S) (figura 7.10b) se encuentran 4 regiones en la curva de $\delta = f(\omega^*at)$: región I: $0.00001 < \omega^*at < 0.003$; delta disminuye de 87° a 85° con una pendiente de -5.05 y que incluye un punto mínimo ($\omega^*at = 0.003$, $\delta = 85^\circ$), se considera que el material se encuentra a alta temperatura y tiene un incremento relativo en su comportamiento elástico, debido a que las esferas de polímero

características a la concentración analizada (5%), se resisten al movimiento por la baja frecuencia reducida aplicada hasta alcanzar un punto mínimo y generar la región II que se encuentra en: $0.003 < \omega^*at < .08$, delta aumenta hasta 88° (pendiente de 3.03) en el que se presenta un punto máximo ($\omega^*at = 0.08$, $\delta = 88^\circ$), donde las esferas de polímero se reacomodan y se embeben en los maltenos para fluir en condiciones de prueba posteriores (frecuencia reducida mayor) con respecto al asfalto y puede ser relacionado con un incremento de un 28% de la temperatura de ablandamiento y un aumento de la viscosidad Brookfield en un 180% a 160°C en comparación al AC-20. La región III se encuentra en: $.08 < \omega^*at < 80$ donde delta presenta una disminución $88^\circ > \delta > 75^\circ$ con una pendiente de -8.94 en la que el material incrementa su elasticidad, ya que se puede suponer que las condiciones de prueba permiten que las esferas de polímero se vuelvan a formar para no permitir el flujo del material compuesto; y en la región IV: $80 < w^*at$, delta presenta una disminución muy pequeña con una pendiente de -1.13 que indica que todavía sigue incrementando su comportamiento elástico porque las esferas de polímero y las micelas de asfalto refuerzan al material para darle mayor elasticidad, ver fotografía de microscopía (figura 7.6a) y que puede también ser visto con el valor de penetración encontrado en un 58% menor al del asfalto solo. En la figura 7.10 (a) se ilustra la curva maestra de G^* vs ω^*at , en donde, como en casos anteriores se observan dos regiones: región i: $0.0001 < \omega^*at < 20$ con una pendiente de 0.950 y región ii: $\omega^*at > 20$ con pendiente de 0.690, en las que se presenta un aumento de viscoelasticidad del material y que se analizará con los sistemas estudiados cuando se compare los materiales de la figura 7.10.

Cuando se adiciona azufre al SBSMAS (5SBS-1.5S) se observan 3 regiones sobre la curva maestra de $\delta = f(\omega^*at)$. Región I: $0.00001 < \omega^*at < 0.02$, donde se presenta una meseta de aproximadamente en 83° , el material se encuentra como un líquido viscoso en el que las esferas de polímero son dispersadas por la adición de azufre para beneficiar la



(a)



(b)

Figura 7.10. Curvas maestras (a) , (b) del asfalto AC-20 y PMA con SBS sin y con azufre

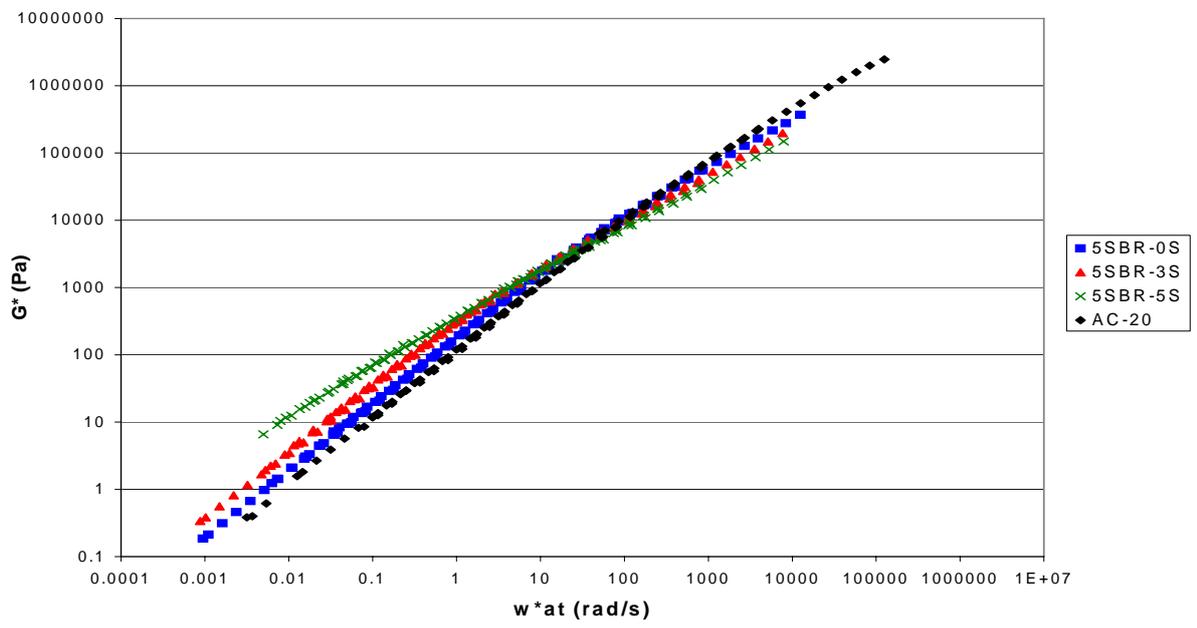
dispersión entre el polímero y asfalto, y que dificulta el movimiento del polímero; esto se ve reflejado en la temperatura de ablandamiento que aumenta un 11 % con respecto al asfalto modificado que no tiene azufre y la viscosidad Brookfield incrementa 59%; región II se encuentra en: $0.02 < \omega^*at < 25$ donde delta presenta una disminución de 83° a 52° con una pendiente de -11.72 que indica un incremento en el comportamiento elástico del sistema porque las esferas de polímero se distribuyen uniformemente por el azufre, para impedir el movimiento de los polibutadienos ; y en la región III: $25 < \omega^*at$, delta aumenta de 52° a 54° con una pendiente de 3.12 donde el polímero se reacomoda, lo que produce un ligero movimiento de los polibutadienos y puede ser observado a través de la fotografía de microscopía (figura 7.6b). Para la curva de G^* vs ω^*at , se encuentran dos regiones: región i: $0.00001 < \omega^*at < 1$ y región ii: $\omega^*at > 1$ con pendientes de 0.927 y 0.593, respectivamente, en donde se muestra un aumento de la viscoelasticidad del sistema.

Cuando se aumenta la cantidad de azufre en la muestra (5SBS-2S) a 2g de azufre/100g de polímero se encuentran 3 regiones lineales de $\delta = f(\omega^*at)$; región I: $0.00001 < \omega^*at < 0.02$, delta se encuentra entre 84° y 82° con una pendiente de -2.24, en donde el material incrementa relativamente su elasticidad , porque las esferas de polímero uniformemente distribuidas debido al azufre se resiste al movimiento (considerar región de alta temperatura); este comportamiento puede ser visto cuando se determina la temperatura de ablandamiento, ya que se incrementa en un 15 % con respecto al PMA y en la viscosidad Brookfield que aumenta en un 63%. En la región II: $0.02 < \omega^*at < 10$, delta disminuye hasta 55° (pendiente de -9.69), en donde las pequeñas esferas producidas por el efecto del azufre comienzan a ordenarse, para no permitir el movimiento de los polibutadienos en el material compuesto, lo que provoca un importante aumento en su comportamiento elástico; y en la región III: $10 < \omega^*at$, delta continúa disminuyendo hasta 53° con una pendiente de -2.57; el PMAS sigue incrementando su elasticidad porque las esferas se encuentran uniformemente distribuidas y se refuerzan con las micelas de asfaltenos que ya están presentes a estas condiciones de prueba, esta morfología puede ser observada en la figura 7.6b. Con respecto a la curva de $G^* = f(\omega^*at)$ se observan dos regiones: región i: $0.00001 < \omega^*at < 0.5$; región ii: $0.5 < \omega^*at$ con pendientes de 0.916 y 0.638, respectivamente, en el que conforme aumenta la frecuencia reducida el material aumenta su viscoelasticidad.

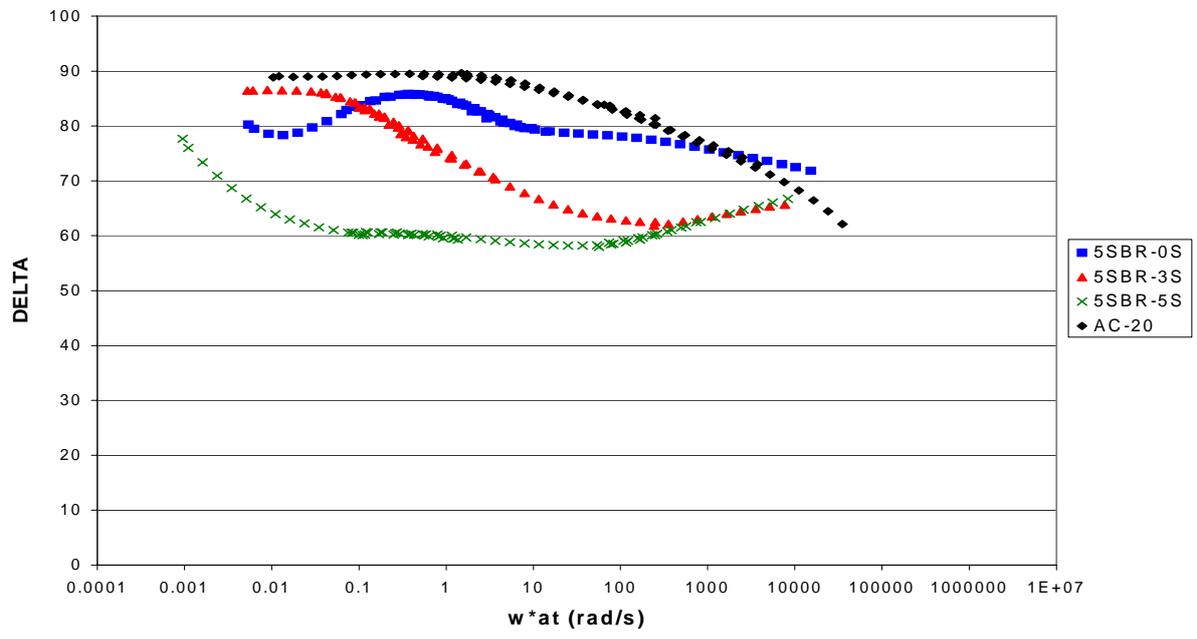
Al hacer la comparación del AC-20 y los PMA al 5% sin y con azufre se establecen 4 regiones: $0.0001 < w^*at < 0.003$, $0.003 < w^*at < 3$, $3 < w^*at < 50$ y $50 < w^*at$. Al revisar δ vs w^*at en la primera región se puede observar que el AC-20 tiene una meseta de aproximadamente 89° , teniendo un comportamiento de un líquido viscoso; mientras que los sistemas 5SBS-0S, 5SBS-1.5S y 5SBS-2S presentan un punto mínimo, aumento de delta, y disminución de delta respectivamente en regiones de delta ligeramente menores al del AC-20, y que resultan de una transición al flujo, una tendencia al flujo y un aumento de elasticidad; a pesar de ello los materiales mejoran ligeramente el comportamiento elástico del asfalto; para la segunda región se observa que aún el AC-20 se comporta como un líquido viscoso; mientras que, el SBSMA y SBSMAS (1.5g y 2g de azufre/100g de SBS) aumentan drásticamente su comportamiento elástico, presentando un punto máximo por reestructuración de esferas de polímero, y dos disminuciones de delta para las últimas dos muestras, con un incremento sustancial en elasticidad posiblemente porque las esferas (efecto del azufre). no permiten el libre movimiento de los polibutadienos que se encuentran en el copolímero. En la tercera región el AC-20 presenta una disminución de delta debido a que las micelas de asfaltenos comienzan a formarse ganando elasticidad; mientras que 5SBS-0S, 5SBS-1.5S y 5SBS-2S incrementan sus propiedades elásticas conforme aumenta su nivel de azufre ilustrándose en los tres casos disminuciones de delta; y en la última zona la delta del AC-20 continúa disminuyendo; en el caso de 5SBS-0S, 5SBS-1.5S y 5SBS-2S se presentan disminuciones de delta para el primer y tercer materiales; ya que las micelas de asfaltenos refuerzan las estructuras formadas por el polímero y el segundo material experimenta un ligero aumento de delta posiblemente porque el aumento del esfuerzo aplicado provoca un ligero movimiento de las esferas para reacomodarse, a pesar del grado de elasticidad presentado. Cuando se revisa G^* vs w^*at se observa que en todos los sistemas analizados G^* aumenta de la primera a la tercera regiones, y se obtienen valores mayores de G^* para los PMA con y sin azufre que con el AC-20 solo; por lo que son más viscoelásticos porque el efecto del polímero y azufre incrementa el comportamiento elástico del material (G'), esto aunado al valor de G'' que se obtiene de los PMA y PMAS da como resultado G^* mayores.

En la Figura 7.11 se muestra las curvas maestras δ vs (ω^*at) y G^* vs (ω^*at) -(b) y (a), respectivamente de cuatro materiales: asfalto solo (AC-20: \blacklozenge) y tres PMA producidos con SBR al 5%, uno sin azufre (5SBR-0S: \blacksquare), y dos con cantidades diferentes de azufre: 3g y 5g de azufre/100g de polímero (5SBR-3S \blacktriangle y 5SBR-5S X, respectivamente).

Analizando el PMA producido con 5% de SBR sin azufre (5SBR-0S) (figura 7.11b) se encuentran 4 regiones en la curva de $\delta = f(\omega^*at)$: región I: $0.001 < \omega^*at < 0.01$, delta disminuye de 80° a 78° con una pendiente de -6.89 y que incluye un punto mínimo ($\omega^*at = 0.01$, $\delta = 78^\circ$) en donde el material experimenta un incremento relativo en su comportamiento elástico, ya que posiblemente las esferas y laminillas de polímero que se presentan a esta concentración, se resisten al movimiento debido a la baja frecuencia reducida aplicada hasta alcanzar un punto mínimo; región II : $0.01 < \omega^*at < 0.4$, delta aumenta hasta 85° (pendiente de 5.58) en el que se presenta un punto máximo ($\omega^*at = 0.4$, $\delta = 85^\circ$), aquí las esferas y laminillas de polímero se reacomodan para fluir y embeberse en los maltenos; este comportamiento puede ser relacionado con la temperatura de ablandamiento que aumenta un 12% con respecto al AC-20 y la viscosidad aumenta en un 141% a 160°C ; en la región III: $0.4 < \omega^*at < 8$ donde delta presenta una disminución $85^\circ > \delta > 79^\circ$ con una pendiente de -5.34 , el PMA incrementa su elasticidad (se considera que la temperatura es moderadamente baja), ya que las laminillas y esferas de polímero se vuelven a formar para no permitir el flujo de la muestra y son reforzadas por la formación de micelas de asfaltenos; y en la región IV: $8 < \omega^*at$, delta experimenta una disminución muy pequeña con una pendiente de -2.27 , porque en el asfalto modificado las esferas, las laminillas de polímero y las micelas de asfaltenos están completamente formadas para aumentar la elasticidad del sistema y que también se puede observar en la fotografía de microscopía, figura 7.5a, y en una disminución de penetración de 4%. En la figura 7.10 (a) se ilustra la curva maestra de $G^* = f(\omega^*at)$, en donde, como en casos anteriores se observan dos regiones: región i: $0.0001 < \omega^*at < 5$ con una pendiente de 0.982 y región ii:



(a)



(b)

Figura 7.11. Curvas maestras (a) , (b) del asfalto AC-20 y PMA con SBS sin y con azufre

$\omega^*at > 5$ con pendiente de 0.782, en ambas zonas se presenta un incremento en la viscoelasticidad del material.

Cuando se adiciona azufre (5SBR-3S) se observan 3 regiones sobre la curva maestra de $\delta = f(\omega^*at)$. Región I: $0.001 < \omega^*at < 0.05$, donde se presenta una meseta de aproximadamente en 86° , que significa que el material se encuentra como un líquido viscoso en el que las esferas y laminillas se hacen más pequeñas y mejor distribuidas debido al efecto del azufre (posible interacción entre el polímero y asfalto) y se encuentran embebidas en los maltenos; este comportamiento puede ser relacionado con la temperatura de ablandamiento que incrementa en 3% y la viscosidad Brookfield aumenta en un 25% con respecto al PMA. La región II se presenta en: $0.05 < \omega^*at < 65$ donde delta experimenta una disminución de 85° a 62° con una pendiente de -7.98; posiblemente a las condiciones de prueba las partículas esféricas y laminillas adquieren su forma y no permiten el movimiento de los polibutadienos; y en la región III: $65 < \omega^*at$, delta aumenta de 62° a 67° con una pendiente de 2.47, donde los polibutadienos embebidos en los maltenos experimentan un ligero movimiento debido a un mayor esfuerzo aplicado (frecuencia reducida alta); sin embargo el material es más elástico que el asfalto modificado a la misma concentración porque adquiere valores de delta menores en la misma región, y puede ser visto con una disminución en la penetración 13%. Para la curva de G^* vs ω^*at , se encuentran dos regiones: región i: $0.0001 < \omega^*at < 3$ y región ii: $\omega^*at > 3$ con pendientes de 0.961 y 0.704, respectivamente, que ilustran un aumento de viscoelasticidad del sistema..

Cuando se aumenta la cantidad de azufre en la muestra (5SBR-5S) a 5g de azufre/100g de polímero se encuentran 3 regiones lineales de $\delta = f(\omega^*at)$; región I: $0.0001 < \omega^*at < 0.02$, delta se encuentra entre 78° y 61° con una pendiente de -11.97, en esta zona la muestra incrementa su elasticidad drásticamente debido a que el polímero se encuentra como pequeñas esferas uniformemente distribuidas en el asfalto, posiblemente porque el azufre hace que interaccionen el polímero y asfalto, lo que provoca que las esferas se resistan al movimiento; región II: $0.02 < \omega^*at < 50$, delta disminuye hasta 58° (pendiente de -1.05), el

material incrementa relativamente su elasticidad aunque las partículas uniformemente distribuidas posiblemente empiezan a ceder para fluir, y puede ser visto con la temperatura de ablandamiento que aumenta en un 11% con respecto al PMA; y en la región III: $10 < \omega^*at$ delta aumenta hasta 67° con una pendiente de 4.09, el PMAS comienza a fluir; debido al aumento de la frecuencia reducida, esto puede ser porque el polibutadieno y los maltenos residuales ceden actuando como amortiguadores; sin embargo la elasticidad de este sistema es mayor al que no tiene azufre, y puede ser visto a través del resultado de penetración que disminuye en un 43% con respecto al asfalto modificado y con la morfología que presenta el material compuesto, figura 7.5b. Con respecto a la curva de G^* vs ω^*at se observan dos regiones: región i: $0.001 < \omega^*at < 1$; región ii: $1 < \omega^*at$ con pendientes de 0.774 y 0.659, respectivamente, las cuales experimentan un aumento de viscoelasticidad.

Al comparar el AC-20 y los PMA al 5% sin y con azufre se establecen 3 regiones (figura 7.11b): $0.001 < w^*at < 0.05$, $0.05 < w^*at < 50$, $50 < w^*at$. Al revisar δ vs w^*at en la primera región se puede observar que el AC-20 tiene una meseta de aproximadamente 89° , teniendo un comportamiento de un líquido viscoso; mientras que los sistemas 5SBR-0S, 5SBR-3S y 5SBR-5S presentan un punto mínimo, una meseta, y disminución de delta respectivamente en valores de delta menores al del AC-20, y que resultan de una transición al flujo, una uniformidad mecánica (presentándose como un fluido viscoso) y un aumento de elasticidad; a pesar de ello los materiales mejoran el comportamiento elástico del asfalto y de manera importante el que tiene más azufre; para la segunda región se observa que aún el AC-20 se comporta como un líquido viscoso; mientras que, el SBMA y SBMAS (3g y 5g de azufre/100g de SBS) aumentan drásticamente su comportamiento elástico, presentando un punto máximo por reestructuración de esferas y laminillas de polímero, y dos disminuciones de delta para las últimas dos muestras, con un incremento sustancial en elasticidad posiblemente porque las pequeñas partículas esféricas de polímero dispersas de manera uniforme en el asfalto (efecto del azufre), no permiten el movimiento libre de los polibutadienos que se encuentran en el copolímero. En la tercera región el AC-20 presenta una disminución de delta debido a que las micelas de asfaltenos comienzan a formarse ganando elasticidad; mientras que 5SBR-0S, 5SBR-3S y 5SBR-5S incrementan sus propiedades elásticas conforme aumenta su nivel de azufre, ilustrándose en el primer caso

disminución de delta; mientras que en los dos últimos se experimenta un ligero aumento, aunque siempre por debajo de los valores experimentales de delta del AC-20. Cuando se revisa G^* vs ω^*at se observa que en todos los sistemas analizados G^* en las dos primeras regiones los PMA y PMAS son más viscoelásticos que el asfalto y podría ser a causa de que a bajas frecuencias reducidas (alta temperatura), el módulo viscoso influye en gran parte en las propiedades de los materiales debido a las condiciones experimentales; sin embargo por la presencia del polímero y azufre, el módulo elástico aumenta en esta región a diferencia del AC-20 y los sistemas resultan ser más viscoelásticos en comparación al asfalto; mientras que para la tercera región el asfalto resulta ser más viscoelástico debido a que su módulo viscoso es mucho mayor al de los PMA y PMAS posiblemente porque hay una gran cantidad de maltenos libre en el AC-20 para moverse; mientras que en los PMA, se encuentran con el polímero que restringe su movimiento; y en el caso del módulo elástico es mayor el de los PMA y PMAS; sin embargo la contribución de G' y G'' no es suficiente para superar la del AC-20 .

7.8.2 Comparación de los asfaltos modificados con los dos polímeros utilizados.

En la figura 7.12a se observa la curva maestra de δ vs ω^*at del asfalto modificado con SBR al 5% (5SBR-0S, ■) y de asfalto modificado con SBS al 5% (5SBS-0S, ▲) y que para fines de comparación se establecen 3 zonas: $0.001 < \omega^*at < 0.05$, $0.05 < \omega^*at < 8$, $8 < \omega^*at$. En la primera región los dos materiales experimentan dos puntos mínimos: ($\omega^*at = 0.01$, $\delta = 78^\circ$) para 5SBR-0S y ($\omega^*at = 0.003$, $\delta = 85^\circ$) para 5SBS-0S que resultan de una transición al flujo, y que para el SBSMA se encuentra antes que el SBMA, debido a las diferencias moleculares de los polímeros modificadores, y que se ve en las fotografías de microscopía de fluorescencia (figuras 7.6a y 7.5a, respectivamente), en el que el SBS presenta un comportamiento más elástico a frecuencias más pequeñas que el SBR; sin embargo las esferas que presenta el polímero en estrella que se encuentran en la matriz de asfalto, tienen la probabilidad de acomodarse antes para fluir porque se creó que existe una morfología más uniforme que la que presenta el polímero lineal (esferas y laminillas); para la región II los dos materiales presentan puntos máximos: ($\omega^*at = 0.4$, $\delta = 85^\circ$) para el SBR y ($\omega^*at = 0.08$, $\delta = 88^\circ$) para SBS donde nuevamente el SBS presenta el punto máximo antes que el copolímero lineal, lo que provoca un comportamiento elástico anticipado al del SBR

posiblemente porque la estructura en estrella de 4 ramas y un peso molecular de casi el doble al copolímero lineal logra que las esferas se vuelvan a formar e impidan el movimiento de los polibutadienos; mientras que en el SBR tiene menor cantidad de poliestirenos que se atraigan; y en la última región se observa una disminución de delta para el copolímero en estrella en una frecuencia anticipada y presenta una elasticidad mayor, probablemente porque los poliestirenos que están al final de cada rama se atraen impidiendo el movimiento de los polibutadienos; mientras que en el SBR se tienen menor cantidad de poliestirenos que se atraigan.

En la figura 7.12b se observa la curva maestra de δ vs ω^*at del asfalto modificado con SBR al 12% (12SBR-0S, ■) y de asfalto modificado con SBS al 12% (12SBS-0S, ▲) y que para fines de comparación se establecieron 3 zonas: $0.001 < \omega^*at < 0.05$, $0.05 < \omega^*at < 10$, $10 < \omega^*at$. En la primera región los dos materiales experimentan un punto máximo ($\omega^*at = 0.0004$, $\delta = 82^\circ$) para SBMA y dos puntos mínimo y máximo ($(\omega^*at = 0.0004$, $\delta = 72^\circ)$ y ($\omega^*at = 0.01$, $\delta = 82^\circ$), respectivamente) para SBSMA; el hecho de experimentar una reestructuración de redes para el copolímero lineal y el de una transición al flujo y reestructuración de redes para el copolímero estrellado, muestra que se tiene un mayor número de entrecruzamientos en el SBSMA y puede ser debido a la microestructura que presenta el polímero modificador; es decir el copolímero en estrella de 4 ramas con extremos de poliestireno tiene la posibilidad de formar más dominios de poliestireno que un copolímero lineal. En la segunda región el 12SBR-0S presenta una meseta en 72° debido a que la red se uniformiza a una frecuencia menor que con el 12SBS-0S debido a que tiene menor número de entrecruzamientos físicos; es por ello que el asfalto modificado con SBS muestra una disminución de delta porque la red se sigue reestructurando para obtener mayor elasticidad; y en la última región el SBMA experimenta una disminución de delta; debido a que las micelas de asfaltenos probablemente se encuentran formadas reforzando las redes de polímero en el asfalto; mientras que el SBSMA experimenta un punto mínimo debido a que el material se encuentra tan entrecruzado que el esfuerzo aplicado (frecuencia reducida alta) logra que los polibutadienos se muevan amortiguando y absorbiendo la energía aplicada. Entonces los PMA modificados con el SBS en forma de estrella son más elásticos que con el SBR lineal.

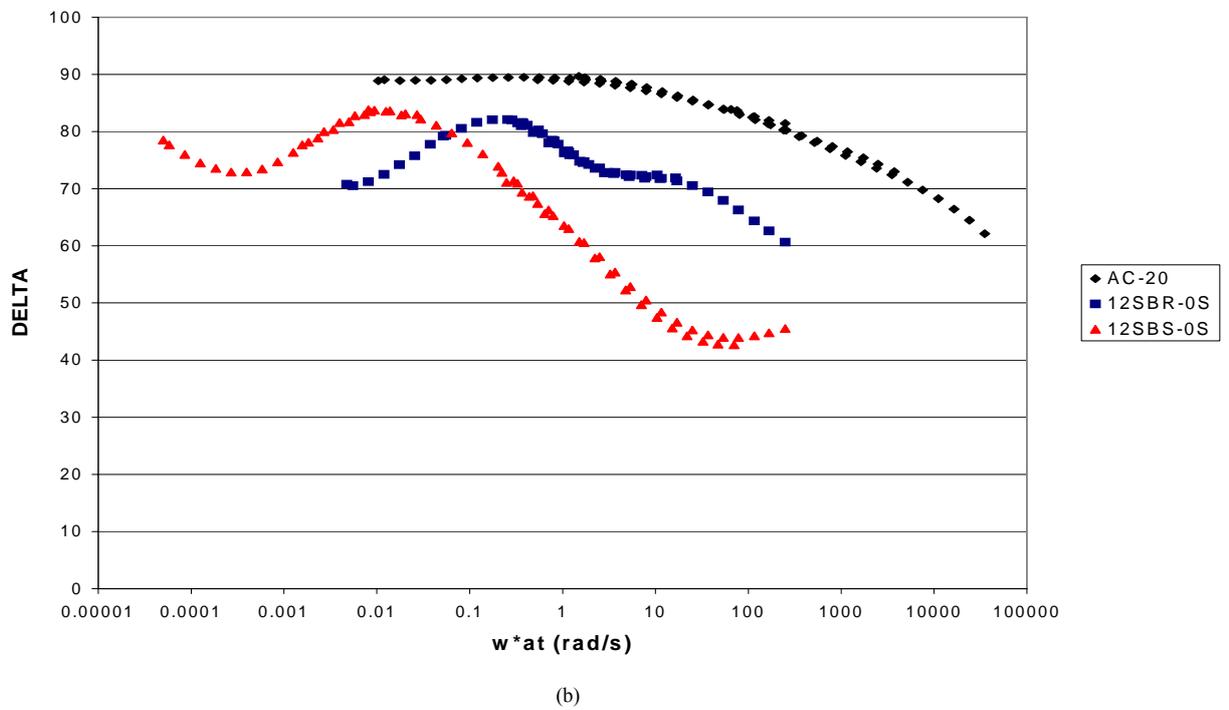
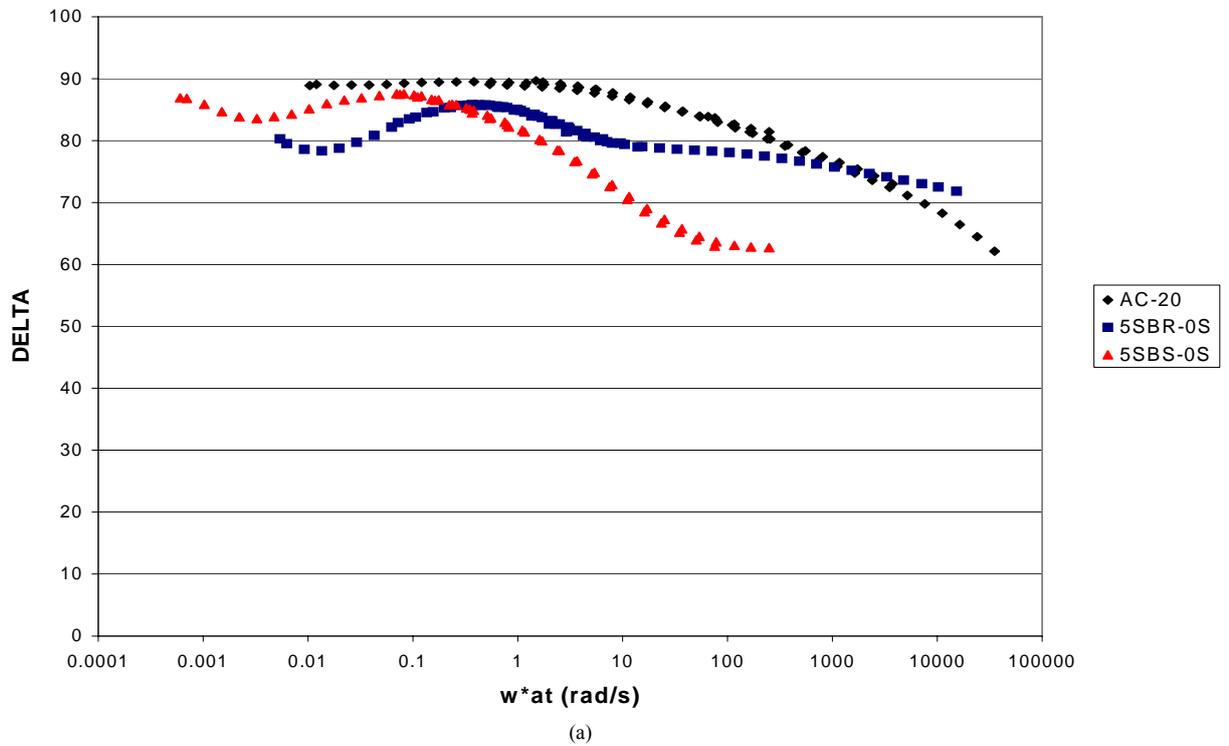


Figura 7.12. Curvas maestras (a) , (b) del AC-20 y PMA con SBR y SBS sin azufre

7.8.3 Comparación de los asfaltos modificados y asfaltos modificados con azufre.

En la figura 7.13 se observa la curva maestra de δ vs ω^*at del asfalto modificado con SBR al 5% (5SBR-0S, \blacklozenge); del asfalto modificado con SBR al 5% y azufre (5SBR-3S, \blacksquare) y de asfalto modificado con SBS al 5% (5SBS-0S, \blacktriangle) y que para fines de comparación se establecen 3 zonas: $0.001 < \omega^*at < 0.05$, $0.05 < \omega^*at < 80$, $80 < \omega^*at$. En la primera región 5SBR-0S presenta un punto mínimo ($\omega^*at = 0.01$, $\delta = 78^\circ$), 5SBR-3S muestra una meseta en 86° y el 5SBS-0S presenta un punto mínimo ($\omega^*at = 0.003$, $\delta = 85^\circ$); para el primer y tercer materiales presentan una transición al flujo; sin embargo, el material con el copolímero estrellado la muestra antes; esto puede ser debido a que las esferas características de este sistema se pueden acomodar más fácilmente para fluir que la mezcla de esferas y laminillas que tiene el copolímero lineal, en el caso de SBMAS ilustra una meseta debido a que el material es un fluido viscoso uniforme reológicamente, debido a que la parte viscosa y elástica guardan la misma relación. En la segunda región los materiales compuestos 5SBR-0S y 5SBS-0S presentan un punto máximo en ($\omega^*at = 0.4$, $\delta = 85^\circ$) y ($\omega^*at = 0.08$, $\delta = 88^\circ$), respectivamente, dando paso a una reestructuración morfológica característica de cada uno, que se hace presente, primero, en el copolímero estrella, por lo que se explicó anteriormente; para el sistema con azufre, delta disminuye en esta zona presentando un aumento en el comportamiento elástico mucho mayor al de las otras muestras; ya que el azufre dispersa al polímero lineal en pequeñas esferas distribuidas de manera uniforme (probablemente por la interacción química que se genera entre el asfalto y el polímero) y que son capaces de responder de igual manera al esfuerzo aplicado; y en la última región 5SBR-0S y 5SBS-0S muestran una disminución de delta en el que la morfología característica de cada uno se reacomoda en su totalidad y las micelas de asfaltenos la refuerzan siendo más elástico el PMA con el copolímero estrellado; mientras que 5SBR-3S experimenta un aumento de delta debido a que las pequeñas partículas esféricas uniformemente dispersas sufren un movimiento de los polibutadienos que amortiguan el esfuerzo aplicado (frecuencia reducida alta); a pesar de el grado de elasticidad que presenta. Por otro lado SBMAS y SBSMA tienen comportamientos muy parecidos en la mayoría del rango de frecuencia trabajada si se superpusieran las curvas.

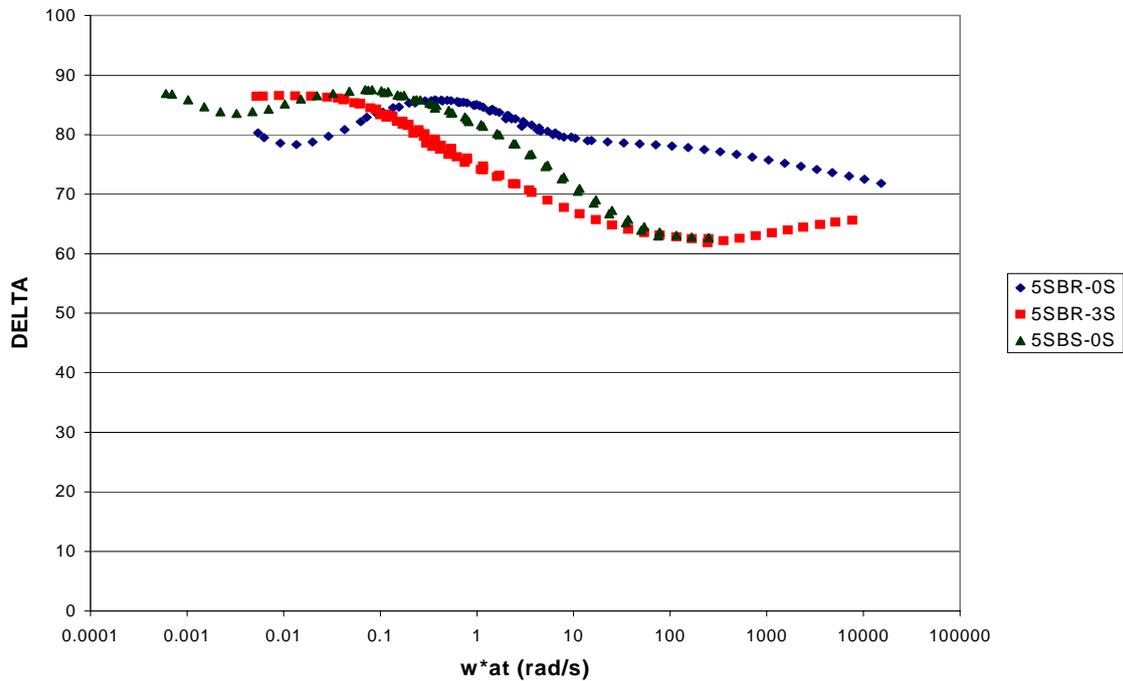


Figura 7.13 Curva maestra de SBMA, SBMAS y SBSMA al 5%

En la figura 7.14 se observa la curva maestra de δ vs $\omega \cdot a t$ del asfalto modificado con SBR al 12% (12SBR-0S, \blacklozenge); del asfalto modificado con SBR al 12% y azufre (12SBR-1S, \blacksquare) y de asfalto modificado con SBS al 12% (12SBS-1S, \blacktriangle) y se visualiza que los asfaltos modificados con diferente polímero y lo mismo de azufre tienen un comportamiento reológico muy similar; esto puede ser debido a que la misma cantidad de azufre no actúa de la misma manera con cada uno de los polímeros; es decir, con el SBMA la adición de 1g/100g de SBR produce un mayor número de entrecruzamientos igualando los que se produjeron con el SBSMAS, haciendo que el azufre posiblemente actúe de manera semejante a los poliestirenos al final de cada rama del copolímero estrella; mientras que el azufre sobre el SBSMA no puede lograr un mayor número de entrecruzamientos como en el SBMA probablemente por un impedimento estérico que puedan presentar los poliestirenos al final de cada rama que no permitan que el azufre reaccione con el polibutadieno. Con respecto al asfalto modificado con SBR y sin azufre tiene un comportamiento menos

elástico que los otros dos materiales en estudio y es puesto como referencia para visualizar el efecto del azufre sobre este material compuesto.

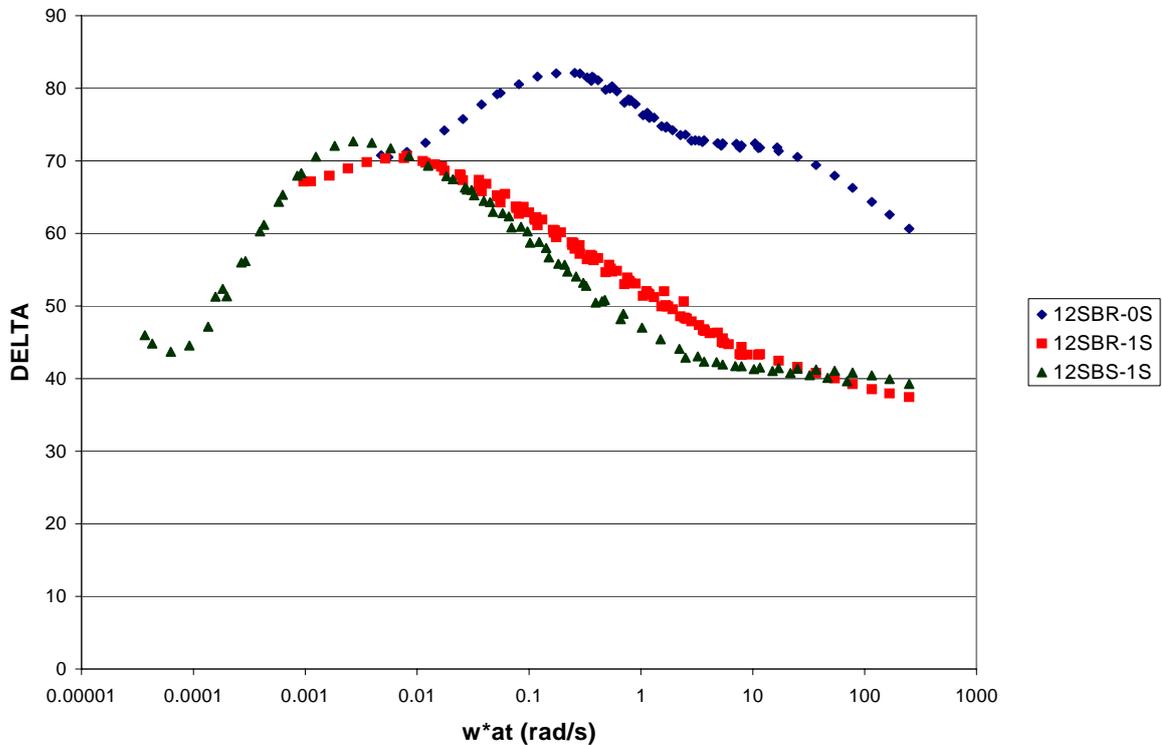


Figura 7.14 Curva maestra de SBRMA, SBRMAS y SBSMAS al 12%

En la figura 7.15 se observa la curva maestra de δ vs $\omega*at$ del asfalto modificado con SBR al 12% (12SBR-0S, \blacklozenge); del asfalto modificado con SBR al 12% y azufre (12SBR-1S, \blacksquare) y de asfalto modificado con SBS al 12% (12SBS-0S, \blacktriangle); en este caso la tendencia en el comportamiento reológico de los sistemas 12SBR-1S 12SBS-0S es muy similar, aunque el SBMAS es más elástico que el SBSMA en todo el intervalo de frecuencia reducida, y la causa probable es que el azufre logra un mayor número de entrecruzamientos y mejor distribuidos en el SBMA para superar la función de los poliestirenos como entrecruzamientos físicos del copolímero SBS en forma de estrella; esto se puede visualizar con el comportamiento tan diferente del asfalto modificado con el SBR sin azufre (figura 7.15).

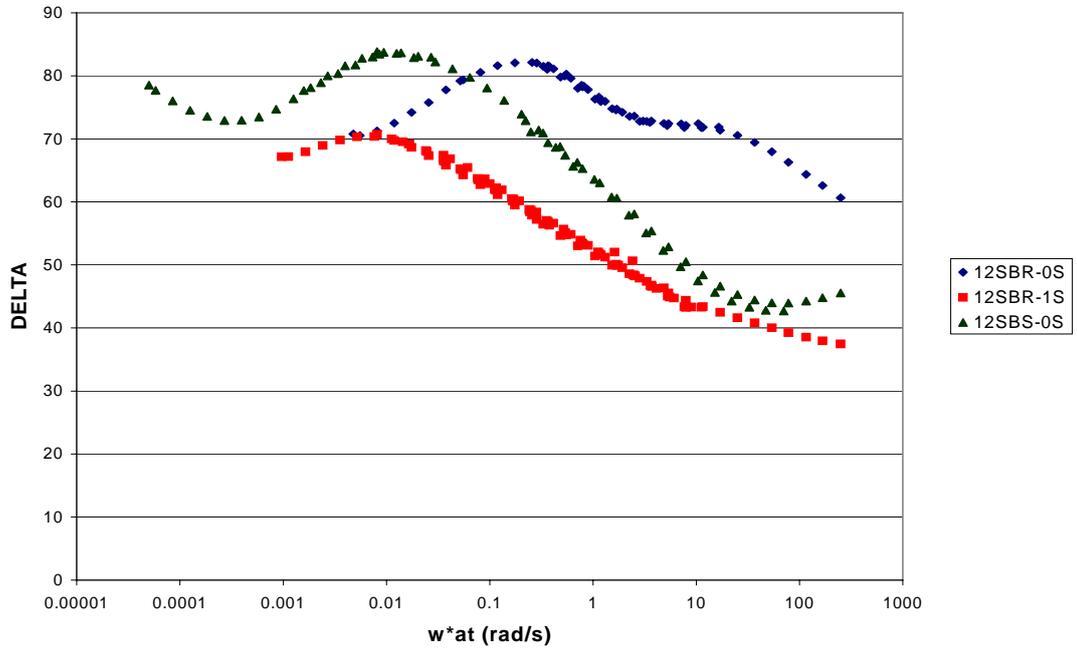


Figura 7.15 Curva maestra de SBRMA, SBRMAS y SBSMA al 12%

VIII. Modelamiento reológico de los PMA y PMAS.

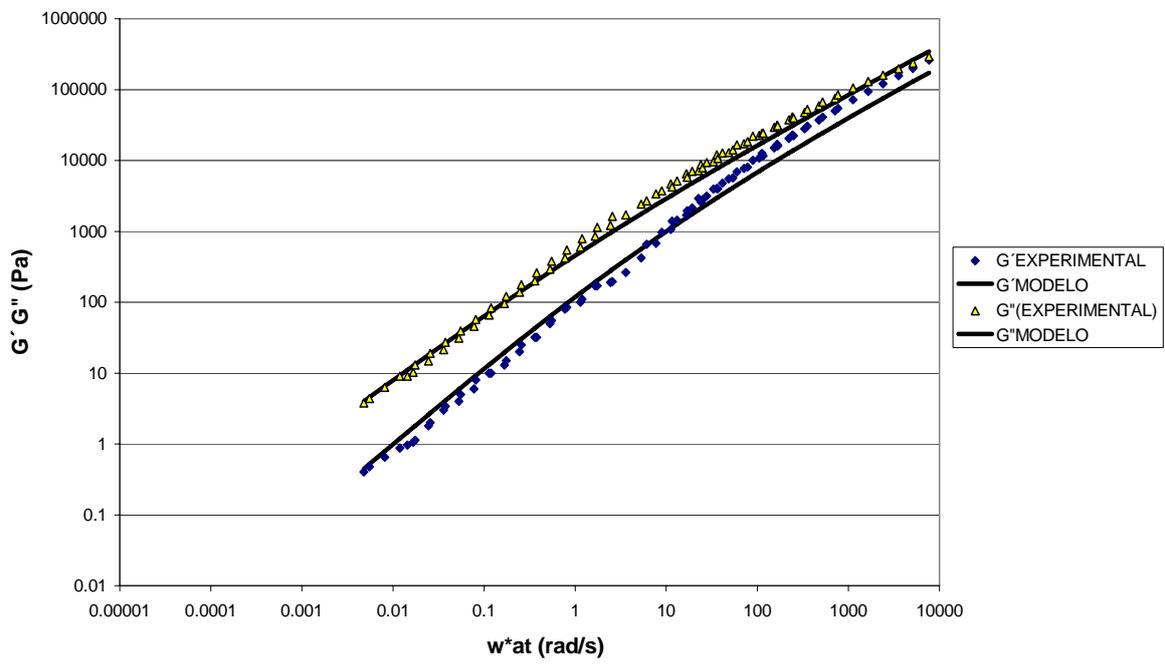
8.1 Modelo reológico fraccional de Maxwell.

El modelo fraccional de Maxwell comenzó a utilizarse a fines del siglo pasado para poder predecir el comportamiento de diferentes materiales como el polibutadieno⁽⁴¹⁾, en donde ocurren múltiples interacciones en las cadenas de los polímeros desde la región de flujo hasta la región vítrea; y el modelo representa de una manera muy precisa el comportamiento de una curva maestra de polibutadieno en alrededor de 15 décadas logarítmicas de frecuencia, como ya se había mencionado anteriormente

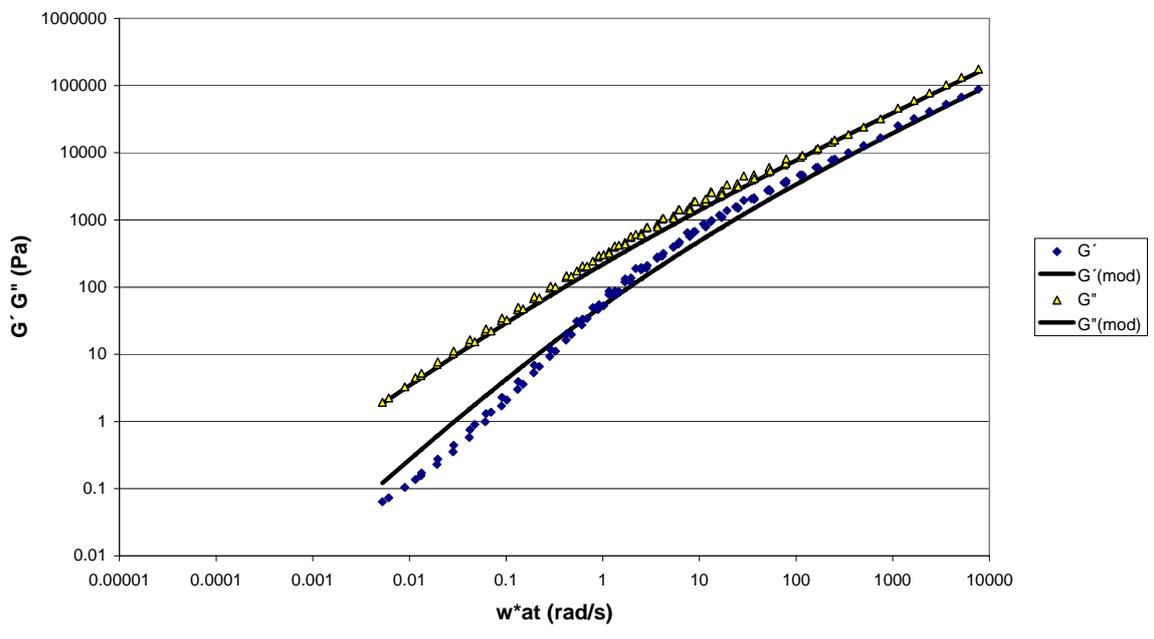
Como en este trabajo se utilizan copolímeros de butadieno-estireno se decidió manejar el modelo fraccional de Maxwell, y se obtuvieron muy buenos resultados. Este modelo se ajusta en primera instancia a todos los sistemas estudiados; es decir asfaltos modificados y asfaltos modificados con azufre a las concentraciones analizadas.

El modelo requiere de cuatro parámetros: G_1 , módulo de corte (que se determina con η_0/λ experimentalmente), λ , el tiempo de relajación que se determinó experimentalmente y los exponentes a y b .

En la figura 8.1a y 8.1b se muestra la predicción del modelo fraccional de Maxwell sobre curvas maestras de G' y G'' vs ω^*at , para los asfaltos modificados con SBR al 5% sin azufre y con azufre (5SBR-0S y 5SBR-3S); se observa que para el sistema sin azufre, el modelo se ajusta mejor para G'' (error del 8%); mientras que para G' existe un error máximo de 12%; por otro lado, para el sistema con azufre el modelo actúa con mayor predicción para los dos módulos; aunque sigue predominando un mejor ajuste para G'' (error del 6%) y el error máximo para G' es del 10%. Si las curvas maestras se analizan en dos regiones. Región I: $0.0001 < \omega^*at < 100$ a frecuencias muy bajas se observa cómo domina la parte viscosa del material y conforme va aumentando ω^*at , el módulo elástico va ganando importancia; es decir las esferas de polímero (cuando se agrega azufre) se embeben en principio en los maltenos, y conforme el polímero se reacomoda en el asfalto las pequeñas partículas esféricas uniformemente dispersas en el asfalto comienzan a reestructurarse ganando elasticidad en el sistema y región II: $100 < \omega^*at$, donde el módulo elástico va ganando importancia hasta llegar casi a valores muy parecidos de módulo viscoso que concuerda con el aspecto morfológico del sistema explicado en el capítulo anterior.



(a)



(b)

Figura 8.1 Modelo fraccional de Maxwell para el sistema (a) 5SBR-0S y (b) 5SBR-3S

En la figura 8.2a y 8.2 b se muestra la predicción del modelo fraccional de Maxwell sobre curvas maestras de G' y G'' vs w^*at , para los asfaltos modificados con SBR al 12% sin azufre y con azufre (12SBR-0S y 12SBR-1S), los valores de a y b son mostrados en la tabla 8.1, se observa que para el sistema sin azufre, el modelo se ajusta para G'' con un error del 8%; mientras que para la predicción de G' se tiene un error de 12% como máximo; por otro lado, para el sistema con azufre (12SBR-1S), la predicción de los dos módulos es similar; ya que los dos presentan un error máximo del 10%. El modelo puede predecir los cambios morfológicos y reológicos que experimentan los PMA con las redes de polímero que los caracteriza a esta concentración y el incremento y mejor dispersión de redes de polímero en el asfalto por el efecto del azufre.

En la figura 8.3a y 8.3b se muestra la predicción del modelo fraccional de Maxwell sobre curvas maestras de G' y G'' vs w^*at , para los asfaltos modificados con SBS al 5% sin azufre y con azufre (5SBS-0S y 5SBS-2S); se observa que para el sistema sin azufre, el modelo se ajusta mejor para G'' con un error máximo del 11%, mientras que para G' el error es de 10%. Por otro lado para el sistema con azufre (5SBS-2S) la predicción es mucho mejor para los dos módulos; ya que el error máximo para los dos es del 8%. Como ya se ha mencionado en predicciones anteriores el modelo se ajusta a los cambios reológicos que experimenta el material con y sin azufre.

En la figura 8.4a y 8.4b se muestra la predicción del modelo fraccional de Maxwell sobre curvas maestras de G' y G'' vs w^*at , para los asfaltos modificados con SBS al 12% sin azufre y con azufre (12SBS-0S y 12SBS-1S); se observa que para el sistema sin azufre, el modelo se ajusta con mayor predicción nuevamente para G'' con un error máximo del 8%; mientras que, para G' el error es de 10%; por otro lado, para el sistema con azufre (12SBS-1S); la predicción para G'' nuevamente es mejor con un error del 8; mientras que para G' es del 11%

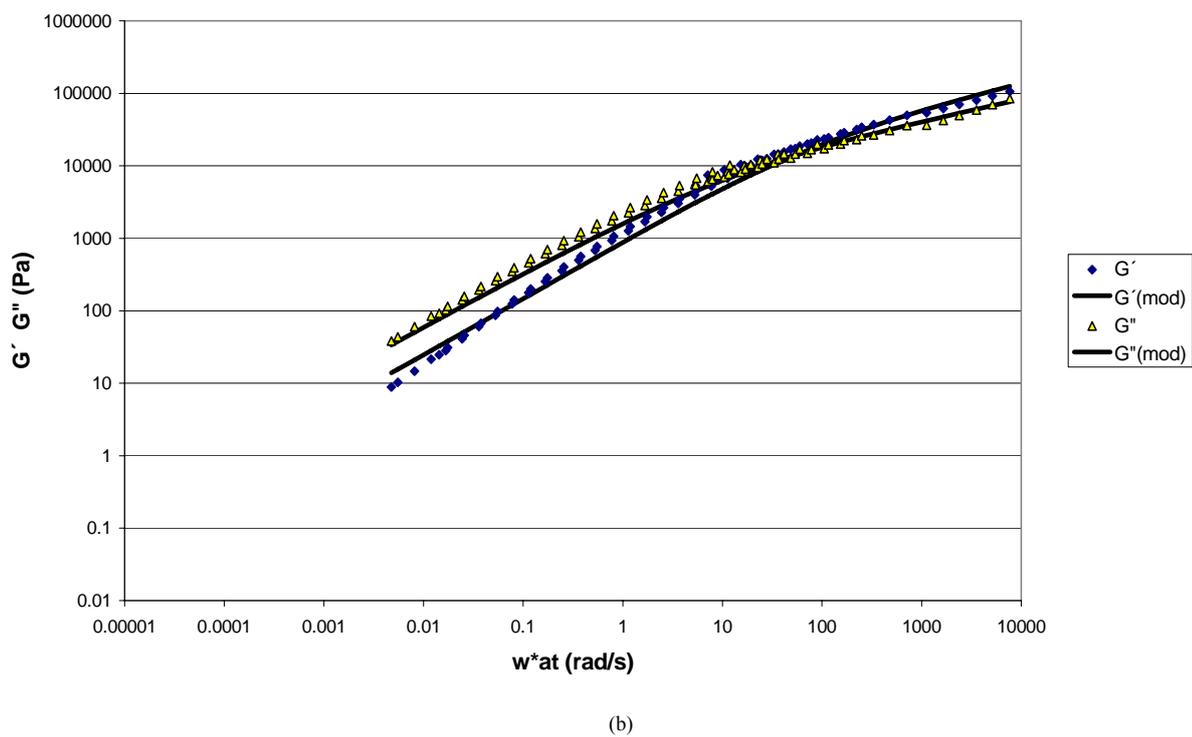
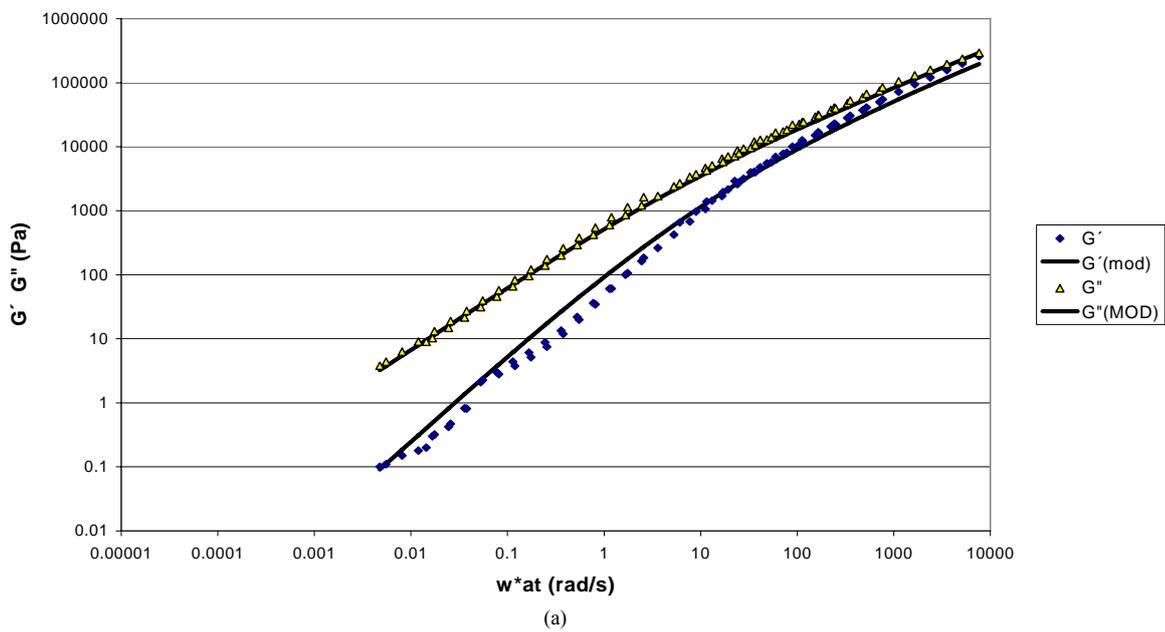
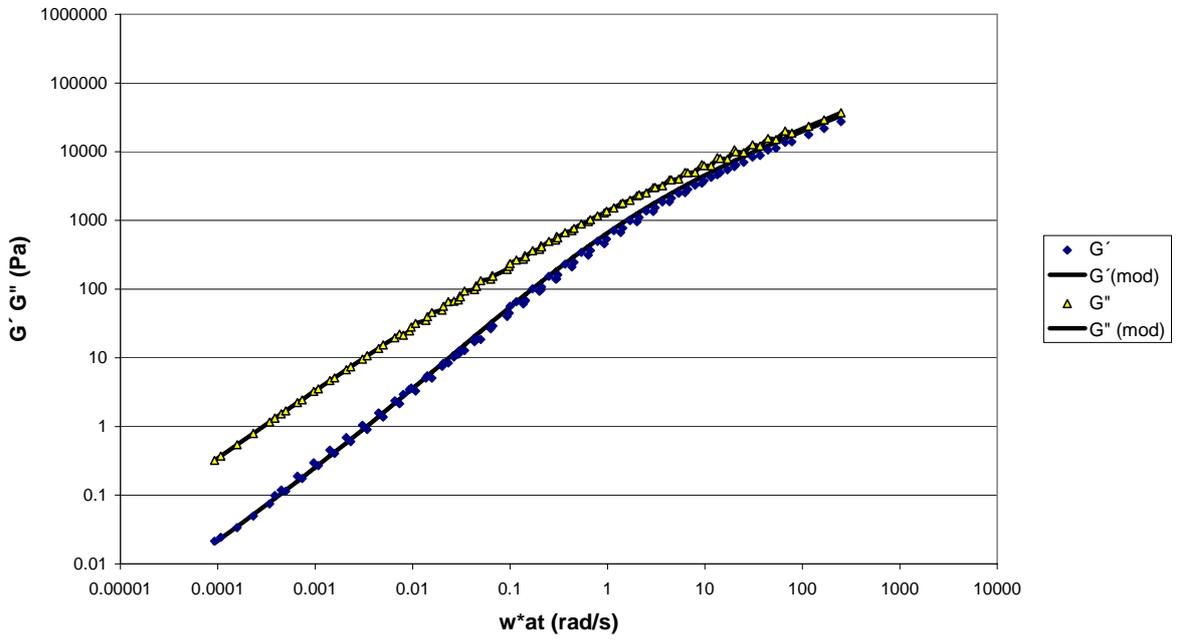
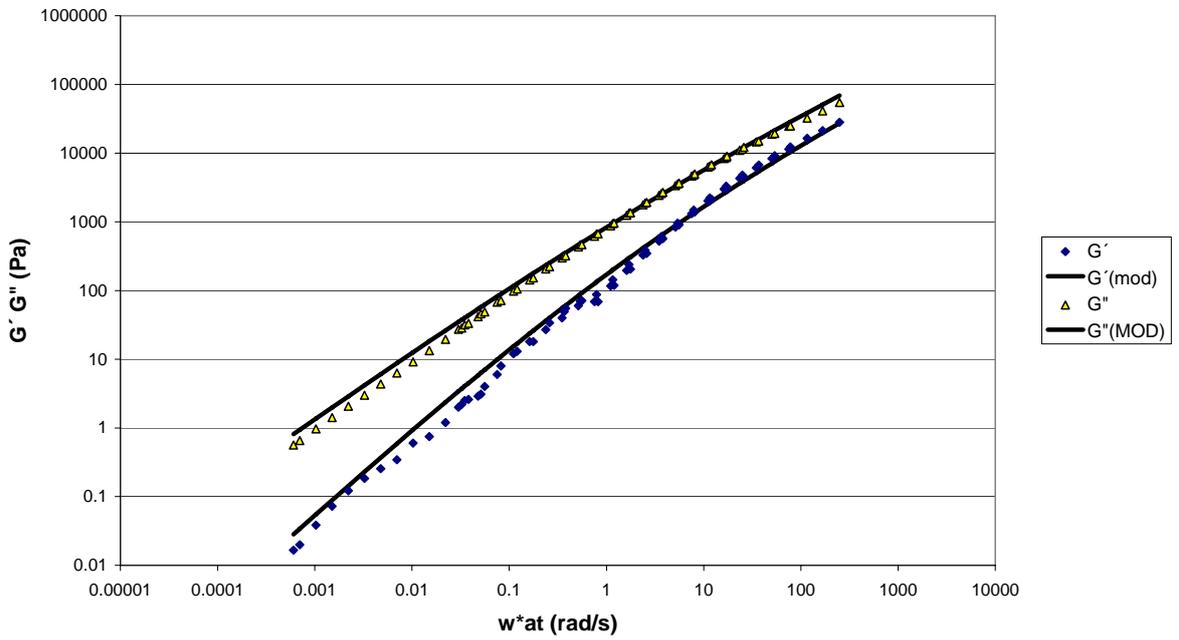


Figura 8.2 Modelo fraccional de Maxwell para el sistema (a) 12SBR-0S y (b) 12SBR-1S



(a)



(b)

Figura 8.3 Modelo fraccional de Maxwell para el sistema (a) 5SBS-2S y (b) 5SBS-0S

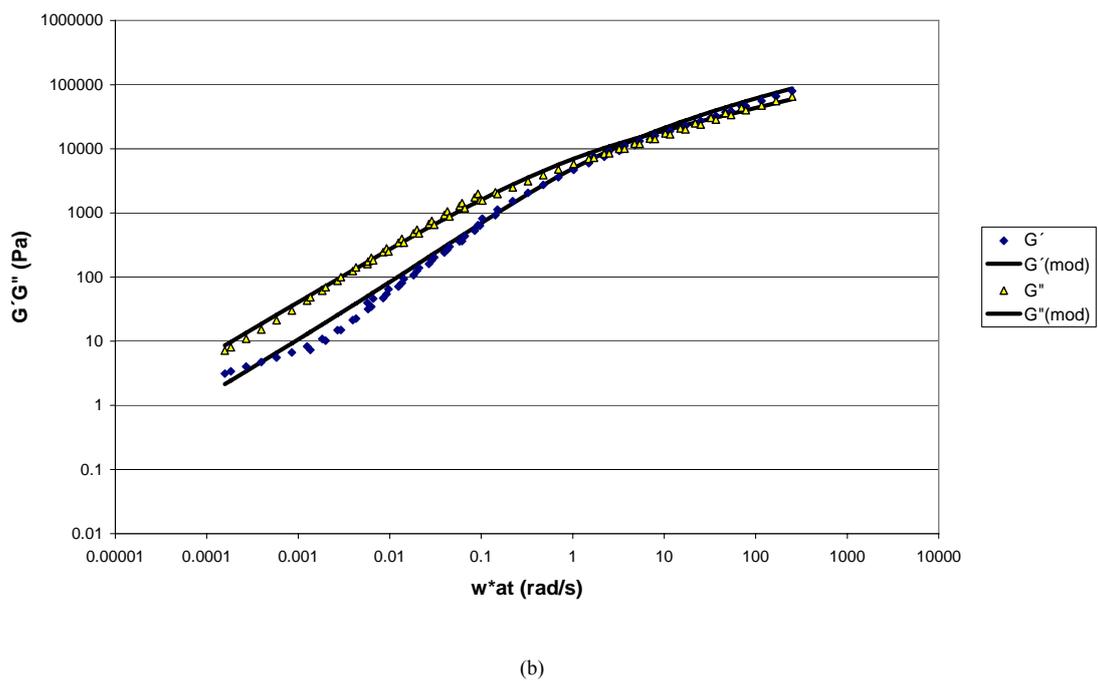
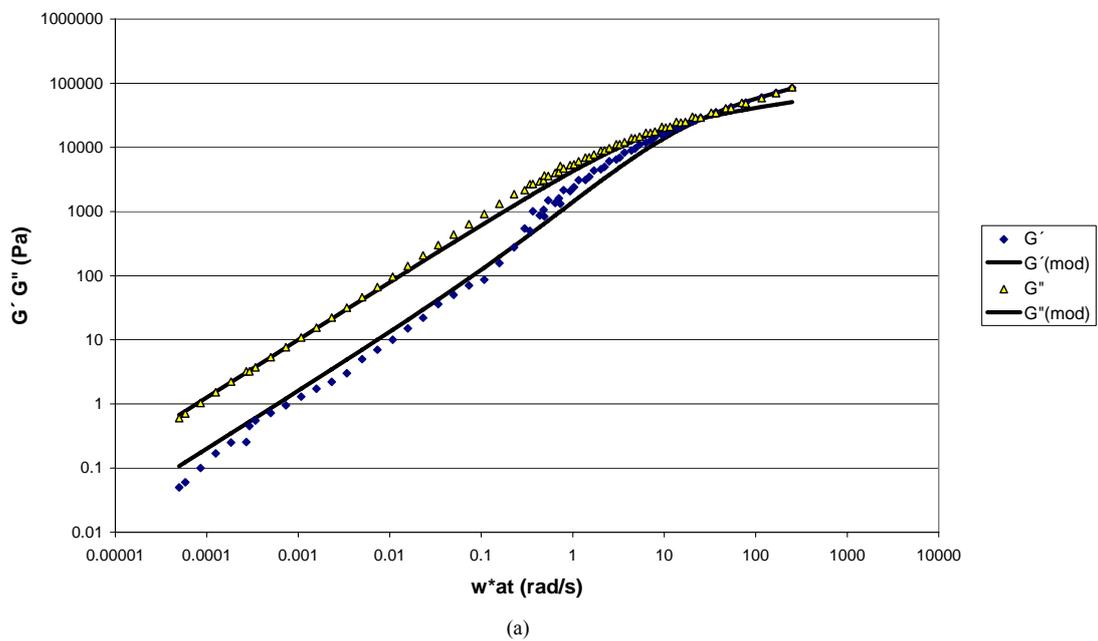


Figura 8.4 Modelo fraccional de Maxwell para el sistema (a) 12SBS-0S y (b) 12SBS-1S

En la tabla 8.1, se muestra los parámetros utilizados para modelar los sistemas de asfalto modificado y con azufre para los dos polímeros trabajados; en donde η_0 y λ se obtienen experimentalmente y los parámetros a y b son lo que se suponen.

Tabla 8.1 Parámetros utilizados en el modelo fraccional de Maxwell

| SISTEMA | Go (Pa) | η_0 (Pa.s) | λ (s) | A | b |
|-----------|---------|-----------------|---------------|------|-------|
| 5SBR-0S | 600 | 400 | 0.5 | 0.3 | 0.97 |
| 5SBR-3S | 666 | 400 | 0.6 | 0.33 | 1 |
| 5SBR-5S | 800 | 800 | 1 | 0.3 | 0.85 |
| 5SBS-0S | 3625 | 1450 | 0.4 | 0.3 | 0.1 |
| 5SBS-1.5S | 3750 | 3000 | 0.8 | 0.45 | 0.97 |
| 5SBS-2S | 3750 | 3000 | 0.8 | 0.47 | 0.97 |
| 12SBR-0S | 7000 | 700 | 0.1 | 0.4 | 0.999 |
| 12SBR-1S | 25000 | 1000 | 0.04 | 0.44 | 0.76 |
| 12SBR-3S | 10000 | 5000 | 0.05 | .38 | 0.7 |
| 12SBS-0S | 17000 | 5000 | 0.09 | 0.62 | 0.9 |
| 12SBS-1S | 30000 | 15000 | 0.9 | 0.5 | 0.85 |
| 12SBS-2S | 3000 | 30000 | 10 | 0.3 | 0.7 |

De acuerdo a la tabla 8.1, cuando se aumenta la concentración de polímero se incrementa el valor del módulo elástico y aumenta la viscosidad del sistema a alta temperatura, mientras que el tiempo de relajación es más pequeño, porque su capacidad de relajación disminuye; por otro lado, cuando se agrega azufre y se aumenta su cantidad conservando la misma concentración de polímero, el módulo elástico se incrementa, ya que hay una posible interacción química entre polímero- polímero y asfalto- polímero, que hace que el comportamiento de las muestras sea más elástico; aunque para los materiales compuestos con 12% de polímero y la máxima cantidad de azufre que se puede adicionar, el módulo disminuye, porque la muestra se gelifica, y el modelo no puede describir adecuadamente su comportamiento.

En la figura 8.5 se muestra el cambio del tiempo característico para los dos polímeros analizados, variando su concentración (5% y 12%); se observa que cuando se aumenta la concentración de polímero el tiempo característico disminuye; esto es debido a que la morfología de los polímeros del tipo SBR y SBS a baja concentraciones se presentan en el asfalto en forma de esferas y fibrillas; mientras que cuando se aumenta la concentración de polímero llega a formar redes tridimensionales, lo que señala que el material tiene una capacidad de relajación menor. Por otro lado, si se mantiene la concentración constante de los dos polímeros (5%) el SBR tiene el tiempo característico más grande; es decir es más viscoelástico, debido a que, a pesar de que los dos copolímeros tienen la misma concentración, el SBS es tridimensional y tiene un peso molecular de casi el doble del copolímero lineal SBR lo que provoca que haya una mayor interacción entre los bloques de poliestireno adyacentes; que da como resultado que haya una mayor restricción de movimiento, lo que no permite grandes deformaciones y su recuperación es más rápida y en el caso del SBR la interacción entre los bloques de poliestireno es menor ya que están más alejados y su peso molecular es menor, lo anterior permite que haya una deformación mayor y su recuperación es más lenta; cuando se aumenta la concentración de polímero (12%), el copolímero SBR es más viscoelástico; esto es debido a la diferencia entre las redes que presentan cada uno de los polímeros, y estriba en que hay un menor número de redes en comparación con el SBS en el que el número de enredamientos es mayor, y provoca que se recupere más fácilmente; mientras que con el copolímero SBR se tarde más su recuperación debido a la distancia que hay entre los entrecruzamientos.

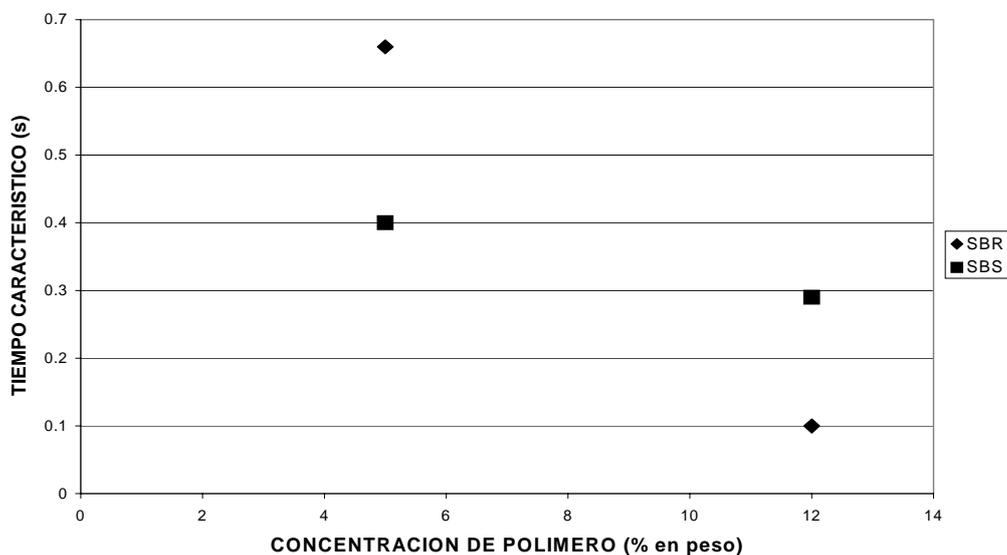
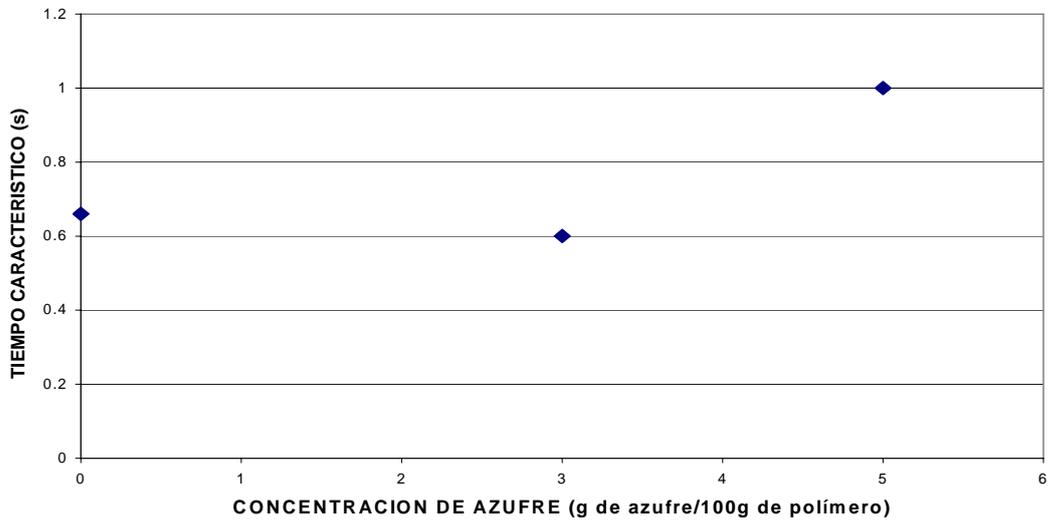


Figura 8.5 Tiempo característico del asfalto modificado con SBR y SBS

En la figura 8.6 se muestra el cambio del tiempo característico cuando se agrega azufre al copolímero SBR con 5% y 12% en el asfalto; la variable estudiada aumenta conforme se incrementa la concentración de azufre dando como resultado que los sistemas sean más viscoelásticos; es decir, para el caso de 5% de SBR, el azufre dispersa al polímero en partículas más pequeñas, y conforme aumenta la cantidad del agente dispersante lo hace de manera más uniforme, y se logra una mayor movilidad en el polímero que produce tiempos característicos largos; mientras que si se aumenta la concentración de polímero (12%) el azufre ya no puede dispersar con tanta facilidad las redes presentes de polímero, debido a que las redes están muy unidas restringiendo su movimiento; por lo que el tiempo de relajación resulta más pequeño con respecto al de menor concentración de polímero. Por otro lado, si se aumenta la cantidad de azufre, incrementa y dispersa las redes en el asfalto para poder brindarle una mayor movilidad; es por ello que se observan aumentos relativos del tiempo característico.



(a)



(b)

Figura 8.6 Tiempo característico variando la concentración de azufre para SBR al 5% (a) y 12% SBR (b)

En la figura 8.7 se muestra el cambio del tiempo característico cuando se agrega azufre al copolímero SBS al 5% y 12% en el AC-20; y aumenta conforme incrementa la concentración de azufre provocando que los sistemas sean más viscoelásticos. Para el caso de la menor concentración, el azufre no puede dispersar tan fácilmente sus estructuras esféricas a comparación de un SBR lineal que tiene bloques más pequeños de PS y PB que el SBS; es por ello que conserva constante su tiempo característico; mientras que para cuando se aumenta la concentración al 12% de SBS el azufre aumenta el número de redes y se cree que hay cierto impedimento estérico por los bloques de PS para poderlas dispersar y aumentar, por lo que el número de redes para este sistema se puede pensar que es similar con respecto al que se tienen con el copolímero lineal y azufre; además de tener redes mucho más grandes debido al tamaño de los bloques, por lo que la movilidad de las cadenas es mayor, dando como resultado tiempos característicos mayores.



(a)



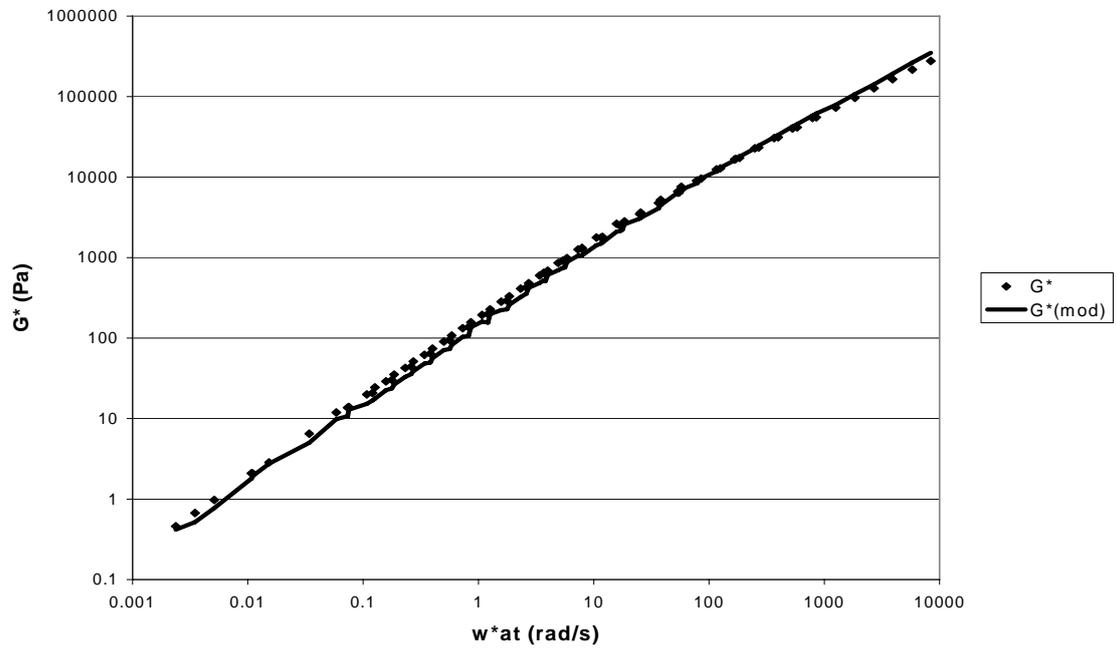
(b)

Figura 8.7 Tiempo característico variando la concentración de azufre para SBS al 5% (a) y 12% SBS (b)

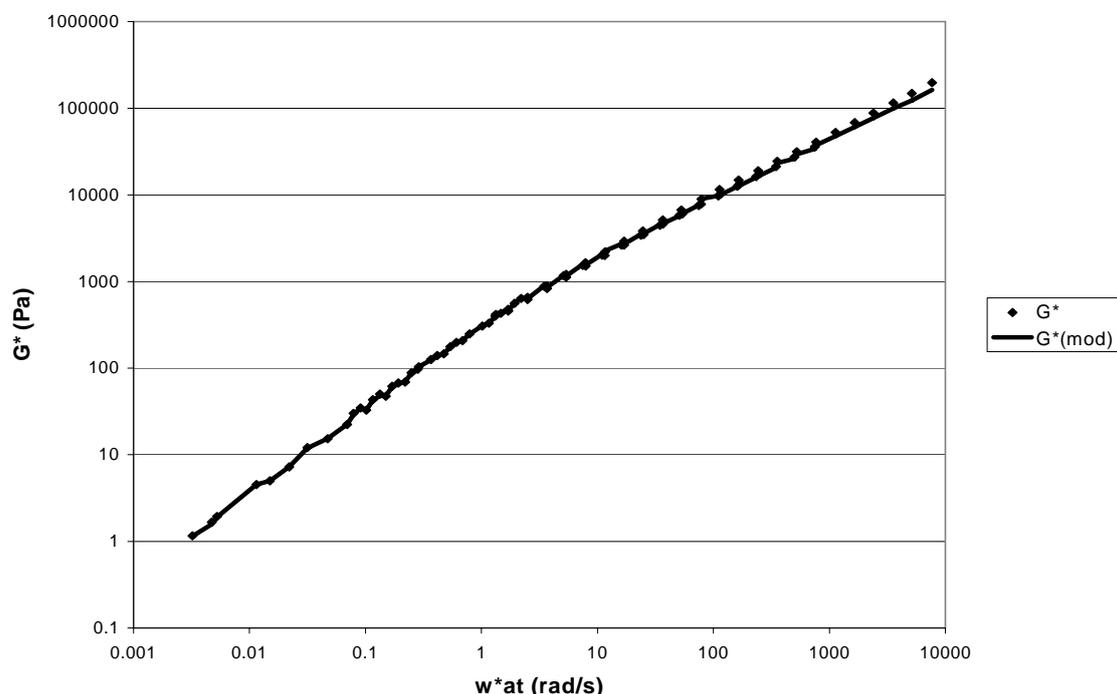
8.2 Modelo de Nielsen.

Como ya se había mencionado en un capítulo anterior Nielsen modeló considerando propiedades de empaque de la fase del polímero dispersa en forma esférica y de rodillo y existe una relación entre las dos fases a través de una perfecta adhesión; además de, considerar que puede haber una inversión de fases o que las fases sean cocontinuas. Basándose en lo anterior se aplicó a los PMA y PMAS producidos, en el que se obtuvieron muy buenos resultados a bajas concentraciones; mientras que a altas concentraciones no; debido a, las consideraciones y limitaciones que tiene el propio modelo.

En la figura 8.8 se muestra la predicción del modelo de Nielsen sobre curvas maestras de G^* vs $(\omega \cdot a t)$ del SBMA (5SBR-0S, 8.8 a) y del SBMAS (5SBR-3S 8.9b), con un error máximo del 8%; estos sistemas muestran una morfología esférica y de laminillas, en el caso del PMA con SBR sin azufre, y de partículas esféricas muy pequeñas uniformemente distribuidas en el asfalto, en el caso del PMA con SBR y azufre, muestran las propiedades descritas por el modelo.



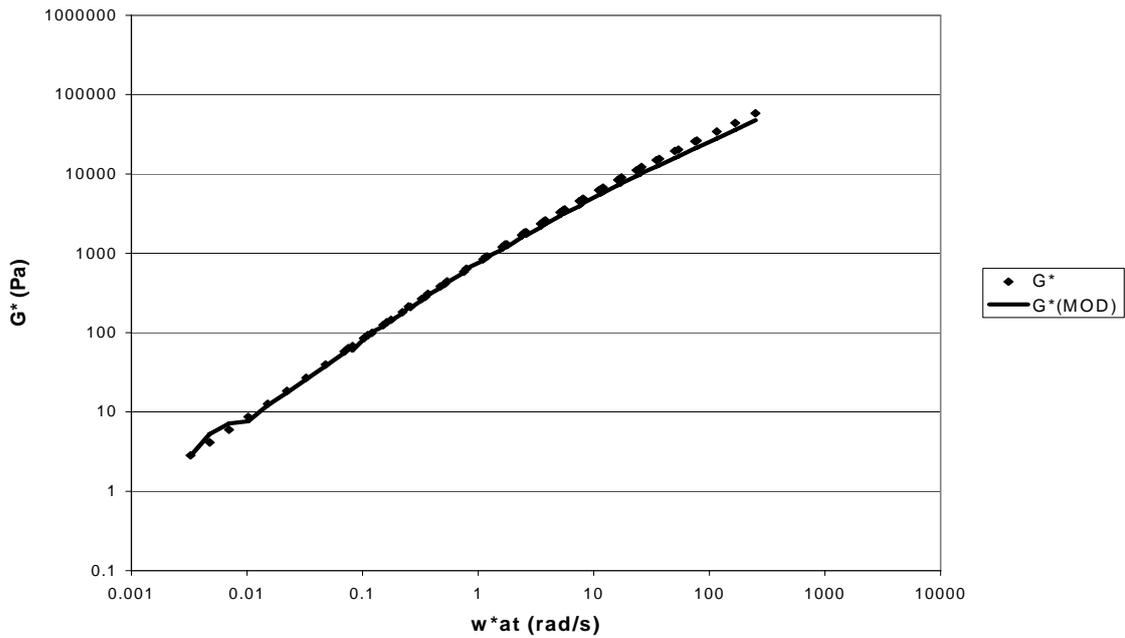
(a)



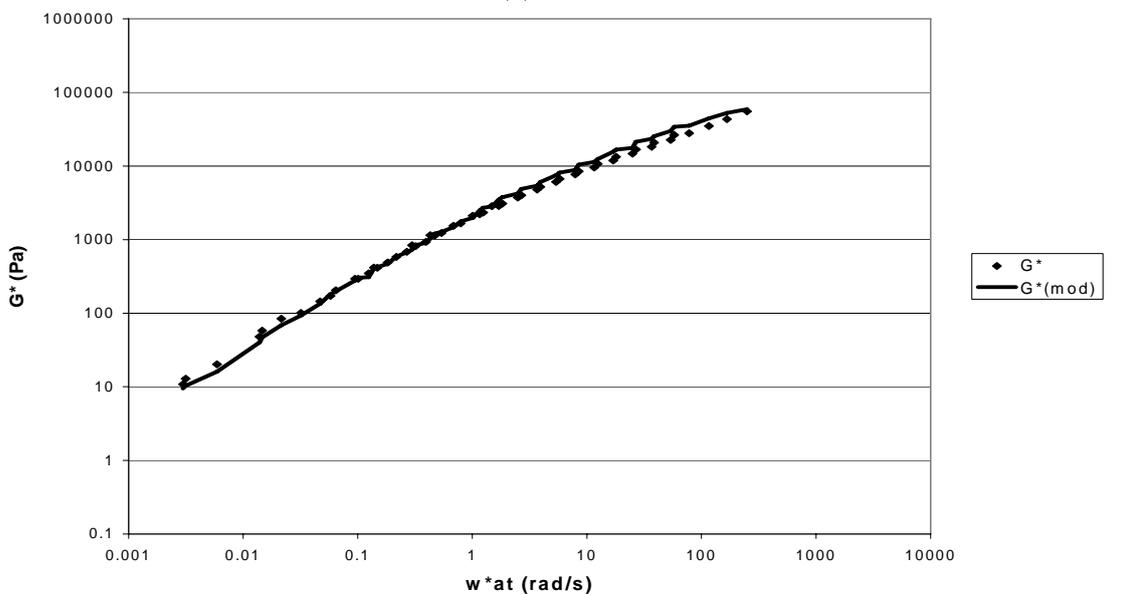
(b)

Figura 8.8 Modelo de Nielsen para 5SBR-0S (a) y 5SBR-3S (b)

En la figura 8.9 se ilustra el ajuste del modelo sobre las curvas maestras G^* vs (ω^*at) de los sistemas 5SBS-0S (figura 8.9 a) y 5SBS-1.5S (figura 8.9b), el error máximo para los dos sistemas es del 9%. El modelo de Nielsen puede representar la dispersión del copolímero estrella en esferas dispersas en la matriz de asfalto cuando no se adiciona azufre; y en pequeñas esferas mejor distribuidas en el caso de PMAS.



(a)



(b)

Figura 8.9 Modelo de Nielsen para 5SBS-0S (a) y 5SBS-1.5S (b)

En la figura 8.10 se ilustra la predicción del modelo de Nielsen para el PMA con SBS al 12% y 2 g/100 g de SBS (12SBS-2S), el ajuste provoca errores de más del 50%; debido a que el modelo sólo predice un tipo de morfología de los materiales compuestos, en el que hay esferas y rodillos de la fase dispersa en la matriz o en su defecto que esta morfología prevalezca cuando las dos fases llegan a ser cocontinuas.

En la tabla 8.2 se muestra los parámetros utilizados en el modelo para los asfaltos modificados a baja concentración con y sin azufre

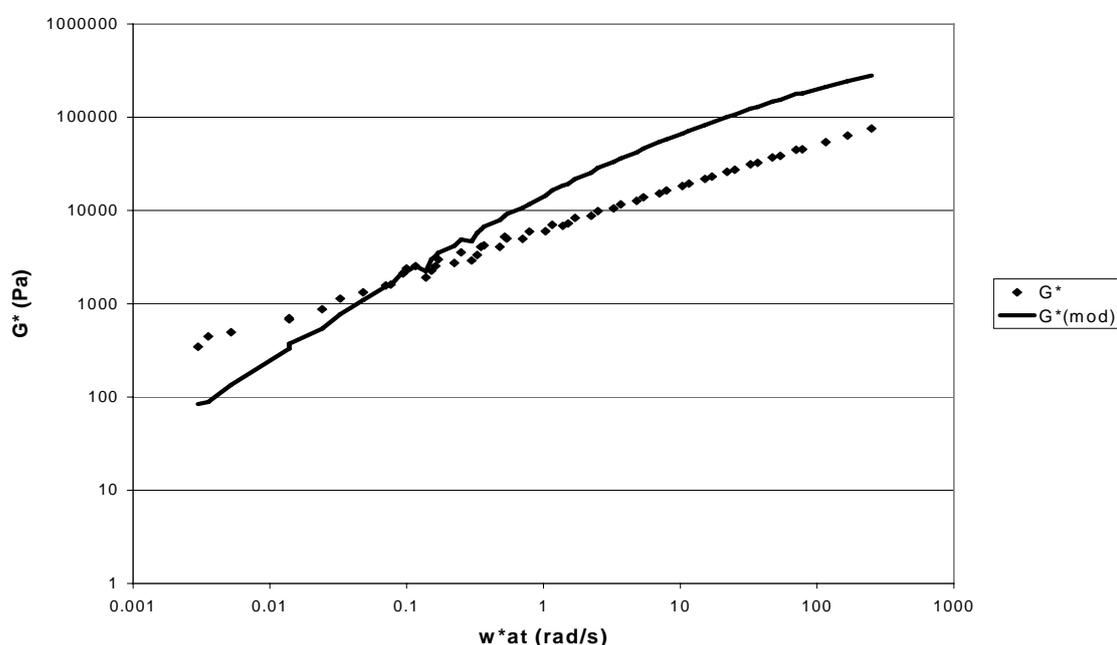


Figura 8.10 Modelo de Nielsen para 12SBS-2S

Tabla 8.2 Parámetros utilizados en el Modelo de Nielsen

| SISTEMA | A(adimensional) | B(adimensional) | Φ (fracción volumen) |
|-----------|-----------------|-----------------|---------------------------|
| 5SBR-0S | 3.5 | 0.35 | 0.4 |
| 5SBR-3S | 0.2857 | 0.7 | 0.6 |
| 5SBS-0S | 3.5 | 0.47 | 0.4 |
| 5SBS-1.5S | 0.2857 | 0.7 | 0.37 |

8.3 Modelo de Palierne

Como se había mencionado anteriormente el modelo de Palierne predice el comportamiento de emulsiones incompresibles, en el que las esferas, son la parte dispersa de la emulsión.

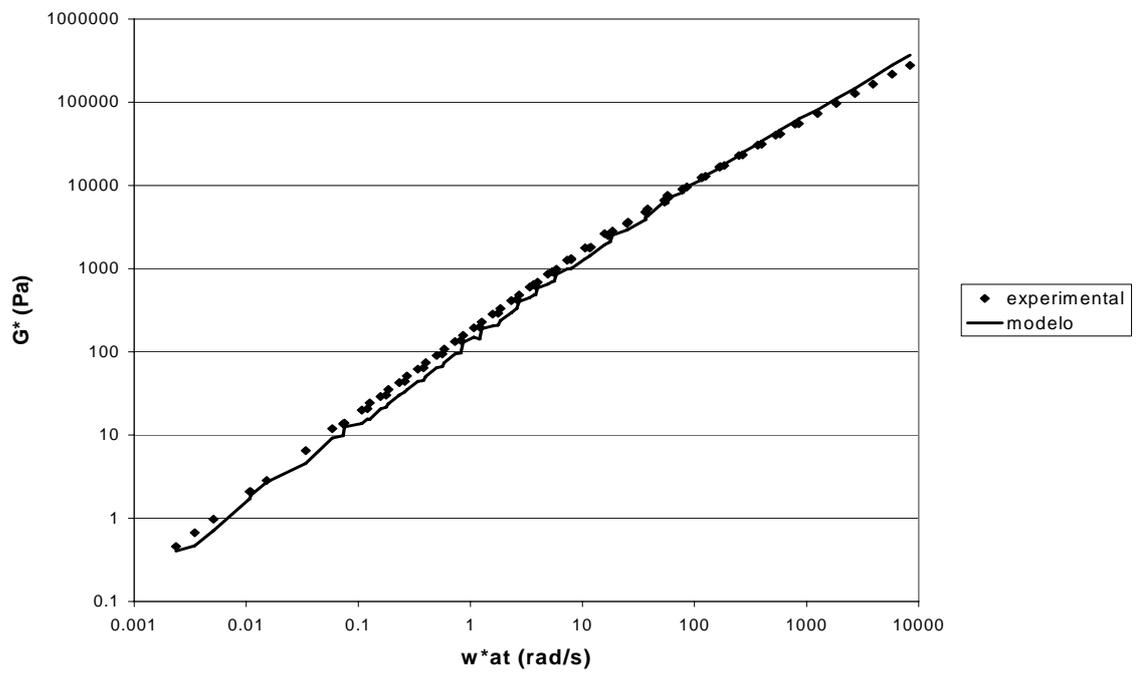
En la figura 8.11 se muestra los datos experimentales y las predicciones de las curvas maestras G^* vs ω^*at ajustados al modelo de Palierne de los sistemas 5SBR-0S (figura 8.11 a) y 5SBR-3S (figura 8.11b) con un error máximo del 11%; el modelo puede representar de manera precisa el comportamiento reológico de estos materiales compuestos; ya que, la fase dispersa se distribuye en esferas y pequeñas laminillas cuando a la muestra no se le ha agregado azufre; y en pequeñas partículas esféricas distribuidas de manera homogénea en el asfalto cuando al material se le ha agregado azufre; mientras que a mayor concentración el modelo no puede reproducir los datos experimentales debido a que se forman redes de polímero en el material compuesto

En el caso de los asfaltos modificados con SBS al 5% sin azufre, el modelo de Palierne se ajusta a los datos experimentales con un error máximo del 12%; lo anterior muestra que el modelo puede predecir el comportamiento reológico de estos sistemas debido a que la fase dispersa se encuentra en forma de esferas en la matriz de asfalto. Por otro lado a concentraciones mayores, para los polímeros analizados en el asfalto, el modelo no se puede ajustar debido a que la morfología de estos materiales compuestos cambia de esferas a entrecruzamientos físicos que forman redes de polímero en el material compuesto.

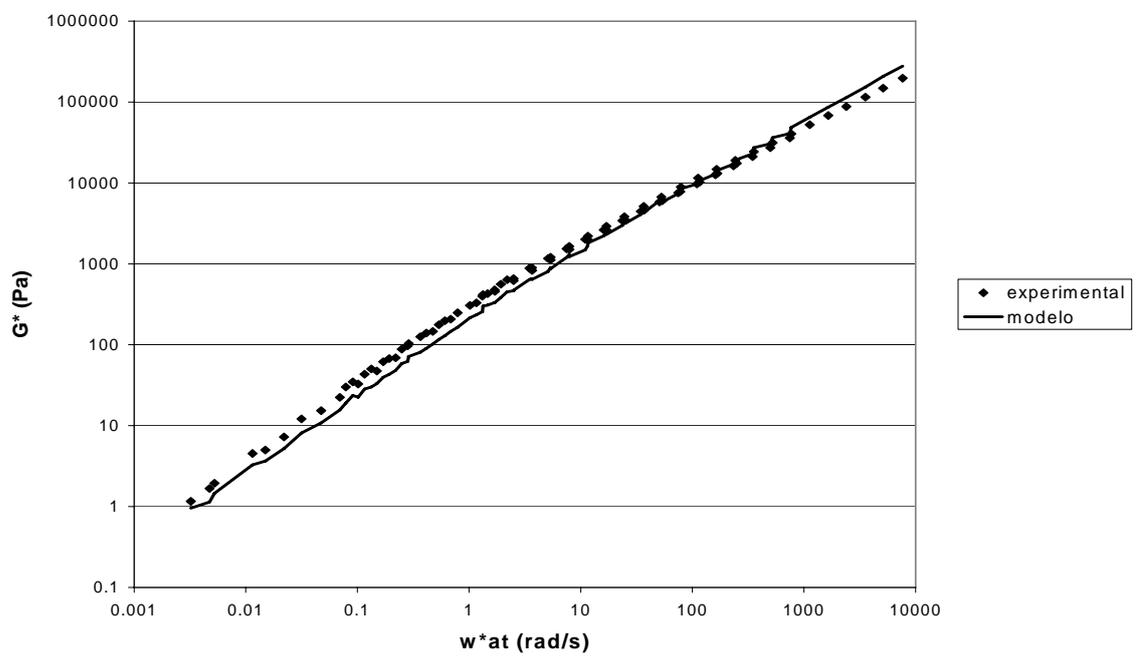
En la tabla 8.3 se muestran los parámetros utilizados en el modelo de Palierne para PMA y PMAS al 5%.

Tabla 8.3 Parámetros utilizados en el modelo de Palierne

| SISTEMA | α ($\mu\text{N/m}$) | Φ (% Vol) | R (μm) |
|---------|------------------------------|----------------|---------------------|
| 5SBR-0S | 50 | 30 | 7 |
| 5SBR-3S | 50 | 50 | 5 |
| 5SBS-0S | 50 | 35 | 6 |



(a)



(b)

Figura 8.10 Modelo de Paliene para 5SBR-0S (a) y 5SBR-3S (b)

IX. CONCLUSIONES

- La adición de azufre a los asfaltos modificados con los dos polímeros (SBR lineal y SBS en forma de estrella) en este proyecto, mostró que aumenta la temperatura de ablandamiento y reduce la penetración, lo que provoca que disminuya la deformación de los PMA.
- La adición de azufre a los asfaltos modificados con SBR, a una concentración de polímero de 5% produce un cambio morfológico en el polímero; es decir, pasa de esferas y laminillas distribuidas en el asfalto a pequeñas partículas esféricas uniformemente distribuidas en la matriz de asfalto (figura 7.5 (a) y (b)) y, en el caso de los asfaltos modificados con SBS en forma de estrella, la adición de azufre provoca un cambio sobre la distribución del polímero en el asfalto de esferas dispersas en él a laminillas alargadas ligeramente enredadas (figura 7.6 (a) y (b)). Esto se debe a que el azufre a esta concentración de SBR interviene para dispersar al polímero en el asfalto y provoca la aparente presencia de fuertes interacciones entre el polímero y algunos componentes del asfalto, lo anterior se puede evidenciar a través: de la prueba de estabilidad de almacenamiento de los PMAS, del aumento de la temperatura de ablandamiento, de la disminución de la penetración y de que no hubo disolución de algunos PMAS en tetrahidrofurano; aunque este punto no está confirmado por lo limitado de los resultados experimentales.
- En los asfaltos modificados con SBR al 12% la adición de azufre incrementa la cantidad de entrecruzamientos de la red de polímero que se forma a esta concentración porque tiene la capacidad de vulcanizar al polímero, además de dispersar uniformemente los entrecruzamientos de polímero en el asfalto. Lo anterior se confirmó con la prueba de estabilidad de almacenamiento que se observa en las fotografías de microscopía de fluorescencia (figura 7.7 c y d) y con el aumento de la temperatura de transición vítrea y de la fracción volumen del polímero en el asfalto. En el caso del PMA con SBS a la misma concentración el azufre actúa de la misma manera; sin embargo, el aumento de entrecruzamientos es menor, porque se cree que la misma estructura de red que se forma en el asfalto modificado se encuentra tan compacta que impide que el azufre reaccione fácilmente.

- El asfalto y los PMA cumplen con el principio de superposición tiempo-temperatura (PSTT), por lo que se concluye que estos materiales son termorreológicamente sencillos.
- La viscosidad aparente aumenta en los PMAS por el incremento de la densidad de entrecruzamientos de los PMAS y la dispersión del polímero en el asfalto..
- La adición de azufre a los asfaltos modificados provoca un incremento en la elasticidad del material compuesto (como se observó con la disminución de delta); además de aumentar su temperatura de servicio y la estabilidad de almacenamiento.
- Los asfaltos modificados con SBR lineales y vulcanizados con azufre tienen propiedades reológicas semejantes o mejores que cuando se utiliza SBS para modificar al asfalto, sin vulcanizar y vulcanizado, porque se pueden utilizar copolímeros de estireno-butadieno más simples para obtener las propiedades reológicas deseadas (por ejemplo 5SBR-3S y 5SBS.0S, figuras 7.5b y 7.6a).
- El modelo fraccional de Maxwell reproduce el comportamiento reológico de los asfaltos modificados con los dos polímeros estudiados a todas las concentraciones usadas con y sin azufre, únicamente con 2 parámetros que son útiles para describir el comportamiento de los materiales para cualquier aplicación industrial..
- El modelo de Nielsen reproduce el comportamiento reológico de los asfaltos modificados con SBR y SBS al 5%, con y sin azufre, en el que las consideraciones físicas se ajustan para describir los sistemas; mientras que el modelo de Palierne se aplica al SBR al 5% con y sin azufre. Sin embargo, para los PMA con SBS sólo se ajusta al que no tiene azufre, debido a que el modelo trata al asfalto y asfalto modificado como coloides.
- En general se puede concluir que las propiedades reológicas de los asfaltos modificados y vulcanizados con azufre (PMAS), son dependientes de la composición del asfalto, el tipo de polímero, de la cantidad de azufre y de las condiciones de mezclado; además de que pueden ser relacionadas con sus características morfológicas (redes elastoméricas en el asfalto o esferas y laminillas uniformemente distribuidas, dependiendo de la concentración del polímero). Con lo anterior es posible modelar los datos a través de tres modelos reológicos: Fraccional de Maxwell, Palierne y Nielsen, que no se habían considerado en estudios previos

de asfalto modificado con azufre, para poder predecir su comportamiento mecánico con diferentes cantidades de polímero y azufre, y utilizar esta información en sus diversas aplicaciones.

X. TRABAJO FUTURO.

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

- Buscar la posibilidad de hacer algún análisis químico que evidencie que el azufre interactúa con el asfalto y el polímero
- Estudiar la modificación de asfalto con polibutadieno y adicionar azufre, para observar si su comportamiento es similar a un asfalto modificado con un copolímero lineal SB, frente a las diferentes técnicas de caracterización (reológica, DSC, penetración, temperatura de ablandamiento, etc)
- Estudiar la posibilidad de adicionar un acelerador en la vulcanización del asfalto modificado y analizar si se puede disminuir el tiempo de vulcanización sin gelificar al material compuesto.
- Analizar en un reómetro el avance de la reacción de vulcanización que se efectúa en el asfalto modificado con copolímeros de estireno-butadieno.
- Vulcanizar los asfaltos modificados con otros agentes vulcanizantes y estudiar su comportamiento a través de las técnicas de caracterización antes mencionadas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Kraus G., *Modification of asphalt by block copolymers of butadiene and styrene*. Rubber chemistry and technology. 55(1982), 1389-1402.
2. Kraus G., *Modification of bitumen by butadiene-styrene block copolymers*. Roofs and Roofing 1981, 19-30.
3. Lu X., Isacson U. *Laboratory Investigation of Polymer Modified Bitumens Containig SEBS, EVA and EBA*. Manuscript to be published.
4. Lu X., Isacson U. *Compatibility and Storage stability of Styrene-Butadiene-Styrene copolymer modified bitumens* Materials and Structures. 30(1997) 45-52.
5. Lu X., Isacson U. *Rheological characterization of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens*. Construction and building materials 11,1 (1997), 23-32.
6. Lu X., Isacson U. *Characterization of styrene-butadiene-styrene polymer modified bitumens comparison of conventional methods and dynamical mechanical analyses*. Journal of testing and evaluation. 25,4 (1997), 383-390.
7. Lu X., Isacson U. *Chemical and rheological evaluation of ageing properties of SBS polymer modified bitumens* Fuel 76, (1997).
8. Kelly D. E., y Bresson C. R., *Paving applications of asphalts modified with block copolymers*, ACS Rubber Division Meeting, Philadelphia May 4-7, 1982
9. Kirk R.E. y Othmer D. F., *Encyclopedia of chemical technology*. Editorial Mary-Howe Grant, 4a. ed , Vol. 3.
10. Oba K., y Björk F., *Dynamic mechanical properties of single-ply roof coverings for low-slope roofs and the influence of water*. Polymer testing 12 (1993), 35-56.
11. Lesueur D, et al., *Polymer modified asphalts as viscoelastic emulsions*, Journal of Rheology 42,5 (1998).
12. Wen G, et al., *Rheological Characterization of storage stable SBS modified asphalts*, Polymer Testing (2002) 295-302.
13. Christenesen D. W., Anderson D. A., *Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt cements*. Asphalt paving technology, 61 (1992), 67-116.
14. Blanco R., Rodríguez R., Garcia-Garduño M., y Castaño V. M., *Rheological properties of styrene-butadiene copolymer-reinforced asphalt*. Journal of Applied Polymer Science, 61(1996), 1493-1501.

15. Hernández G., Rodríguez R., Blanco R., y Castaño V. M., *Mechanical properties of the composite asphalt-styrene-butadiene copolymer at high degree of modification*. Intern. J. Polym.Mater, 35 (1997), 129-144
16. Rojas García J. M. *Efecto de la micro y macroestructura y composición de SBR's aniónicos sobre asfaltos modificados*. Tesis de Doctorado en Ingeniería, Facultad de Química, 2005.
17. Vargas Hernández M. A. *Estudio de la modificación de asfalto con polímeros parcialmente hidrogenados*. Tesis de Doctorado en Ingeniería, Facultad de Química, 2005.
18. Virues Delgadillo J. O. *Estudio de las propiedades mecánicas a baja temperatura (creep de asfalto modificado con copolímero modelo de estireno-butadieno)*. Tesis de Maestría en Ingeniería, Facultad de Química, 2004.
19. Lu X., Isacsson U. *Testing and appraisal of polymer modified road bitumens state of the art*. Materials and Structures, 28 (1995), 139-159.
20. Kraus G. y Rollman K. W., *Morphology and mechanical behavior of bitumens modified with butadiene-styrene block copolymers.*, Research and Development Report 8672-80, July 8 1980.
21. Wen G., et al. *Vulcanization characteristics of asphalt/SBS Blends in the presence of sulfur* Journal of applied polymer science, 82 (2001), 989-996.
22. Rajesh V. et.al. *Miscibility studies on blends of kraton block copolymer and asphalt* Polymer. Artículo en impresión, 2003
23. Hesp S.A., Woodhams R.T. *Stabilization mechanisms in polyolefin-asphalt emulsions*, in: *In K.R. Wardlaw, S. Scott (EDS), Polymer Modified Asphalt Binders*. ASTM STO 1108, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1992.
24. Maldonado P., Mas J., Phung T. K. *Process for preparing polymer-bitumen compositions*, US Patent 4145322, 1979.
25. Planche J.P. *Method for the preparation of bitumen-polymer compositions*, PCT WO 9002776, 1990
26. Bellomy R.C., McGinnis E.L. *Bitumen composition containing bitumen, polymer and sulfur*. US Patent 5371121, 1994
27. William A. G., Baton L.R. *Compatible asphalt-polymer blends*. US Patent 5672642, 199
28. Ho R. M., Addeji A., Giles D. W., Hajduk D. A.; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 35 (1997), 2857-2877.
29. Bellander M., Stenberg B., Persson S., *Network Structure and Reaction Mechanisms in High Pressure and Peroxide Vulcanization of Polybutadiene; Microstructural Changes*

- Studied by ¹³C Solid-State NMR.*, Journal of Applied Polymer Science, 73 (1999), 2799-2806.
30. Strucmeyer F. y Hofmann W. *Co-vulcanised polymers for high-tech applications*. Gummi Fasern Kunststoffe, No. 3, (1989).
 31. Harold F., Shipley F. W., *Modern Views on the chemistry of vulcanization changes, I. Nature of the reaction between sulfur and olefins*, Journal of polymer science, 1, 4 (1946).
 32. Coran A. Y., *Vulcanization*, Rubber Chemistry and Technology, 68(1995) 351-375.
 33. Courval G., Akili W., *Sulphur-asphalt binder properties determined by the sliding plate rheometer*. Proceedings association of asphalt paving technologists, 51 (1982), 222-239.
 34. Brûle B. B., Brion Y., y Tanguy A., *Paving asphalt polymer blends: relationships between composition, structure and properties*. Proceedings Association of Asphalt Paving Technologists, 57 (1988), 41-64.
 35. Soney C., Manfred K., Sabu T., *Effect of nature and extend of crosslinking on swelling and mechanical behavior of styrene-butadiene rubber membranes.*, Journal of Membrane Science, 163 (1999), 1-17.
 36. Al Dobouni, A.; Shahab, Y, A.; Tawfiq, K,S. Fuel Sci Technol Int 12 (1994), 443-455.
 37. Hailong J. et al., *Improved properties of polystyrene-modified asphalt through dynamic vulcanization*, Ournal of applied polymer science, 51(2001), 142-163.
 38. Hsich H. L., Quirk R. P. *Anionic Polimerization: Principles and practical applications*, Marcel Dekker, Inc, 1996.
 39. Macosko C. et al. *Rheology, principles, measurement and applications*, Wiley-VCH, 1994, United States.
 40. Ferry J. et al., *Viscoelastic properties of polymers*, John Wiley and Sons, 1967, United States.
 41. Palierne J.F. *Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension*. Rheologica Acta, 29 (1990), 204-214.
 42. Nielsen L. E, Landel R. F. *Mechanical properties of polymers and composites*, Marcel Dekker, Inc, 2nd. ed., 1994, 377-395.
 43. Chr. F., Braun H, *Generalized cole-cole behavior and its rheological relevance*, Rheologica Acta, 31 (1992), 309-322.
 44. Palade L. J., et al., *A modified fractional model to describe the entire viscoelastic behavior of polybutadienes from flow to glassy regime*, Rheologica Acta, 35 (1996), 265-273.
 45. Torvik P. J., Bagley R. L.. *On the appearance of the fraccional derivate in the behavior of rela materials* Trans ASME 51 (1984), 294-302.

46. Koeller R. C. *Applications of fractional calculus to the theory of viscoelasticity*, Journal of Applied Mechanical 51 (1984), 299-310.
47. Nonnenmacher T. F. *Fractional relaxation equations for viscoelasticity and related phenomena*. In: Casas-Vaszquez J, Jou D (eds) Lecture notes in physics No. 381. Springer, Berlin Heidelberg New York, (1991), 309-320.
48. Prud'homme R., *Rheological measurements*, American Chemical Society, 1991.
49. Adedeji A. et al. *Asphalt modified by SBS triblock copolymer: structures and properties*, Polymer Engineering and Science, Vol 36, 1996.
50. Bikales M., Overberger M., *Vulcanization*, Encyclopedia of polymer science and engineering, 2a. Ed., 17. A wiley interscience publications, 1985
51. Bellander M., et al, *Network structure and reaction mechanisms in high pressure and peroxide vulcanization of polybutadiene: Microstructural changes studied by ¹³C solid.state NMR*, Journal of applied polymer science, 73 (1999), 2799-2806.
52. Boochathum P., Prajudtake W., *Vulcanization of cis- and trans- polyisoprene and their blends: cure characteristics and crosslink distribution*, European Polymer Journal, 37 (2001), 417-427 ,429-434
53. Van Drumpt J.D., et al, *Peroxide crosslinking: A strength/weakness analysis vs sulphur vulcanization*, Rubber World, 1988, 33-41.