

00521
57



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO DE LA MODIFICACION DE ASFALTO AC-20 DE
SALAMANCA CON COPOLIMEROS SBS Y SEBS."

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
MARIO ALBERTO GOMEZ LICEA



MÉXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

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
Vocal
Secretario
1er. Suplente
2º. Suplente

Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado.
Prof. Rafael Herrera Nájera.
Prof. Ángel Enrique Chávez Castellanos.
Prof. Rodolfo Ruiz Trejo.
Prof. Minerva Estela Téllez Ortiz.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Polímeros L-213, Edificio E, Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema:



Dr. Rafael Herrera Nájera.

Supervisor técnico:



I.Q. María de los Angeles Vargas Hernández.

Sustentante:



Mario Alberto Gómez Licea.

Agradecimientos a:

Dr. Rafael Herrera por permitirme desarrollar este proyecto.

Ángeles Vargas por orientarme en la parte experimental.

Maestros Marco Uresti y Enrique Chávez por sus observaciones y sugerencias relacionadas con este trabajo.

Dedicada

A mis padres Rosa María Licea Sierra y Mario Alberto Gómez Ibarra. Ustedes me quisieron en mi formación e inculcaron en mí el deseo de superación. A ustedes que me enseñaron a sentir y a pensar.

A todos mis amigos. Me llevaría otro tanto escribiendo cada uno de sus nombres. sólo quiero decirles que en mí hay algo de ustedes que me hace, en parte, ser.

A Ferni. Tú me ayudaste mucho con tus consejos, me alentaste a seguir adelante con este trabajo, me enseñaste toda una vida. Te quiero.

A Monica. Tu inteligencia y serenidad son fuente de inspiración, tu visión es sorprendente y envidiable. Te quiero.

Ahora que eres ingeniero Químico:

Recuerda que en ti, tenemos confianza: para demostrar nuestras capacidades y alcanzar nuestras ilusiones.

Recuerda que tú eres parte de nuestro poder, pues el bien hacer de las cosas y la responsabilidad, nos ha llevado a ser quienes hoy somos: I. Q.

Recuerda que el conocer es nuestro motor, y el no saber, nuestra herramienta: pues qué mejor I. Q. que el que conoce su ignorancia, y que trabaja sobre ella. Que no se te olvide, entre más aprendemos, menos conocemos.

Por favor, que no se te olvide nada de estas cosas, pero sobre todas ellas. Que No se te Olvide que un Ingeniero Químico es una Gran Persona.

Mario Alberto Gómez Licea.

Índice

Resumen	1
Capítulo 1. Introducción	3
Capítulo 2. Antecedentes	5
2.1 Asfalto, definición	5
2.2 Composición	6
2.3 Usos	6
2.4 Importancia	7
2.5 Polímeros modificadores	8
2.5.1 SBR	11
2.5.2 Copolímeros en bloque	11
Capítulo 3. Objetivo	15
3.1 Hipótesis	15
Capítulo 4. Desarrollo experimental	17
4.1 Materiales utilizados	17
4.2 Caracterización de los copolímeros	18
4.2.1 Cromatografía por permeación en gel, GPC	18
4.2.2 Calorimetría diferencial de barrido, DSC	19
4.2.3 Espectroscopia en el infrarrojo, FTIR	19
4.3 Preparación del asfalto y asfalto modificado	20
4.4 Caracterización del asfalto y asfalto modificado	20
4.4.1 Temperatura de ablandamiento, TA	21
4.4.2 Penetración, PE	22
4.4.3 Viscosidad Brookfield, VB	22
4.4.4 Microscopía por fluorescencia	23
Capítulo 5. Resultados	24
5.1 Caracterización de los copolímeros	24
5.1.1 Análisis térmico diferencial, DSC	24
5.1.2 Espectroscopia en el infrarrojo, FTIR	26
5.1.3 Cromatografía por permeación en gel, GPC	29
5.2 Caracterización del asfalto y asfalto modificado	29
5.2.1 Presentación de los resultados de microscopía por fluorescencia	34
5.3 Análisis de resultados	37
Capítulo 6. Conclusiones	39
Bibliografía	40
Apéndice	43

Resumen.

En este trabajo se investigó la modificación de asfalto AC-20 de Salamanca, con mezclas de copolímeros comerciales de estireno- butadieno- estireno hidrogenados, SEBS (M16); y no hidrogenados, SBS (M11). Estos polímeros se caracterizaron por cromatografía de permeación en gel, GPC; calorimetría diferencial de barrido, DSC; y espectroscopia en el infrarrojo, FTIR. La preparación de las muestras de asfalto modificado se llevó a cabo en caliente (180°C, 4 horas), utilizando un total de polímero del 8% en peso, con las siguientes proporciones de M16 / M11: 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 y 100/0.

La evaluación del asfalto y del asfalto modificado se hizo mediante las pruebas de temperatura de ablandamiento, penetración y viscosidad Brookfield; métodos ASTM D36-86, D5 y D1084, respectivamente, así como la caracterización por microscopía por fluorescencia.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la combinación del asfalto AC-20 de Salamanca con este tipo de polímeros y sus mezclas, permite obtener asfalto modificado que exhibe mayor resistencia al ablandamiento por incremento de la temperatura, mayor resistencia a la penetración; y produce un aumento en la viscosidad del material resultante, respecto a la del asfalto original, independientemente del tipo y proporción de polímeros utilizados. La caracterización del asfalto modificado con las mezclas de estos dos polímeros (proporciones 25/75 a 75/25), no muestra ningún efecto claro en el comportamiento del asfalto modificado resultante; es decir, no se observa una mejoría o empobrecimiento en sus propiedades (exceptuando en la prueba de penetración, en donde las proporciones 50/50 y 75/25 M16/M11 presentaron mejores resultados) al ir incrementando el porcentaje de

M16 de 25 a 75, esto, al compararlos con los resultados de los asfaltos modificados por separado, con M11 y M16 (proporciones 0/100 y 100/0). Estos resultados permiten afirmar que no existe cambio significativo en la temperatura de ablandamiento, penetración y viscosidad Brookfield del asfalto modificado, debido a la combinación del AC-20 con mezclas de los dos copolímeros, comparado con el que se obtiene al mezclarlo con los copolímeros por separado.

1. INTRODUCCIÓN

El asfalto es un material *viscoelástico* de bajo costo, con propiedades que pueden ser mejoradas sustancialmente cuando se le mezcla con polímeros. Por lo tanto, el objetivo de trabajos realizados sobre modificación de asfalto ha sido producir un material con las propiedades que se requieren en función del tipo de aplicación. Gracias a estos trabajos, se conoce que la modificación de asfalto con algunos polímeros conlleva efectivamente a la modificación de sus propiedades, y que dependiendo del uso final, se puede hablar de una mejora en ellas; sin embargo, el tipo de asfalto, el uso final del mismo, el tipo de polímero, la cantidad agregada, así como las condiciones a las que se lleva a cabo la modificación (temperatura, velocidad de mezclado, tiempo de mezclado, etc.), intervienen directamente en las características del producto obtenido y hacen difícil el encontrar un modificador ideal, ya que la búsqueda no sólo es del material a utilizar, sino de cada uno de esos aspectos. Por esto el trabajo sobre modificación de asfalto es aún vasto, importante y, en buena medida, empírico.

Por sus pobres propiedades mecánicas, el asfalto presenta problemas de acanalamiento, debido a su poca recuperación elástica; de fractura térmica, por la mala disipación de los esfuerzos térmicos ejercidos sobre él; además de fractura por fatiga, que se da cuando es sometido a altas cargas por periodos prolongados.

Diferentes estudios han concluido⁸ que cuando el asfalto es mezclado con copolímeros de estireno-butadieno, SBR, o sus versiones hidrogenadas, S-EB-S, a concentraciones adecuadas, se lleva a cabo la formación de una red *elastomérica* tridimensional, en la que una parte del asfalto (la que es compatible con el polímero) “hincha” o se introduce entre los bloques de polibutadieno o etileno-butileno, manteniendo la red de polímero y mejorando las propiedades mecánicas del material compuesto.

Varios estudios^{3,8,13} sobre modificación de asfalto con copolímeros SBS y SEBS, arrojaron resultados de los que se concluye el excelente comportamiento de las mezclas de asfalto con estos materiales a una concentración adecuada. En estos estudios también se remarca la conveniencia de utilizar copolímeros SEBS, los cuales presentan mayor resistencia a las degradaciones térmica y oxidativa.

En particular, respecto de estudios⁵ donde se trabajó con polímeros similares a los que se usaron en este trabajo, se ha mostrado que las mezclas hechas de asfalto-polímero con un polímero hidrogenado (SEBS), exhibieron buen desempeño en pruebas de temperatura de ablandamiento, penetración y viscosidad Brookfield. Aparte de esto, está demostrado^{13,14} que los copolímeros hidrogenados tienen la ventaja de ser más resistentes a la intemperie.

Es importante mencionar que no se han realizado estudios como el presente, en donde se lleve a cabo la modificación de asfalto con mezclas de polímeros de microestructura (tipo y cantidad de dobles ligaduras en el bloque elastomérico) muy diferente, como son los SBS y SEBS.

2. Antecedentes

2.1 Asfalto, definición o modelo.

Definido por la ASTM como un material oscuro en el que sus constituyentes principales son bitúmenes naturales obtenidos en el procesamiento del petróleo, el asfalto es un importante material viscoelástico de bajo costo, que contiene los compuestos de mayor peso molecular en éste, y que bajo ciertas condiciones, presenta un comportamiento de fluido newtoniano; esto es, que su viscosidad no cambia si se le aplican diferentes velocidades de corte^{1,2,3}.

Cuando el asfalto es tratado con n-heptano, se producen dos fases; la parte soluble se le llama malténica, cuyos componentes son compuestos aromáticos polares, aromáticos nafténicos y aromáticos saturados; la parte insoluble se le conoce como asfáltica, y se compone de los asfaltenos (P.M. de 500-2500)^{1,4,5}. En 1924 fue propuesta la definición de ser un sistema coloidal a temperatura ambiente en el que la fase dispersa son los asfaltenos¹. Otra definición, aunque muy vaga, propuesta por el SHRP (Strategic Highway Research Program), es aquella en la que el asfalto es una red de cadenas unidas entre sí, inmersas en un medio continuo¹. Resultados de varios estudios², soportan la teoría que considera al asfalto como una dispersión de moléculas aromáticas polares en un solvente no polar. La mayoría de estas moléculas aromáticas polares no son de peso molecular alto (>2000 *daltons*), pero en conjunto, se comportan como si lo tuvieran; es decir, que las

moléculas interactúan entre sí, formando asociaciones de muy alto peso molecular (peso molecular aparente)².

2.2 Composición.

El asfalto contiene aproximadamente 90% de hidrocarburos, de los cuales la parte más polar y con mayor contribución al peso molecular es la llamada asfáltica, y la menos polar y con mayor aromaticidad es la malténica; el resto son trazas de metales como hierro, níquel, vanadio, calcio, titanio, magnesio, sodio, cobalto, cobre, zinc, etc.^{1,2,5}.

2.3 Usos

El asfalto tiene una gran variedad de aplicaciones, principalmente en la pavimentación de carreteras, como impermeabilizante, como material de recubrimiento y como relleno y sellador^{3,4,5,6}.

2.4 Importancia

La utilización de asfalto en las diferentes actividades mencionadas, se debe principalmente a su bajo costo y a que tiene buenas propiedades mecánicas, las cuales pueden mejorarse mediante el simple mezclado con otros materiales, como son los copolímeros de estireno y butadieno.

La gran demanda de este material comenzó con el auge de la industria automotriz y el desarrollo de nuevos materiales para construcción. Estadísticas de 1920 a 1978 para los Estados Unidos de Norteamérica, reportaron un gran incremento en la utilización de este material en este periodo; en el cual, aproximadamente el 80% del asfalto fue utilizado en la pavimentación de carreteras¹. En otras partes del mundo, el consumo de asfalto depende del desarrollo industrial que se tenga en cada país; se entiende así que países desarrollados muestran mayor incremento en su consumo¹.

Como se mencionó anteriormente, el asfalto constituye uno de los materiales con mayor popularidad en la construcción y en la ingeniería química, y por ello es sometido a diferentes condiciones climáticas y de carga; sin embargo, este material por sí sólo no posee las propiedades mecánicas que se requieren en todas las condiciones; es rígido y quebradizo en ambientes relativamente fríos, y es suave y fluido en aquellos relativamente cálidos^{3,6}.

Las condiciones de trabajo a las que es sometido (esfuerzos mecánicos, cambios térmicos y químicos, etc.) hacen que el asfalto se deteriore, presentando principalmente tres

problemas: Acanalamiento, fractura térmica y fractura por fatiga⁴. El acanalamiento se debe al esfuerzo inducido por el tráfico y a la poca recuperación elástica del asfalto, lo que provoca una deformación permanente en él; este problema se acentúa cuando la temperatura de servicio es alta. La fractura térmica es debida a los cambios de temperatura y a la mala disipación de los esfuerzos térmicos que presenta el material, el problema aumenta si los cambios que se presentan son bruscos, y cuando la temperatura de servicio es baja. La fractura por fatiga también tiene su origen por los esfuerzos causados por el tráfico; se origina cuando el asfalto es sometido a cargas pesadas y por periodos prolongados⁶. De aquí la necesidad de estudiar la forma de mejorar sus propiedades; una de las que mejores resultados ha dado, es su modificación con polímeros.

2.5 Polímeros modificadores.

La idea de agregar polímeros naturales o sintéticos a sustancias como el asfalto para mejorar sus propiedades, data de principios de los años sesenta. En 1963 en Francia se experimentó con secciones de carretera para determinar el comportamiento del asfalto modificado por la introducción de hules⁷. Se realizaron muchas investigaciones para mostrar las ventajas de la modificación del asfalto en las propiedades del mismo por la incorporación de polímeros, tales como: reducción de la sensibilidad térmica, sensibilidad al tiempo en el que es sometido a una carga (tiempo de carga), y resistencia a la deformación permanente, en fuerza de tensión y fatiga.

A pesar de los esfuerzos realizados, aún tiene mucho de empírico la producción de asfalto modificado con polímeros, ya que son varias las causas que intervienen en dicha modificación. De acuerdo al uso final de la mezcla, se busca encontrar un material modificador que debido a sus propiedades y a las de la mezcla resultante, sea definido como el modificador ideal. Así, dicha mezcla debe tener baja sensibilidad a la temperatura, presentar baja sensibilidad al tiempo de carga, y su resistencia a la deformación permanente y a los diferentes esfuerzos a los que es sometido debe ser grande⁷. Basándose en lo anterior, se procura que las propiedades del polímero modificador sean tales que faciliten la interacción con el asfalto y se obtenga un material con las características termo-mecánicas deseadas.

El alto costo de los polímeros, comparado con el del asfalto, limita su uso comercial para propósitos como el de pavimentación de carreteras, a menos que las cantidades de modificador necesarias para mejorar el rendimiento del asfalto en el servicio sean relativamente pequeñas⁸, y los beneficios de la modificación sean atractivos.

Debido a que la mayoría de los polímeros comerciales son termodinámicamente incompatibles con el asfalto, la mezcla de cualquier polímero en un sistema como éste, puede resultar en una separación de fases; lo que se traduce en un empobrecimiento en las propiedades del material original. Aunque la química de los polímeros ha creado muchos materiales, el número de éstos, que son relativamente compatibles con el asfalto y que tienen un costo razonable, son pocos; esencialmente copolímeros de etileno-vinilacetato (EVA), de estireno y butadieno SBS, SEBS (hidrogenado del anterior) y polipropilenos atácticos los que han probado su utilidad en esta aplicación⁷.

En general, un polímero se considera compatible con el asfalto si la mezcla de ambos conserva propiedades de este último, tales como homogeneidad, ductilidad, cohesión y adhesión⁷.

En la combinación del asfalto con polímeros se pueden presentar dos casos extremos. El primero corresponde a una mezcla en la que no se logra la modificación de éste; por ejemplo, debido a que presente baja aromaticidad, que impide que la mezcla se lleve a cabo. El segundo caso se presenta cuando el contenido de polímero es muy alto, tanto que las propiedades de la mezcla son similares a las del elastómero.

Varios estudios^{4,9} han demostrado que la fase asfáltica (compuestos más polares y de mayor contribución al peso molecular del asfalto), no interacciona con el polímero, y que incluso, se presenta una separación de fases entre ellos; contrariamente con lo que sucede con la fase malténica (compuestos con mayor contenido de aromáticos), la cual, a concentraciones adecuadas, interactúa con el polímero. Es por esto que se concluye, que un sistema asfalto – copolímero será compatible entre más baja sea la fracción de asfaltenos en el primero (grado AC). Sin embargo, si se utiliza un asfalto de muy bajo grado AC se obtiene una mezcla con pobres propiedades viscoelásticas; ya que los asfaltenos son el resultado de asociaciones moleculares que contribuyen de manera importante a la resistencia mecánica del material.

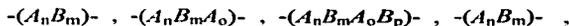
El obtener un buen grado de compatibilidad entre el asfalto y el polímero tiene varios atractivos para los trabajos sobre el asfalto modificado, entre éstos destacan la posibilidad de llevar a reducciones en el tiempo y velocidades (esfuerzos) de mezclado⁹ durante su preparación.

2.5.1 Hules a base de estireno y butadieno, SBR

Como se mencionó, entre los modificadores más utilizados están los copolímeros a base de estireno y butadieno, ya que exhiben mayor compatibilidad con el asfalto y mejoran sus propiedades en un amplio intervalo de operación, por la forma que tienen de estructurarse en la matriz del mismo, a temperaturas altas y bajas.

2.5.2 Copolímeros en bloque

Un copolímero en bloque es un polímero formado por una cadena de bloques de al menos dos monómeros diferentes. Por ejemplo, si el copolímero está compuesto de los monómeros *A* y *B*, el resultado de la polimerización puede ser materiales de las siguientes formas:



donde los subíndices *n*, *m*, *o* y *p* denotan el número de moléculas de los monómeros *A* y *B*¹⁰.

Cuando se produce un copolímero, se hace con la finalidad de combinar las propiedades de los materiales precursores, y obtener así, un material nuevo con diferentes características. Usualmente, en la copolimerización se busca variar propiedades tales como cristalinidad, flexibilidad, *temperatura de transición vítrea* y temperatura de fusión. El estireno, por ejemplo, presenta numerosas deficiencias que limitan su utilidad: es quebradizo y presenta poca resistencia al impacto debido a la rigidez de sus cadenas, que es a su vez consecuencia de la interacción entre los grupos fenilos. Por su parte, los elastómeros viscoelásticos como el butadieno, se caracterizan por su gran elasticidad, esto es, tienen la capacidad de recuperarse rápidamente después de haber sido deformados, aunque no conservan su forma a temperatura ambiente. La copolimerización de ambos resulta en una clase de copolímeros en bloque conocidos como elastómeros termoplásticos, que combinan las propiedades de servicio de los elastómeros, con propiedades de procesamiento de los termoplásticos, como extrusión y moldeo por inyección, etc¹¹. En general, un copolímero en bloque tiene propiedades similares al promedio ponderado de las propiedades de sus homopolímeros precursores¹⁰.

Los elastómeros termoplásticos utilizados en este trabajo son a base de estireno y butadieno. Consisten de cadenas tribloque de la forma *A-B-A*, en donde dos bloques cortos de estireno se encuentran unidos en los extremos de un bloque de polibutadieno y, son representados generalmente como SBS¹¹. En la copolimerización de estos materiales se produce un bloque de poliestireno de peso molecular y distribución conocidos, de la misma manera se polimeriza un bloque de elastómero en el ya existente de poliestireno, dando resultado a un copolímero dibloque. Seguido de esto, se une a dos dibloques y como resultado se obtiene una estructura de copolímeros tribloque^{3,5}.

Ambos bloques (estireno-butadieno o estireno-{etileno-butileno}) del nuevo copolímero formado son termodinámicamente incompatibles, por lo que se lleva a cabo un intento de separación de fases, en la que componentes semejantes tienden a agruparse formando lo que se conoce como dominios^{3,5}. A temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea, T_g , del poliestireno (~ 100 °C), los dominios de éste actúan como eslabones (retículos) para dar origen a un sistema elastomérico tridimensional⁵. A este tipo de copolímeros se les llama termoplásticos; esto quiere decir que a temperaturas por encima de la T_g , en este caso la del poliestireno (mayor T_g), los dominios se suavizan y el polímero puede fluir y procesarse cuando se aplican las fuerzas necesarias; al ser enfriado nuevamente, los dominios vuelven a formarse, dando a los polímeros o a la mezcla de estos con asfalto rigidez y propiedades elásticas^{5,6}.

Una de las principales propiedades de los polímeros es que contribuyen significativamente a la viscosidad en el asfalto modificado, incluso en pequeñas concentraciones ($\sim 3\%$ en peso); esto debido a las propiedades viscoelásticas de los SBR. Sin embargo, el uso de estos elastómeros como agentes modificadores se ve restringido por su baja resistencia a las temperaturas altas y al medio; ya que sus dobles ligaduras pueden reaccionar y/o degradarse¹².

A la fecha, se han realizado muchos estudios¹² sobre hidrogenación de polímeros, en los cuales se reporta que cuando el porcentaje de saturación es bajo (10-20%), la resistencia del polímero a la degradación térmica no es mejor que la del material original, sin embargo, si el porcentaje de saturación es grande (mayores a 90%), la rigidez del polímero también es grande, ya que la cadena adquiere un arreglo más regular y por lo tanto el polímero

resultante es muy duro y poco manejable. Por esto se busca remarcar la importancia del tipo de modificador empleado en la modificación del asfalto.

La hidrogenación de copolímeros de estireno-butadieno se emplea para producir materiales con resistencia al calor y al impacto; por lo tanto, el empleo de SBS hidrogenados (SEBS) en el estudio de la modificación de asfalto, tiene como propósito investigar la posibilidad de producir un asfalto modificado con mejores propiedades que el original, o que el modificado con polímeros no hidrogenados, dependiendo del tipo de aplicación.

3. Objetivo

El objetivo principal de este trabajo consistió en investigar la modificación del asfalto AC-20 de Salamanca con mezclas de copolímeros de estireno- butadieno- estireno sin hidrogenar (SBS) e hidrogenados (SEBS), utilizando como parámetros de evaluación los valores de temperatura de ablandamiento, ASTM D36-86; penetración, ASTM D5; viscosidad Brookfield, ASTM D1084; y la microscopía por fluorescencia.

Para alcanzar este objetivo se plantearon los siguientes objetivos intermedios:

- Caracterizar el asfalto AC-20 de Salamanca en términos de los parámetros mencionados.
- Preparar mezclas de asfalto AC-20 modificado con SBS y SEBS y caracterizarlas en la misma forma que el AC-20.
- Comparar las características del asfalto AC-20 de Salamanca solo y modificado con SBS y SEBS.

3.1 Hipótesis

Las características del asfalto AC-20 de Salamanca se verán modificadas al mezclarlo con los copolímeros SBS, M11; SEBS, M16, y mezclas de estos. La magnitud del cambio

dependerá del tipo y cantidad de copolímero y sus propiedades, esto de acuerdo con estudios anteriores⁵ en donde se han evaluado asfaltos modificados con SBS y SEBS.

4. Desarrollo experimental

En este capítulo se hace una descripción de la caracterización de los copolímeros utilizados en este trabajo por las técnicas de calorimetría diferencial de barrido, DSC, cromatografía por permeación en gel, GPC, y espectroscopía en el infrarrojo, FTIR. También se detalla el procedimiento que se siguió en la preparación del asfalto modificado, así como su caracterización y la del AC-20. La modificación del AC-20 se realizó mezclando los copolímeros en su forma comercial con asfalto líquido. Posteriormente, dicha mezcla se caracterizó de acuerdo a los métodos ASTM de temperatura de ablandamiento¹⁵, penetración¹⁶ y viscosidad Brookfield¹⁷.

4.1 Materiales utilizados

El asfalto utilizado en este trabajo es un asfalto AC-20 de Salamanca, Guanajuato; el cual es empleado en la pavimentación de carreteras; algunas de sus propiedades se pueden ver en la Tabla A.

Tabla A. Características del asfalto AC-20 de Salamanca

	Temperatura de ablandamiento °C+2	Penetración dmm +- 9%	Asfaltenos / Maltenos
Asfalto AC-20	49	47	20/80

Por su parte, los copolímeros empleados son dos hules comerciales clasificados como termoplásticos; algunas propiedades de estos materiales se muestran en la Tabla B.

Tabla B. Características de los copolímeros utilizados

Grado	Tipo	Estructura	Bloque central	Tg bloque central	Tg bloques extremos	Mn**	Mw**
M11	SBS	Lineal, 28%estireno	Polibutadieno, PB	-85°C	100 C	104392	117678
M16	SEBS	Lineal, 30%estireno	Etileno-butileno, EB	-55 — -60°C	100°C	78731	81151

*Tomados de boletín Informativo "Kraton rubbers" de Shell chemical company.(23)

**Obtenidos por el método de GPC descrito en la sección 4.2.

4.2 Caracterización de los copolímeros

Para la caracterización de los copolímeros se emplearon las técnicas de cromatografía por permeación en gel (GPC), con el objetivo de estimar el peso molecular de los materiales; análisis por espectroscopia en el infrarrojo (FTIR), para determinar el porcentaje de dobles ligaduras en términos trans/vinilos en las moléculas de estos; y análisis térmico diferencial (DSC), para conocer la temperatura de transición vítrea Tg de los copolímeros, y obtener así, una idea de la distribución monomérica de los materiales

4.2.1 Cromatografía por permeación en gel, GPC

Esta prueba se realizó con el objetivo de determinar los pesos moleculares promedio de los copolímeros y su distribución. Se llevó a cabo en un equipo HPLC/GPC con 3 columnas Styragel HR3, HR4, y HR5, a 35°C, calibrado con un estándar de poliestireno. Como

eluyente se utilizó tetrahidrofurano, con un gasto de 1 ml/min, y las soluciones de las muestras fueron inyectadas con una concentración de 40 mg de polímero por 10 ml de eluyente. Un sistema de medición del índice de refracción fue usado como detector.

4.2.2 Calorimetría diferencial de barrido, DSC

El análisis térmico diferencial de las muestras de polímeros se llevó a cabo en un calorímetro TA modelo DSC2010, utilizando un estándar de indio. Se tomaron muestras de 9 a 15 mg, las cuales se colocaron en paneles de aluminio sellados. Las pruebas se corrieron entre -150° y 150°C , con una rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; se utilizó nitrógeno para mantener una atmósfera inerte; y nitrógeno líquido para bajar la temperatura.

4.2.3 Espectroscopia en el infrarrojo, FTIR

Esta prueba se realizó con el objetivo de reconocer la microestructura de los copolímeros en términos de su contenido de dobles ligaduras trans / vinilos. El análisis fue hecho en un espectrofotómetro FTIR Perking-Elmer modelo 1605, con muestras en solución. Para esto, se prepararon soluciones de 0.115g de copolímero en 10 ml de disulfuro de carbono CS_2 .

4.3 Preparación del asfalto y asfalto modificado

El procedimiento para preparar las muestras de asfalto, consistió en colocar 200g del mismo en latas de 500ml y calentarlo a $180 \pm 4^{\circ}\text{C}$ para tenerlo en fase líquida; esto se llevó a cabo colocando las latas con asfalto en un baño de aceite, previamente calentado a la temperatura deseada; posteriormente se introdujo en un sistema de agitación a 500 rpm. La modificación se realizó a una concentración total de polímero de 8% en peso, con cinco mezclas intermedias de los copolímeros, en proporción M16 / M11, de 0/100, 25/75, 50/50, 75/50 y 100/0, respectivamente. Los polímeros se agregaron, sin ningún pretratamiento, en aproximadamente veinte minutos, a partir de este momento se dejó transcurrir un tiempo de cuatro horas (tiempo de mezclado) para terminar la modificación; esto es, se dio tiempo suficiente para que se obtuviera una mezcla “homogénea”, es decir, que no se observaron grumos de polímero al terminarse el mezclado. Inmediatamente se tomaron muestras para las diferentes pruebas de caracterización.

4.4 Caracterización del asfalto y asfalto modificado.

Para caracterizar tanto el AC-20 de Salamanca como las mezclas de asfalto modificado se aplicaron técnicas que se utilizan comúnmente en la industria del asfalto, estas son:

- 1.- Temperatura de ablandamiento, ASTM D36-86¹⁵
- 2.- Penetración, ASTM D5¹⁶

3.- Viscosidad, ASTM D1084¹⁷

4.- Microscopía por fluorescencia

4.4.1 Temperatura de Ablandamiento, TA¹⁵

Los asfaltos son materiales viscoelásticos los cuales no tienen un punto de fusión bien definido, se hacen más suaves y fluyen más fácilmente con el aumento de temperatura; por esto, para tener una idea de la resistencia del asfalto al calentamiento, se aplica una prueba conocida como *Temperatura de Ablandamiento, TA*, que ha permitido obtener resultados útiles en cuanto a que se pueden distinguir diferentes tipos de asfalto.

Dicha técnica consiste en llenar con asfalto o con asfalto modificado, según sea el caso, en estado líquido, un anillo de latón (5/8 de pulgada de diámetro); una vez que la muestra endurece, se coloca sobre ella un balín de acero (3/8 de diámetro) y el sistema completo se sumerge en un baño de etilén glicol, mediante el cual se incrementa la temperatura de manera controlada; el valor de TA se reporta como la temperatura a la cual el balín se mueve junto con la muestra (la muestra fluye debido al peso del balín), y recorre una distancia vertical descendente de 25mm. Esta prueba es útil en la clasificación de los asfaltos en cuanto a su homogeneidad macroscópica, así como un indicador de la tendencia del material a fluir a elevadas temperaturas.

4.4.2 Penetración¹⁶, PE

Este parámetro es una medida de la dureza de los materiales asfálticos; consiste básicamente en determinar la distancia (en décimas de milímetro) que penetra una aguja con características bien definidas, colocada en posición perpendicular a la muestra, sobre la cual se ejerce una fuerza constante, bajo condiciones de temperatura y tiempo de carga bien definidas y controladas; valores grandes de penetración indican una consistencia suave del material.

El método consiste en colocar la muestra de asfalto a una temperatura de 25°C y, por medio del equipo (Penetrómetro), hacer que la aguja toque la superficie de la muestra para después dejarla caer libremente durante un tiempo de 5 segundos; la distancia de penetración reportada es aquella que la aguja logró atravesar durante este tiempo. La aguja debe ser de acero y medir aproximadamente 50mm de largo y de 1.00 a 1.02mm de diámetro, con un peso de 3g.

4.4.3 Viscosidad Brookfield¹⁷, VB

Este método permite determinar la viscosidad aparente del asfalto; el término *viscosidad aparente* es comúnmente utilizado para referir a la viscosidad de fluidos cuando esta depende del esfuerzo aplicado a la muestra objeto de análisis, por tanto, el resultado en la medición de esta propiedad depende de los parámetros experimentales a los que se lleve a cabo; tales como el modelo de viscosímetro, el tipo de husillo y la velocidad empleada; es

por ello que en lugar de hablar del coeficiente de viscosidad, se habla de la *viscosidad aparente*¹⁰ del material.

Para medir la viscosidad tanto del asfalto, como de las muestras de asfalto modificado, a las temperaturas a las que son procesados, se utilizó un viscosímetro Brookfield (de aquí que se conozca como *viscosidad Brookfield*) modelo Rv con cámara de control de temperatura. Las mediciones se hicieron a 135, 160 y 177°C. Aproximadamente 10g de muestra (asfalto o asfalto modificado) son necesarios para realizar esta prueba.

4.4.4 Microscopía por fluorescencia

La *fluorescencia* es la emisión de radiación electromagnética de un átomo o una molécula, particularmente en la región del visible (de 400nm [violeta], a 700nm [rojo]), después de la absorción inicial de un fotón¹⁸.

Éste método permite la observación de la distribución del polímero en el asfalto aprovechando que estos materiales responden de manera muy diferente al ser excitados con radiación de longitud de onda conocida; el asfalto asimila mucha mayor energía que los polímeros, por lo que se producen imágenes con campos muy bien definidos, correspondientes a cada uno de estos componentes. La prueba se llevó a cabo en un microscopio Axiolab 75930R6210 y consistió en iluminar la muestra con una luz excitante en el rango de 390 a 420nm, con la cual, la fase polimérica fluoresce como una luz amarilla, mientras la fase correspondiente al asfalto absorbe prácticamente toda la radiación incidente. El equipo permitió obtener las imágenes mostradas en la Figura 8.

5. Resultados

En este capítulo se hace la presentación y posteriormente el análisis de los resultados obtenidos en la caracterización de los copolímeros por las pruebas de análisis térmico diferencial y por espectroscopia en el infrarrojo; así como la presentación y análisis de los resultados de la caracterización del asfalto y asfalto modificado por las pruebas de temperatura de ablandamiento, penetración, viscosidad Brookfield y microscopía por fluorescencia.

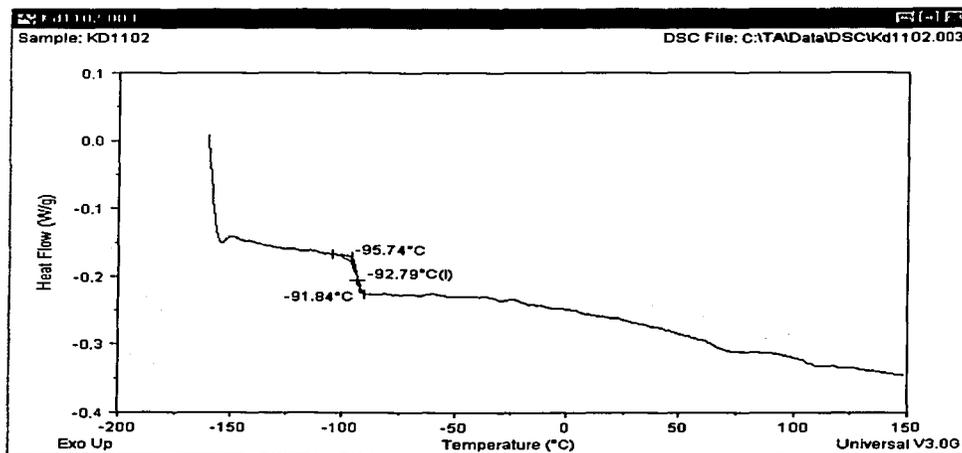
Las características de los materiales utilizados pueden verse en las Tablas A y B, para el asfalto AC-20 y los polímeros, respectivamente.

5.1 Caracterización de los copolímeros.

5.1.1 Análisis térmico diferencial, DSC

El resultado de esta prueba para el M11 puede verse en la Figura 1, en donde se observa claramente una transición alrededor de -100°C y posiblemente otra, no tan evidente, cerca de los 100°C . Por otra parte, el resultado de la caracterización del M16, se muestra en la Figura 2, en la cual se observa un fenómeno endotérmico que empieza aproximadamente en -60°C y termina alrededor de los 25°C . La transición endotérmica a -96°C , que exhibe el M11, es atribuida a la temperatura de transición vítrea del bloque PB ($\sim -90^{\circ}\text{C}$). No tan evidente, la que aparece aproximadamente en 100°C , corresponde a la temperatura de transición vítrea del bloque de poliestireno, probablemente porque la cantidad de éste no es suficiente.

En el caso del M16 se produce un cambio más amplio que va desde -60° a los 20°C . Figura 2, este cambio se ha descrito⁴ como un efecto combinado de la temperatura de transición vítrea del bloque etileno – butileno, EB, ($\sim -60^{\circ}\text{C}$), y la fusión de estructuras ordenadas (con cierto grado de cristalinidad) propias del bloque; siendo la cantidad de estas estructuras función directa de la concentración de etileno en el bloque EB. En esta muestra no se aprecia cambio alguno que pudiera atribuirse al poliestireno.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura .1. Resultado de la prueba de DSC para el copolímero M11.

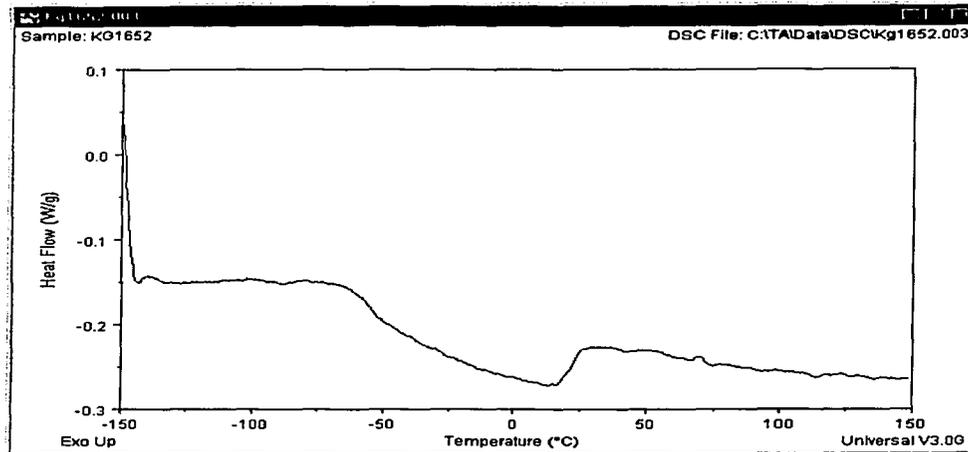


Figura .2. Resultado de la prueba de DSC para el copolímero M16.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

5.1.2 Espectroscopia en el infrarrojo, FTIR

El análisis de los espectros de los copolímeros en el infrarrojo se realizó con la finalidad de comprobar las diferencias entre ambos materiales; las Figuras 3 y 4 muestran los espectros obtenidos en esta prueba para el M11 y el M16, respectivamente. De acuerdo al fabricante, la diferencia principal entre el M11 y el M16, en cuanto a la microestructura del bloque elastomérico, consiste en que el último se encuentra hidrogenado en su bloque central (etileno-butileno). En el espectro correspondiente al M11 (Figura 3), se distinguen bandas características de las dobles ligaduras, principalmente, *1,4-trans* y *1,2-vinilos* a 965 y 910 cm^{-1} , respectivamente; también puede observarse aquella correspondiente a los grupos fenilo del poliestireno a 698 cm^{-1} . Tomando en cuenta las intensidades de las bandas mencionadas, se puede hacer una comparación en la microestructura de los dos materiales.

En la Figura 4, se muestra el espectro en infrarrojo del M16. A pesar de las diferencias de escala, la intensidad de la banda que corresponde a los grupos fenilo del poliestireno en el M16 (alrededor de 0.3 unidades de Absorbancia, u.A.), es semejante a la intensidad de la banda, relacionada con los mismos grupos fenilo, en el espectro del M11 (alrededor de 0.35 u.A.) de la Figura 3. Esto nos da una base para poder comparar directamente ambos espectros; haciendo notar, que en aquel para el M16, Figura 4, no se distinguen las bandas producidas por los dobles enlaces *1,4-trans* y *1,2-vinilos*. Por otro lado, la región entre 2800 y 3000 cm^{-1} , es típica de bandas provocadas por enlaces carbono-hidrógeno, C-H, presentes en la mayoría de los compuestos orgánicos. Comparando las bandas a 2921 cm^{-1} en el espectro para el M16, Figura 4, y a 2916 cm^{-1} en el correspondiente al M11, Figura 3, es notable la diferencia de intensidad entre ambas, siendo más intensa la observada para el M16; lo que indica un aumento de enlaces carbono-hidrógeno del etileno – butileno, debidos a la hidrogenación del bloque elastomérico central (enlaces *1,4-trans* y *1,2-vinilos*). Para estimar el porcentaje global de saturación en la muestra de M16, comparada con aquella de M11, se utilizó la siguiente fórmula¹⁹:

$$\% \text{Saturación}_{\text{global}} = 1 - \left\{ \frac{(1,2 - \text{vinilos} + 1,4 - \text{trans})_{M16}}{(1,2 - \text{vinilos} + 1,4 - \text{trans})_{M11}} \right\} * 100,$$

en donde los términos *1,4-trans* y *1,2-vinilos*, corresponden a la intensidad relativa de las bandas provocadas por estos dobles enlaces (cuantificadas en el eje vertical de los espectros). Con esta fórmula y las Figuras 3 y 4, es claro que se obtiene una estimación del 100% de saturación global M16/M11.

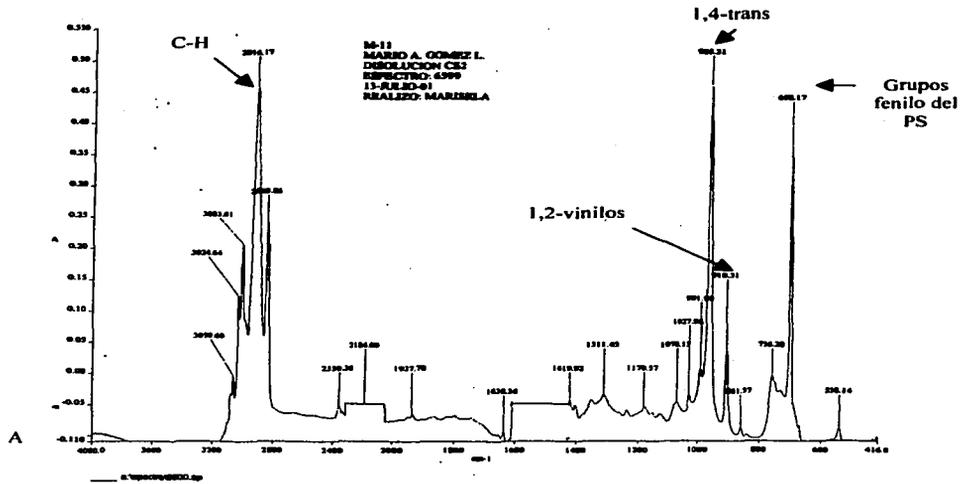


Figura .3. Espectro en el infrarrojo correspondiente al copolmero M11.

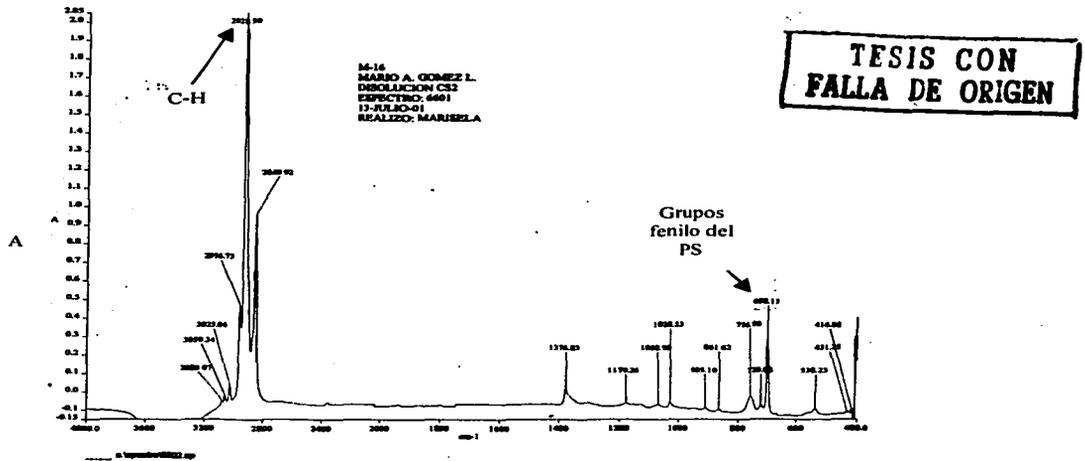


Figura 4. Espectro en el infrarrojo correspondiente al copolmero M16.

5.1.3 Cromatografía por permeación en gel, GPC

Los resultados de los pesos moleculares obtenidos en esta prueba, para los dos copolímeros, se muestran en la Tabla B.

5.2 Caracterización del asfalto y asfalto modificado

El cambio en las propiedades del asfalto al agregar uno o los dos polímeros es evidente, como lo indican los resultados que se presentan en las Tablas C y D, y en las Figuras 5 a 8, en donde se muestran los resultados de las pruebas de temperatura de ablandamiento, penetración y viscosidad Brookfield, que se hicieron a dichos materiales. Considerando como punto de referencia las propiedades del asfalto AC-20 solo ($TA = 49^{\circ}\text{C}$, $PE = 47\text{dmm}$), se observó que al mezclarlo únicamente con 8% en peso del copolímero M11, la temperatura de ablandamiento se incrementó en más del 50% ($TA = 74.5^{\circ}\text{C}$), mientras que la penetración del material disminuyó casi en la misma proporción ($Pe = 33\text{dmm}$); el aumento en la viscosidad es más notorio, observándose una viscosidad nueve veces mayor ($VB_{135^{\circ}\text{C}} \sim 1300\text{cP}$) a la del asfalto solo ($VB_{135^{\circ}\text{C}} \sim 130\text{cP}$). Algo similar ocurre con la mezcla de asfalto modificado únicamente con 8% en peso de M16, con la diferencia de que al comparar esta última con la muestra de asfalto modificado únicamente con M11, la modificación con M16 exhibió mayor temperatura de ablandamiento y menor penetración, pero valores de viscosidad Brookfield semejantes. Tablas C y D.

En las modificaciones hechas con las mezclas de copolímeros, para ver la influencia de la variación sistemática de la cantidad relativa de dobles ligaduras del bloque elastomérico, tomando como referencia los resultados obtenidos en la modificación de asfalto,

únicamente con M11 (Tabla C), no se observa cambio significativo en la temperatura de ablandamiento y en la penetración para la proporción 25 M16/ 75 M11, en el caso en donde la relación fue 50/50 se presentó una situación similar en la temperatura de ablandamiento, pero esta vez, la penetración del AM 50/50 disminuyó ligeramente. Los resultados de la muestra de AM hecha con una relación 75 M16 / 25 M11, en la Tabla C, no muestran cambio significativo en la temperatura de ablandamiento, pero sí disminución en la penetración al igual que el AM con 100% M16.

En los resultados de la prueba de viscosidad de la Figura 8, se observa que independientemente de que la proporción en la mezcla de copolímeros va aumentando en contenido de M16 (25,50 y 75%), la viscosidad no varía considerablemente respecto a la obtenida con asfalto modificado con 100% M11. En la muestra de AM hecha con 100% M16, la viscosidad es prácticamente la misma que la obtenida con la muestra de AM con 100% M11.

Tabla C. Resultados de las pruebas de temperatura de ablandamiento* ASTM D36-86 y penetración* ASTM D5

	Temperatura de ablandamiento	Penetración
Asfalto	49	47
100%M11	74.5	33.0
25% M16/M11	72.5	35.8
50% M16/M11	73.5	28.7
75% M16/M11	77.5	25.8
100% M16	79.5	23.3

* Las temperaturas están en °C +/- 2°C.
La penetración está en dmm +/- 9%.

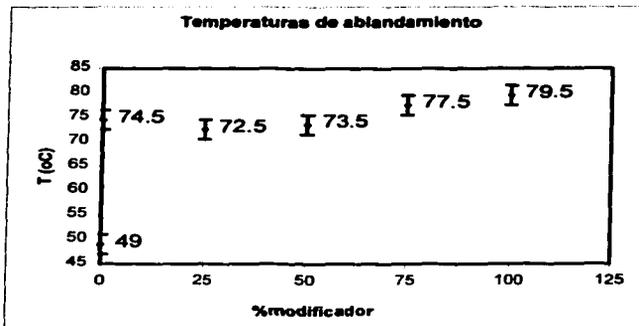


Figura 5. Resultados de la prueba de temperatura de ablandamiento para el AC-20 y las modificaciones con los copolímeros y sus mezclas.

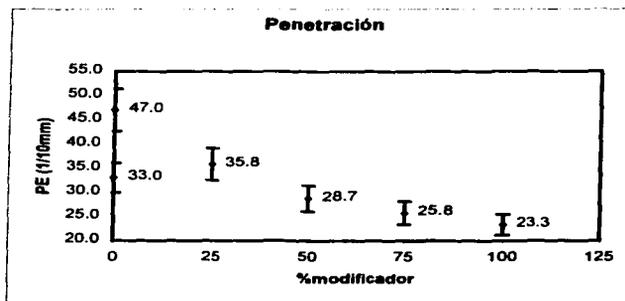


Figura 6. Resultados de la prueba de penetración para el AC-20 y las modificaciones con los copolímeros y sus mezclas.

Tabla D. Resultados de viscosidad Brookfield* para el asfalto modificado con 75/25 M16/M11 a 135, 160 y 177°C

75/25 M16/M11 a 135°C		75/25 M16/M11 a 160°C		75/25 M16/M11 a 177°C	
Viscosidad	Vel. de corte	Viscosidad	Vel. de corte	Viscosidad	Vel. de corte
4250.00	0.34	1075.00	3.40	575.00	3.40
4000.00	0.68	1050.00	6.80	562.50	6.80
3916.67	1.02	1050.00	10.20	558.33	10.20
3812.50	1.36	1043.75	13.60	537.50	13.60
3800.00	1.70	1050.00	17.00	535.00	17.00
3791.67	2.04	1041.67	20.40	533.33	20.40
3750.00	2.38	1035.71	23.80	528.57	23.80
3750.00	2.72	1031.25	27.20	525.00	27.20
3750.00	3.06	1027.78	30.60	522.22	30.60
3750.00	3.40	1025.00	34.00	522.50	34.00
3727.27	3.74	1022.73	37.40	520.45	37.40
3729.17	4.08	1018.75	40.80	520.83	40.80
3711.54	4.42	1017.31	44.20	519.23	44.20
3696.43	4.76	1014.29	47.60	517.86	47.60
3683.33	5.10	1015.00	51.00	516.67	51.00
3671.88	5.44	1014.06	54.40	515.63	54.40
3676.47	5.78	1014.71	57.80	514.71	57.80
3666.67	6.12	1012.50	61.20	513.89	61.20
3657.89	6.46	1011.84	64.60	513.16	64.60
3637.50	6.80	1011.25	68.00	513.75	68.00
3608.33	10.20	1011.90	71.40	514.29	71.40
3581.25	13.60	1010.23	74.80	514.77	74.80
3560.00	17.00	1009.78	78.20	514.13	78.20
3550.00	20.40	1009.38	81.60	521.88	81.60
3528.57	23.80			521.00	85.00

*La viscosidad está en cP +- 3.5%, y la velocidad de corte en 1/s.
Los datos de las mezclas restantes pueden verse en el apéndice A2.

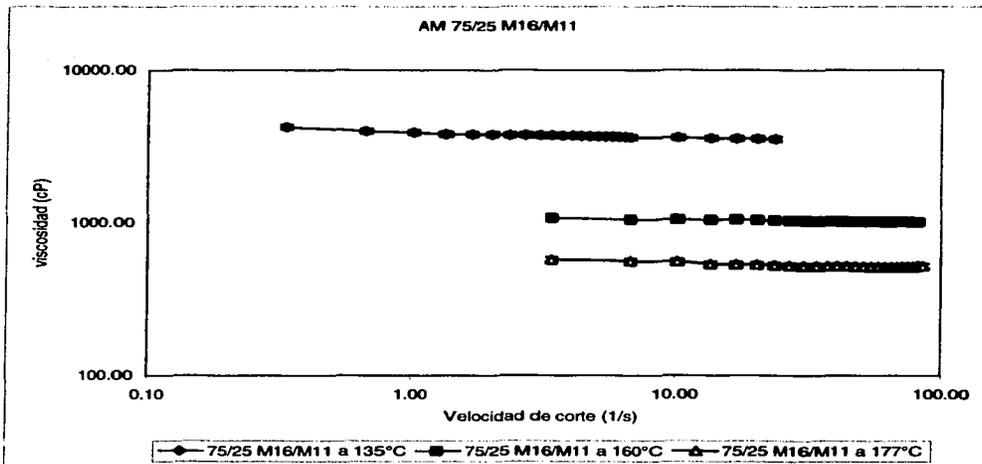


Figura 7. Resultados de la prueba de viscosidad para el asfalto modificado con 75/25 M16/M11 a 135, 160 y 177°C

TESIS CON
 PÁGINA DE ORIGEN

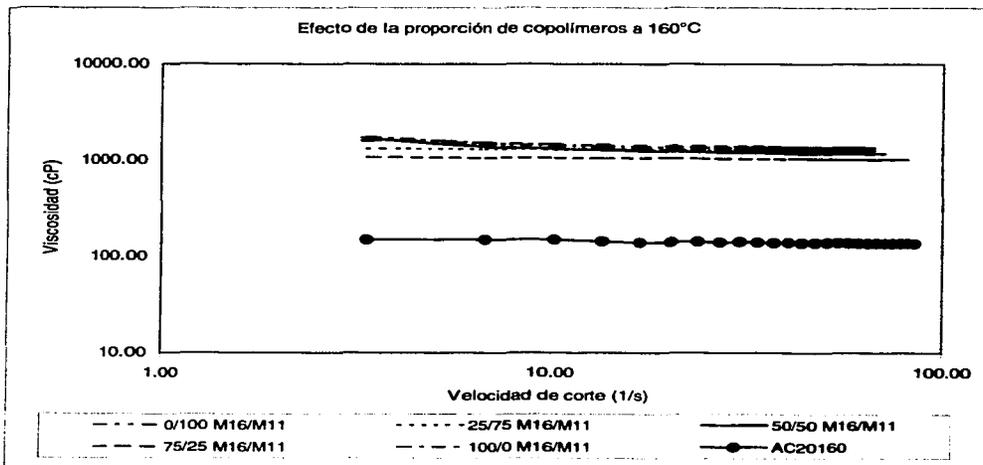


Figura 8. Comparación de los resultados en la prueba de viscosidad para los asfaltos modificados con las diferentes proporciones de copolímeros a 160°C

5.2.1 Resultados de la prueba de microscopía por fluorescencia

Los resultados de esta prueba se pueden apreciar en la Figura 9, en donde se muestran las fotografías del asfalto modificado con diferentes cantidades de los dos copolímeros. En la muestra de asfalto modificado únicamente con M11, Figura 9-A), se observa una clara separación de fases; amplias regiones en donde predominan por separado ambos materiales (asfalto y copolímero), sin embargo, se detecta que el copolímero forma una fase continua con grandes dominios de asfalto, que a su vez contiene dominios pequeños de copolímero; esto último indica que se llegó a la concentración mínima necesaria para provocar una inversión de fases.

La Figura 9-B), corresponde a la modificación realizada con una mezcla de copolímeros en una proporción 25/75 M16 / M11; muestra un material más homogéneo, en el que claramente se puede apreciar la existencia de una red elastomérica, con dominios de asfalto relativamente más pequeños que los observados en la figura anterior; a pesar de esto, se observa también la aparición de dominios de asfalto de tamaño considerable en donde se ha roto dicha red.

En las fotografías de la muestra de AM con 50/50 M16 / M11, Figura 9-C), se aprecia nuevamente la presencia de la red del copolímero, pero esta vez, con dominios de asfalto aun más pequeños que los observados en las modificaciones 0 / 100 y 25 / 75 M16 / M11, en las Figura 9-A) y B), sin embargo, en esta muestra (AM 50/50) también se observa la aparición de algunos dominios de asfalto relativamente grandes, indicando la ruptura de la red elastomérica.

En la Figura 9-D), se presenta un material poco homogéneo, en donde nuevamente se observan pequeños dominios de copolímero en las regiones de asfalto, evidenciando la inversión de fases.

Finalmente, en la figura 9-E), se muestra las fotografías correspondientes al AM con 100 / 0 M16 / M11, en las cuales se nota un material más homogéneo, en el que a pesar de presentar algunos dominios grandes de asfalto, tiene, en mayor proporción, una red polimérica con dominios pequeños de éste.

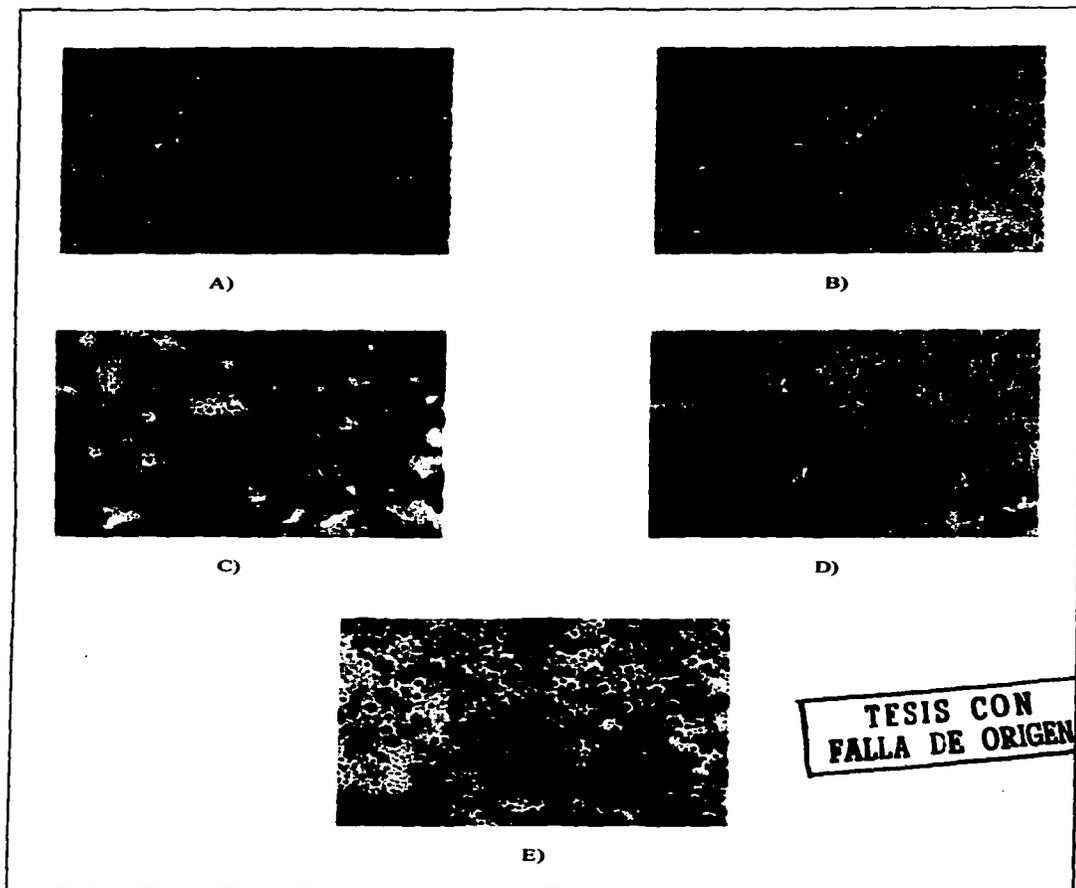


Figura 9. Fotografías de asfalto modificado al 8% en peso en la prueba de Microscopía por fluorescencia, con una ampliación de 200 veces. Mezclas M16/M11: A) 0/100; B) 25/75; C) 50/50; D) 75/25; E) 100/0.

5.3 Análisis de resultados

Observando los resultados de temperatura de ablandamiento de la Figura 5, se aprecia que para las muestras, en donde la proporción de M16 en la mezcla es menor a 75%, la TA es prácticamente la misma que la TA del asfalto modificado en una proporción 0 / 100 de M16 / M11, siendo de 74°C; cuando dicha proporción se encuentra en 100% , la TA de la mezcla es superior (79°C) a este valor. Esto significa que hay una concentración a partir de la cual la temperatura de ablandamiento de la mezcla mejora respecto a la del asfalto modificado únicamente con M11, sin embargo, esto se debe más a la presencia del M16, que a la interacción de los dos copolímeros. Es importante remarcar que, a pesar del aumento en la TA en algunas muestras, la diferencia entre las TA de los AM con mezclas, e incluso entre las de los AM con los copolímeros solos, es pequeña, ya que la diferencia mínima que se presentó en las temperaturas fue de 1 a 3 °C. En el caso de la penetración, Figura 6, es evidente el efecto que se obtiene por el aumento de M16 en la proporción de la mezcla, en este caso, dicho efecto es positivo ya que se busca obtener un AM más duro que el original. Esto claro cuando la proporción de M16 es 75 y 100%.

En la prueba de viscosidad Brookfield, Figura 7, los resultados obtenidos evidencian la naturaleza no newtoniana de estos asfaltos modificados. En la Figura 7 se aprecia el efecto térmico en esta propiedad; en esta figura se comparan los resultados que arrojó una misma muestra de AM (75/25 M16/M11) a las tres diferentes temperaturas a las que se llevó a cabo la prueba. Es notable que el comportamiento del fluido no cambia de una temperatura a otra, mas si lo hace la viscosidad, encontrándose una diferencia de aproximadamente 3000cp entre la de la muestra evaluada a 135°C (alrededor de 3600cP) y la evaluada a 177°C (alrededor de 520cP); esto nos indica que la viscosidad de estos AM es sensible a los

cambios de temperatura. En la Figura 8, se muestra la comparación de la viscosidad de las muestras a diferentes proporciones en la mezcla de polímero (de 0/100 a 100/0, M16/ M11) a una misma temperatura (160°C), en esta gráfica se observa que el efecto de la sustitución del copolímero M11 por el M16, en la viscosidad, es menor en comparación con el efecto térmico descrito anteriormente, presentando una diferencia aproximada de 300cP entre la muestra menos viscosa (AM 75/25 M16/M11, alrededor de 1020cP) y aquella de mayor viscosidad (100/0 M16/M11, alrededor de 1300cP); estos resultados muestran que esta propiedad es poco sensible al cambio en la naturaleza del copolímero cuando se sustituye entre el no hidrogenado M11 y el hidrogenado M16.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la prueba de microscopía por fluorescencia, se resaltan las siguientes observaciones. La muestra de AM con 100% M11 (Figura 9-A)), exhibe dominios grandes de polímero y asfalto (“red 1”); el polímero parece más compacto que como se ve en la muestra correspondiente al AM con 100% M16 (Figura 9-E), “red 2”). Todas las mezclas de AM que se hicieron combinando los copolímeros M16 / M11 (Figura 9-B) a E)), exhiben una distribución de asfalto y polímeros, más homogénea que la muestra de AM con 100% M11. Es apreciable que el M16 se distribuye de mejor manera en el asfalto que el M11. Cuando se modifica con ambos, M11 y M16, se manifiestan los dos tipos de redes (Figura 9-B)), este hecho indica que existe alguna interacción entre los dos polímeros, pero la presencia del M16 no cambia significativamente el comportamiento del M11 en el asfalto; es decir, no se observa una combinación sinérgica entre ambos polímeros, que contribuya a un “mejor” comportamiento de las mezclas de asfalto modificado en términos de las pruebas realizadas.

6. Conclusiones

El agregar al asfalto AC-20 materiales como los copolímeros M11 y M16 utilizados en este trabajo hace que la mezcla resultante tenga propiedades diferentes a las del asfalto original (sin modificar); mejorando su resistencia térmica, resistencia a la penetración y aumentando su viscosidad. El análisis de los resultados obtenidos por las diferentes pruebas de caracterización del asfalto y asfalto modificado que se evaluaron en este trabajo, permite afirmar y concluir que la modificación del asfalto **con mezclas** de estos copolímeros no cambia significativamente el comportamiento del AM resultante; es decir, que las características del asfalto modificado con mezclas de M11 y M16, no difieren en gran medida de aquellas del AM ya sea únicamente con M11 o únicamente con M16.

Es importante que para futuros trabajos en la modificación de asfalto con mezclas de polímeros, se tenga en cuenta un estudio de compatibilidad entre estos últimos, como el de Thomas *et al*²⁰, basado en un análisis viscosimétrico en el que comparan la viscosidad aparente de las mezclas de polímeros, observadas (con viscosímetro Ubbelohde), con las calculadas mediante una modificación a la ecuación de Huggins; e incluso un estudio de compatibilidad entre los mismos polímeros y el asfalto, como el de Rajesh Varma *et al*²¹, basado en el estudio de diagramas de fase, así como en las condiciones a las que se lleve a cabo la modificación; atmósfera, tiempo y velocidad de mezclado, etc.

La idea de un asfalto modificado que tenga mejor ductilidad y resistencia a esfuerzos mecánicos a bajas y altas temperaturas como los que se obtienen al modificarlo con SBS⁵ pero con una mayor resistencia a la degradación química y térmica como los que se obtienen al modificarlo con SEBS no deja de ser atractiva.

Bibliografía

1. Kirk-Othmer,
"Asphalt".
Encyclopedia of chemical technology 14 (1978), [s.p.i.].
2. Jan F. Branthaver, Raymond E. Robertson, John J. Duvalé,
"Relationships Between Molecular Weights and Rheological Properties of Asphalt".
Transportation Research Record 1535 (1996) 10 – 15.
3. R. Blanco, R. Rodríguez, M. García-Garduño, V. M. Castaño,
"Morphology and Tensile Properties of Styrene-Butadiene Copolymer Reinforced Asphalt".
Journal of Applied Polymer Science 56 (1995) 57 – 64.
4. Rong-Ming Ho, Adeyinka Adedeji, David W. Giles, Damian A. Hajduk,
Christopher W. Macosko, Frank S. Bates,
"Microstructure of Triblock Copolymers in Asphalt Oligomers".
Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 35 (1997) 2857 – 2877.
5. J. H. Collins, W. J. Mikols,
"Block Copolymer Modification of Asphalt Intended for Surface Dressing Applications".
En. Asphalt Paving Technology 54 (1985) 1 – 17, [s.p.i.].
6. R. Blanco, R. Rodríguez, M. García-Garduño, V. M. Castaño,
"Rheological Properties of Styrene-Butadiene Copolymer – Reinforced Asphalt".
Journal of Applied Polymer Science 61 (1996) 1493 – 1501.
7. Bernard Brûlé, Yvonnick Brion, Anne Tanguy,
"Paving Asphalt Polymer Blends: Relationships Between Composition, Structure and Properties".
En. Asphalt Paving Technology 57 (1988) 41 – 64.
8. A. Adedeji, T. Grünfelder, F. S. Bates, C. W. Macosko,
"Asphalt Modified by SBS Triblock Copolymer: Structures and Properties".
Polymer Engineering and Science 36, 12 (1996) 1707 – 1723.
9. M. Bouldin, J. H. Collins, A. Berker,
"Rheology and Microstructure of Polymer / Asphalt Blends".
Presented at a meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Las Vegas, Nevada. May 29 – June 1, 1990, [s.p.i.].
10. J.A. Brydson,
"Flow properties of polymer melts".
2nd. Edition, 1981, Ed. George Godwin limited-Builder group and the plastics and rubber institute; chapter1, pp 8-11.
11. William J. Thomson,
"Introduction to transport phenomena".
2000, Ed. Prentice Hall; ch.6, pp 178.
12. María de los Ángeles Vargas Hernández,
"Estudio de las Propiedades Mecánicas del Asfalto Modificado con Elastómeros Parcialmente Hidrogenados", Protocolo de investigación doctoral, UNAM (2000).
13. Mark G. Bouldin, James H. Collins,

- “Influence of Binder Rheology on Rut Resistance of Polymer Modified and Unmodified Hot Mix Asphalt”.
Polymer Modified Asphalt Binders, ASTM STP 1108 (1992).
14. Jim H. Collins, Mark G. Bouldin,
“Long and Short Term Stability of Straight and Polymer Modified Asphalts”.
Rubber World (1992) pp 32 – 38, 67 – 68.
 15. ASTM D36-95,
“Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring and Ball Apparatus)”.
Vol. 04.04, 2000.
 16. ASTM D5-97,
“Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials”. Vol. 04.03, 2000
 17. ASTM D4402-87,
“Standard Test Method for Viscosity Determinations of Unfilled Asphalts using the Brookfield Thermosel Apparatus”. Vol. 04.04, 2000.
 18. Raymond Chang,
“Chemistry”.
6th. International edition, Ed. WCB Mc Graw Hill, 1998, pp 246, 250, 894.
 19. Vladimir A. Escobar Barrios*, Rafael Herrera Nájera, Alain Petit, Fernand Pla,
“Selective Hydrogenation of Butadiene-Styrene Copolymers Using a Ziegler-Natta Type Catalyst” 1. Kinetic study.
European Polymer Journal 36 (2000) 1817 – 1834.
 20. S. Thomas, M. Mathew, K. N. Ninan,
“Compatibility Studies of Polymer-Polymer Systems by Viscometric Techniques: Nitrile-Rubber – Based Polymer Blends”.
Polymer 39, 25 (1998) 6235 – 6241.
 21. Rajesh Varma, Hideo Takeichi, James E. Hall, Yoichi F. Ozawa, Thein Kyu*,
“Miscibility Studies on Blends of Kraton Block Copolymer and Asphalt”.
Polymer 43 (2002) 4667 – 4671.
 - *22. “Polymer Modified Asphalt – What, How, Why?”
Technical bulletin, Koch Industries, inc.
<http://www.Kochmaterials.com/solutions/why-poly.html>
(1999).
 23. Abigail Martinez Estrada,
“Estudio del efecto de las Características de las Redes de Elastómero sobre las Propiedades Mecánicas de Asfalto Modificado con Polibutadieno”, Protocolo de investigación doctoral, UNAM
(1999).
 - *24. Betsy Dance, Coates Lear, Elizabeth Pitofsky,
“Why American Roads All Go to Pot”
Washington Monthly 23, 11 (1991) 13 – 17.
 - *25. Joe W. Button, Dallas N. Little, Youngsoo Kim, Jamil Ahmed,
“Mecanistic Evaluation of Selected Asphalt Additives”.
En. Asphalt Paving Technology 56 (1987) 62 – 90.
 - *26. Gerard Kraus,
“Modification of Asphalt by Block Copolymers of Butadiene and Styrene”.
Rubber Chemistry and Technology 55, 05 (1982) 1389 – 1402.
 - *27. H. Keskkula,

- "Phase Separation in Polybutadiene-Polystyrene Systems".
Plastics and Rubber: Materials and Applications, paper 1322 (1979) 71 – 76.**
- *28. H. Keskkula,
"Factors Influencing Rubber Phase Morphology in Polystyrene".
Plastics and Rubber: Materials and Applications, paper 1369 (1979) 66 – 70.**
- *29. "Kraton Polymers"
Technical Bulletin, Shell Chemical Company.**

Los textos marcados con * * * no se encuentran referenciados en el trabajo, sin embargo, fueron utilizados para su realización. Se incluyen para posible consulta de lectores interesados.

Apéndice

A1

Lista de tablas

Tabla A.....Características del asfalto AC-20 de Salamanca.....	17
Tabla B.....Características de los copolímeros utilizados.....	18
Tabla C.....Resultados de las pruebas de temperatura de ablandamiento y penetración.....	30
Tabla D.....Resultados de viscosidad Brookfield para el asfalto modificado con 75/25 M16/M11 a 135, 160 y 177°C.....	32

Lista de figuras

Figura 1.....Resultado de la prueba de DSC para el copolímero M11.....	25
Figura 2.....Resultado de la prueba de DSC para el copolímero M16.....	26
Figura 3.....Espectro en el infrarrojo correspondiente al copolímero M11.....	28
Figura 4.....Espectro en el infrarrojo correspondiente al copolímero M16.....	28
Figura 5.....Resultados de la prueba de temperatura de ablandamiento para el AC-20 y las modificaciones con los copolímeros y sus mezclas.....	31
Figura 6.....Resultados de la prueba de penetración para el AC-20 y las modificaciones con los copolímeros y sus mezclas.....	31
Figura 7.....Resultados de la prueba de viscosidad para el asfalto modificado con 75/25 M16/M11 a 135, 160 y 177°C.....	33
Figura 8.....Comparación de los resultados de la prueba de viscosidad para los asfaltos modificados con las diferentes proporciones de copolímeros, a 160°C.....	33
Figura 9.....Fotografías de asfalto modificado al 8% en peso en la prueba de Microscopía por fluorescencia. Mezclas M16/M11: A) 0/100; B) 25/75; C) 50/50; D) 75/25; E) 100/0.....	36

A2

Tablas de resultados en la prueba de viscosidad

0/100 M16/M11 a 135°C		0/100 M16/M11 a 160°C		0/100 M16/M11 a 177°C	
Viscosity	Shear Rate	Viscosity	Shear Rate	Viscosity	Shear Rate
8250.00	0.34	1650.00	3.40	1075.00	3.40
6250.00	0.68	1475.00	6.80	850.00	6.80
5583.33	1.02	1416.67	10.20	783.33	10.20
5250.00	1.36	1387.50	13.60	743.75	13.60
5200.00	1.70	1370.00	17.00	720.00	17.00
5125.00	2.04	1350.00	20.40	704.17	20.40
5000.00	2.38	1346.43	23.80	700.00	23.80
4937.50	2.72	1337.50	27.20	693.75	27.20
4944.44	3.06	1327.78	30.60	686.11	30.60
4925.00	3.40	1325.00	34.00	685.00	34.00
4886.36	3.74	1320.45	37.40	679.55	37.40
4854.17	4.08	1316.67	40.80	677.08	40.80
4826.92	4.42	1311.54	44.20	675.00	44.20
4821.43	4.76	1308.93	47.60	673.21	47.60
4800.00	5.10	1303.33	51.00	671.67	51.00
4765.63	5.44	1303.13	54.40	668.75	54.40
4794.12	5.78	1301.47	57.80	667.65	57.80
4763.89	6.12	1300.00	61.20	666.67	61.20
4736.84	6.46	1300.00	64.60	667.11	64.60
4725.00	6.80			667.50	68.00
4641.67	10.20			663.10	71.40
4575.00	13.60			662.50	74.80
4520.00	17.00			665.22	78.20
				665.63	81.60
				664.00	85.00

25/75 M16/M11 a 135°C		25/75 M16/M11 a 160°C		25/75 M16/M11 a 177°C	
Viscosity	Shear Rate	Viscosity	Shear Rate	Viscosity	Shear Rate
4750.00	0.34	1325.00	3.40	675.00	3.40
4375.00	0.68	1312.50	6.80	662.50	6.80
4583.33	1.02	1300.00	10.20	650.00	10.20
4562.50	1.36	1306.25	13.60	643.75	13.60
4600.00	1.70	1290.00	17.00	640.00	17.00
4625.00	2.04	1279.17	20.40	633.33	20.40
4678.57	2.38	1264.29	23.80	628.57	23.80
4718.75	2.72	1262.50	27.20	621.88	27.20
4750.00	3.06	1258.33	30.60	622.22	30.60
4725.00	3.40	1255.00	34.00	620.00	34.00
4704.55	3.74	1245.45	37.40	618.18	37.40
4708.33	4.08	1243.75	40.80	616.67	40.80
4692.31	4.42	1238.46	44.20	617.31	44.20
4696.43	4.76	1235.71	47.60	614.29	47.60
4666.67	5.10	1233.33	51.00	616.67	51.00
4671.88	5.44	1229.69	54.40	615.63	54.40
4661.76	5.78	1227.94	57.80	614.71	57.80
4638.89	6.12	1223.61	61.20	616.67	61.20
4644.74	6.46	1221.05	64.60	615.79	64.60
4625.00	6.80	1220.00	68.00	616.25	68.00
4541.67	10.20			615.48	71.40
4475.00	13.60			614.77	74.80
4400.00	17.00			617.39	78.20
				616.67	81.60
				616.00	85.00

50/50 M16/M11 a 135°C		50/50 M16/M11 a 160°C		50/50 M16/M11 a 177°C	
Viscosity	Shear Rate	Viscosity	Shear Rate	Viscosity	Shear Rate
10750.00	0.34	1675.00	3.40	1275.00	3.40
7000.00	0.68	1387.50	6.80	862.50	6.80
5583.33	1.02	1316.67	10.20	741.67	10.20
5125.00	1.36	1281.25	13.60	700.00	13.60
5000.00	1.70	1260.00	17.00	675.00	17.00
4875.00	2.04	1237.50	20.40	650.00	20.40
4714.29	2.38	1221.43	23.80	639.29	23.80
4625.00	2.72	1212.50	27.20	628.13	27.20
4583.33	3.06	1194.44	30.60	616.67	30.60
4550.00	3.40	1192.50	34.00	612.50	34.00
4558.18	3.74	1186.36	37.40	609.09	37.40
4479.17	4.08	1181.25	40.80	606.25	40.80
4461.54	4.42	1176.92	44.20	601.92	44.20
4446.43	4.76	1175.00	47.60	600.00	47.60
4350.00	5.10	1175.00	51.00	596.67	51.00
4359.38	5.44	1171.88	54.40	593.75	54.40
4367.65	5.78	1170.59	57.80	594.12	57.80
4305.56	6.12	1169.44	61.20	594.44	61.20
4328.95	6.46	1168.42	64.60	592.11	64.60
4312.50	6.80	1166.25	68.00	591.25	68.00
4225.00	10.20	1169.05	71.40	592.86	71.40
4150.00	13.60			593.18	74.80
4105.00	17.00			593.48	78.20
4066.67	20.40			593.75	81.60
				593.00	85.00

100/0 M16/M11 a 135°C		100/0 M16/M11 a 160°C		100/0 M16/M11 a 177°C	
Viscosity	Shear Rate	Viscosity	Shear Rate	Viscosity	Shear Rate
13750.00	0.34	1750.00	3.40	1125.00	3.40
9250.00	0.68	1512.50	6.80	900.00	6.80
7500.00	1.02	1450.00	10.20	791.67	10.20
6625.00	1.36	1412.50	13.60	743.75	13.60
6150.00	1.70	1380.00	17.00	715.00	17.00
5875.00	2.04	1366.67	20.40	700.00	20.40
5785.71	2.38	1353.57	23.80	682.14	23.80
5687.50	2.72	1343.75	27.20	671.88	27.20
5555.56	3.06	1341.67	30.60	666.67	30.60
5450.00	3.40	1337.50	34.00	660.00	34.00
5409.09	3.74	1331.82	37.40	656.82	37.40
5333.33	4.08	1331.25	40.80	656.25	40.80
5326.92	4.42	1328.85	44.20	653.85	44.20
5303.57	4.76	1325.00	47.60	650.00	47.60
5283.33	5.10	1325.00	51.00	646.67	51.00
5250.00	5.44	1325.00	54.40	646.88	54.40
5235.29	5.78	1322.06	57.80	645.59	57.80
5250.00	6.12	1325.00	61.20	645.83	61.20
5184.21	6.46			647.37	64.60
5187.50	6.80			646.25	68.00
5075.00	10.20			646.43	71.40
5012.50	13.60			645.45	74.80
4980.00	17.00			644.57	78.20
				643.75	81.60
				643.00	85.00

AC20 a 135°C		AC20 a 160°C		AC20 a 177°C	
Viscosity	Shear Rate	Viscosity	Shear Rate	Viscosity	Shear Rate
475.00	3.40	150.00	3.40	100.00	3.40
450.00	6.80	150.00	6.80	87.50	6.80
433.33	10.20	150.00	10.20	83.33	10.20
418.75	13.60	143.75	13.60	87.50	13.60
420.00	17.00	140.00	17.00	80.00	17.00
416.67	20.40	141.67	20.40	79.17	20.40
417.86	23.80	142.86	23.80	78.57	23.80
412.50	27.20	140.63	27.20	81.25	27.20
411.11	30.60	141.67	30.60	77.78	30.60
412.50	34.00	140.00	34.00	77.50	34.00
409.09	37.40	138.64	37.40	79.55	37.40
410.42	40.80	139.58	40.80	79.17	40.80
409.62	44.20	138.46	44.20	78.85	44.20
410.71	47.60	139.29	47.60	76.79	47.60
410.00	51.00	140.00	51.00	78.33	51.00
407.81	54.40	139.06	54.40	78.13	54.40
408.82	57.80	138.24	57.80	77.94	57.80
408.33	61.20	137.50	61.20	77.78	61.20
407.89	64.60	136.84	64.60	76.32	64.60
407.50	68.00	137.50	68.00	76.25	68.00
407.14	71.40	136.90	71.40	76.19	71.40
406.82	74.80	136.36	74.80	76.14	74.80
405.43	78.20	136.96	78.20	77.17	78.20
406.25	81.60	136.46	81.60	77.08	81.60
405.00	85.00	136.00	85.00	76.00	85.00

A3

Elastómero. Material que presenta gran capacidad de recuperación elástica a grandes esfuerzos y altas deformaciones. Es un material amorfo con T_g baja.

George Odian. "Principles of Polymerization". Ed. John Wiley and Sons, E.U.A. 1981. pp.35.

dalton. Término equivalente a una *unidad de masa atómica*, uma.

Raymond Chang, "Chemistry". 6th. International edition, Ed. WCB Mc Graw Hill, 1998, pp 70.

Termoplástico. Material que fluye al ser calentado y puede procesarse por técnicas de moldeo y extrusión.

I.M. Ward, D.W. Hadley, "An Introduction to the MECHANICAL PROPERTIES OF SOLID POLYMERS". Ed. John Wiley and Sons. Baffins Lane, England, 2000. pp. 45.

Tg. Temperatura a la cual los dominios amorfos de un polímero encuentran características del estado vítreo: Rigidez, dureza, fragilidad (quebradizos), etc.

George Odian. "Principles of Polymerization". Ed. John Wiley and Sons, E.U.A. 1981. pp.29.

Viscoelástico. Material que presenta propiedades intermedias entre un sólido elástico y un líquido viscoso, dependiendo de la temperatura y escala de tiempo utilizadas.

I.M. Ward, D.W. Hadley, "An Introduction to the MECHANICAL PROPERTIES OF SOLID POLYMERS". Ed. John Wiley and Sons. Baffins Lane, England, 2000. pp. 45.