



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**MODIFICACIÓN DE ASFALTO CON
POLIETILENOS FUNCIONALIZADOS CON
ANHÍDRIDO MALEICO**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

Alexa Carranza Gallardo



MÉXICO, D.F.

2012



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.

ÍNDICE

Índice de tablas	4
Índice de figuras	5

Resumen / <i>Abstract</i>	7
---------------------------------	---

INTRODUCCIÓN	9
--------------------	---

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 Asfalto	14
1.2 Composición asfalto	15
1.3 Asfalto Modificado	16
1.4 Polímeros	17
1.5 Clasificación por cantidad de estructuras químicas del polímero	18
1.5.1 Homopolímeros	19
1.5.2 Copolímeros	19
1.6 Clasificación según el comportamiento mecánico	19
1.6.1 Fibras	19
1.6.2 Elastómeros o cauchos	20
1.6.3 Polímeros plásticos	20
1.6.3.1 Termofijos	21
1.6.3.2 Termoplásticos	21
1.7 Tipos de Polietileno (PE)	23
1.7.1 Polietileno de Baja Densidad (PEBD).....	23
1.7.2 Polietileno de Alta Densidad (PEAD).....	25
1.7.3 Polietileno Bimodal	26
1.8 Funcionalización del Polietileno (PE) con Anhídrido Maleico (MAH)	26

CAPÍTULO II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis	29
2.2 Objetivos	30

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales	31
3.1.1 Polímeros modificadores	31
3.1.2 Asfalto	31
3.1.3 Preparación del Asfalto Modificado	31
3.1.4 Caracterización del Asfalto Modificado	32
3.1.5 Penetración	32
3.1.6 Temperatura de ablandamiento	33
3.1.7 Prueba de estabilidad de almacenamiento a altas temperaturas	34
3.1.8 Microscopia óptica de fluorescencia	35
3.1.9 Caracterización reológica	35

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Polímeros modificadores	37
4.2 Asfalto Modificado	38
4.2.1 Penetración	38
4.2.2 Temperatura de ablandamiento	39
4.2.3 Microscopia óptica de fluorescencia	41
4.2.4 Prueba de estabilidad a altas temperaturas	43
4.2.5 Sensibilidad a la temperatura	46
4.2.6 Propiedades viscoelásticas del asfalto	48
4.2.7 <i>Strategic Highway Research Program (SHRP)</i>	52

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CAPÍTULO VI. BIBLIOGRAFÍA

CAPÍTULO VII. ANEXOS

ANEXO I	65
7.1 Asfalto	65
7.2 Funcionalización del polietileno con anhídrido maléico	66
7.3 Reacción entre el asfalto y el anhídrido maleico contenido en los polietilenos funcionalizados	67
ANEXO II	70
7.4 Reología	70
7.5 Viscosidad	70
7.6 Viscoelasticidad	71
7.7 Strategic Highway Research Program (SHRP)	74
7.7.1 Criterios de deformación del SHRP	74
7.7.2 Criterio de agrietamiento por fatiga del SHRP	75
7.7.3 Diagrama de Black	75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Propiedades de los polietilenos comerciales	26
Tabla 2	Características de los Polímeros modificadores	37
Tabla 3	Resultados de la 'Prueba de penetración a 25 °C	39
Tabla 4	Parámetro de sensibilidad a la temperatura para el asfalto y el Asfalto Modificado	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Estructura Química Fundamental del Polietileno	22
Figura 2	Estructura del Polietileno de Baja Densidad	24
Figura 3	Estructura del Polietileno de Alta Densidad	25
Figura 4	Estructura del Anhídrido Maleico	28
Figura 5	Sistema empleado para la modificación del asfalto	32
Figura 6	Equipo empleado para la medición de la penetración del asfalto y AM	33
Figura 7	Evaluación de la temperatura de ablandamiento del asfalto y el Asfalto Modificado	34
Figura 8	Caracterización reológica del asfalto y el Asfalto Modificado	36
Figura 9	Penetración del asfalto y Asfalto Modificado	38
Figura 10	Temperatura de ablandamiento del asfalto y Asfalto Modificado	40
Figura 11	Morfología del Asfalto Modificado en los diferentes polietilenos	43
Figura 12	Estabilidad a altas temperaturas del AM	45
Figura 13	Índice de Sensibilidad contra temperatura a 1 rad/s para asfalto y AM	47
Figura 14	Índice de Sensibilidad contra temperatura a 10 rad/s para asfalto y AM	48
Figura 15	Módulo complejo y $\tan \delta$ contra temperatura para el asfalto y AM	50
Figura 16	Módulo elástico contra frecuencia a una temperatura de 40 °C para asfalto y AM	50
Figura 17	Módulo elástico contra frecuencia a una temperatura de 60 °C para asfalto y AM	51
Figura 18	Diagrama Black (ángulo de fase contra el módulo complejo) para asfalto y AM	51
Figura 19	Parámetro SHRP contra temperatura a 1 rad/s para	

	asfalto y AM	52
Figura 20	Parámetro SHRP contra temperatura a 10 rad/s para asfalto y AM	53
Figura 21	Viscosidad dinámica contra frecuencia a 40 °C para asfalto y AM	54
Figura 22	Viscosidad dinámica contra frecuencia a 60 °C para asfalto y AM	55
Figura 23	Estructura de las fracciones del asfalto	66
Figura 24	Posible mecanismo de reacción entre el asfalto y el Anhídrido Maleico contenido en el polímero modificador	68

RESUMEN

El presente estudio analiza el efecto que tienen los polímeros en la modificación del asfalto y en su funcionamiento. Se trabajó con polietilenos de alta densidad, de baja densidad y con bimodales, cada uno funcionalizado con anhídrido maleico. El experimento consistió en mezclar los diferentes polietilenos con el asfalto AC-20 en un proceso bajo idénticas condiciones. Posteriormente, se les hicieron pruebas reológicas, de temperatura de ablandamiento, de penetración, que determina la dureza o consistencia del asfalto, de microscopía, de estabilidad térmica, así como mecánicas y morfológicas. Las pruebas permitieron comparar la compatibilidad entre los diferentes polietilenos y el asfalto. La adición del grupo funcional del anhídrido maleico en el polietileno mejora la estabilidad al almacenamiento, aumenta la elasticidad, disminuye la sensibilidad a altas y bajas temperaturas, así como también logra reducir la deformación permanente. Finalmente, se muestran los resultados obtenidos de las modificaciones con los diferentes polietilenos, concluyendo los polímeros presentan buena compatibilidad con el asfalto.

ABSTRACT

This study investigates the effect of polymers in asphalt modification and his performance. We worked with high density, low density and bimodal polyethylenes, each functionalized with maleic anhydride. The experiment consisted on mixing differents polyethylenes with the AC-20 asphalt in the process under identical conditions. Subsequently, tests were made: rheological, softening temperature, penetration, which determines the relative hardness or consistency of a bitumen, microscopy, thermal stability, as well as mechanical and morphological. The tests allowed comparison of the compatibility between the polyethylene and asphalt. The addition of the functional group of maleic anhydride in polyethylene improves the storage stability, increases elasticity, decreases the sensitivity to high and low temperatures, and reduces the permanent deformation. Finally, we show the results of the changes with the different polyethylenes, concluding that the polymers exhibit good compatibility with the asphalt.

INTRODUCCIÓN

Esta investigación versa sobre el estudio de la modificación de asfalto a través de polímeros termofijos (polietilenos) y polímeros reactivos (polietilenos funcionalizados con anhídrido maleico). Con el debate acerca de la utilización de modificadores en la industria química (en particular la industria de la construcción), la problemática actual radica en qué materiales tienen mayor costo-beneficio para su utilización a nivel mundial. Dicho debate es atravesado por temas específicos: la eficacia en su utilización, la consistencia resultante de sus propiedades y tiempo de vida, la afectación al medio ambiente, entre otros.

El asfalto es un material de bajo costo que presenta un comportamiento viscoelástico y que es empleado en pavimentos, impermeabilizantes, adhesivos, selladores de superficies, y otros. En general el asfalto está constituido por dos grupos químicos principales: la fracción malténica (compuestos saturados, resinas o aromáticos) y los asfáltenos (Lu e Isacson, 2001; Rong-Ming, Adedeji, Giles, Hadjuk, Mascoko y Bates, 1997; Lesueur y Gerard, 1996).

Con el propósito de mejorar las propiedades mecánicas y reológicas del asfalto, se ha modificado con una gran variedad de materiales poliméricos para lograr obtener el Asfalto Modificado (AM). La modificación del asfalto involucra métodos de mezclado físico o por reacción química *in situ*. El uso del AM ha sido materia de estudio en los últimos años, ya que al mejorar las propiedades del asfalto se disminuyen los deterioros que sufre el asfalto durante su ciclo de vida, como por ejemplo: la deformación permanente, fatiga por carga, rompimiento a bajas temperaturas, baja resistencia a cambios drásticos de temperatura, envejecimiento, etcétera (The Asphalt Institute, 1977, 2008).

Las propiedades del AM dependen de la cantidad del polímero modificador, la naturaleza del asfalto y otras características. No obstante la gran variedad de polímeros que existe, pocos pueden ser utilizados como modificadores de asfalto. La selección de los modificadores de asfalto se considera de acuerdo al grado de compatibilidad con el asfalto, a las condiciones de procesamiento y a la estabilidad

al almacenamiento a altas temperaturas (The Asphalt Institute, 1977). Los polímeros empleados en la modificación de asfalto pueden dividirse en tres grupos:

- 1) Polímeros elastómeros termoplásticos.
- 2) Polímeros termofijos.
- 3) Polímeros reactivos.

Los polímeros termofijos y los polímeros reactivos proporcionan rigidez al material, reduciendo la deformación permanente por carga (Caballero, 2006). Los polímeros elastoméricos más utilizados como modificadores de asfalto son el hule estireno-butadieno (SBR), el estireno-butadieno-estireno (SBS), el estireno-isopreno-estireno (SIS) y el estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS). El asfalto, al mezclarse con los polímeros elastoméricos, mejora sus propiedades reológicas y su estabilidad térmica (Vargas Hernández, 2005).

Otro polímero que también se utiliza en la modificación del asfalto es el polietileno, ya que logra mejorar la estabilidad del asfalto, aumenta el comportamiento elástico y mejora la vida útil del material. Asimismo, al mezclar el asfalto con el polímero se puede reducir el costo en el mantenimiento. Normalmente mejora notablemente la deformación plástica a altas temperaturas y la consistencia del material, ya que disminuye su penetración. Por último, tiene una gran resistencia química y ligereza de peso.

En cuanto a la concentración en su aplicación, bajas cantidades de polímero en el asfalto son características para el pavimento, mientras que concentraciones altas son empleadas para impermeabilizantes y selladores de superficie. Es importante que el asfalto y el polímero sean compatibles para asegurar la estabilidad del material. Si el material es incompatible, el polímero no se dispersará dentro de la matriz del asfalto y presentará un efecto de coalescencia con segregación de fases por sedimentación, el cual es una limitación importante para el uso estas mezclas; por tal motivo, se buscan nuevos

materiales que mejoren las propiedades mecánicas y reológicas del asfalto (Lu e Isacsson, 2001; Iqbal y Hussein, 2005).

Las técnicas de microscopia pueden mostrar la morfología del material. Generalmente, los AM presentan diferentes morfologías; por ejemplo, nodos (polímero) dispersos en una fase continua constituida por el asfalto, una fase discreta formada por el asfalto distribuida en una fase continua de polímero, o dos fases continuas interconectadas.

Muchos de los polímeros mencionados hasta ahora presentan dispersiones físicas dentro del asfalto, pero sin reacción química. Los polímeros funcionalizados son de gran interés a nivel comercial y tecnológico debido a su naturaleza reactiva, por esta razón, son ampliamente usados para la síntesis de copolímeros de estructura compleja y compatibilizadores de mezclas poliméricas (Occupational Safety & Health Administration, 2003).

Actualmente, estos polímeros reactivos son empleados como modificadores de asfalto; algunos ejemplos de este tipo de polímeros son el SEBS-g-MAH y el SBS-ZN-sulfonado. La modificación del asfalto con los polímeros reactivos implica un proceso de curado, que ocurre después del mezclado y que coincide con el almacenamiento del material a temperaturas elevadas y periodos largos. Durante este proceso, los grupos funcionales del polímero reaccionan con los grupos carboxílicos de los asfaltenos para formar ésteres (Occupational Safety & Health Administration, 2003). Este tipo de enlace químico evita la separación de fases y, por lo tanto, mejora las propiedades del material así como su estabilidad térmica. Dada la naturaleza compleja y composición del asfalto, es difícil predecir y determinar las reacciones que ocurren exactamente entre las especies existentes y los tipos de enlaces químicos que se forman durante este proceso de curado.

Por otro lado, la literatura existente sobre la modificación de asfalto con polímeros termofijos es sumamente escasa, especialmente con respecto a las propiedades reológicas. Algunos datos preliminares han sido publicados con el propósito de evaluar la efectividad del asfalto modificado con polietilenos, y se ha extrapolado esta información para aplicarse en mezclas de asfalto con diferentes

polietilenos que han cumplido con su ciclo de vida y en los que se busca una reutilización.

El consumo de plásticos ha crecido exponencialmente, de acuerdo con la población mundial. No es sorprendente que esto se refleje en el enorme crecimiento de la industria del plástico especialmente durante las últimas cinco décadas (Parmar, 2010). Como consecuencia, los residuos producidos por el consumo de plásticos han creado un gran problema ambiental. Se han implementado métodos para eliminar los residuos del plástico, pero son responsables de la generación de gases de efecto invernadero y la contribución al calentamiento global. Recientemente, la reducción de estos gases se ha convertido en el objetivo de la mayoría de las industrias.

El reciclaje del plástico, al disminuir la producción de los polímeros vírgenes, contribuye a la reducción neta de emisiones de gases de efecto invernadero. Produce materiales con propiedades mejoradas para reemplazar a los plásticos vírgenes en una variedad de aplicaciones. La mejora de estas propiedades se puede lograr mediante la mezcla de varios plásticos o por la modificación de uso de iniciadores de radicales libres. Sin embargo, los plásticos siguen siendo problemáticos, ya que existen aquellos que requieren procesamientos diferentes para reformularse y convertirse nuevamente en materia prima (Parmar, 2010).

Los plásticos que son ampliamente aceptados en los centros de reciclaje, porque son más fáciles y comunes de reciclar, son los de tereftalato de polietileno (PET), Polietileno de Baja Densidad (PEBD) y Polietileno de Alta Densidad (PEAD). Los ejemplos de PET incluyen botellas de agua y refrescos, envases de medicamentos y muchos otros recipientes de productos de consumo común. Una vez que ha sido procesado por una planta de reciclaje, el PET puede convertirse en fibra de relleno para los abrigos de invierno, sacos de dormir y chalecos salvavidas. Por otra parte, el PEAD se recicla para producir recipientes de detergentes y blanqueadores, así como el aceite de motor. Normalmente se recicla convirtiéndose en material para juguetes, tuberías, contenedores de

basura, etcétera. Por último, el PEBD se recicla para producir bolsas de basura y bolsas de supermercados, así como tubos de plástico. En contraposición, los plásticos más difíciles de reciclar son el cloruro de polivinilo, el polietileno de baja densidad, el propileno y el poliestireno, entre otros (Parmar, 2010).

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 ASFALTO

El asfalto es un material ampliamente usado en la industria de la construcción debido a sus propiedades físicas, químicas, mecánicas y, principalmente, por su bajo costo. Ejemplos de sus aplicaciones son: adhesivos, impermeabilizantes, selladores de superficies, pavimentación de carreteras, etcétera. El asfalto empleado en la pavimentación de carreteras experimenta un deterioro permanente debido a factores como el aumento gradual en la densidad de carga vehicular, los cambios de temperatura o la humedad. Ejemplos de estos deterioros son la deformación permanente o rutting (causado por repetidas cargas y aumento de temperatura), el rompimiento térmico o cracking, la fatiga, el agrietamiento por agua y el envejecimiento. Con base a esta problemática, es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías que mejoren las propiedades del asfalto e incrementen el ciclo de vida útil en sus diferentes aplicaciones (Lu e Isacsson, 2001; Becker, Mendez, y Rodriguez, 2001; Rong-Ming, Adedeji, Giles, Hadjuk, Mascoko y Bates, 1997; Wulf Rodríguez, 2008; Lesueur y Gerard, 1996).

El asfalto es un material bituminoso (los que contienen en su composición asfaltos naturales o material asfálticos de penetración), de color negro o café oscuro resultante del proceso de destilación del petróleo a vacío, cuyo punto de ebullición a presión atmosférica es menor a los 350 °C (Rong-Ming, Adedeji, Giles, Hadjuk, Mascoko y Bates, 1997; Al-Hadidy e Yi-Qiu, 2008). Todo el asfalto es derivado del petróleo, pero existen 2 tipos que se diferencian por su método de extracción: por evaporación natural o por un proceso de destilación industrial (Wulf Rodríguez, 2008).

Los asfaltos se obtienen por la evaporación natural de las fracciones volátiles y se obtiene sólo la fracción asfáltica. El asfalto puede encontrarse impregnado en los poros de algunos tipos de rocas, denominadas rocas asfálticas, o bien, puede estar mezclado con elementos minerales, como arenas y arcillas.

Bajo estas condiciones, el asfalto es sometido a procesos de purificación para utilizarse en pavimentación. Este tipo de asfalto es el menos utilizado, ya que no tiene ni uniformidad ni pureza.

Los asfaltos se obtienen por medio de un proceso de destilación industrial del crudo y son los más utilizados. Estos representan más del 90% de la producción total. Dependiendo de la fuente de origen del crudo, el asfalto puede presentar diferentes estructuras moleculares. Tradicionalmente, se le considera como un sistema coloidal complejo de hidrocarburos (90% hidrocarburos y 10% restante de azufre, oxígeno, entre otros).

Dada la naturaleza compleja del asfalto, se considera que está constituido principalmente por asfáltenos y maltenos (resinas y aceites); las resinas pueden estar en forma líquida (disueltas en los maltenos) o como partículas sólidas (enlazando a los asfáltenos). En cuanto a su comportamiento reológico, se considera como un material viscoelástico. A bajas temperaturas o elevadas frecuencias se comporta como un sólido elástico, mientras que a temperaturas altas o bajas frecuencias su comportamiento es de un líquido. En realidad las propiedades mecánicas del asfalto no son las mejores, ya que en temperaturas bajas se rompe y es muy duro (<10 °C), mientras que a temperaturas altas (>40 °C) es líquido y fluye (Lu e Isacsson, 2001; Rong-Ming, Adedeji, Giles, Hadjuk, Mascoko y Bates, 1997; Lesueur y Gerard, 1996).

1.2 COMPOSICIÓN ASFALTO

Como ya se mencionó, el asfalto se compone principalmente de dos elementos (Wulf Rodríguez, 2008):

- 1) Asfáltenos: son compuestos de alto peso molecular (principalmente de naturaleza aromática con pocas ramificaciones), en cuyas cadenas se encuentra una cantidad apreciable de elementos como oxígeno, azufre y nitrógeno. Los asfáltenos le dan la característica de dureza al asfalto y se

encuentran dispersos en un medio aceitoso de bajo peso molecular llamado maltenos.

- 2) Maltenos: es el medio que contiene a los asfáltenos, y se divide en:
 - a) Resinas: son moléculas de menor peso molecular, que tienen un mayor número de ramificaciones en las cadenas. También se observa la presencia de azufre y nitrógeno en estas estructuras.
 - b) Aceites: son moléculas de menor peso molecular, sus cadenas son menos ramificadas y con pocos anillos. Están ligados con las propiedades elásticas de los asfaltos.

1.3 ASFALTO MODIFICADO

Debido a que el pavimento utilizado actualmente no tiene el desempeño deseado bajo los cambios climáticos y el tránsito vehicular, se han desarrollado nuevas tecnologías que le brindan mayor durabilidad. Esto se ha logrado con la mezcla de polímeros. El uso de polímeros en el asfalto se ha implementado en países con mayor tecnología desde hace poco más de medio siglo, por lo que en el resto del mundo se ha mostrado gran interés por conocer y entender el comportamiento de estas mezclas, empleando varias pruebas a nivel de laboratorio (Wulf Rodríguez, 2008; Polacco, Berlincioni, Biondi, Stastna y Zanzotto, 2005).

Con los polímeros se busca eficientar cada una de las propiedades del asfalto. En primer lugar, permite aumentar la viscosidad a altas temperaturas, con lo que aumenta la rigidez y se disminuye la deformación permanente; y, en segundo lugar, evitar que debido a la elasticidad del material se fracture por la fatiga o por el efecto térmico a temperaturas bajas. Asimismo, se disminuye la penetración, aporta mayor ductibilidad y estabilidad térmica, así como se incrementa la temperatura de ablandamiento (The Asphalt Institute, 1977, 2008).

Generalmente, la cantidad de polímero que se adiciona al asfalto es de 2-6% en masa. La adición de una mayor cantidad de polímero provoca un incremento en los costos de producción (hasta un 25%) y complicaciones en la manipulación, bombeo y operación del material. Adicionalmente, disminuye la

compatibilidad entre el asfalto-polímero, lo que conduce a una separación de fases y a la baja estabilidad en el almacenamiento a altas temperaturas (160-200°C).

Una desventaja de la modificación de asfalto es el alto costo, pero si se hace un análisis del costo a largo plazo (es decir, la vida útil del material) se puede concluir que el elevado costo inicial se compensa por la reducción del mantenimiento futuro y aumento en la vida útil del pavimento (The Asphalt Institute, 1977).

Durante la separación de fases, la fase rica en polímero migra a la parte superior del tanque, mientras que la fase rica en asfalto se segrega en la parte inferior (Wulf Rodríguez, 2008; Polacco, Berlincioni, Biondi, Stastna y Zanzotto, 2005). En el mismo sentido, las condiciones de procesamiento del asfalto son un factor determinante en las propiedades finales de la mezcla, por lo que se debe realizar con las condiciones óptimas de tiempo, temperatura y cantidad del polímero modificador (Hinislioglu y Agar, 2004).

Finalmente, la selección del polímero modificador depende del uso que se le dará al asfalto y a las condiciones a las cuales será sometido. Las propiedades que presentan mejoría en el asfalto modificado son las siguientes (Becker, Mendez y Rodríguez, 2001; Vargas Hernández, 2005):

- Mayor elasticidad (polímeros de cadenas largas).
- Suficiente adherencia y resistencia al flujo a altas temperaturas.
- Flexibilidad a bajas temperaturas.
- Estabilidad a temperaturas elevadas.
- Resistencia a la deformación y al envejecimiento, ya que se mantienen las propiedades del modificador.
- Mayor adherencia (polímeros de cadenas cortas).
- Mayor cohesión (el polímero refuerza la cohesión de la mezcla).
- Mejora la vida útil de las mezclas.
- Reduce el costo de mantenimiento.

1.4 POLÍMEROS

En la industria de la construcción el uso de plásticos supera a otros materiales por la gran ventaja que tienen debido a su gran durabilidad, a la elevada resistencia a la corrosión, sus ideales propiedades mecánicas, así como su fácil y seguro manejo (The Asphalt Institute, 1977, 2008).

La industria de los plásticos constituye un mercado potencial por el elevado volumen de ventas que tiene anualmente, debido principalmente a la gran variedad de productos. Algunos ejemplos son: plásticos para embalaje, artículos para la industria automotriz, materiales empleados en el sector salud y en la industria de la construcción, etcétera. No obstante, el elevado consumo de estos materiales ha contribuido al aumento de residuos sólidos. Las ventajas que presentan los plásticos en comparación a otros materiales son (Siddique, Khatib y Kaur, 2008):

- Extrema versatilidad y flexibilidad para satisfacer necesidades técnicas concretas.
- Peso más ligero en comparación con otros materiales sustitutos, lo que representa una reducción en el consumo de combustible durante su transporte.
- Durabilidad.
- Resistencia a productos químicos, agua y al impacto.
- Excelentes propiedades de aislamiento térmico y eléctrico.
- Los costos de producción.
- Capacidad de combinarse con otros materiales, como por ejemplo: aluminio, papel, adhesivos, polímeros, fibras, asfaltos, etc.

1.5 CLASIFICACIÓN POR CANTIDAD DE ESTRUCTURAS QUÍMICAS DEL POLÍMERO

Los polímeros son sustancias de alto peso molecular formados por la unión de cientos de miles de pequeñas moléculas llamadas monómeros (compuestos

químicos con moléculas simples). La topología de estos polímeros puede ser lineal (formado por una sola cadena de monómeros), ramificada, o tipo estrella (entrecruzamientos entre átomos de distintas cadenas).

Además de los polímeros clásicos que se producen y se comercializan desde hace años, cada día aparecen nuevos productos. Dada la gran variedad de materiales poliméricos es necesario agruparlos de acuerdo a sus características para facilitar su entendimiento y estudio de sus propiedades (Caballero, 2006).

La clasificación de estos materiales que presentamos a continuación considera varios aspectos, como son: las estructuras químicas, el comportamiento frente al calor, las propiedades mecánicas y los tipos de aplicaciones, entre otras.

1.5.1 Homopolímeros

Los homopolímeros están constituidos por la repetición de una unidad química (monómero) que forma una cadena homogénea. Esta estructura contiene pocas irregularidades en los extremos de la cadena o en las ramificaciones. Algunos ejemplos son: polietileno, poliacetato de vinilo, poliestireno.

1.5.2 Copolímeros

Tienen varias unidades estructurales distintas que forman cadenas heterogéneas, como son los copolímeros de estireno, el estiren-butadieno-estireno (SBS), el estireno-isopreno-estireno (SIS), el estireno-etileno/buteno-estireno (SEBS), o el etilvinil.acetato (EVA).

1.6 CLASIFICACIÓN SEGÚN EL COMPORTAMIENTO MECÁNICO

1.6.1 Fibras

Tienen una relación elevada entre la longitud y el diámetro. Tradicionalmente son empleadas para reforzar y endurecer al asfalto, en particular en la industria de los impermeabilizantes. Están constituidas de macromoléculas lineales y se

mantienen orientadas de manera longitudinal. Pueden ser hilados y usados como textiles, para la fabricación de ropa, alfombras, sogas, etc. Algunos ejemplos son: poliésteres, poliamidas y poliacrilonitrilo (Wulf Rodríguez, 2008; Lu e Isacsson, 2001; Becker, Méndez, y Rodríguez, 2001; Caballero, 2006; Vargas Hernández, 2005).

1.6.2 Elastómeros o cauchos

Después que una deformación es provocada bajo la acción de una fuerza, estos materiales se caracterizan por regresar a su forma original, independientemente de la magnitud de la deformación y del tiempo. Existen diferentes tipos de cauchos que se clasifican en dos grandes grupos: el caucho natural y el caucho sintético; la principal diferencia entre ambos radica en el origen de las materias primas. El caucho natural se obtiene a partir de un fluido lácteo llamado látex, producido por muchas especies vegetales típicas de regiones tropicales, mientras el caucho sintético se obtiene a partir del procesamiento de hidrocarburos. El efecto que producen en el asfalto es el incremento de la viscosidad y de la elasticidad, además de mejorar sus propiedades a bajas temperaturas y la resistencia a la deformación permanente. Como ejemplos están el polibutadieno (PB), el copolímero estireno-butadieno (SBR) y el polímero tribloque estireno-butadieno-estireno (SBS) (Lu e Isacsson, 2001; Caballero, 2006; Vargas Hernández, 2005; Rojas de Gáscue, López, *et al.*, 2005).

1.6.3 Polímeros plásticos

Actualmente existen más de 20 familias de plásticos disponibles para ser comercializados, cuya clasificación general es determinada por el comportamiento térmico que presentan los polímeros. En esta clasificación los plásticos se agrupan en termofijos y termoplásticos (Caballero, 2006).

1.6.3.1 Termofijos

Algunos de los primeros materiales de moldeo producidos con fines comerciales fueron los termofijos. Estos materiales tienen muchos enlaces transversales que impiden el ablandamiento al calentarse. Las resinas termofijas mejoran la adhesión, la resistencia y la durabilidad del material. La limitación con estos polímeros es su elevado costo, por lo que su aplicación se reduce en áreas altamente especializadas como la industria bélica. Estos polímeros incrementan la rigidez del asfalto modificado, por la formación de una red tridimensional. Como ejemplos tenemos las resinas epóxicas y fenólicas, el fenol-formaldehído y los poliésteres insaturados (Lu e Isacson, 2001; Caballero, 2006; Vargas Hernández, 2005).

1.6.3.2 Termoplásticos

Los termoplásticos son polímeros de cadenas largas que, a diferencia de los polímeros termofijos, pueden calentarse, fundirse, moldearse y enfriarse repetidas veces. Estos polímeros al mezclarse con el asfalto producen un aumento en la viscosidad y rigidez del material a temperatura ambiente, pero no son elásticos y tienden a separarse a temperaturas elevadas. Los plásticos se caracterizan por una relación resistencia-densidad alta y excelentes propiedades para aislamiento térmico y eléctrico. Las moléculas no se entrecruzan en estos materiales. Como ejemplos tenemos el polietileno (PE), el propileno (PP), el cloruro de polivinilo (CPV), el poliestireno (PS), el acetato de vinil etileno (EVA) y nylon (Lu e Isacson, 2001; Becker, Méndez, y Rodríguez, 2001; Chiman, Sanabria, Hernández y Chiman; Agnusdei e losco; Caballero, 2006).

Actualmente, el polietileno es el termoplástico más usado en nuestra sociedad. Su historia comienza en 1932 en Gran Bretaña, en los años que siguieron a la profunda recesión del desplome de Wall Street en 1929. Después de varios intentos, en 1935 se descubrió el Polietileno (PE). El PE tiene una estructura

muy simple, es una molécula formada por una cadena larga de átomos de carbón y en cada uno de ellos están unidos por dos átomos de hidrógeno (Conde, 2006).

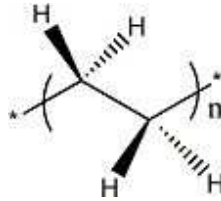


FIGURA 1. Estructura Química Fundamental del Polietileno (PE).

El polietileno es un polímero de cadena lineal no ramificada, y su estructura química fundamental es representada como $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$. Se obtiene mediante la polimerización por adición del etileno, que consiste en la unión de varios monómeros semejantes. Estas moléculas se unen mediante enlaces covalentes dobles, de modo que las moléculas comparten dos electrones. Los enlaces pueden romperse por medio de un agente iniciador o catalizador que normalmente suele ser la luz o el calor, luego los monómeros se unen con otros que tienen electrones libres y así se forma una cadena (Textos científicos).

El mecanismo general implica las fases siguientes: iniciación del radical libre, propagación de la cadena del polímero y terminación de la cadena. Una ventaja importante que tiene la polimerización del etileno es la posibilidad de variar la concentración del monómero, la temperatura y la concentración del catalizador. Con estos parámetros es posible de controlar la rapidez de polimerización y el peso molecular del polímero (Textos científicos).

Los productos hechos de PE sirven para materiales de construcción, de empaque, etcétera. Este polímero es bastante barato y debido a que es muy versátil puede moldearse y extrudirse; puede moldearse a casi cualquier forma (Conde, 2006).

Se ha descubierto que el polietileno es uno de los aditivos de polímero más eficaces para la modificación del asfalto, porque minimiza el agrietamiento a bajas temperaturas y reduce la deformación permanente a temperaturas elevadas bajo cargas pesadas. Con la adición de diferentes polietilenos al asfalto, el

comportamiento del PE aumenta a altas temperaturas mientras que el índice de fluidez del polímero disminuye. En temperaturas bajas el rendimiento del asfalto disminuye lo mismo que el índice de fluidez del polietileno (Ouyang, Wang, Zhang y Zhang, 2005; Yousefi, 2003). Desafortunadamente, el asfalto se separa del polietileno cuando se almacena a temperatura alta, que es el principal obstáculo para la aplicación del polietileno en la pavimentación de asfaltos modificados (Ouyang, Wang, Zhang y Zhang, 2005).

1.7 TIPOS DE POLIETILENO (PE)

El polietileno ocupa una importante posición en el mercado de productos termoplásticos, y es ampliamente usado en automóviles, construcción e industrias eléctricas. Especialmente, el desarrollo de tecnologías de metaloceno es considerado como un avance que perfecciona sus propiedades físicas y extiende sus aplicaciones. Según la tecnología que se emplee se pueden obtener dos tipos de polietileno: el de baja densidad y el de alta densidad.

1.7.1 Polietileno de Baja Densidad (PEBD)

El Polietileno de Baja Densidad es un polímero de adición, conformado por unidades repetitivas de etileno. En el proceso de polimerización el etileno es polimerizado a altas presiones. La estructura de este polímero es altamente ramificada, esto hace que tenga una densidad más baja que la del PEAD (Textos científicos). Este polietileno se fabrica de dos maneras:

- A alta presión se emplean los iniciadores de radicales libres como catalizadores de polimerización de etileno. Con esta fabricación se obtiene el polietileno de baja densidad ramificado (PEBD).
- A baja presión se emplean catalizadores tipo Ziegler Natta y se usa el buteno-1 como comonomero (monómero alterno que se adiciona al reactor de polimerización con objeto de modificar las características del producto

obtenido). De esta forma es como se obtiene el propileno de baja densidad lineal, que sirve para hacer películas más delgadas y resistentes.

El polietileno de baja densidad tiene transparencia, flexibilidad, tenacidad y economía, esto hace que tenga diversos usos y aplicaciones, como bolsas de supermercados o industriales. También sirve para hacer películas, hojas, moldeo por inyección, papel, recubrimientos de cables y de alambres (Chiman, Sanabria, Hernández y Chiman, Agnusdei e losco)

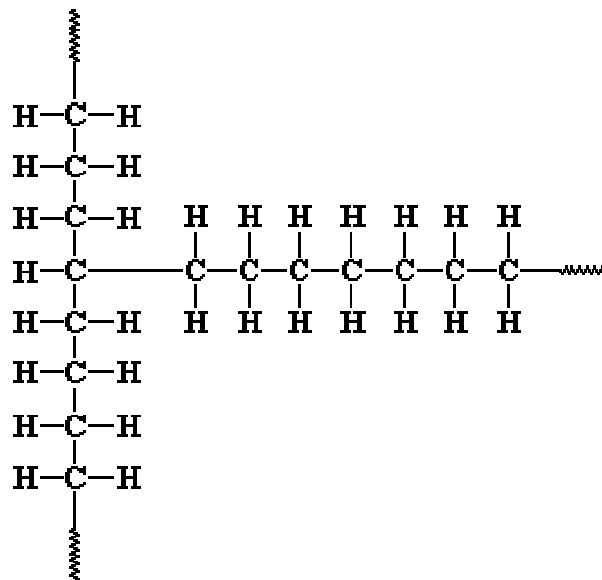


FIGURA 2. Estructura del Polietileno de Baja Densidad (PEBD).

También existe el Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLPDE), el cual se obtiene polimerizando el etileno con un alqueno a baja presión, en disolución, suspensión o fase gaseosa y en presencia de catalizadores. Se trata de un polímero con ramificaciones muy cortas y uniformes que tienen alta temperatura de fusión y buena resistencia a la tracción, al rasgado y a la perforación o punción, así como buena resistencia al impacto a temperaturas muy bajas (hasta -95°C) y en películas posee excelente elongación. Sus principales aplicaciones son como película encojible, película estirable, bolsas grandes para uso pesado, acolchado

agrícola, o se utiliza en la fabricación de objetos moldeados por extrusión o soplado.

1.7.2 Polietileno de Alta Densidad (PEAD)

El polietileno de alta densidad es un polímero de adición conformado por unidades repetitivas de etileno. El proceso de polimerización es a bajas presiones, mediante radicales libres. El polietileno de alta densidad es un polímero cuya estructura es lineal, sin ramificaciones (Textos científicos).

Fue en el año de 1953 cuando Karl Ziegler, en Alemania, descubrió la forma de organizar las moléculas de etileno durante la polimerización, mediante el uso de un catalizador logrando con presiones y temperaturas menores de reacción. De ese modo apareció el Polietileno de Alta Densidad (PEAD) (Conde, 2006).

El PEAD se transforma en varias formas por medio de rotomoldeo, extrusión o soplado. Debido a sus propiedades, se emplea para hacer recipientes moldeados por soplado, como las botellas y los tubos plásticos. Casi el 85% de estas botellas se hacen de PEAD. Otras aplicaciones son los envases de detergentes, aceites lubricantes, bolsa de supermercado, para shampoo, etc. (Chiman, Sanabria, Hernández y Chiman, Agnusdei e losco)

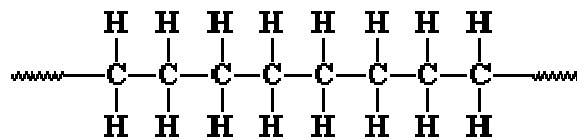


FIGURA 3. Estructura del Polietileno de Alta Densidad (PEAD).

La principal diferencia entre el PEBD y el PEAD radica en que el primero tiene más flexibilidad, por las numerosas ramificaciones (dos o cuatro átomos de carbono) en la cadena polimérica, mientras que las cadenas del PEAD no presentan ramificaciones, lo que permite un mayor empaquetamiento de las moléculas y por tanto mayor rigidez en el polímero.

1.7.3 Polietileno Bimodal

Otro tipo de polietileno usado para la modificación del asfalto es el Polietileno Bimodal. Esta resina de polietileno bimodal está diseñada para aplicaciones de gasoductos que requieren resistencia hidrostática a largo plazo, resistencia a la formación lenta de grietas y a su rápida propagación. Este nuevo polietileno de avanzada arquitectura molecular proporciona mejores características de rendimiento que brinda a los fabricantes más variedad de usos. Son producidos en una sola etapa y por lo tanto comprenden dos componentes homopolímeros o dos componentes copolímeros, donde el polietileno contiene un homopolímero de etileno y un copolímero de etileno (Martínez, 2007).

Generalmente uno tiene un peso molecular relativamente bajo y una densidad relativamente alta, y el otro tiene un peso molecular relativamente alto y una densidad relativamente baja. Algunas propiedades de los polietilenos se muestran en la Tabla 1 (Textos científicos).

PROPIEDAD	PEBD	PEAD	PE BIMODAL
Densidad (g/cm ³)	0,92-0,93	0,95-0,96	0,94-0,97
Cristalinidad (%)	65	95	25

1.8 FUNCIONALIZACIÓN DEL POLIETILENO (PE) CON ANHÍDRIDO MALEICO (MAH)

El polietileno funcionalizado se produce por el injerto de monómeros insaturados polares en estado de fusión, solución o estado sólido. Este tipo de polímero es ampliamente usado en mezclas de polímeros. Entre estos monómeros no saturados, el anhídrido maleico es ampliamente utilizado (Huang, Zhou, Cui, Xie y Tong, 2009).

El anhídrido maleico puro es un sólido cristalino incoloro o blanco de olor acre, irritante y muy corrosivo. En solución con agua es un ácido fuerte que reacciona de forma violenta con bases y oxidantes fuertes. Este material se considera estable. Sin embargo, debe mantenerse alejado de la humedad, el calor o la llama (Occupational Safety & Health Administration, 2003).

Reacciona con agua para formar el ácido maleico. A bajas temperaturas, con la adición de alcoholes, permite la formación de semiésteres, mientras que a elevada temperatura con presencia de catalizadores de esterificación, se elimina agua produciendo di ésteres. La alta reactividad del anhídrido maleico se debe a la presencia del doble enlace en la estructura. Por la adición de olefinas se forman anhídridos alqueno-succínicos. El anhídrido maleico es utilizado para reacciones de homo polimerización y copolimerización.

En la industria, el anhídrido maléico se produce por medio de una oxidación catalítica de hidrocarburos en fase gaseosa. Uno de los materiales de mayor utilización para tal fin es el benceno; sin embargo, recientemente el uso de sustancias como hidrocarburos de cuatro carbonos ha tomado mayor importancia. Comercialmente los productos más relevantes obtenidos a partir del anhídrido maleico son las resinas de poliéster y alquílicas, lacas, plastificantes, copolímeros y lubricantes (Occupational Safety & Health Administration, 2003).

La polimerización de injerto de MAH en PE se encuentra acompañada de reacciones secundarias, como entrecruzamiento, que conducen a geles de alto contenido. Muchos esfuerzos se han hecho para mejorar el grado de injerto y reducir el contenido de gel (Huang, Zhou, Cui, Xie y Tong, 2009).

El polímero funcionalizado con anhídrido maleico puede ser utilizado como un precursor de copolímero en mezclas de polímeros, como un promotor de adhesión con el vidrio o fibra de carbono, y como ayuda a la transformación del reciclado de residuos plásticos. Los métodos que generalmente se adoptan para la funcionalización consisten en el injerto de anhídrido maleico (MAH) en presencia de peróxido orgánico en estado de fusión, en estado sólido o en solución.

Para la funcionalización de polímeros iniciada con peróxido, en estado fundido, el entrecruzamiento de la cadena puede ocurrir simultáneamente con la reacción de injerto. Para el polietileno, la reacción dominante es el entrecruzamiento, que a veces daña gravemente la reología natural y las características de transformación del producto funcionalizado (Zhang y Li, 2003).

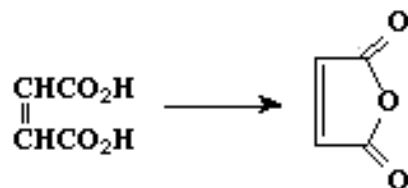


FIGURA 4. Estructura del Anhídrido Maleico (MAH).

CAPÍTULO II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 HIPÓTESIS

De acuerdo con los antecedentes expuestos, en esta investigación se infiere que de las mezclas de asfalto analizadas, el sistema asfalto/polímero bimodal-MAH presentará las mejores propiedades reológicas, morfológicas, térmicas y mecánicas, dadas las bondades del polímero bimodal y la existencia del grupo reactivo MAH.

Ha quedado demostrado que, en contraposición con el sistema asfalto/polímero bimodal-MAH, los polietilenos de alta y baja densidad son incompatibles con el asfalto debido a su cristalinidad, pero son considerados como buenos modificadores de asfalto por sus excelentes propiedades mecánicas y reológicas. Con esta premisa, la preparación del asfalto modificado (AM) con polietilenos (PEAD, PEBD y bimodales) conduce a sistemas sumamente heterogéneos y con baja estabilidad cuando son sometidos a un almacenamiento a altas temperaturas. Esta limitación se incrementa con el grado de cristalinidad del polímero modificador, por su baja solubilidad con la fracción malténica. Con base a las referencias consultadas, el nivel de compatibilidad de polímeros inmiscibles aumenta con la presencia de grupos funcionales reactivos.

Por lo tanto, se conjetura que al introducir un grupo funcional reactivo (anhídrido maleico) en el polietileno, aumentará su compatibilidad con el asfalto, al favorecer la formación de enlaces covalentes producidos por reacciones *in situ* que ocurren durante el procesamiento y prueba de estabilidad térmica (proceso de curado) entre los grupos funcionales de la fase asfáltica (ácidos carboxílicos, ésteres, etc.) y el anhídrido maleico injertado en los polietilenos. Como resultado de esta modificación química del asfalto se obtendrán materiales más estables a los cambios de temperatura, mejoramiento en las propiedades mecánicas, reológicas, mayor resistencia a efectos de envejecimiento y de los solventes.

2.2 OBJETIVOS

Con el propósito de validar la hipótesis postulada se han establecido los siguientes objetivos generales:

- 1) Establecer la relación propiedad (AM)/polímero modificador.
- 2) Analizar el efecto que tiene el anhídrido maléico injertado en el PEBD, PEAD y PE bimodal en cada una de las propiedades reológicas, térmicas y grado de compatibilidad entre la mezcla asfalto-polímero.
- 3) Proponer el material que presenta las mejores propiedades, en caso que exista el mismo grado de compatibilidad entre las mezclas analizadas.

Para cumplir con estos objetivos generales, se establecieron los siguientes objetivos particulares:

- a) Modificar asfalto AC-20 con polietilenos de baja densidad, alta densidad y bimodal a una concentración constante del 4% en masa con respecto al asfalto y con las mismas condiciones de procesamiento.
- b) Modificar asfalto AC-20 con polietilenos funcionalizados a una concentración de 4% y con las mismas condiciones de procesamiento que sus homólogos no funcionalizados.
- c) Caracterizar asfalto AC-20 y el AM empleando las siguientes técnicas:
 - Temperatura de ablandamiento (ASTM D-1084).
 - Penetración (ASTM D-5).
 - Microscopia por fluorescencia.
 - Prueba de almacenamiento a altas temperaturas.
 - Reología (pruebas oscilatorias a esfuerzo constante en la región viscoelástica lineal).

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES

3.1.1 POLÍMEROS MODIFICADORES

Los polímeros modificadores de asfalto empleados en esta investigación fueron gentilmente donados por el Instituto de Investigaciones en Materiales.

3.1.2 ASFALTO

Para la preparación de los diferentes AM se empleó asfalto AC-20 que fue obtenido por PEMEX Salamanca, y cuya composición es de 80% maltenos y 20% asfaltenos (basada en la solubilidad en n-heptano, ASTM D3279-90). Su penetración es de 56 dmm (25°C, ASTM D-5). La temperatura de ablandamiento es de 45°C (ASTM D-36); mientras que su viscosidad Brookfield es de 368 Pa.s (135°C, ASTM D4402-87). La caracterización del asfalto se realizó en trabajos previos.

3.1.3 PREPARACIÓN DEL ASFALTO MODIFICADO

El asfalto modificado se preparó en un pequeño reactor de acero inoxidable (FIGURA 5) que contenía 200 gramos de asfalto AC-20. Éste se precalentó a una temperatura de 120 °C y se agitó a 500 rpm con una propela de bajo corte con motor eléctrico. La cantidad de polímero pesada (4% en masa de polímero con respecto a la masa de asfalto) se adicionó lentamente al asfalto a una temperatura de 160 °C, manteniendo agitación continua y en atmósfera inerte para evitar la oxidación del asfalto o degradación del polímero. El tiempo de procesamiento de la mezcla duró 4 horas, con el fin de garantizar la homogeneidad de la misma. El procedimiento se reprodujo en todas las mezclas, evitando errores experimentales

que pudieran alterar el comportamiento físico-químico y reológico de los materiales.

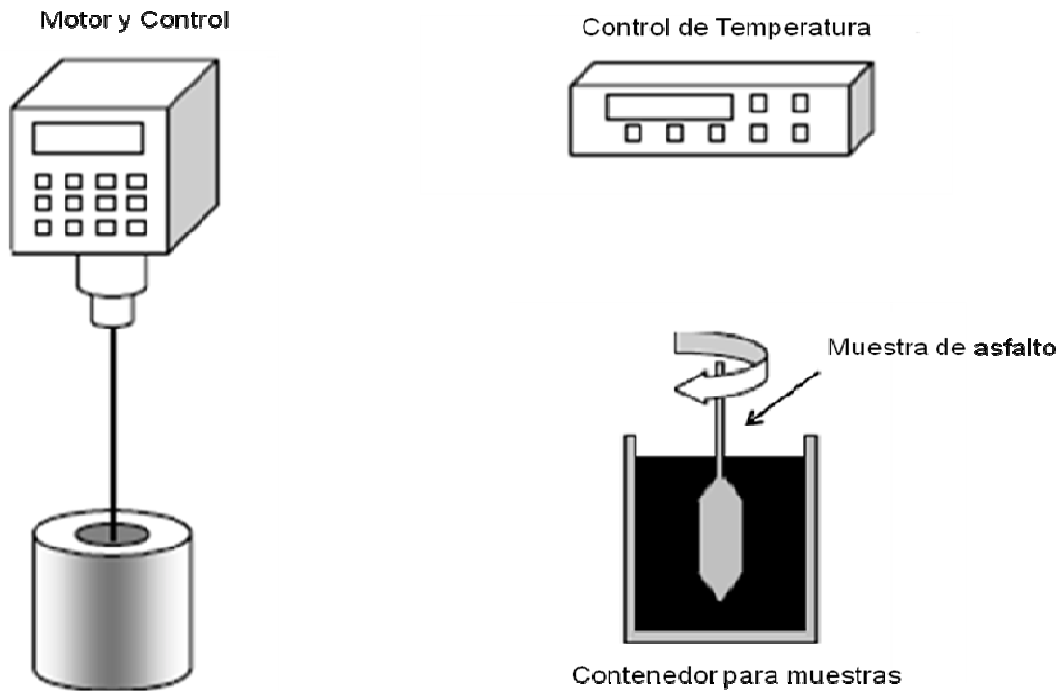


FIGURA 5. Sistema empleado para la modificación de asfalto.

3.1.4 CARACTERIZACIÓN DEL ASFALTO MODIFICADO

3.1.5 PENETRACIÓN

Esta prueba valúa la distancia de penetración de 100 g de muestra de asfalto o asfalto modificado por medio de una aguja con las características que indica la norma ASTM D-5 a 25 °C, durante cinco segundos. La distancia se reporta en unidades de dmm. Se espera que si una muestra obtiene una baja penetración, tendrá una temperatura de ablandamiento alta (FIGURA 6).

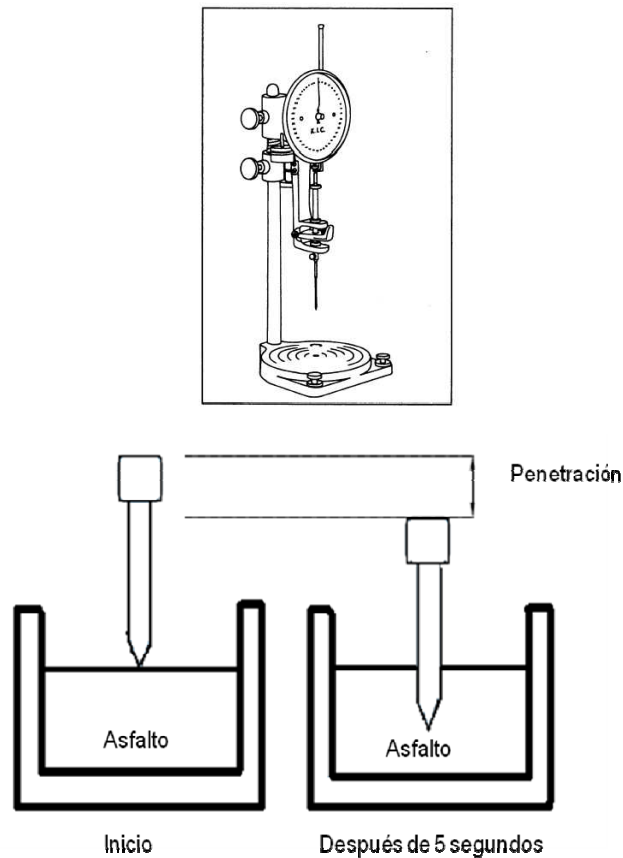


FIGURA 6. Equipo empleado para la medición de la penetración del asfalto y del AM.

3.1.6 TEMPERATURA DE ABLANDAMIENTO

El punto de ablandamiento es la temperatura en la cual el asfalto llega a su nivel de fluidez. A la prueba también se le conoce como Ring and Ball (R&B). La temperatura resultante indica un cambio en la consistencia del material. El método consiste en un recipiente que contiene 800 ml de etilenglicol, el cual es calentado por medio de una parrilla a una agitación constante de 60 rpm. Dentro del recipiente se coloca un anillo de latón lleno de asfalto a una altura determinada por la norma ASTM; sobre este anillo se coloca una esfera de acero inoxidable (FIGURA 7). La muestra se calienta lentamente hasta que la esfera metálica atraviesa la muestra de asfalto; cuando esto sucede, a la temperatura marcada se le conoce

como temperatura de ablandamiento. La prueba muestra el desempeño del asfalto a altas temperaturas.

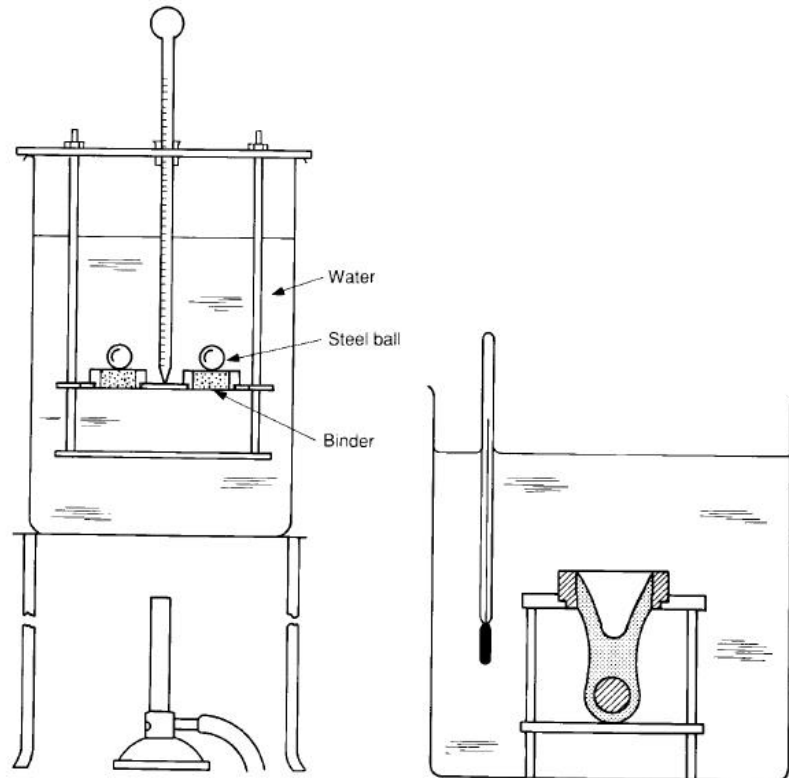


FIGURA 7. Evaluación de la temperatura de ablandamiento del asfalto y del AM.

3.1.7 PRUEBA DE ESTABILIDAD DE ALMACENAMIENTO A ALTAS TEMPERATURAS

La prueba de estabilidad de almacenamiento a altas temperaturas consiste en un tubo de prueba de 3.5 cm de diámetro y 19 cm de largo revestido con aluminio. El tubo contiene una muestra de asfalto modificado a temperatura ambiente. El tubo sellado se coloca de manera vertical dentro de una estufa y se calienta hasta una temperatura de 160 °C durante 72 horas. Posteriormente, la muestra se enfría a temperatura ambiente y se hacen tres cortes del mismo tamaño. En cada sección resultante se midió la temperatura de ablandamiento y fue caracterizada por reología y microscopia por fluorescencia.

3.9 MICROSCOPIA ÓPTICA DE FLUORESCENCIA

La microscopia óptica de fluorescencia es el experimento que permite que una molécula exhiba luz con una longitud de onda visible para el espectro del ojo humano. En este caso es una prueba para obtener la morfología de las muestras, y se realizó en un microscopio óptico de fluorescencia Carl-Zeiss, KS 300 a temperatura ambiente con un aumento de 20x. En este microscopio se injertan filtros entre la luz ultravioleta y la muestra para revelar un color gris de diferentes tonalidades que nos ayuda a diferenciar las distintas fases que se forman. El filtro utilizado fue ajustado a una longitud de onda de 390 a 450 nm, lo que permitió distinguir dos fases: una clara en la que se encuentra el polímero y otra más oscura formada por el asfalto.

3.10 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

Las mediciones de las propiedades reológicas de todas las muestras se hicieron a esfuerzo controlado en un reómetro AR-1000N con una geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro (FIGURA 8). Aproximadamente 1.0 gramo de muestra se colocó en el plato inferior del reómetro. Posteriormente, la muestra se calentó hasta que fluyó. El plato superior se bajó lentamente hasta establecer contacto con la muestra fijando una distancia de 1 mm (gap) y el exceso fue retirado con una espátula. El barrido de temperatura se realizó en un intervalo de -5 a 120 °C con incrementos de 2 °C/min, asegurando la región viscoelástica lineal.

El barrido de frecuencia se trabajó en un intervalo de 0.1 a 100 rad/s a temperatura y deformación constantes (en condiciones de región viscoelástica lineal). Las muestras de asfalto modificado con polietilenos convencionales y polietilenos funcionalizados con anhídrido maleico, así como las secciones alto y fondo de cada sistema fueron estabilizados térmicamente durante quince minutos a cada temperatura de prueba.

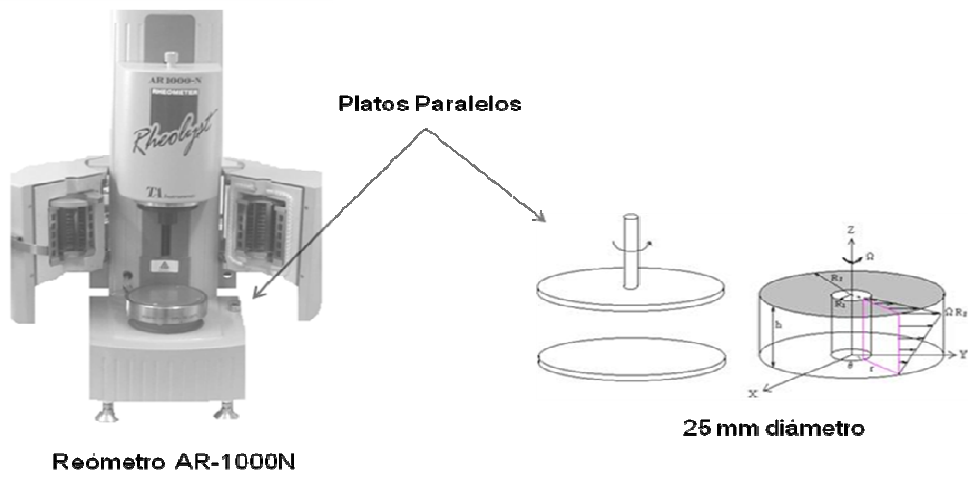


FIGURA 8. Caracterización reológica del asfalto y del asfalto modificado.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las pruebas de caracterización a las que se sometieron las diferentes mezclas de asfalto modificado (AM) aportaron resultados reveladores. Los polímeros modificadores (PM) utilizados en los desarrollos experimentales tuvieron comportamientos disímiles. Cada variación conlleva un contexto y conclusiones particulares. En el presente capítulo se contrastarán los resultados obtenidos de cada una de las pruebas con las premisas de los objetivos establecidos al inicio de esta investigación.

4.1 POLÍMEROS MODIFICADORES

La TABLA 2 presenta las características de los polímeros modificadores empleados en esta investigación. Los polietilenos funcionalizados presentan diferentes porcentajes de injerto de MAH, elemento a tomarse en cuenta al momento de analizar los resultados obtenidos en las pruebas.

	DENSIDAD (g/cm ³)	CRISTALINIDAD (%)	MAH (%)
PEBD	0.92 – 0.93	65	-
PEBD-MAH			1.16
PEAD	0.95 – 0.96	95	-
PEAD-MAH			0.87
PE bimodal	0.94 – 0.97	25	-
PE bimodal-MAH			0.93

Es digno dar mención al Instituto de Materiales de la UNAM, quienes proporcionaron los materiales para las pruebas. Detalles sobre la reacción de funcionalización del polietileno pueden consultarse en Chaoquin Li y Y. Zhan (2003: 191-195).

4.2 ASFALTO MODIFICADO

Como se mencionó en el desarrollo experimental, el asfalto se modificó con una concentración constante de 4% de masa de polietileno a una temperatura de 180 °C, 500 rpm durante 4 horas de procesamiento. Las mismas condiciones de operación se aplicaron para todas las muestras con el propósito de evitar alteraciones en los resultados obtenidos.

4.2.1 Penetración

La FIGURA 9 presenta los resultados obtenidos por la prueba de penetración a temperatura de 25 °C con base a la norma ASTM-D5.

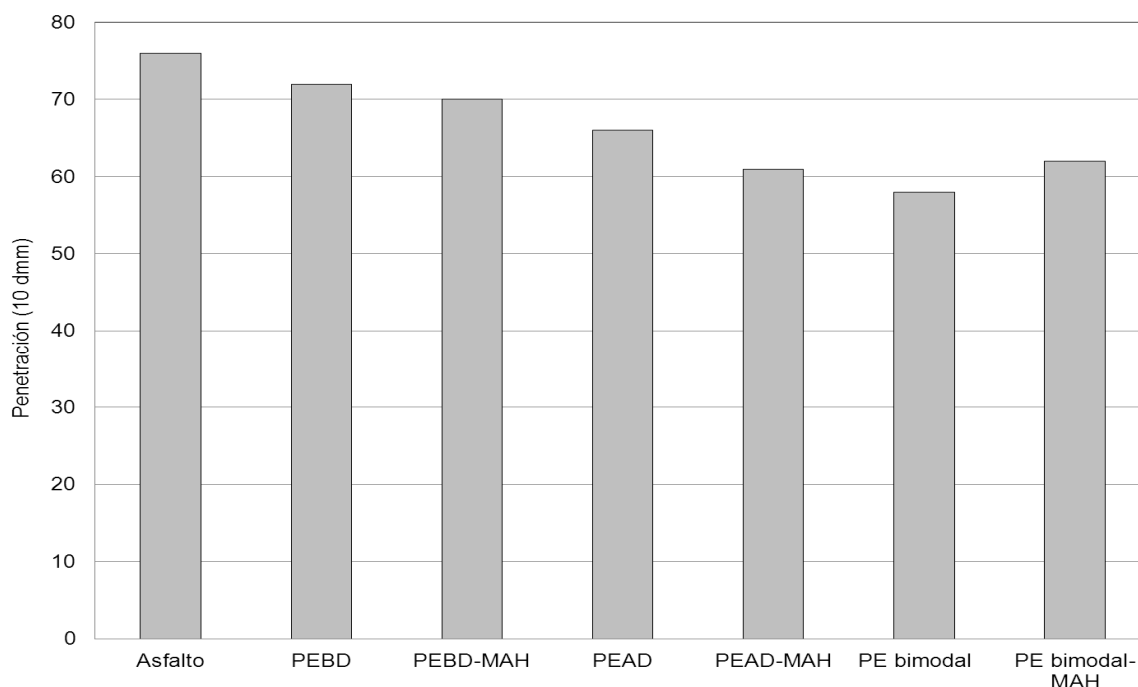


Figura 9. Prueba de Penetración a 25°C.

Se observa que la penetración disminuye con la adición del polímero en el asfalto. Los valores más bajos corresponden al asfalto modificado con el PEAD-MAH y bimodal. No obstante, debe mencionarse que esta prueba es empírica y generalmente se aplica a los asfaltos no modificados.

Tabla 3. Resultados de la 'Prueba de penetración a 25 °C'.

MUESTRA	PENETRACIÓN 10 dmm
Asfalto	76
Asfalto/PEBD	72
Asfalto/PEBD-MAH	70
Asfalto/PEAD	65
Asfalto/PEAD-MAH	61
Asfalto/Bimodal	57
Asfalto/Bimodal MAH	63

Los resultados que muestra la TABLA 3 señalan que el MAH tiene el efecto de aumentar la rigidez del material, con excepción del asfalto/bimodal-MAH. Éste material presentó resistencia en su incorporación con el asfalto, obteniendo finalmente un sistema sumamente heterogéneo.

4.2.2 Temperatura de ablandamiento

A diferencia de sustancias como el agua (que cambia de sólido a líquido a 0°C), el asfalto modificado no tiene un punto de fusión definitivo, característica que se acrecienta al mezclarse con los polímeros. Por el contrario, conforme se aumenta la temperatura cambia de un sólido quebradizo con baja fluidez a un líquido menos viscoso.

La FIGURA 10 presenta la temperatura de ablandamiento del asfalto AC-20 y del asfalto modificado con diferentes polietilenos. Se observa que la temperatura de ablandamiento aumenta con la adición del polímero, lo que indica un aumento en la temperatura en la cual el material empieza a fluir. La mayor temperatura de ablandamiento corresponde al asfalto modificado con PEAD-MAH y asfalto/bimodal,

mientras que el asfalto modificado con PEBD sólo produce un ligero incremento en esta temperatura.

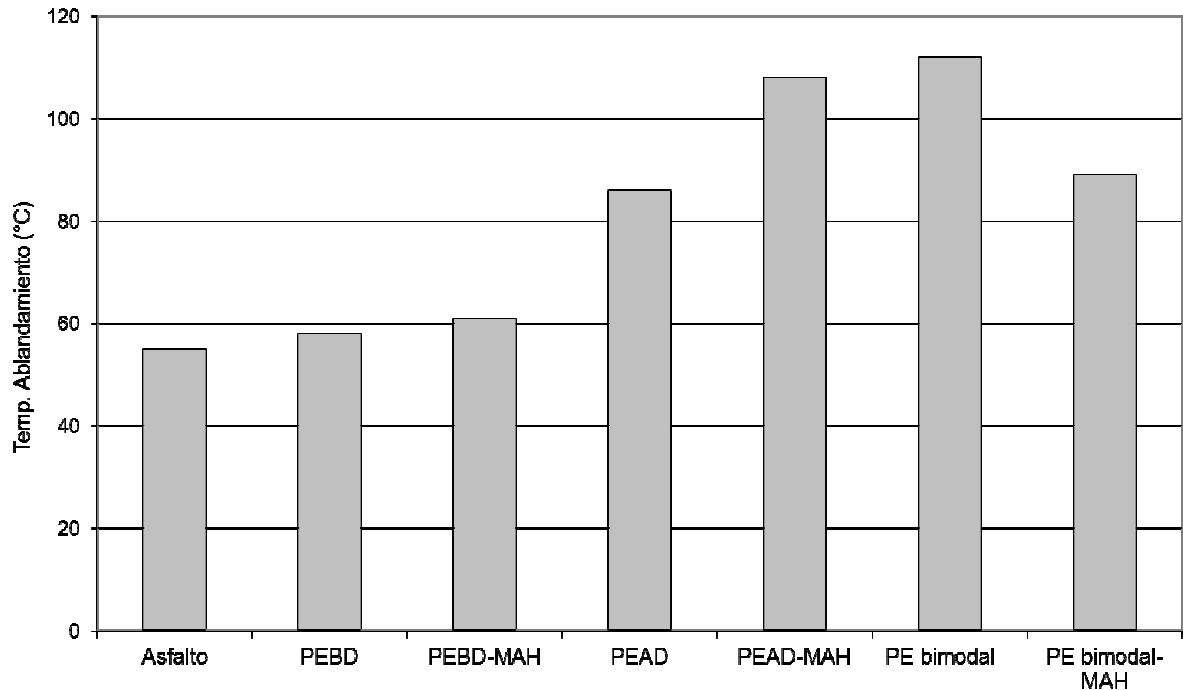


FIGURA 10. Temperatura de ablandamiento del asfalto y AM.

Por otro lado, el efecto que tiene el MAH injertado en el polietileno es el aumento en la temperatura de ablandamiento debido al incremento en la rigidez del material. En el caso del asfalto modificado con polietileno bimodal-MAH, el anhídrido maleico no logra mejorar el nivel de compatibilidad entre el asfalto-polímero, ya que existe una diferencia de casi 20 °C entre este material y su homólogo no funcionalizado. Bajo este argumento, la modificación química en el polímero tiene un efecto contrario al deseado, al reducir el nivel de compatibilidad entre los componentes de la mezcla.

Adicionalmente, el mayor porcentaje de MAH en el PEBD no presenta un gran efecto sobre el progreso de la temperatura de ablandamiento y penetración.

4.2.3 Microscopia óptica de fluorescencia

En la prueba de microscopia, las muestras son iluminadas en el límite del espectro visible para excitar al polímero hinchado. La longitud de onda utilizada se encuentra dentro del intervalo de 390 y 450 nm. Las muestras presentan dos fases: una continua, compuesta por asfaltenos y maltenos que no participan en el proceso de solvatación del polímero; y una dispersa, compuesta por el polímero hinchado por la fracción maltenica.

Las ilustraciones 'a' y 'b' de la FIGURA 11 muestran la morfología del asfalto modificado con PEBD y su homólogo funcionalizado. Se observa en 'a' que el PEBD se dispersa en forma de pequeñas esferas de manera uniforme dentro de la matriz del asfalto; existe gran cohesión entre el asfalto-polímero. Aparentemente el bajo nivel de cristalinidad del PEBD permite un buen nivel de compatibilidad. Al introducir en 'b' el anhídrido maleico al PEBD se logra un mayor grado de dispersión del polímero en la matriz asfáltica: el tamaño de las esferas se reduce y la tensión interfacial disminuye. El cambio de morfología de estos materiales se ve reflejado con el ligero incremento en la temperatura de ablandamiento y la disminución en la penetración del asfalto/PEBD-MAH.

En 'c' y 'd' de la FIGURA 11 se muestra el grado de dispersión para el asfalto modificado con PEAD y PEAD-MAH. Al igual que para los PEBD, las muestras presentan un sistema bifásico con irregularidades en la forma de las partículas del polímero. No existe gran diferencia entre el asfalto modificado con PEAD ('c') y su homólogo funcionalizado ('d'). En este caso, el grado de cristalinidad del PEAD reduce la compatibilidad entre las fases que constituyen el material; no obstante, estos materiales muestran un incremento en la temperatura de ablandamiento y reducción en la penetración. Con base a estos resultados se puede indicar que el MAH aumenta la compatibilidad, aunque no se hace evidente en la morfología que presenta el sistema asfalto/PEAD-MAH.

El asfalto modificado con polietileno bimodal se muestra en 'e'. Pequeñas partículas de polímero existen dentro de la matriz asfáltica. La morfología del material no está bien definida, presenta una débil red polimérica, a la cual se debe

el aumento en la temperatura de ablandamiento y la disminución en la penetración. Sin embargo, el tipo de microestructura es poco estable, lo que conduce a la separación de fases bajo las condiciones de almacenamiento a alta temperatura.

La adición del MAH en el polietileno bimodal define aún más la red polimérica, como se muestra en 'f'. Empero, cabe señalar que la preparación del material presentó mayor grado de dificultad. Dada la baja homogeneidad del sistema y el bajo efecto del MAH sobre la compatibilidad entre el asfalto-polímero, las propiedades mecánicas de la mezcla se ven disminuidas en comparación al sistema asfalto/polietileno bimodal.

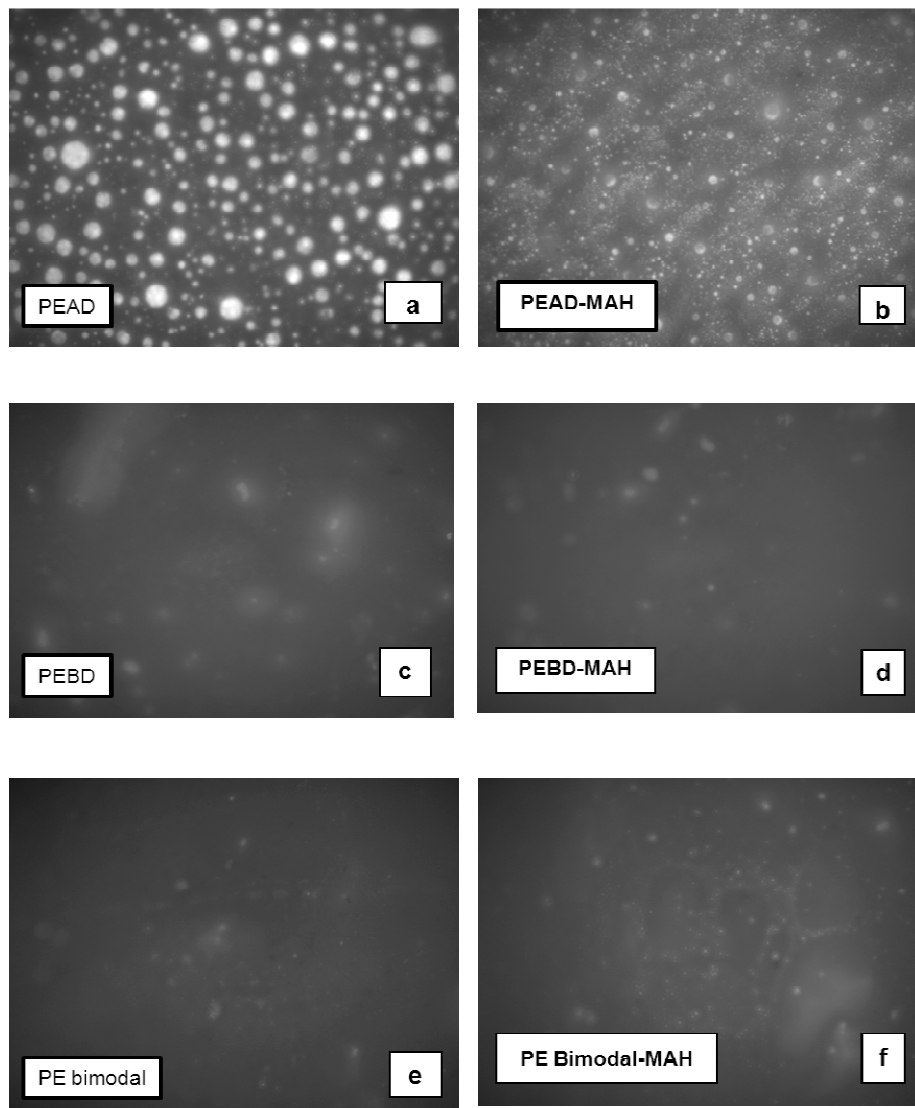


Figura 11. Morfología del asfalto modificado con los diferentes polietilenos.

4.2.4 Prueba de estabilidad a altas temperaturas

La prueba de estabilidad a altas temperaturas tiene como finalidad conocer la compatibilidad y estabilidad que tienen los polímeros modificadores con el asfalto. El indicador primario que brinda es la solubilidad que existe entre el polímero modificador y el asfalto, ya que si estos dos materiales no tienen una alta solubilidad, seguramente los resultados saldrán bajos y se considerarán muestras

inestables. Por ello, indica el grado de estabilidad de la mezcla que se encuentra almacenada a altas temperaturas por largos periodos de tiempo.

Para evaluar la estabilidad de cada material se toman como referencia las temperaturas de ablandamiento medidas en la parte superior e inferior de la muestra contenida dentro de un tubo colocado verticalmente en una estufa a temperatura constante de 180 °C durante tres días. El resultado obtenido se compara con la temperatura de ablandamiento medida a temperatura ambiente. El criterio consiste en que si la muestra presenta una diferencia mayor a 2.5 °C entre la sección superior e inferior, se considera inestable y poco compatible.

La FIGURA 12 presenta la temperatura de ablandamiento entre la sección superior e inferior de cada material, se observa que las muestras con mayor inestabilidad son el asfalto modificado con PEBD, PEBD-MAH, PEAD-MAH y Polietileno bimodal-MAH. La presencia del MAH sobre el polímero no tiene un efecto favorable para el nivel de compatibilidad, aunque disminuye ligeramente la diferencia que existe entre las secciones superior e inferior del PEBD-MAH. Es evidente que la combinación entre cristalinidad y funcionalidad del polímero no tiene efecto sinérgico en el mejoramiento de las propiedades del asfalto.

Finalmente, las muestras de asfalto PEAD y PE bimodal son las que muestran un comportamiento aparentemente estable; con diferencia de temperaturas de 5° C aproximadamente. Estas muestras presentan una ligera separación de fases, por lo que tienen mayor estabilidad a altas temperaturas.

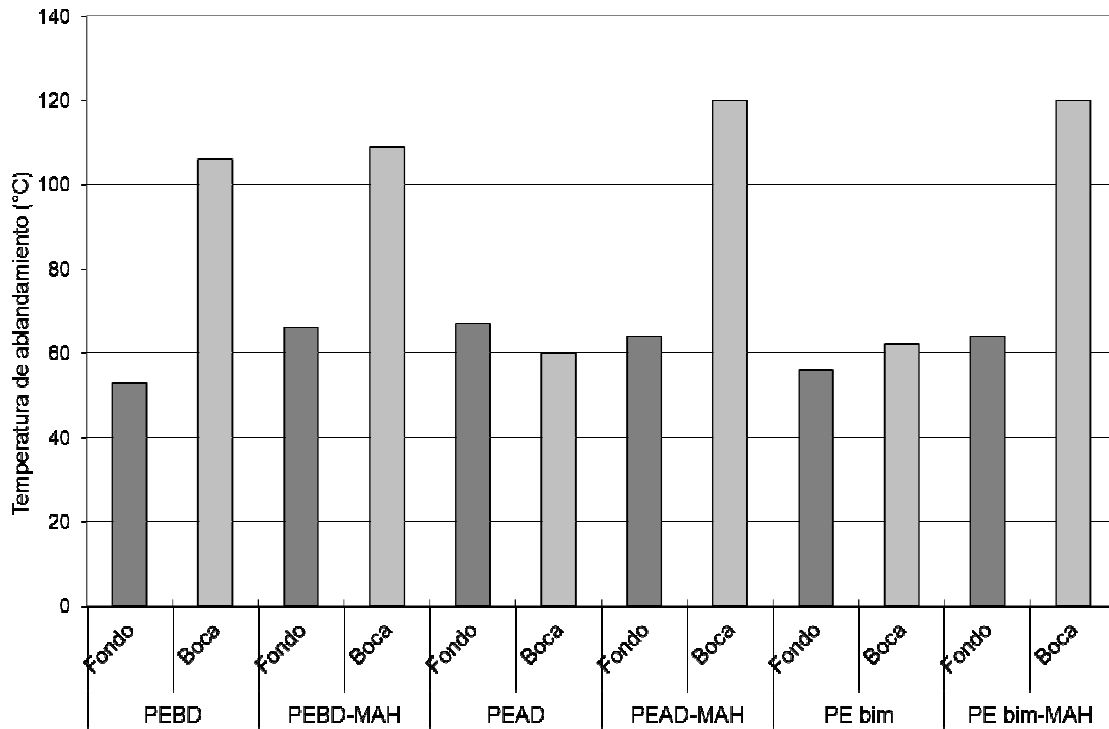


FIGURA 12. Estabilidad a altas temperaturas del AM.

Con la finalidad de que la aplicación del polímero en el asfalto sea efectiva, la concentración recomendable es del 4 al 8% cuando se usan polímeros termoplásticos, en este caso polietilenos. No obstante, es frecuente encontrar que, debido a los bajos niveles de concentración, el polímero se separe del asfalto por falta de estabilización. Esta separación surge por la diferencia de densidad y solubilidad entre el asfalto y el polímero, por lo cual el problema fundamental es controlar la compatibilidad asfalto-polímero para conseguir la morfología requerida y conservar las propiedades del sistema. La morfología no siempre se obtiene de manera uniforme en el sistema, debido a la incompatibilidad que provocan los maltenos en las especies del polietileno y el asfalto.

4.2.5 Sensibilidad a la temperatura

La sensibilidad a la temperatura es el parámetro que verifica la eficacia en la aplicación final del material. Tiene un efecto relacionado a las características del polímero y con la formación de la red polimérica o zona de meseta, por lo que, de obtenerse un valor pequeño, éste se relacionará con el incremento de la elasticidad del material y una menor susceptibilidad a la temperatura de servicio. En otras palabras, para que el índice de sensibilidad sea pequeño debe existir la región de meseta; en esta región el módulo elástico o complejo permanece constante con el aumento de temperatura (Vargas Hernández, 2005).

Tabla 4. Parámetro de sensibilidad a la temperatura, para el asfalto y el asfalto modificado.

MUESTRA	(15-25)	(15-25)	(25-40)	(25-40)	(40-60)	(40-60)	(60-75)	(60-75)
	9.91 rad/s	1 rad/s	9.91 rad/s	1 rad/s	9.91 rad/s	1 rad/s	9.91 rad/s	1 rad/s
PEBD	0.6570	0.6175	0.4007	0.3620	0.2580	0.2221	0.2852	0.2302
PEBD-MAH	0.6551	0.6238	0.4109	0.3778	0.2648	0.2335	0.2714	0.2180
PEAD	0.6583	0.6263	0.4089	0.3764	0.2611	0.2313	0.2762	0.2315
PEAD-MAH	0.6515	0.6174	0.4136	0.3840	0.2654	0.2385	0.2906	0.2486
PEBIM	0.6637	0.6241	0.4091	0.3723	0.2563	0.2247	0.2658	0.2184
PEBIM-MAH	0.6614	0.6231	0.4108	0.3771	0.2592	0.2300	0.2766	0.2328
Asfalto	0.6441	0.5884	0.3860	0.3393	0.2307	0.1897	0.2171	0.1532

Para calcular el índice de sensibilidad a la temperatura se utilizó la siguiente ecuación:

$$\beta' = \log \frac{(G_1^* - G_2^*)}{(T_1 - T_2)}$$

Las FIGURAS 13 y 14 presentan los valores de sensibilidad a 1 rad / s y 9.9 rad / s para el asfalto y sus mezclas con polietileno. Un valor alto en el índice de sensibilidad demuestra alta sensibilidad a la temperatura y baja resistencia a la deformación, por lo que la modificación del asfalto con estos polímeros aumenta el parámetro de sensibilidad.

El índice de sensibilidad es similar tanto para el asfalto como para todas las mezclas; no obstante, una ligera mejora se observa en el PEBD y PE bimodal. Las muestras con los índices de sensibilidad más elevados a las temperaturas analizadas fueron el PEAD-MAH y el PE bimodal-MAH, es concluyente que presentan una menor resistencia a la deformación.

Con los resultados obtenidos es plausible afirmar que la presencia del anhídrido maleico en los polímeros no reduce la resistencia a la deformación ni la sensibilidad a la temperatura.

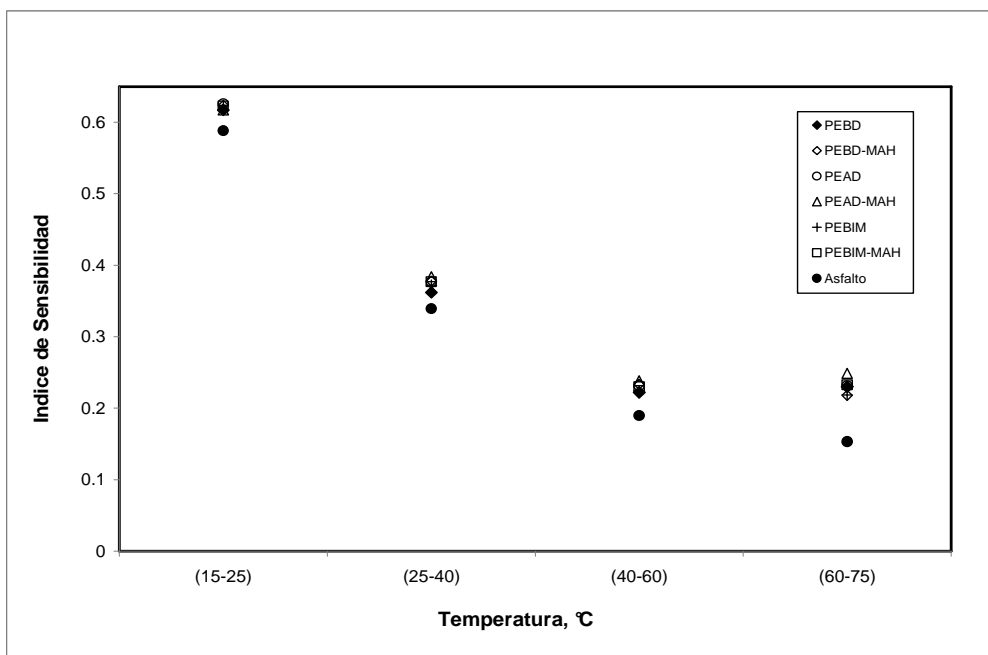


FIGURA 13. Índice de sensibilidad contra temperatura a 1 rad/s para asfalto y AM.

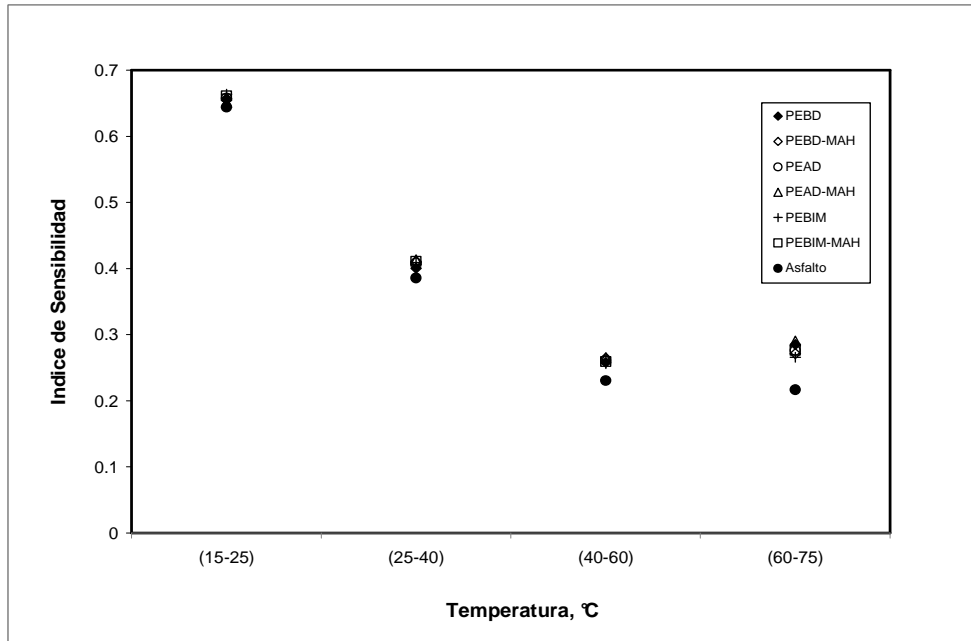


FIGURA 14. Índice de sensibilidad contra temperatura a 9.9 rad/s para asfalto y AM.

4.2.6 Propiedades viscoelásticas del asfalto

La FIGURA 15 ilustra los resultados cuantitativos al graficar el módulo complejo con la $\tan \delta$ contra la temperatura en un rango de temperaturas de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Destaca que la modificación del asfalto con el polietileno haya disminuido el módulo complejo e incrementado la tangente δ . Con ello resulta que los valores altos del módulo complejo con cambios pequeños respecto a la temperatura favorezcan la resistencia a la deformación permanente.

En cuanto a los materiales puestos a prueba en la presente investigación, se observa que el polímero que logró el menor cambio en el asfalto fue el PEBD, debido a que el módulo complejo de éste, a mayores temperaturas, fue muy parecido al primero, aunado a que se mantuvo con los valores menores en la tangente δ (al igual que el asfalto), lo que indica un menor comportamiento elástico. El resto de muestras de AM tienen comportamiento similar, exceptuando al llegar a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde todas las muestras -menos la del PEBD- manifiestan una disminución notable de su tangente δ , indicando un comportamiento elástico.

La FIGURA 16 presenta gráficamente el módulo elástico en función de la frecuencia a una temperatura constante de 40 °C para el asfalto y el asfalto modificado. Se observa que a frecuencias bajas las muestras se encuentran muy separadas y, mientras se acercan a una frecuencia más alta, empiezan a tomar el mismo camino hasta obtener una elasticidad muy parecida, mucho mayor que el asfalto. El PEAD funcionalizado es el polietileno que muestra a baja frecuencia una elasticidad mayor, lo contrario que sucede con el PEBD, por lo que mantiene las características más parecidas al asfalto.

La FIGURA 17 presenta de manera gráfica el módulo elástico en función de la frecuencia a una temperatura constante de 60 °C para el asfalto y el asfalto modificado. El polímero que tiene la mayor elasticidad en la gama de frecuencias es el PEAD funcionalizado. Mientras tanto, el PE bimodal tiene el mayor decrecimiento al llegar a la zona de alta frecuencia.

Finalmente, en la FIGURA 18 se muestra, en un diagrama de Black, una gráfica del módulo complejo contra el ángulo de fase. Su utilidad radica en la caracterización de las propiedades de las carpetas asfálticas. Se observa que la adición de polímero produce un asfalto con mayor rendimiento en temperaturas altas y frecuencias bajas, es decir, valores menores de G^* en comparación con el asfalto convencional. El asfalto modificado tuvo un comportamiento más elástico en estas condiciones, mientras que el PEBD es que polímero que mantuvo el comportamiento del asfalto, en una secuencia casi lineal. No obstante, el resto comenzó con un módulo complejo más inestable y bajo, pero, al llegar a 1 mil, lograron tomar la misma dirección casi lineal con un ángulo de fase por debajo del asfalto (Burger, Muller, van de Ven y Jenkins, 2001).

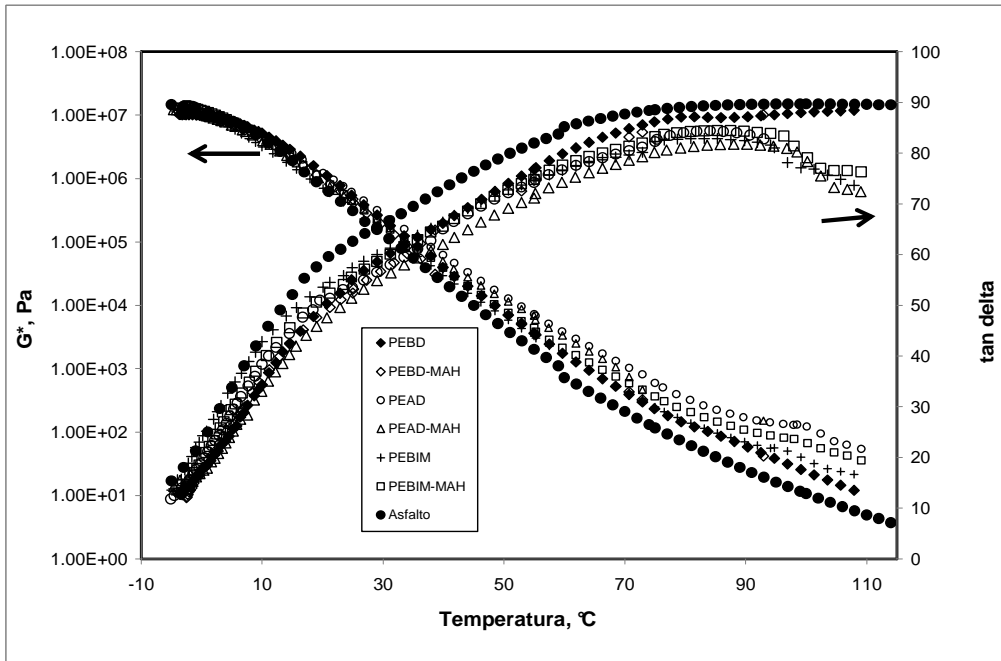


FIGURA 15. Módulo complejo y $\tan \delta$ contra temperatura para el asfalto y AM.

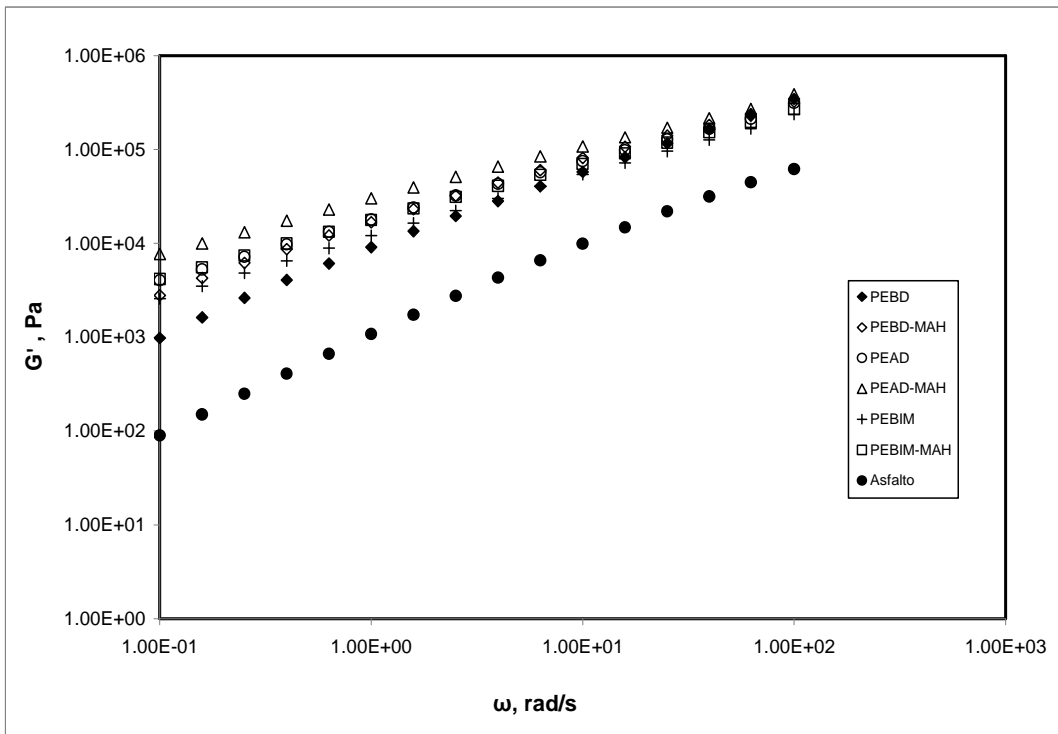


FIGURA 16. Módulo elástico contra frecuencia a una temperatura de 40 °C para asfalto y AM.

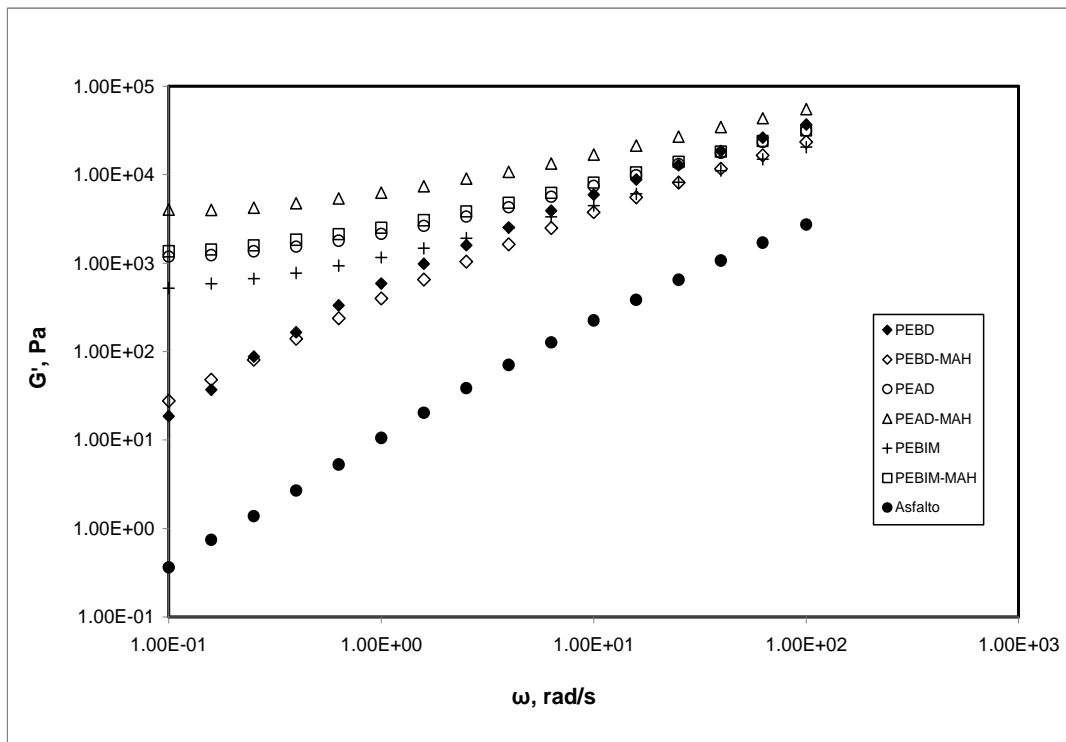


FIGURA 17. Módulo elástico contra frecuencia a una temperatura de 60 °C para asfalto y AM.

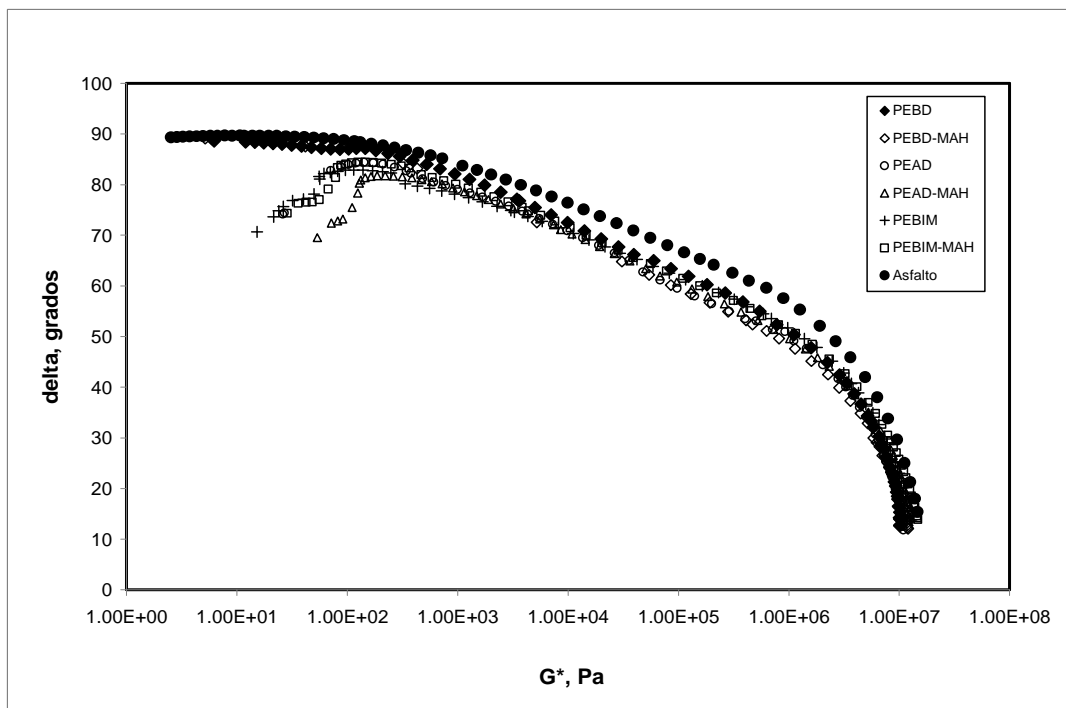


FIGURA 18. Diagrama Black (ángulo de fase contra el módulo complejo) para asfalto y AM.

4.2.7 Strategic Highway Research Program (SHRP)

La prueba SHRP muestra aumentos en elasticidad y mayor resistencia a la deformación. Los resultados demostraron que todas las muestras se encuentran con un SHRP mayor al del asfalto, por lo que son polímeros más estables con una temperatura de servicio mayor.

En la FIGURA 19 se muestra el parámetro SHRP contra temperatura de 1 rad/s, la muestra que obtuvo el mayor dato de SHRP fue el PEAD-MAH, significándose como el polímero con mayor resistencia a la deformación. Por el contrario, tanto el PEBD y el PEBD-MAH son los asfaltos que conservaron la mayoría de sus propiedades iniciales.

La FIGURA 20 muestra el parámetro SHRP contra temperatura a 9.9 rad/s, los resultados del PEAD funcionalizado, así como de los PEBD y PEBD funcionalizado, son análogos.

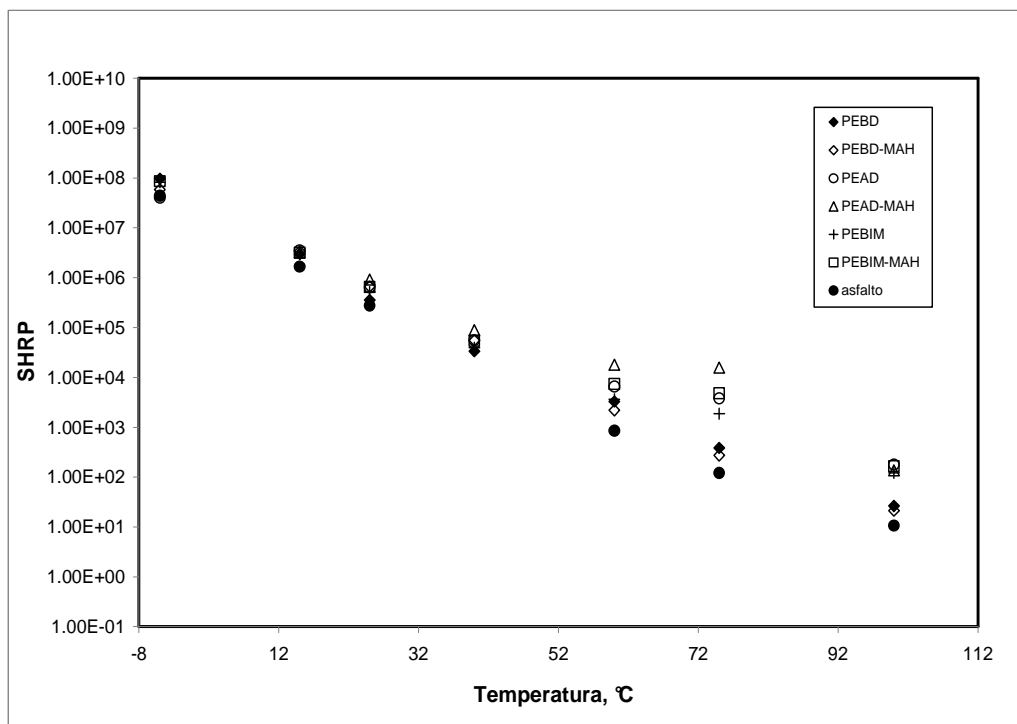


FIGURA 19. Parámetro SHRP contra temperatura a 1 rad/s para asfalto y AM.

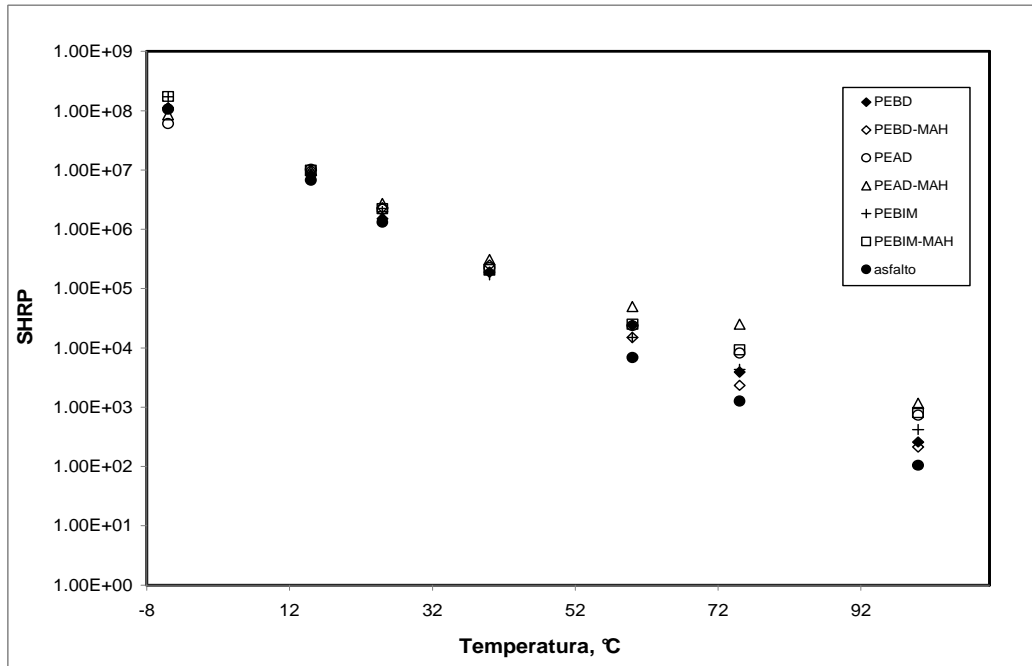


FIGURA 20. Parámetro SHRP contra temperatura a 9.9 rad/s para asfalto y AM.

La FIGURA 21 compara la viscosidad dinámica (η') a 40 °C en función de la frecuencia, entre el asfalto y el AM. El asfalto mantiene comportamiento newtoniano típico a lo largo de casi toda la gama de frecuencias. No obstante, la adición del polímero incrementó las viscosidades de las muestras, sin olvidar que los resultados dependen del tipo de polímero. En cuanto a los polímeros, el PEAD funcionalizado fue el que mostró el mayor incremento de la viscosidad en la región de baja frecuencia, lo contrario al PEBD, que se mantiene casi a la misma viscosidad en el resto de frecuencias, alcanzando la mayor viscosidad al llegar a la más alta. Asimismo, la FIGURA 21 destaca que a altas frecuencias la totalidad de las muestras presentan viscosidades parecidas (Hussein e Iqbal, 2005).

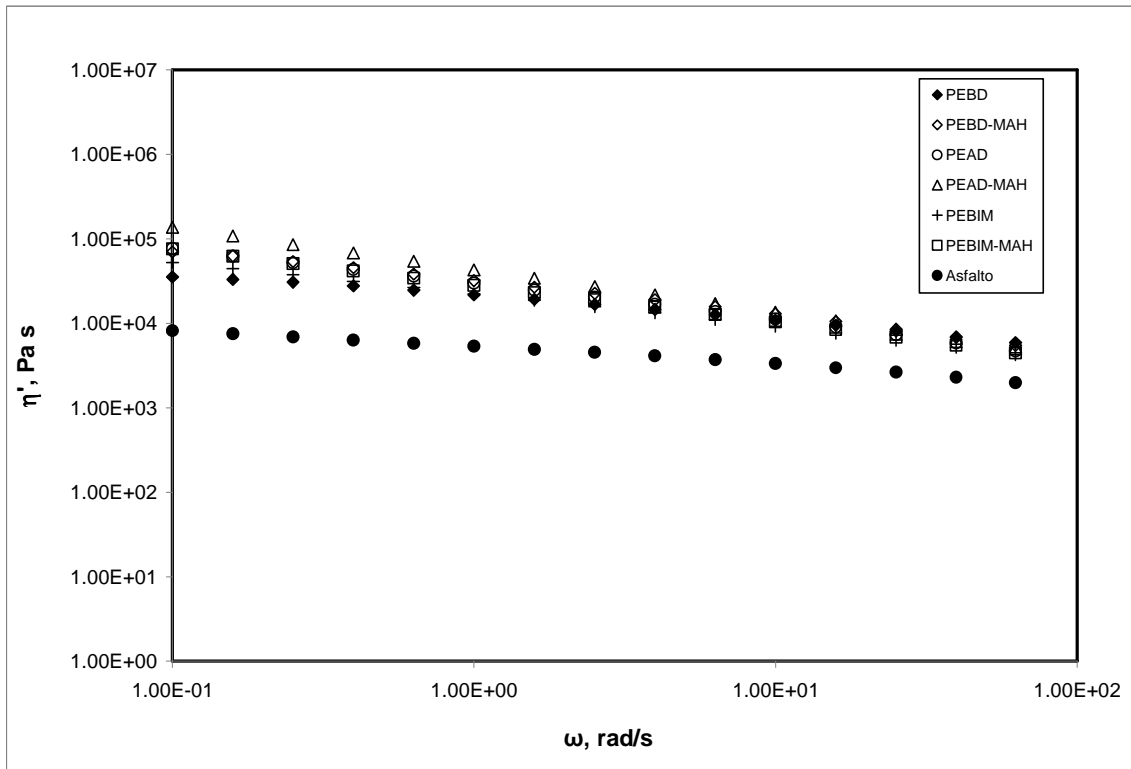


FIGURA 21. Viscosidad dinámica contra frecuencia a 40 °C para asfalto y AM.

La FIGURA 22 compara la viscosidad dinámica (η') a 60 °C en función de la frecuencia, entre el asfalto y el AM. El asfalto nuevamente mantiene su comportamiento newtoniano. Se observa que con la adición del polímero las viscosidades de las muestras incrementan. En este caso, el PEAD-MAH también es el que cuenta con la mayor viscosidad en menores frecuencias, lo contrario que sucede con el PEBD y el PEBD-MAH. Por su parte, el polietileno bimodal es el polímero que muestra el mayor decrecimiento a frecuencias altas (Hussein e Iqbal, 2005).

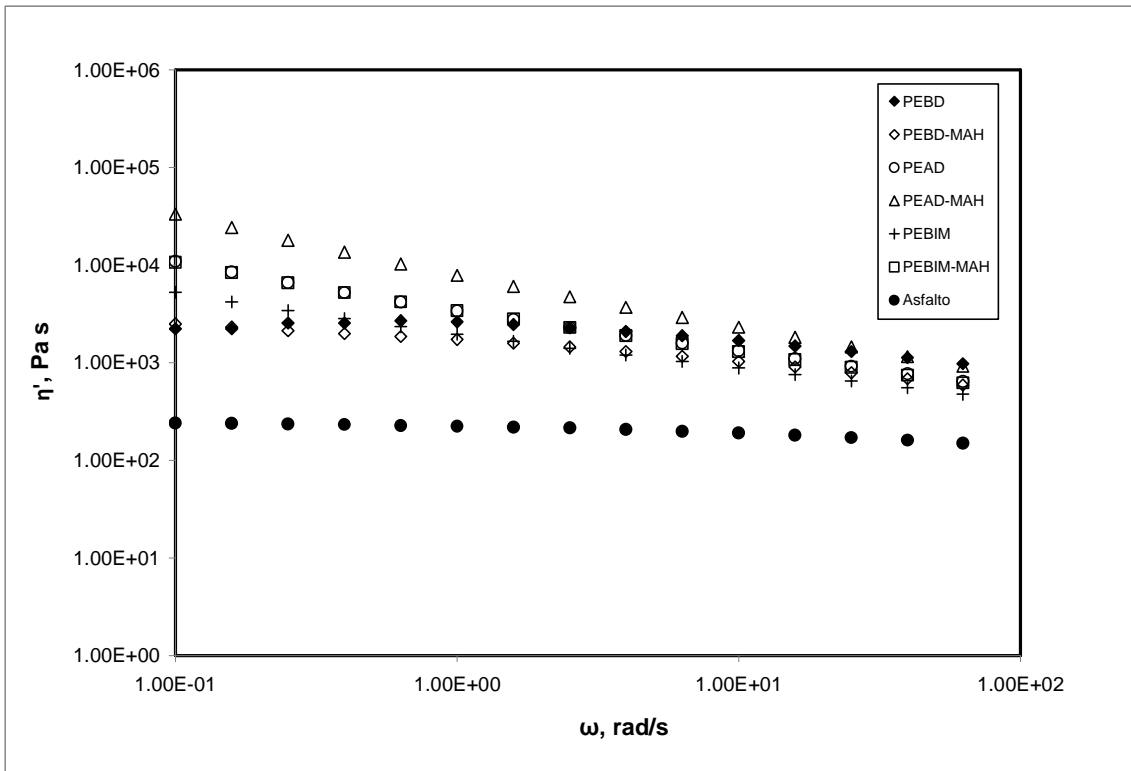


FIGURA 22. Viscosidad dinámica contra frecuencia a 60 °C para asfalto y AM.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Una vez realizados los experimentos y obtenidos los resultados, se afirma como efectiva la modificación del asfalto con los polietilenos funcionalizados, al cumplir la relación propiedad (AM)/polímero modificador. De los polietilenos expuestos a experimentación, el que alcanzó la mayor compatibilidad fue el PEAD-MAH, al exponer mejoría en sus propiedades mecánicas. Por el contrario, el PE bimodal-MAH fue el que mostró las propiedades menos satisfactorias para la modificación del asfalto, debido a que su alto grado de cristalinidad y funcionalidad le impiden alcanzar, por un lado, un efecto positivo en las características y, por el otro, no permite la incorporación de las fases.

Por su parte, de los siete experimentos particulares obtuvimos las conclusiones siguientes:

1) Penetración: los polímeros que al modificar el asfalto presentaron bajos índices de penetración son el PEAD-MAH y el PE bimodal; lo contrario que el PE bimodal-MAH, que se muestra indeseable para ser incorporado con el asfalto al ser un polímero difícil de caracterizar.

2) Temperatura de ablandamiento: los polietilenos modificadores del asfalto que tuvieron cambio positivo mayor a la temperatura fueron el PEAD-MAH y el PE bimodal, al exponer rigidez aumentada del material.

3) Microscopia óptica de fluorescencia: los polímeros con baja cristalinidad (PEBD, PEBD-MAH) presentan mayor compatibilidad con el asfalto. La adición del MAH al asfalto aumenta la compatibilidad de los materiales, disminuye la penetración, aumenta la temperatura de ablandamiento e incrementa la viscosidad.

4) Estabilidad a altas temperaturas: se afirma que el MAH no favorece la estabilidad del asfalto cuando es sometido a altas temperaturas. No obstante, los polímeros modificadores de asfalto que lograron conservar su estabilidad a altas temperaturas fueron el PEAD y el PE bimodal, mostrando una leve separación de fases.

5) Sensibilidad a la temperatura: los polímeros que al modificar el asfalto mejoraron sus propiedades (incrementaron su resistencia a la deformación y disminuyeron su sensibilidad a la temperatura) son el PEBD y PE bimodal. El resto tuvo un índice de sensibilidad similar (un poco más alto), lo que muestra que el anhídrido maleico no optimiza las propiedades del asfalto.

6) Propiedades viscoelásticas: el polímero que vio sus características menos alteradas fue el PEBD, al mantener un comportamiento muy similar al asfalto: con menor elasticidad a baja frecuencia y al conservar la mayoría de sus propiedades iniciales.

7) Por último, la prueba SHRP mostró que todos los polímeros lograron una estabilidad superior al asfalto a una temperatura de servicio mayor. El PEAD-MAH se mostró como el de mayor resistencia a la deformación y mayor incremento en la viscosidad.

RECOMENDACIONES

- a) Es deseable realizar la modificación del asfalto con polietilenos a concentraciones mayores y menores a 4% en masa de polímero con respecto a la de asfalto.

- b) En futuros experimentos es recomendable encontrar un reactivo químico (que reaccione con el polietileno) para sustituir al anhídrido maleico, con el cual se obtendrá mayor compatibilidad entre los materiales.

BIBLIOGRAFÍA

- Agnusdei, J. y O. Iosco, “Durabilidad de Mezclas Asfálticas Preparadas con Ligante Modificados con Polímeros”, en *Comisión de Investigaciones Científicas*, Lemit, Buenos Aires.
- Al-Hadidy, A. I. y Tan Yi-Qiu, “Effect of polyethylene on life of flexible pavements”, en *Construction and building materials*.
- Becker, Y., Mendez, M. P. y Y. Rodriguez, “Polymer Modified Asphalt”, en *Visión Tecnológica*, vol. 9, núm. 1, 2001, pp. 39-50.
- Boucher, JJ., Wang, I.H., Romine, R.A., Am Chem Soc Div Pet Chem Preprints 35 (1990) 556.
- Brule, B., Brion, Y. y A. Tanguy, “Paving Asphalt Polymer Blends: Relationships Between Composition, Structure and Properties”, en *Asphalt Paving Technol*, núm. 57, 1988, pp. 41-63.
- Burger, A.F., Muller, J., van de Ven, M.F.C. y K.J. Jenkins, “Rheology of polymer modified bitumen: a comparative study of three binders and three binder/filler systems”, en *Document Transformation Technologies*, South Africa, julio 2001.
- Caballero, Hened Saade, “El qué y cómo de los polímeros 1. Primera Parte: Clasificación de los polímeros”, en *Mundo Plástico*, núm. 20, 2006, p. 24-26.

- Calderas García, Fausto, *Reología del Fundido de la Mezcla PET-SBR funcionalizado con anhídrido maleico*, tesis de licenciatura, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, 1999.
- Chen, J. S. y C.J. Tsai, “How good are linear viscoelastic properties of asphalt binder to predict rutting and fatigue cracking”, en *Journal of Materials Engineering and performance*, agosto 1999.
- Chiman, A., Sanabria, L., Hernández, L. y L. Chiman, *Evaluación de las Propiedades de Asfaltos Modificados con Polímeros Activados*, Corporación para la Investigación y Desarrollo en Asfaltos en el Sector de Transporte e Industrial Corasfaltos.
- Conde, Mónica, “Polietileno: el plástico más popular del mundo”, en *Ambiente plástico*, núm. 16, 2006, pp. 34-63.
- Cremades, Ignacio, *Los Asfaltos. Reología de Asfaltos*, Quinto Congreso de Ingeniería Química y Ambiental, ITESO, Zapopan, marzo 2006.
- Dickie, JP. y TF. Yen, “Macrostructure of the asphaltic fractions by various instrumental methods”, en *Anal. Chem.*, núm. 39, 1967, pp. 1847-1852.
- Figueroa Infante, Ana Sofía, Reyes Lizcano, Fredy Alberto, et al., “Analysing polystyrene-modified asphalt and its incidence in a heat-dense asphalt mixture”, en *Ingeniería e Investigación*, vol. 27, núm. 3, 2007.
- Hernández Zamora, Gabriel, *Estudios reológicos de mezclas de elastómeros termoplásticos de estireno-butadieno en asfalto (efectos de modificación)*, Dynasol Elastómeros, S.A. de C.V.

- Herrington, Philip R., Wu, Y. y Murray C. Forbes, “Rheological modification of bitumen with maleic anhydride and dicarboxylic acids”, en *Fuel*, núm. 78, 1999, pp.101-110.
- Hınıslıoglu, Sinan y Emine Agar, “Use of waste high density polyethylene as bitumen modifier in asphalt concrete mix”, en *Material Letters*, núm. 58, 2004, pp. 267-271.
- Huang, Le-Ping, Zhou, Xing-Ping, Cui, Wei, Xie, Xiao-Lin y Shen-Yi Tong, “Maleic anhydride-grafted linear low-density polyethylene with low gel content” en *Polymer Engineering and Science*, 2009.
- Iqbal, Mohammad H. y Ibelwaleed A. Hussein, *Influence of Mw of LPDE and vinyl acetate content of EVA on the rheology of polymer modified asphalt*, Department of Chemical Engineering, Saudi Arabia, june 2005.
- Iqbai, Mohammad H., Hussein, Ibelwaleed A., Al-Abdui Wahhab, Hamad I. y Mohamed B. Amin, “Rheological Investigation of the Influence of Acrylate Polymers on the Modification of Asphalt”, en *Journal of Applied Polymer Science*, núm. 102, 2006.
- Kang, Yang, Wang, Fei y Zhiming Chen, “Reaction of Asphalt and Maleic Anhydride: Kinetics and Mechanism”, en *Chemical Engineering Journal*, agosto 2010.
- Lesueur, D. y J. F. Gerard, “A Structure-Related Model to Describe Asphalt Linear Viscoelasticity”, en *J Rheol*, núm. 40, 1996, pp. 813-836.

- Martínez, Lidia, “Química y Futuro”, en *Boletín de Noticias de Libre Difusión sobre actualidad científica y tecnológica en el sector químico*, núm. 48, 2007.
- Meyers y Chawla, “Mechanical Behavior of Materials”, (1999), 98-103.
- Lu, X. y U. Isacson, “Modification of Road Bitumens with Thermoplastic Polymers”, en *Polymer Testing*, núm. 20, 2001, pp. 77-86.
- Occupational Safety & Health Administration (OSHA), *Chemical Sampling Information, Maleic Anhydride* [en línea], fecha de publicación desconocida, revisado enero de 1999 [citado agosto 10 de 2003].
- Ouyang, Chunfa, Wang, Shifeng, Zhang, Yong y Yinxi Zhang, “Low-Density Polyethylene/Silica Compound Modified Asphalts with High-Temperature Storage Stability”, en *Journal of Applied Polymer Science*, núm. 101, 2005, pp. 472-479.
- Parmar, Harisinh, *Rheology Of Peroxide Modified Recycled High Density Polyethylene*, jun 2010
- Piazza, S. y A. Arcozzi, “Modified Bitumens Containing Thermoplastic Polymers”, en *Rubber Chemistry and Technology*, núm. 53, 1980, pp. 994-1005.
- Polacco, Giovanni, Berlincioni, Stefano, Biondi, Dario, Stastna, Jiri y Ludovit Zanzotto, “Asphalt modification with different polyethylene-based polymers”, en *European Polymer Journal*, núm. 41, 2005, pp. 2831-2844.

- Rojas de Gáscue, Blanca, López, Juan, *et al.*, *Síntesis y Caracterización de agentes compatibilizantes obtenidos a partir de polietilenos y diferentes monómeros polares*, Asociación Interciencia, Caracas, 2005.
- Rong-Ming, Ho, Adedeji, Adeyinka, Giles, D. V., Hadjuk, D. A., Mascoko, C. W. y F. S. Bates, "Microestructure of Triblock Copolymers in Asphalt Oligomers", en *Journal of Polymer Physics*, 1997, pp. 2857-2877.
- Salomón, Delmar, Evaluación de Selladores de Asfalto para Grietas por Medidor de Tensión Directa (DTT), Estados Unidos.
- School of Civil and Structural Engineering, *Softening Point of bitumen*, Laboratory of pavement materials. Nanyang Technological University.
- Shel Bitumen Handbook.
- Shenoy, Aroon V., *Rheology of filled polymer systems*, Springer, 1999.
- Siddique, Rafat, Khatib, Jamal y Inderpreet Kaur, "Use of recycled plastic in concrete: A review", en *Waste Management*, núm. 28, 2008, pp. 1835-1852.
- The Asphalt Institute, *Manual del Asfalto*, Urmo, S.A. Ediciones, 1977.
- Vargas Hernández, María de los Ángeles, "Estudio de la Modificación de asfalto con polímeros parcialmente hidrogenados", tesis de doctorado, Facultad de Química, UNAM, 2005.
- Wardlaw, Kenneth R. y Scott Shuler, "Polymer modified asphalt binders", en ASTM International, 1992.

- Wulf Rodríguez, Fernando A., “Análisis de pavimento asfáltico modificado con polímero”, tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Universidad Austral de Chile, 2008.
- Yousefi, Ali Akbar, “Polyethylene Dispersions in Bitumen: The Effects of the Polymer Structural Parameters”, en *Journal of Applied Polymer Science*, núm. 90, 2003, pp. 3183-3190.
- Zhang, Yuncan y Huilin Li, “Functionalization of high density polyethylene with maleic anhydride in the melt state through ultrasonic initiation”, en *Polymer Engineering and Science*, 2003.
- “Polímeros en construcción asfáltica”, en *Mundo plástico*, año 6, núm. 32, agosto-septiembre 2008, pp. 44.
- *Process for producing bimodal polyethylene resins*, 2006.
- <http://www.textoscientificos.com/polimeros/polietileno/estructura>
- <http://www.btinternet.com/~martin.chaplin/hyrhe.html>

ANEXO I

1.1 ASFALTO

El asfalto se obtiene, en su gran mayoría, a través de la destilación de petróleo crudo, aunque también se encuentra de forma natural. En la actualidad, el asfalto representa entre el 3 y 4% del crudo procesado mundialmente. El asfalto está compuesto por más de 100 mil moléculas distintas, entre ellas, por carbono, hidrógeno y pequeñas cantidades de azufre, nitrógeno, oxígeno y trazas de algunos metales como vanadio y níquel. El asfalto está constituido por 4 fracciones según su solubilidad en n-heptano (Cremades, 2006):

1. **Asfaltenos.** Son compuestos sólidos que le brindan la estructura al asfalto (dureza y viscosidad). Son insolubles en n-heptano y son materiales aromáticos altamente polares y complejos de alto peso molecular (10^3 - 10^5 g/gmol).
2. **Aromáticos.** Son compuestos sólidos o pastosos a temperatura ambiente. Se relacionan con la ductilidad que presenta el asfalto y contribuyen a su envejecimiento. Son moléculas de menor peso molecular ($3 \cdot 10^2$ – $2 \cdot 10^2$ g/gmol), no polares y se encuentran dispersos en los asfaltenos.
3. **Resinas.** Son compuestos líquidos a temperatura ambiente. Reblandecen y envejecen al asfalto. Se encuentran dispersos en la fase asfaltenica, además de ser muy polares. Presentan un peso molecular dentro del intervalo de $5 \cdot 10^2$ – $5 \cdot 10^4$ g/gmol. La relación resinas/asfaltenos indica el grado de solvatación (o de gel) del asfalto.
4. **Saturados.** Son compuestos líquidos a temperatura ambiente, que no contribuyen con el envejecimiento del asfalto pero determinan su susceptibilidad térmica. Son cadenas lineales y ramificadas de hidrocarburos alifáticos. Presentan una estructura de aceites viscosos, no polares y poseen un peso molecular semejante a los aromáticos.

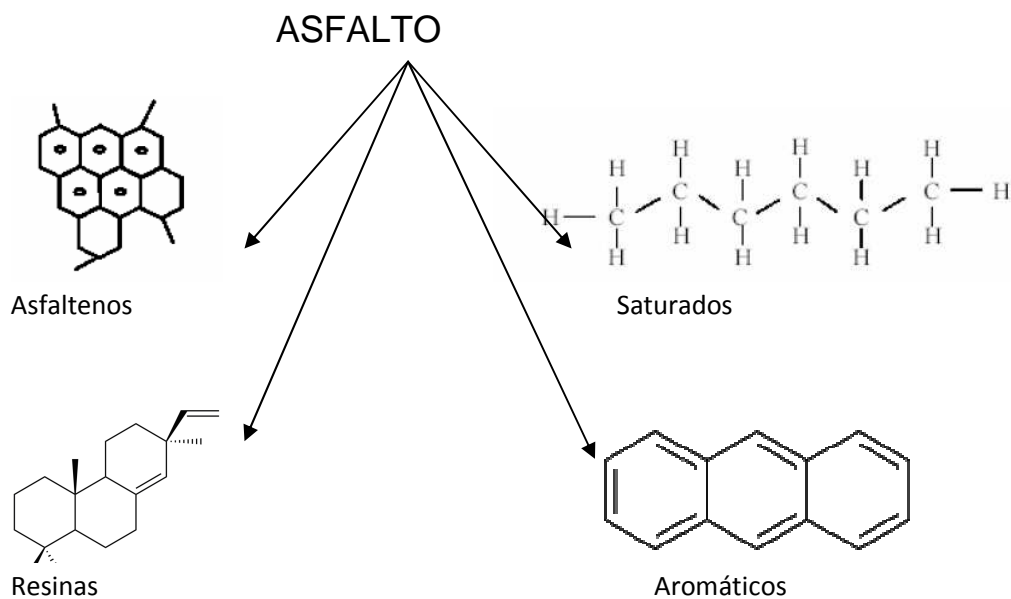


Figura 23. Estructura de las fracciones del asfalto.

1.2 FUNCIONALIZACIÓN DEL POLIETILENO CON ANHÍDRIDO MALEICO

La reacción de funcionalización es definida como la adición de grupos polares a los polímeros con la finalidad de obtener un agente compatibilizante de mezclas entre los polímeros termoplásticos con los polímeros ingenieriles (que generalmente son polares). El objetivo de dicha reacción es producir nuevos materiales con propiedades tecnológicas mejoradas, a partir del mezclado de polímeros (Rojas de Gáscue, López, *et al.*, 2005).

La selección del monómero a ser injertado en el polímero termoplástico debe hacerse considerando que el mismo sea insaturado, polar y estable a la temperatura de las reacciones de funcionalización, además de que sea soluble en el medio de reacción. Entre los diferentes compuestos que se han utilizado se encuentran reactivos de bajo peso molecular derivados de ácidos orgánicos polares como los maleatos, fumaratos y anhídridos (Rojas de Gáscue, López, *et al.*, 2005).

Un aspecto importante que presenta el agente funcionalizante es el efecto que tiene la concentración de alimentación del mismo en la ocurrencia de reacciones colaterales de entrecruzamiento y degradación. Una proporción 1:1 del agente funcionalizante respecto al polietileno impide que ocurran reacciones de entrecruzamiento durante la funcionalización (Rojas de Gáscue, López, *et al.*, 2005). Se ha establecido que cuando se modifica el PE (ya sea lineal o ramificado) con este monómero, la inserción ocurre en los carbonos secundarios.

1.3 REACCIÓN ENTRE EL ASFALTO Y EL ANHÍDRIDO MALEICO CONTENIDO EN LOS POLIETILENOS FUNCIONALIZADOS⁴⁷

El asfalto y los modificadores tienden a separarse el uno del otro debido a su escasa compatibilidad, lo que reduce la estabilidad de sus comportamientos (Kang, Wang y Chen, 2010). Aunque la reacción de asfalto y MAH se ha estudiado para obtener un mejor rendimiento de pavimentación, el mecanismo de reacción sigue sin estar muy claro. Existen varios estudios que buscan el mecanismo al que se somete la reacción del asfalto y el MAH, pero todavía no existe evidencia suficiente para comprobar la definitiva, ya que las estructuras del asfalto son muy complejas.

Actualmente existen tres diferentes mecanismos que se cree cumplen esta reacción. La primera es estudiada por Philip, *et al.* (Herrington, Wu, Murray y Forbes, 1999), quienes establecen que la reacción de asfáltenos y MAH se somete en el mecanismo de Diels-Alder. Otro mecanismo es estudiado por Boucher *et al.* (Boucher, Wang y Romine), quienes creen que el MAH forma alternando copolímeros con especies de asfalto. El último modelo es el de Yen (Dickie y Yen, 1967), según el cual los asfáltenos forman moléculas casi planas que se pueden asociar a través de la vinculación π - π para formar pilas como el grafito; donde los compuestos aromáticos polinucleares se comportan como los donantes en transferencia de carga, debido principalmente a la presencia de los grupos alquilo sustituidos. Además, las últimas investigaciones demuestran que los asfáltenos

forman complejos π - π con complejos de transferencia de carga con algunos aceptores de carga.

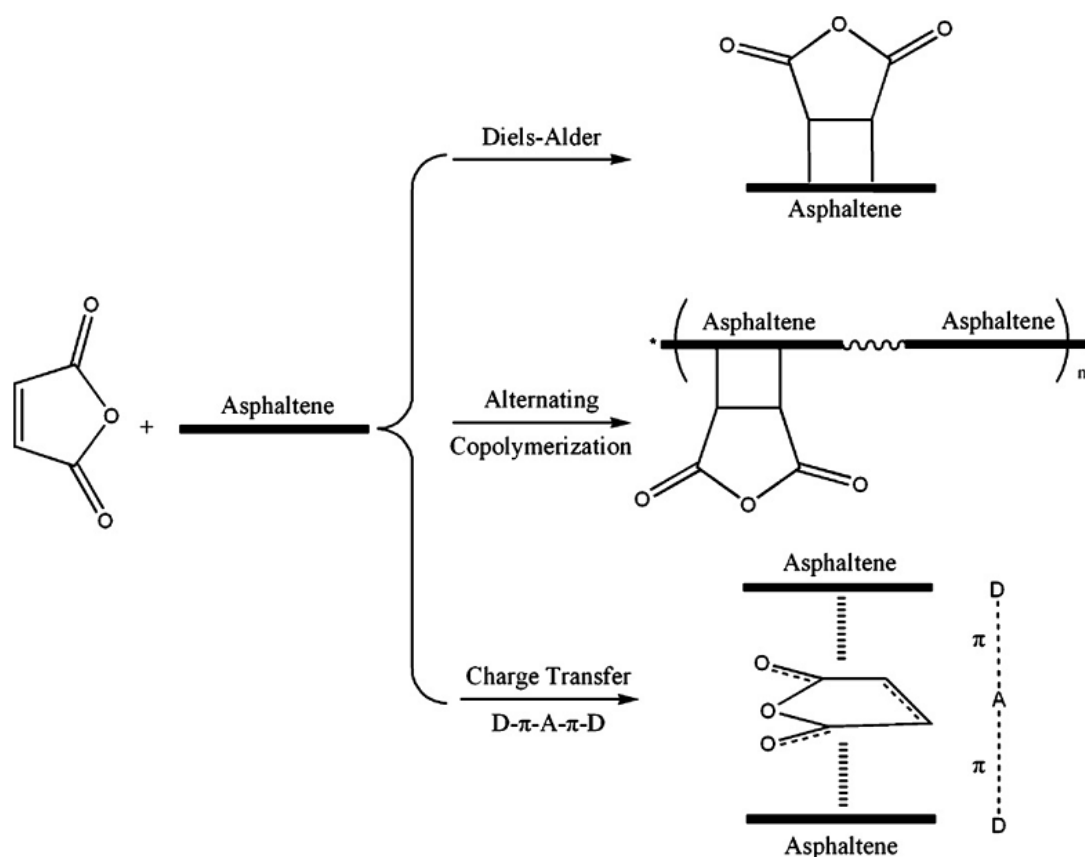


Figura 24. Posible mecanismo de reacción entre el asfalto y el anhídrido maleico contenido en el polímero modificador.⁴⁷

No es concluyente que el mecanismo exacto es el de Diels-Alder, es decir, la copolimerización alternada o mecanismo CT, a pesar que está comprobado que la reacción es una reacción de segundo orden cuando reacciona a través del mecanismo de Diels-Alder. Las micelas agregadas de asfáltenos forman una dispersión coloidal en los maltenos, mientras que el MAH es un líquido incompatible con ácidos grasos saturados en el asfalto. En otras palabras, la reacción es heterogénea líquido-líquido.

El mecanismo de la reacción entre el asfalto y el MAH depende de la temperatura de reacción, además de existir un aumento relativo de las dimensiones de nuevos núcleos. En general, el aumento relativo de las dimensiones puede ser atribuido a la disociación de los asfáltenos, o a la reacción de los asfáltenos con varias moléculas de MAH de forma simultánea. Sin embargo, desde la perspectiva de la química, las interacciones repulsivas de las moléculas polares del MAH reducen la posibilidad de reacción entre los asfáltenos con las moléculas del MAH. Por otro lado, cuanto mayor sea la temperatura de la reacción, más energía tienen las moléculas.

Por lo tanto, los asfáltenos tienen la capacidad para superar la interacción π - π entre sus pilas a la disociación, lo que significa que la dimensión relativa del asfálteno cae con el MAH; es decir, la dimensión de los nuevos núcleos se incrementa con la temperatura. El aumento relativo de las dimensiones es una consecuencia de la disociación de los asfáltenos. Así, esta disociación aumenta la aromaticidad del sistema de reacción.

Después de la experimentación y el análisis, se concluyó que la reacción entre el asfalto y el MAH no se produce solamente por un mecanismo único, sino por el compuesto de ellos (Diels-Alder, copolimerización alternada y transferencia de carga). Por otra parte, con el aumento de temperatura de la reacción, el grado de asociación de los asfáltenos se reduce y disminuye el orden de reacción.

ANEXO II

2.1 REOLOGÍA

La reología es la ciencia que estudia la forma en la que los materiales se deforman cuando se les aplica una fuerza. La reología tiene como objetivo entender el comportamiento del plástico con respecto al proceso de conversión, cuantificar la respuesta del material, usar los datos para predecir el comportamiento del polímero en procesos industriales reales, y relacionar la estructura molecular a la respuesta reológica del polímero (Calderas García, 1999).

La reometría es la parte de medición de la reología, y su función básica es cuantificar los parámetros reológicos del material que son de importancia práctica. La reometría es usada en la industria de los termoplásticos para obtener información reológica para diferentes procesos a diferentes niveles de sofisticación (Calderas García, 1999). Un reómetro es un equipo para medir las propiedades reológicas bajo las siguientes condiciones:

- Aplica un modo de deformación al material y mide la subsecuente fuerza generada.
- Aplica un modo de fuerza a un material y mide la subsecuente deformación.

2.2 VISCOSIDAD

La viscosidad es una característica de los líquidos que indica la resistencia a la fluidez; es decir, que cuando se aplica una fuerza al volumen de un material, a continuación se produce un desplazamiento (deformación). La ley de Newton establece que si dos placas separadas por la distancia de líquido se apartan (se mueven una respecto a la otra), el esfuerzo cortante (*shear stress*) será proporcional a la velocidad de deformación de corte (*shear strain rate*). La constante de proporcionalidad es conocida como la viscosidad dinámica (η).

El efecto (deformación de corte) se cuantifica como desplazamiento por unidad de altura y la tasa de este efecto (velocidad de deformación) es la velocidad por unidad de altura, donde la altura es la distancia a una posición que relativamente no se ve afectada. La viscosidad (η) es la tendencia del fluido para resistir el flujo y se define de acuerdo a la siguiente ecuación (btinternet.com):

$$\eta = \frac{\text{esfuerzo cortante}}{\text{velocidad de deformación}} \quad (\text{Pa s})$$

El aumento de concentración de una sustancia disuelta o dispersa generalmente da lugar al aumento de la viscosidad (es decir, espesamiento), al igual que aumenta el peso molecular de un soluto. Con fluidos newtonianos (por lo general el agua y soluciones que contienen únicamente material de bajo peso molecular) la viscosidad es independiente de la velocidad de deformación de corte; y una gráfica de velocidad de deformación de corte contra esfuerzo cortante es lineal y pasa por el origen. En concentraciones moderadas por encima de un valor crítico presentan un comportamiento no newtoniano, donde la viscosidad depende de la velocidad de deformación de corte (btinternet.com).

3.3 VISCOELASTICIDAD

El asfalto es considerado como un material viscoelástico. A bajas temperaturas o elevadas frecuencias se comporta como un sólido elástico; conforme aumenta la temperatura o disminuye la frecuencia es esencialmente un líquido newtoniano y se describe por la viscosidad independiente a la rapidez de deformación (Vargas Hernández, 2005).

Un sólido elástico es un material que posee una forma definida, que se deforma con la aplicación de una fuerza, y finalmente recupera su forma original una vez que cesa la aplicación de ésta. La energía entregada por la fuerza se consume al recuperar la forma original.

La mayoría de los plásticos son viscoelásticos. Los fenómenos de flujo encontrados debido a la viscoelasticidad son difíciles de comprender y el modelado matemático lleva a problemas complicados. La viscoelasticidad favorece al estiramiento del material, pero no es favorable en situaciones de flujo cortante.

La teoría clásica de la elasticidad considera las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos de acuerdo con la ley de Hooke, es decir, la deformación conseguida es directamente proporcional al esfuerzo aplicado. Por otra parte, la teoría hidrodinámica trata las propiedades de los líquidos viscosos con base a la ley de Newton, la cual señala que el esfuerzo aplicado es directamente proporcional a la velocidad de deformación, pero independiente de la deformación misma (Meyers and Chawla, 1999).

Estas dos clasificaciones son las condiciones ideales del material, aunque el comportamiento de varios sólidos se aproxima a la ley de Hooke (comportamiento elástico) en infinitesimales deformaciones, mientras que varios líquidos se aproximan a la ley de Newton (comportamiento viscoso) a velocidades de deformación bajas (Meyers and Chawla, 1999).

De esta forma, si se aplica un esfuerzo sobre un sólido elástico, éste se deforma hasta que la fuerza cesa y la deformación vuelve a su valor inicial. Por otra parte, si un esfuerzo es aplicado sobre un fluido viscoso, éste se deforma y no recupera su forma original. El comportamiento intermedio corresponde a un material viscoelástico, en el que el cuerpo sobre el que se aplica el esfuerzo recupera parte de la deformación aplicada (Meyers and Chawla, 1999).

Las características de estrés contra tensión del asfalto y de la mezcla de asfalto son dependientes del tiempo y de la temperatura. El asfalto puede ser considerado como un material lineal viscoelástico para propósitos de ingeniería.

La prueba dinámica del asfalto y del concreto asfáltico en la región viscoelástica lineal cumple con el principio de superposición de tiempo (frecuencia)–temperatura; es decir, los materiales pueden ser considerados termoreológicamente simples. Por lo tanto, los resultados obtenidos a

temperaturas superiores e inferiores se pueden igualar simple y gráficamente con frecuencias superiores e inferiores, respectivamente. Por el contrario, los resultados obtenidos en las frecuencias altas y bajas pueden ser transpuestos a temperaturas más bajas y mayores, respectivamente (Wardlaw y Shuler, 1992).

En general se ha demostrado que los modificadores mejoran características de mezclado y del material, además de disminuir el tiempo de su deterioro (aumento de su ciclo de vida).

La mayoría de los asfaltos convencionales se comportan casi como fluidos newtonianos a temperaturas elevadas y/o en bajas tasas de aplicación de tensión. El efecto deseado en la modificación de asfalto es el aumento en la asociación molecular (aglomeración) que proporciona estabilidad elástica a altas temperaturas (Wardlaw y Shuler, 1992).

En los últimos años varios trabajos han demostrado la importancia que tienen las pruebas mecánicas dinámicas en las mezclas asfálticas, las cuales permiten entender que el módulo de almacenamiento (G') es una medida de la energía que emplea el material para su recuperación elástica, mientras que el módulo de pérdida (G'') es un indicador de cuánta energía de deformación se disipa en forma de fluido viscoso (Lu e Isacsson, 2001; Becker, Mendez y Rodriguez, 2001; Polacco, Berlincioni, Biondi, Stastna y Zanzotto, 2005). La resistencia total de un fluido (asfalto) hacia la deformación puede ser descrita en términos del módulo complejo G^* :

$$G^* = G' + G''$$

La elasticidad relativa de un sistema puede ser expresada en términos de tangente absoluta (Shenoy, 1999):

$$\text{Tan } \delta = G'' / G'$$

2.4 STRATEGIC HIGHWAY RESEARCH PROGRAM (SHRP)

Las carpetas de asfalto son materiales viscoelásticos que se comportan como el acero elástico a bajas temperaturas, se muestran como una miel viscosa a temperaturas intermedias, y fluyen como el agua a altas temperaturas (Chen y Tsai, 1999).

Durante el periodo comprendido entre 1988 y 1992, Estados Unidos desarrolló el Programa de investigación estratégica de carreteras (*Strategic Highway Research Program*). Este programa realiza un amplio estudio sobre las condiciones de las carreteras para hacer frente a los problemas del desempeño de las carpetas asfálticas. La aportación principal de este programa es el conjunto de métodos relacionados con el rendimiento, así como las especificaciones para mezclas calientes de concreto asfálticos.

Sus métodos de ensayo y especificaciones constituyen un sistema integrado para la caracterización y la especificación de: materiales (agentes ligantes y mezclas) empleados en el concreto asfáltico; predicción del comportamiento del material a temperaturas altas y bajas; modelado del pavimento bajo condiciones de carga vehicular; y cambios climatológicos drásticos (predicción del desempeño del pavimento). De acuerdo al programa, los mecanismos de deterioro que sufren las carpetas asfálticas pueden ser clasificados de la siguiente manera: por deformación, por fatiga asociada a la carga, y por agrietamiento térmico causado por las bajas temperaturas.

2.4.1 Criterios de deformación del SHRP

Dentro del intervalo de temperaturas comprendidas entre 40 a 60°C, el mecanismo principal de deterioro es la deformación permanente por acanalamiento. La deformación del pavimento se considera como un esfuerzo controlado en un ciclo de carga según las especificaciones del SHRP (Chen y Tsai, 1999).

Durante cada carga de tránsito vehicular una cierta cantidad de trabajo se utiliza en la deformación de la capa superficial. Esto significa que el coseno $|G^*|/\text{sen}\delta$ debe tener un valor máximo para evitar la deformación permanente. Un valor alto de $|G^*|$ aumenta la resistencia a la deformación permanente en el asfalto, mientras que la disminución en el seno δ indica un comportamiento más elástico.

Con el parámetro SHRP, $G^* \text{ sen}\delta$ puede evaluar la susceptibilidad que presenta un material a la deformación permanente. Para fines prácticos, las mediciones reológicas en el asfalto o carpeta asfáltica se deben medir durante siete días en promedio a una temperatura alta y con una frecuencia de 10 rad/s. La frecuencia de 10 rad/s simula la frecuencia media de una onda de esfuerzo en la capa superficial de un pavimento típico causado por un vehículo en movimiento en un 80 a 100 km/h.

2.4.2 Criterio de agrietamiento por fatiga del SHRP

A una temperatura intermedia de 10 a 30°C, el asfalto es relativamente más duro y flexible que a altas temperaturas. El mecanismo principal de deterioro a estas temperaturas es el agrietamiento por fatiga, causado por repetidos ciclos de carga en los niveles más bajos que la fuerza estática del asfalto. Para materiales viscoelásticos (como es el caso del asfalto), G^* y δ indican la magnitud del deterioro por fatiga. Dentro de las especificaciones de SHRP se establece que el agrietamiento por la fatiga se debe principalmente por la repetida carga en la superficie del pavimento, que se asemeja a un fenómeno de deformación controlada (Chen y Tsai, 1999).

2.4.3 Diagrama de Black

Los diagramas de Black muestran el módulo complejo contra el ángulo de fase, y son usados para detectar la presencia de inconsistencias en los datos reológicos

causados por irregularidades en las pruebas y propiedades específicas de materiales. En general, el asfalto de grado de penetración convencional puede ser clasificado como material termoreologicamente simple, bajo estas condiciones las propiedades reológicas pueden ser superpuestas, ya que la temperatura y el tiempo son equivalentes. Los diagramas de Black se han utilizado con éxito para determinar errores en los datos reológicos del material o con el uso inapropiado de diferentes geometrías de corte en el reómetro, y en algunos casos con la complejidad del material.

Los diagramas de Black no requieren ninguna manipulación de los datos reológicos experimentales durante su elaboración y permiten evaluar el efecto que tiene el polímero en el asfalto. Adicionalmente, estos diagramas se han utilizado para identificar las discrepancias en los datos reológicos, debido a desviaciones en la viscoelasticidad lineal del material, y posibles problemas que se tendrían al elaborar las curvas maestras (Burger, Muller, van de Ven y Jenkins, 2001).