



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

**“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE MEZCLAS MALTENOS-  
COPOLÍMEROS EN BLOQUE DE ESTIRENO-BUTADIENO CON  
MICROESTRUCTURA DEFINIDA, EMPLEANDO CURVAS MAESTRAS  
OBTENIDAS MEDIANTE PRUEBAS OSCILATORIAS DE PEQUEÑA AMPLITUD  
EN FLUJO CORTANTE SIMPLE”**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
I.Q. RODOLFO RUIZ TREJO

TUTOR  
DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, POSGRADO.  
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

MÉXICO, D. F. NOVIEMBRE, 2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Emilio Bucio Carrillo (ICN)

Secretario: M. en C. María del Rayo Salinas Vázquez (FQ)

Vocal: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos (FQ)

1<sup>er.</sup> Suplente: Dr. Luis Medina Torres (FQ)

2<sup>d o.</sup> Suplente: Dr. Rafael Herrera Nájera (FQ)

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Laboratorio de Investigación en Polímeros  
L-213 Conjunto E, Fac. Química, UNAM.

**TUTOR DE TESIS:**

DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA

-----  
**FIRMA**

## **CONTENIDO**

**Lista de Figuras**

**Lista de Tablas**

**RESUMEN**

### **I. ANTECEDENTES**

- 1.1 Introducción
- 1.2 Objetivo general
- 1.3 Metodología

### **2. MARCO TEÓRICO**

- 2.1 Antecedentes teóricos
- 2.2 Naturaleza del asfalto
- 2.3 Polímeros
  - 2.3.1 Generalidades
  - 2.3.2 Copolímeros en bloque SB y SBS
- 2.4 Reología
  - 2.4.1 Definición
  - 2.4.2 Materiales viscoelásticos
  - 2.4.3 Región viscoelástica lineal
  - 2.4.4 Ángulo de defasamiento,
  - 2.4.5 Módulos dinámicos
  - 2.4.6 Reómetro RA2000.
  - 2.4.7 Determinaciones oscilatorias de pequeña amplitud en flujo cortante simple (Método SAOS ).
  - 2.4.8 Principio de superposición tiempo temperatura. Curvas maestras

### **3. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

- 3.1 Materiales
  - 3.1.1 Reactivos
  - 3.1.2 Polímeros

## 3.2 Métodos

3.2.1 Obtención de un lote de maltenos (M)

3.2.2 Obtención de maltenos de referencia (blanco de maltenos, BM)

3.2.3 Preparación de las mezclas maltenos polímero, MMP

3.2.4 Caracterización de mezclas maltenos-polímero, MMP. Morfología

3.2.5 Comportamiento reológico

## **4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

4.1 Obtención de maltenos

4.2 Microscopía de fluorescencia de las MMP

4.3 Resultados de reología

4.3.1 Determinación de la RVL. Selección de porcentaje de deformación.

4.3.2 Barridos de Frecuencia

4.3.3 Aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura (TTSP).

Obtención de curvas maestras

## **5. CONCLUSIONES**

## **6. REFERENCIAS**

## **7. ANEXOS**

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición química del asfalto y masa molecular $M_n$ (13).....	07
Tabla 2. Características de los poli(estireno-bloque-butadieno-bloque-estireno-bloque) SBS y poli(estireno-bloque-butadieno-bloque) SB usados para preparar las mezclas maltenos-polímero.....	30

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.2.2.1 Estructuras típicas de (a) Saturados; (b) Aromáticos.....	09
Fig.2.2.2.2 (a) Estructura típica de resinas; (b) Estructura típica de asfaltenos.....	10
Fig. 2.2.3.1 Modelo coloidal: Asfalto sol; Asfalto gel ( Shell).....	12
Fig. 2.3.1.1 Algunas arquitecturas poliméricas.(a)lineal, (b) estrella, (c) ramificada, (d) peine, (e) en H, (f) en super-H, (g) dendrítica .....	15
Fig. 2.3.1.2 Estructuras de copolímeros: (a) alternante, (b) al azar, (c) en bloque y (d) injertado.....	16
Fig. 2.3.2.1 Representación de un copolímero SBS en bloque. Microdominios de poliestireno (círculos), embebidos en una matriz de polibutadieno.....	17
Fig. 2.3.2.2 Isómeros del polibutadieno.....	17
Fig. 2.4.3.1 Angulo de desfase $\delta$ .....	20
Fig. 2.4.4.1 flujo cortante simple.....	21
Fig. 2.4.4.2 geometría de platos paralelos.....	21
Fig. 2.4.5.1 Reómetro AR2000.....	21
Fig. 2.4.5.2 Reómetro de esfuerzo controlado.....	21
Fig.2.4.8.1 (a), Barridos de frecuencia a diferentes temperaturas, $G'$ vs $\omega$ , (b) Curva Maestra a la temperatura de referencia 200°C.....	28
Fig. 3.2.3.1 agitador (propela tipo Rushton).....	33

Fig.3.2.5.1 En la región viscoelástica lineal, el módulo complejo y la viscosidad compleja son independientes del esfuerzo aplicado.....	34
Fig. 4.2.1 M1T160S23.....	37
Fig.4.2.2 M3T172S11.....	37
Fig. 4.2.3 M5T162S5.....	37
Fig. 4.2.4 M7T160S26.....	37
Fig. 4.2.5 M9D150S15.....	37
Fig. 4.3.1 Geometrías sugeridas en función de las características viscoelásticas del material.....	39
Fig. 4.3.2 Geometría de platos paralelos, el peltier hace la función de plato inferior. El plato superior delimita el área. El espacio entre ellos establece el espesor de la muestra.....	39
Fig. 4.3.3 Barrido de porcentaje de deformación, 25°C. determinación de la RVL para BM.....	40
Fig. 4.3.4 Barrido de frecuencia( $\omega$ ). BM, 25°C. $G'$ , $G''$ y $\delta$ en función de $\omega$ .....	41
Fig. 4.3.5 $G'$ vs $\omega$ ; muestra BM.....	42
Fig. 4.3.6 Barrido de frecuencias, $G''$ vs $\omega$ ; muestra BM.....	42
Fig. 4.3.7 Barridos de frecuencia a 25 y 60°C, muestra BM.....	43
Fig. 4.3.8 Tan delta vs $\omega$ ; blanco de maltenos.....	44
Fig.4.3.9 (a) $G''$ vs $\omega$ , BM en la Fig.4.3.10(b), se ha ampliado la escala del eje del ángulo $\delta$ .....	45
Fig.4.3.10 La RVL para la muestra 7, está en el intervalo [0.8,10] porcentaje de deformación. Barrido de deformación, 25°C.....	46
Fig.4.3.11 La RVL para la muestra 4. Barrido de porcentaje $\gamma$ , 60°C, bajo el criterio de los módulos dinámicos independientes de la deformación.....	47
Fig.4.3.12 Barrido de frecuencia ( $\omega$ ). M7, 60°C. $G'$ , $G''$ y $\delta$ en función de $\omega$ .....	48
Fig.4.3.13 Desarrollo del módulo elástico, $G'$ , en función de la frecuencia (60°C). Todas las MMP presentan valores mayores a los que muestran los maltenos base MB.....	49

Fig.4.3.14. Desarrollo del módulo viscoso, $G''$ , en función de la frecuencia ( $60^{\circ}\text{C}$ ). Todas las MMP presentan valores mayores a los que muestran los maltenos base MB.....	50
Fig. 4.3.15 Curvas maestras del módulo elástico $G'$ en función de la frecuencia $\omega$ de las mezclas MMP1, MMP7 y BM. Estas curvas maestras fueron construidas tomando como referencia datos obtenidos a $25^{\circ}\text{C}$ .....	52
Fig. 4.3.16 Curvas maestras de $IG^*I$ en función de la frecuencia reducida de las mezclas MMP71 y MMP7. Estas curvas maestras toman como referencia la temperatura de $25^{\circ}\text{C}$ .....	53
Fig. 4.3.17 Curvas maestras de $\tan\delta$ en función de la frecuencia reducida de los maltenos de referencia, y de las mezclas MMP7 y MMP5. Estas curvas maestras toman como referencia la temperatura de $25^{\circ}\text{C}$ .....	54
Fig. 4.3.18 Curvas maestras de $\tan\delta$ en función de la frecuencia reducida de las mezclas MMP1 y MMP7. Estas curvas maestras toman como referencia la temperatura de $25^{\circ}\text{C}$ .....	55
Fig. 4.3.19 Curva maestra del módulo elástico $G'$ en función de la frecuencia $\omega$ de las mezclas MMP7 y MMP5. Estas curvas maestras fueron construidas tomando como referencia los datos obtenidos a $25^{\circ}\text{C}$ .....	56
Fig. 4.3.20 Curvas maestras de $\tan\delta$ en función de la frecuencia reducida de las mezclas MMP7 y MMP5. Estas curvas maestras toman como referencia la temperatura de $25^{\circ}\text{C}$ .....	57
Fig. 4.3.21 Curva maestra del módulo elástico $G'$ en función de la frecuencia $\omega$ de las mezclas MMP2 y MMP8. Estas curvas maestras fueron construidas tomando como referencia los datos obtenidos a $25^{\circ}\text{C}$ .....	59
Fig. 4.3.22 Curvas maestras de $\tan\delta$ en función de la frecuencia reducida de las mezclas MMP2 y MMP8. Estas curvas maestras toman como referencia la temperatura de $25^{\circ}\text{C}$ .....	60
Fig. 4.3.23 Curva maestra del módulo elástico $G'$ en función de la frecuencia $\omega$ de las mezclas MMP5 y MMP9. Estas curvas maestras fueron construidas tomando como referencia los datos obtenidos a $25^{\circ}\text{C}$ .....	62

Fig. 4.3.24 Curvas maestras de  $\tan\delta$  en función de la frecuencia reducida de las mezclas MMP5 y MMP9. Estas curvas maestras toman como referencia la temperatura de 25°C..... 63

Fig. 4.3.25 Curva maestra del módulo elástico  $G'$  en función de la frecuencia  $\omega$  de las mezclas MMP3 y MMP10. Estas curvas maestras fueron construidas tomando como referencia los datos obtenidos a 25°C..... 65

Fig. 4.3.26 Curvas maestras de  $\tan\delta$  en función de la frecuencia reducida de las mezclas MMP3 y MMP10. Estas curvas maestras toman como referencia la temperatura de 25°C..... 66

## RESUMEN

Con objeto de examinar el comportamiento reológico de mezclas de maltenos con polímeros elastoméricos, en el presente estudio se prepararon mezclas de maltenos con polímeros en bloque del tipo estireno-butadieno, SB, y estireno-butadieno-estireno, SBS, con un alto contenido de enlaces trans, en el bloque de polibutadieno, PB-alto trans (enlaces trans > 80%). Los maltenos empleados se obtuvieron por el método de extracción con n-heptano, a partir de asfalto de clasificación AC20 proveniente de la refinería de Salamanca, Gto., México. La morfología y las propiedades reológicas de estas mezclas fueron evaluadas mediante microscopía de fluorescencia y análisis reológico. La caracterización reológica consistió en determinaciones oscilatorias de pequeña amplitud, método SAOS. La microscopía de fluorescencia reveló que el contenido de polímero en la proporción de 7.5% p/p, es suficiente para producir una inversión de fases consistente en una fase continua de polímero hinchado por los aceites ligeros saturados provenientes de los maltenos y una fase dispersa de maltenos. Los resultados reológicos mostraron que, debido a la capacidad de los bloques de poliestireno, PS, para formar microdominios integrados por nódulos que imparten rigidez a la estructura polimérica, existe una fuerte dependencia entre las características del polímero (contenido total de PS, presencia y longitud de bloques extremos de PS en la cadena) y el comportamiento de las propiedades reológicas, módulo elástico  $G'(\omega)$ , módulo viscoso  $G''(\omega)$  y  $\tan(\delta)$ , denominado factor de pérdida, en todo el intervalo de frecuencias investigado; agregar polímeros a los maltenos mejoró las propiedades reológicas de los maltenos tales como respuestas elásticas incrementadas a altas temperaturas y menores factores de pérdida a bajas frecuencias-altas temperaturas. Propiedades que se traducen en menor susceptibilidad térmica y por tanto un mejor desempeño de asfaltos modificados con estos polímeros para la aplicación de carpetas de rodamiento vehicular.

## 1.1 Introducción

En el mundo existe una gran demanda por la construcción de carreteras y su mantenimiento; el material más extensamente empleado es el asfalto. Este material posee grandes cualidades como material aglutinante, adhesivo y con gran resistencia al intemperismo. Sin embargo, el asfalto es sensible a las temperaturas extremas, se torna frágil y se agrieta o estropea en condiciones de baja temperatura, se suaviza a altas temperaturas y fluye, ocasionando la deformación de la carpeta [1, 2, 3].

En las últimas dos décadas se ha hecho un gran esfuerzo científico y tecnológico dedicado al desarrollo y mejora de materiales asfálticos para la construcción de carreteras, ya que las especificaciones de éstas son cada día más estrictas [4,5]. La tecnología en materia asfáltica se ha enfocado al desarrollo de carpetas asfálticas con mayor duración, con menor huella al paso de vehículos, mayor repelencia al agua (alta hidrofobicidad), mayor resistencia a la radiación ultravioleta, mayor resistencia a la lluvia, mayor agarre con la llanta, mejor adhesión entre el asfalto y el material pétreo, mayor facilidad para la reparación de baches, reparación de baches a baja temperatura, etc.

Aun cuando una gran cantidad de materiales se agrega al asfalto para mejorar sus características de desempeño, la modificación del asfalto se logra mediante la adición, generalmente de polímeros de diversos tipos, obteniendo resultados diversos [6]. El asfalto modificado se ha convertido con mucha frecuencia en una buena opción para la fabricación de carpetas asfálticas de alto desempeño.

El uso de polímeros sintéticos para modificar el desempeño del adherente asfáltico y extender su vida útil se remonta a los años sesenta del siglo pasado [7].

Propiedades importantes tales como la susceptibilidad térmica, el envejecimiento ambiental y su resistencia a fluir son de esta manera mejoradas. Los tipos de polímero con más éxito en la formulación de asfaltos son los copolímeros en bloque estireno-butadieno-estireno y estireno-butadieno. Estos polímeros son polímeros termoplásticos y exhiben una morfología bifásica, una fase de bloques terminales de poliestireno, con una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) alrededor de  $100^\circ\text{C}$ , y una fase elastomérica debida a los bloques centrales de polibutadieno ( $T_g \cong -80^\circ\text{C}$ ); el poliestireno es un dominio rígido disperso en la matriz elastomérica de polibutadieno. Debido a que la temperatura de operación está normalmente entre estos dos valores de  $T_g$ , el contenido de poliestireno y el peso molecular del polímero tienen una influencia profunda sobre las propiedades de desempeño del material compuesto asfalto-polímero.

Para su estudio, el asfalto es sometido a disolución en un disolvente lineal saturado, el más empleado es el n-heptano, bajo condiciones de calentamiento con reflujo y agitación durante una hora. Los compuestos solubles son denominados maltenos y los insolubles son conocidos como los asfaltenos [8, 9]. Los maltenos se caracterizan en general por ser de menor peso molecular y menor polaridad que los insolubles asfaltenos. Al adicionar polímero al asfalto, los maltenos aceitosos son absorbidos por el polímero, lo cual resulta en hinchamiento y extensión del polímero. El polímero se hincha de 6 a 9 veces su volumen inicial. En un sistema de dos fases, esto es referido como una fase rica en polímero y si esta fase es suficientemente extendida llegará a ser macroscópicamente continua por toda la mezcla. Esto normalmente sucede cuando el contenido de elastómero es relativamente alto ( $>5\%$  p/p) [1].

La naturaleza del bloque de polibutadieno de los copolímeros tipo SB y SBS tiene enorme influencia en las propiedades de la mezcla asfalto-polímero, tales como flexibilidad a baja temperatura, estabilidad térmica y resistencia al flujo.

## **1.2 Objetivo general**

Describir el comportamiento reológico de mezclas maltenos-polímero, MMP, mediante pruebas de flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud, SAOS.

## **1.3 Metodología**

A partir de asfalto AC-20 procedente de la refinería de PEMEX en Salamanca, Méx., extraer un lote de maltenos empleando un método normalizado (D3279-90 ASTM y D4124-86 ASTM)

Someter una muestra de los maltenos extraídos, al mismo tratamiento térmico empleado para obtener las mezclas maltenos-polímero (MMP), a fin de contar con una muestra de maltenos de referencia.

Obtener mezclas de maltenos con copolímeros estireno-butadieno de microestructura alto trans (>70% trans).

Caracterizar el comportamiento reológico de muestras de maltenos y mezclas de maltenos-polímero, MMP, en la región viscoelástica lineal (LVR), mediante pruebas de flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud, método SAOS [10, 11, 12].

## **2. MARCO TEÓRICO**

### **2.1 Antecedentes**

Es notable observar la controversia que existe respecto a la definición y empleo de los términos asfalto y betún. En el presente trabajo se empleará el término asfalto, por ser el más utilizado en América, siendo las palabras asfalto y betún intercambiables, aun cuando con frecuencia, en esta región el término betún se refiere a un asfalto natural, reservando el término asfalto para aquél que proviene del procesamiento del petróleo en las refinerías.

Este material fue ampliamente utilizado por civilizaciones antiguas como la Sumeria, Caldea, Fenicia, Hindú y China, destacando ciudades como: Babilonia,

Mesopotamia, Mohenjodaro, Harappa, Grecia y Roma [13]. También debemos mencionar a las civilizaciones de la América Prehispánica y particularmente en México recibía el nombre de “chapopohtli” en el idioma náhuatl [14], término que actualmente aún se emplea y ha derivado a “chapopote”, este término, empleado coloquialmente, no establece diferencia entre el material de origen natural y el proveniente de las refinerías. Este material fue empleado como adhesivo en la elaboración de armas como hachas de piedra, lanzas y flechas al final del neolítico, posteriormente en la construcción para unir piedras, como impermeabilizante en la construcción de embarcaciones, entre los pueblos de Mesoamérica también se utilizó como combustible en lámparas ceremoniales, utilizado como colorante en estatuillas y objetos de cerámica y como remedio para enfermedades de la piel.

Varias definiciones han sido propuestas para describir al asfalto. El asfalto (Chemical Abstracts Service, CAS No. 8052-42-4), es un adherente de color pardo oscuro a negro, semisólido o sólido o líquido viscoso, obtenido de manera natural, o producido por la destilación no destructiva de petróleo crudo. Esta definición es de uso extendido, no obstante, algunos autores consideran que este material es mejor descrito como un líquido viscoelástico, a temperatura ambiente [15].

Como resultado del desarrollo histórico de la investigación relativa a las relaciones existentes entre las propiedades fisicoquímicas y el desempeño práctico del asfalto, se ha propuesto que el asfalto está constituido por un sistema coloidal, en este sentido son las publicaciones de Richardson en 1898 [16], 1915 [17], y Rosinger en 1914 [18], no obstante, la primera descripción de la estructura coloidal del asfalto es generalmente atribuida a Nellensteyn presentada en 1923 [19]. Para su estudio, el asfalto ha sido solubilizado empleando diferentes disolventes, siendo el n-heptano el más empleado, el método se describe en las normas D4124-86 ASTM [8] y D3279-90 ASTM [9]. La parte soluble del asfalto contiene los compuestos más ligeros, denominados maltenos, mientras que los insolubles son compuestos de mayor masa molecular y son denominados asfaltenos. El modelo

micelar propone que el asfalto está constituido por un sistema bifásico, una fase continua constituida por los maltenos, y una fase dispersa constituida por los asfaltenos. El asfalto es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, la parte malténica puede ser subdividida en compuestos saturados, resinas, compuestos aromáticos polares y compuestos aromáticos nafténicos [15, 20].

La composición química de un asfalto depende del sitio de extracción y tipo de procesamiento, presentándose diferencias en cuanto a la cantidad relativa entre asfaltenos y maltenos, y la composición química específica de cada fase. Este hecho es importante, ya que se ha establecido que las propiedades del asfalto dependen de la relación entre la fase dispersa, asfaltenos, y la fase dispersante, maltenos, así como de la composición química individual de cada fase.

Como se mencionó anteriormente, el asfalto ha sido utilizado desde la prehistoria como adhesivo e impermeabilizante y ha tenido algunos usos curiosos tales como el ser empleado en el embalsamamiento de momias en el antiguo Egipto y como fármaco. En la actualidad se utiliza ampliamente como impermeabilizante de techos, para el sellado de lagunas industriales, sellado de diques y para el control de erosión en bahías pues es resistente al agua de mar y tiene buena resistencia mecánica a las olas y mareas. Otras aplicaciones interesantes son el recubrimiento en el manejo de desechos y como adhesivo bituminoso. Sin embargo, el mayor uso del asfalto es para la aplicación de carpetas asfálticas en carreteras de diferente tipo, desde carreteras para tránsito vehicular terrestre, hasta pistas de aterrizaje, estas carreteras en su conjunto constituyen el sistema circulatorio de la economía mundial. En esta última aplicación del asfalto, se observa que las carreteras construidas con asfaltos convencionales se deterioran con rapidez por envejecimiento y sensibilidad a las temperaturas extremas ya que a temperaturas bajas existe resquebrajamiento, mientras que a temperaturas altas el material fluye bajo el tráfico vehicular, consecuentemente los costos de mantenimiento son altos. Estos costos aumentan en función del tiempo, debido al incremento en la densidad de tráfico [21].

El rendimiento de una carpeta asfáltica para carretera es controlado por las propiedades del adherente, único material deformable, el cual forma una matriz continua [22,23]. Por lo tanto, para minimizar el deterioro y, por consiguiente, aumentar la durabilidad de un pavimento flexible, el material bituminoso o adherente debe mejorar sus propiedades de rendimiento como son: resistencia a la deformación permanente (flujo del material), fractura a bajas temperaturas, sensibilidad térmica, fatiga por carga, desgaste, susceptibilidad al agua y envejecimiento [24, 25, 26].

## **2.2 Naturaleza del asfalto**

Para un mejor estudio de la composición del asfalto, se ha recurrido al proceso de extracción por disolvente, el más empleado es el llamado Método SARA, para obtener cuatro fracciones: compuestos saturados, compuestos aromáticos, resinas y asfaltenos. En ocasiones no se utilizan los términos aromáticos y resinas, en su lugar, se emplean los términos compuestos aromáticos nafténicos y compuestos aromáticos polares [8, 9, 20].

Alternativamente, con propósitos de análisis únicamente, es posible emplear una técnica basada en la cromatografía de capa fina asociada a un detector de ionización de flama, esta técnica es denominada sistema latroscan [27].

### **2.2.1 Composición Química.**

El asfalto consiste principalmente de compuestos que contienen átomos de carbono (80-88% p) y átomos de hidrógeno (8-12% p). Esto da a los hidrocarburos un contenido generalmente superior a 90% p con una relación molar hidrógeno a carbono H/C de alrededor de 1.5. Esta relación es por tanto, intermedia entre la correspondiente a la de las estructuras aromáticas (benceno, tiene H/C =1) y aquella de los alcanos saturados (H/C ~ 2) [15, 28].

Adicionalmente, compuestos con heteroátomos como azufre (0-9% p), nitrógeno (0-2% p) y oxígeno (0-2% p) están presentes. Igualmente se encuentran trazas de metales, típicamente vanadio, hasta 2000 ppm, níquel hasta 200 ppm. El azufre es

generalmente el átomo polar de mayor concentración, aparece en la forma de sulfuros, tioles y en menor proporción como sulfóxidos. El oxígeno se presenta en la forma de cetonas, fenoles y, en menor cantidad como ácidos carboxílicos. El nitrógeno se presenta típicamente en estructuras pirrónicas y piridínicas, e igualmente forma especies tales como 2-quinolonas, las cuales poseen un grupo ácido (ácido carboxílico) y un grupo básico (amina terciaria) lo que les confiere propiedades anfotéricas. La mayoría de los metales forman complejos tales como metaloporfirinas.

El peso molecular promedio en número del asfalto está típicamente en el rango de 600-1500 g/mol. Sin embargo, la distribución se extiende a pesos moleculares hasta 15,000 g/mol y los valores reportados en la literatura pueden variar dependiendo de la técnica experimental aplicada. Los valores proporcionados en la Tabla 1, fueron determinados por osmometría de presión de vapor en tolueno y piridina a 60°C, ASTM D2503 [30].

**Tabla 1. Composición química del asfalto y masa molecular Mn [15].**

Composición típica de asfalto; análisis elemental; masa molar promedio en número.								
	H/C	C	H	O %	N	S	Mn g/mol	Solvente conforme ASTM D4124.
Asfalto	1.5	80-88	8-12	0-2	0-2	0-9	600-1500	
Compuestos Saturados	1.9	78-84	12-14	<0.1	<0.1	<0.1	470-880	n-heptano
Compuestos Aromáticos	1.5	80-86	9-13	0.2	0.4	0-4	570-980	tolueno; tol/metanol
Resinas	1.4	67-88	9-12	0.3-2	0.2-1	0.4-5	780-1400	tricloroetileno
Asfaltenos	1.1	78-88	7-9	0.3-5	0.6-4	0.3-11	800-3500	n-heptano insoluble

### 2.2.2 Método SARA; Fracciones Malténica y Asfalténica.

El asfalto puede ser fraccionado por extracción con disolventes. El análisis SARA (Saturated-Aromatics-Resins-Asphaltenes) es un método que emplea la solubilidad para caracterizar los componentes del asfalto separándolos en fracciones. De acuerdo a las normas ASTM D412-86 y D 3279-90 [8, 9, 20], la

muestra de asfalto se mezcla con el disolvente n-heptano en una relación normalizada y la fase que no se solubiliza constituye la fracción de asfaltenos, mientras que la parte que se solubiliza constituye la fracción denominada maltenos (suele ser llamada “petrolenos”). Posteriormente, mediante un método cromatográfico, los maltenos son separados en tres fracciones: compuestos saturados, compuestos aromáticos y resinas. Finalmente, al aplicar el método SARA, se obtienen las cuatro fracciones (la cuarta fracción son los asfaltenos insolubles en el n-heptano). En este estudio, la separación se llevó a cabo hasta la obtención de las fracciones maltenos y asfaltenos.

Entonces, de manera general se puede decir que el asfalto está compuesto de maltenos y asfaltenos. La utilidad del método SARA es que al obtener las cuatro fracciones, es posible un ulterior análisis de cada una de las fracciones y determinar su composición. De tal manera que la Tabla 1 presenta la composición elemental de estas fracciones.

- Los compuestos saturados, prácticamente aceites viscosos no polares, son hidrocarburos saturados, mayormente constituidos por cadenas lineales, cadenas ramificadas y de parafinas cíclicas, por lo que tienen muy baja reactividad, con pesos moleculares similares a los de los compuestos aromáticos no polares.
- Los compuestos aromáticos incluyen compuestos de anillos bencénicos fusionados con anillos saturados unidos a cadenas de hidrocarburo, tienen alta capacidad para disolver otros compuestos de alto peso molecular, sus pesos moleculares llegan hasta 2,000. Son los componentes mayoritarios del asfalto.

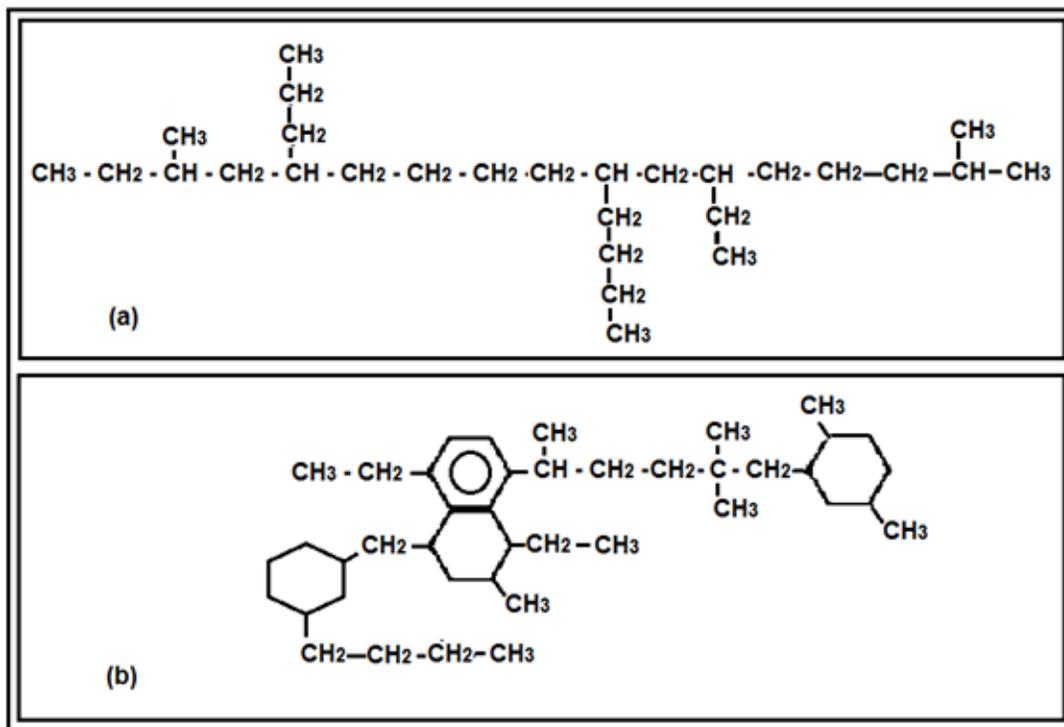


Fig. 2.2.2.1 Estructuras típicas de (a)Saturados; (b) Aromáticos. [31]

- Las resinas son sólidos o semisólidos a temperatura ambiente, constituidas por sistemas de anillos aromáticos muy polares fuertemente adhesivos, conteniendo nitrógeno, oxígeno o azufre; se ubican rodeando a los asfaltenos haciendo que el asfalto resultante sea estable, la relación resinas/asfaltenos gobierna el tipo coloidal (sol, o gel), los pesos moleculares pueden llegar a 50,000.
- Los asfaltenos son compuestos sólidos a temperatura ambiente, de color negro a negro-marrón, altamente polares, complejos integrados por anillos aromáticos conteniendo nitrógeno, oxígeno y azufre. Los pesos moleculares pueden llegar hasta 100,000.

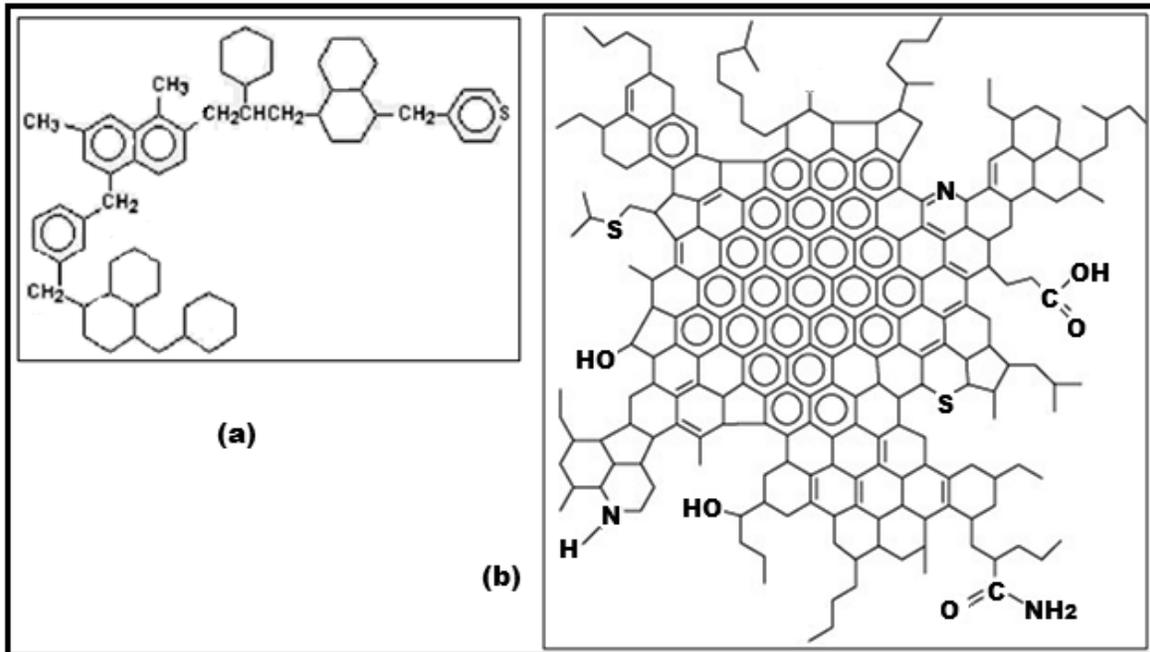


Fig. 2.2.2.2 (a)Estructura típica de resinas [31]; (b)Asfaltenos, estructura típica [32]

### 2.2.3 Estructura del Asfalto

La composición química (estructura y asociaciones moleculares) del ligante asfáltico influye en las propiedades físicas y mecánicas de las mezclas asfálticas, para representar y explicar el comportamiento reológico del asfalto, se emplean principalmente dos modelos: el modelo coloidal y el modelo microestructural [30].

- El **modelo microestructural** plantea que el asfalto es una mezcla de moléculas complejas que se mantienen separadas entre sí, no dando lugar a asociaciones y que el comportamiento reológico del material está relacionado con la intensidad de las fuerzas resultado de las interacciones moleculares polares [30]. Una variación de esta idea es que el asfalto es una mezcla de fases amorfas y cristalinas. Este modelo se ha desarrollado en el marco del programa estratégico SHRP (Strategic Highway Research Program) de Norteamérica; el asfalto es considerado como una mezcla de diversas moléculas, tanto polares, como no polares que interactúan unas con otras. Estas moléculas pueden formar asociaciones débiles, incluso redes que se dispersan en el asfalto, pudiendo existir

concentraciones localizadas de moléculas similares. Estas asociaciones conforme se forman, se rompen, constituyendo un proceso continuo de asociación-dispersión como una respuesta a los cambios en la temperatura y a los esfuerzos físicos manteniéndose unidas a través de fuerzas débiles. Las moléculas polares interactúan, confiriéndole al asfalto propiedades elásticas, las moléculas no-polares contribuyen al comportamiento viscoso del asfalto, controlando sus propiedades a temperaturas bajas.

- En el **modelo coloidal** el asfalto es considerado como una dispersión coloidal en la cual los asfaltenos son partículas de soluto (con un tamaño promedio de 100nm); las parafinas, aceites aromáticos y las resinas constituyen la fase continua llamada maltenos.

En general, en una dispersión coloidal, las partículas coloidales son tan pequeñas ( $<10\mu\text{m}$ ) que permanecen suspendidas en el líquido indefinidamente. Un sol es una mezcla de partículas coloidales en un líquido. No es una disolución porque cada partícula contiene aún miles de moléculas, pero no es tampoco una mezcla ordinaria porque las partículas están permanentemente suspendidas en el líquido. Un sol es un fluido porque cada partícula está completamente rodeada de líquido. Sin embargo, en el caso en el que la concentración de partículas es grande, las partículas pueden adherirse hasta formar una red continua en la cual queda disperso el líquido en forma de gotitas de tamaño coloidal, entonces la dispersión recibe el nombre de gel, el cual es relativamente rígido comparado con el fluido sol, porque en la dispersión gel el líquido está rodeado de sólido [33]. Así, en el caso del asfalto, se pueden identificar dos tipos de estructuras: Asfaltos tipo Sol, en los cuales las micelas de asfaltenos se mueven libremente entre sí debido a que la proporción de asfaltenos es baja en relación a la proporción de maltenos. En tanto los asfaltos tipo gel tienen estructuras en las cuales las micelas establecen contacto entre sí por todo el volumen bituminoso, debido a la gran concentración de asfaltenos frente a la proporción menor de maltenos. Desde luego, existen asfaltos de estructura intermedia entre sol y gel.

Aún cuando la controversia continua, el modelo coloidal sigue siendo el modelo de más amplio uso para interpretar el comportamiento reológico de los asfaltos y sus mezclas.

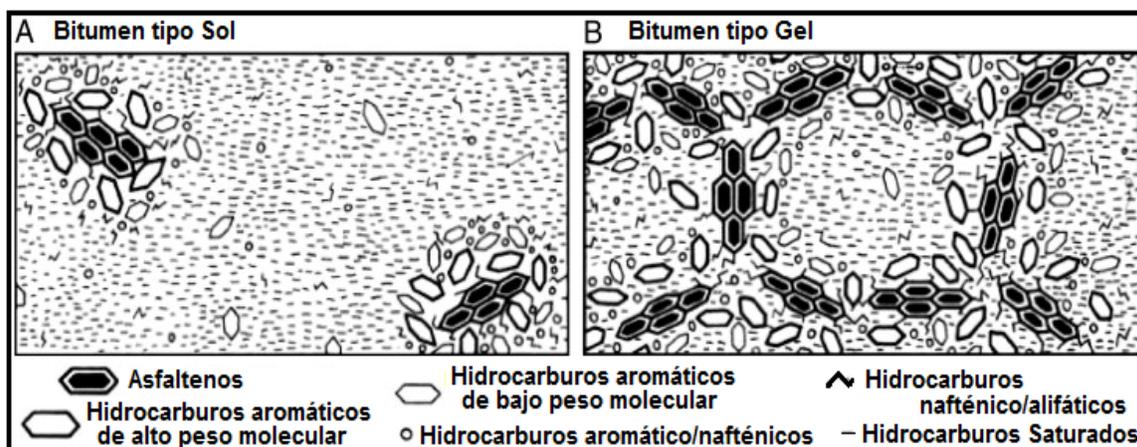


Fig. 2.2.3.1 Modelo coloidal: (A) Asfalto sol; (B) Asfalto Gel [7]

### 2.3 Polímeros.

Con la finalidad de mejorar el funcionamiento del asfalto se ha recurrido a diferentes materiales, es el caso del uso de cal, amidas, aminas, compuestos de zinc, plomo, aceites naturales y ácidos, entre otros. Por los resultados obtenidos al adicionar polímeros a los asfaltos, actualmente existe un enorme volumen de trabajos publicados y continúa la investigación intensa relativa a la modificación del asfalto con polímeros [34, 35, 36].

No obstante la investigación intensa de estos sistemas compuestos, la necesidad de desarrollar nuevos materiales asfálticos con propiedades superiores, justifica la constante investigación en modificación de asfaltos con polímeros, acentuando la necesidad de identificar y describir las relaciones a nivel molecular entre el polímero modificador y el asfalto base.

Los materiales compuestos asfalto-polímero son denominados comúnmente como asfaltos modificados con polímero, AMP. Un polímero se considera como

compatible, o susceptible de ser empleado en modificación de asfaltos, si la mezcla de ambos exhibe propiedades convencionales de los adhesivos asfálticos: homogeneidad, ductilidad, cohesión y adhesión.

Uno de los desafíos que confrontan los estudiosos de la química es relacionar la abstracción de las fórmulas químicas y los principios físicos a la realidad aplicada de la industria química y los productos de consumo, lo cual puede conducir a una clasificación no oficial de las macromoléculas en base a su aplicación en la industria de los polímeros, existiendo cinco grandes grupos: plásticos, fibras, hules (elastómeros), adhesivos y recubrimientos, estos dos últimos son delineados por su aplicación final [37]. La diferenciación y resultante aplicación de los primeros tres se basa en una propiedad mecánica en particular, el módulo, el cual en términos comunes significa rigidez. Las fibras poseen los mayores módulos, los hules los menores. En estos tres grupos se incluyen productos naturales y sintéticos.

Los polímeros pueden ser termoplásticos o termofijos, siendo los termoplásticos los polímeros que se emplean en la modificación de asfalto, entre los que se pueden nombrar como estudiados con mayor frecuencia están el polietileno (PE), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS) y poliacetato de etilén-vinilo (EVA). Los hules o elastómeros (hules naturales y sintéticos) son polímeros que exhiben resiliencia, o la habilidad de estirarse y retraerse rápidamente [37]

En muchas aplicaciones industriales, los hules son entrecruzados, obteniéndose estructuras fijas que restringen el deslizamiento relativo entre moléculas. Los elastómeros no entrecruzados son frecuentemente referidos como elastómeros termoplásticos. Estos polímeros hacen uso de la tecnología de síntesis en bloque y son ampliamente usados en la modificación de asfaltos para la aplicación en carpetas vehiculares.

Los más usados son el hule natural (NR), polibutadieno (PB), poliisopreno (IR), copolímero isobuteno-isopreno (IIR), policloropreno (CR), copolímero estireno-butadieno (SBR) y copolímero estireno-butadieno-estireno en bloque (SBS). De estos polímeros elastoméricos, los copolímeros SBR Y SBS son los que han sido considerados como los más atractivos para su estudio en AMP [1,44]

Por sus propiedades, los polímeros SBS pertenecen al grupo de los elastómeros termoplásticos o hules termoplásticos. Estos polímeros poseen una morfología bifásica, con dominios esféricos formados por la parte estirénica dentro de una matriz o malla de polibutadieno. Los dominios de poliestireno actúan como entrecruzamientos físicos, formando así redes elastoméricas. La naturaleza termoplástica de los polímeros SBS a altas temperaturas y la posibilidad que tienen de formar una red continua a temperaturas bajas son cualidades que hacen deseable su aplicación en la modificación de asfaltos.

El uso de polímeros SBS como modificadores para asfaltos fue desarrollado alrededor de 1960 por Shell Chemical Company. Desde entonces un gran número de artículos han sido publicados al respecto, sin embargo, a pesar del esfuerzo realizado, aún no se ha podido caracterizar los AMP sin ambigüedades, tanto por la naturaleza complicada del asfalto, como por las interacciones complejas que ocurren entre asfalto y polímero.

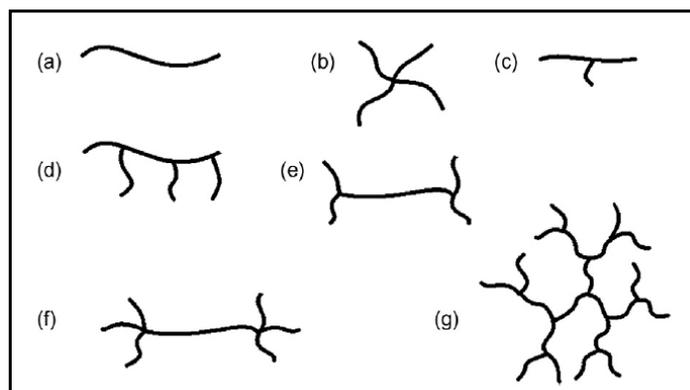
Se vive una era de polímeros: plásticos, fibras, elastómeros, adhesivos y recubrimientos. Clasificación que abarca la mayoría de las aplicaciones de los polímeros a nuestra vida diaria [37]. Normalmente, se obtiene un determinado polímero y, posteriormente, tomando en cuenta las propiedades que presente, se determina su posible aplicación. Por otra parte, el “diseño a la medida”, presupone desarrollar un polímero con las características deseables para una posible aplicación, lo cual es posible mediante un enfoque científico. Así, la visión ingenieril actual es desarrollar el enfoque científico, investigando cómo las diferentes características que poseen los polímeros determinan su comportamiento. Para ello es preciso producir polímeros con características

específicas, describir su comportamiento fisicoquímico estableciendo las relaciones entre esas características y las propiedades de estudio. Con esta finalidad, es importante llevar a cabo dichos estudios utilizando sistemas relativamente sencillos, es decir, empleando “polímeros modelo”, que posean las características que representen apropiadamente los sistemas complejos cuyos comportamientos se deseen estudiar [38].

### 2.3.1 Generalidades

Los polímeros o macromoléculas son sintetizados a partir de moléculas simples llamadas *monómeros* mediante un proceso denominado *polimerización* y, como resultado de este proceso, se obtendrá un polímero con características específicas como el peso molecular, la arquitectura y la secuencia monomérica; estas características son determinantes en las propiedades que poseerá el polímero.

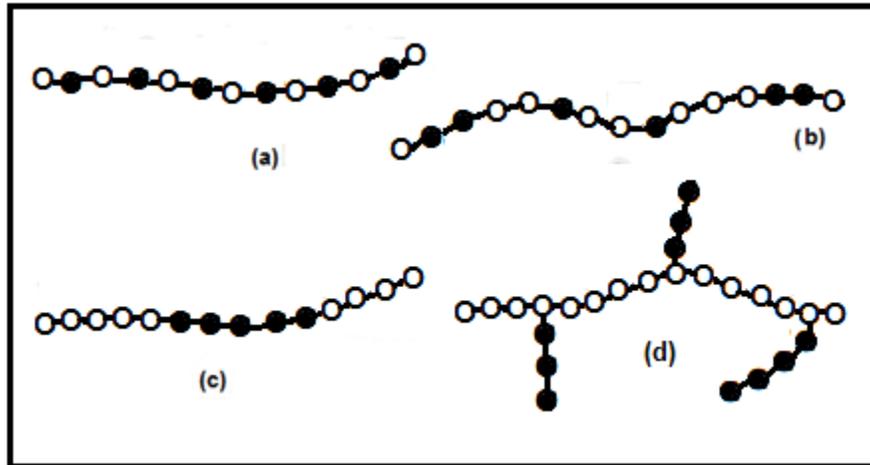
El tamaño y la forma de los polímeros están íntimamente relacionados a sus propiedades [40]. La Figura 2.3.1.1 muestra algunos tipos de arquitecturas poliméricas. La forma, o arquitectura del polímero puede ser lineal, ramificada, en estrella, en forma de peine, escalera, etc.



**Fig. 2.3.1.1 Algunas arquitecturas poliméricas. (a) lineal, (b) estrella, (c) ramificada, (d) peine, (e) en H, (f) en super-H, (g) dendrítica. [37, adaptación].**

Por secuencia monomérica se entiende el arreglo de las especies monoméricas a lo largo de la cadena, cuando se trata de un polímero cuyos monómeros son de una sola especie, se trata de un *homopolímero*, mientras que un *copolímero* es aquel polímero que en su cadena incorpora dos o más especies monoméricas. La

Figura 2.3.1.2 muestra que en las cadenas poliméricas las especies monoméricas pueden estar arregladas en forma aleatoria, alternante, o en bloque.



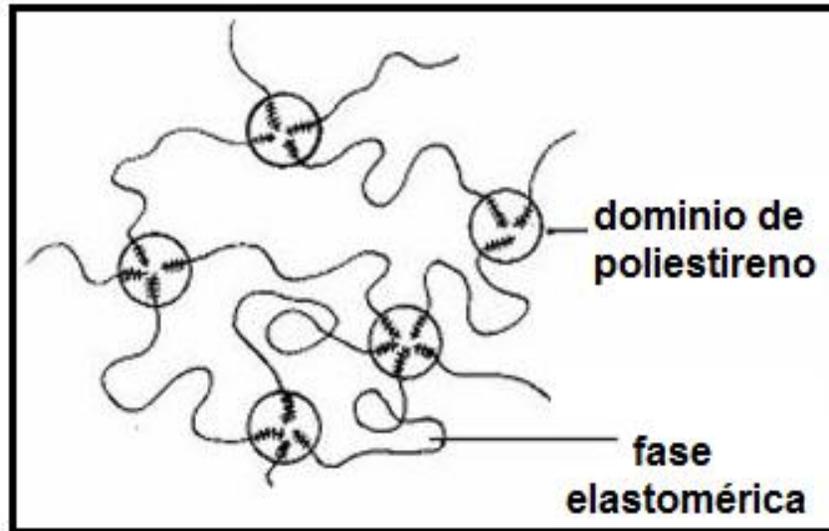
**Fig. 2.3.1.2 Estructuras de copolímeros: (a) alternante, (b) al azar, (c) en bloque y (d) injertado. [48, adaptación]**

En la modificación de asfaltos se han empleado diversos copolímeros elastoméricos, siendo los copolímeros de estireno-butadieno los que han sido más estudiados para esta aplicación por sus propiedades elastoméricas y termoplásticas.

### **2.3.2 Copolímeros en bloque SB y SBS**

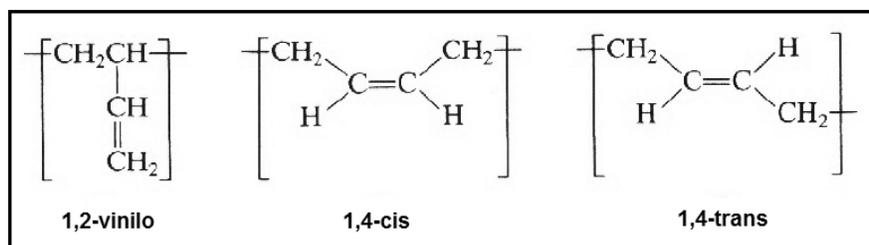
Recientemente, la tecnología de copolímeros en bloque ha sido aplicada al entrecruzamiento físico. El método involucra la síntesis de copolímeros del tipo AB y ABA en los cuales los bloques A y B difieren sustancialmente en estructura. Considerando el caso de los copolímeros SBS, una cadena flexible como el polibutadieno, unida en cada uno de sus extremos con bloques cortos de un polímero rígido como el poliestireno. A causa de que el polibutadieno y el poliestireno son inherentemente inmiscibles (incompatibles), los bloques de poliestireno tienden a agregarse y forman fases separadas (microdominios) dentro de la matriz polimérica. De manera que, tal como se muestra en la Figura 2.3.2.1, los copolímeros SBS poseen una morfología bifásica, con dominios esféricos

formados por la parte estirénica dentro de una matriz o malla de polibutadieno. Los dominios de poliestireno actúan como entrecruzamientos físicos, formando así redes elastoméricas. La naturaleza termoplástica de los polímeros SBS a altas temperaturas y la posibilidad que tienen de formar una red continua a bajas temperaturas, hacen a estos polímeros adecuados para el uso en modificación de asfaltos.



**Fig. 2.3.2.1 Representación de un copolímero SBS en bloque. Microdominios de poliestireno (círculos), embebidos en una matriz de polibutadieno [49]**

El polibutadieno es uno de los materiales sintéticos de mayor uso para mejorar las propiedades viscoelásticas de materiales compuestos, tal es el caso del asfalto modificado con polímero. La Figura 2.3.2.2 muestra la presencia de una doble ligadura en la unidad monomérica. Este polímero puede presentar isomería y diferentes configuraciones en función de la cantidad relativa de sus isómeros 1,4-cis, 1,4-trans y 1,2-vinilo y del arreglo de éstos en la cadena polimérica.



**Fig. 2.3.2.2 Isómeros del polibutadieno [38]**

Las propiedades del polibutadieno tendrán gran dependencia de su composición isomérica, también llamada *microestructura*. Tal es el caso del polibutadieno con una configuración con un alto porcentaje de enlaces 1,4-cis (93-98%) posee excelentes propiedades elastoméricas, por lo que al igual que el 1,2-vinilo es utilizado en la elaboración de llantas automotrices [38].

En función de la proporción de enlaces trans, el polibutadieno puede ser un elastómero (enlaces 1,4-trans, 70-90%) o una resina termoplástica (enlaces 1,4-trans >90%) con un alto grado de cristalinidad. Este 1,4-alto-trans polibutadieno presenta buena resistencia a la tensión, resistencia al rasgado y fatiga por flexión, poseen buena estabilidad oxidativa y resistencia a la abrasión, así como excelentes propiedades dinámicas como resistencia a la deformación y al impacto. Por estas razones, es de gran interés describir el comportamiento de materiales como los copolímeros en bloque SBR y SBS con bloques de 1,4-trans polibutadieno para su aplicación en la modificación de asfaltos para carpetas de rodamiento vehicular.

Los copolímeros en bloque SBR y SBS han sido sintetizados con un alto contenido de enlaces 1,4-trans mediante el método de polimerización aniónica, para mantener un buen control sobre parámetros tales como microestructura, distribución de pesos moleculares, morfología y funcionalidad del grupo terminal. La macroestructura de los polímeros y el peso molecular se controlan mediante el ajuste de la composición del iniciador, el cual comprende un complejo organometálico basado en n-butil-litio ( $n\text{-}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Li}$ ), trioctil aluminio  $[\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3]$  y etil-hexóxido de bario  $(\text{RO})_2\text{Ba}$  [38].

## **2.4 Reología**

La palabra reología proviene del griego reos, fluir y logos, estudio, en consecuencia la reología es la ciencia que estudia el flujo y la deformación de la

materia [50]. El flujo es un caso particular de la deformación; en este sentido, los estudios reológicos pretenden explicar la manera en que los materiales responden a la aplicación de un esfuerzo o una deformación; puede decirse que es la ciencia que estudia las relaciones Esfuerzo-Deformación de la materia. Estas relaciones fundamentales son llamadas relaciones constitutivas o ecuaciones reológicas de estado [10, 11, 12].

#### **2.4.1 Materiales Viscoelásticos**

Como se ha mencionado, la reología es importante para el estudio de los asfaltos porque da información útil durante el procesamiento del material y, además, esta información puede ser relacionada con el comportamiento de la carpeta asfáltica.

El área de estudio de la reología está delimitada por los sólidos ideales y en el otro extremo se tiene a los líquidos newtonianos. La característica principal de los sólidos es la elasticidad, es decir, la capacidad de sufrir deformaciones, almacenando energía y una vez que es retirada la fuerza externa que ha producido la deformación, el sólido es capaz de devolver la energía y recuperar sus dimensiones originales. Por contraparte, un líquido sufrirá una deformación permanente, fluirá bajo la influencia de una fuerza externa, presentando un comportamiento viscoso, es decir, se perderá energía por fricción. Los materiales reales se comportan entre estos dos extremos y son denominados materiales viscoelásticos, es decir, al describir su deformación bajo la presencia de una fuerza externa tendrán una componente elástica y una componente viscosa.

#### **2.4.2 Concepto de Región Viscoelástica Lineal.**

De acuerdo con Bill Graessley [51, 52] si la deformación es pequeña o aplicada lo suficientemente lenta, los arreglos moleculares nunca estarán lejos del equilibrio. La respuesta mecánica es entonces justamente reflejo de los procesos dinámicos a nivel molecular los cuales ocurren constantemente, aun para un sistema en equilibrio. Este es el dominio de la **viscoelasticidad lineal**. Las magnitudes del

esfuerzo y la deformación están linealmente relacionadas y el comportamiento para cualquier líquido es descrito por una función sencilla del tiempo.

### 2.4.3 Ángulo de Defasamiento

También llamado ángulo de fase. Al efectuarse una prueba oscilatoria aplicando como señal ya sea un esfuerzo o una deformación en forma de onda sinusoidal, esta señal generará una respuesta del material, el “software” del equipo puede separar la respuesta en una componente de comportamiento sólido (elástico) en fase con la salida (esfuerzo o deformación, según sea el caso) y una correspondiente cantidad de respuesta líquida (viscosa) la cual está  $\pi/2$  ( $90^\circ$ ) fuera de fase con la entrada [10].

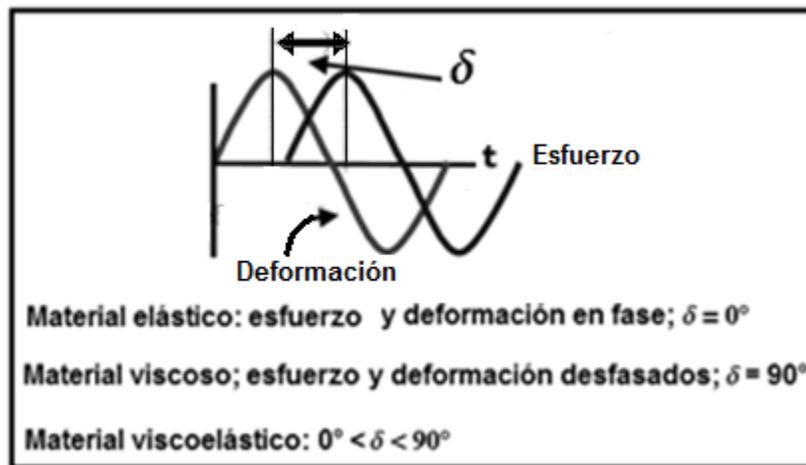
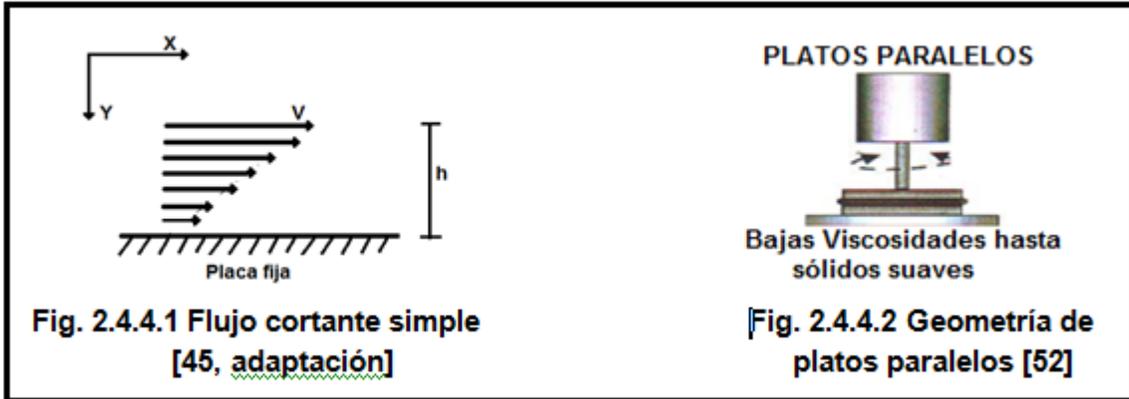


Fig. 2.4.3.1 Ángulo de desfase delta [52]

### 2.4.4 Módulos dinámicos

Mecánicamente, la componente elástica es caracterizada por el **módulo de almacenamiento,  $G'$** , y la respuesta viscosa está descrita por el **módulo de pérdida,  $G''$** .

Para determinar los módulos dinámicos, se emplea un flujo controlado, el utilizado en este trabajo fue el flujo cortante simple. El flujo cortante se puede visualizar como el movimiento de capas paralelas de líquido, deslizándose unas sobre otras. El gradiente de la velocidad en la dirección a ángulos rectos al flujo se denomina rapidez de deformación. En el flujo cortante simple la velocidad de cada capa varía linealmente con respecto a su vecina, es decir que capas que están al doble de distancia de una orilla estacionaria, se mueven al doble de velocidad.



### 2.4.5 Reómetro AR2000.

Las pruebas reológicas se llevaron a cabo en un reómetro AR2000 de TA Instruments, este es un reómetro de esfuerzo controlado, posee un peltier que controla la temperatura y al mismo tiempo actúa como plato inferior cuando se trabaja con geometría de platos paralelos.



Fig. 2.4.5.1 Reómetro AR 2000

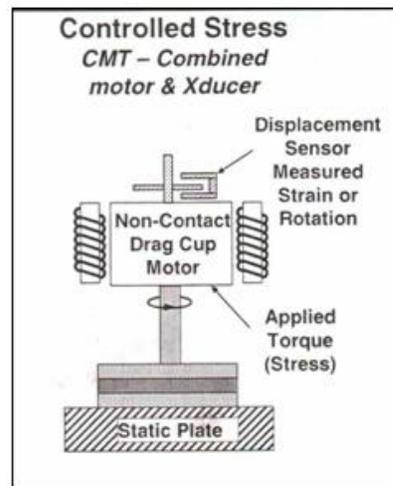


Fig. 2.4.5.2 Reómetro de esfuerzo controlado [52]

### 2.4.6 Determinaciones oscilatorias de pequeña amplitud en flujo cortante simple (Método SAOS)

El esfuerzo, es definido como una fuerza por unidad de área y usualmente expresado en Pascal,  $N/m^2$ , puede ser de tensión, de compresión, o cortante, este último algunas veces llamado de cizalla [45, 46].

Un método ampliamente empleado en el estudio reológico de asfaltos es el de las determinaciones aplicando un esfuerzo cortante oscilatorio de pequeña amplitud (SAOS, small amplitude oscillatory shear measurements). Así, las determinaciones de las propiedades dinámicas en flujo cortante simple son efectuadas en la región viscoelástica lineal y para ello se emplean pequeñas deformaciones. Las mediciones SAOS son comúnmente usadas para estudiar la viscoelasticidad lineal de los materiales, determinando las propiedades dinámicas en flujo cortante simple, empleando pequeñas deformaciones [10, 11, 12]. Las mediciones de las propiedades mecánicas del material se efectúan mientras la muestra es sujeta a una deformación (o esfuerzo), aplicada sinusoidalmente. La principal característica de la prueba SAOS es que, debido a que se usa una pequeña deformación (o esfuerzo), la prueba puede ser considerada como objetiva y no destructiva, por lo tanto, es adecuada para examinar la estructura del material y cambios de la estructura durante el proceso a que es sometida la muestra. Un material viscoelástico, al estar sujeto a un esfuerzo oscilatorio, producirá una respuesta de carácter también oscilatorio que el software del equipo detecta y descompone en una componente en fase y otra componente fuera de fase, la primera corresponde a la característica elástica del material, y la segunda a la característica viscosa [10].

El SAOS, permite la determinación de módulos cortantes, (i) módulo de almacenamiento o módulo elástico ( $G'$ ) y (ii) módulo de pérdida o módulo viscoso ( $G''$ ) como funciones de la frecuencia ( $\omega$ ) en la región viscoelástica lineal (RVL) del material.  $G'(\omega)$  es una medida de la energía almacenada y recuperada por ciclo de proceso, y  $G''(\omega)$  es una medida de la energía disipada o perdida como calor por ciclo de deformación impuesta. A partir de  $G'(\omega)$  y de  $G''(\omega)$  se pueden determinar tanto el ángulo de fase o ángulo de pérdida mecánica ( $\delta$ ), como también la relación  $G''/G'$  que es conocida como la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ), las cuales son mediciones relativas de la relación de componentes viscoso a elástico.

En resumen, en este tipo de pruebas, una fuerza o deformación oscilatoria sinusoidal es aplicada al material con una frecuencia  $\omega$ , y la diferencia de fase

entre el esfuerzo oscilatorio y la deformación es medida, así como la amplitud. E inmediatamente las propiedades materiales  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$ ,  $\delta$  y  $\tan\delta$  son determinadas.

En los experimentos SAOS, el material es sujeto a una deformación cortante sinusoidal de amplitud  $\gamma_0$  y frecuencia  $\omega$  constante de manera que la deformación cortante varía con el tiempo:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Ec 1.4}$$

Cuando la amplitud de la deformación es suficientemente pequeña, la respuesta del esfuerzo también será sinusoidal:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{Ec 1.5}$$

Donde  $\delta$  es el ángulo de desfase y  $\sigma_0$  es la amplitud del esfuerzo.

Por trigonometría, la ecuación 1.5 para el esfuerzo puede ser expresada en:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \{ \text{sen}(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) \text{sen}(\delta) \} \quad \text{Ec.1.6.}$$

O bien,

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\delta) \text{sen}(\omega t) + \sigma_0 \text{sen}(\delta) \cos(\omega t) \quad \text{Ec. 1.7}$$

Escrito de esta manera, se puede considerar al esfuerzo constituido de dos componentes, una que está en fase con la deformación y otra  $\sigma_0 \sin(\delta)$  la cual está desfasada  $\pi/2$  con la deformación, pero un enfoque más general, tiene que ver con la relación constitutiva

$$\text{Módulo} = \frac{\text{Esfuerzo}}{\text{Deformación}}$$

Por lo tanto es posible definir dos módulos:

$G'$  que está en fase con la deformación y

$G''$ , desfasado  $\pi/2$  grados con la deformación:

$$G'(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right) \cos(\delta) \quad \text{Ec.1.8}$$

$$G''(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right) \sin(\delta) \quad \text{Ec.1.9}$$

Multiplicando el lado derecho de la Ec 1.7 por  $(\gamma_0 / \gamma_0)$ .

$$\sigma(t) = \gamma_0 \left\{ \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right) \cos(\delta) \sin(\omega t) + \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right) \sin(\delta) \cos(\omega t) \right\}$$

La ecuación del esfuerzo puede ser escrita como :

$$\sigma(t) = \gamma_0 [ G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t) ] \quad \text{Ec.1.10}$$

$G'(\omega)$ , llamado módulo de almacenamiento, expresa la magnitud de la energía almacenada en el material, recuperable por ciclo de deformación;  $G''(\omega)$ , llamado módulo de viscosidad o módulo de pérdida, es una medida de la energía perdida por ciclo debido a la viscosidad.

El ángulo de fase  $\delta$  es dado por:

$$\tan \delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad \text{Ec. 1.11}$$

La relación  $(\sigma_0 / \gamma_0)$  en Ecs. 1.8 y 1.9 es la magnitud del módulo complejo ( $G^*$ ) y está relacionado a los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ) por la expresión:

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad \text{Ec. 1.12}$$

El módulo complejo,  $G^*$ , representa la energía total empleada en la deformación, independientemente de cuanta energía es recuperable  $G'$  y cuanta energía se perderá por disipación viscosa  $G''$  [10, 11, 12].

#### 2.4.7 Principio de Superposición Tiempo Temperatura. Curvas Maestras

Cuando son deformados, los materiales viscoelásticos exhiben un comportamiento que es dependiente de la temperatura y el tiempo (frecuencia). Por ejemplo, si un

material es sujeto a una carga constante, la deformación exhibida por el material se incrementará sobre un cierto período. Esto ocurre debido a que el material bajo una carga lleva a cabo un rearrreglo molecular en un intento por minimizar esfuerzos localizados. Por tanto, las mediciones de módulos llevadas a cabo sobre un intervalo de tiempo corto resultan en mayores valores que los obtenidos en mediciones de mayor duración. Esta conducta dependiente del tiempo parecería implicar que el único modo de evaluar exactamente el desempeño del material para una aplicación específica es examinar el material bajo las condiciones de temperatura y tiempo reales a las cuales el material estará sujeto en esa aplicación específica. Esta implicación, si bien es válida y deseable de efectuar, presentaría dificultades auténticas para el reólogo debido a que los intervalos de temperaturas y frecuencias cubiertos por un equipo, podrían no ser iguales a aquellas bajo las cuales se desea conocer el comportamiento del material de interés, o en el mejor de los casos podrían implicar la realización de experimentos largos y tediosos.

Afortunadamente, existe un tratamiento de los datos denominado método de variables reducidas, o principio de superposición tiempo temperatura, STT, o TTS por las siglas en inglés (Time Temperature Superposition principle), el cual supera la dificultad de extrapolar resultados de pruebas de laboratorio limitadas a tiempos cortos, permitiendo examinar condiciones del mundo real a tiempos largos. El tratamiento teórico del principio STT está fundamentado en la teoría [42, 43] y aun cuando el procedimiento se desarrolló aplicado al estudio de polímeros, puede ser aplicado a otros sistemas compuestos [43] y aplicable a datos reológicos obtenidos a partir de experimentos oscilatorios.

Las bases de la superposición tiempo/temperatura son las siguientes [41]:

- 1) cuando un material viscoelástico es sometido a un esfuerzo (o deformación), la rapidez con la que la estructura del material cambia (se relaja) es proporcional a la temperatura del material, de manera tal que a mayor temperatura le corresponde mayor rapidez de relajación.

2) hay una equivalencia directa entre el tiempo (la frecuencia de medición) y la temperatura.

Por tanto, el tiempo al cual estos procesos ocurren puede ser reducido efectuando las determinaciones a temperaturas elevadas y trasponiendo (desplazando) los datos resultantes a temperaturas más bajas. El resultado de este desplazamiento es una “*curva maestra*”, donde la propiedad material de interés, a una temperatura específica de uso final, puede ser predicha sobre una escala de tiempo más amplia.

En una gráfica típica STT, la cantidad de desplazamiento horizontal (eje-x) requerida para superponer o alinear los puntos experimentales en la curva maestra es descrita generalmente mediante el modelo de Williams-Landel-Ferry (WLF), representado por la ecuación

$$\log A_t = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}$$

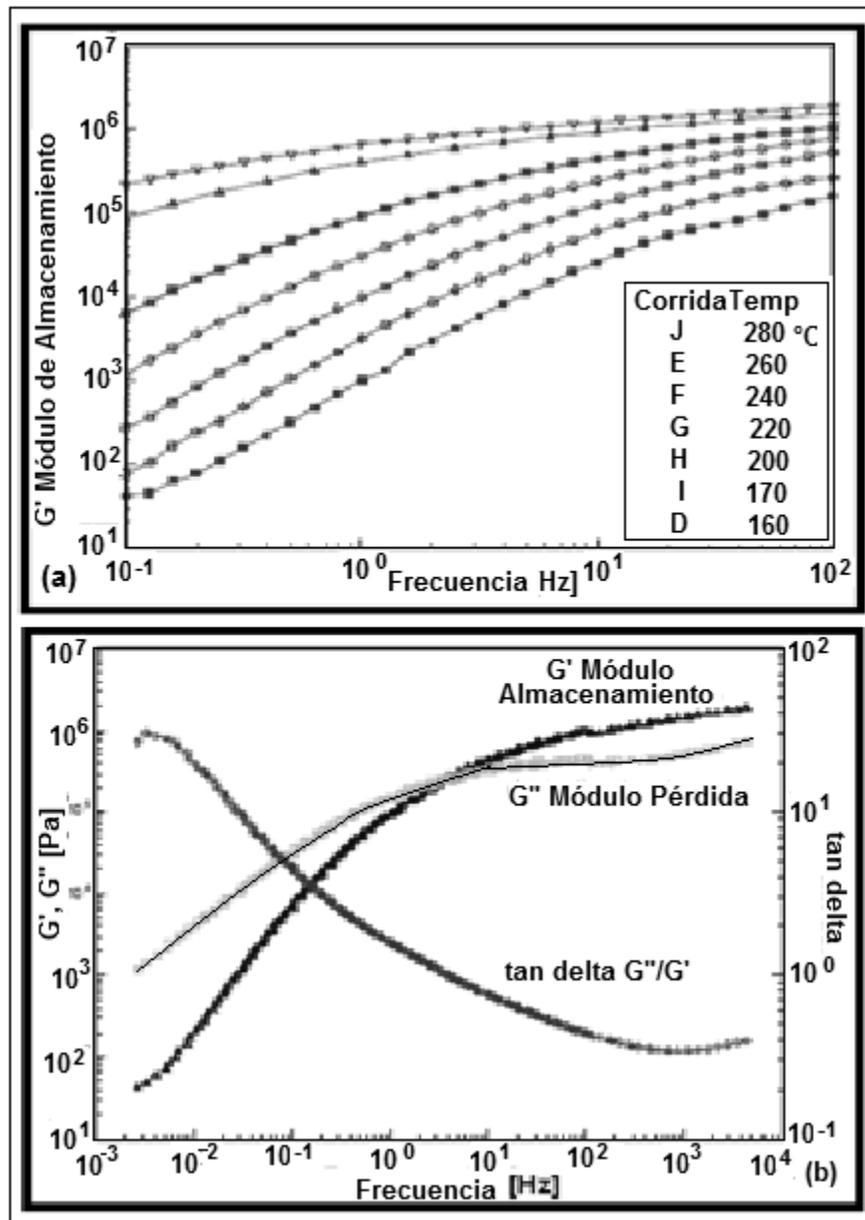
Donde  $C_1$  y  $C_2$  son constantes,  $T_0$  es la temperatura de referencia (K),  $T$  es la temperatura de la medición en (K), y  $A_t$  es el factor de corrimiento. La ecuación WLF es usada típicamente para describir el comportamiento tiempo/temperatura y se basa en la suposición de que el volumen libre fraccional se incrementa linealmente con respecto a la temperatura. El modelo también establece que conforme el volumen libre del material se incrementa, su viscosidad decrece rápidamente.

#### **2.4.8 Análisis PSTT**

El reómetro empleado en el presente estudio, AR2000 de TA Instruments, cuenta con un programa y una tarjeta electrónica para el control computarizado del equipo, AR Instrument Control. El análisis de la información obtenida se efectúa mediante el programa “TA Data Analysis”. Entre las posibilidades de análisis se

encuentra el tratamiento de datos obtenidos en experimentos oscilatorios, en particular, barridos de frecuencia efectuados a temperatura constante. La programación permite al usuario tomar las curvas graficadas de  $G'$ ,  $G''$  obtenidas de múltiples experimentos oscilatorios y desplazar estas curvas para superponerlas a la curva correspondiente a la temperatura de referencia, formando así la correspondiente curva maestra. La superposición, corrimiento, puede ser efectuada manualmente por el usuario o automáticamente por el programa de análisis de datos.

En la Figura 2.4.8.1 se presenta la reometría de un material efectuada en condiciones de viscoelasticidad lineal, en las Figuras 2.4.8.1 (a) y 2.4.8.1 (b) se presentan respectivamente los módulos de almacenamiento  $G'(\omega)$  y de disipación  $G''(\omega)$  en función de la frecuencia reducida. Específicamente, la Fig. 2.4.8.1(a) muestra un conjunto de reogramas  $G'$  vs  $\omega$ , barridos de frecuencia a temperatura constante, en el intervalo 160-280°C para un cierto material, mientras que la Fig 2.4.8.1(b) se presentan las curvas maestras del material en términos de  $G'$ ,  $G''$  y  $\tan \delta$ , las cuales fueron construidas a partir de los datos que se muestran en la Fig. 2.4.8.1(a), aplicando el principio TTSP [41].



**Fig. 2.4.8.1(a), Barridos de frecuencia a diferentes temperaturas,  $G'$  vs  $\omega$ , (b) Curva Maestra a la temperatura de referencia 200°C.**

En conclusión, las curvas maestras son útiles para el entendimiento de la conducta reológica de un material viscoelástico. El proceso de superposición separa las dos principales variables –tiempo y temperatura- de las cuales dependen las propiedades viscoelásticas, expresando las propiedades en términos de una función sencilla para cada una. La curva maestra muestra la dependencia del tiempo (en términos de frecuencia) del material a una

temperatura constante de referencia  $T_0$ . La dependencia con respecto de la temperatura de las propiedades viscoelásticas se muestra por la variación del factor de corrimiento con la temperatura.

### **3. Desarrollo Experimental.**

#### **3.1 Materiales**

##### **3.1.1 Reactivos empleados:**

Asfalto AC-20 (PEMEX, Salamanca, Gto.)

nHeptano Q.P. adquirido a Química Barsa

Nitrógeno 99% adquirido a Linde

Polímeros: Copolímeros SBR y SBS con microestructura de polibutadieno definida > 70% enlaces 1,4-trans.

##### **3.1.2 Polímeros**

Los polímeros empleados en las mezclas maltenos-polímero, fueron sintetizados en el Laboratorio 213E del Posgrado en Ing. Quím, Fac. Química, UNAM, por el método de polimerización aniónica en solución, los copolímeros dibloque y tribloque fueron obtenidos por la adición secuencial de monómeros, los copolímeros tribloque tienen un bloque intermedio de trans 1,4-poli(butadieno) con bloques de poli(estireno) en los segmentos externos [38], estos polímeros presentan una proporción de enlaces trans > 70%, complementándose con diferentes proporciones de enlaces cis y vinilo (ANEXO C). Las características de estos polímeros se determinaron mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR), resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono (RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  respectivamente), para obtener la distribución de pesos moleculares se empleó cromatografía en permeación en gel (GPC) [38]. Esta información se presenta en la Tabla 2.

**Tabla 2. Características de los poli(estireno-bloque-butadieno-bloque-estireno-bloque) SBS y poli(estireno-bloque-butadieno-bloque) SB usados para preparar las mezclas maltenos-polímero [38].**

Muestra No.	POLIMERO	Distribución Monomérica	Polímero Final MnX10 <sup>-3</sup>	Índice Polidisp. IP	%Estireno (Polímero Final)			Enlaces porción diénica % bloque final		
					Total	azar	bloque	Trans	Vinilo	Cis
1	1T160S23	TRIBLOQUE	160	1.29	23	10	90	80	8	12
2	2T140S20	TRIBLOQUE	140	1.27	20	10	90	86	5	9
3	3T172S11	TRIBLOQUE	172	1.28	11	23	77	85	5	10
4	4D150S15	DIBLOQUE	150	1.26	15	13	87	70	10	20
5	5T162S5	TRIBLOQUE	162	1.29	5	30	70	82	5	13
6	6T170S16	TRIBLOQUE	170	1.30	16	30	70	80	9	11
7	7T160S26	TRIBLOQUE	160	1.30	26	25	75	80	8	12
8	8T170S20	TRIBLOQUE	170	1.4	20	12	88	85	6	9
9	9D150S15	DIBLOQUE	150	1.25	15	15	85	82	6	12
10	10A167S15	AZAR	167	1.31	15	70	30	84	6	10

Estos copolímeros de estireno-butadieno tienen en común que el bloque de polibutadieno presenta una microestructura de enlaces 1,4 Trans  $\geq 70\%$  se diferencian uno del otro en el contenido total de estireno, que va de 5% a 26% y en la porción de estireno que se integra en bloque variando de 70% a 90%.

### 3.2 Métodos

#### 3.2.1 Obtención de maltenos (M)

El asfalto AC-20 se sometió al proceso de separación descrito en las normas D3279-90 ASTM y D4124-86 ASTM. Básicamente, el procedimiento implica la disolución de asfalto y la subsecuente separación de asfaltenos y maltenos. Estos procedimientos permiten la separación de los maltenos (petrolenos), fase soluble

en el n-heptano en tres fracciones: saturados, aromáticos nafténicos y aromáticos polares, el análisis individual de estas fracciones puede realizarse para evaluar la composición del asfalto.

Se coloca el lote de asfalto AC-20 en el recipiente, reactor cilíndrico con tapa de bocas esmeriladas 24/40, que se empleará como digestor, se agrega el disolvente, n-heptano, en la proporción de 10 ml de disolvente por 1.0 g de asfalto. El reactor se coloca en baño de calentamiento con agitación magnética y a reflujo, refrigerante en posición vertical, se mantienen el calentamiento y la agitación por una hora. Los asfaltenos son los insolubles en el n-heptano; una vez concluido el proceso de disolución, se permite al reactor reposar durante 12 horas, a fin de permitir la precipitación de los asfaltenos.

Empleando un embudo de separación, se decanta la mayor cantidad de asfaltenos posible y se procede a filtrar a vacío, empleando un papel filtro cualitativo de mediana velocidad, debe colocarse una trampa de hielo para atrapar condensados de n-heptano y retirarlos de la línea de vacío. Los recipientes son lavados con el disolvente n-heptano, se procede igualmente a lavar los sólidos en el papel filtro, hasta que el líquido filtrado permanezca incoloro. En el papel filtro permanecen los asfaltenos; se colocan en la estufa a 104°C por 12 horas, constatando peso constante. Es de hacer notar que las normas enfatizan el cuidado por la recuperación de los asfaltenos, pero de los maltenos únicamente recomiendan concentrarlos a fin de que permanezcan suficientemente fluidos para la separación por método cromatográfico en tres fracciones, por lo que en este punto, para recuperar los maltenos, se procede a consultar otra fuente. La solución de maltenos es sometida a destilación, a fin de retirar y recuperar el disolvente; la temperatura de ebullición de una mezcla multicomponente depende de la composición y de las presiones de vapor de los componentes puros (volatilidades), por lo que al observar un incremento de 15 °C en la temperatura de ebullición (lo que supone una disminución drástica de la concentración de n-heptano), se suspende

la destilación y los fondos, que contienen maltenos con n-heptano residual, son trasladados a una charola de vidrio o metálica con la finalidad de que los maltenos se extiendan presentando una superficie amplia que facilite la evaporación del disolvente y se introducen en la estufa donde permanecen por 12 horas a 110°C, a fin de facilitar la desorción y evaporación del n-heptano (b.p. 98.4°C, 1 atm.) [39].

### **3.2.2 Obtención de maltenos de referencia (blanco de maltenos)**

Dado que la historia térmica de estos materiales compuestos es importante pues afecta la conformación molecular del material, lo cual influye sobre el comportamiento viscoelástico del producto final y con objeto de establecer una referencia para una ulterior comparación, se procedió a someter una muestra de maltenos al mismo tratamiento térmico al cual se someterían los materiales para elaborar las mezclas de maltenos con polímeros (MMP); esta muestra de maltenos (BM) fue caracterizada para ser tomada como referencia de comparación frente a la caracterización de las MMP.

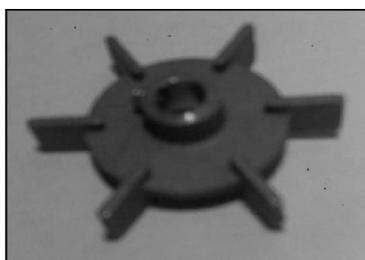
En un recipiente parcialmente confinado se colocaron 30 g de maltenos, a fin de mantener una atmósfera inerte durante el proceso, se alimentó de manera continua nitrógeno 99.9% de pureza; el recipiente fue colocado en baño de aceite para evitar “puntos calientes” en la superficie de contacto, logrando inercia térmica con mejor control de temperatura, manteniendo la muestra a una temperatura de 160°C durante 3 horas, con agitación intensa de 1000 rpm mediante propela de alto corte tipo Rushton de plato circular de 2.5 cm de diámetro y 6 paletas perpendiculares periféricas cuadradas de 1x1 cm<sup>2</sup> y agitador IKA Works Mod. Yellow Line OST 20. La Figura 3.2.3.1 muestra la propela de alto corte tipo Rushton.

### **3.2.3 Preparación de las mezclas maltenos polímero, MMP**

Las mezclas maltenos-polímero son dispersiones, en las cuales la fase continua son los maltenos y la fase dispersa son las partículas de polímero hinchado con maltenos. Sin embargo, tomando como base trabajos anteriores [39] en los cuales se ha determinado que a concentraciones iguales o mayores a 7% p/p de polímero

en asfalto se presenta inversión de fases; siendo la fase continua el polímero hinchado y la fase dispersa el asfalto, para el presente estudio se determinó emplear la concentración de 7.5% p/p de polímero en maltenos y garantizar la inversión de fase.

Para la preparación de las mezclas maltenos-polímero se empleó el método anteriormente descrito para la obtención de la muestra de maltenos de referencia (BM).



**Fig. 3.2.3.1 agitador (propela tipo Rushton)**

El polímero finamente dividido se dosificó lentamente, una vez que todo el polímero se hubo incorporado a la mezcla, se mantuvo la temperatura del proceso (160°C) y el mezclado por 3 horas más. Una vez lograda la mezcla se tomaron muestras en forma de obleas y se almacenaron a 4°C para su futura caracterización.

#### **3.2.4 Microscopia de fluorescencia.**

La morfología de las MMP, es decir, la forma y distribución de fases rica en polímero y malténica, fue observada en imágenes obtenidas mediante microscopía de fluorescencia. Se empleó un microscopio Carl-Zeiss Mod. KS300 equipado con una lámpara UV de longitud de onda 390-459 nm y lente 20X.

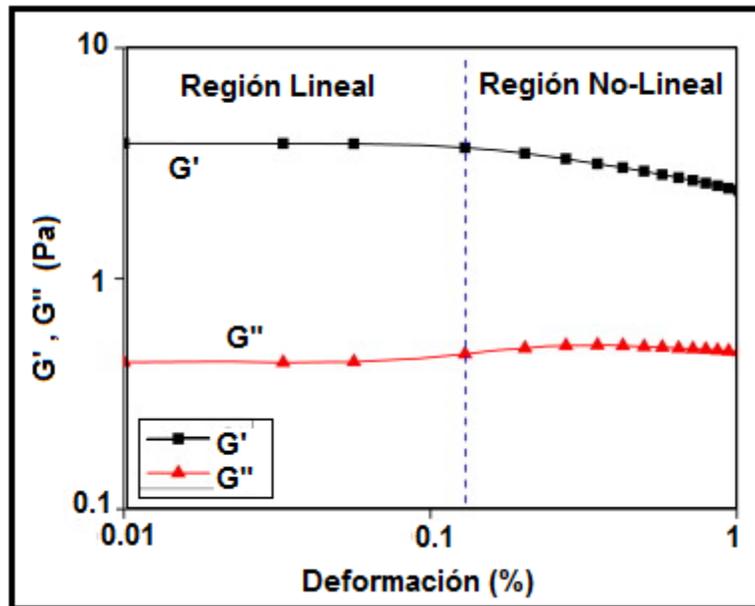
#### **3.2.5 Comportamiento Reológico**

El comportamiento reológico de la muestra de maltenos de referencia (blanco de maltenos, BM) y de cada una de las MMP fueron examinadas mediante método

SAOS, pruebas oscilatorias de pequeña amplitud en flujo cortante, dentro de la región viscoelástica lineal, RVL.

El equipo empleado fue un reómetro TA Instruments, RA 2000 de esfuerzo controlado. Se utilizó una geometría de platos paralelo de 25 mm de diámetro, con un espaciamiento entre platos, de 500  $\mu\text{m}$ .

En el presente trabajo, se determinó la región viscoelástica lineal, RVL, mediante un barrido de porcentaje de deformación a frecuencia constante; la RVL fue aquella en la que el valor de  $G'$  fue constante. En ese intervalo se seleccionó un valor de porcentaje de deformación, el cual fue utilizado para la siguiente prueba que consistió en un barrido de frecuencias a temperatura constante, para obtener los módulos  $G'$  y  $G''$  en función de la frecuencia, dentro de la RVL.



**Fig. 3.2.5.1** En la Región Viscoelástica Lineal, los Módulos Dinámicos:  $G'$  y  $G''$  son independientes del esfuerzo aplicado.

Las pruebas fueron realizadas mediante barridos de frecuencia en el intervalo de 0.1 a 100 rad/s con porcentaje de deformación constante a diferentes temperaturas: 25, 40, 50 y 60°C. El % de deformación para cada muestra se seleccionó entre 1 y 5% a fin de mantener las pruebas en la región viscoelástica lineal. Se constató reproducibilidad de las pruebas mediante la repetición de las mismas.

Se construyeron curvas maestras del módulo elástico  $G'(w)$  y  $\tan \delta$  a partir de las cuales el comportamiento reológico del BM y las MMP fue analizado.

#### **4. Presentación y Discusión de Resultados**

En este capítulo se exponen los resultados de la obtención y caracterización de los maltenos de referencia BM mediante las pruebas reológicas oscilatorias de pequeña amplitud en cortante simple (método SAOS) y las caracterizaciones de las mezclas maltenos-polímeros MMP por microscopía de fluorescencia y reología.

##### **4.1 Obtención de maltenos**

El tratamiento del asfalto a fin de separarlo en sus componentes maltenos y asfaltenos está especificado en las normas ASTM D3279-90 Y ASTM D4124-86; una lectura cuidadosa de ambas normas revela que el procedimiento final para la obtención de los asfaltenos está bien descrito, en tanto que la obtención final de los maltenos no; esto es explicable dado que ambas normas constituyen la base del denominado método SARA, que es el anagrama de los grupos de compuestos que se busca obtener: Compuestos saturados, compuestos aromáticos, resinas y asfaltenos. Por ello, se establece la obtención final de los asfaltenos, no así la de los maltenos, los cuales se obtienen, pero no se purifican, siendo inmediatamente sometidos a separación cromatográfica para obtener los saturados, aromáticos y resinas. La norma ASTM D3279-90 busca cuantificar los asfaltenos y los lleva hasta su purificación, así los maltenos se cuantifican por diferencia, esta norma no detalla el procedimiento para la purificación y cuantificación directa de los maltenos. De igual manera, la norma ASTM D4124-86 establece que ya retirados los asfaltenos, la solución maltenos-disolvente ha de someterse a destilación, la cual finaliza en el momento en que los maltenos están aún lo suficientemente fluidos a fin de hacerlos pasar por una columna cromatográfica, no llevando los maltenos a su purificación ya que como se mencionó anteriormente, el objetivo de esta norma es obtener los compuestos saturados, los aromáticos y las resinas, no propiamente los maltenos como tales. Debido a que en este trabajo requerimos obtener los maltenos, se procedió a llevar la destilación hasta identificar un salto de temperatura desde la temperatura promedio de la destilación,  $84.5^{\circ}\text{C}$ , hasta

100°C, en ese momento se suspende la destilación y se continúa según el procedimiento descrito por R. Herrera [39] que establece que los fondos de la destilación deben colocarse en charolas de superficie extendida y mantenerse en horno a 110°C durante 12 horas con la finalidad de eliminar el disolvente residual.

Se determinó emplear la relación de 10mL n-C<sub>7</sub> /g de asfalto, utilizada en trabajos anteriores [39], disminuyendo la posibilidad de evaporaciones de n-heptano a la atmósfera sin detrimento de la pureza de los maltenos que se obtendrán.

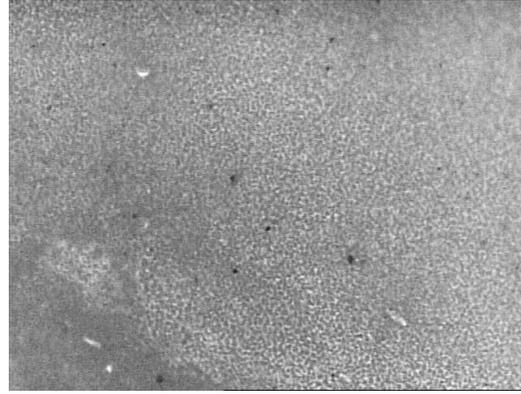
Al aplicar el procedimiento anteriormente descrito, se obtuvo un lote de 500 g de maltenos, suficiente para efectuar todas las mezclas y pruebas del presente estudio. El balance de masa reveló una composición del asfalto AC20 aproximada de 80% en peso de maltenos y 20% en peso de asfaltenos.

#### **4.2 Microscopía de Fluorescencia de las MMP**

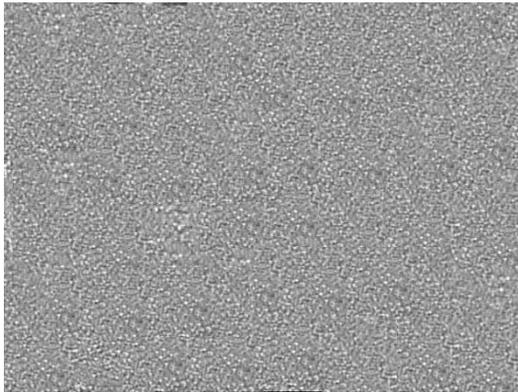
El análisis de las MMP por microscopía de fluorescencia da una idea de la distribución de la fase rica en polímero dentro de la mezcla. Se presentan imágenes de microscopía de fluorescencia representativas de las mezclas. Todas las MMP tienen una concentración de polímero de 7.5 % en peso. En general, este tipo de mezclas preparadas empleando copolímeros estireno-butadieno, al examinarse por microscopía de fluorescencia, generan imágenes de contraste, exhibiendo campos claros y oscuros. Las zonas claras corresponden a la fase rica en polímero, mientras que las zonas oscuras corresponden a los maltenos. Esto es debido a que únicamente la fase rica en polímero manifiesta fluorescencia



**Fig. 4.2.1, M1T160S23; 40x.**



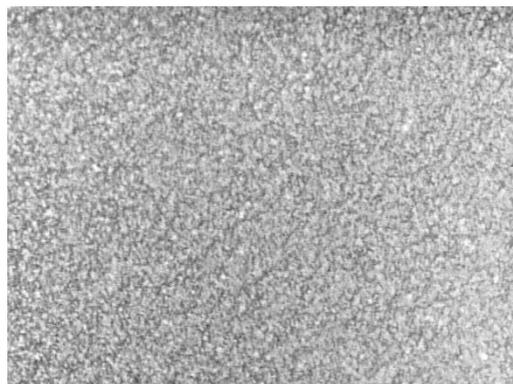
**Fig.4.2.2, M3T172S11; 20x.**



**Fig. 4.2.3, M5T162S5; 20x**



**Fig. 4.2.4, M7T160S26; 40x**



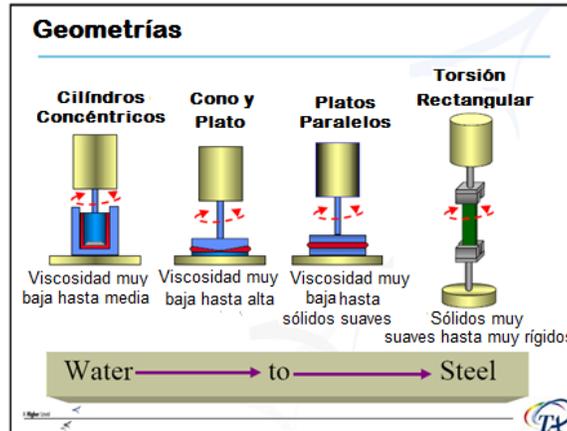
**Fig. 4.2.5 M9D150S15; 40x**

Las Figs. 4.2.1 a la 4.2.5 muestran micrografías de fluorescencia típicas del presente estudio. La luz ultravioleta es absorbida por el asfalto, dando lugar a puntos oscuros o negros, mientras que el polímero no solo absorbe, sino que posteriormente reemite la energía en forma de luz fluorescente, dando lugar a zonas blancuzcas en el imagen. A partir de las imágenes obtenidas, se puede afirmar que existe una predominancia de áreas blancas sobre las manchas o puntos oscuros, lo que se traduce en la predominancia de una fase continua la cual está constituida por polímero hinchado con maltenos, esto se debe a que los polímeros aumentan hasta nueve veces su volumen debido al hinchamiento. Estudios anteriores han demostrado que a concentraciones de polímero menores a 7.0 % p/p existe una fase continua constituida por maltenos, y una fase dispersa, constituida por el polímero hinchado. Sin embargo, a la concentración de 7.0 % p/p se presenta la inversión de fases, por lo cual en este estudio se eligió la concentración de 7.5 % p/p para garantizar la presencia de la inversión de fases. En estos casos, la fase dispersa está constituida por los maltenos que no se han integrado a la red polimérica.

Puede decirse que debido a la composición y procedimiento experimental empleados para la preparación de las mezclas, éstas exhibieron una morfología semejante, en el sentido de presentar la llamada inversión de fases, dejando el polímero hinchado con maltenos como fase continua y los maltenos no incorporados permanecen como la fase dispersa.

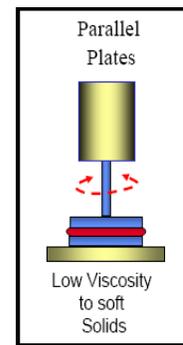
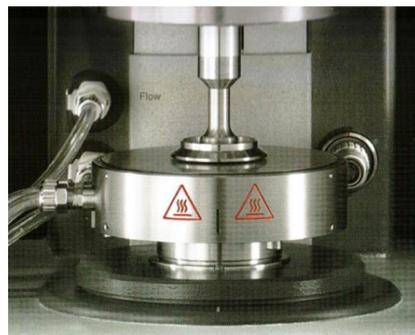
### **4.3 Resultados de Reología**

El reómetro AR2000 de TA Instruments puede trabajar con un Peltier, que es un sistema de calentamiento por resistencias eléctricas gobernado por un controlador de temperatura en un intervalo de -20 hasta 180°C, al emplear el Peltier, este hace la función adicional de convertirse en el plato inferior de una geometría de platos paralelos.



**Fig. 4.3.1 Geometrías sugeridas en función de las características viscoelásticas del material [52].**

La geometría de platos paralelos fue seleccionada debido a que los asfaltos modificados y, en este caso, las mezclas de maltenos-polímero presentan partículas, por lo que se empleó una geometría de platos paralelos de 25mm de diámetro, con la que se pudo ajustar un espesor de muestra de 500  $\mu\text{m}$  que fue mayor que las partículas de la muestra.



**Fig. 4.3.2 Geometría de Platos paralelos, el peltier hace la función de plato inferior. El plato superior delimita el área. El espacio entre ellos establece el espesor de la muestra [52].**

#### 4.3.1 Determinación de la RVL. Selección de porcentaje de deformación.

El procedimiento general empleado para el análisis de cada muestra consistió de un barrido de porcentaje de deformación para ubicar la región viscoelástica lineal (RVL), con este resultado, se seleccionó un valor de porcentaje de deformación en la RVL. A continuación se procede a determinar el comportamiento de los módulos a temperatura constante y en función de la frecuencia, empleando el valor de

porcentaje de deformación ya seleccionado. En este punto es de hacer notar que los barridos de frecuencia se efectuaron por lo menos dos veces a fin de garantizar la reproducibilidad de resultados.

A manera de ejemplo, en la Figura 4.3.3, se muestra la RVL de la muestra de maltenos.

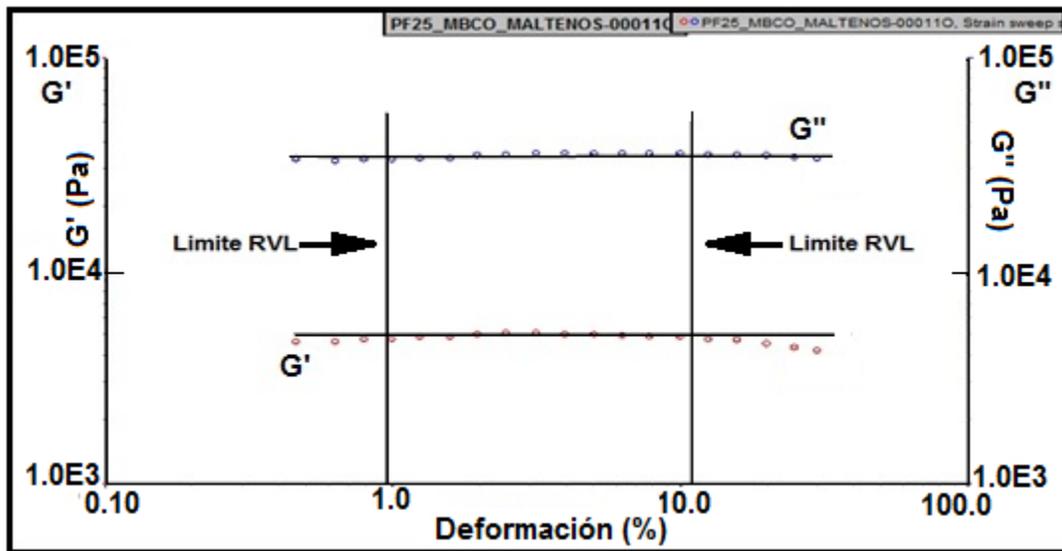


Fig. 4.3.3 Barrido de porcentaje de deformación, 25°C. Determinación de la RVL para BM

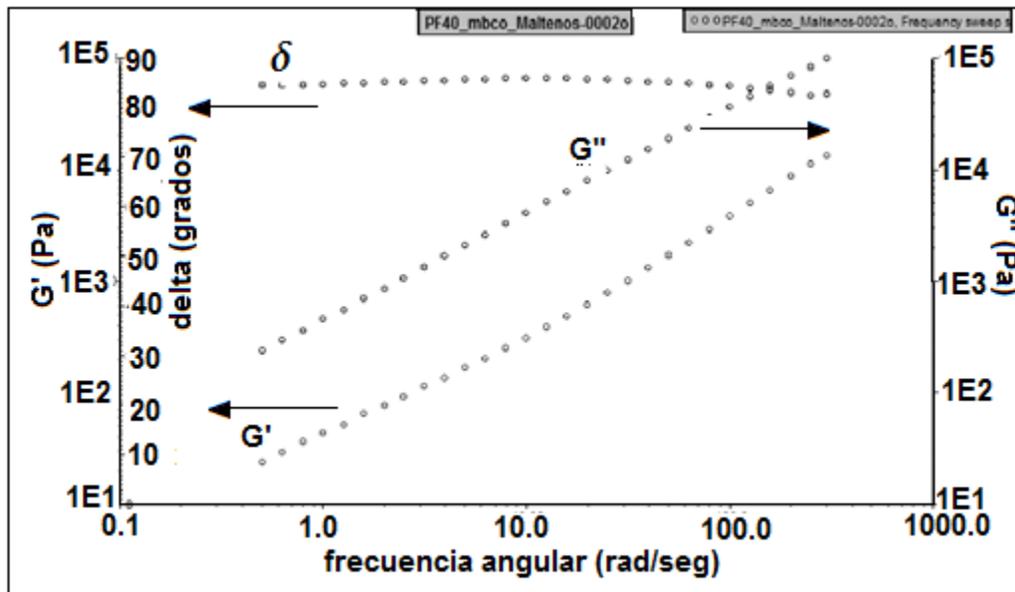
De acuerdo con estos resultados la RVL de los maltenos fue el intervalo [1,10] de porcentaje de deformación.

Este procedimiento se efectuó para cada una de las muestras de MMP y para el BM de referencia, seleccionando en ese intervalo un valor de porcentaje de deformación, de tal manera que todas las pruebas se realizaron en la región viscoelástica lineal.

#### 4.3.2 Obtención de módulos dinámicos. Barridos de frecuencia

Una vez que se ha determinado la RVL y se ha elegido un valor de porcentaje de deformación en ese intervalo, es posible obtener el valor de los módulos  $G'$ , y  $G''$ , así como el ángulo de desfase  $\delta$ , mediante un barrido de frecuencias a

temperatura constante (25, 40, 50 y 60°C), empleando el porcentaje de deformación previamente determinado.



Al efectuar el barrido de frecuencia, Fig. 4.3.4, el programa de control y procesamiento de datos del reómetro proporciona los valores de los módulos elástico (de almacenamiento de energía),  $G'$  (Pa), módulo viscoso (de pérdida de energía),  $G''$  (Pa), y el ángulo de desfaseamiento,  $\delta$  (grados), todos en función de la frecuencia,  $\omega$  (rad/s).

### Maltenos BM

Debido a que la historia térmica debe ser la misma para todos los materiales, se utilizó como referencia a la muestra de maltenos que fue tratada térmicamente de la misma manera en que se efectuaron las mezclas de maltenos-polímeros.

En la Fig. 4.3.5 se muestran los valores de  $G'$  en función de la frecuencia de oscilación  $\omega$  (rad/s) de los BM.

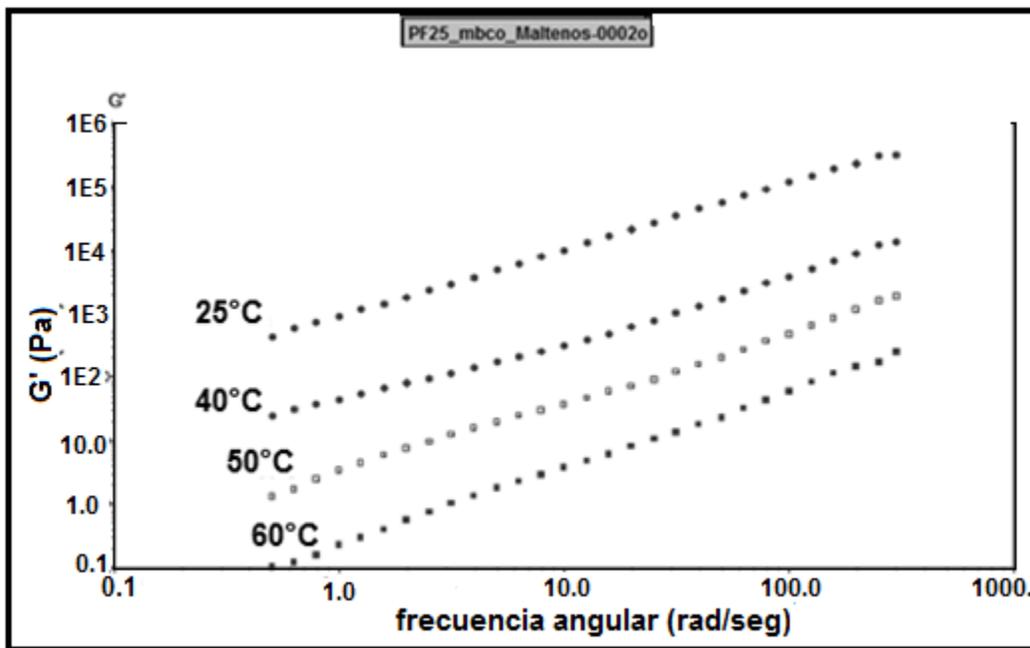


Fig. 4.3.5  $G'$  vs  $\omega$ . Muestra BM.

Como se observa en la Fig.4.3.5, los maltenos de referencia (BM), con el incremento de la temperatura disminuyen su comportamiento elástico, reflejado en una disminución del módulo de almacenamiento,  $G'$ .

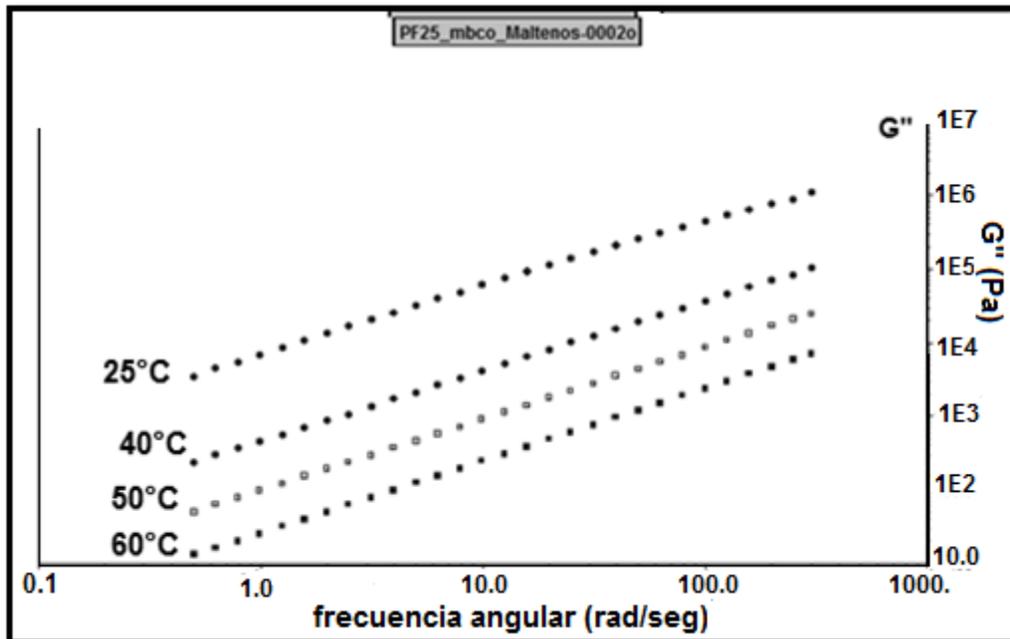
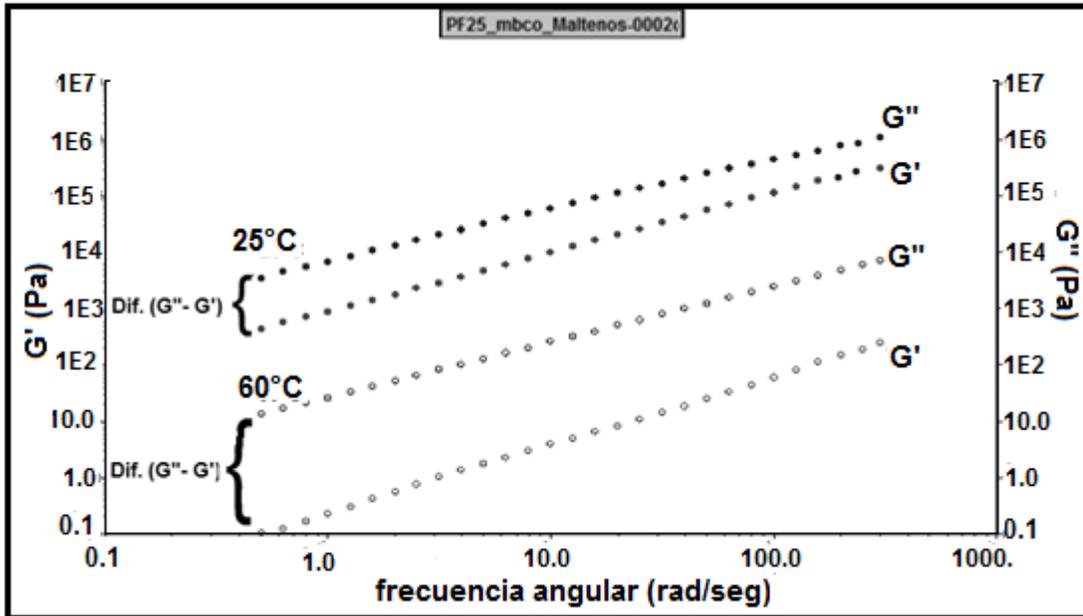


Fig. 4.3.6 Barrido de frecuencias,  $G''$  vs  $\omega$ . Muestra BM

Por otra parte, tal como se observa en la Fig.4.3.6, con el incremento de temperatura, el comportamiento viscoso de BM disminuye, como se ve reflejado

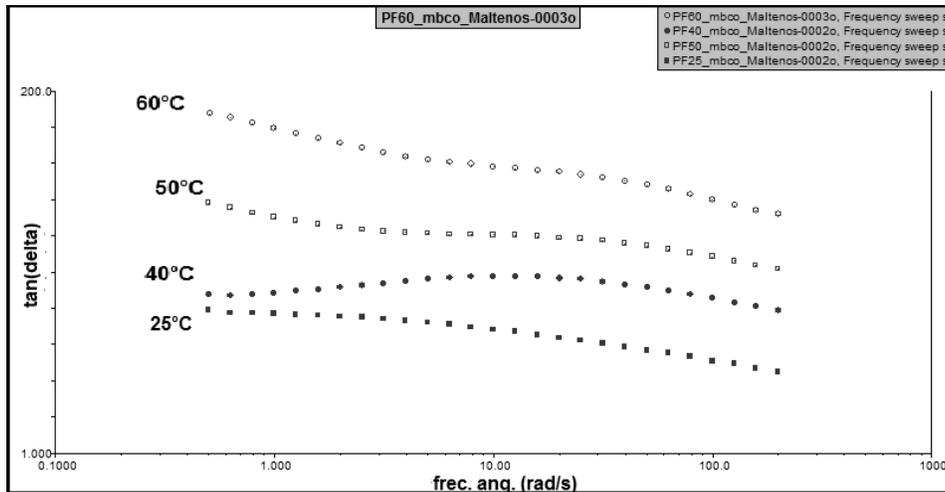
en una disminución del módulo de pérdida de energía,  $G''$ , con el incremento de la temperatura. Hay que hacer notar que con el incremento de la temperatura, el carácter líquido aumenta, ya que la fluidez del material aumenta, es decir, es más fácil deformarlo.



**Fig. 4.3.7 Barridos de frecuencia a 25 y 60°C, muestra BM**

La Fig.4.3.7 muestra que en los barridos de frecuencia a deformación constante aplicados a los BM ocurrió que, al aumentar la temperatura disminuyó el valor de ambos módulos  $G'$  y  $G''$ ; el material tiende a disminuir su carácter fluido a menor temperatura, esto se observa porque la diferencia  $G'' - G'$  es menor a temperaturas menores, ya que las curvas de ambos módulos en función de la frecuencia son más cercanas a la temperatura de 25°C, que a la temperatura de 60°C, aunque en el intervalo de temperaturas investigado el BM siempre tiene mayor característica viscosa que elástica.

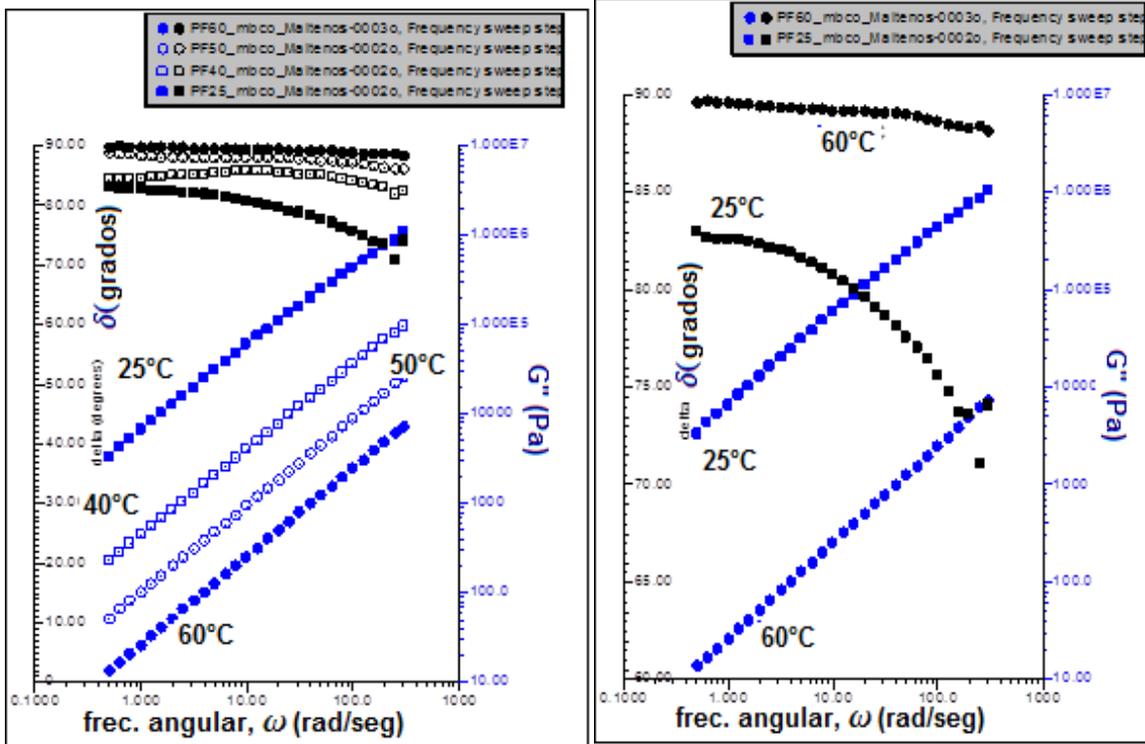
Complementariamente al hecho de que los BM son menos fluidos a menor temperatura, el material será menos elástico a mayor temperatura; conforme a la Fig.4.3.8, el comportamiento de la  $\tan \delta$  corrobora la disminución de las características elásticas de BM con el incremento en la temperatura, ya que el aumento de  $\tan \delta$  indica un comportamiento que disminuye la elasticidad a favor de un comportamiento viscoso.



**Fig. 4.3.8 Tan delta vs  $\omega$ ; Blanco de maltenos.**

Consecuente con lo anterior, se observa que al aumentar la frecuencia para cada temperatura, la  $\tan \delta$  disminuye, esto se debe a la equivalencia entre altas frecuencias y bajas temperaturas, por lo que al disminuir la  $\tan \delta$  se va aumentando el carácter elástico del BM.

Lo mismo se puede constatar al examinar el comportamiento de ángulo de desfase y el módulo de pérdida de energía  $G''$ , tal como se muestra en la Figura 4.3.9. En este reograma se presenta el comportamiento de los maltenos de referencia, BM, respecto al ángulo de desfase; se observa que a frecuencias bajas, al aumentar la temperatura el ángulo de desfase aumenta, aproximándose a los  $90^\circ$ , lo que significa que el material tiene un mayor carácter de líquido viscoso. Examinando el desarrollo del ángulo de desfase en cada barrido de frecuencia individual, se observa que al aumentar la frecuencia, el ángulo de desfase disminuye, esto se debe a que existe una equivalencia entre altas frecuencias con bajas temperaturas, por lo que el material aumenta su carácter elástico (disminución del ángulo de desfase) al disminuir la temperatura, es decir al aumentar la frecuencia.



*Fig.4.3.9 (a)  $G''$  vs. $\omega$ , BM en la Fig.4.3.9 (b), se ha ampliado la escala del eje del ángulo  $\delta$ .*

### Reometría de las MMP.

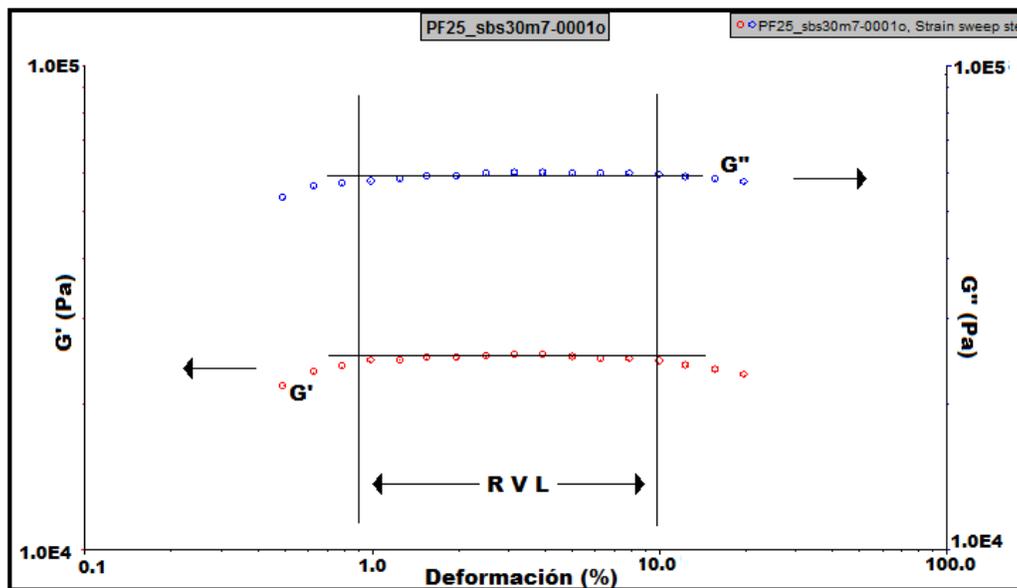
Se efectuó la caracterización reológica de las mezclas de maltenos con polímeros (copolímeros SB y SBS) de microestructura definida.

Para simplificar la presentación de los resultados el total de las curvas correspondientes al módulo de almacenamiento,  $G'$ (Pa) vs. la frecuencia  $\omega$ (rad/s) para las cuatro temperaturas examinadas para cada MMP, se reportan en el Anexo A..

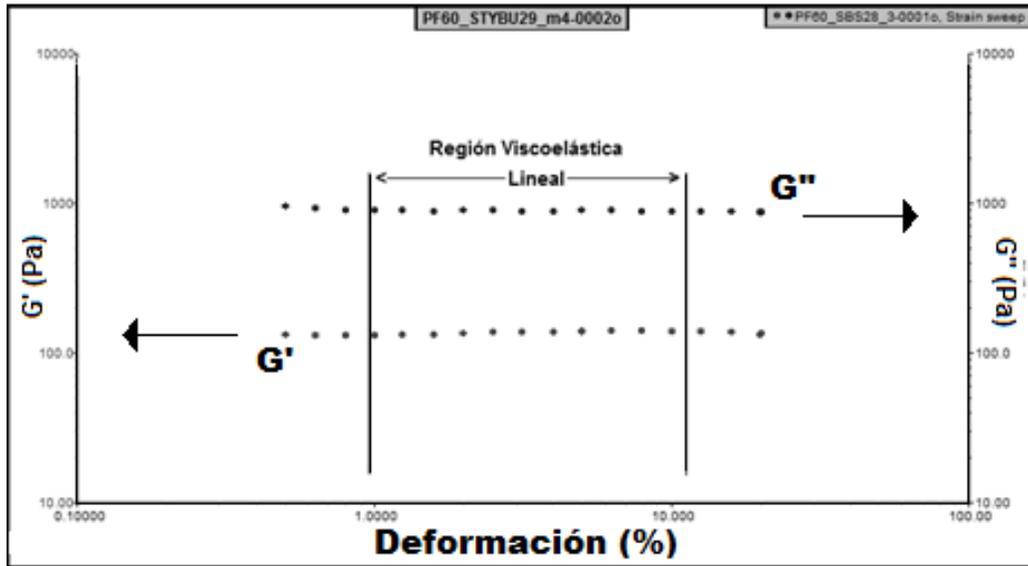
### Barrido de deformación. Determinación de la RVL

De la misma forma en que se procedió con la muestra BM en la primera parte del examen de las muestras de MMP, fue la determinación de la región viscoelástica lineal, RVL, con el objeto de disponer de respuesta mecánica del material como un reflejo de los procesos dinámicos a nivel molecular. Como se mencionó en el caso

de la reometría del BM, la Región Viscoelástica Lineal se determinó mediante un barrido de porcentaje de deformación en el intervalo aproximado de (0.1 a 30.0). Bajo el criterio de que estando en la región viscoelástica lineal, los módulos elástico,  $G'$  y viscoso,  $G''$  se mantienen constantes en un barrido de deformación, se establece la RVL. Con objeto de ilustrar este procedimiento, en la Fig. 4.3.10 se muestra la región viscoelástica lineal para la MMP7, muestra 7, mediante el barrido de porcentaje de deformación a 25°C. En tanto que la Fig.4.3.11 presenta el barrido de porcentaje de deformación a 60°C para la muestra 4.



**Fig.4.3.10 La RVL para la muestra 7, está en el intervalo [0.8,10] % de deformación Barrido de deformación, 25°C.**



**Fig.4.3.11 La RVL para la muestra 4. Barrido de porcentaje de deformación, 60°C, bajo el criterio de los módulos independientes de la deformación**

En el caso de la muestra 4, el intervalo puede establecerse con seguridad en el intervalo [1.0, 12.0] % de deformación.

### **Barrido de Frecuencia. Determinación de Módulos Dinámicos, $G'$ , y $G''$ .**

Una vez establecido el intervalo de porcentaje de deformación que corresponde a la RVL. Se procedió a efectuar los barridos de frecuencia, a las temperaturas 25, 40, 50 y 60°C para obtener el módulo elástico de almacenamiento de energía  $G'$ , y el módulo viscoso de pérdida de energía  $G''$ , ambos en función de la frecuencia,  $\omega$ . También se registra el ángulo de desfaseamiento,  $\delta$ .

La Fig.4.3.12 presenta un barrido de frecuencia SAOS, en este experimento se mantienen la deformación y la temperatura constantes, el reograma puede presentar los módulos dinámicos elástico y viscoso,  $G'$  y  $G''$  respectivamente, así como también reportar el ángulo de desfaseamiento delta, el cual tiende al valor de 90° al preponderar el carácter de líquido viscoso, mientras que tenderá al valor de 0° en el caso de preponderar el carácter sólido elástico del material.

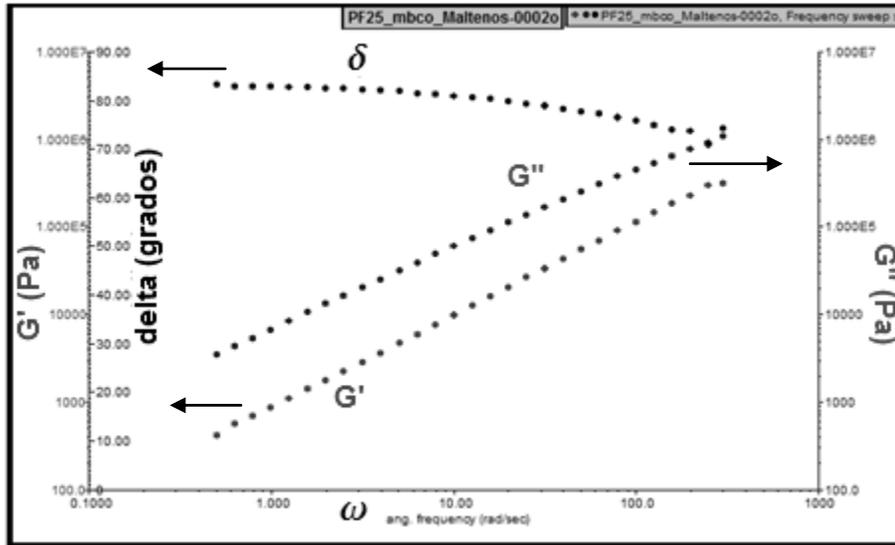


Fig.4.3.12 Barrido de frecuencia( $\omega$ ). M7, 60°C.  $G'$ ,  $G''$  y  $\delta$  en función de  $\omega$

En un mismo reograma es posible representar el módulo elástico, el módulo viscoso y el ángulo de desfase  $\delta$ , tal como se muestra en la Fig.4.3.12 en la cual se muestran los resultados del barrido de frecuencia para la muestra 7 (MMP7).

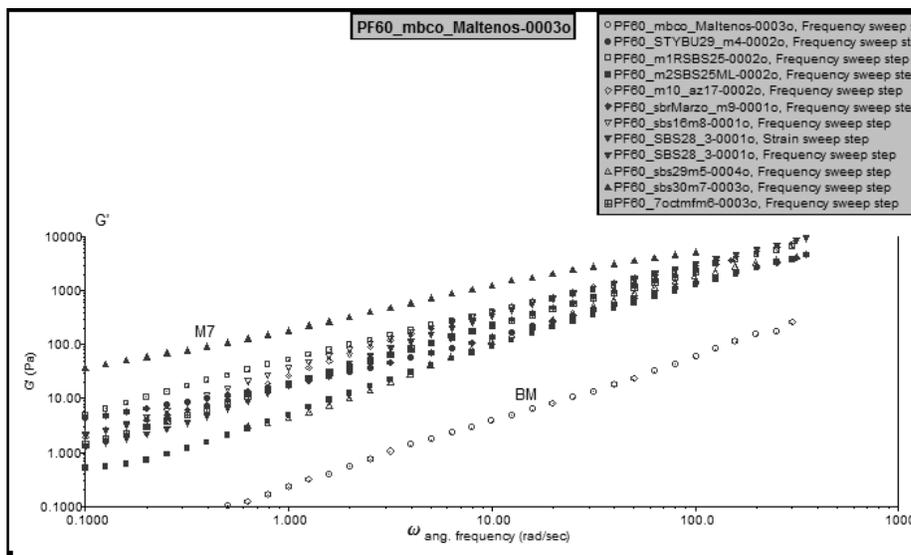
#### 4.3.3 Aplicación del Principio de Superposición Tiempo-Temperatura (TTSP).

##### Obtención de Curvas Maestras

Con objeto de poder interpretar los datos obtenidos a condiciones de laboratorio, limitadas por las capacidades del equipo y poder extrapolar los datos a las situaciones de funcionamiento más cercanas a las reales, se aplicará el tratamiento de superposición tiempo-temperatura, método STT; este principio permite unir el conjunto de curvas, de barridos de frecuencia (SAOS) a diferentes temperaturas en una única curva maestra, la cual permite predecir la propiedad material de interés en una escala de tiempo más amplia. La cantidad de corrimiento horizontal (eje-x) en una gráfica típica STT, requerido para alinear los datos de los experimentos individuales, es descrita por el modelo WLF. El programa computarizado de análisis de resultados suministrado por el proveedor del reómetro permite aplicar rápidamente el también denominado método de variables reducidas.

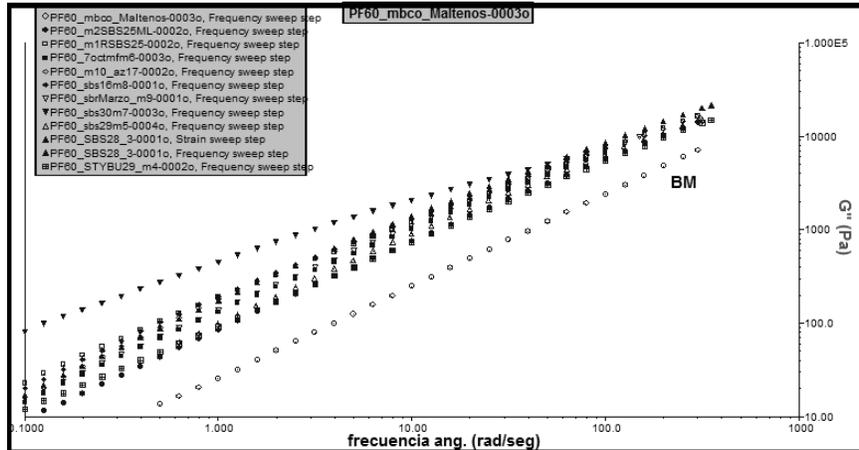
## PRESENTACIÓN COMPARATIVA DE REOMETRÍA. DE BARRIDOS DE FRECUENCIA

Para cada una de las temperaturas empleadas (25, 40, 50 y 60°C) en las determinaciones reológicas, todas las muestras de MMP analizadas presentaron módulos dinámicos  $G'$  y  $G''$  superiores a los obtenidos con los maltenos de referencia MB, lo cual se traduciría en un mejor desempeño del asfalto integrado a estas mezclas, respecto al asfalto sin mezclar.



**Fig.4.3.13 Módulo elástico,  $G'$ , en función de la frecuencia. Barridos de frecuencia a 60°. Todas las MMP presentan valores mayores a los que muestran los maltenos base MB.**

La curva solitaria en la parte inferior del reograma de la Fig.4.3.13 corresponde al comportamiento del módulo elástico de los maltenos base, MB. A valores relativamente más altos de frecuencia, las curvas correspondientes a las MMP se aproximan a medida que aumentan los valores del módulo elástico,  $G'$ , esto debido a que las altas frecuencias corresponden a bajas temperaturas, por lo que el material tiende a ser más elástico. Estos resultados se irán examinando con más detalle en los siguientes párrafos.



**Fig.4.3.14. Desarrollo del Módulo viscoso,  $G''$ , en función de la frecuencia (60°C). Todas las MMPs presentan valores mayores a los que muestran los maltenos base MB.**

Se muestra en la gráfica de la Fig.4.3.14 que, nuevamente, en la parte inferior se encuentra de manera aislada la curva que presenta el comportamiento de módulo de pérdida o viscoso del blanco de maltenos, es decir, todas las MMP tendrán un mejor desempeño en la aplicación para carpeta de rodamiento ya que presentan módulos viscosos mayores a los correspondientes a los maltenos, por lo que tendrán una mayor resistencia al flujo. Nuevamente podemos ver que a frecuencias altas, los módulos se aproximan, esto se debe a la equivalencia entre altas frecuencias con bajas temperaturas, por lo que las mezclas tienden a aumentar su rigidez a temperaturas bajas.

Tomando como referencias los resultados mostrados en las Fig. 4.3.13 y Fig. 4.3.14, se puede afirmar que las mezclas maltenos-polímero incrementan el comportamiento elástico de estos materiales respecto a los maltenos de referencia BM, mientras que disminuyen el comportamiento de líquido viscoso, lo cual es un resultado ventajoso en la aplicación de carpetas asfálticas.

### COMPARACIÓN MEDIANTE CURVAS MAESTRAS

Aplicando el principio STT, y mediante el uso del programa computarizado “Rheology Advantage Data Analysis” de TA Instrument, se obtuvieron las curvas maestras de cada muestra de MMP y de los maltenos BM.

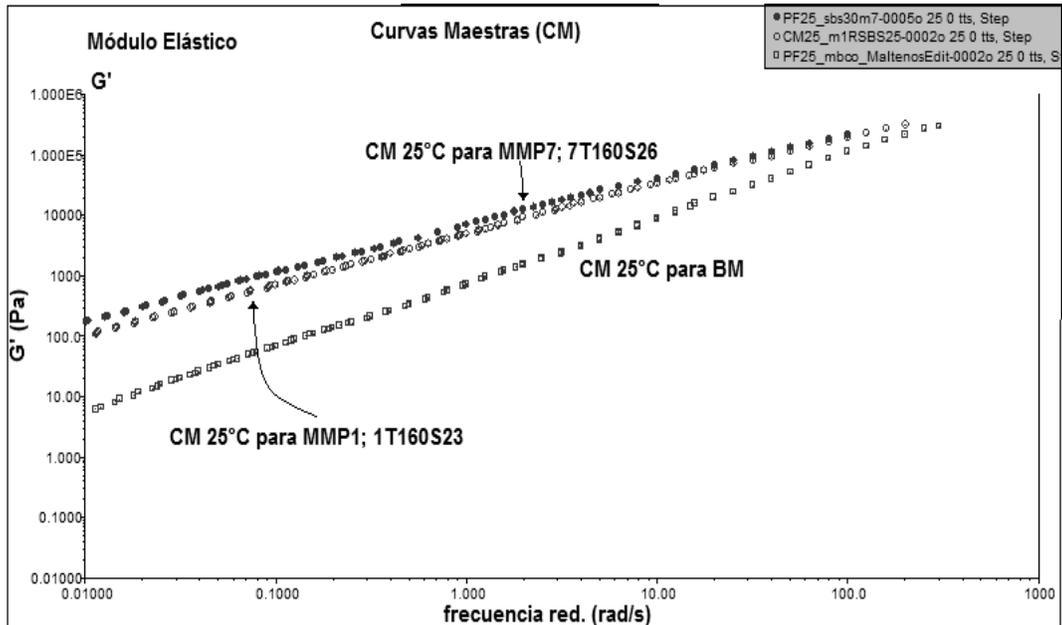
A continuación, se comparan las curvas maestras de dos MMP preparadas con polímeros que se diferencian uno del otro por algunas características moleculares.

### **Efecto de la diferencia en contenido total de PS (validación reológica de la metodología experimental)**

A partir de la información de la Tabla 3, se observa que los polímeros 1T160S23 y 7T160S26 tienen el mismo peso molecular y contenido de PS cercanos: 23% de PS total en 1T160S23 y 26% de PS total en 7T160S26. Con estos polímeros se obtuvieron las mezclas maltenos-polímero MMP1 y MMP7, respectivamente.

Al comparar las curvas de barridos de frecuencia isotérmico ( $T = 60^{\circ}\text{C}$ ) presentados, en la Fig.4.3.13, se observa que en el intervalo de frecuencias investigado, la curva correspondiente a MMP 7(7T160S26) es la que presenta mayores valores de módulo de almacenamiento,  $G'(\omega)$ , en comparación con los resultados obtenidos bajo las mismas condiciones para el resto de las mezclas, por lo que se puede afirmar que el polímero 7T160S26 da lugar a mezclas maltenos-polímero de mayor elasticidad en virtud de que en la Tabla 3 se registra que el polímero 7 tiene el mayor contenido de PS en su composición, existiendo una conexión directa entre comportamiento elástico y contenido total de PS.

Las curvas maestras de  $G'$  en función de la frecuencia reducida,  $\omega$  (rad/s), para estas mezclas, se construyeron tomando como referencia los datos obtenidos a  $25^{\circ}\text{C}$ , y se presentan en la Fig. 4.3.15.



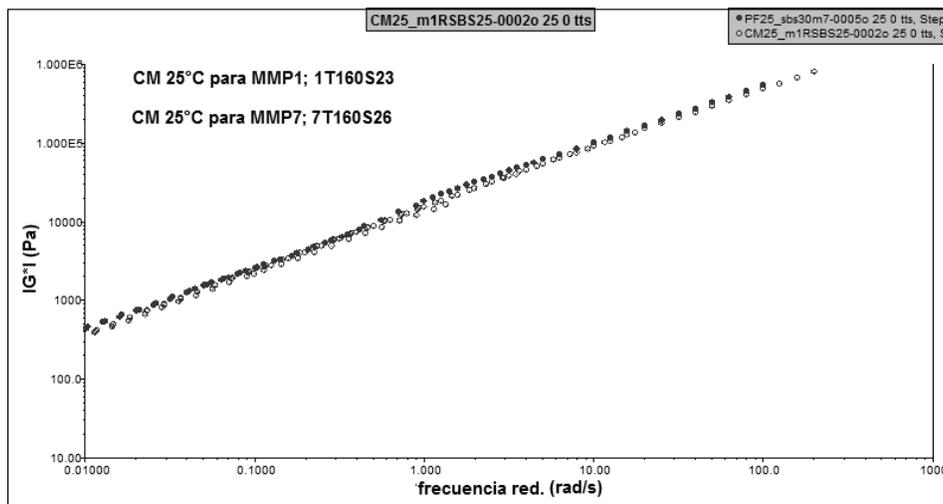
**Fig. 4.3.15 Curvas maestras del módulo elástico  $G'$  en función de la frecuencia  $\omega$  de las mezclas MMP1, MMP7 y BM. Estas curvas maestras fueron construidas tomando como referencia datos obtenidos a 25°C**

El examen de las curvas maestras, mostradas en la Fig. 4.3.15, demuestra que la MMP7 desarrolla un comportamiento de mayor elasticidad, con los valores mayores de  $G'$  en el intervalo de frecuencias bajas,  $\omega < 10$  (rad/s), equivalente a altas temperaturas. Sin embargo, la CM MMP1(1T160S23) presenta en el mismo intervalo de frecuencias bajas, valores apenas menores de  $G'$ , esto se explica por la ligeramente mayor proporción de poliestireno presente en el copolímero tribloque 7T160S26, lo cual imparte a la MMP7 mayor elasticidad. Complementariamente, a frecuencias altas,  $\omega > 10$  (rad/s), equivalente a bajas temperaturas, ambas mezclas, MMP1 y MMP7, presentan el mismo comportamiento elástico, debido al aumento en la rigidez de los materiales. Por otra parte, la CM correspondiente a los maltenos BM, presenta características elásticas muy inferiores, ya que los valores de módulo elástico evolucionan con respecto a la frecuencia, generando una curva maestra que se encuentra muy por debajo de las CMs de las muestras 1 y 7. De hecho, en las Figs. 4.3.13 y 4.3.15 se demuestra que el contenido total de poliestireno en los copolímeros de estireno-butadieno empleados en el presente estudio, es fundamental para las características elásticas que se imparten a las MMP, ya que el copolímero 7T160S26 es el que contiene una mayor proporción de poliestireno, y la MMP7

correspondiente es la MMP que presenta los mayores valores de  $G'$ , módulo elástico de almacenamiento de energía.

Nuevamente en referencia a la Fig. 4.3.15, las curvas maestras para los tres materiales, MMP1, MMP7, BM, se aproximan a un valor único de módulo elástico al aumentar la frecuencia, lo cual corresponde a temperaturas bajas, en las que los materiales tienden a aumentar su rigidez.

Para examinar la energía total involucrada en el proceso de deformación, se construyen las curvas maestras del módulo del módulo complejo,  $IG^*I$  (rad), refiriendo los datos a los datos obtenidos a 25°C, para las mezclas MMP1 y MMP7.

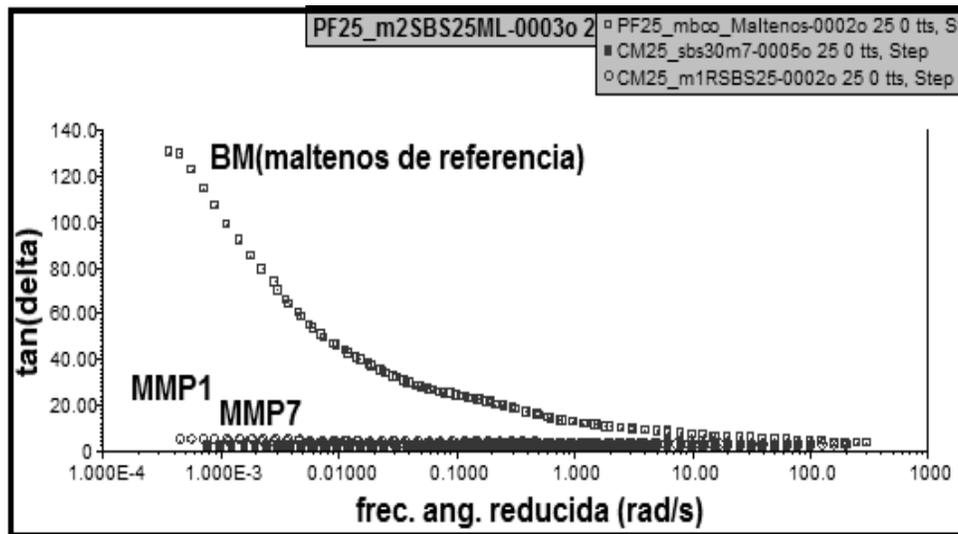


**Fig. 4.3.16 Curvas maestras de  $IG^*I$  en función de la frecuencia reducida de las mezclas MMP71 y MMP7. Estas curvas maestras toman como referencia la temperatura de 25°C.**

Al examinar el comportamiento de  $IG^*I$  en función de la frecuencia reducida, tal como se presenta en la Fig. 4.3.16, observamos que en el intervalo de frecuencias estudiado, existe una superposición de las curvas maestras de  $IG^*I$  correspondientes a MMP1 y MMP7, es decir, que la energía total involucrada en la deformación,  $IG^*I$  (Pa), sea o no recuperable, es prácticamente la misma en ambos casos, por lo que se puede afirmar que esto representa una validación del método de síntesis y caracterización de los copolímeros, ya que perteneciendo a diferentes lotes de síntesis, poseen los mismos pesos moleculares, con bloques de poliestireno de longitudes bastante próximas y microestructura muy similar, por

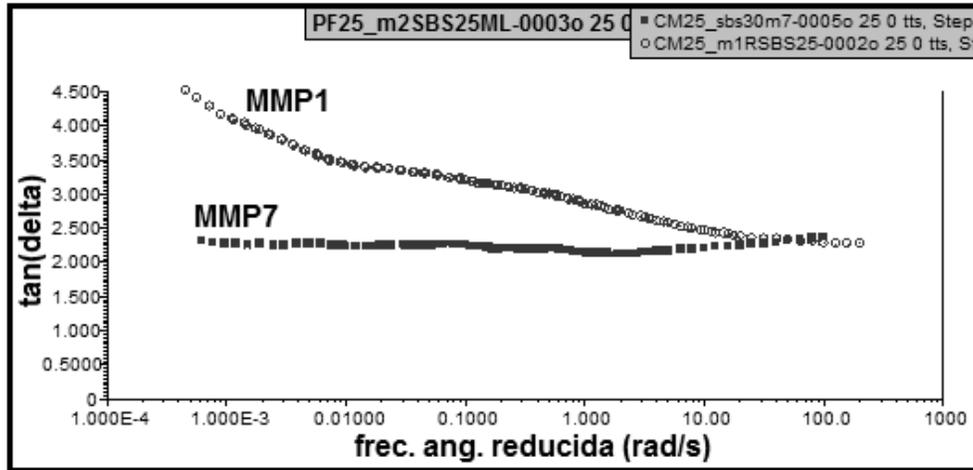
lo que el comportamiento reológico es casi el mismo en ambos materiales compuestos maltenos/polímero.

En la Fig. 4.3.17 se presenta la curva maestra de  $\tan\delta$ , factor de pérdida, de los ltenos de referencia, BM, y los correspondientes a de las mezclas MMP1 y MMP7. Estos perfiles muestran que para  $\omega < 10$  rad/s, y temperaturas  $> 25^\circ\text{C}$ , los maltenos de referencia, BM, presentan más de 30 veces los factores de pérdida,  $\tan(\delta)$ , que los que corresponden a las mezclas MMP1 y MMP7, por lo tanto, los maltenos poseen un gran carácter de líquido viscoso y en consecuencia una gran tendencia a fluir, en el intervalo de frecuencias y temperaturas investigados.



**Fig. 4.3.17** Curvas maestras de  $\tan\delta$  en función de la frecuencia reducida de los maltenos de referencia, y de las mezclas MMP7 y MMP5. Estas curvas maestras toman como referencia la temperatura de  $25^\circ\text{C}$

En la Fig. 4.3.18 se presenta la curva maestra de  $\tan\delta$ , factor de pérdida, únicamente de las mezclas MMP1 y MMP7. Estos perfiles muestran que en el casi de  $\omega < 20$  rad/s la MMP1 exhibió mayor  $\tan\delta$  que la MMP7, lo que significa que la relación de energía disipada a energía recuperable por el proceso de deformación es mayor en el caso de la MMP1 y, en consecuencia, el efecto de la característica viscosa es mayor en MMP1 que en MMP7.



**Fig. 4.3.18 Curvas maestras de  $\tan\delta$  en función de la frecuencia reducida de las mezclas MMP1 y MMP7. Estas curvas maestras toman como referencia la temperatura de 25°C**

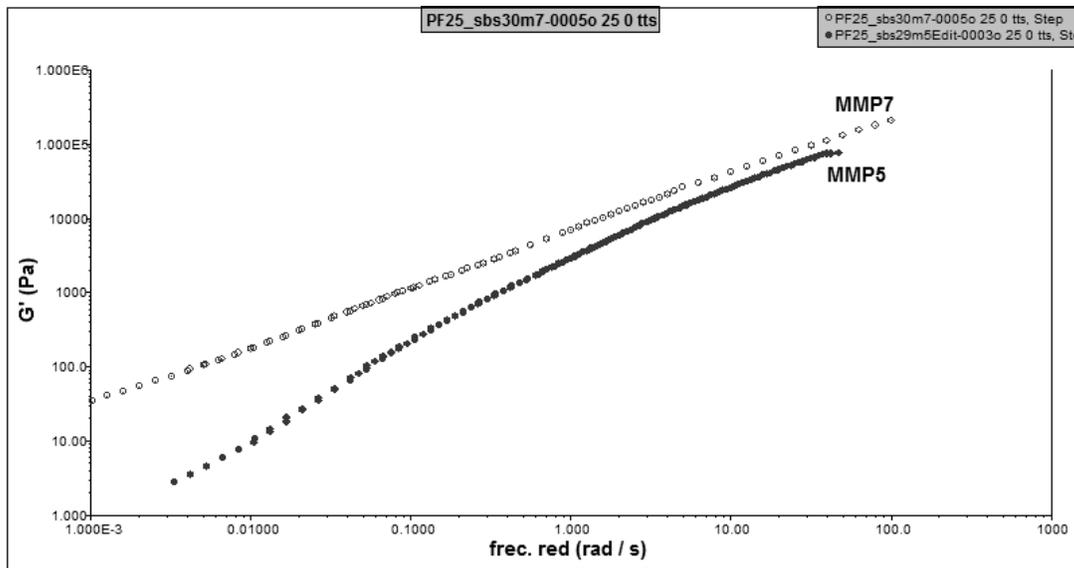
Los polímeros 1T160S23 y 7T160S26 son copolímeros tribloque estireno-butadieno-estireno, como se registra en la Tabla 3, con un peso molecular  $M_n$ , de 160 000 uma. El 1T tiene 23% de estireno total con 90% en bloque, por lo que cada extremo tiene un  $23(0.90)/2 = 10.5\%$  de estireno, cada bloque extremo está unido al bloque central de polibutadieno. El copolímero 7T tiene 26% de estireno total con 75% en bloque, por lo que en cada extremo tiene  $26(0.75)/2 = 9.75\%$ , como se ve, ambos polímeros tendrán similares restricciones para disipar esfuerzos y los extremos de las macromoléculas formarán nódulos rígidos con centros elastoméricos constituidos por los bloques de polibutadieno. De hecho, en las Figs. 4.3.13, 4.3.15, 4.3.16, 4.3.17, y 4.3.18 se demuestra que el contenido total de poliestireno en los copolímeros de estireno-butadieno empleados en el presente estudio, es fundamental para las características elásticas que se imparten a las MMP, ya que el copolímero 7T160S26 es el que contiene una mayor proporción de poliestireno, y la MMP7 correspondiente es la MMP que presenta los mayores valores de  $G'$ , módulo elástico de almacenamiento de energía.

### **Efecto del tamaño del bloque de poliestireno**

Para determinar cuál es el efecto del tamaño del bloque de poliestireno (PS) sobre el comportamiento reológico de las MMP, se comparan los resultados de MMP7,

polímero 7T160S26, y MMP5, polímero 5T162S5, porque estos dos polímeros se diferencian uno de otro en el peso molecular (tamaño) del bloque de PS, P7 tiene  $M_n \times 10^{-3} = 15.6$  de PS en cada extremo, mientras P5 tiene  $M_n \times 10^{-3} = 2.83$  de PS por extremo (Tabla 3).

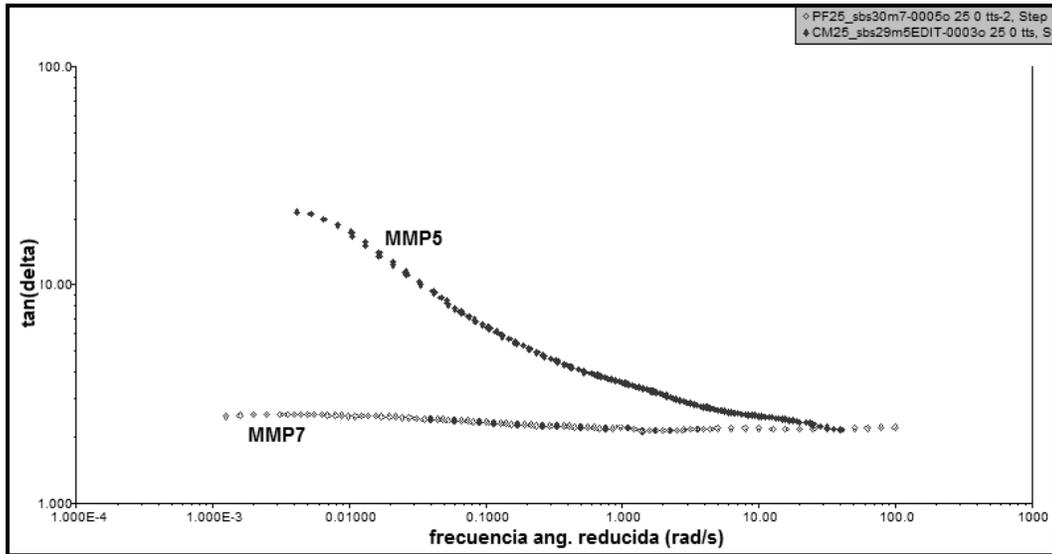
En la Figura 4.3.19 se muestra  $G'(\omega)$ , módulo elástico, de las mezclas MMP7 y MMP5, en función de la frecuencia reducida.



**Fig. 4.3.19** Curva maestra del módulo elástico  $G'$  en función de la frecuencia  $\omega$  de las mezclas MMP7 y MMP5. Estas curvas maestras fueron construidas tomando como referencia los datos obtenidos a 25°C

De acuerdo con estos datos, la mezcla MMP7 exhibió un módulo elástico mayor que la MMP5 en todo el intervalo de frecuencias investigadas, particularmente en la región de bajas frecuencias ( $\omega < 1.0$  rad/s;  $T > 40^\circ\text{C}$ )

En la Fig. 4.3.20 se presenta la curva maestra de  $\tan \delta$ , factor de pérdida, de las mezclas MMP7 y MMP5. Estos perfiles muestran que para  $\omega < 10$  rad/s la MMP5 exhibió mayor  $\tan \delta$  que la MMP7, lo que significa que la relación de energía disipada a energía recuperable por el proceso de deformación es mayor en el caso de la MMP5 y, en consecuencia el efecto de la característica viscosa es mayor en MMP5 que en MMP7.



**Fig. 4.3.20 Curvas maestras de  $\tan\delta$  en función de la frecuencia reducida de las mezclas MMP7 y MMP5. Estas curvas maestras toman como referencia la temperatura de 25°C**

De acuerdo con los resultados de las Figuras 4.3.19 y 4.3.20, en las condiciones experimentales investigadas, la mezcla MMP5 es menos elástica que MMP7, particularmente a frecuencias bajas ( $\omega < 10\text{rad/s}$ ) o temperaturas altas ( $T > 40^\circ\text{C}$ ). En cambio, a frecuencias altas ( $\omega > 10\text{rad/s}$ ) es decir, temperaturas bajas ( $T < 40^\circ\text{C}$ ) ambas mezclas exhiben un comportamiento viscoelástico semejante. Estos resultados pueden explicarse considerando que los copolímeros en bloque del tipo SBS, como los empleados en la preparación de estas mezclas (P7 y P5; Tabla 3) están constituidos de dos microfases, una por los bloques de poliestireno (PS) y la otra por los bloques elastoméricos (PB-alto trans, en este caso); y se considera que este tipo de polímeros forman redes en las cuales los bloques de PS constituyen los nodos y los bloques de PB forman los hilos de la red. Además, debido a que los bloques de polibutadieno (PB-b) absorben y se hinchan con los maltenos, particularmente con los aceites saturados, mientras que los bloques de poliestireno (PS-b) son prácticamente incompatibles con los maltenos.

También debe tomarse en consideración que los bloques de PS-b y PB-b tienen temperaturas de transición vítrea muy diferentes:  $+100^\circ\text{C}$  para PS-b y  $-80^\circ\text{C}$  para PB-b [38]

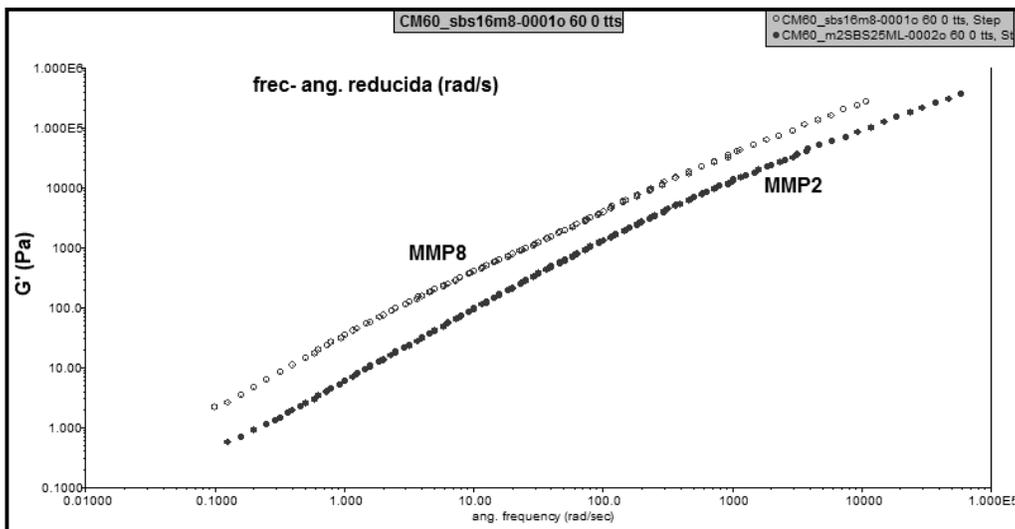
Entonces, tomando en consideración lo antes mencionado, se considera que MMP5 es menos elástica que MMP7, particularmente a bajas frecuencias (alta temperatura < T de transición), porque en esas condiciones los PS-b confieren a la mezcla la elasticidad, mientras que los PB-b no.

A altas frecuencias (bajas temperaturas), las dos mezclas exhiben un comportamiento elástico similar porque en esas condiciones la mezcla está cerca de su temperatura de transición vítrea, debido a que todos sus componentes tienen un comportamiento elástico.

### **Efecto del tamaño del bloque central de PB**

Para determinar cuál es el efecto del tamaño del bloque central de polibutadieno(PB) sobre el comportamiento reológico de MMP, se comparan los resultados de MMP2 y MMP8. Los polímeros P2T140S20 y P8T170S20 son copolímeros tribloque y se diferencian uno de otro en el peso molecular (tamaño) del bloque de PB, P2 tiene  $M_n \times 10^{-3} = 140(0.8) = 112$  uma de bloque central de PB, mientras P8 tiene  $M_n \times 10^{-3} = 170(0.8) = 136$  uma en el bloque central de PB (Tabla 3). En tanto que mantienen constante la composición porcentual total de PS en 20%.

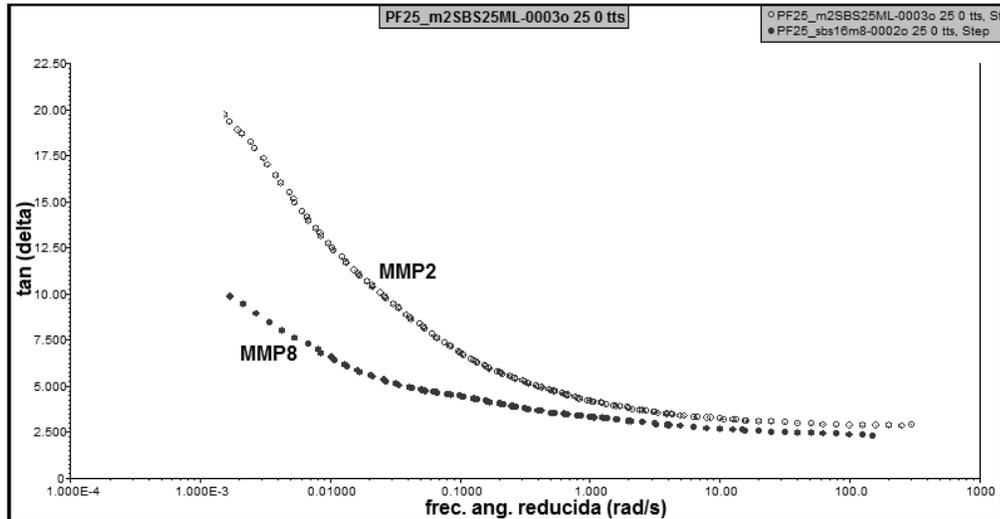
En la figura 4.3.21 se muestra  $G'(\omega)$ , módulo elástico, de las mezclas MMP2 y MMP8 , en función de la frecuencia reducida.



**Fig. 4.3.21 Curva maestra del módulo elástico  $G'$  en función de la frecuencia  $\omega$  de las mezclas MMP2 y MMP8. Estas curvas maestras fueron construidas tomando como referencia los datos obtenidos a 25°C**

Tomando en consideración estos datos, la Fig. 4.3.21 muestra que la mezcla MMP8 exhibió un módulo elástico mayor que la MMP2 en todo el intervalo de frecuencias investigado, particularmente la diferencia se acentúa ligeramente a frecuencias bajas,  $\omega < 10$  rad/s, correspondiendo a temperaturas altas,  $T > 40^\circ\text{C}$ .

En la Fig. 4.3.22 se presenta la curva maestra de  $\tan\delta$ , factor de pérdida, en función de la frecuencia reducida, de las mezclas MMP2 y MMP8, estas curvas maestras se obtuvieron refiriendo los datos, a los datos obtenidos a 25°C. Estos perfiles muestran que para  $\omega < 10$  rad/s la MMP2 exhibió mayor  $\tan\delta$  que la MMP8, lo que significa que la relación de energía disipada a energía recuperable por el proceso de deformación es mayor en el caso de la MMP2 y, en consecuencia, el efecto de la característica viscosa es mayor en MMP2 que en MMP8.



**Fig. 4.3.22** Curvas maestras de  $\tan\delta$  en función de la frecuencia reducida de las mezclas MMP2 y MMP8. Estas curvas maestras toman como referencia la temperatura de 25°C

De acuerdo con los resultados presentados en las Figuras 4.3.21 y 4.3.22, en las condiciones experimentales investigadas, la mezcla MMP2 es menos elástica que MMP8, particularmente a frecuencias bajas ( $\omega < 10\text{rad/s}$ ) o temperaturas altas ( $T > 40^\circ\text{C}$ ). En cambio, a frecuencias altas ( $\omega > 10\text{rad/s}$ ) es decir, temperaturas bajas ( $T < 40^\circ\text{C}$ ) ambas mezclas exhiben un comportamiento viscoelástico muy cercano entre sí. Estos comportamientos pueden explicarse considerando que los copolímeros en bloque del tipo SBS, como los empleados en la preparación de estas mezclas (P2 y P8; Tabla 3), están constituidos por dos bloques extremos de PS, que establecen nodos que imparten rigidez a la red polimérica pues conforman redes elásticas, mientras que en la parte central de la cadena polimérica se tiene un bloque elastomérico de polibutadieno (PB-alto trans), el cual imparte características viscosas a la estructura polimérica. La consecuencia de que MMP2 tenga una cadena más corta de PB en el bloque central ( $112 \times 10^3$  uma PB-alto trans) será que la estructura polimérica tendrá menor capacidad para contener los aceites saturados ligeros de los maltenos, e impartirá menor carácter viscoso a la mezcla MMP2 en contraste con la MMP8, cuyo bloque central de polibutadieno ( $136 \times 10^3$  uma PB-alto trans), impartirá un mayor carácter viscoso a la mezcla MMP8. No obstante lo anterior, es de hacer notar que en el caso del polímero P2 ( $M_n = 140 \times 10^3$  uma), con 20% total de PS del cual 90% está en bloque (Tabla 3), tendrá en cada extremo de la cadena un bloque de PS de

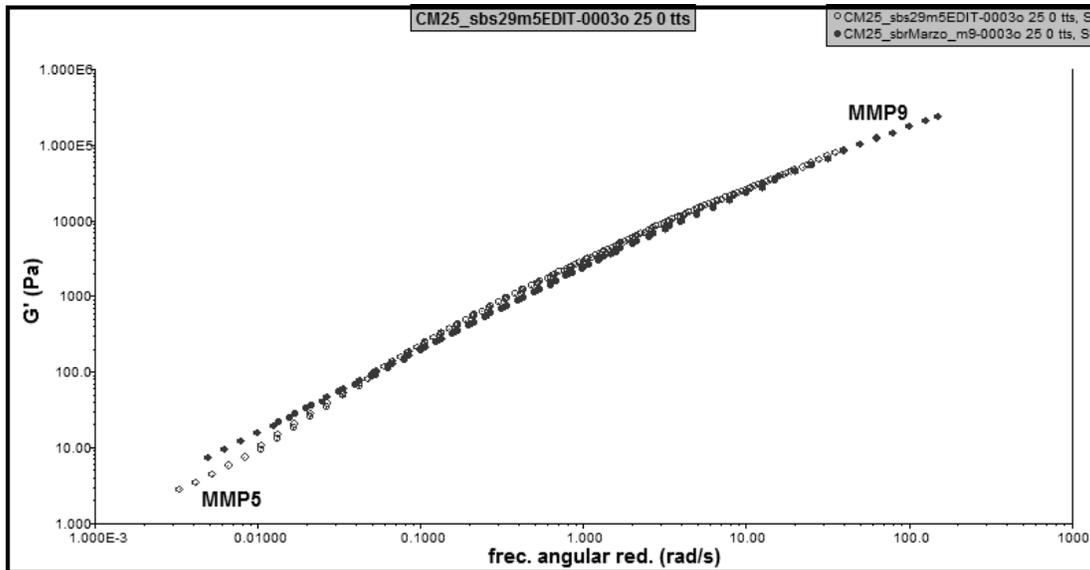
$13.6 \times 10^3$  uma, mientras que el polímero P8 ( $M_n = 170 \times 10^3$  uma) también con 20% total de PS del cual 88% está en bloque (Tabla 3), tendrá en cada extremo de la cadena un bloque de PS de  $14.96 \times 10^3$  uma. Estos extremos de PS constituyen la microfase elástica que imparte rigidez al polímero y en consecuencia a la mezcla maltenos-polímero.

De lo anterior se puede concluir que aún cuando una mayor longitud de cadena del bloque central de polibutadieno, PB, imparte mayor carácter viscoso a la mezcla maltenos-polímero, es mayor el efecto de la existencia de una microfase constituida por nódulos rígidos de poliestireno, PS, los cuales imparten elasticidad a la mezcla maltenos-polímero. Así, la MMP8 tiene un mayor bloque central de polibutadieno (PB-alto trans), pero debido a su mayor longitud de bloques extremos de PS, resulta ser más elástico que MMP2, aun cuando éste tiene un menor bloque central de polibutadieno (PB-alto trans), pero sus bloques extremos de PS son de menor longitud.

### **Efecto de la distribución monomérica del poliestireno, dibloque frente a tribloque.**

Para determinar cuál es el efecto de distribuir el contenido total de PS en uno, o en dos bloques sobre el comportamiento reológico de MMP, se compararon los resultados de MMP5, polímero 5T162S5, y MMP9, polímero 9D150S15 (Tabla 3), porque estos dos polímeros presentan diferencias entre sí por la distribución del PS, ya que P5 es un tribloque de peso molecular  $M_n = 162 \times 10^3$  uma, con un contenido total de  $8.1 \times 10^3$  uma de PS, del cual  $5.67 \times 10^3$  uma se halla en bloque, por lo que en cada extremo de la cadena polimérica, se tendrá un bloque de PS de  $M_n = 162 \times 10^3 (0.05)(0.70) / 2 = 2.84 \times 10^3$  uma, mientras que P9 es un copolímero dibloque, con un peso molecular  $M_n \times 10^{-3} = 150$  uma, un contenido total de poliestireno, PS =  $150 \times 10^3 (0.15) = 22.5 \times 10^3$  uma, del cual 85% está en bloque, por lo que se tendrá un bloque de PS =  $22.5 \times 10^3 (0.85) = 19.13 \times 10^3$  uma.

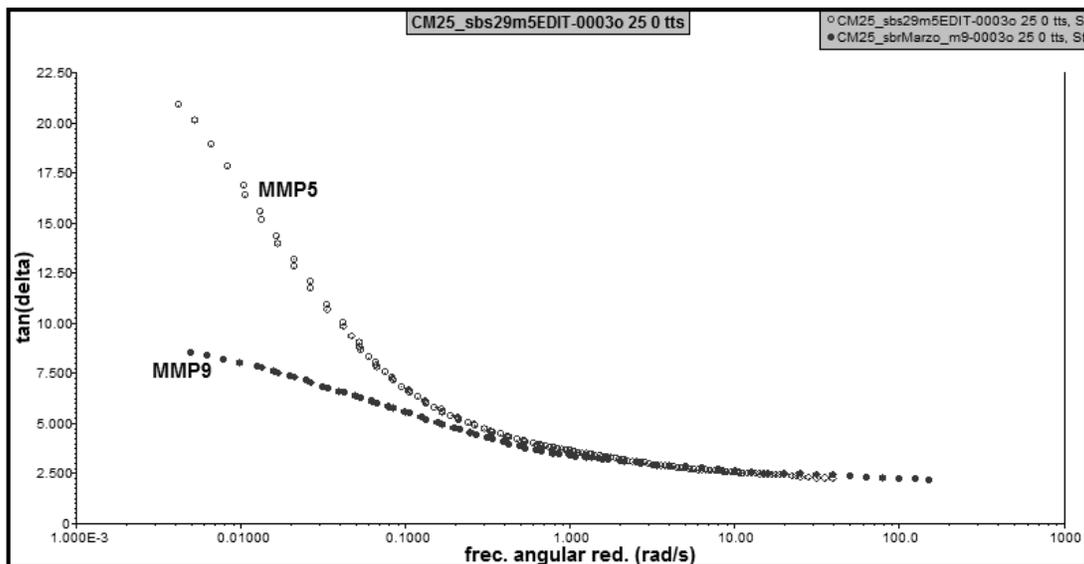
En la Figura 4.3.23 se muestra  $G'(\omega)$ , módulo elástico, de las mezclas MMP5 y MMP9, en función de la frecuencia reducida.



**Fig. 4.3.23 Curva maestra del módulo elástico  $G'$  en función de la frecuencia  $\omega$  de las mezclas MMP5 y MMP9. Estas curvas maestras fueron construidas tomando como referencia los datos obtenidos a 25°C**

De acuerdo con los datos presentados en la Fig. 4.3.23, la mezcla MMP5 exhibe un comportamiento menos elástico en la zona de bajas frecuencias ( $\omega < 0.05$  rad/s) esta es la zona correspondiente a altas temperaturas,  $T > 50^\circ\text{C}$ . No obstante, se puede observar que en el resto del intervalo de frecuencias investigado ambas mezclas, MMP5 y MMP9, tienen prácticamente idéntico comportamiento elástico, es la región de frecuencias medias y altas, equivalente a bajas temperaturas ( $\omega > 0.06$  rad/s,  $T < 50^\circ\text{C}$ ).

En la Fig. 4.3.24 se presenta la curva maestra de  $\tan\delta$ , factor de pérdida, de las mezclas MMP5 y MMP9. Estos perfiles muestran que para  $\omega < 1.0$  rad/s la MMP5 exhibió mayor  $\tan\delta$  que la MMP9, lo que significa que la relación de energía disipada a energía recuperable por el proceso de deformación es mayor en el caso de la MMP5, y en consecuencia el efecto de la característica viscosa es mayor en MMP5 que en MMP9.



**Fig. 4.3.24 Curvas maestras de  $\tan\delta$  en función de la frecuencia reducida de las mezclas MMP5 y MMP9. Estas curvas maestras toman como referencia la temperatura de 25°C**

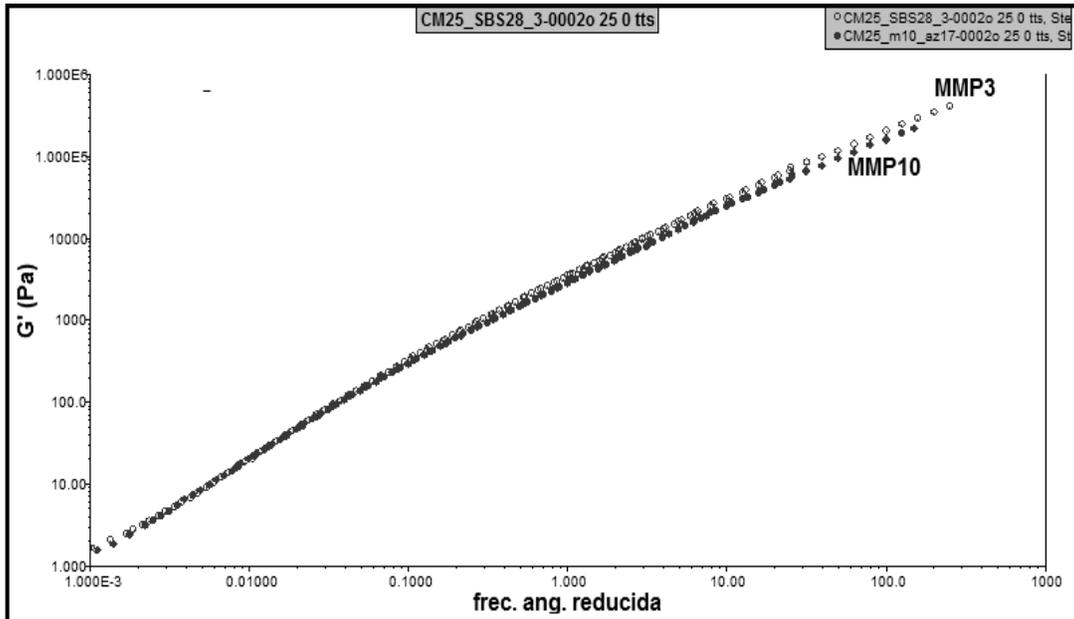
De acuerdo con los resultados de las Figuras 4.3.23 y 4.3.24, en las condiciones experimentales investigadas, la mezcla MMP5 es menos elástica que MMP9, particularmente a frecuencias bajas ( $\omega < 1.0\text{rad/s}$ ) o temperaturas altas ( $T > 50^\circ\text{C}$ ). En cambio, a frecuencias altas ( $\omega > 1.0\text{rad/s}$ ) es decir, temperaturas bajas ( $T < 50^\circ\text{C}$ ) ambas mezclas exhiben un comportamiento viscoelástico semejante. Estos resultados pueden explicarse considerando que los copolímeros en bloque del tipo SBS, como el empleado en la preparación de la MMP5 (P5; Tabla 3) están constituidos de dos microfases, una por los bloques de poliestireno (PS) y la otra por los bloques elastoméricos (PB-alto trans, en este estudio); y se considera que este tipo de polímeros forman redes en las cuales los bloques de PS constituyen los nodos y los bloques de PB forman los hilos de la red. Mientras que la MMP9, fue preparada con un polímero del tipo SB (P9; Tabla 3), por lo que únicamente tendrá la posibilidad de formar nódulos en un solo extremo de la cadena polimérica, mientras que el segmento constituido por el bloque de PB-alto trans, en el extremo quedará libre para reptar sin las restricciones físicas que tienen los nódulos de PS. A bajas frecuencias-altas temperaturas la MMP5 se comporta sólo ligeramente menos elástica que la MMP9, esto puede deberse a que al aumentar la temperatura y aumentar los movimientos segmentales, los extremos de

poliestireno relativamente pequeños del tribloque P5 han reptado, manteniendo sólo una pequeña longitud de contacto, en contraste con la cadena única de PS del dibloque P9 que es de mucho mayor tamaño e impartirá mayor rigidez a la correspondiente mezcla maltenos-polímero. A altas frecuencias bajas temperaturas, el comportamiento reológico será el mismo dado que la presencia de dos pequeños extremos de PS en la cadena polimérica de P5 tendrán el mismo efecto rigidizante sobre la MMP5, que el efecto producido por el extremo único de mayor longitud de PS presente en la cadena polimérica de P9 sobre la correspondiente MMP9. Es decir, que mediante un tribloque, podemos obtener el mismo comportamiento reológico en mezclas maltenos-copolímeros de estireno y butadieno, que con un dibloque, pero con mucho menor contenido de poliestireno.

#### **Efecto de la distribución monomérica: tribloque vs. Azar**

Para determinar cuál es el efecto que sobre el comportamiento reológico de las MMP produce el poliestireno en bloque en comparación con el poliestireno distribuido al azar, se comparan los resultados de MMP3, polímero 3T172S11 y MMP10, polímero 10A167S15 ya que estos dos polímeros se diferencian uno de otro en la distribución del PS; P3 es un polímero tribloque con peso molecular  $M_n \times 10^{-3} = 172$  uma, con un contenido total de PS de 11%, de los cuales 77% está en bloque, por lo que existirán bloques en el extremo de la cadena de PS de  $M_n \times 10^{-3} = 7.28$  uma; en tanto que el polímero P10, es un copolímero de peso molecular  $M_n \times 10^{-3} = 167$  uma con contenido total de PS de 15% del cual el 70% se encuentra distribuido al azar (Tabla 3)

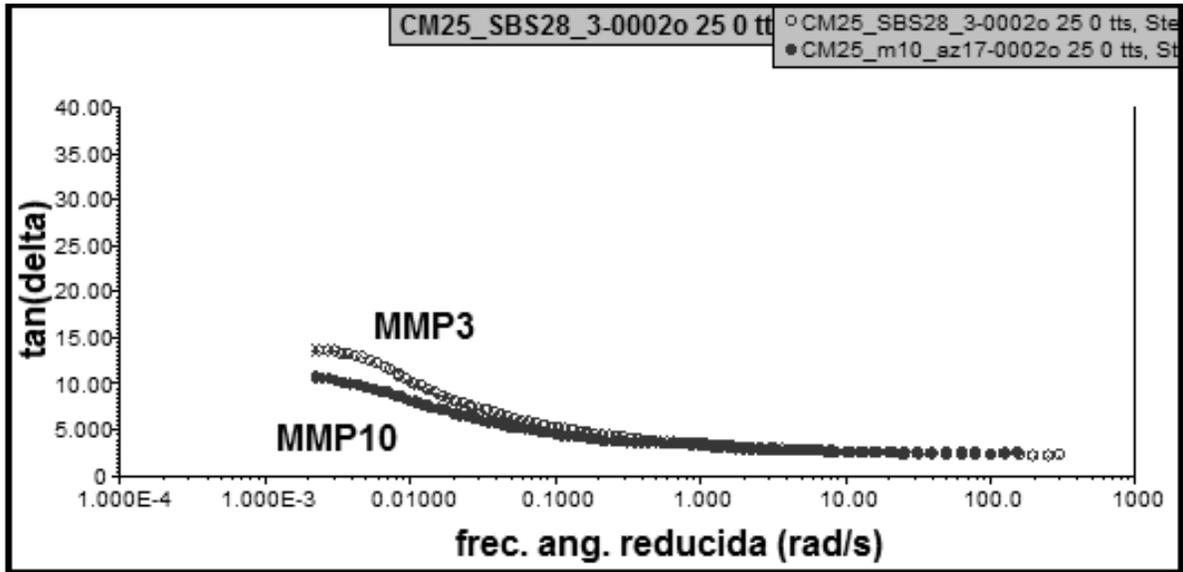
En la figura 4.3.25 se muestra  $G'(\omega)$ , módulo elástico, de las mezclas MMP3 y MMP10, en función de la frecuencia reducida.



**Fig. 4.3.25 Curva maestra del módulo elástico  $G'$  en función de la frecuencia  $\omega$  de las mezclas MMP3 y MMP10. Estas curvas maestras fueron construidas tomando como referencia los datos obtenidos a 25°C**

Con base en esta información, ambas muestras presentan el mismo comportamiento elástico a frecuencias bajas, pero la mezcla MMP3 exhibió un ligero incremento de elasticidad a frecuencias altas, temperaturas bajas ( $\omega > 1.0$  rad/s,  $T < 40^\circ\text{C}$ )

En la Fig. 4.3.26 se presenta la curva maestra de  $\tan\delta$ , factor de pérdida, de las mezclas MMP3 y MMP10. Estos perfiles muestran que para  $\omega < 1.0$  rad/s la MMP3 exhibió mayor  $\tan\delta$  que la MMP10, lo que significa que la relación de energía disipada a energía recuperable por el proceso de deformación es mayor en el caso de la MMP3, y en consecuencia el efecto de la característica viscosa es mayor en MMP3 que en MMP10.



**Fig. 4.3.26** Curvas maestras de  $\tan\delta$  en función de la frecuencia reducida de las mezclas MMP3 y MMP10. Estas curvas maestras toman como referencia la temperatura de 25°C

De acuerdo con los resultados de las Figuras 4.3.25 y 4.3.26, las mezclas MMP3 y MMP10 son igualmente elásticas en prácticamente todo el intervalo de frecuencias investigado, sin embargo, MMP3 tiene una ligera tendencia a aumentar su elasticidad a frecuencias altas ( $\omega > 1.0$  rad/s), o temperaturas bajas ( $T < 40^\circ\text{C}$ ) esto se debe a que a temperaturas bajas el material tiende a aumentar su rigidez. Es de hacer notar que de acuerdo a los resultados presentados en la Fig. 4.3.26, a frecuencias bajas, o sea temperaturas altas ( $\omega < 1.0$  rad/s;  $T > 40^\circ\text{C}$ ) existe una mayor disipación de energía por deformación de MMP, esto se muestra por los valores de  $\tan\delta$  superiores de MMP3, respecto a los valores de  $\tan\delta$  de MMP10. La explicación de estos resultados puede estar en el hecho de que el polímero P3 tiene un menor contenido de PS que se encuentra distribuido en dos bloques en los extremos de la cadena polimérica, de esta manera cuenta con la posibilidad de formar nodos que imparten elasticidad a la mezcla, mientras que en el polímero P10 se tiene un mayor contenido de PS, pero este se encuentra distribuido al azar por toda la cadena y la posibilidad de formar nodos es mínima ya que no cuenta con bloques de PS que integren segmentos de contacto entre cadenas. El incremento de carácter viscoso de MMP3 mostrado en la Fig. 4.3.26 se puede explicar en virtud de que los bloques de PB-alto trans conforman hilos de la red en

los cuales se alojan los aceites ligeros de los maltenos produciendo hinchamiento del polímero impartiendo carácter viscoso, en tanto que en la MMP10 los hilos serán más cortos por la presencia de PS al azar. En resumen, se puede afirmar con base a lo anterior que, las mezclas MMP3 y MMP10 tiene el mismo comportamiento elástico debido a que MMP3 con menor contenido de PS, cuenta con dos extremos integrados por bloques de PS, mientras que en MMP10 se tiene mayor contenido de PS pero distribuido al azar por toda la molécula, lo cual en consecuencia restringe la posibilidad de hinchamiento del polímero con aceites saturados ligeros de los maltenos, en consecuencia, la MMP3 podrá aceptar una mayor proporción de aceites saturados lo cual impartirá mayor carácter viscoso en la región de bajas frecuencias-altas temperaturas ( $\omega < 1.0$  rad/s;  $T > 40^\circ\text{C}$ ) manifiesto en los correspondientes valores de  $\tan \delta$  de MMP3, superiores a los presentados por MMP10.

## CONCLUSIONES

Empleando el método de mezclado en caliente, los maltenos penetran la estructura polimérica de los elastómeros SB y SBS hinchando los dominios de polibutadieno. La microscopia de fluorescencia mediante luz ultravioleta, demuestra que a concentraciones de 7.5% w/w del polímero se presenta una inversión de fases, en la cual el polímero hinchado con maltenos se muestra como una fase continua.

En general, los copolímeros de estireno-butadieno del presente estudio producen mezclas con los maltenos con propiedades reológicas superiores a las del lote de maltenos de origen al cual se le ha dado la misma historia térmica. Estas propiedades fueron determinadas mediante pruebas oscilatorias por el método SAOS. Los resultados consisten en valores de los módulos  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$  mayores para las mezclas maltenos-polímero en comparación a los valores presentados para estas mismas propiedades por los maltenos originales (blanco de maltenos). Estos comportamientos son los deseables cuando se mezclan estos polímeros con el asfalto con propósitos de aplicación en carpetas de rodamiento vehicular.

Los resultados reológicos confirman la validez de los métodos de síntesis, caracterización de los polímeros sintetizados y del procedimiento de obtención de las mezclas maltenos-polímeros, al demostrar que copolímeros estireno-butadieno de similar composición monomérica, estructura y microestructura presentan el mismo comportamiento reológico. Tal como se puede observar en la comparación de la reometría de las mezclas MMP1 frente a MM7.

En el caso de las mezclas maltenos-polímeros obtenidas con copolímeros de similar microestructura y contenido de poliestireno, el comportamiento reológico será dependiente del peso molecular, presentando mayores módulos dinámicos,  $G'$  y  $G''$  a mayor peso molecular. Es decir, si los extremos de poliestireno de los copolímeros son de igual longitud, el comportamiento reológico estará en función de la longitud total de la cadena polimérica.

La estructura en bloque de estos polímeros es determinante en el comportamiento reológico de las mezclas maltenos-polímeros, presentándose un comportamiento similar entre mezclas elaboradas con polímeros dibloque SB, respecto a mezclas elaboradas con polímeros tribloque SBS de menor contenido total de estireno. Otra lectura de la misma conclusión es que los copolímeros SBS tribloque presentan un comportamiento más elástico que un copolímero SB dibloque del mismo peso molecular,  $M_n$ , con el mismo contenido total de poliestireno. Esta característica es deseable en la aplicación de asfalto modificado con polímeros para su aplicación en carreteras. Este efecto se produce debido a que en cada extremo de las macromoléculas de un copolímero SBS tribloque se encuentra un bloque de poliestireno el cual participará en la integración de nódulos elásticos con otros bloques de poliestireno que restringen el movimiento molecular, mientras que en el caso de una macromolécula SB dibloque, el extremo de poliestireno participará en la formación de nódulos elásticos, mientras el extremo de polibutadieno tendrá la facilidad de reptar, proporcionando características viscosas.

La distribución monomérica en bloques es muy importante debido a que los dominios de poliestireno tienden a formar nódulos y, en el caso de los tribloques SBS, los nódulos se presentarán en ambos extremos de la macromolécula, lo que resulta en un incremento a las características elásticas de los materiales compuestos maltenos-polímero. De esta manera, con menor cantidad total de poliestireno, distribuido en dos bloques extremos en la macromolécula tribloque, se obtendrá el mismo comportamiento reológico que el presentado por las mezclas maltenos-polímero obtenidas con un copolímero con un solo bloque de poliestireno o con un copolímero con distribución al azar y, en ambos casos, mayor contenido de poliestireno total.

En este trabajo se ha descrito el comportamiento reológico de mezclas de maltenos con copolímeros en bloque SBS con un alto contenido de enlaces alto trans en el bloque de polibutadieno; el complemento de este estudio será el caracterizar reológicamente mezclas de maltenos con copolímero en bloque SBS

con un alto contenido de enlaces cis en el bloque de polibutadieno manteniendo constantes los pesos moleculares, polidispersidad y proporciones de poliestireno. De igual manera, proceder a la formulación de mezclas de maltenos con copolímeros en bloque SBS, con un alto contenido de enlaces vinilo en el bloque central de polibutadieno y su caracterización reológica.

## BIBLIOGRAFIA

1. U. ISACSSON, X. LU, J. OF MATERIALS SCIENCE 34, 3737-3745. 1999.
2. T.F. PAMPLONA; B.C. AMONI; A.E.V. ALENCAR; A. P. D. LIMA; N. M. P. S. RICARDO; J.B. SOARES; S.A. SOARES, J. Braz. Chem. Soc. vol.23 no.4 São Paulo, Apr. 2012.
3. M. A. VARGAS, A. E. CHÁVEZ, R. HERRERA, and O. MANERO. RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY: Vol. 78, No. 4, pp. 620-643. Sep. 2005.
4. "MANUAL OF CONTRACT DOCUMENTS FOR HIGHWAY WORKS, V.1, SPECIFICATION SERIES 900, U.K., NOV. 2008.
5. "MAIN ROAD SPECIFICATIONS AND TECHNICAL STANDARDS, MRS01 INTRODUCTION TO SPECIFICATIONS", QUEENSLAND, AU., JUN. 2013.
6. G.POLACCO, S.BERLINCIONI, D. BIONDI, J. STASTNA, L. ZANZOTTO. EUROPEAN POLYMER JOURNAL 41, 2831-2844. 2005.
7. "THE SHELL BITUMEN HANDBOOK", UK, 1991
8. Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions. D 4124 – 86. ASTM
9. Standard Test Method for n-Heptane Insolubles. D 3279 – 90. ASTM.
10. H. A. BARNES. "A HANDBOOK OF ELEMENTARY RHEOLOGY", INSTITUTE OF NON-NEWTONIAN FLUID MECHANICS. UNIVERSITY OF WALES, 1<sup>ST</sup>.EDIT. WALES, UK, 2000.
11. S. GUNASEKARAN, M. MEHMET AK. "CHEESE RHEOLOGY AND TEXTURE". 1<sup>ST</sup>. EDIT. CCR PRESS, 2003.
12. F. A. MORRISON, "UNDERSTANDING RHEOLOGY", 2<sup>ND</sup> EDIT. OXFORD UNIVERSITY PRESS, USA, 2001.
13. J.M. KRISHNAN, K. R. RAJAGOPAL. APPLIED MECHANICS REVIEWS, VOL. 56, ISSUE 2, 149-214. 2003.
14. C. AGUILERA, ESTUDIOS DE CULTURA NÁHUATL, V. 14, 1980, p. 335-343.
15. D. LESUEUR, ADVANCES IN COLLOID AND INTERFACE SCIENCE 145 42-82. 2009.

16. C. RICHARDSON, "ON THE NATURE AND ORIGIN OF ASPHALT". BULLETIN 2, THE BARBER ASPHALT PAVING COMPANY, LONG ISLAND CITY, NEW YORK, OCTOBER 1898.
17. C. RICHARDSON, "THE THEORY OF THE PERFECT SHEET ASPHALT SURFACE". JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, 7: 463-465, 1915.
18. A. ROSINGER, KILLOID-ZEITSCHRIFT, 15:177-179, 1914
19. F. J. NELLENSTEYN., J. INST. PET. TECHNOL, Vol. 10, pp.311–323. 1924.
20. N. ST-DENIS. ALBERTA INGENUITY CENTRE FOR IN SITU ENERGY PAMPHLET: UNLOCKING ALBERTA'S OIL SANDS POTENTIAL. SUNDOG PRINTING. 2007.
21. X. LU, "ON POLYMER MODIFIED ROAD BITUMENS". DOCTORAL THESIS, KUNGL TEKNISKA HÖGSKOLAN ROYAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY. SWEDEN, 1997.
22. L.H. LEWANDOWSKI . RUBBER CHEM. TECHNOL., 67, 447-480. 1994.
23. A.ADEDEJI, T. GRÜNFELD, F.S. BATES, C.W. MACOSKO; M.STROUP-GARDINER, D.E. NEWCOMB.; POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, JUNE, VOL. 36, No. 12, 1707-1723. 1996.
24. V. M. NADKARNI, A.V. SHENOY, J. MATHEW. INDUSTRIAL ENGRG. CHEM. PRODUCT RES. DEVEL., 24(3), 478-484. 1985.
25. J.S. CHEN, P. E.; M. CH. LIAO; M.S. SHIAH. J. OF MATERIALS IN CIVIL ENGINEERING /MAY/JUNE / 224-229. 2002.
26. X. LU, U. ISACSSON, FUEL, VOL. 76, No. 14-15, pp. 1353-1359. 1997.
27. H. FANTÓ; J. LVEY. 2nd. EUROASPHALT & EUROBITUME CONGRESS BARCELONA-PROC. 0055.UK. BOOK I-336- 343. UK, 2000.
28. E.GASTHAUER, M. MAZÉ, J.P. MARCHAND, J. AMOUROUX. FUEL 87 1428- 1434. 2008.
29. STANDARD TEST METHOD FOR RELATIVE MOLECULAR MASS (MOLECULAR WEIGHT) OF HYDROCARBONS BY THERMOELECTRIC MEASUREMENT OF VAPOR PRESSURE. DESIGNATION: D 2503-92; REAPPROVED 1997.
30. X. VARGAS, N. AFANASJEVA, M. ÁLVAREZ, P. MARCHAL, L. CHOPLIN.

- DYNA, AÑO 75, No. 155, pp. 191-198. MEDELLIN, JULIO DE 2008.
31. REPSOL. PAG. WEB.: [www.repsol.com/fisicoquimica/composicion/](http://www.repsol.com/fisicoquimica/composicion/). CONSULTA DEL 26/08/2013.
  32. L.F.B. MOREIRA, G. GONZÁLEZ, E.F. LUCAS. POLIMEROS: CIÊNCIA E TECNOLOGIA V. 8, No. 3, SAO CARLOS, BRAS., 1998.
  33. A. CROMER. "FÍSICA PARA LAS CIENCIAS DE LA VIDA". 2ª ED., EDITORIAL REVERTÉ, 1996.
  34. A.F. BURGER, M.F.C. VAN DE VEN, J.MULLER, K.J. JENKINS. 20° SOUTH AFRICAN TRANSPORT CONFERENCE "MEETING THE TRANSPORT CHALLENGES IN SOUTH AFRICA. SOUTH AFRICA, 16-20 JULY 2001.
  35. Y.YILDIRIM. CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS 21, 66-72. 2007.
  36. A. YAZDANI, S. POURJAFAR. WORLD ACADEMY OF SCIENCE, ENGINEERING AND TECHNOLOGY, 67, 2012.
  37. M. STEVENS, "POLYMER CHEMISTRY AN INTRODUCTION", 3<sup>rd</sup>. EDIT., OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1999.
  38. J.J. BENVENUTA TAPIA, "SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS MODELO DE BUTADIENO/ESTIRENO CON ALTO CONTENIDO DE ENLACES 1,4-TRANS VÍA ANIÓNICA VIVIENTE USANDO CATALIZADORES ORGANOMETÁLICOS", TESIS DE DOCTORADO EN INGENIERÍA, FAC. QUÍMICA, UNAM, 2006.
  39. R.HERRERA ALONSO, "ESTUDIO REOLÓGICO DE MEZCLAS MALTENOS-COPOLÍMEROS ESTIRENO- BUTADIENO", TESIS DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA. FAC. QUÍMICA, UNAM, 2003.
  40. CH. E. CARRAHER, "INTRODUCTION TO POLYMER CHEMISTRY", 2<sup>nd</sup>. EDIT., CRC PRESS, 2010.
  41. R. CHARTOFF, T.A. INSTRUMENTS, "RHEOLOGY APPLICATIONS NOTE", APPLICATION OF TIME TEMPERATURE SUPERPOSITION PRINCIPLES TO RHEOLOGY. 2004.
  42. J.D. FERRY, "VISCOELASTIC PROPERTIES OF POLYMERS", 3<sup>rd</sup>. EDIT., WILEY, NEW YORK, 1980.
  43. M.L. WILLIAMS, R.F. LANDEL, J.D. FERRY, J.AM.CHEM. SOC., 77, 3701. 1955.

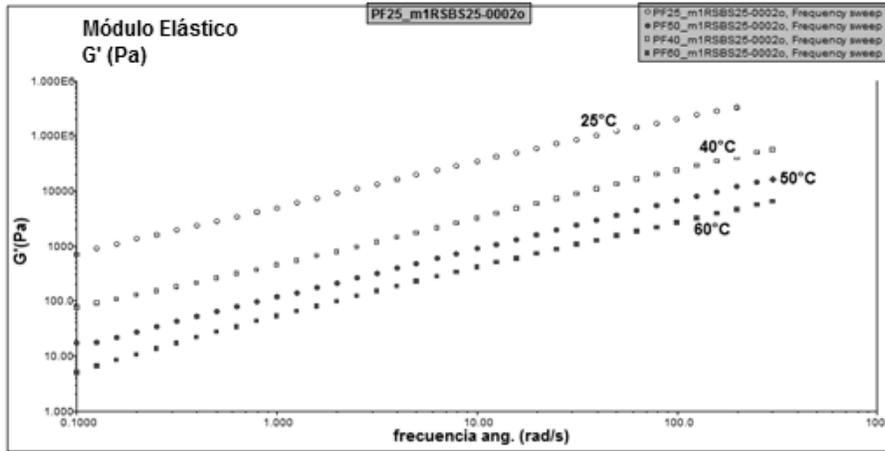
44. Y.RODRÍGUEZ; P. BLANCO;R. GABAY; N.TORRES; R. CASTAÑEDA. TECH. REPORT INT-3956,1997, INTEVEP, S.A., LOS TEQUES, OCT. 1997.
45. J.F. STEFFE. "RHEOLOGICAL METHODS IN FOOD PROCESS ENGINEERING", 2<sup>ND</sup>. EDIT., FREEMAN PRESS, USA, 1996.
46. DEFINICIÓN DE ESFUERZO CORTANTE.  
[http://es.wikipedia.org/wiki/Esfuerzo\\_cortante](http://es.wikipedia.org/wiki/Esfuerzo_cortante). Agosto 24, 2013.
- 
47. L. MEDINA TORRES, "ESTUDIO REOLÓGICO DEL MUCÍLAGO DE NOPAL Y SU EFECTO SINÉRGICO CON OTROS HIDROXICOLOIDES DE USO ALIMENTICIO". TESIS DE DOCTORADO. FAC. QUÍMICA, UNAM, 2005.
48. HIROSHIMA UNIVERSITY.  
<http://home.hiroshima-u.ac.jp/koubunsi/content-E.html>; Agosto 24. 2013.
49. VERT: Virtual Education in Rubber Technology.  
[https://www.tut.fi/ms/muo/vert/5\\_rubber\\_chemistry/SR\\_block\\_copolymer\\_TPEs.html](https://www.tut.fi/ms/muo/vert/5_rubber_chemistry/SR_block_copolymer_TPEs.html) Agosto 18, 2013.
50. O. ROJAS, M.I. BRICEÑO, J. AVENDAÑO. CUADERNO FIRP S521-C. UNIVERSIDAD DE LOS ANDES, VENEZUELA. 2012.
51. Mark, J., et al., Physical Properties of Polymers, American Chemical Society, p. 102, 1984.
52. A. Gaspar-Rosas, TA Instruments, Training Seminars Rheology,USA. 2004.

# ANEXO A

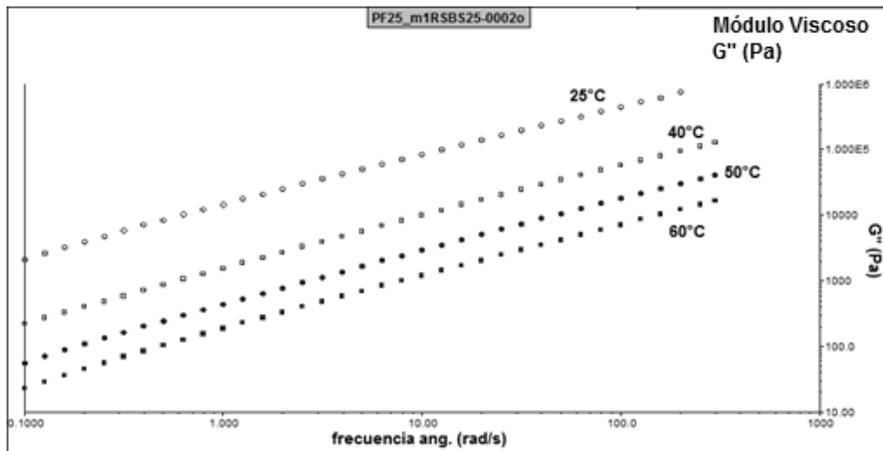
## Resumen de resultados de reometría.

Se reporta el resultado de la aplicación del Método SAOS (Small Amplitude Oscillatory Shear flow measurements) a las muestras de copolímeros de estireno-butadieno de microestructura definida disponibles para este estudio. Los resultados se muestran de manera representativa por medio de la descripción gráfica de la evolución, en función de la frecuencia, de los módulos: módulo elástico-de almacenamiento de energía-  $G'$ , y módulo viscoso-de pérdida de energía-  $G''$ . Se efectuaron barridos de frecuencia a cuatro temperaturas (25,40, 50, 60°C) en la región viscoelástica lineal. Con estos resultados se obtuvieron las correspondientes Curvas Maestras, CM, las cuales se presentan como gráficas con el ángulo de desfase  $\delta$  (grados), en función del módulo del módulo Complejo,  $|G^*|$ . El ángulo de desfase se presenta al aplicar una señal sinusoidal, y obtener una respuesta igualmente sinusoidal, pero con un cierto ángulo de retraso, o de desfase, si no existe desfase, el ángulo es cero y el material presenta un comportamiento de sólido ideal; si el ángulo es de 90°, el material presenta un comportamiento totalmente de líquido viscoso. Un material viscoelástico tendrá un ángulo de desfase,  $\delta$  entre 0° y 90°. Por otra parte, el módulo del módulo complejo  $|G^*|$ , representa el total de la energía, recuperable o no, involucrada en la deformación.

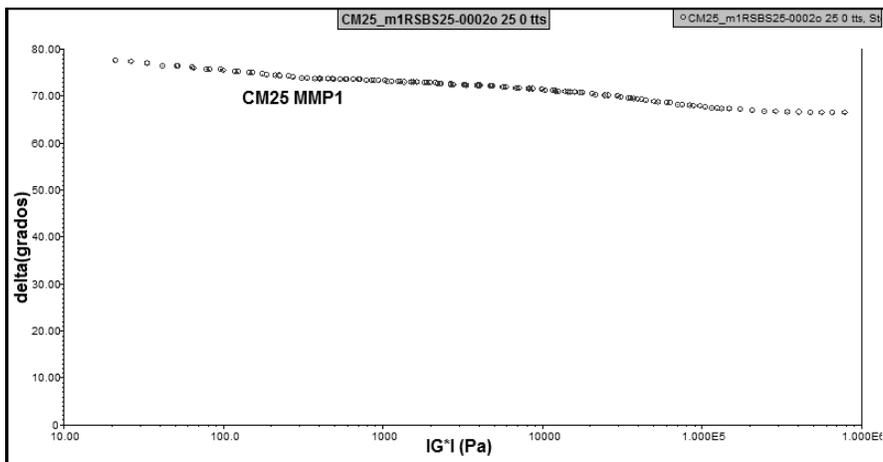
## Mezcla Maltenos-Polímeros 1; MMP1 = 1T160S23



**Fig.A.1** Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Elástico  $G'$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP1; Copolímero 1T160S23

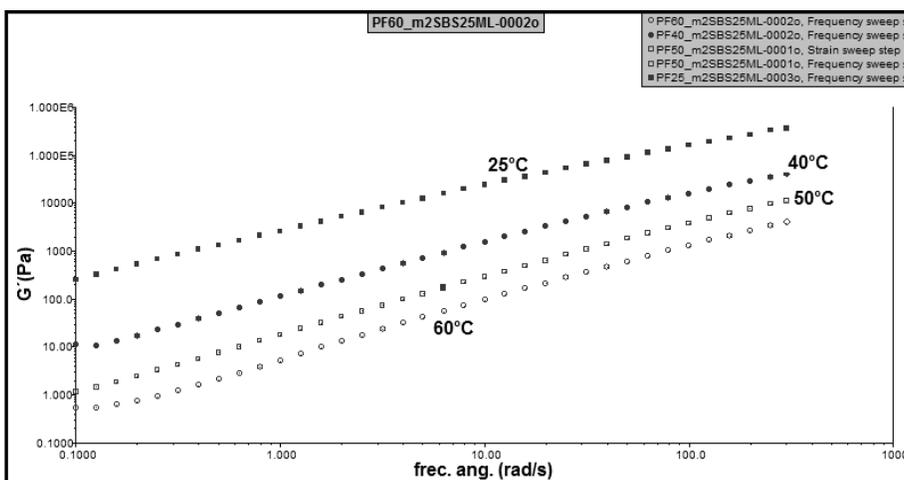


**Fig.A.2** Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Viscoso  $G''$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP1; Copolímero 1T160S23

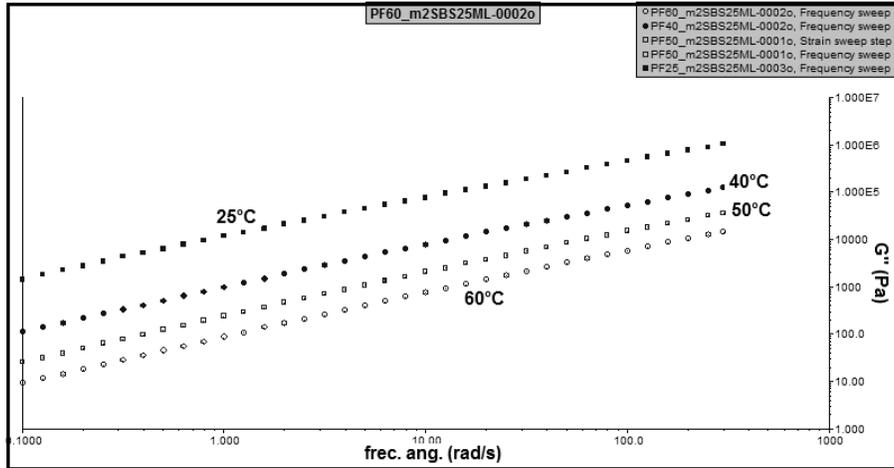


**Fig.A.3 Curva Maestra CM25 MMP1; Ángulo de defasamiento delta(grados) vs Módulo del Módulo Complejo  $IG^*I$  (Pa); Copolímero 1T160S23**

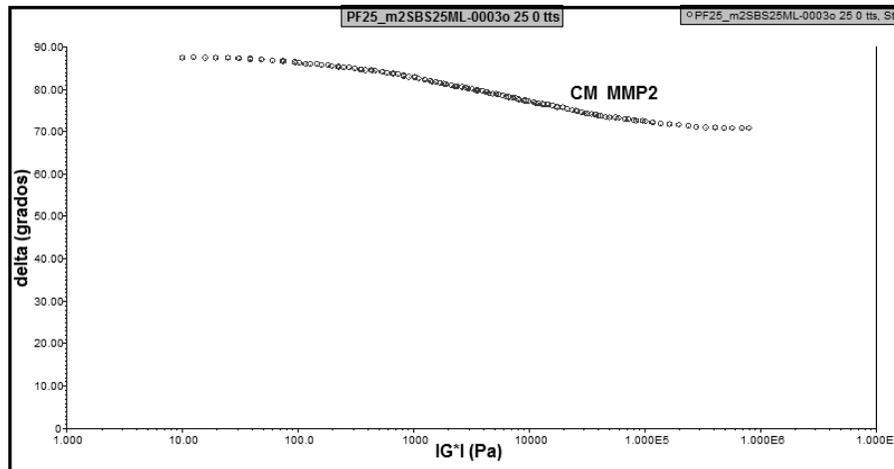
**Mezcla Maltenos-Polímeros 2; MMP2 = 2T140S20**



**Fig.A.4 Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Elástico  $G'$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP2; Copolímero 2T140S20**

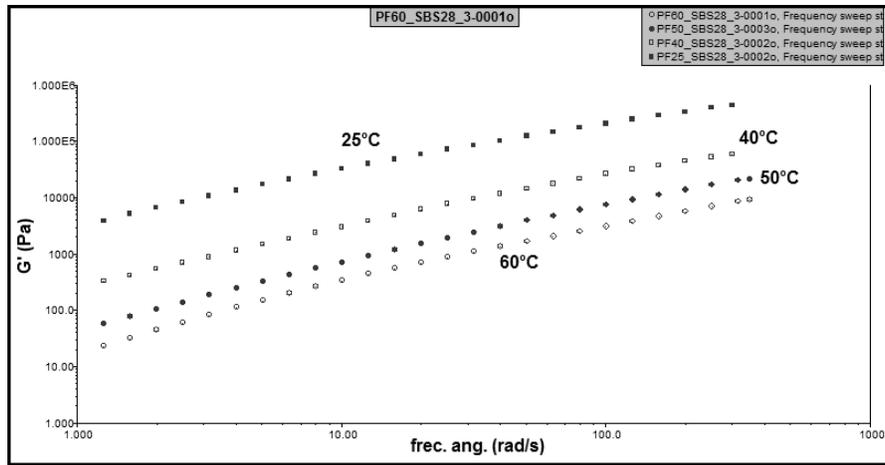


**Fig.A.5 Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Viscoso  $G''$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP2; Copolímero 2T140S20**

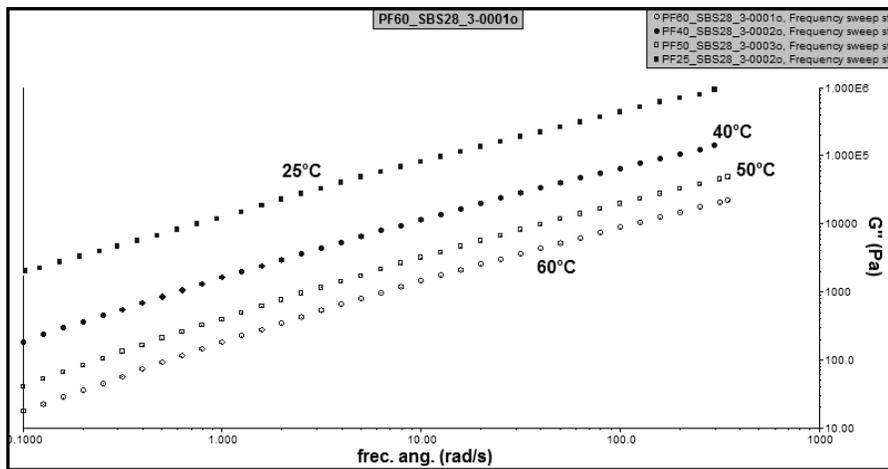


**Fig.A.6 Curva Maestra CM25 MMP2; Ángulo de defasamiento delta(grados) vs Módulo del Módulo Complejo  $|G^*|$  (Pa); Copolímero 2T140S20**

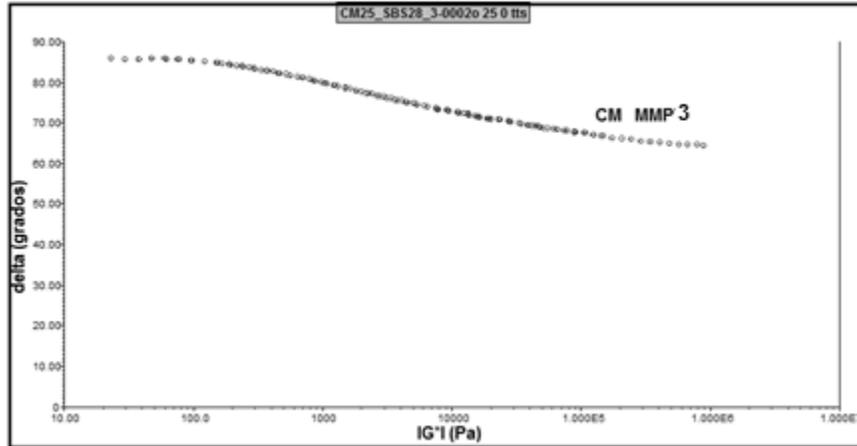
### Mezcla Maltenos-Polímeros 3; MMP3 = 3T172S11



**Fig.A.7 Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Elástico  $G'$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP3; Copolímero 3T172S11**

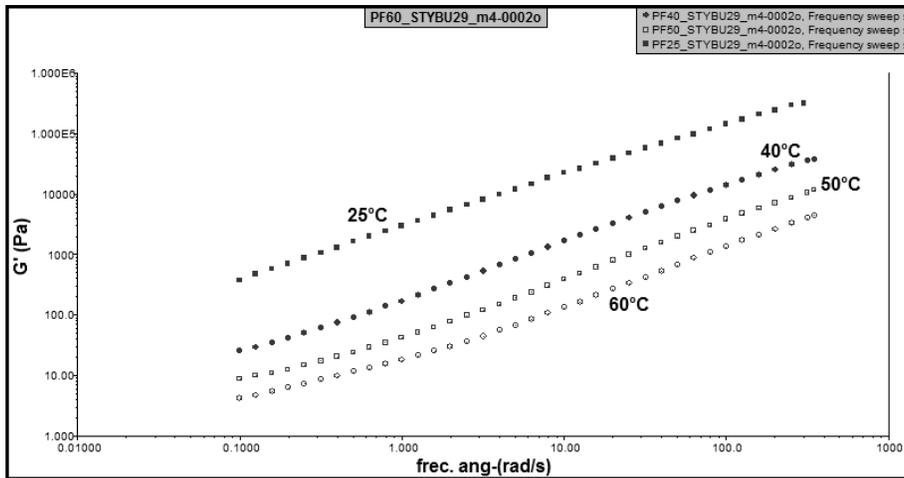


**Fig.A.8 Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Viscoso  $G''$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP3; Copolímero 3T172S11**

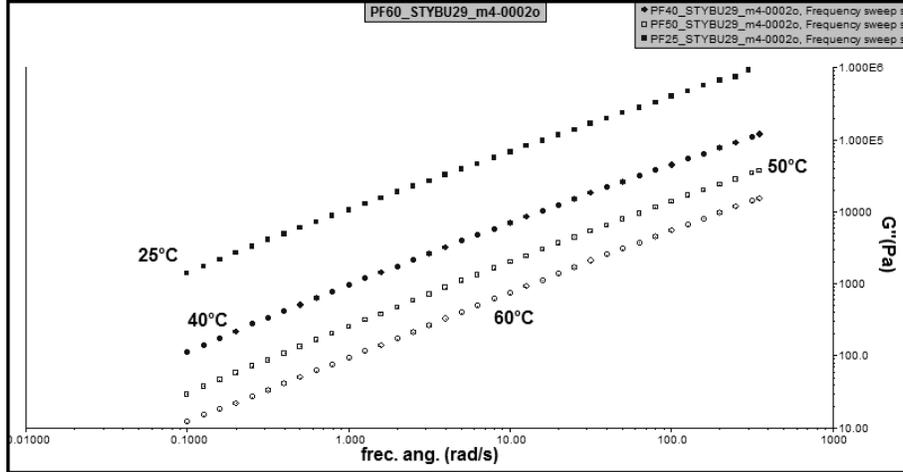


**Fig.A.9 Curva Maestra CM25 MMP3; Ángulo de defasamiento delta(grados) vs Módulo del Módulo Complejo  $IG^*I$  (Pa); Copolímero 3T172S11**

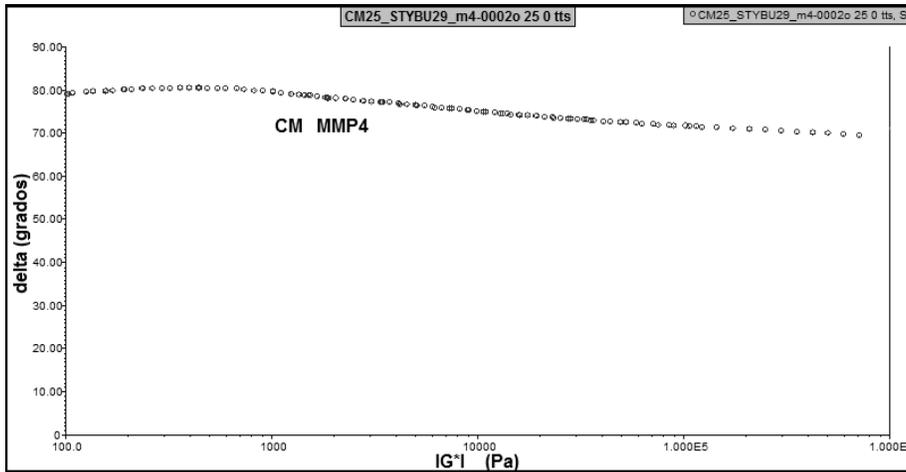
**Mezcla Maltenos-Polímeros 4; MMP4 = 4D150S15**



**Fig.A.10 Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Elástico  $G'$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP4; Copolímero 4D150S15**

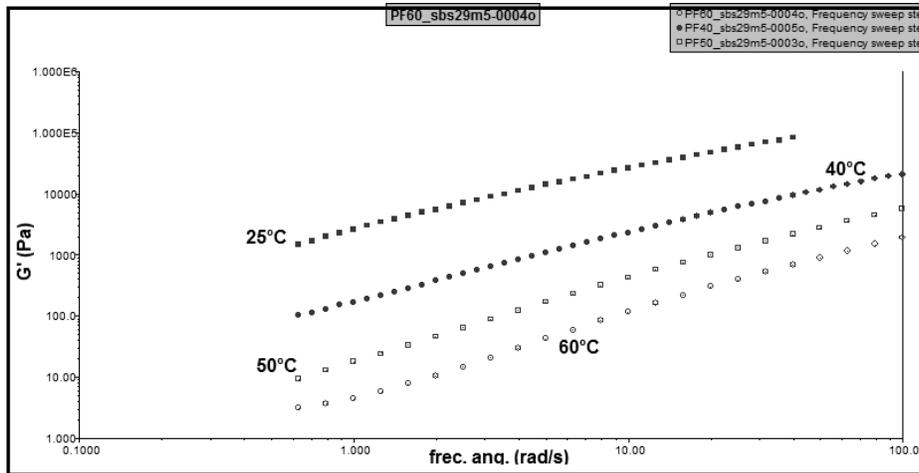


**Fig.A.11 Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Viscoso  $G'$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP4; Copolímero 4D150S15**

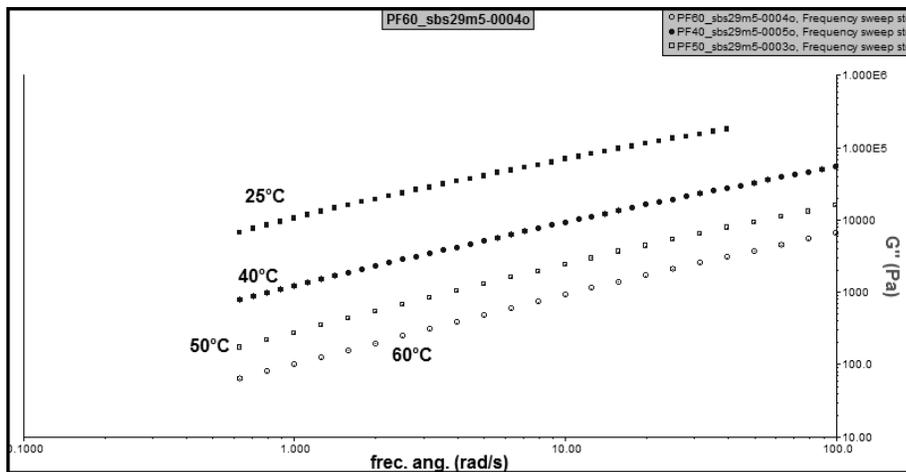


**Fig.A.12 Curva Maestra CM25 MMP4; Ángulo de defasamiento delta(grados) vs Módulo del Módulo Complejo  $IG^*|$  (Pa); Copolímero 4D150S15**

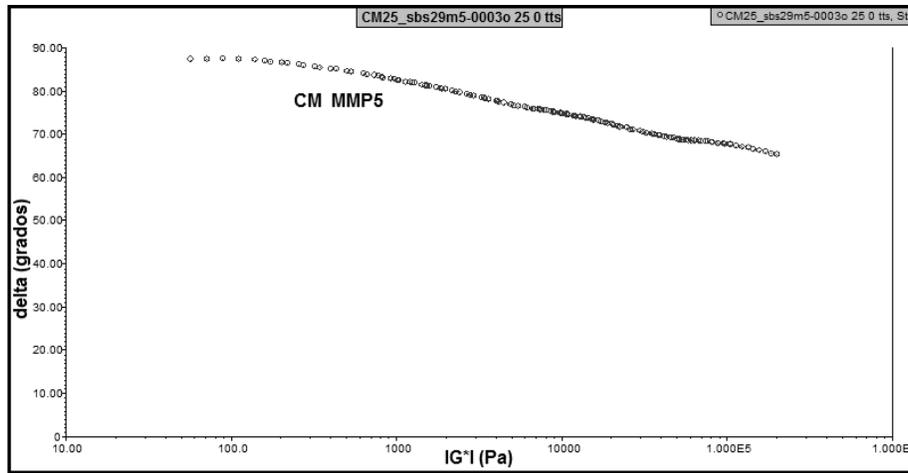
## Mezcla Maltenos-Polímeros 5; MMP5 = 5T162S5



**Fig.A.13 Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Elástico  $G'$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP5; Copolímero 5T162S5**

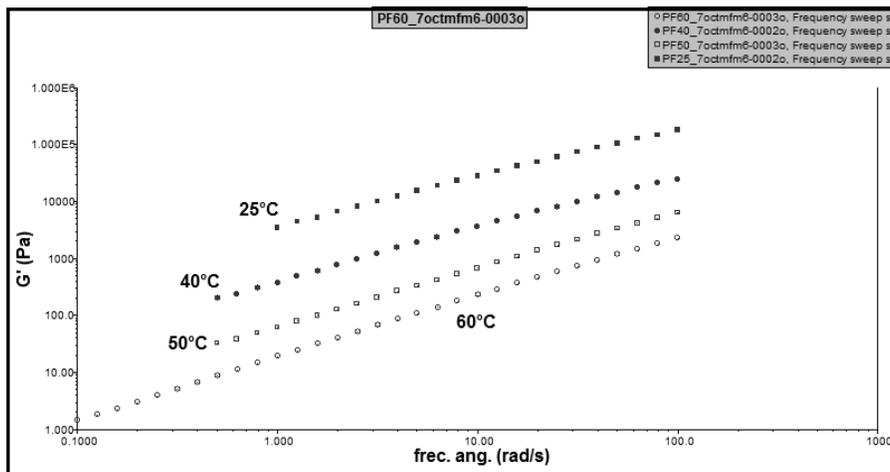


**Fig.A.14 Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Viscoso  $G''$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP5; Copolímero 5T162S5**



**Fig.A.15 Curva Maestra CM25 MMP5; Ángulo de defasamiento delta(grados) vs Módulo del Módulo Complejo  $IG^*I$  (Pa); Copolímero 5T162S5**

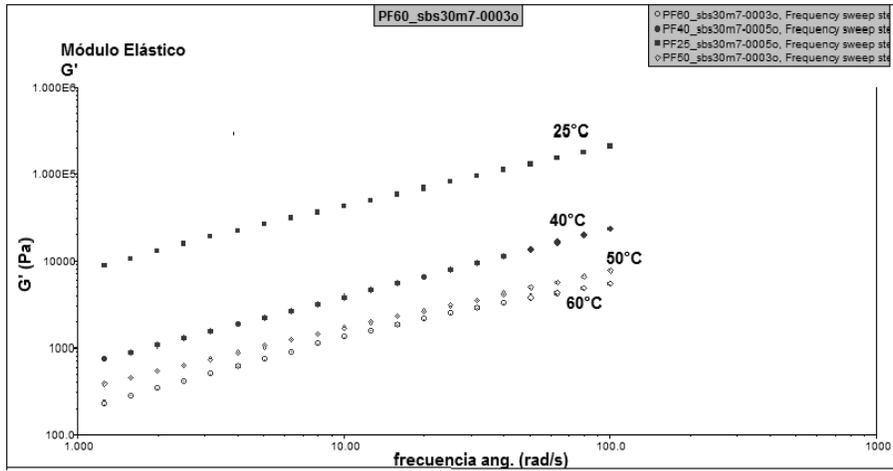
**Mezcla Maltenos-Polímeros 6; MMP6 = 6T170S16**



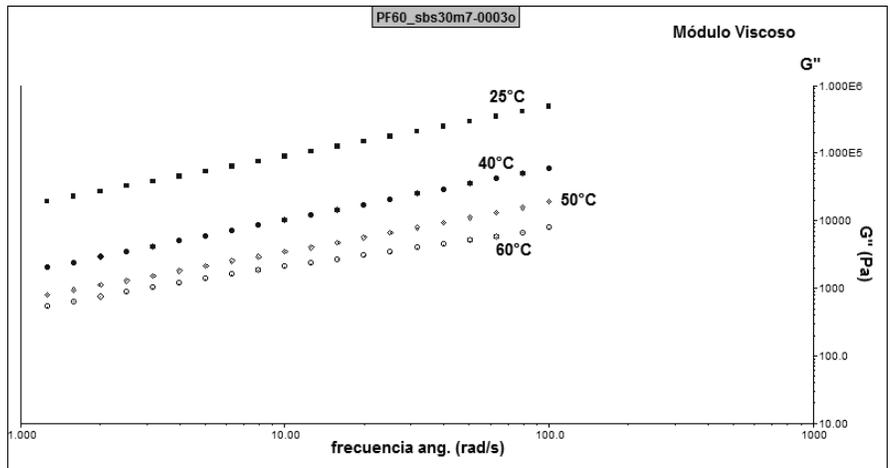
**Fig.A.16 Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Elástico  $G'$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP6; Copolímero 6T170S16S**



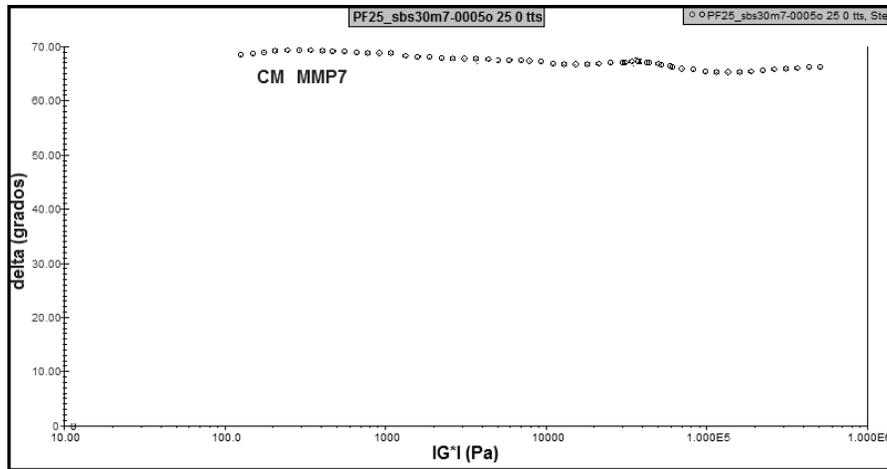
## Mezcla Maltenos-Polímeros 7; MMP7 = 7T160S26



**Fig.A.19 Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Elástico  $G'$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP7; Copolímero 7T160S26**

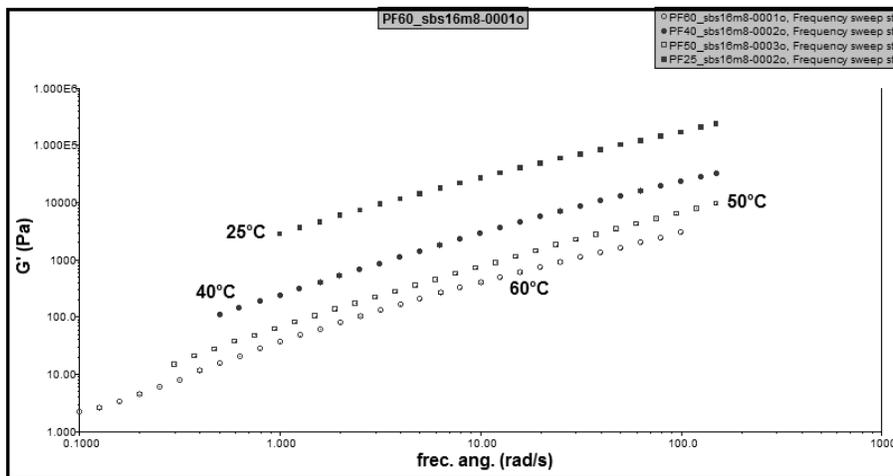


**Fig.A.20 Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Viscoso  $G''$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP7; Copolímero 7T160S26**

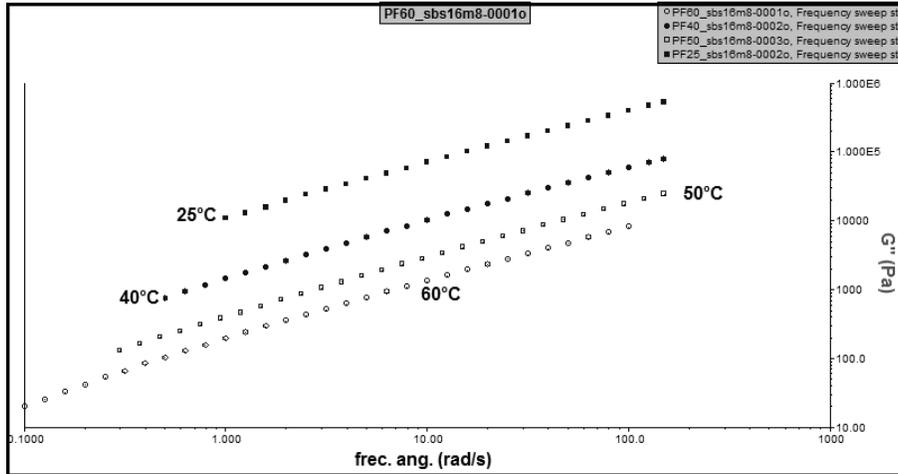


**Fig.A.21 Curva Maestra CM25 MMP7; Ángulo de defasamiento delta(grados) vs Módulo del Módulo Complejo  $IG^*$  (Pa); Copolímero 7T160S26**

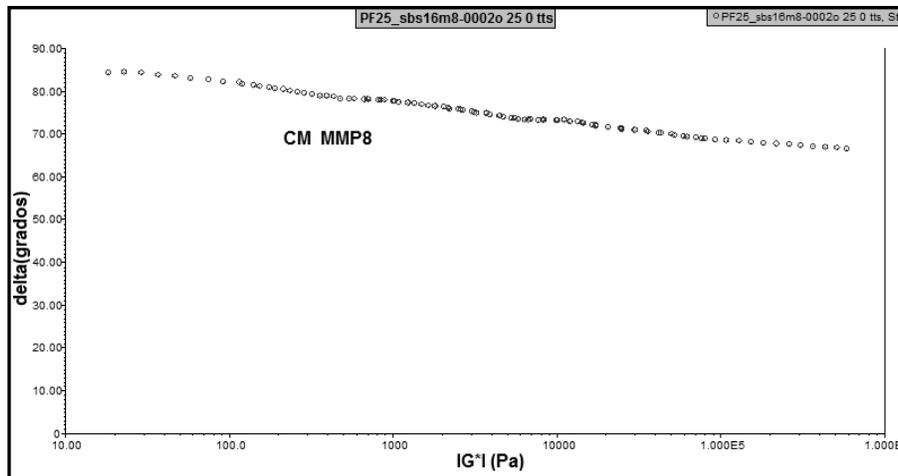
**Mezcla Maltenos-Polímeros 8; MMP8 = 8T170S20**



**Fig.A.22 Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Elástico  $G'$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP8; Copolímero 8T170S20**

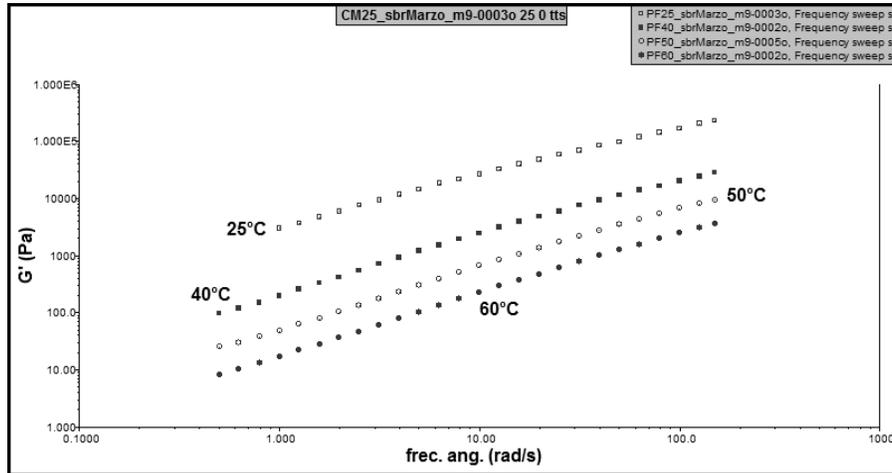


**Fig.A.23 Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Viscoso  $G''$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP8; Copolímero 8T170S20**

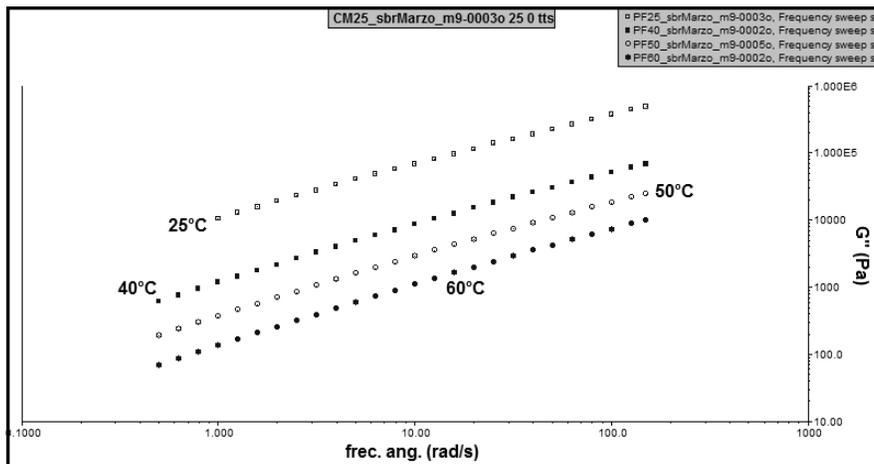


**Fig.A.24 Curva Maestra CM25 MMP8; Ángulo de defasamiento delta(grados) vs Módulo del Módulo Complejo  $IG^*I$  (Pa); Copolímero 8T170S20**

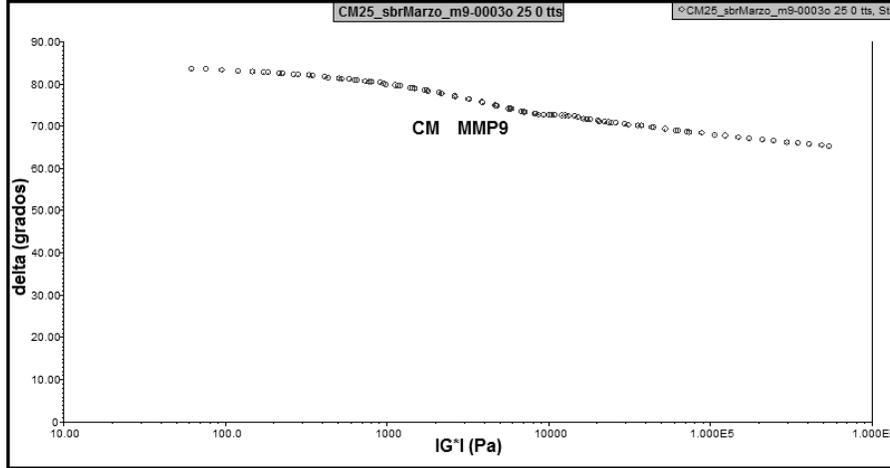
## Mezcla Maltenos-Polímeros 9; MMP9 = 9D150S15



**Fig.A.25 Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Elástico  $G'$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP9; Copolímero 9D150S15**

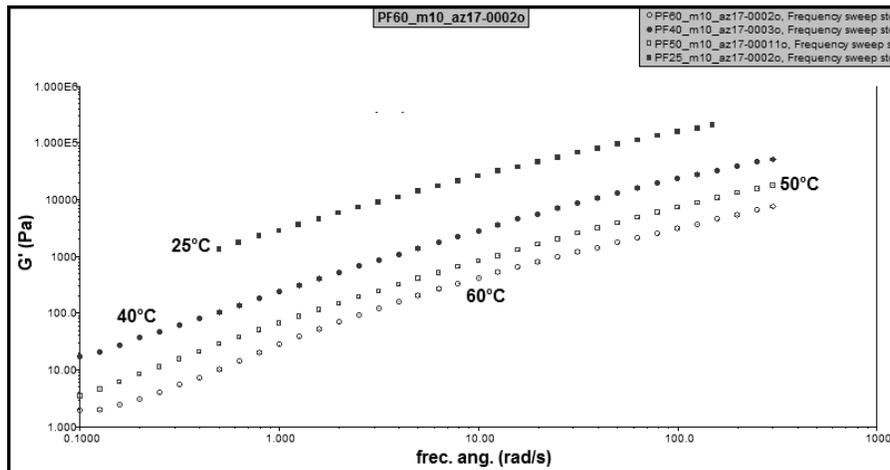


**Fig.A.26 Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Viscoso  $G''$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP9; Copolímero 9D150S15**

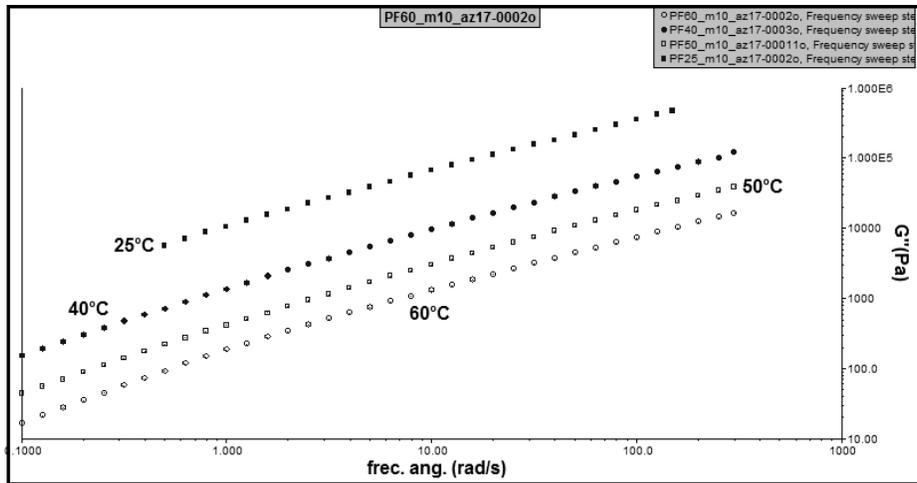


**Fig.A.27 Curva Maestra CM25 MMP9; Ángulo de defasamiento delta(grados) vs Módulo del Módulo Complejo IG\*I (Pa); Copolímero 9D150S15**

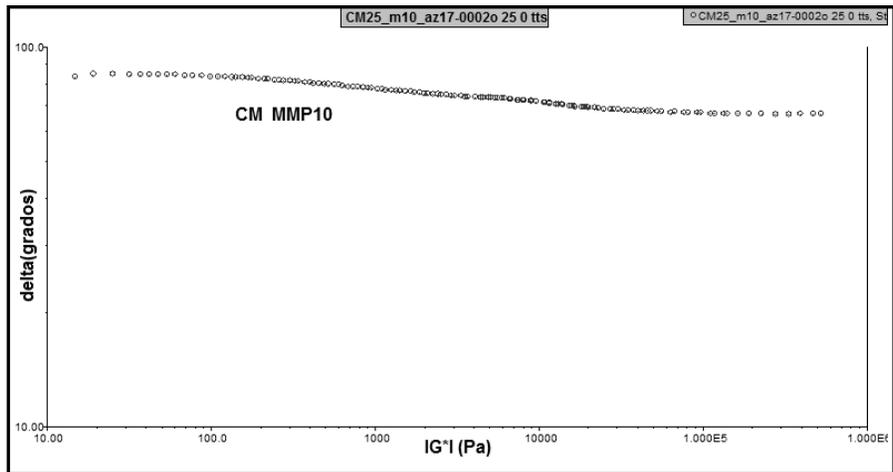
**Mezcla Maltenos-Polímeros 10; MMP10 = 10A167S15**



**Fig.A.28 Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Elástico G'(Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP10; Copolímero 10A167S15**

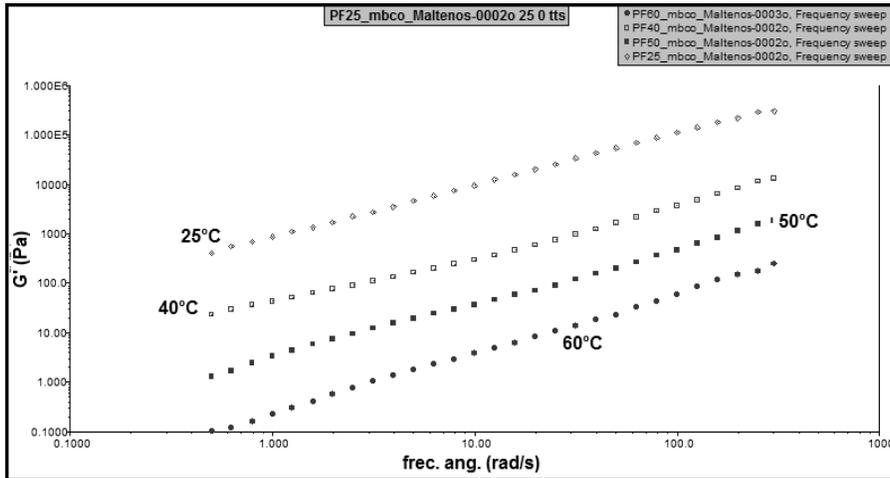


**Fig.A.29 Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Viscoso  $G''$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); MMP10; Copolímero 10A167S15**

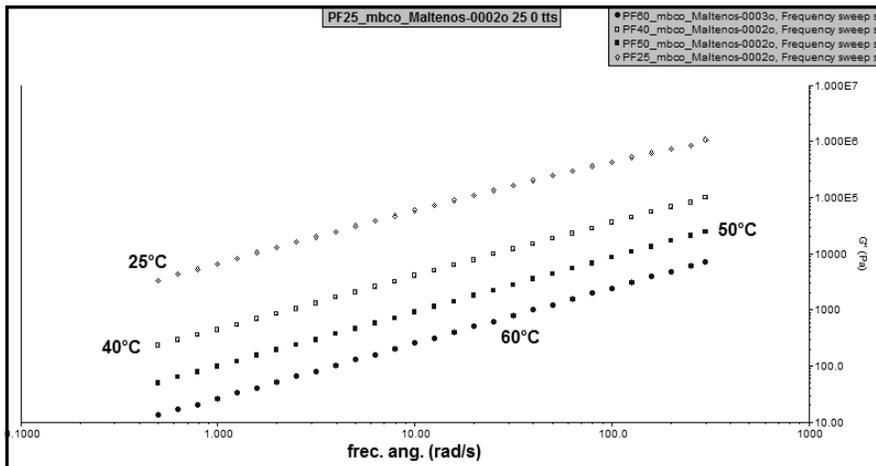


**Fig.A.30 Curva Maestra CM25 MMP10; Ángulo de defasamiento delta(grados) vs Módulo del Módulo Complejo  $IG^*I$  (Pa); Copolímero 10A167S15**

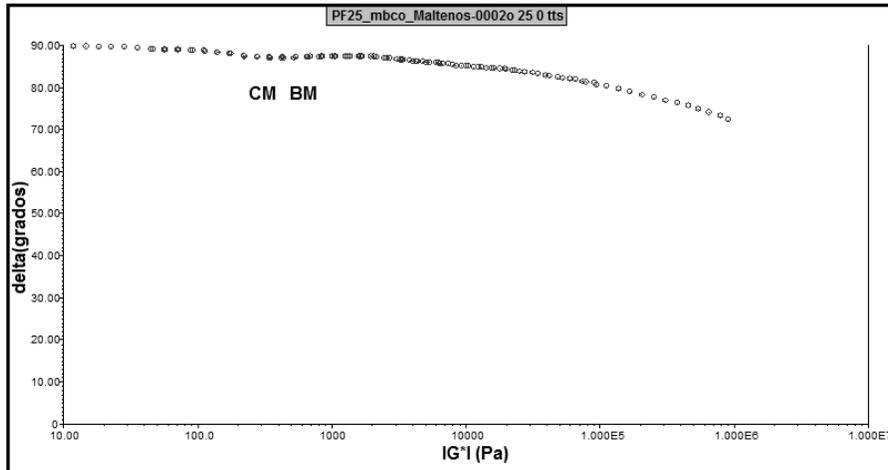
**Maltenos de Referencia(Blanco de Maltenos, BM)**



**Fig.A.31 Barridos de freq. isotérmicos(25,40,50 y 60°C); Módulo Elástico  $G'$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); Blanco de Maltenos, BM**



**Fig.A.32 Barridos de freq. isotérmicos (25,40,50 y 60°C); Módulo Viscoso  $G''$ (Pa) vs freq  $\omega$ (rad/s); Blanco de Maltenos, BM**



**Fig.A.33 Curva Maestra CM25 BM, Ángulo de defasamiento delta (grados) vs Módulo del Módulo Complejo IG\*1 (Pa)**

## ANEXO B

### CONSIDERACIONES ADICIONALES SOBRE LA REOMETRIA DE FLUJO CORTANTE OSCILATORIO DE PEQUEÑA AMPLITUD [47]

Este tipo de experimentos de pequeña amplitud nos proporciona información del material a tiempos muy cortos de observación, (0.1 a 100 s), aunque usualmente durante la experimentación, sólo se puede cubrir 2 o 3 décadas logarítmicas. El material se somete a un esfuerzo (o deformación) oscilatorio sinusoidal a una frecuencia  $\omega$  (Hz, rad/s), si el comportamiento viscoelástico es lineal, la respuesta del material (deformación o esfuerzo) oscilará también sinusoidalmente pero estará fuera de fase con la perturbación aplicada, tal como se muestra en la Figura B.1-1. La diferencia de fase entre el esfuerzo y la deformación así como la amplitud de la deformación (o esfuerzo) resultante, se miden y se utilizan para determinar las funciones materiales.

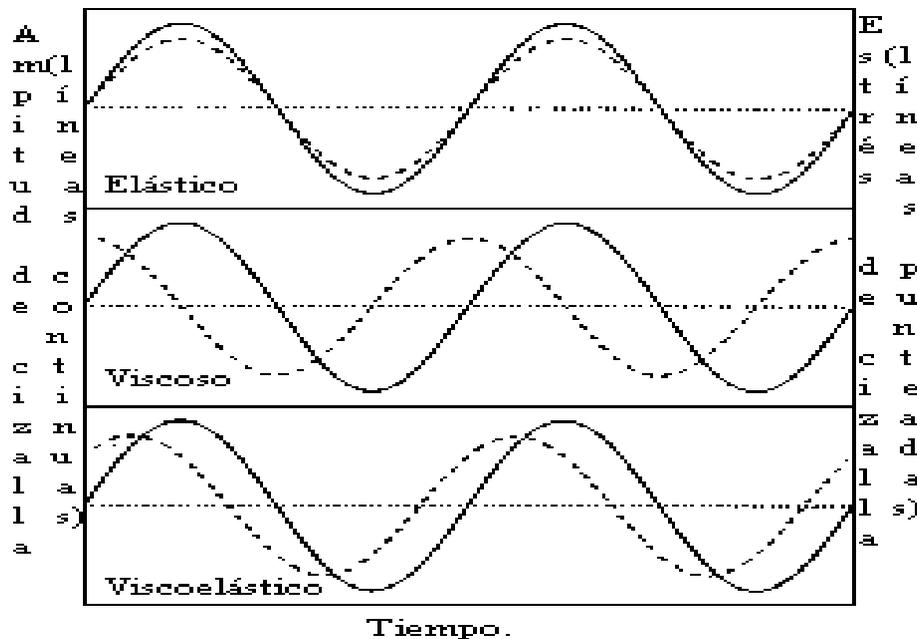


Figura B.1-1 Perfil de tiempo de un experimento de flujo cortante simple oscilatorio.

El desarrollo matemático para la obtención de las funciones materiales ( $G''$ ,  $G'$ ,  $G^*$ ,  $\tan \delta$ ) este tipo de pruebas implica las siguientes suposiciones:

1. Efectos de inercia despreciables.

2. Deformación relativa homogénea.
3. Oscilación armónica simple.
4. La amplitud del esfuerzo es proporcional a la amplitud de la deformación.
5. El defasamiento ( $\delta$ ) es independiente de la amplitud del esfuerzo o deformación aplicada.
6. La deformación relativa es lineal.

En este último punto es importante resaltar que previo al estudio reométrico se debe de verificar que la deformación relativa sea lineal, para que las funciones materiales obtenidas sean únicamente función del tiempo y no de la magnitud del esfuerzo o deformación impuesta al material; lo cual se puede observar con la evolución que tienen los módulos o la tangente de delta al incrementar la amplitud de oscilación manteniendo la frecuencia constante.

Así, partiendo de una deformación impuesta al material:

$$\gamma = \gamma_0 \text{ sen } (\omega t) \quad (\text{B.1-1})$$

La respuesta del material a esta perturbación es:

$$\tau = \tau_0 \text{ cos } (\omega t + \delta) \quad (\text{B.1-2})$$

Por lo que, usando la identidad trigonométrica:

$$\text{cos}(a \pm \beta) = \text{cos } a \text{ cos } \beta \pm \text{sen } a \text{ sen } \beta \quad (\text{B.1-3})$$

y adaptándola a la ecuación B.1-2:

$$\tau = \tau_0 \text{ cos } \delta \text{ cos } \omega t - \tau_0 \text{ sen } \delta \text{ sen } \omega t \quad (\text{B.1-4})$$

dividiendo la ecuación anterior por  $\gamma_0$  :

$$\frac{\tau}{\gamma_0} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \text{ cos } \delta \text{ cos } \omega t - \frac{\tau_0}{\gamma_0} \text{ sen } \delta \text{ sen } \omega t \quad (\text{B.1-5})$$

De la ecuación anterior, tomamos los términos independientes de la amplitud de deformación aplicada que se consideren propiedades sólo del material ( $\tau_0/\gamma_0$  y  $\delta$ ) y definimos a partir de ellos a los módulos ( $G'$  y  $G''$ ), tenemos:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (\text{B.1-6})$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (\text{B.1-7})$$

En donde  $G'$  y  $G''$  son los módulos de almacenamiento y de pérdida, respectivamente; el primero indica la cantidad de energía que se almacena en el material en cada ciclo de deformación y el último es un indicativo de la cantidad de energía disipada durante cada ciclo de deformación y  $G''$  es un indicativo de la cantidad de energía disipada durante cada ciclo de deformación. De esta manera, para un sólido perfectamente elástico, donde toda la energía se almacena y se recupera en cada ciclo,  $G''$  tendrá un valor de cero y el esfuerzo y deformación estarán en fase ( $\delta=0$ ); contrariamente, para un líquido perfectamente viscoso, donde toda la energía se disipa en forma de calor,  $G'$  tendrá un valor de cero y el esfuerzo y la deformación estarán desfasados  $90^\circ$ .

Por lo tanto, para un material viscoelástico donde tanto la componente elástica como la viscosa están presentes, el ángulo de desfasamiento ( $\delta$ ) tendrá un valor intermedio entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$ .

Por lo que, si se sustituye en la ecuación B.1-5 las ecuaciones B.1-6 y B.1-7, tenemos:

$$\tau = \gamma_0 (G' \cos \omega t - G'' \sin \omega t) \quad (\text{B.1-8})$$

Si se comparan las ecuaciones B.1-8 y B.1-1, es evidente que el término que contiene  $\cos \omega t$  está en fase con la deformación impuesta y que el término que contiene  $\sin \omega t$  está desfasado  $90^\circ$  con respecto a la deformación impuesta, por lo tanto  $G'$  y  $G''$  también se pueden definir como:

$$G' = \frac{\text{amplitud del esfuerzo en fase con la deformación relativa}}{\text{Amplitud de la deformación relativa}}$$

$$G'' = \frac{\text{amplitud del esfuerzo fuera de fase } 90^\circ \text{ con la deformación relativa}}{\text{Amplitud de la deformación relativa}}$$

Dividiendo las ecuaciones B.1-7 entre B.1-6, tenemos:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{B.1-9})$$

Este parámetro adimensional es una relación entre la energía almacenada y disipada en cada ciclo de deformación. El valor de delta indica la tendencia del comportamiento del material, para un comportamiento completamente elástico el valor de delta será cero y para un comportamiento viscoso, delta valdrá  $90^\circ$ , por lo tanto materiales con tangentes de delta con tendencia a cero tendrán un comportamiento reológico donde predomine la componente elástica y viceversa.

Es común expresar los módulos en notación compleja y definir un módulo dinámico complejo, para tal efecto detallaremos la deducción haciendo uso de la ecuación de Euler:

$$e^{i\omega t} = \cos \omega t + i \sin \omega t \quad (\text{B.1-10})$$

utilizando notación compleja, la ecuación B.1-1 la podemos reescribir como:

$$\gamma = \gamma_0 \Re (e^{i\omega t}) \quad (\text{B.1-11})$$

La respuesta del material a esta perturbación es:

$$\tau = \tau_0 \Re ( e^{i(\omega t + \delta)} ) \quad (\text{B.1-12})$$

desarrollando la ecuación B.1-12 utilizando la ecuación de Euler y dividiendo entre  $\gamma_0$  tenemos:

$$\frac{\tau}{\gamma_0} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos \delta \cos \omega t - \text{sen } \delta \text{sen } \omega t) \quad (\text{B.1-13})$$

Definiendo a  $G'$  y  $G''$  como el componente en fase y desfasado  $90^\circ$  con la deformación, respectivamente, obtenemos nuevamente las funciones de los módulos:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (\text{B.1-14})$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \text{sen } \delta \quad (\text{B.1-15})$$

Para definir el módulo complejo  $G^*$ , ubicamos al módulo  $G'$  y  $G''$  en el plano complejo como se muestra en la Figura B.1-2 de tal forma que  $G'$  corresponda a la relación esfuerzo/deformación en fase con la deformación ( $\delta=0$ ) y  $G''$  al módulo o relación esfuerzo/deformación fuera de fase  $90^\circ$  con la deformación; sumando vectorialmente las dos componentes (elástica y viscosa) del comportamiento viscoelástico obtenemos:

$$G^* = G' + iG'' \quad (\text{B.1-16})$$

La magnitud del módulo complejo estará dada por la ecuación B.1-17, de acuerdo a lo representado en el plano complejo:

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (\text{B.1-17})$$

Así se obtendrá finalmente la magnitud de la energía total necesaria para la deformación.

## ANEXO C

Los polímeros empleados en el presente estudio fueron sintetizados en el Lab. 213 E, del Depto. de Posgrado de la Fac. de Química, UNAM [38].

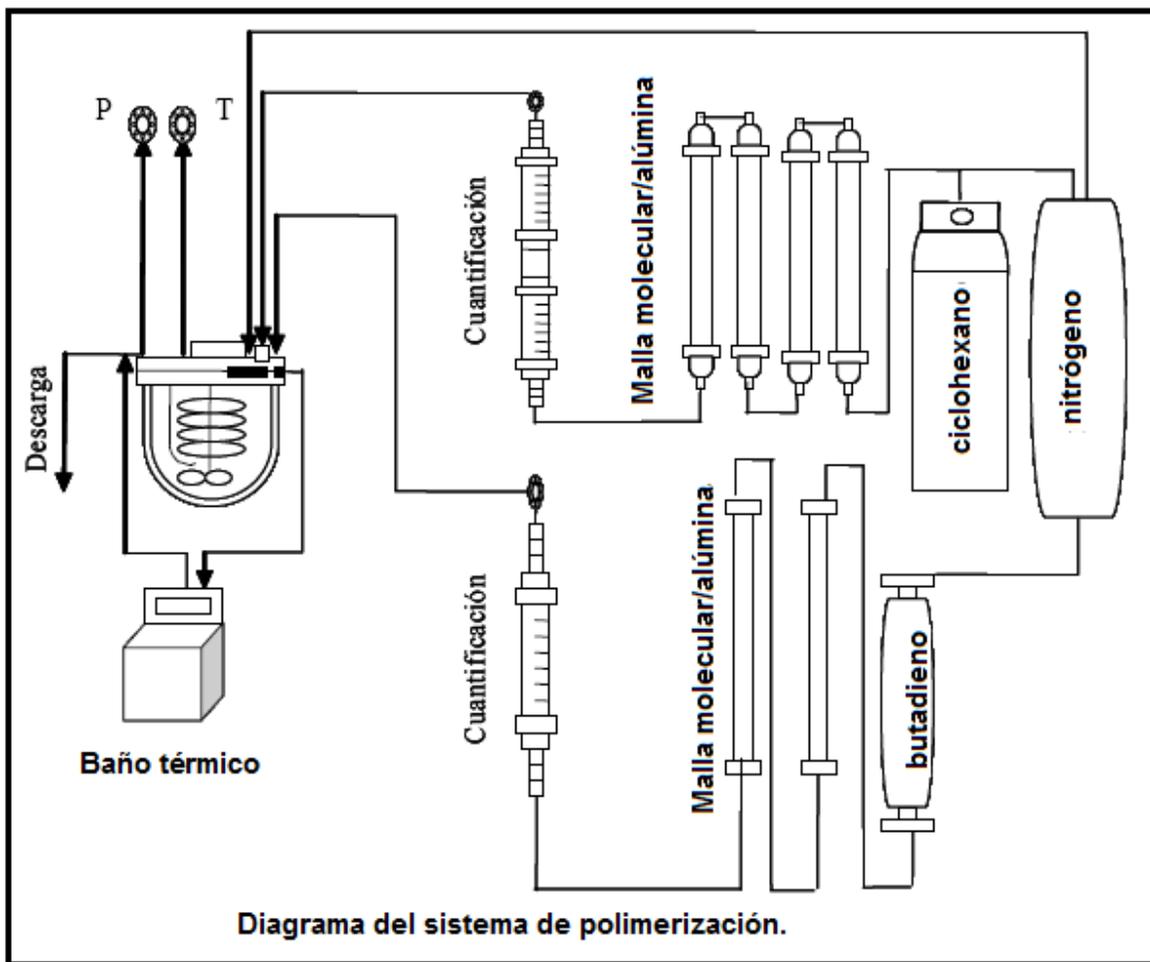
### Reactivos

Antes de ser usados los monómero (1,3-butadieno y estireno) y el solvente (ciclohexano) fueron sometidos a un proceso de purificación. Primero se hicieron pasar a través de una serie de columnas empacadas con  $\gamma$  alúmina activada y malla molecular de 3 y 4 Å a fin de disminuir la cantidad de humedad presente, así como para eliminar el inhibidor: tert-butil catecol en el caso del butadieno. Posteriormente fueron almacenados bajo atmósfera de nitrógeno.

El n-BuLi n-(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)Li fue adquirido de Lithco, Ltd y el alquilo de aluminio Al(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub> de Aldrich dichos reactivos fueron usados tal y como fueron recibidos. El alcóxido de bario (RO)<sub>2</sub>Ba fue sintetizado mediante la reacción de bario metálico granular en 2-etil-hexanol a -20°C bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

### Polimerización

Las síntesis se realizaron en un reactor enchaquetado cilíndrico de vidrio de 1 L con en el cual se puede controlar la temperatura y presión. Antes de cada reacción el reactor fue “purgado” con nitrógeno de alta pureza dos veces para minimizar sustancias que pudieran contaminar al catalizador. Además previo a la reacción de polimerización el solvente fue tratado con un procedimiento de titulación colorimétrica de las impurezas protónicas “venenos” que pudieran permanecer después del proceso de purificación con n-BuLi en la presencia de un indicador cromóforo permitiendo dicho procedimiento también mantener bajo control el peso molecular [16].



Una vez que el solvente estuvo libre de sustancias o impurezas prótonicas, se adicionaron las cantidades medidas de los monómeros y nuevamente se utilizó el procedimiento de titulación para eliminar impurezas de éstos. Una vez realizado lo anterior la polimerización fue iniciada por una apropiada carga de los componentes del sistema catalítico.

La reacción de polimerización se llevo a cabo a una temperatura de 70°C y a una relación solvente/monómero igual o mayor a 10 la cual permite el control de la viscosidad de la

solución reaccionante. Todas las anteriores operaciones fueron realizadas bajo atmósfera de nitrógeno de ultra alta pureza.

### **Preparación de copolímeros**

La síntesis de los diferentes tipos de copolímeros estireno-butadieno (1) dibloque (SBHT) (2) tribloque (SBSHT) y (3) tapered (TSBHT) fue llevada a cabo por polimerización aniónica en solución a 70°C de una conocida cantidad de estireno y butadieno. Las composiciones fueron de 30-5% de estireno y 70-95% de butadieno con un peso molecular de 150,000 g mol<sup>-1</sup>.

Los copolímeros “tapered” fueron obtenidos por la polimerización de una mezcla de los monómeros mientras que los copolímeros dibloque y tribloque fueron obtenidos por la adición secuencial de monómeros, los copolímeros tribloque tienen un bloque intermedio de trans 1,4-poli(butadieno) con bloques de poli(estireno) en los segmentos externos.

A fin de cada reacción los polímeros fueron desactivados usando una solución alcohólica 2M (metanol/ciclohexano) y protegidos con el antioxidante 2-6-di-tert-butil-p-cresol (BHT).

### **Caracterización**

El cálculo de la microestructura de los bloques de polibutadienos sintetizados se realizó mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono (RMN 1H y 13C respectivamente).

Se tomaron muestra de polímeros en viales a varios tiempos de reacción, las muestras fueron desactivadas con una solución alcohólica 2M (metanol/ciclohexano) y antioxidante (solución de BHT) para prevenir su oxidación. Posteriormente las muestras fueron homogeneizadas y secadas a vacío a 40°C durante 48 horas. Luego se determinó la conversión de monómero a polímero por gravimetría.

Se utilizó cromatografía en permeación en gel (GPC) para obtener la distribución de pesos moleculares. Los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo de líquidos HP 1100 provisto con una serie de columnas empacadas de gel (105 y 104 Å) operado isotérmicamente a 35°C usando como eluyente THF (1.0 mL/min). Se analizaron soluciones de polímero en tetrahidrofurano a una concentración de 0.012 g/mL. El equipo fue calibrado con estándares de poliestireno así que los pesos moleculares promedio reportados en este estudio son en todos los casos pesos moleculares equivalentes poliestireno.

La determinación de la temperatura de transición vítrea y el calor de fusión de los polímeros fueron determinados por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los análisis se efectuaron en dos equipos un calorímetro DuPont 910 y un Mettler Toledo 2000.