



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"MODIFICACIÓN DE ASFALTO CON  
COPOLÍMEROS MODELO"

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERA QUÍMICA  
P R E S E N T A  
NIDIA IRANIA ORDUÑA FONSECA



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F.

2003





Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado  
Vocal: Prof. María del Rayo Salinas Vázquez  
Secretario: Prof. Rafael Herrera Nájera  
1er Suplente: Prof. Ricardo Pérez Camacho  
2do Suplente: Prof. Minerva Estela Tellez Ortiz

Sitio donde se desarrolló el tema:

Facultad de Química, Laboratorio de Polímeros, L-213, Conjunto E

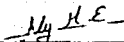
Asesor del tema:

Supervisor Técnico:

Sustentante:



Dr. Rafael Herrera Nájera



I.Q. Abigail Martínez Estrada



Nidia Irania Orduña Fonseca

Gracias a Dios por cada momento difícil, por aquellas circunstancias gratificantes y principalmente por la oportunidad de conocer a todas las personas que han sido parte de mi historia y que han contribuido en mi desarrollo.

Quiero dedicar esta tesis a todas estas personas esencialmente -con todo mi amor, admiración y respeto- a:

Mis padres quienes son mi inspiración. Gracias por darme la oportunidad de existir. Gracias a su confianza, apoyo y motivación he llegado hasta aquí. Por ustedes y para ustedes cada objetivo logrado.

Especialmente a Jorge Antonio mi hermano, mi amigo mi compañero en los juegos, mi aliado en las batallas contra los monstruos: por ser mi contrincante en las mejores peleas de todos los tiempos, por las risas, por el llanto que nunca he querido causarte y por tus enseñanzas. Con admiración te dedico este trabajo.

Mis tíos y primos por sus consejos y por su cariño. Sobre todo para Jessica, Ericka y Cori. Las quiero mucho.

Mis amigos por todos los momentos que alberga mi corazón en su compañía y por permitirme crecer a su lado: Jenny, Octavio, Leonardo, Karla, Gaby, Miriam, Maribel, Nadia, Rodrigo, Leonel, Noëmi, Diana, Gaby M., Toño, Jorge, Diego y mucha gente más.

Omar y Alejandro por ser como mis hermanos. Gracias por estar siempre.

Arturo por lo que ha sido y será. Mi corazón para ti.

Gracias por el infinito valor de su amistad.

## Agradezco

A MÉXICO por su riqueza y por su gente.

A la UNAM que me lo ha dado todo y lo merece todo.

A todos los Maestros y Guías, dentro y fuera de la escuela, que he tenido la fortuna de conocer.

Al Dr. Rafael Herrera Nájera. Por su orientación, consejos y paciencia. Gracias Doc.

A los integrantes del Laboratorio 213 de polímeros:

Abigail por su confianza y tiempo.

Angeles, Viridiana y Mario. Por su valiosa ayuda en el desarrollo de este trabajo.

Tenorio. No hay palabras para agradecer su entusiasmo y preocupación, pero aun así lo intentaré: Muchas Gracias.

Y por supuesto que también a Pedro, Luis, Adán, Mario A, Juan José, etc.

A los miembros del H. Jurado, por el tiempo invertido en la revisión de este trabajo.

Al Dr. Chávez a quien agradezco profundamente sus observaciones y sugerencias.

# ÍNDICE

ABREVIATURAS.....	1
RESUMEN.....	2
I. INTRODUCCIÓN.....	3
III. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	5
III. ANTECEDENTES.....	6
3.1 ASFALTO.....	6
3.2 ASFALTO MODIFICADO.....	9
3.2.1 <i>Modificación con polímeros.....</i>	10
3.2.2 <i>Asfalto modificado con SBR, SBS y SEBS.....</i>	13
3.2.3 <i>Preparación de AM con polímeros.....</i>	16
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS ASFALTOS MODIFICADOS.....	16
3.3.1 <i>Temperatura de Ablandamiento, T<sub>A</sub> (ASTM D36).....</i>	18
3.3.2 <i>Penetración, PE (ASTM D5).....</i>	19
3.3.3 <i>Viscosidad Brookfield, VB (ASTM D4402).....</i>	21
3.3.4 <i>Microscopía de Fluorescencia.....</i>	24
IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	28
4.1 MATERIALES.....	28
4.2 MODIFICACIONES DEL ASFALTO.....	29
4.3 PENETRACIÓN.....	29
4.4 TEMPERATURA DE ABLANDAMIENTO.....	30
4.5 VISCOSIDAD BROOKFIELD.....	32
4.6 MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA.....	34
V. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	36
5.1 ASFALTO AC-20.....	36
5.2 ASFALTO MODIFICADO, AM.....	37
5.2.1 <i>Temperatura de Ablandamiento, T<sub>A</sub>.....</i>	38
5.2.2 <i>Prueba de Penetración, PE.....</i>	45
5.2.3 <i>Viscosidad Brookfield, VB.....</i>	52
VI. CONCLUSIONES.....	63
BIBLIOGRAFÍA.....	65
APÉNDICES	
I. MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS.	
II. TABLAS DE RESULTADOS.	
III. REPETIBILIDAD.	

---

## ABREVIATURAS

AC	Serie estandarizada para clasificar a los asfaltos de acuerdo a su viscosidad en poises a 60°C.
AM	Asfalto Modificado.
ASTM	American Society for Testing and Materials.
IR	Polisopreno.
Mn	Peso molecular número promedio.
Mw	Peso molecular peso promedio
n	Índice de flujo No Newtoniano
PE	Penetración.
PB	Polibutadieno
PM	Polimero Modelo.
PVC	Policloruro de vinilo.
PS	Poliestireno.
PP	Polipropileno
SBR	Copolimero en bloque estireno-butadieno
SBS	Copolimero estireno-butadieno-estireno.
SEBS	Copolimero hidrogenado estireno-etileno/butileno-estireno.
SIS	Copolimero estireno-isopreno-estireno
TA	Temperatura de Ablandamiento
Tg	Temperatura de transición vítrea
VB	Viscosidad Brookfield
$\eta$	Viscosidad aparente
$\dot{\gamma}$	Rapidez de deformación
$\tau$	Esfuerzo cortante
$\mu$	Viscosidad

---



---

## RESUMEN

En esta tesis se reporta un estudio del efecto de la morfología y concentración de un polímero modificador, en las propiedades macroscópicas de un asfalto. Las propiedades que se determinaron fueron Temperatura de Ablandamiento, Penetración y Viscosidad Brookfield. En algunos casos se determinó además la distribución del polímero en el asfalto mediante Microscopía de Fluorescencia.

El asfalto utilizado fue un denominado AC-20 de la Refinería de Salamanca, Guanajuato, se probaron siete polímeros comerciales, a base de estireno, butadieno y butadieno parcialmente hidrogenado los cuales pueden referirse como polímeros en bloque SBR, SBS y SEBS. Se hicieron mezclas del asfalto con 5, 8 y 12% en peso de polímero.

Se observó que todos los asfaltos modificados exhibieron un incremento en sus propiedades en comparación con el asfalto sin modificar a medida que la concentración del polímero aumentaba. La prueba de Microscopía de Fluorescencia mostró que los sistemas modificados estaban constituidos por dos fases, el asfalto y el polímero hinchado por los constituyentes de bajo peso molecular del primero. En particular, se advirtió que el asfalto modificado con polímeros SBS en forma de estrella y con el SEBS presentó un incremento mayor que aquel mezclado con copolímeros SBR lineales. Concluyéndose principalmente que el aumento presentado en la propiedades del asfalto modificado fue influenciado por la estructura y cantidad de polímero.

---

## I. INTRODUCCIÓN

Esta tesis trata del efecto que pueden tener las características moleculares y la concentración de los polímero modelo (PM) -denominados así por tener características moleculares bien definidas- sobre las propiedades mecánicas del asfalto AC-20, de la Refinería de Pemex ubicada en Salamanca, al mezclarlo con estos polímeros.

La importancia del estudio del asfalto modificado con polímeros (AM) radica en el hecho de que, a pesar de los esfuerzos realizados <sup>(1-28)</sup>, la preparación de este tipo de compuestos aún se hace en forma empírica, debido a que no se conocen de manera precisa las interacciones que existen entre los componentes del sistema.

El principal componente del sistema en estudio es el asfalto el cual se caracteriza por ser un material viscoelástico de aspecto duro y quebradizo en climas fríos, mientras que en climas calientes es de comportamiento suave y fluido. Debido a su bajo costo es usado en diferentes aplicaciones tales como pavimentos, adhesivos y materiales de construcción, entre otras.

Con el fin de mejorar las propiedades mecánicas del asfalto -disminuir las fallas por fractura y fatiga que llegan a presentarse cuando se le expone a altas o bajas temperaturas ( $> 60^{\circ}\text{C}$  ó  $< 0^{\circ}\text{C}$ )- éste ha sido modificado con azufre, hule, fibra de vidrio y polímeros de diversas características. Así por ejemplo, la adición de copolímeros que contienen estireno y butadieno en bloque, ha permitido un incremento en la viscosidad, en la ductilidad, en la dureza y en la tenacidad del asfalto original.

El AM con polímeros es uno de los compuestos de mayor demanda debido a la variedad de sus aplicaciones. Es usado como recubrimiento para techos, aislante de ruidos, en juntas para sellar tuberías así como en pisos de concreto y en carreteras.

El AM que se utiliza para la carretera pose el mayor volumen de producción, ya que sus propiedades mecánicas permiten una disminución aproximadamente del 500% de la cantidad de asfalto requerida por tramo de carretera, en relación con el uso de asfalto no modificado <sup>(1)</sup>.

Sorprendentemente, en las carreteras de México no se aplica el AM, por lo que son de gran importancia los conocimientos y tecnologías que lleguen a desarrollarse en este campo. Por tal motivo deben efectuarse investigaciones sobre los diferentes materiales poliméricos que se pueden usar para lograr las modificaciones mecánicas que se requieren en el asfalto, conocer las condiciones en que estas modificaciones son llevadas a cabo (temperatura, tiempo, concentración) y realizar las técnicas de caracterización que dan indicio de la estructura de estas mezclas y permiten obtener información de su comportamiento.

Al realizar las modificaciones del asfalto debe vigilarse que el tipo y contenido de polímero sea tal que aporte las propiedades mecánicas deseadas; una medida de ellas las proporciona la viscosidad Brookfield, la prueba de penetración y la temperatura de ablandamiento, las cuales dan una idea acerca de la consistencia y la resistencia a la deformación del AM.

De acuerdo con lo antes mencionado, se consideró estudiar, en este trabajo, el efecto que tienen tanto la concentración en peso como las características moleculares tales como morfología, peso molecular y distribución monomérica, de copolímeros de estireno y butadieno, sobre las propiedades mecánicas del asfalto modificado.

---

## II. OBJETIVOS

Determinar el comportamiento del asfalto modificado, AM, con copolímeros modelo de estireno-butadieno, en términos de pruebas tales como Viscosidad Brookfield, Temperatura de ablandamiento y Penetración; y de ser posible, explicar estos resultados en función de las características moleculares de los polímeros utilizados.

Para alcanzar el objetivo principal se consideraron los objetivos particulares que se mencionan en seguida.

- Determinar experimentalmente las condiciones de mezclado más adecuadas para incorporar el polímero al asfalto.
- Preparar las muestras de AM, utilizando los diferentes polímeros.
- Caracterizar el asfalto y los asfaltos modificados en términos de los parámetros antes mencionados.
- Registrar, analizar y explicar los resultados obtenidos.

## III. HIPÓTESIS

Las propiedades macroscópicas del asfalto modificado dependen tanto de la composición del asfalto como de las características moleculares de los polímeros modificadores. Por lo tanto, es de esperarse, que mezclas de AM producidas a partir del mismo asfalto (AC-20 de Salamanca) y diferentes polímeros modificadores exhiban diferentes propiedades, las cuales, de alguna manera, están relacionadas con las características moleculares del polímero modificador.

### III. ANTECEDENTES

#### 3.1 Asfalto

El asfalto, obtenido del fondo de una torre de destilación de la refinería, es un termoplástico con una temperatura de ablandamiento entre 30 y 45°C; a 0°C es un sólido duro y quebradizo llegando a ser un líquido viscoso a 100°C. Este drástico comportamiento afecta su uso como pavimento, fomentando el estudio del efecto de la temperatura en las propiedades mecánicas del asfalto y su caracterización en función de estas propiedades.

Uno de los modelos existentes para representar al asfalto consiste en un conjunto de micelas de asfaltenos dispersas en hidrocarburo, formado este último de parafinas saturadas e insaturadas, cicloparafinas y estructuras aromáticas. Este enfoque se aplica a partir del hecho de que al tratar asfalto con n-heptano se distinguen dos componentes principales: maltenos y asfaltenos<sup>(1,2)</sup>, los cuales de acuerdo a su cantidad y composición, determinan las propiedades de un asfalto.

Como fracción de asfaltenos se identifica a la fase insoluble en n-heptano, son compuestos de alto peso molecular (500 a 7000 g/mol), muy polares y sólidos a temperatura ambiente. Están formados por estructuras policíclicas y aromáticos policondensados que contienen C, H, O, N, S, Ni, Fe y V. Su composición varía de 5 a 20% en peso.

La fracción de maltenos, parte soluble del asfalto en n-heptano, está formada por resinas y aceites. Las resinas son sólidos amorfos, que forman una fase protectora alrededor de los asfaltenos, con pesos moleculares de 500 a 4000 g/mol, solubles en benceno y etanol; se encuentran formadas por estructuras aromáticas, heterocíclicas, S, O y N y su composición es del 30 al 45%. Los aceites son el medio en el que están las resinas y los asfaltenos; se les divide como aceites aromáticos y aceites parafínicos o saturados. Los primeros son aceites solubles en n-pentano, formados por hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular (370 a 2000 g/mol) y con una composición del 30 al 45%. Finalmente, los compuestos saturados

son aceites solubles en benceno, con un peso molecular de 290 a 1000 g/mol y una composición en peso del 5 al 15%; están formados principalmente por parafinas y naftenos. La figura 3.1 muestra una molécula típica presente en el asfalto

Estudios basados en difracción de Rayos X han confirmado que la estructura de los asfaltos consiste de agregados de hasta cinco anillos aromáticos rodeados por constituyentes cíclicos y parafínicos. Así mismo, estudios de microscopía electrónica mostraron que grupos de asfaltenos de varios tamaños están presentes y que el agrupamiento es más pronunciado en las fracciones de alto peso molecular <sup>(1)</sup>.

Existe otro modelo para representar al asfalto, en el cual se le considera como una red de cadenas unidas entre sí, inmersas en un medio continuo, la red imparte al asfalto sus características elásticas, mientras que las sustancias que constituyen el medio continuo son las responsables de sus características de flujo. El medio continuo está formado por moléculas polares y no polares, estando la fracción polar constituida por compuestos ácidos, básicos y anfotéricos, los cuales determinan en buena medida propiedades importantes del asfalto, tales como resistencia mecánica, envejecimiento, susceptibilidad al agua, adherencia y viscosidad.

En este modelo se considera que las diferentes moléculas que constituyen al asfalto se asocian por puentes de hidrógenos o interacciones polares, formando en el medio no polar redes débiles que pueden disociarse cuando el asfalto es sometido a calentamiento y/o un incremento de carga. Las moléculas no polares actúan como una matriz en la cual está embebida la red de moléculas polares, a bajas temperaturas esta matriz cristaliza haciendo rígido al asfalto.

En cuanto a su composición, se ha reportado que el asfalto está formado en un 90% de hidrocarburos y el 10% restante son moléculas que contienen azufre, nitrógeno, oxígeno y trazas de metales, presentes como grupos funcionales polares, los cuales favorecen la formación de redes tridimensionales

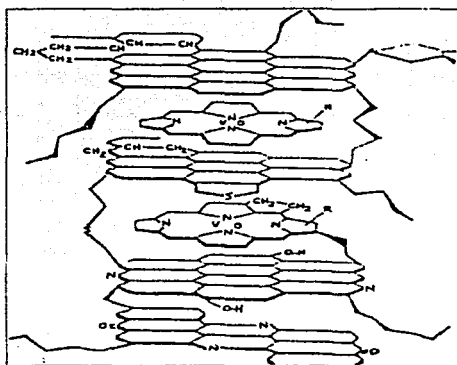
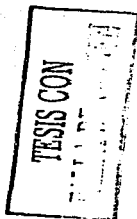


Figura 3-1 Modelo de la estructura química de un asfalto.

Cuando la red es suficientemente fuerte, el asfalto es elástico y, por lo tanto, menos susceptible a la deformación permanente, por el contrario, si la red no es muy elástica cederá ante sus esfuerzos mecánicos. La constitución de esta red tiene que ver con la susceptibilidad del asfalto al agua, ya que las moléculas polares (responsables de la adherencia de los agregados en el asfalto) pueden ser extraídas por el agua, favoreciendo entonces el agrietamiento. Por otro parte, el envejecimiento del asfalto se ha asociado con su oxidación así como con el tipo y cantidad de moléculas polares presentes en el

Los materiales que se producen a base de asfalto son usados extensivamente debido a su bajo costo, su naturaleza cohesiva, sus propiedades resistentes al agua y su fácil procesabilidad, entre ellos destacan selladores, aglutinantes y recubrimientos impermeables en diversas aplicaciones. En muchas de estas aplicaciones, tales como en la construcción de calles, carreteras y en recubrimientos para rieles de vagones, los materiales están expuestos a



grandes variaciones en la temperatura y a diferentes condiciones de carga. Así por ejemplo, la temperatura de una superficie pavimentada con asfalto podría llegar a ser de más de 60°C en un día de verano o mucho menores de 0°C en invierno. Por ello se necesita que el material resista el esfuerzo generado por la expansión y contracción térmica y a los esfuerzos de carga a los que puede estar sometido el asfalto.

Las propiedades críticas de un buen asfalto incluyen alta temperatura de ablandamiento, una baja viscosidad del material fundido a las temperaturas de aplicación (120-200°C) para facilitarla, además de una buena resistencia al impacto y a la fractura a bajas temperaturas.

### 3.2 Asfalto Modificado. AM

Las propiedades termomecánicas del asfalto pueden ser mejoradas por procesamiento o por la adición de algún componente. Se ha encontrado, por ejemplo, que la modificación se puede hacer usando anhídrido maleico para mejorar la rigidez del asfalto <sup>(1)</sup>.

Una de las modificaciones usadas ampliamente es el soplado de aire caliente sobre el asfalto. Este proceso consiste en poner en contacto al asfalto con aire a temperaturas de hasta 230°C para endurecer el asfalto por polimerización de los asfaltenos. Como resultado de la fusión de los anillos aromáticos en el proceso de soplado, la temperatura de ablandamiento y el esfuerzo cohesivo son mejorados; sin embargo el impacto a baja temperatura y la resistencia a la fractura no mejoran, lo cual es una fuerte limitante de este proceso.

Desde hace años, ha crecido el interés en mejorar el comportamiento del asfalto adicionándole diferentes materiales, tales como hule, plásticos reforzantes, rellenos fibrosos y azufre, entre otros <sup>(1)</sup>, destacando los trabajos en los que se han procurado mejorar las propiedades del asfalto mezclándolo con polímeros



### 3.2.1 Modificación con polímeros.

Como se hace mención al inicio de este capítulo, el asfalto se ha considerado como un sistema coloidal dinámico, consistente de una suspensión de micelas de asfaltenos de alto peso molecular, dispersas en medio aceitoso de bajo peso molecular (maltenos). Consecuentemente, al mezclar el asfalto con algún polímero de peso molecular alto se cambia el equilibrio dinámico y se reduce la homogeneidad del sistema.

Cuando el polímero se adiciona al asfalto en caliente y bajo agitación, el primero absorbe los maltenos del asfalto, hinchándose hasta nueve veces su volumen inicial <sup>(19)</sup>; además transforma la asociación de las micelas de asfaltenos o el grado de asociación. Con un contenido bajo en polímero (~6%), se forman esferas pequeñas las cuales se distribuyen homogéneamente en una fase continua de asfalto. Al incrementar el contenido del polímero se tiene una inversión de fases, lo cual significa que ahora la fase dispersa es el asfalto

El porcentaje mínimo de polímero que debe usarse para asegurar la formación de su fase continua depende en gran medida del asfalto y del polímero en sí; en la mayoría de los casos la apariencia de una fase continua se alcanza con un contenido mínimo del 8% en peso <sup>(2,4)</sup>.

La viscosidad del AM a temperaturas altas es relativamente baja, esto permite a las sustancias con estructura y polaridad similar formar dominios (los polímeros hinchados por una parte y los asfaltenos por la otra), en estas condiciones el sistema es inestable y puede ocurrir una separación de fases o una sedimentación, simplemente bajo la influencia del campo gravitacional <sup>(4)</sup>.

Es evidente que la compatibilidad que se logre entre los componentes del AM está influenciada por la composición del asfalto (origen y consistencia) y por la naturaleza y contenido del polímero. Para ser apropiado para mezclarlo con este último, el asfalto debe ser bajo en asfaltenos y tener suficiente contenido de aceite para disolver el polímero en temperaturas de mezcla <sup>(5)</sup>. No es recomendable modificar con polímero a un asfalto que

haya sido oxidado, porque su contenido de asfaltenos es alto y sus resinas y aceites han sido oxidados.

Por lo tanto, es necesario que los polímeros que sean usados como modificadores de asfaltos deben tener cierto grado de compatibilidad con el asfalto, ser resistentes a la degradación a las temperaturas de mezclado y ser procesables mediante equipo convencional de mezclado; todo ello con el propósito de que las mezclas mantengan sus propiedades durante el almacenaje, aplicación y servicio.

Investigaciones de AM con polímeros, indican que los polímeros que tienen parámetros de solubilidad en el intervalo de 7.6-8.6 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1,2</sup> deben ser compatibles con los asfaltos<sup>(2)</sup>, debido a que los componentes del asfalto tienen parámetros de solubilidad parecidos. Los polímeros típicos son polibutadienos no entrecruzados, polisoprenos, copolímeros de estireno-butadieno y hules naturales. Polímeros con un parámetro de solubilidad cerca de 8.6 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1,2</sup> requieren de un asfalto con un alto contenido de aromáticos.

#### *Polímeros utilizados.*

El término polímero se refiere a un conjunto de moléculas, llamadas monómeros, que se mantienen juntas debido a enlaces covalentes, dando lugar a moléculas muy largas.

En general, los polímeros pueden clasificarse de acuerdo a su uso en cuatro categorías: plásticos, elastómeros, fibras y adhesivos/recubrimientos<sup>(20,21)</sup>. Los plásticos a su vez pueden ser divididos en termoplásticos o flexibles y en termofijos o rígidos; mientras que los elastómeros, así como las fibras, se dividen en naturales y sintéticos. En la modificación del asfalto se han utilizado los plásticos, los elastómeros y las fibras.

Los termoplásticos se suavizan y fluyen con el calentamiento, pero se reendurecen con el enfriamiento; este proceso puede ser repetido un gran número de veces. Los materiales termofijos son producidos por la formación directa de redes de los polímeros; los productos obtenidos son insolubles<sup>(4)</sup>, no se funden ni fluyen. Entre los termoplásticos que se han utilizado en la modificación de asfaltos están: el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el

policloruro de vinilo (PVC), el poliestireno (PS) y el etilen vinil acetato (EVA) <sup>(4, 5, 6, 7)</sup>. Estos materiales incrementan la viscosidad y la rigidez del asfalto a las temperaturas normales de servicio, sin embargo la mayoría de estos polímeros no incrementan significativamente la elasticidad del asfalto y con el calentamiento tienden a separarse del asfalto <sup>(4)</sup>.

La característica principal que define a una fibra es tener una forma de hilo, sin restricción en cuanto a composición. Estos polímeros son altamente cristalinos y resistentes a la deformación, algunos ejemplos son el poliacrilonitrilo, el nylon, las poliamidas y el polietilentereftalato. Normalmente las fibras no interactúan químicamente con el asfalto, sin embargo se les ha empezado a utilizar en las modificaciones con el principal propósito de incrementar la rigidez <sup>(4)</sup>.

Los elastómeros se caracterizan por su elasticidad, que les permite recuperar total o parcialmente su dimensión inicial después de haber sido sometidos a esfuerzos mecánicos y/o térmicos. Los elastómeros, tales como el hule natural (NR), los polibutadienos (PB), los polisoprenos (IR), los policloropropenos (CR), los copolímeros de estireno-butadieno (SBR) y los copolímeros en bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS), han sido usados como modificadores de asfaltos desde algún tiempo <sup>(5)</sup>. En la tabla 3.2 se indica la unidad repetitiva de cada uno de estos polímeros.

El efecto aparente de los elastómeros es un incremento en la viscosidad de los asfaltos, siendo los SBS los que más han llamado la atención porque incrementan la elongación, el intervalo de temperatura de servicio y reducen la distorsión del pavimento y la temperatura de fractura <sup>(5)</sup>.

Los polímeros consistentes de un tribloque de cadenas de estireno-butadieno-estireno tienen una morfología de dos fases, mostrando dominios esféricos formados por los bloques de poliestireno (PS) dentro de una matriz de polibutadieno (PB).

Tabla 3.2 Polímeros modificadores de asfalto.

POLIMERO	UNIDAD REPETITIVA
PE	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
PVC	$-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$
PS	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-$
IR	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}=\text{CH}}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ $\text{C}_6\text{H}_5$
PP	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$
PB	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-$
SEBS	$\text{PS}_m-(\text{---CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{---})_n\text{---PS}_m$ $\text{CH}_3$

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

### 3.2.2 Asfalto modificado con SBR, SBS y SEBS.

En investigaciones anteriores <sup>(12,13,19)</sup> se reportó que, sin excepción, todos los asfaltos modificados con polímero mostraron una estructura de dos fases a temperatura ambiente cuando fueron examinados bajo el microscopio.

A temperatura ambiente las mezclas de asfalto con copolímeros de estireno-butadieno muestran una morfología multifase. En principio existen dos macrofases: una constituida por el polímero hinchado con maltenos y otra enriquecida con asfaltenos que prácticamente no contiene polímero.

En la fase malténica coexisten dos microfases polibutadieno hinchado y dominios de poliestireno, los cuales actúan como sitios de entrecruzamiento físico para constituir una red. Si la macrofase modificada con copolímero forma el continuo, éste actúa básicamente

como un hule entrecruzado y muestra un comportamiento elástico con recuperación a la deformación casi completa.

A temperaturas por debajo de la  $T_g$  del poliestireno ( $100^{\circ}\text{C}$ ), los dominios de éste sirven como entrecruzamientos físicos produciendo una red elástica tridimensional. Estos entrecruzamientos físicos son térmicamente reversibles, lo cual evidencia la naturaleza termoplástica de estos materiales. Si el SBR se calienta arriba de la  $T_g$  del poliestireno, los dominios se suavizan y el polímero puede fluir y ser mezclado cuando se somete a fuerzas de corte externas; cuando se enfría, se forman de nuevo los dominios rígidos de poliestireno, dando al material compuesto la resistencia y propiedades elásticas.

Existen en el mercado polímeros denominados Kratones, los cuales pueden ser divididos en tres grupos básicos: SBS, SIS y SEBS, dependiendo del elastómero usado en el bloque medio del polímero. Una de las diferencias más importantes que existen entre estos tres grupos es su resistencia a la degradación. Los SBS y los SIS tienen un elastómero insaturado en el bloque medio, y al igual que el SBR, son susceptibles al ataque por oxígeno, ozono y luz UV.

Los SBS se degradan por entrecruzamiento en el bloque medio. Después de un largo tiempo, un recubrimiento basado en un polímero SBS llega a ser quebradizo y se fractura una vez que ha ocurrido la degradación. Los polímeros tipo SEBS, por tener un elastómero saturado en la mitad del bloque, exhiben una resistencia excelente a la degradación por oxígeno, ozono o luz UV.<sup>(2)</sup>

Los polímeros SEBS pueden ser procesados a temperaturas más altas que el SBS y los SIS con menos degradación de polímero, por lo que el procesamiento del SEBS puede hacerse a altas temperaturas.

Las series del Kraton D (SBS) se degradan oxidativamente si se les mantiene por largos periodos a altas temperaturas en presencia de oxígeno. En ausencia de éste, comenzarán

rápidamente a tener una descomposición térmica a temperaturas de 218.33°C. La temperatura de 204.44°C es la máxima para procesar esta serie de polímeros Kraton D<sup>®</sup>.

En cambio las series de Kraton G (SEBS), debido a su olefina saturada a medio bloque, son más resistentes a la degradación. Pueden permanecer por largos periodos a altas temperaturas sin presentar la degradación oxidativa. En ausencia de oxígeno comienzan la degradación térmica en temperaturas cercanas a 273.88°C. Los 260°C son considerados como la temperatura máxima a la que pueden ser procesados los Kratones serie G.

Otra diferencia entre los grupos de Kratones existentes es que los polímeros SBS y los SEBS tienen cerca de dos veces el porcentaje de la fase dura del poliestireno en comparación con los SIS y son mucho más duros, rígidos y fuertes. Lo cual puede ser de mucho beneficio en la formulación de materiales que requieren mayores viscosidades.

Para alcanzar un grado de compatibilidad suficiente entre el asfalto y polímero de tipo Kraton debe haber suficientes grupos aromáticos en el asfalto para solvatar o disolver el polímero a las temperaturas de mezclado<sup>19)</sup>, por lo tanto, los hules de Kraton no son compatibles con todos los asfaltos. Sin embargo, si la cantidad de grupos aromáticos es muy alta, la textura de la mezcla permanecerá suave, pero las partículas de poliestireno solvatado serán incapaces de endurecerse apropiadamente en enfriamiento y no se desarrollará su fuerza cohesiva. Si hay muy pocos grupos aromáticos será difícil que las partículas de poliestireno se incorporen al sistema; esto es particularmente cierto en asfaltos que se han tratado con aire excesivamente (soplados). Las deficiencias en el asfalto pueden llegar a superarse con la adición de los aceites adecuados, pero esta es una opción cara.

Al adicionar pequeñas cantidades de Kraton (3-5%) al asfalto, se presenta un cambio en la viscosidad y el producto resultante tiene un mejor comportamiento a altas temperaturas. Cuando los niveles del Kraton son altos (10-20%) el resultado es un material elastomérico con elasticidad, resistencia y rebote.

### **3.2.3 Preparación de AM con polímeros.**

En la elaboración del AM las condiciones de agitación, tiempo y temperatura son determinantes para obtener una mezcla homogénea. Generalmente los sistemas se preparan disolviendo una cantidad conocida de polímero en asfalto líquido a una temperatura entre 175 y 205°C, utilizando un mezclador de bajo corte o bien una agitación suave. Debe tenerse en cuenta que antes de agregar el polímero se debe homogeneizar la temperatura del asfalto por un periodo de 30 minutos. Las horas empleadas para el proceso son de 1 a 8 horas, aunque típicamente se usan de 1 a 4 horas.

### **3.3 Caracterización de los Asfaltos Modificados**

La caracterización se refiere a la aplicación de diferentes técnicas para determinar las propiedades específicas de los asfaltos. En los siguientes párrafos son brevemente mencionadas las pruebas más usadas en los AM que se han reportado en investigaciones anteriores <sup>(1-4, 6, 7, 10-23, 28)</sup>.

#### ***Métodos estandarizados.***

***Susceptibilidad a la temperatura.*** A altas temperaturas es posible explicar el comportamiento del asfalto con la Temperatura de Ablandamiento (sección 3.3.1), la cual depende de las características del modificador empleado.

El comportamiento a bajas temperaturas puede ser explicado con el punto de ruptura Fraass, las pruebas de penetración (sección 3.3.2) y la ductilidad. Esta última es la capacidad del asfalto a ser extendido. Los asfaltos que tienen ductilidad son generalmente más adhesivos que aquellos que no son dúctiles. Sin embargo los asfaltos con un alto grado de ductilidad son usualmente más sensibles a la temperatura. La ductilidad es expresada como la distancia en centímetros a la cual el asfalto se extiende antes de romperse cuando dos puntas de un espécimen son extendidas bajo condiciones específicas.

*Incremento en la viscosidad.* Se mide generalmente con la Viscosidad Brookfield explicada en la sección 3.3.3.

*Pruebas reológicas.* La reología es el estudio del flujo de un material y con ella se evalúa la respuesta del material cuando se le aplica una fuerza <sup>(10,11)</sup>. Se ha comprobado que las características de dicha respuesta dependen de la temperatura y composición del sistema, así como del tiempo de aplicación de la excitación y de respuesta del material. Las propiedades reológicas han sido un factor importante en la selección del asfalto para aplicaciones tales como la pavimentación e impermeabilización.

Estas propiedades se miden con técnicas como el análisis dinámico mecánico de la muestra (DMA), en el cual se hace un barrido de temperaturas a una frecuencia determinada, 1 ó 10 rad/s. La oscilación de baja amplitud, es otra técnica en la que se utiliza un reómetro, en ella se fija un esfuerzo realizando un barrido de frecuencias a una temperatura dada. Las dos pruebas sirven para conocer el modulo elástico o de almacenamiento  $G'$ , el modulo viscoso o de pérdida  $G''$ , el modulo complejo  $G^*$ , la tangente de pérdida  $\delta$  y la viscosidad dinámica  $\eta'$ . También se emplea la prueba de Creep para describir la relajación de la deformación con relación a la respuesta elástica, algunos autores aplican carga constante y miden la deformación a diferentes intervalos de tiempo.

#### *Métodos no estandarizados.*

*Calorimetría diferencial de barrido (DSC).* Esta técnica permite determinar la temperatura de transición vítrea y detectar posibles corrimientos de las Tg's de la parte butadiénica o estirenica del copolímero dando indicio de compatibilidad o incompatibilidad.

*Cromatografía de permeación en gel (GPC).* Establece la distribución de pesos moleculares del asfalto puro y del AM, con el fin de observar si hubo degradaciones o reticulaciones. Las moléculas que difieren en tamaño son separadas al pasar la muestra a través de una fase estacionaria consistente de un gel polimérico poroso. Los poros del gel excluyen las moléculas más grandes mientras que las moléculas más pequeñas pueden penetrar la



estructura del gel por difusión. Los componentes de la muestra son eluidos en orden decreciente de tamaño o peso molecular.

*Pruebas de compatibilidad.* Estas técnicas incluyen la microscopía de fluorescencia (sección 3.3.4) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM) para vislumbrar las morfologías de los asfaltos modificados <sup>(4,12)</sup>.

A continuación se presentan las propiedades que se determinaron en los AM del presente trabajo y las técnicas de caracterización utilizadas para ello, las cuales son usadas comúnmente en la industria del asfalto.

### *3.3.1 Temperatura de Ablandamiento, TA (ASTM D36).*

Este método hace referencia a la Temperatura de Ablandamiento, que se usa en la clasificación de los asfaltos y es indicativo de la tendencia del material a fluir a elevadas temperaturas.

A medida que la TA aumenta, el asfalto cambia a un estado líquido, más blando y menos viscoso. Por este motivo, la determinación de la temperatura de ablandamiento se debe hacer bajo las condiciones definidas por el método para que los resultados obtenidos puedan ser comparables.

Para la determinación de TA, dependiendo del tipo de asfalto, se utiliza un baño de alguno de los siguientes materiales: Agua destilada (con un intervalo de uso de 30-80°C) para evitar burbujas en la superficie, USP glicerina (80-157°C) la cual tiene un punto de inflamación de 160°C, o etilenglicol (30-110°C) con punto de ebullición entre 195°C y 197°C.

En el procedimiento dos discos horizontales del asfalto, se ponen en anillos de latón, y son calentados a velocidad controlada en un baño de líquido mientras cada uno soporta una bola de acero (balin).

El punto de ablandamiento es reportado como la temperatura a la cual el contenido de los dos discos ablanda lo suficiente para permitir que cada balín, envuelto en el asfalto, caiga en una laminilla a una distancia de 25 mm

En trabajos anteriores <sup>(13)</sup> se ha determinado que la mayoría de los asfaltos con escasa cantidad de sustancias polares presentan temperaturas de ablandamiento menores en comparación con los otros asfaltos que tienen cantidades mayores de sustancias polares. Sin embargo, una vez modificados, las temperaturas de ablandamiento son superiores en los sistemas con bajo contenido polar.

### **3.3.2 Penetración, PE (ASTM D5).**

Este método describe un procedimiento para determinar la penetración realizada a materiales asfálticos semisólidos y sólidos. Se denomina Penetración a la distancia, en décimas de milímetro, que una aguja de medidas registradas penetra verticalmente bajo condiciones de tiempo, peso y temperaturas conocidas. Esta prueba es una medida de la consistencia del asfalto, en donde mientras más altos sean los valores de penetración será mayor la consistencia blanda.

Las condiciones comunes a las que se realiza esta prueba son 25°C y 100 g de carga para un tiempo de 5 s. Otras condiciones que se han reportado son mencionadas en la tabla 3.3.

La figura 3 3-1 representa la PE en condiciones comunes. Como puede advertirse, la susceptibilidad del sistema a bajas temperaturas se ve mediante la prueba de penetración. En los resultados de diversas investigaciones <sup>(2,18)</sup> se observa que a la par que ocurre un aumento en los puntos de ablandamiento existe una disminución en los valores de penetración debido a la modificación con el polímero.

Tabla 3.3 Condiciones de Penetración de materiales asfálticos.

Temperatura (°C)	Carga (g)	Tiempo (s)
0	200	60
4	200	60
-46.1	50	5

El mejoramiento en la susceptibilidad a la temperatura del asfalto se observa con el índice de penetración (IP), que es una combinación empírica de la temperatura de ablandamiento y el grado de penetración como puede verse en la siguiente ecuación.

$$IP = \frac{1952}{50 \log P_{25} \cdot T_{ab} + 120} \cdot \frac{500 \log P_{25} \cdot 20 T_{ab}}{T_{ab} + 120} \quad (1)$$

Donde  $P_{25}$  es la penetración a 25°C (en 1/10 mm) y  $T_{ab}$  es la temperatura de ablandamiento (°C).

Existen muchas razones de por qué estos métodos convencionales (TA y PE) son usados. Principalmente se debe a que han sido utilizados desde hace muchos años y el conocimiento que se tiene actualmente de los aglutinantes asfálticos está basado en resultados obtenidos a partir de ellos; además son baratos y fáciles de usar<sup>(1)</sup>.

Sin embargo estas pruebas de susceptibilidad a la temperatura son empíricas y, por lo tanto, sus valores dependen mucho de las condiciones en las que se les utilice. En la actualidad se está procurando implementar métodos de caracterización más científicos: viscosidad Brookfield, microscopía de fluorescencia, pruebas reológicas (mencionadas en párrafos anteriores), entre otras.

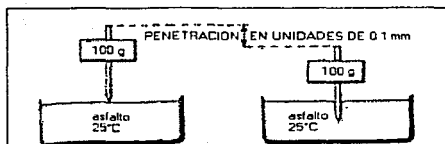


Figura 3.3-1 Representación de Penetración a condiciones ordinarias.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3.3.3 Viscosidad Brookfield, VB (ASTM D4402).

#### Generalidades.

La viscosidad es una propiedad física que indica la fricción interna de un fluido causada por la atracción molecular, la cual hace que exista resistencia a fluir. Esta fricción aparece cuando se mueve una capa de fluido en relación con otra, requiriendo de una fuerza mayor para causar este movimiento a medida que la fricción es mas grande.

Isaac Newton definió la viscosidad a partir del modelo en el cual un fluido está contenido entre dos láminas planas y paralelas de igual área ( $A$ ) que son separadas por una distancia muy pequeña ( $dx$ ) mientras se mueven en la misma dirección a velocidad constante diferente una de otra. Newton asumió que la fuerza requerida para mantener esta diferencia en la velocidad era proporcional a la diferencia en la velocidad a través del líquido o al gradiente de velocidad. Para expresar esto Newton escribió la siguiente ecuación:

$$\frac{F}{A} = \mu \frac{dv}{dx}$$

(2)

Donde  $\mu$  es una constante para cada material y es llamada viscosidad. El gradiente de velocidad ( $dv/dx$ ) es una medida del cambio en la velocidad a la cual las capas intermedias se mueven una con respecto a la otra y se le conoce como rapidez de deformación ( $\dot{\gamma}$ ). El término  $F/A$  indica la fuerza por unidad de área requerida para producir la acción de corte y

se le conoce como esfuerzo cortante ( $\tau$ ). Usando estos términos la viscosidad puede ser definida como:

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

(3)

Existen materiales que a una determinada temperatura y presión tienen una viscosidad independiente de la velocidad de corte y se les llama Newtonianos

Los fluidos No Newtonianos son aquellos en donde la relación  $\tau/\dot{\gamma}$  no es constante, es decir que cuando la velocidad de corte es variada, el esfuerzo cortante no se modifica en la misma proporción. La viscosidad de tales fluidos cambia a medida que varía la velocidad de corte. Los parámetros experimentales tales como el modelo del viscosímetro, el husillo y la velocidad tienen un efecto sobre la medida de la viscosidad y recibe el nombre de viscosidad aparente ( $\eta$ ). El comportamiento de estos fluidos se establece como una forma generalizada de la ecuación anterior.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

(4)

Los fluidos No Newtonianos más comunes son los pseudoplásticos, donde existe disminución de la viscosidad cuando aumenta la rapidez de deformación, y los dilatantes, donde aumenta la viscosidad con el aumento del gradiente de velocidad.

Se han propuesto numerosas ecuaciones empíricas para expresar la relación que existe, en estado estacionario, entre  $\tau$  y  $\dot{\gamma}$ . Una de ellas es el modelo de Ostwald de Waele conocida como ley de la potencia <sup>(1)</sup>.

$$\eta = \kappa \dot{\gamma}^{(n-1)}$$

(5)

Cuando  $n$  es igual a 1 se transforma en la ley de viscosidad de Newton, por consiguiente la desviación del valor  $n$  con respecto a la unidad es una medida del grado de desviación del comportamiento newtoniano. Cuando  $n$  es menor que uno el comportamiento es pseudoplástico, mientras que para valores superiores a la unidad es dilatante.

Este modelo ha sido utilizado en investigaciones anteriores <sup>(1)</sup> para conocer el comportamiento de los AM (Newtoniano o No Newtoniano), donde  $n$  es el índice de flujo No Newtoniano y se determina a partir de las gráficas de  $\log \eta$  vs  $\log \dot{\gamma}$  (ver Apéndice I).

#### *Técnica.*

La técnica de caracterización utilizada para determinar la resistencia a fluir es la viscosidad Brookfield la cual es una viscosidad aparente calculada con un viscosímetro del mismo nombre y se basa en la determinación de la resistencia que opone una muestra al giro del husillo del viscosímetro.

El método ASTM D4402 establece un procedimiento para medir la viscosidad aparente del asfalto de 38 a 260°C. Para determinarla se hace uso del torque que aporta el aparato con el husillo seleccionado, el cual se encuentra rotando dentro de un recipiente controlado por una termocelda. El torque mide la resistencia relativa a la rotación y se le aplica un factor para determinar la viscosidad (ver Apéndice I).

Las condiciones que deben conocerse para poder repetir esta prueba de caracterización son el modelo del equipo, el husillo, la velocidad de rotación, el tamaño del contenedor, la temperatura de la muestra así como el procedimiento de preparación de la misma.

Esta es una propiedad utilizada para clasificar a los asfaltos en muchos países. Cuando los asfaltos son muy viscosos requieren de calentamiento excesivo para su aplicación, lo cual produce problemas de degradación del polímero y del asfalto mismo (debe recordarse que se necesitan de viscosidades bajas para que el asfalto se adhiera al agregado). Se ha reportado

que a 180°C la viscosidad de asfaltos, que contienen alrededor de un 14% de polímero en bloque, es de 10-200 poises dependiendo del peso molecular del polímero, el cual puede tener un peso molecular promedio de 130,000 a 300,000 <sup>(2)</sup>.

Se ha publicado <sup>(3)</sup> que a temperaturas relativamente altas el asfalto exhibe un comportamiento Newtoniano, es decir que su viscosidad no varía con la rapidez de deformación a la cual se le somete. Así mismo a temperaturas elevadas y altos esfuerzos cortantes, el asfalto se comporta como un material dilatante, mientras que a bajas temperaturas y bajas rapidez de deformación el asfalto exhibe un comportamiento Pseudoplástico. En general el comportamiento reológico del asfalto cambia a medida que la velocidad de corte se incrementa pasando de Pseudoplástico a Newtoniano y después a Dilatante.

La modificación con polímero incrementa el grado del comportamiento No Newtoniano en los asfaltos. Por ejemplo para los asfaltos modificados con un bajo contenido de polímero (3%) la viscosidad dinámica a 60°C es relativamente independiente de la velocidad de corte <sup>(4)</sup>, lo cual significa que estos asfaltos modificados son fluidos puramente Newtonianos. En contraste, la viscosidad del asfalto modificado con un alto contenido en peso de polímero (6 o 9%) decrece cuando se incrementa la rapidez de deformación, lo que significa un comportamiento pseudoplástico <sup>(4)</sup>.

Además, a bajas rapidez de deformación la viscosidad aparente de un asfalto sólo es muchas veces menor que la viscosidad del mismo asfalto modificado con polímero <sup>(3)</sup>. Sin embargo esta diferencia se reduce cuando la velocidad de corte crece.

### *3.3.4 Microscopía de Fluorescencia.*

La microscopía de fluorescencia es una técnica en la cual sustancias fluorescentes son examinadas. Como consecuencia de que muchas sustancias son fluorescentes (benceno, eosina, rodamina B, tionina, clorofila) o pueden llegar a serlo, la microscopía de

fluorescencia es ampliamente aplicable; además cuenta con ventajas como ser más sensible y específica que otras técnicas de microscopía.

Debido a que la fluorescencia es observada como luminosidad sobre un fondo negro, los constituyentes particulares del espécimen pueden ser vistos incluso en cantidades extremadamente pequeñas.

El sistema óptico de un microscopio de fluorescencia consiste de dos partes: (1) el sistema de iluminación, desde la lámpara hasta el espécimen, incluyendo el filtro de excitación y (2) el sistema de observación, desde el espécimen hasta el ojo, incluyendo el filtro de barrera.

En el sistema de iluminación, el espécimen es iluminado con una luz de longitud de onda corta, tal como la luz ultravioleta (300-400 nm) o luz azul (460 nm), generada por una fuente (lámpara). En alguna parte del sistema de iluminación, el filtro de excitación selecciona las longitudes de onda apropiadas para la excitación.

Frecuentemente, existe un espejo atrás de la lámpara para reflejar luz hacia adelante en el lente colector, doblando aproximadamente con esta acción la cantidad de luz utilizada para la excitación. Este espejo forma una imagen de la fuente de luz para la fuente misma, logrando que parezca el doble la anchura de la fuente de luz. Parte de esta luz es absorbida por el espécimen y remitida como fluorescencia. La longitud de onda de la luz remitida es más grande que la longitud de onda de la luz incidente.

Para facilitar la vista de la débil fluorescencia, la luz usada para la excitación es filtrada por un dispositivo secundario puesto entre el espécimen y el ojo. Este filtro en principio debe ser totalmente opaco a la longitud de onda usada para la excitación y totalmente transparente a las longitudes de onda más grandes a fin de transmitir la fluorescencia. El objeto fluorescente es entonces visto como una imagen brillante contra un fondo negro.



La figura 3.3-2 muestra lo descrito anteriormente. Esto permite observar que un microscopio de fluorescencia difiere de un microscopio usado para la microscopia de absorción convencional principalmente en que tiene una fuente especial de luz y en el par de filtros complementarios.

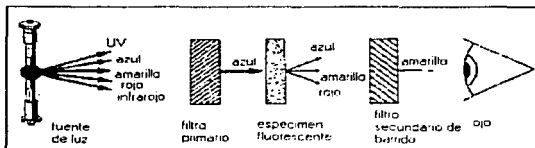


Figura 3.3-2 Fundamento del Microscopio de Fluorescencia

Existen dos tipos de iluminación transmitida e iluminación incidente. La primera se menciona en el párrafo anterior y esencialmente su configuración consiste en el uso de dos lentes diferentes para enfocar la luz excitante (condensador) y para colectar la luz emitida (objetivo) En el caso de una iluminación con luz incidente solo es usado un lente para enfocar la luz excitante sobre el espécimen y colectar la luz emitida desde el espécimen fluorescente. En estos casos se utiliza un espejo dicromático posicionado sobre el objetivo con el fin de separar la luz de fluorescencia emitida de la luz excitadora que no fue absorbida. La figura 3.3-3 ejemplifica las clases de iluminación existentes y la diferencias entre ellas

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

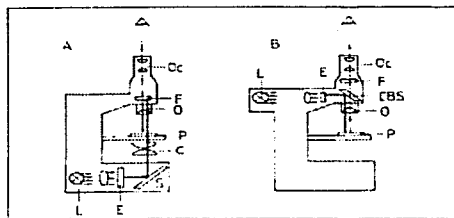


Figura 3.3-3 Microscopio de Fluorescencia equipado con un sistema de iluminación (A) Transmitida y (B) Incidente. Donde L = fuente de luz; E = filtro de excitación; S = espejo reflector. CBS = espejo dicromático. P = muestra; O = objetivo; F = filtro de barrido; Cc = ocular

El sistema de observación consiste del objetivo, del ocular y de algunos lentes intermedios entre el objetivo y el ocular. El objetivo produce una imagen real invertida del objeto en el plano de los diafragmas oculares, esta imagen intermedia es aumentada por el ocular, produciendo una imagen virtual para ser examinada por el ojo humano.

La microscopía de fluorescencia es usada para observar la compatibilidad y la apariencia de la dispersión del polímero modificador en el asfalto. Generalmente el AM es iluminado utilizando luz azul para la excitación remitiendo luz amarilla la fase de polímero hinchado<sup>(4)</sup>. Los aumentos utilizados son de 250 a temperatura ambiente. Bajo estas condiciones los AM pueden mostrar una fase continua de asfalto con partículas de polímero dispersas o una fase continua de polímero con partículas de asfalto.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

#### IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los equipos, los materiales y las condiciones utilizadas en la preparación y caracterización del AM descritas en el Capítulo III.

##### 4.1 Materiales

Se utilizó asfalto AC-20 de la Refinería de Salamanca, con una composición global de aproximadamente 80% de maltenos (solubles en n-heptano) y 20% de asfaltenos <sup>(35)</sup>. Los copolímeros modelo utilizados son los mostrados en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Características de los polímeros utilizados en la modificación de AC-20\*

Nomenclatura	H1 SBR	H2 SBS	H3 SBR	H4 SBR	H5 SBS	KD1102 SBS	KG1652 SEBS
Mn (g/mol)	106,000	278,000	214,000	319,000	189,000	104,000	79,000
Mw (g/mol)	112,000	327,000	231,000	352,000	215,000	118,000	81,000
Polidispersidad	1.057	1.176	1.079	1.103	1.137	1.135	1.025
Estructura	Lineal	Estrella 4 ramas iguales	Lineal	Lineal	Estrella 4 ramas iguales	Lineal	Lineal
Estireno total (%)	25.00	30.00	30.00	40.00	30.00	31.00	29.00
Estireno en bloque (%)	17.50	28.00	22.00	30.00	28.00	10.00	15.00

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

\*Información técnica proporcionada por las Cías. proveedoras de los polímeros.

#### 4.2 Modificación del asfalto

Para la modificación del asfalto AC-20, se utilizaron 250 g de asfalto, contenidos dentro de un recipiente metálico sumergido en un baño de aceite el cual se mantuvo a 180°C mediante una mantilla conectada a un reóstato. La muestra se sometió a una agitación de 500 rpm, utilizando para ello un mezclador Lightnin modelo LIU08F y una propela A100

Después de 20 minutos de agitación y calentamiento a 180°C, se agregó al asfalto lentamente el copolímero, de tal forma que el producto final tuviese las concentraciones en peso deseadas de polímero (5, 8 y 12%) El proceso de mezclado duró 4 horas a presión atmosférica.

En algunos asfaltos se aumento el tiempo de calentamiento hasta 5.5 horas, con el objeto de observar el efecto del tiempo de mezclado sobre las propiedades mecánicas

Para efectos del presente trabajo se identifica como tiempo cero ( $t_0$ ) a las condiciones que tiene la muestra de AM a las 4 horas de mezclado y  $t_{90}$  después de 5.5 h. Se obtuvieron de una a tres muestras de 15 ó 20 g, a los 0, 5, 15, 30, 60 y 90 minutos (donde 0 minutos corresponde a  $t_0$ ) en pequeñas charolas de aluminio para su posterior caracterización. También fueron llenados los anillos que se utilizaron para la prueba de TA con el AM a  $t_0$  y  $t_{90}$  utilizando como superficie una tabla delgada forrada con teflón.

#### 4.3 Penetración, PE (ASTM D5)

Las características del equipo de penetración son las siguientes.

- Indica penetración cerca de los 0.1 mm.
- La aguja se mueve de arriba hacia abajo con un mínimo de fricción.
- El peso del huso es de  $47.5 \pm 0.05$  g.
- El peso del huso más la aguja es de  $50 \pm 0.05$  g
- Se tiene un peso de  $100 \pm 0.05$  g.

- Se cuenta con un lugar plano (disco) para colocar la muestra, el cual forma un ángulo de  $90^\circ$  con la aguja.
- El huso se desprende fácilmente.
- La aguja es de acero inoxidable resistente a la temperatura con 50 mm de largo y un diámetro de 1 mm

#### *Procedimiento.*

- 1 El baño consiste en un vaso de precipitado de un litro con agua destilada, se mantiene a una temperatura constante de  $25^\circ\text{C}$ . Dentro del vaso se colocaron las charolas de aluminio preparadas a diferentes tiempos de proceso (sección 4.2):  $t_0$ ,  $t_5$ ,  $t_{15}$ ,  $t_{30}$ ,  $t_{60}$  y  $t_{90}$ ; se mantuvieron por 20 minutos dentro del baño antes de comenzar las mediciones de tal forma que la temperatura de las muestras fuera lo más homogénea posible
- 2 La aguja se inserto en el penetrómetro y se coloco la carga de 100 g en el mismo.
- 3 Se saco una muestra del baño y fue puesta en el disco del penetrómetro. La muestra estaba cubierta de agua con el fin de mantener la temperatura constante de  $25^\circ\text{C}$ .
- 4 La aguja se colocó en la superficie de la muestra
- 5 Se ajusto el aparato para que su lectura fuera de cero
- 6 Se acciono el mango que libera a la aguja, para que esta hiciera presión durante 5 s.
- 7 Una vez registrada la distancia penetrada se retornaba la muestra al baño entre cada una de las determinaciones (Se hicieron 10 determinaciones por muestra, las cuales se promediaron para obtener un valor de PE para un tiempo de proceso determinado).
- 8 Después de cada determinación la aguja se limpiaba con tolueno y se secaba con un pedazo de tela limpia

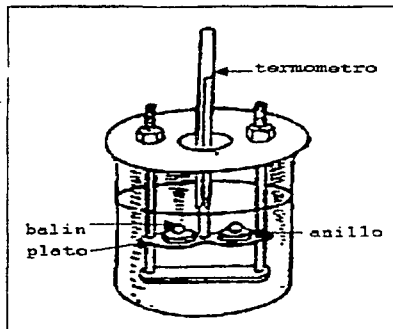
#### **4.4 Temperatura de Ablandamiento, TA (ASTM D36)**

El equipo utilizado en esta técnica se ilustra en la figura 4.4. Las especificaciones del equipo son las siguientes:

- Dos anillos de latón de 15.9 mm de diámetro interno.
- Un plato de latón de 50 por 75 mm, plano.

- Dos balines de acero inoxidable, de 9.5 mm en diámetro, con una masa de 3.5 g.
- Dos guías para centrar el balin de latón, una para cada anillo, con un diámetro de 23 mm.
- Un vaso de precipitado de 800 ml utilizado para el baño
- Un termómetro de vidrio calibrado con error de  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$

Figura 4.4 Equipo ensamblado utilizado en la TA.



TESIS CON  
PALA DE ORO

#### *Procedimiento.*

1. Se preparó el baño utilizando etilenglicol en un vaso de precipitado de 800 ml. El líquido se enfrió hasta los  $5^{\circ}\text{C}$ .
2. Para esta prueba se tomaron las muestras colocadas en los anillos durante la modificación a  $t_a$  y  $t_b$ . Los anillos se colocaron en el plato junto con las guías y los balines
3. Una vez armado, el equipo se sumergió en etilenglicol tal como lo indica la figura 4.4. Se colocó el termómetro de tal forma que no tocaba los anillos, las guías ni la lámina.
4. Se le calentó a una velocidad de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  utilizando una parrilla eléctrica con agitación de 110 rpm

5. La temperatura a la cual el balín tocó la placa fue registrada como la TA del sistema.

#### 4.5 Viscosidad Brookfield, VB (ASTM D4402)

En esta prueba se utilizó, como lo recomienda la norma ASTM D4402, un viscosímetro Brookfield con celda Thermosel que tiene las siguientes características:

- Modelo Brookfield Rheocalc 2.2X, RVDV3+.
- Controlador de Temperatura HIT-106.
- Velocidad de rotación mínima de 0.01 rpm y máxima de 250 rpm.
- Contenedor con diámetro interno de 1.905 cm y profundidad de 6.477 cm

En este experimento se utilizó un viscosímetro programable lo cual permitió fijar el intervalo de tiempo de una medición a otra, mantener la temperatura constante y variar la rapidez de deformación, se obtuvo como resultado la viscosidad aparente. El algoritmo programado se presenta a continuación.

1. Fijar la temperatura de trabajo
2. Determinar el tiempo de espera para tomar la primera lectura (con el fin de alcanzar el equilibrio térmico)
3. Precisar el número de lecturas que van a realizarse.
4. Programar el tiempo de diferencia entre una lectura y otra.
5. Incrementar la velocidad después de cada lectura.
6. Registrar el valor obtenido

Los parámetros establecidos para esta prueba fueron:

- Husillo coaxial SC4-27 con un diámetro de 11.76 mm y una longitud de 33.02 mm.
- Temperaturas 135, 160 y 177°C.
- Peso de la muestra: 10 g
- Velocidad utilizada: 10-250 rpm.
- Tiempo para alcanzar el equilibrio térmico: 30 min.

- Tiempo para cada medición 2.50 min

El husillo se escogió atendiendo a recomendaciones publicadas en el manual del viscosímetro, que indican que el SC4-27 es adecuado para tratar fluidos con viscosidad aparente de 100 a 2,500,000 cP en muestras relativamente pequeñas (aproximadamente 10 g)

Las temperaturas fueron escogidas por ser las que se utilizan para almacenar y procesar el asfalto que va a utilizarse en un corto plazo. El peso de la muestra se determinó en función de las recomendaciones hechas en la norma y en el manual de acuerdo a las dimensiones del contenedor y del husillo. La muestra fue tomada a temperatura ambiente de una de las charolas de aluminio preparadas a  $t_0$ . La figura 4.5 muestra un viscosímetro Brookfield

#### *Procedimiento.*

- 1 Se encendió el viscosímetro y el controlador de temperatura
- 2 Se seleccionó el programa del viscosímetro Brookfield en la computadora y se señaló cual era el algoritmo que debía realizarse.
- 3 Se colocó el contenedor con la muestra y se conectó el husillo al viscosímetro.
- 4 Se bajó el viscosímetro y se alineó el termo-contenedor.
- 5 Se sumergió el husillo en la muestra
- 6 Una vez que el sistema llegó a temperatura constante se dejó estabilizar por 30 min y se comenzaron las mediciones de acuerdo a lo establecido en el algoritmo.



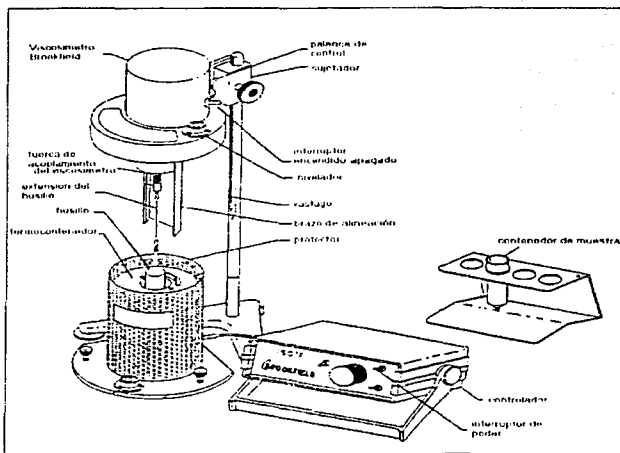


Figura 4.5 Viscosímetro Brookfield Sistema Thermosel

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### 4.6 Microscopia de Fluorescencia

Esta prueba de caracterización se usó como un complemento, para estudiar la morfología del AM, por lo cual no se aplicó en todos los sistemas. Se utilizó un microscopio de fluorescencia modelo Axiolab con platina giratoria de desplazamiento en cruz, lámpara incorporada con diafragma inestable de campo luminoso con bombilla de halógenos (6 V, 30 W), utilizando un sistema de iluminación reflejada. La radiación fue de 390 a 420 nm. Las fotografías fueron tomadas con un objetivo 20X durante un tiempo de exposición de 1.5 a 20 segundos a temperatura ambiente.

*Procedimiento.*

1. Se encendió la computadora
2. Se activó al programa KS3003
3. Se prendió la lámpara.
4. Se verificó que estuvieran accionados los iconos de "Display" y Galeria en la barra de menú.
5. Se seleccionó "Acquire" y después "input".
6. Se puso la muestra bajo el objetivo 20x.
7. Se enfocó la muestra directamente en la pantalla y se guardó la imagen.
8. Se apagó la lámpara.
9. Se mejoró la iluminación de la imagen cuando fue necesario.

## V. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos durante el desarrollo experimental descrito en el capítulo anterior. Algunas tablas y gráficas complementarias se encuentran en el Apéndice II.

### 5.1 Asfalto AC-20

El asfalto AC-20, exhibió el comportamiento mostrado en la tabla 5.1 al aplicarle las pruebas de caracterización mencionadas anteriormente. Estos valores son tomados como referencia en la caracterización de los AM.

Tabla 5.1 Caracterización del asfalto AC-20 de Salamanca a las 4 y 5.5 h de mezclado.

Muestra	Tiempo	Penetración	Temperatura	Viscosidad		
	de	(1/10 mm)	de	135°C	160°C	177°C
	mezclado		ablandamiento			
	(h)		(°C)			
$t_4$	4.0	47.65	47	622.62	190.75	100.1
$t_{5.5}$	5.5	37.45	50.5			

Debe recordarse que  $t_4$  se refiere a las 4 horas de proceso y  $t_{5.5}$  a las 5.5 horas que se aplicaron con el fin de observar si las propiedades que interesan para este trabajo cambian las propiedades de los sistemas compuestos estudiados.

## 5.2 Asfalto Modificado, AM

Los asfaltos modificados fueron producidos y caracterizados en condiciones similares. Las concentraciones en peso de polímero utilizadas en las mezclas fueron 5, 8 y 12%, con tiempos de mezclado de 4 y 5.5 horas.

En la tabla 5.2 se muestra el nombre de los sistemas y la concentración de polímero que se utilizó en ellos. Donde las primeras dos letras del nombre indican que es un asfalto modificado (AM) y las últimas el nombre del copolímero usado (ver tabla 4.1).

5.2 Tabla de los sistemas manejados.

Sistema	Concentración de Polímero (% peso)		
AMH1	5	8	12
AMH5	5	8	12
AMKD1102	5	8	12
AMKG1652	5	8	12
AMH2	5		12
AMH3	5		
AMH4	5		

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Como se observa algunos sistemas no fueron procesados con todas las concentraciones, tal fue el caso del AMH3 y del AMH4, los cuales a un 5% de concentración presentaron grumos pequeños, por lo que se decidió no producirlos a concentraciones mayores por la imposibilidad de obtener una mezcla homogénea y procesable. Es conveniente también indicar que a los AM con Kratones (AMKG1652 y AMKD1102) sólo fueron mezclados durante cuatro horas.

Con el propósito de facilitar la presentación y discusión de los resultados, se presentan los diferentes sistemas englobados de acuerdo a la técnica de caracterización utilizada, en primer término de forma individual y en segundo, atendiendo a la morfología del polímero.

### 5.2.1 Temperatura de Ablandamiento, $T_A$ .

En la figura 5.2.1-1 la temperatura de ablandamiento de los AM está registrada en grados centígrados a dos tiempos de mezclado diferentes:  $t_0$  y  $t_{90}$ . Los valores mostrados son a diferentes porcentajes del copolímero: 5, 8 y 12%. En donde el 0% representa al asfalto utilizado como referencia.

En la figura 5.2.1-1a se presenta la  $T_A$  de las mezclas de AMH1 en función de la concentración de III utilizada. En ésta se distingue que el efecto del III en el asfalto fue mayor a medida que la concentración de polímero aumentó. En cuanto al efecto del tiempo de mezclado, las  $T_A$  no presentan un cambio significativo (de acuerdo al 5.27% de variación en la desviación estándar presentada en el Apéndice III) al dejar la muestra mezclándose 1.5 horas más ( $t_0$  a  $t_{90}$ ).

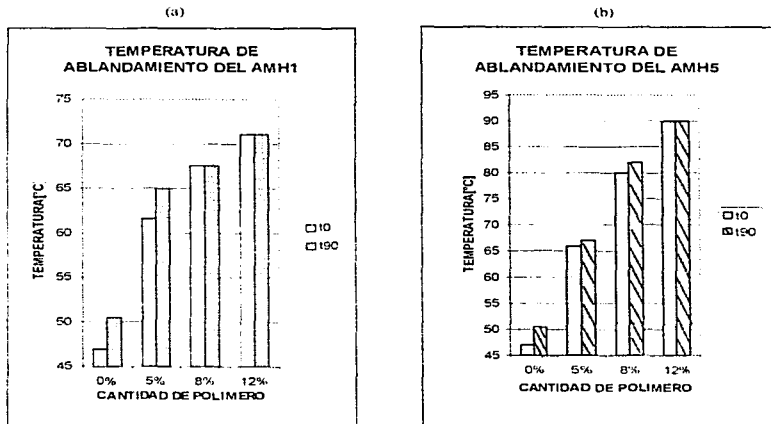


Figura 5.2.1-1 Punto de ablandamiento a  $t_0$  y  $t_{90}$  del (a) AMH1 y (b) AMH5 con diferentes concentraciones de polímero.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tal como se advirtió en el sistema anterior, una adición en la cantidad relativa de polímero en cada uno de los seis sistemas restantes aumentó la resistencia mecánica del material, manifestado por un incremento en la TA. Se puede observar en las figuras 5.2.1-2 y 5.2.1-4 que el aumento en esta propiedad fue considerable con un 5% de concentración en peso de cualquiera de los polímeros. En el sistema AMH5 se advirtió un marcado efecto con el aumento de la concentración de polímero que se observa en la diferencia de las TA's obtenidas a las tres concentraciones de polímero de acuerdo al intervalo de confianza calculado, lo cual no sucede con el sistema AMH1. Así mismo, la diferencia entre las TA que se obtuvieron debido a los diferentes tiempos de mezclado, no fue muy perceptible en estos siete sistemas ni en el asfalto puro.

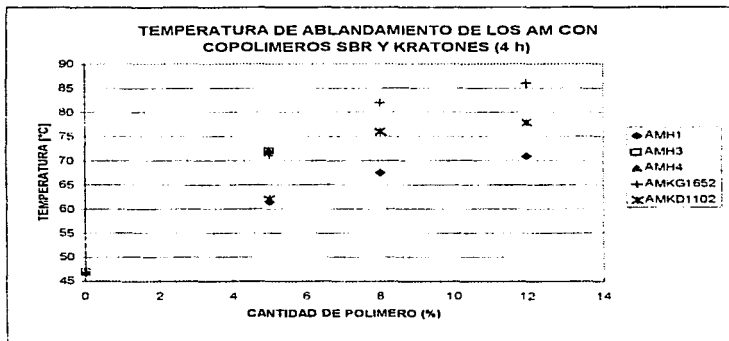


Figura 5.2.1.2 Punto de ablandamiento a  $t_0$  de los AM con copolímeros lineales SBR, SBS y SEBS a diferentes concentraciones de polímero.

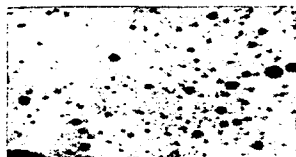
En la tabla 5.2.1 se muestra el porcentaje en que creció la TA en los diferentes AM a  $t_0$  con respecto al AC-20. En ella se contempla que en algunos sistemas (AMKDI102 y AMKG1652) el aumento a una concentración del 12% no es muy distinto de aquel originado

con una concentración del 8%. Lo cual podría significar que en estos AM la inversión de fases ya sucedió en la concentración del 8%.

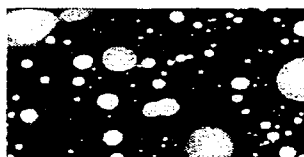
Tabla 5.2.1 Aumento (%) de la TA de los AM

Sistema	Concentración (%)		
	5	8	12
AMH11	51	44	51
AMH5	40	70	91
AMKD1102	52	62	66
AMKG1652	51	74	83
AMH2	81		138
AMH3	53		
AMH4	53		

Esto se comprueba al comparar las fotografías de microscopía de fluorescencia de los AMKG1652 y AMH5 a una concentración del 8% observadas en las figuras 5.2.1-3a,b, las cuales muestran, además de la existencia de dos fases a temperatura ambiente, que el polímero en el AMKG1652 es la fase continua, mientras que en el AMH5 sigue siendo la fase dispersa.



(a)



(b)

Figura 5.2.1-3 Morfología del lastre (vista con un aumento de 20x) a temperatura ambiente (25 °C) de concentración en peso de los polímeros (a) KG1652 y (b) H5.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

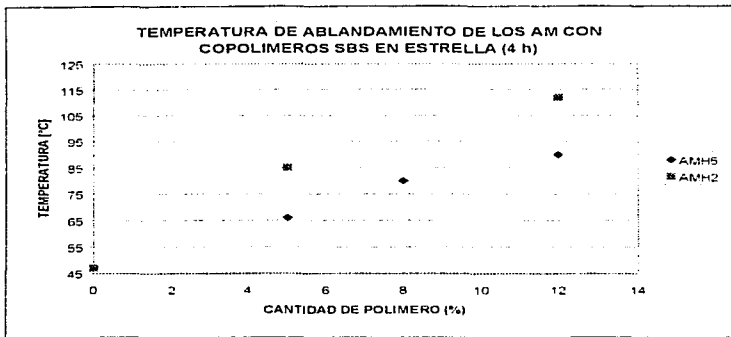
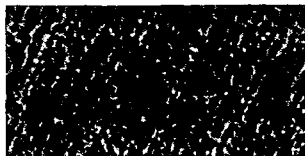


Figura 5.2.1-4 Punto de ablandamiento de los AMH5 y AMH2 a diferentes concentraciones de polímero.

En general se considera que el incremento observado en la TA cuando la concentración de polímero era de un 12% fue resultado de la inversión de fases, que no se observó a bajas concentraciones (5%) en donde el polímero se encontraba disperso en la matriz de asfalto. Lo anterior se aprecia en las fotografías del AMH2, en donde pareciera que pequeños segmentos de cordones (figura 5.2.1-5b) se van uniendo hasta formar una especie de panel de abejas (figura 5.2.1-5a). Lo que se observa en realidad es la dispersión del polímero, extendido por la absorción que ha hecho de los maltenos, que va formando uniones físicas, llamadas redes, al aumentar su cantidad. En este caso la red formada por AMH2 tiene una estructura más definida que la observada en el AMKG1652 en la figura 5.2.1-3a.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**





(a)



(b)

Figura 5.2.1-2. Estructuras de partículas de asfalto del AMH2 con 5 y 12% de copolimerización de un SBR de un contenido decreciente de 100 a 70%.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

#### *Comparación de los AM con copolímeros lineales y estrellados.*

En la figura 5.2.1-2 se presentaron las TA's de las muestras de asfalto modificadas con H1, KD1102 y KG1652, para concentraciones de polímero del 5, 8 y 12%, en la misma figura se incluyeron también los resultados de la modificación con H3 y con H4.

En términos de la TA únicamente el desempeño de los polímeros lineales como modificadores del AC-20 quedaría de la siguiente manera (H4-H3) > KG1652 > KD1102 > H1. Es decir que el efecto en la TA del asfalto fue mayor cuando se modificó con los copolímeros H4 y H3 que cuando se mezcló con el H1.

Específicamente al comparar los AM con copolímeros lineales, se advirtió que el AMKG1652 desplegó TA's mayores que las de otros asfaltos modificados y que a pesar de la rigidez que pudo alcanzar según siendo procesable, lo cual no sucedió con los AMH3 y AMH4 que aunque al 5% acentuaron de forma considerable la resistencia al reblandecimiento del asfalto, también hicieron que a esta concentración en la que supuestamente todavía el polímero es la fase dispersa, la mezcla presentara problemas de mezclado debido probablemente a su gran peso molecular y a su morfología SBR.

En la gráfica 5.2.1-4 se presentaron las muestras del AMH2 a concentraciones de 5 y 12% además de presentar el sistema AMH5 que también se encuentra al 8%. En esta figura

se distingue que el AMH2 fue más rígido a temperaturas elevadas que el AMH5. Para explicar este comportamiento debe tenerse en cuenta que el copolímero H2 tiene un peso molecular más grande en comparación con el otro copolímero estrellado H5.

#### *Comparación entre todos los AM.*

En la figura 5.2.1-6 se distingue, que a las tres concentraciones en peso que se trabajaron, fue el AMH2 (mezclado con un polímero SBS con morfología de estrella) quien registró los mayores incrementos en el punto de ablandamiento en comparación con el asfalto sin modificar. Sobresaliendo a la vez el AMH5, modificado también con un copolímero estrella (SBS), y el AMKG1652, el cual fue obtenido a partir de un polímero Kraton hidrogenado (SEBS). Mientras que los menores incrementos corresponden al AMH1 que utilizó un copolímero lineal (SBR).

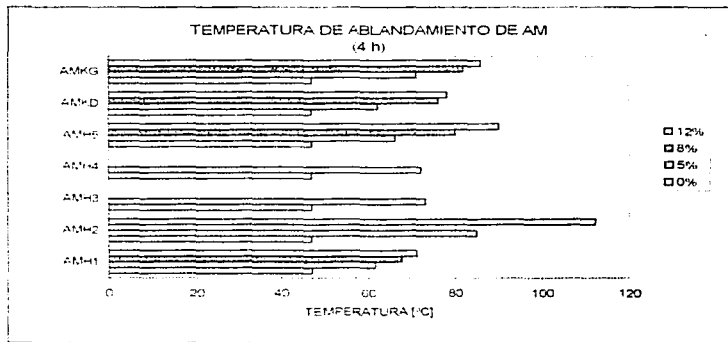


Figura 5.2.1-6. Punto de ablandamiento de los asfaltos modificados con copolímeros modelo a diferentes concentraciones.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Para comprender mejor el efecto del peso molecular y el tipo de morfología del polímero en la modificación del asfalto se indican en los siguientes esquemas las TA resultantes de los sistemas modificados a las diferentes concentraciones.

		Mw del copolímero (g/mol)				
		400	300	200	100	0
Morfología	<i>Lineal</i>	H4	H3	KD1102	H1	KG1652
	TA	72	72	62	61,5	71
	<i>Estrellado</i>		H2	H5		
	TA		85	66		

[5%]

		Mw del copolímero (g/mol)				
		400	300	200	100	0
Morfología	<i>Lineal</i>			KD1102	H1	KG1652
	TA			76	67,5	82
	<i>Estrellado</i>			H5		
	TA			80		

[8%]

		Mw del copolímero (g/mol)				
		400	300	200	100	0
Morfología	<i>Lineal</i>			KD1102	H1	KG1652
	TA			78	71	86
	<i>Estrellado</i>		H2	H5		
	TA		112	90		

[12%]

A partir de estos esquemas es posible distinguir que fueron los polímeros con mayor peso molecular los que presentaron mayores valores de TA; por ejemplo, los AM que produjeron las mayores TA fueron aquellos modificados con los copolímeros H2, H3, H4 y KG1652, los cuales tienen los pesos moleculares más grandes, a excepción del AMKG1652, que probablemente mostró ese comportamiento debido al polímero saturado que contiene el KG1652 y que le permite al AM tener un mejor comportamiento a temperaturas elevadas.

 TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Con una concentración del 5% se observa que otro factor que contribuyó fue la estructura del polímero destacando un SBS en forma de estrella (H12) y un SEBS lineal (KG1652)

### 5.2.2 Prueba de Penetración, PE.

En las figuras 5.2.2-1,3-6 se exponen los resultados de la prueba de penetración aplicada a las diferentes mezclas de AM y AC-20 (0%) La penetración esta representada en décimas de milímetro para diferentes tiempos de mezclado (0, 5, 15, 30, 60 y 90 minutos), cabe la pena recordar que esos fueron tiempos que se dieron para alcanzar la integración completa del polímero después de las cuatro horas ( $t_w$ ).

En la figura 5.2.2-1 se aprecia que la penetración no disminuyó en forma directa con el aumento de la concentración del H1 en el asfalto. Este comportamiento puede ser causado por el tratamiento que recibió este copolímero en su preparación, ya que algunos polímeros comerciales son procesados con antioxidantes y otras aditivos que les ayudan a integrarse más fácilmente en una mezcla. Los valores obtenidos a una concentración del 8 y 12% no muestran diferencia entre ellos.

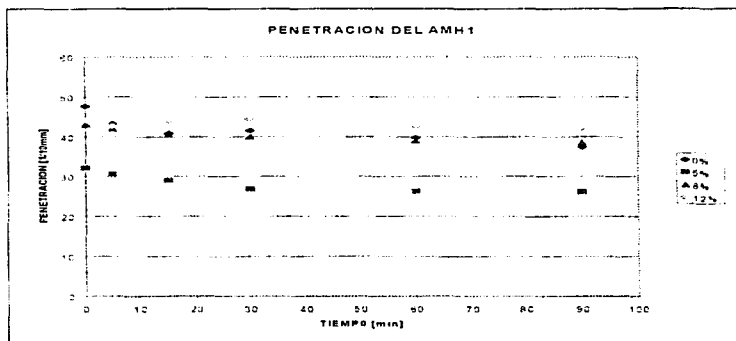


Figura 5.2.2-1 Penetración del AMH1 con diferentes concentraciones de polímero de  $t_w$  a  $t_w$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

A medida que aumento el tiempo de mezclado, el sistema exhibió una disminución en los valores de penetración (de acuerdo a la repetibilidad de esta técnica en el Apéndice III), a excepción del 12% donde prácticamente no hubo reducción. La diferencia que existió en las penetraciones entre el  $t_1$  y el  $t_{60}$ , fue decreciendo con la elevación en la concentración de copolímero, de tal forma que al 12% la disminución en la PE entre un tiempo y otro es mínimo. Así por ejemplo, al 5% de concentración en peso del polímero III hubo una reducción en la penetración de un 18% aproximadamente, mientras que al 12%, la disminución fue del 4% entre el  $t_1$  y el  $t_{60}$ , para ambos casos.

A continuación se observan las fotografías de este sistema tomadas con el microscopio de fluorescencia las cuales muestran gran diferencia con las fotografías del ANH2 en la figura 5.2.2.1-5 que exhiben una dispersión mayor que la presentada por el ANH1. Al 5% de concentración existe el polímero en forma esférica distribuyendo homogéneamente sobre el asfalto mientras que con un 12% se ve al polímero unido formando la fase continua.

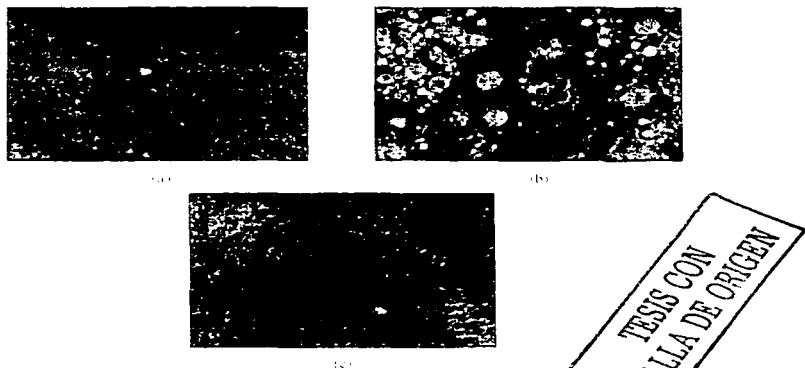


Figura 5.2.2.2.1: Distribución del copolímero en el asfalto a diferentes concentraciones de copolímero.

En la figura 5.2.2-3 se observa que el AMH5 disminuyó su penetración con respecto al AC-20 a medida que la concentración de polímero aumentaba. A una concentración del 5% de copolímero en la mezcla a  $t_0$ , la reducción en la PE fue del 48%, mientras que al 8 y 12% fue de un 59%.

Al aumentar el tiempo de mezclado la PE del material se redujo. Se apreció un descenso de 14, 0 y 14% para las muestras con una concentración al 5, 8 y 12% en peso respectivamente, entre el  $t_0$  y el  $t_{60}$ .

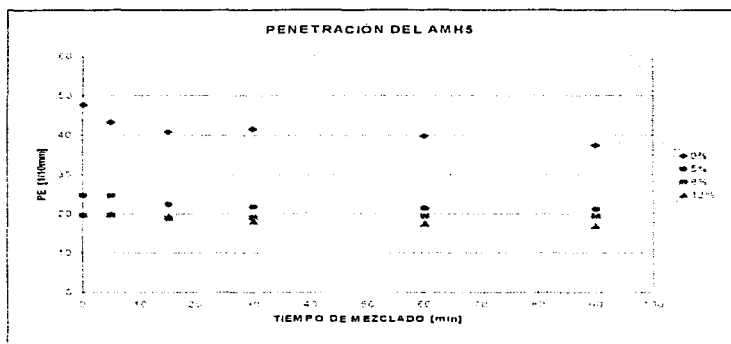


Figura 5.2.2.3 Penetraciones del AMH5 a diferentes concentraciones de polímero obtenidas desde  $t_0$  hasta  $t_{90}$ .

De igual forma los AM restantes presentaron una PE menor a medida que la concentración de copolímero se acentuó, ver figuras 5.2.2-4, 5.6. Y a medida que el tiempo de mezclado creció, también la PE fue menor. En la tabla 5.2.2-1 se determina el porcentaje de disminución en la PE que presentó cada sistema a  $t_0$ , en comparación con el valor registrado del asfalto AC-20.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 5.2.2-1 Aumento (%) de la PE de los AM.

Sistema	Concentración (%)		
	5	8	12
AMH1	33	10	8
AMH5	48	59	59
AMKD1102	39	43	54
AMKG1652	50	58	75
AMH2	43		65
AMH3	13		
AMH4	25		

La disminución en la PE conforme se adicionó polímero en el asfalto fue consecuencia de que la cantidad de polímero fuera creciendo hasta formar el medio continuo, ver figuras 5.2.1-3,5 y 5.2.2-2. Mientras que el descenso en la PE a través del tiempo de mezclado pudo deberse a una ligera oxidación del asfalto propiciada al no haber utilizado atmósfera inerte; provocando un efecto relativamente pequeño porque en la mezcla no se burbujeó oxígeno como se hace en el proceso de producción de asfalto oxidado, de tal forma que solamente la parte superior de la muestra estuvo en contacto con el aire. También deben tenerse en cuenta tanto la pérdida de las sustancias volátiles del asfalto debido a la temperatura utilizada durante la modificación, así como una interacción entre las mismas moléculas del polímero o entre las moléculas del asfalto con el polímero. Siendo posible que de igual forma exista un mejor acomodamiento del polímero mientras pasa el tiempo dando lugar al endurecimiento. Apreciándose que las mayores reducciones en la PE de un tiempo a otro se determinaron en los AM con copolímeros de alto peso molecular.

*Comparación de los AM con copolímeros lineales y estrellados.*

En la figura 5.2.2-4 se encuentran los resultados obtenidos de la prueba de penetración de AM con los copolímeros lineales. El desempeño que se observó fue: AMKG1652 > AMKD1102 > AMH1 > AMH4 > AMH3. En este caso los AM con polímeros SBR (H3, H4, H1) presentaron los valores de penetración más grandes.

En cuanto a los AM con copolímeros con morfología de estrella se observa en la figura 5.2.2-5, que el AMH2 presentó valores menores de PE en comparación con el AMH5 (de acuerdo con la variación presentada en el Apéndice III).

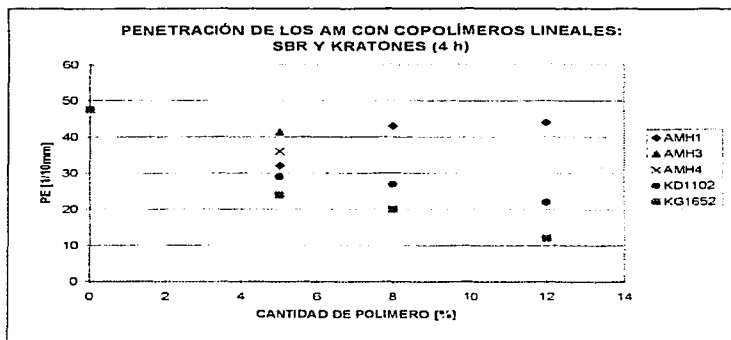


Figura 5.2.2-4 Penetraciones de los AM con lineales SBR, SBS y SEBS a diferentes concentraciones de polímero

#### Comparación entre todos los AM.

Se observa en la figura 5.2.2-6 que, a  $t_0$  y con una concentración en peso del 5%, el AMKG1652 tuvo menor PE que el resto de los AM, seguido por el AMH5, el AMH2 y el AMKD1102. Con un 12% el orden decreciente fue: AMKG1652 > AMH2 > AMH5 > AMKD1102, observándose la misma tendencia que en las temperaturas de ablandamiento.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



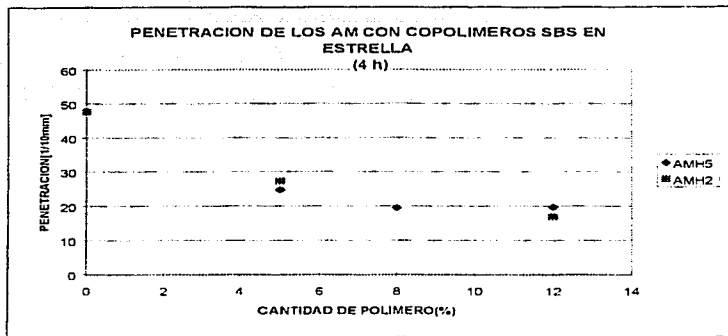


Figura 5.2.2-5 Penetraciones de los AMH5 y AMH2 a diferentes concentraciones de polímero obtenidas a  $t_0$

En la prueba de penetración el AMKG1652 sobresalió como el de menor penetración a las cuatro horas de mezclado. Para explicar este comportamiento se exponen los siguientes esquemas donde se mencionan los valores de penetración obtenidos para cada sistema de AM a  $t_0$  de acuerdo a la morfología y al peso molecular. Puede apreciarse que a una concentración del 5%, los copolímeros con morfología SBS en estrella presentaron los valores más bajos en comparación con los otros AM.

		Mw del copolímero (g/mol)				
		400	300	200	100	0
Morfología	<i>Lancal</i>	H4	H3	KD1102	H1	KG1652
	PE	36	41	29	32	24
Morfología	<i>Estrellado</i>	H2	H5			
	PE	27	25			

[5%]

		Mw del copolímero (g/mol)					
		400	300	200	100	0	
Morfología	Lineal				KD1102 27	H1 43	KG1652 20
	PE						
Morfología	Estrellado			H5 20			
	PE						

[8%]

		Mw del copolímero (g/mol)					
		400	300	200	100	0	
Morfología	Lineal				KD1102 22	H1 44	KG1652 12
	PE						
Morfología	Estrellado		H2 17	H5 20			
	PE						

[12%]

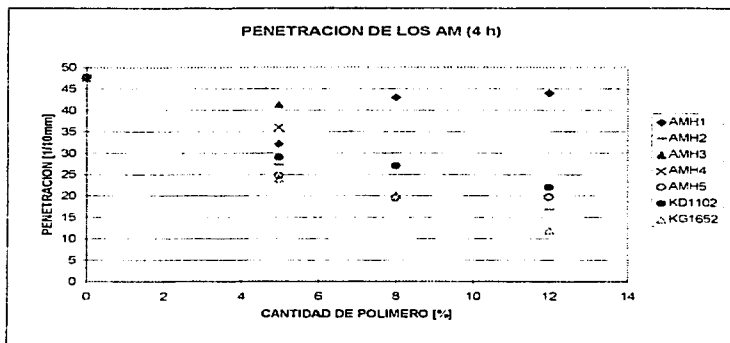


Figura 5.2.2.6 Penetración de los AM a las diferentes concentraciones de polímero.

ANÁLISIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 5.2.3 Viscosidad Brookfield, VB.

La Viscosidad Brookfield está registrada a  $t_0$  a diferentes temperaturas: 135, 160 y 177°C, a las cuales se acostumbra analizar el asfalto porque de alguna manera están relacionadas con su almacenamiento y aplicación, tal como se muestra en las figuras 5.2.3-1 a 5.2.3-8.

En todos los casos la VB disminuyó conforme la temperatura aumentó (figura 5.2.3-1). Lo que implica que las interacciones moleculares entre las partículas del polímero así como entre el polímero y el asfalto son sensibles a la temperatura. Con el incremento de la temperatura las partículas de polímero pueden llegar a ser más solubles y más interactivas, lo cual reduce la viscosidad.

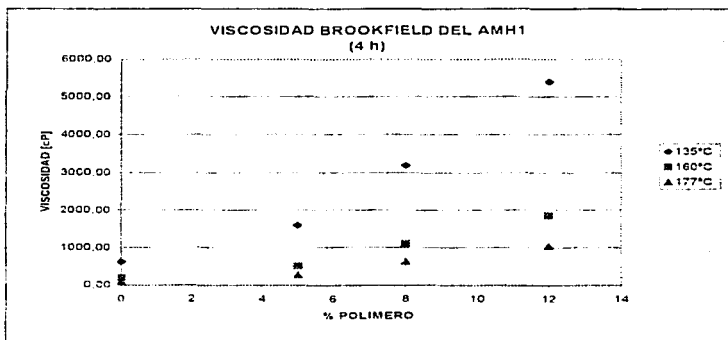


Figura 5.2.3.1 Viscosidad Brookfield del AMH1 a diferentes concentraciones de polímero y a diferentes temperaturas.

Los resultados indican que en el intervalo investigado, a medida que se incrementó la cantidad de polímero, la VB del asfalto modificado se intensificó, de forma no directamente proporcional, en cada una de las temperaturas de la prueba. Tal como se muestra en las figuras 5.2.3-2,3,4.

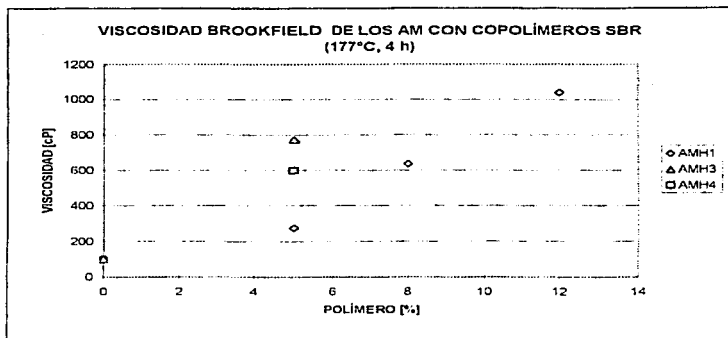


Figura 5.2.3-2 Viscosidad Brookfield del AM con polimeros SBR a diferentes concentraciones de polímero.

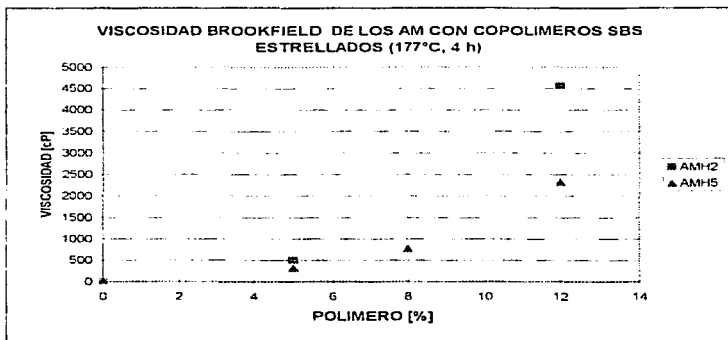


Figura 5.2.3-3 Viscosidad Brookfield del AM con polimeros SBS a diferentes concentraciones de polímero.

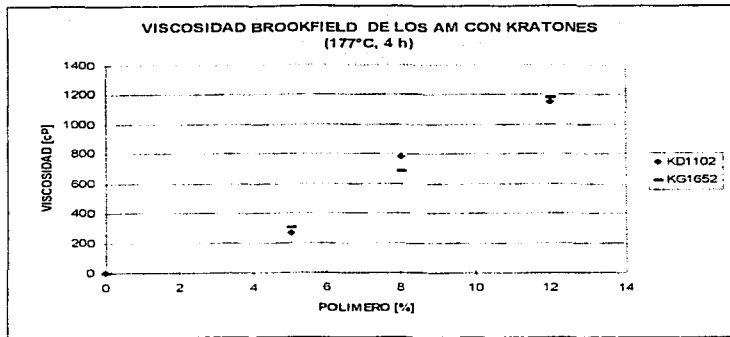


Figura 5.2.3-4 Viscosidad Brookfield del AM con polímeros SBS y SEBS a diferentes concentraciones de polímero.

El efecto de la modificación fue más notorio a medida que la concentración aumentó; al AMH2 en particular, con una concentración del 12% y a 135°C, le fue más difícil fluir, debido a su tamaño molecular y a su morfología en forma de estrella, sin embargo al aumentar la temperatura la red tuvo más flexibilidad gracias al movimiento de las moléculas. Esta afirmación puede observarse en la tabla 5.2.3-1 donde se aclara cuantas veces aumento la viscosidad en comparación con el AC-20 para cada sistema. El primer número corresponde al aumento a 135°C y el último a 177°C.

Es posible advertir en los valores registrados en esta tabla un marcado cambio cuando el contenido del polímero ya es del 5% en comparación con el asfalto puro, por ejemplo, el AMH5 a 135°C y con esta concentración presentó el triple de viscosidad que el AC-20 a esta temperatura. Lo cual está sugiriendo cierta interacción entre los componentes de la mezcla. Así mismo también se observa que los AM con Kratones no presentaron gran diferencia en el incremento para las concentraciones del 8 y 12%. Lo cual puede significar

que al 8% de concentración ya existe una inversión de fases, tal como se mencionó al analizar la TA.

Tabla 5.2.3-1 Aumento de la VB de los AM.

Sistema	Concentración (%)		
	5	8	12
AMH1	3	5-6	9-10
AMH5	3	7-8	22-23
AMKD1102	3	8	11-12
AMKG1652	3	8-7	13-12
AMH2	4-5		165-46
AMH3	5-8		
AMH4	5-6		

Con el propósito de analizar el comportamiento de las muestras de los AM en términos de su VB, se calculó el índice de flujo ( $n$ ) de cada uno de estos materiales, utilizando el modelo de la Ley de Potencia (sección 2.3.3, Apéndice I y II), según el cual el fluido se comporta como Dilatante, Newtoniano o Pseudoplástico cuando dicho índice es mayor, igual o menor a la unidad respectivamente. Los valores para el índice  $n$  son los mostrados en la tabla 5.2.3-2.

Los resultados del índice de flujo, considerando una variación experimental del  $\pm 8\%$  (ver Apéndice III), indican que independientemente de la concentración de polímero y de la temperatura, las muestras exhibieron un comportamiento de fluido ligeramente No Newtoniano. Este error experimental es usado por ser el máximo de los sistemas representativos analizados en las tres condiciones de temperatura y concentración en el análisis estadístico. Debe tenerse en cuenta la incertidumbre provocada por el viscosímetro Brookfield, pues no es un equipo recomendado para observar el comportamiento reológico de los materiales.

El alejamiento al comportamiento Newtoniano, según el índice  $n$  calculado, es más evidente en los sistemas de mayor peso molecular AMH4, AMH3 y AMH2.

Tabla 5.2.3-2 Índice  $n$  de flujo No Newtoniano de los AM

Sistema		$T[^\circ\text{C}]$		
% Polímero		135	160	177
AC-20		0.9808	0.9812	0.9608
AMH3	5	0.8674	0.8553	0.8659
AMH4	5	0.8952	0.8737	0.7806
	5	0.9548	0.9847	0.9625
AMH1	8	0.9659	0.9768	0.9558
	12	0.9531	0.9490	0.9424
	5	0.9561	0.9607	0.9754
AMH5	8	0.9259	0.9481	0.9762
	12	0.9795	0.9519	0.9419
	5	0.9705	0.9644	0.9488
AMKD1102	8	0.9578	0.9883	0.9545
	12	0.9117	0.9600	0.9440
	5	0.9648	0.9707	0.9548
AMKG1652	8	0.9322	0.9857	0.9643
	12	1.0144	1.0172	0.9727
AMH2	5	0.7857	1.0073	0.9587
	12	0.4516	0.7831	0.7986

Es posible distinguir en los sistemas AMH5 y AMH2 (tabla 5.2.3-2) que con el aumento de temperatura, el valor del índice  $n$  creció, excepto a una concentración del 5 y 12% para el AMH5, en donde de acuerdo a la variación experimental no se observa un efecto debido a la temperatura, el AMH4 tendió a una disminución del valor de este índice a mayor temperatura. En el AMH2 también se conoció que a medida que la cantidad de copolímero se acentuaba en el asfalto el material tendía a ser más No Newtoniano.

Observando la figura 5.2.3-5 en la cual se presentan los sistemas mezclados con SBS estrellados (H2 y H5) se advierte el efecto del peso molecular y el efecto de la concentración

del polímero que cambia la naturaleza del AC-20. El AM con el polímero de mayor peso molecular presentó valores de viscosidad superiores (AMH2), así como un comportamiento no Newtoniano más evidente a 135°C y a medida que la concentración en peso del polímero aumentaba. A 160 y 177°C es posible distinguir la primera zona Newtoniana a bajas rapidezces de deformación. Esta primera zona parece irse recorriendo con el aumento de temperatura a regiones de mayor rapidez (ver figuras II-1.2.3 del Apéndice II)

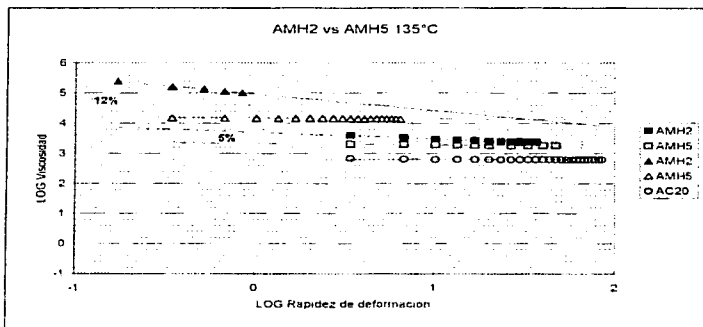


Figura 5.2.3.5 Viscosidad Brookfield del AM con polímeros SBS estrellados a 5 y 12% en concentración en peso.

La figura 5.2.3-6 junto con otras pertenecientes al Apéndice II (Figuras II-10,11,12,16,17) señalan el efecto provocado tanto por el peso molecular como por la cantidad de estireno contenida en los polímeros lineales SBR. Los AMH3 y AMH4, modificados con polímeros de mayor peso molecular que el AMH1, mostraron mayores viscosidades que este último. El que el AMH3 haya mostrado mayor resistencia al flujo que el AMH4 puede deberse a que el primero contiene mayor cantidad de polibutadieno el cual es hinchado con los maltenos restándole medio continuo al asfalto y provocando una mayor



rigidez, la cual es mas evidente con el aumento de temperatura ya que se esta propiciando probablemente una pérdida por evaporación de los maltenos.

Mientras tanto en la figura 5.2.3-7 es posible apreciar el comportamiento del AMKG1652 y del AMKD1102, cuyos polimeros modificadores son Kratones diferentes entre si por su bloque intermedio.

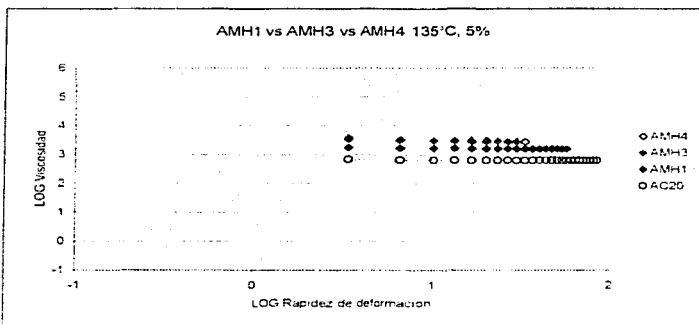


Figura 5.2.6 Viscosidad Brookfield del AM con polimeros SBR lineales.

#### Comparación entre todos los AM.

La figura 5.2.3-8 muestra que la viscosidad fue mayor en el AMH12 seguido por los AMH5 y AMKG1652, siendo el AMH1 el menos viscoso.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

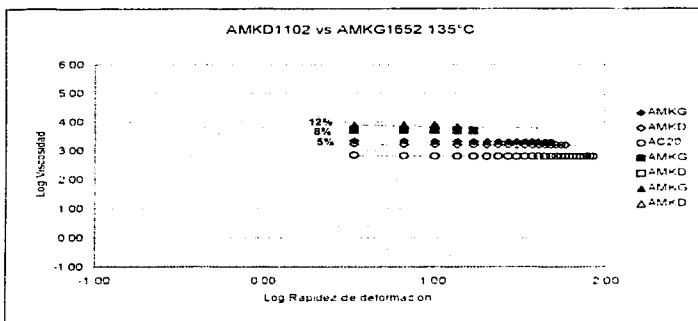


Figura 5.2.3-7 Viscosidad Brookfield del AM con polimeros SBS y SEBS lineales.

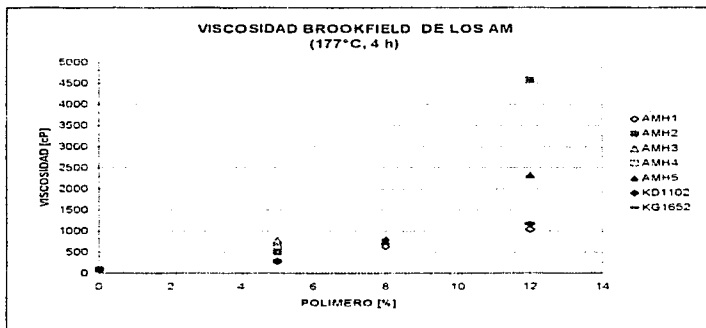


Figura 5.2.3-8 Viscosidad Brookfield del AM a 177°C.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Para analizar la importancia del peso molecular y de la morfología en estos resultados se presentan los siguientes esquemas a los que nos presentan la viscosidad en cP a 177 °C

		Mw del copolímero (g/mol)				
		400	300	200	100	0
Morfología	<i>Lineal</i>	H14	H13	KD1102	H1	KG1652
	<b>VB</b>	600	775	270	275	305
	<i>Estrellado</i>	H12	H15			
	<b>VB</b>	505	325			

[15%]

		Mw del copolímero (g/mol)				
		400	300	200	100	0
Morfología	<i>Lineal</i>			KD1102	H1	KG1652
	<b>VB</b>			785	635	690
	<i>Estrellado</i>		H5			
	<b>VB</b>		780			

[18%]

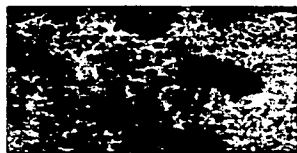
		Mw del copolímero (g/mol)				
		400	300	200	100	0
Morfología	<i>Lineal</i>			KD1102	H1	KG1652
	<b>VB</b>			1155	1040	1183
	<i>Estrellado</i>	H12	H5			
	<b>VB</b>	4570	2325			

[12%]

Se observa que la viscosidad de los AM es también influenciada por la estructura de los polímeros, ya que a un mismo contenido de polímero, los AM con SBS estrellados (H12 y H15) exhiben viscosidades más altas que aquellos modificados con SBS lineales (KD1102) y con SBR lineales de bajo peso molecular (H1). El SEBS se comporta de manera similar a un SBS lineal.

Los valores mostrados en los esquemas tienen la tendencia de disminuir sus valores de viscosidad a la par que disminuyen sus pesos moleculares con excepción del Kraton hidrogenado, lo cual es más notorio al 12% en peso de polímero.

En la figura 5.2.3-9 se observan fotografías del AMKD1102 y del AMH5 los cuales presentan disimilitudes físicas en la formación de sus redes no solo por la diferente morfología de sus copolímeros sino también por la desigualdad en el peso molecular de estos. Se muestra que la dispersidad que existe en el AMH5 a una concentración del 5% es mayor que la expuesta en la fotografía del AMH1 (figura 5.2.2-2) mientras que con un 12% la red da la impresión de una estructura definida. En el caso del AMKD1102 al 8% de concentración presenta glóbulos de asfalto sobre el polímero.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 5.2.3-9. Morfología de los copolímeros AMKD1102 y AMH5 a las concentraciones de 12% y 5% de concentración respectivamente del C-1120, a 70°C, en presencia de un agente de reticulación de 20%.

En conclusión, de los polímeros lineales el que mejor modifica las propiedades de TA, PE, y VB del AC-20 es el KG1652. No se intenta dar una explicación de este hecho en

términos de las características moleculares de los polímeros utilizados, pero si es conveniente señalar que el KG1652 es un material parcialmente hidrogenado (En este sentido se puede alargar mucho el análisis, pero siempre harán falta otras pruebas para sustentar todas las afirmaciones que se pueden hacer).

Para dar una explicación más completa del efecto que tienen todas y cada una de las propiedades moleculares de los polímeros investigados es necesario hacer una caracterización más completa, en la que se incluyan estudios de segregación y comportamiento reológico, que permitan tener información de la distribución del modificador en la matriz de asfalto.

---

## VI. CONCLUSIONES

En este trabajo al utilizar un asfalto AC-20 de la Refinería de Salamanca se concluye que:

- Las propiedades macroscópicas del AM están determinadas por las características y la cantidad de polímero que se utilice en la preparación del asfalto, así como también de las condiciones de mezclado
- A medida que aumenta el peso molecular de los copolímeros con estructura SBR es más difícil la miscibilidad de los mismos en la mezcla.
- Los polímeros utilizados forman la fase continua cuando se tiene en el asfalto modificado una concentración de polímero del 12%. Cuando el asfalto es modificado con un 5%, la fase continua es el asfalto, y no se presenta la formación de una red bien definida, lo cual implica que en dichas condiciones no ocurre la inversión de fases
- La temperatura de ablandamiento aumenta con el incremento de la concentración del polímero, sin que exista una variación significativa de la temperatura entre las cuatro horas y las cinco horas y media de mezclado. Las TA mayores son exhibidas por las muestras preparadas a base de los copolímeros estrellados SBS así como con el Kraton hidrogenado de estructura SEBS
- La penetración es un parámetro que disminuye conforme se incrementa la concentración de polímero en el asfalto modificado. Las mayores reducciones correspondieron a copolímeros estrellados SBS y al copolímero lineal SEBS. Al aumentar el tiempo de mezclado la penetración tiene una ligera disminución
- La viscosidad Brookfield aumenta con el incremento en la concentración de copolímero y del peso molecular del mismo, mientras que disminuye cuando la temperatura se

incrementa. Los valores más grandes corresponden a los asfaltos modificados, en orden decreciente, con los copolímeros H2, I15 y KG1652. Así mismo, utilizando los datos de viscosidad Brookfield, se observa un comportamiento ligeramente No Newtoniano en los sistemas estudiados el cual es más evidente a medida que el peso molecular de los polímeros aumenta.

- Los copolímeros utilizados son parcialmente compatibles con el asfalto AC-20, modificándolo sustancialmente de tal forma que es posible observar dos fases utilizando un microscopio de fluorescencia. También se observó que la morfología se encuentra en función de la cantidad y tipo de polímero.

Los valores de los parámetros de evaluación utilizados TA, PE y VB proporcionan una primera información de las propiedades que pueden esperarse de un asfalto modificado con cada uno de ellos. Sin embargo, para hacer una adecuada selección debe tenerse información del destino final del asfalto modificado.

Además de las caracterizaciones que se hicieron en este trabajo, es importante realizar otras mencionadas en los Antecedentes. Estas pruebas se realizan en trabajos a nivel Doctorado en el mismo Laboratorio donde se efectuó esta Tesis.

---

## BIBLIOGRAFÍA

1. Nadkarni, Vikas; Shenoy, Arun V. y Mathew, Johnson. "Thermomechanical Behavior of Modified Asphalts". The 188<sup>th</sup> National Meeting of the American Chemical Society. E.U., (1984).
2. Kraus, Gerard y Rollmann, K.W. "Morphology and mechanical behavior of bitumens modified with butadiene-styrene block polymers". Research and Development Report 8672-80, Phillips Petroleum Company, (1980)
3. Zaman, A.A.; Fricke, A.L. et al. "Rheological Properties Characterization of Scrap Plastic Modified Asphalt". *Antec* 2457-2461, (1992).
4. Lu, X. "On polymer modified road bitumens": Report. Royal Institute of Technology. Estocolmo, (1997).
5. Technical Bulletin Shell Chemical Company. Kraton Thermoplastic Rubber in Asphalt Products. Documentación interna
6. Bardet, Jacques G., Gorbaty, Martin L. y Nahas, Nicholas C. "Storage stable polymer modified asphalt paving binder" United States Patent 5248407, (1993)
7. King, Gayle N., Muncy, Harold W. y Prudhomme, Jean B. "Polymer modification: Binder's effect on mix properties" *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, 55, 519-540, (1986)
8. Formulating adhesives and coatings based on Kraton rubber. Documentación interna de Shell Chemical Company
9. Melt processing with Kraton rubbers. Documentación interna de Shell Chemical Company.
10. Lu, X. e Isacson, U. "Laboratory Investigation of Polymer Modified Bitumens Containing SEBS, EVA and EBA" Division of Highway Engineering Suecia, (1997).
11. Lu, X. e Isacson, U. "Chemical and Rheological Evaluation of Ageing Properties of SBS Polymer Modified Bitumens". *Fuel*, 76, (1997)



12. Adedeji, A., Grünfelder, T., et al. "Asphalt Modified by SBS Triblock Copolymer: Structures and Properties". *Polymer Engineering and Science*. **36**, [12], (1996).
13. Kraus, Gerard "Modification of asphalt by block copolymers of butadiene and styrene". *Rubber chemistry and technology*. **55**, 1389-1402, (1982).
14. Lu, Xiaohu e Isacson, Ulf "Rheological Characterization of Styrene-Butadiene-Styrene Copolymer Modified Bitumens" *Construction and Building Materials* **II**, 23-32, (1997)
15. Kelly, D.E. y Bresson, C.R. "Paving applications of asphalts modified with block copolymers" ACS Rubber Division Meeting, E.U., (1982)
16. Mark, Herman et al. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* Vol. 3 Interscience Publishers E.U., (1965)
17. "Asphalt Modification with Solprene elastomers and plastomers improve both high and low temperature performance". Asphalt Modification Bulletin Documentación interna de Phillips Chemical Company.
18. Lu, X. e Isacson, U. "Characterization of Styrene-Butadiene-Styrene Polymer Modified Bitumens - Comparison of Conventional Methods and Dynamic Mechanical Analyses". *Journal of Testing and Evaluation*. *ASTM*, **25**, 383-390, (1997).
19. Lu, X. e Isacson, U. "Compatibility and Storage Stability of Styrene-Butadiene-Styrene Copolymer Modified Bitumens" *Materials and Structures*. **30**, [204], 1-9, (1997).
20. Lu, X. e Isacson, U. "Testing and Appraisal of Polymer Modified Road Bitumens-State of the Art". *Materials and structures*. **28**, 139-159, (1995)
21. Claxton, W.E. y Conant, F.S. "The characterization of rubber processing operations". Rubber Age, (1965).
22. Lu, X. "A compilation of the test methods and specifications of polymer modified bitumens for road applications". TRITA-IP AR 95-26 Royal Institute of Technology, Suecia. (1995).
23. Lesueur, D., Gerard, J.F., et al. "Relationships between the structure and the mechanical properties of paving grade asphalt cements". *Journal of Association of Asphalt Paving*, (1997).

24. Miller Suárez, José M "El mercado de asfaltos modificados para pavimentación en México". Tesis, UNAM, (1992).
25. Espinosa Rommyngth, Itze. Síntesis de copolímero de estireno y butadieno, dibloque, SB, y tribloque. SBS. Tesis, UNAM, (2001)
26. Oyekunle, I.O. "A two parameter correlation for petroleum bitumens" *Petroleum Science and Technology*. 18, 63-79, (2000)
27. Ishikawa, H , Moriyoshi, A , et al. Effects of fibers on properties of Bitumens. *Journal of the Japan Petroleum Institute* 42, [4], 215-221, (1999).
28. Lu, X. e Isacson, U. "Influence of styrene-butadiene-styrene polymer modification on bitumen viscosity". *Fuel* 76, 1353-1359, (1997)
29. Odian, George Principles of Polymerization, 3ª ed. Wiley Interscience E U A, (1996).
30. Roots, F. Fluorescence microscopy Vol 1. Cambridge University. Gran Bretaña, (1987).
31. Ploem, J S. y Tanke, H J Introduction to Fluorescence Microscopy. Oxford Science Publications. Gran Bretaña, (1987).
32. Manual Brookfield Rheocale 2 2X. Brookfield Engineering Laboratories. E U , (2000)
33. Bird, Byron. Fenómenos de Transporte, Reverté México, (1995)
34. Barnes, H A . Hutton, J F. An introduction to Rheology. Vol.3. Elsevier. Noruega, (1989)
35. Vargas Zavala, Aida V "Estudio de la modificación de asfalto con mezclas de copolímeros de estireno-butadieno" Tesis, UNAM, (2003).
36. ASTM D5. Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials. (1986)
37. ASTM D36. Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus) (1986)
38. ASTM D4402. Standard Test Method for Viscosity Determinations of Unfilled Asphalts Using the Brookfield Thermosel Apparatus (1987)

**APÉNDICE I**  
**MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS**

Las siguientes ecuaciones definen los parámetros de operación que calcula el viscosímetro Brookfield de acuerdo a la geometría del husillo (coaxial en este caso) y que utiliza para calcular la viscosidad aparente.

Rapidez de deformación ( $s^{-1}$ )

$$S = \left( \frac{2R_c^2}{R_c^2 - R_b^2} \right) \omega$$

Esfuerzo cortante (dinas/cm<sup>2</sup>)

$$F = \frac{M}{2\pi R_b^2 L}$$

Viscosidad (P)

$$\eta = \frac{F}{S}$$

$\omega$  = velocidad angular del husillo (rad/seg)  $\left[ = \left( \frac{2\pi}{60} \right) N \right]$

N = Revoluciones por minuto, RPM

$R_c$  = Radio del contenedor (cm)

$R_b$  = Radio del husillo (cm)

M = Torque

L = Longitud del husillo

Para calcular el índice de flujo  $n$  se partió de las ecuaciones que se aplican a un fluido que sigue la ley de la Potencia:

$$\tau = \kappa \dot{\gamma}^n$$

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\kappa \dot{\gamma}^n}{\dot{\gamma}} = \kappa \dot{\gamma}^{(n-1)}$$

$$\log \eta(\dot{\gamma}) = \log \kappa + (n-1) \log \dot{\gamma}$$

**APÉNDICE II**  
**TABLAS DE RESULTADOS**

Tabla II.1 Temperatura de ablandamiento [°C].

Sistema	Tiempo de		Cantidad de polímero			
	Mezclado	(min.)	0%	5%	8%	12%
AMH1	0	47.0	61.5	67.5	71.0	
	90	50.5	65.0	67.5	71.0	
AMH5	0	47.0	66.0	80.0	90.0	
	90	50.5	67.0	82.0	90.0	
AMKJ1102	0	47.0	62.0	76.0	78.0	
AMKG1652	0	47.0	71.0	82.0	86.0	
AMH2	0	47.0	85.0		112.0	
	90	50.5	86.0		112.0	
AMH3	0	47.0	72.0			
	90	50.5	73.0			
AMH4	0	47.0	72.0			
	90	50.5	76.0			

Tabla II.2 Prueba de penetración [1/10 mm]

Sistema	Tiempo de		Cantidad de copolímero			
	Mezclado	(min.)	0%	5%	8%	12%
AMH1	0	47.65	32.11	43.00	44.00	
	5	43.21	30.50	42.00	42.67	
	15	40.83	29.00	40.50	43.25	
	30	41.56	26.80	40.00	44.50	
	60	39.75	26.30	39.00	42.67	
	90	37.45	26.11	38.50	42.17	

Tabla II.2 Continuación.

Sistema	Tiempo de		Cantidad de copolímero			
	Mezclado	(min.)	0%	5%	8%	12%
AMH5		0	47.65	24.70	19.50	19.75
		5	43.21	24.55	19.50	19.71
		15	40.83	22.37	18.71	19.17
		30	41.56	21.75	19.00	18.00
		60	39.75	21.33	19.33	17.43
		90	37.45	21.12	19.42	16.83
AMKD1102		0	47.5	29.0	27.0	22.0
AMKG1652		0	47.5	24.0	20.0	12.0
AMH2		0	47.65	27.30		16.87
		5	43.21	26.40		15.17
		15	40.83	23.75		14.50
		30	41.56	23.00		13.56
		60	39.75	20.60		11.29
		90	37.45	19.25		9.57
AMH3		0	47.65	41.37		
		5	43.21	38.60		
		15	40.83	35.00		
		30	41.56	34.00		
		60	39.75	30.75		
		90	37.45	30.43		
AMH4		0	47.65	36.00		
		5	43.21	32.89		
		15	40.83	32.12		
		30	41.56	27.00		
		60	39.75	27.33		
		90	37.45	26.00		

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

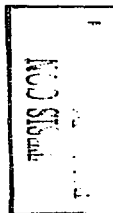
73



Tabla II.3 Viscosidad Brookfield [cP].

Sistema	T[°C]	135	160	177
	%			
AMH1	0	622.62	190.75	100.10
	5	1,595.00	515.00	275.00
	8	3,190.00	1,105.00	635.00
	12	5,400.00	1,855.00	1,040.00
AMH5	0	622.62	190.75	100.10
	5	1,860.00	600.00	325.00
	8	4,615.00	1,475.00	780.00
	12	13,842.11 <sup>c</sup>	4,105.00	2,325.00
AMKD1102	0	622.62	190.75	100.10
	5	1,590.00	505.00	270.00
	8	4,750.00	1,455.00	785.00
	12	6,733.33 <sup>d</sup>	2,115.00	1,155.00
AMKG1652	0	622.62	190.75	100.10
	5	2,005.00	585.00	305.00
	8	5,010.00	1,335.00	690.00
	12	7,866.67 <sup>d</sup>	2,140.00	1,183.00
AMH2	0	622.62	190.75	100.10
	5	2,650.00	915.00	505.00
	12	102,700.00 <sup>a</sup>	10,262.50 <sup>b</sup>	4,570.00
AMH3	0	622.62	190.75	100.10
	5	3,040.00	1,020.00	775.00
AMH4	0	622.62	190.75	100.10
	5	2,855.00	965.00	600.00

Valores tomados a 17 s<sup>-1</sup>. <sup>a</sup> 0.85 s<sup>-1</sup> <sup>b</sup> 6.80 s<sup>-1</sup> <sup>c</sup> 6.46 s<sup>-1</sup> <sup>d</sup> 10.20 s<sup>-1</sup>



74

A continuación se muestran las gráficas en las cuales se observa en escala logarítmica la viscosidad y la rapidez de deformación, a partir de las cuales se obtuvo n

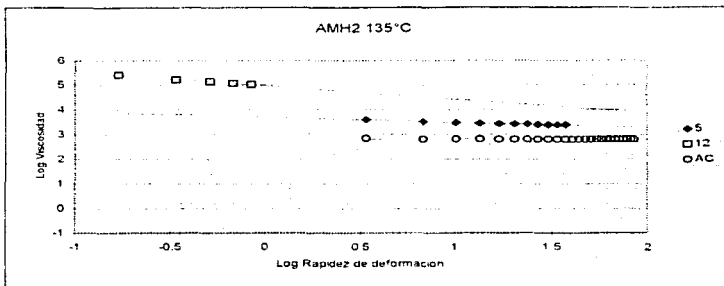


Figura II-1

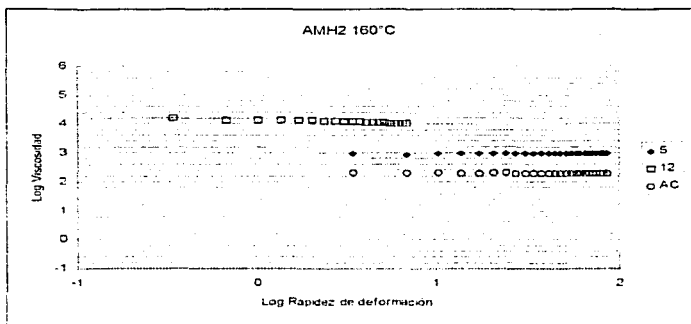


Figura II-2

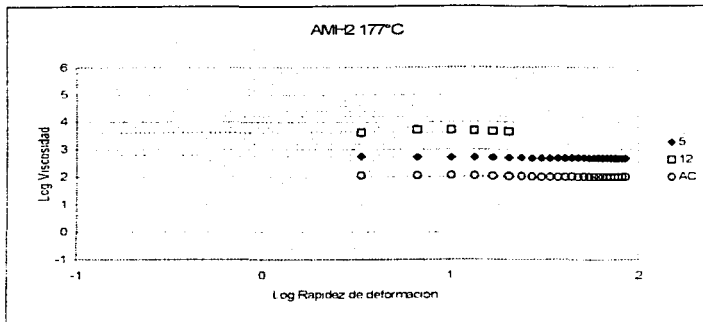


Figura II-3

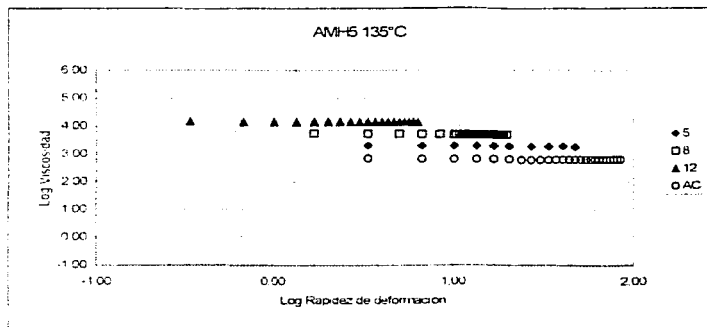


Figura II-4

76

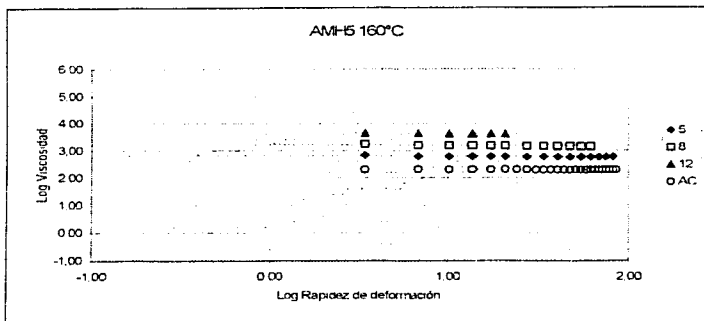


Figura II-5

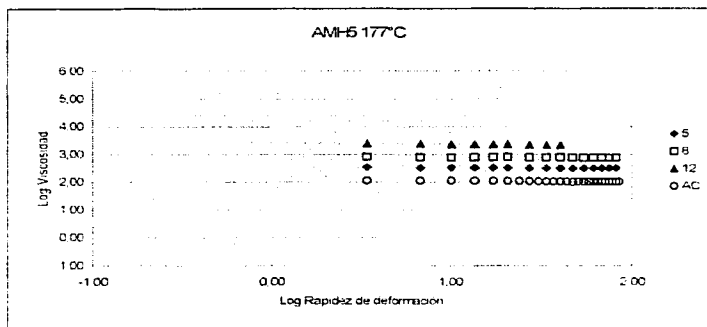


Figura II-6

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

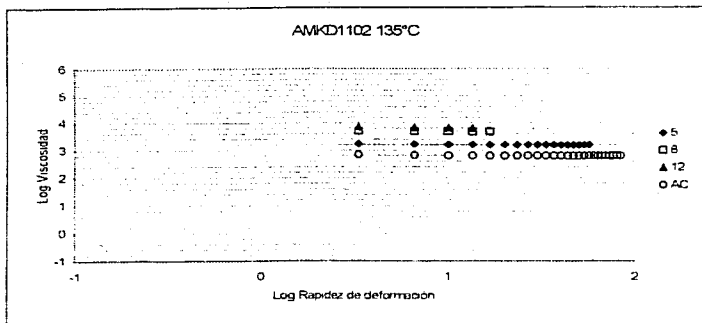


Figura II-7

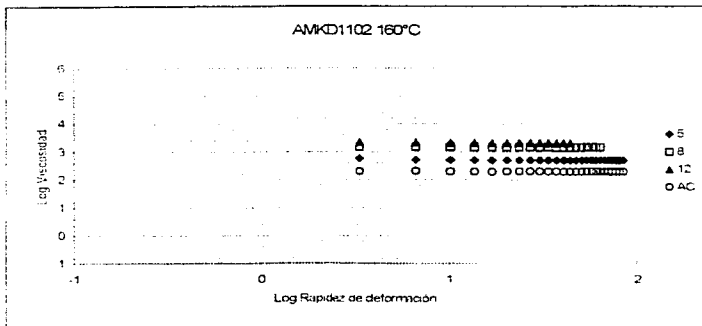


Figura II-8

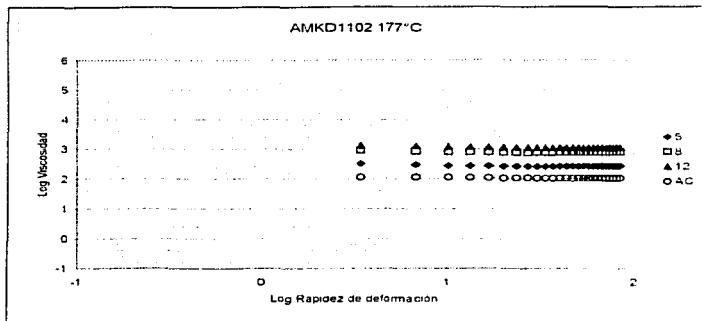


Figura II-9.

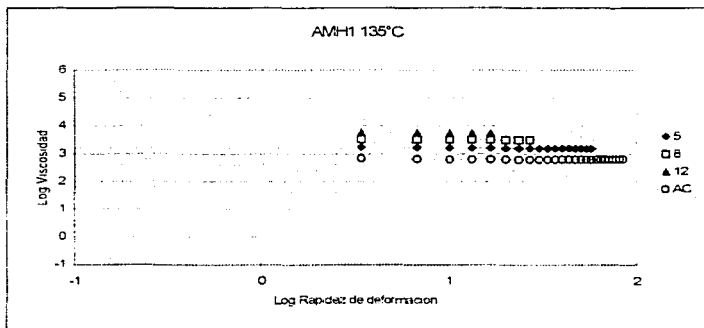


Figura II-10.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

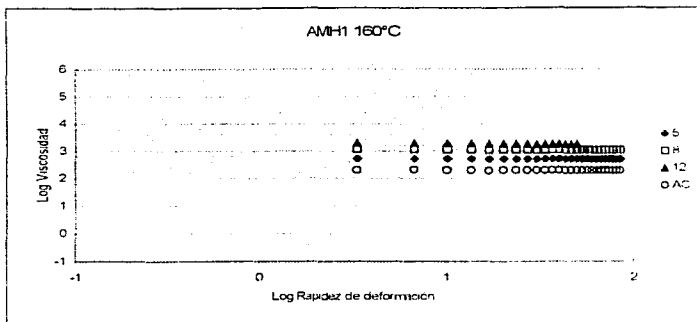


Figura II-11

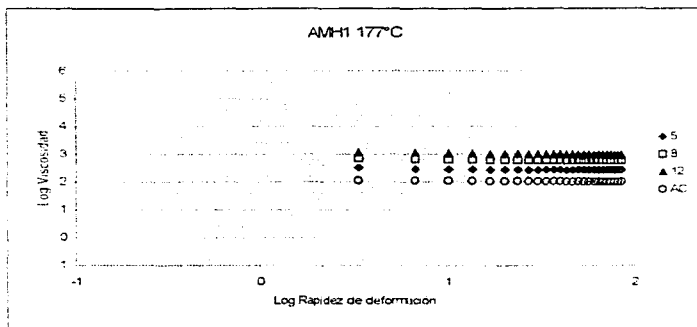


Figura II-12

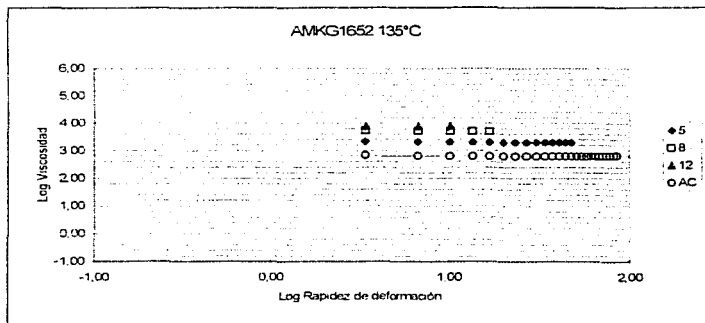


Figura II-13

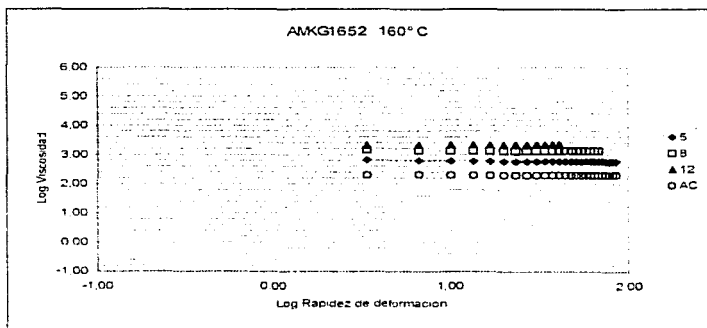


Figura II-14

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



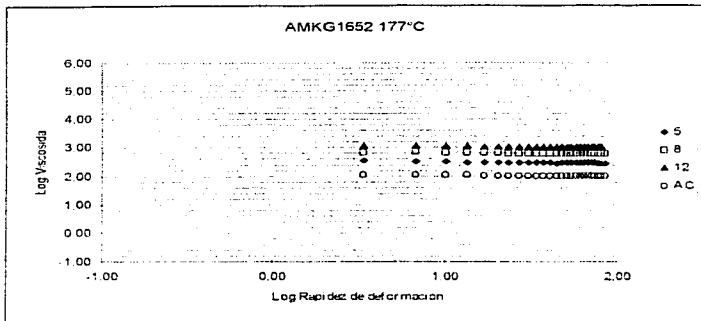


Figura II-15

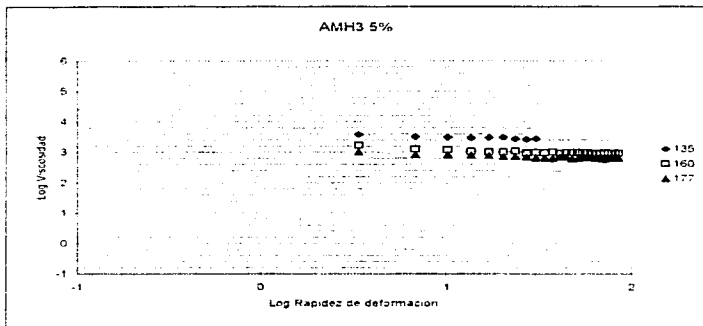
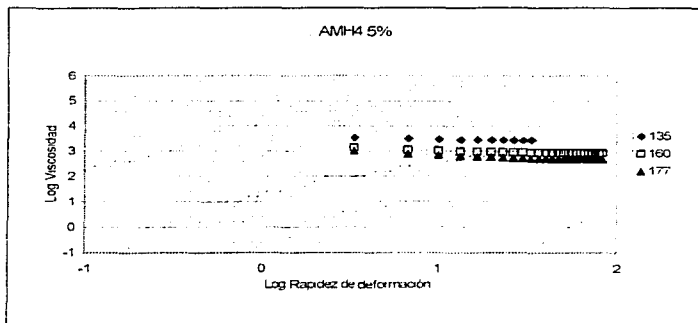


Figura II-16

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



**APÉNDICE III**  
**REPETIBILIDAD**

En esta sección se presentan los AM para los que fue posible obtener un análisis estadístico en cada prueba de caracterización, con el fin de conocer la confiabilidad de los resultados obtenidos. Se promediaron un mínimo de seis muestras correspondientes al  $t_0$  para cada sistema presentado. La nomenclatura utilizada en las tablas es la siguiente:

$\bar{x}$  = Promedio

$\sigma$  = Desviación estándar.

c.v. [%] = Porcentaje del coeficiente de variación.

Viscosidad Brookfield.

Tabla III-1. Análisis estadístico de los AM para la VB.

Sistema	%	Temperatura (°C)	$\bar{x}$ (cP)	$\sigma$ (cP)	c.v. [%]
AMH2	5	135	2699.42	62.05	2.30
		160	907.40	14.40	1.59
		177	506.63	6.83	1.35
AMH5	12	135	13830.74	170.39	1.23
		160	4095.92	28.37	0.69
		177	2284.81	33.17	1.45
AMH5	8	135	4722.24	124.93	2.65
		160	1499.83	27.84	1.86
		177	781.64	7.64	0.98
KD1102	8	135	4868.52	169.71	3.49
		160	1462.48	10.61	0.73
		177	789.98	7.07	0.90

Tabla III-2. Análisis estadístico del índice de flujo  $n$  en los AM para la VB.

Sistema	%	Temperatura (°C)	$\bar{x}$	$\sigma$	c. v. [%]
AMH2	5	135	0.7815	0.0069	0.89
		160	1.0056	0.0045	0.45
		177	0.9543	0.0067	0.70
AMH5	12	135	0.9696	0.0102	1.06
		160	0.9548	0.0041	0.43
		177	0.9419	0.0066	0.70
AMH15	8	135	0.9264	0.0171	1.84
		160	0.9518	0.0036	0.38
		177	0.9686	0.0075	0.77

Prueba de Penetración.

Tabla III-3. Análisis estadístico para la PE

Sistema	AMH2	AMH5	AMH1
%	5	12	12
$\bar{x}$ [1/10 mm]	27.30	19.75	44.00
$\sigma$ [1/10 mm]	1.073	1.475	2.268
c. v. [%]	4.28	6.87	5.38

Temperatura de ablandamiento.

Tabla III-4 Análisis estadístico para la T.A.

	AMH2	AMH5	AMH11
	5%	12%	12%
$\mu$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	85.00	90.00	71
$\sigma$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	4.50	1.73	2.83
c.v. [%]	5.27	1.90	3.87