



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN DE ASFALTO AC-20
CON POLÍMEROS TIPOS SBS Y SEBES”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE :

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA – POLÍMEROS

P R E S E N T A :

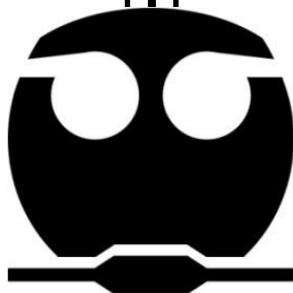
I.Q. GUSTAVO GARCÍA GUZMÁN

TUTOR:

DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA

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.

Jurado asignado:

Presidente	Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos.
Secretario	M. en C. Marco Antonio Uresti Maldonado.
Vocal	Dr. Emilio Bucio Carrillo.
1 ^{er} Suplente	Dr. Luis Medina Torres.
2 ^{do} Suplente	Dr. Rafael Herrera Nájera.

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio 213 UNIPOL.

Conjunto E, Facultad de Química.

Universidad Nacional Autónoma de México.

TUTOR DE TESIS

DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA



RESUMEN

El asfalto modificado con polímero (AMP) es una mezcla heterogénea y termodinámicamente inestable de asfalto y polímero. Se utiliza masivamente en pavimentación e impermeabilización de superficies relativamente grandes, porque el AMP permite una combinación interesante de resistencia mecánica y costo.

Los polímeros más utilizados en la producción de AMP son copolímeros en bloque del tipo poli(*b*-estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno)*, denominados genéricamente como SBS, porque son lo suficientemente compatibles con los asfaltos como para formar mezclas que contienen básicamente una fase rica en polímero y otra rica en asfalto; la distribución de dichas fases depende de la cantidad relativa de los componentes de la mezcla. Debido a la naturaleza termoplástica del SBS, las partículas de polímero le confieren a la mezcla una resistencia mecánica mayor que la del el asfalto precursor, tanto a bajas como a altas temperaturas.

Sin embargo, las dobles ligaduras del bloque de polibutadieno son susceptibles de sufrir reacciones de entrecruzamiento o de ruptura de cadena cuando están en presencia de oxígeno y sometidas a temperaturas elevadas y/o radiaciones electromagnéticas, que son condiciones que normalmente se tienen en carreteras y techos. Una forma de enfrentar este problema es utilizar polímeros que tengan propiedades semejantes a las de los SBS, pero con una menor cantidad de dobles ligaduras, como los poli(*b*-estireno-*b*-etileno-*b*-butadieno-*b*-etileno-*b*-estireno)* llamados SEBES.

En el laboratorio 213 del Conjunto E de la Facultad de Química se investiga la síntesis de SEBES a través de la hidrogenación de SBS, así como la modificación de asfalto con esos dos tipos de polímeros. En este trabajo se reporta la morfología y el comportamiento reológico de muestras de AMP preparadas con asfalto AC-20 (PEMEX, Salamanca) y SBS o SEBES.

*“*b*”=bloque

Se utilizaron SEBES producidos mediante la hidrogenación parcial de un SBS comercial (Solprene 416); consecuentemente, los polímeros utilizados difieren únicamente en la composición del bloque elastomérico (hidrogenación de las dobles ligaduras del polibutadieno: 7, 29 y 48%); y son iguales en arquitectura de la cadena, peso molecular, tamaño de los bloques (*b*-estireno y *b*-elastómero), peso molecular y polidispersidad. Esta estrategia permitió obtener información del efecto que tiene el grado de hidrogenación del bloque de polibutadieno sobre algunas propiedades de AMP producido con SEBES. Se estudiaron dos series de AMP: con 3 y 10 % en peso de polímero, que representan materiales de uso para carreteras y techos, respectivamente.

La morfología de los AMP (distribución de las fases ricas en polímero y asfalto) fue determinada mediante Microscopía de Fluorescencia, MF (Microscopio de fluorescencia Carl-Zeiss KS 300), utilizando una lámpara de luz ultravioleta (390-420 nm), objetivo 20x y temperatura ambiente. Los AMP fueron sometidos a pruebas de corte oscilatorio, en condiciones de viscoelasticidad lineal, mediante barridos de frecuencia (10^{-3} a 10^3 rad/s) a diferentes temperaturas (40 a 90 °C), utilizando un reómetro de esfuerzos controlados (AR2000). Los valores de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') en función de la frecuencia (ω) obtenidos en condiciones isotérmicas se utilizaron para construir curvas maestras de los módulos elástico (G'), viscoso (G''), complejo (G^*) y ángulo de fase (δ), las cuales se utilizaron para analizar el comportamiento reológico de los materiales. También se aplicó el modelo multimodal de Maxwell para investigar la dependencia entre el grado de hidrogenación del polímero y la estructura del AMP.

Los resultados de la caracterización de las muestras de AMP mediante:

- 1) microscopía de fluorescencia;
- 2) pruebas flujo cortante oscilatorio, y;
- 3) modelamiento de los datos reológicos mediante el método multimodal de Maxwell, permitieron demostrar que al aumentar el grado de saturación del SEBES aumenta la dispersión del polímero en la matriz de asfalto y el AMP resultante tiene mayor resistencia mecánica.

ABSTRACT

Polymer-modified asphalt is a heterogeneous mixture widely used for paving and roofing since it has an interesting mechanical-resistance/cost ratio.

This work deals with the effect of the saturation degree of the polybutadiene-block of SEBES-type polymers on the properties of blends of SEBES and asphalt AC-20 (P-MA). Results of P-MA characterization by means of: 1) fluorescence microscopy; 2) small-amplitude oscillatory shear flow measurements, under linear viscoelasticity conditions, varying both temperature (40 a 90 °C) and frequency (10^{-3} a 10^3 rad/s); and 3) modeling of rheological data by multimodal Maxwell model, demonstrate that the increase of the saturation of the SEBES favors the dispersion of the polymer within the asphalt matrix, producing P-MA with higher mechanical resistance.

AGRADECIMIENTOS

A:

- La UNAM y al Posgrado de Ingeniería.
- La Facultad de Química, al Proyecto PAPIIT IN-105210 (“Estudio de producción de soportes polímeros biocompatibles PLGA dopados con homopolímeros de ácidos láctico y glicólico, épsilon-caprolactona, y 2,2-dimetil-5,5-bis(hidroximetil)-1,3-dioxano, para la liberación controlada de Ivermectina”) y a su responsable el Dr. Rafael Herrera Nájera. (Laboratorio 213, Edificio “E”. Facultad de Química).
- El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

Gracias por brindarme el apoyo económico y las facilidades en mi formación académica y humana.

Agradecimientos especiales a:

Dios, quien es mi Padre Eterno y a mi madre Feliciano, a ambos les agradezco que haya terminado mi tesis.

El Dr. Rafael Herrera Nájera por su tiempo, atención, dedicación y sabias palabras; a mis guías académicas: Enrique Chávez, Marco Uresti, Emilio Bucio, Luis Medina, Fausto Calderas, Rodolfo Ruiz, Jorge Balmaseda, Alberto Tecante, Ernesto Rivera, Margarita Herrera, Lena Ruiz... muchas gracias por las enseñanzas.

DEDICATORIA

Les dedico esta tesis a mi familia y amigos, quienes mucho me han apoyado.

ÍNDICE DE CAPÍTULOS

CAP		Pág.
1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	OBJETIVOS	
2.1	OBJETIVO PRINCIPAL	3
2.2	OBJETIVOS SECUNDARIOS	4
3.	ASPECTOS HISTÓRICOS Y ACTUALES	
3.1	ASFALTOS	5
3.1.1	DEFINICIONES	5
3.1.2	CLASIFICACIÓN DE ACUERDO A SU OBTENCIÓN	6
3.1.3	CONSTITUCIÓN QUÍMICA Y EL MODELO SENCILLO	7
3.1.4	MODELO SENCILLO Y EL ANÁLISIS DE CORBETT	8
3.2	POLÍMEROS	9
3.2.1	DEFINICIÓN	9
3.2.2	TIPOS, ARQUITECTURAS Y CLASIFICACIONES	9
3.2.3	COPOLÍMEROS SBS Y SEBES	12
3.3	ASFALTOS MODIFICADOS	17
3.3.1	ASFALTOS MODIFICADOS CON POLÍMEROS SBS	18
3.3.2	ASFALTOS MODIFICADOS CON POLÍMEROS PARCIALMENTE HIDROGENADOS	18
3.3.3	COMPORTAMIENTO DE ASFALTO MODIFICADO CON POLÍMEROS	19
3.4	REOLOGÍA	21
3.4.1	VISCOELASTICIDAD	21
3.4.2	PRINCIPIO DE SUPERPOSICIÓN TIEMPO-TEMPERATURA (PSTT)	25
3.4.3	EL MODELO MULTIMODAL DE MAXWELL	28

4.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	
4.1	SUSTANCIAS Y EQUIPOS	34
4.1.1	SUSTANCIAS	34
4.1.2	EQUIPOS NO ELÉCTRICOS	37
4.1.3	EQUIPOS ELÉCTRICOS	37
4.2	TRATAMIENTO DE POLÍMEROS (PREVIO A LA MODIFICACIÓN)	38
4.3	MODIFICACIÓN DE ASFALTO CON POLÍMEROS	39
4.4	MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA	41
4.5	PRUEBAS DE CORTE OSCILATORIO	42
4.6	MODELO MULTIMODAL DE MAXWELL	44
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
5.1	SISTEMA DE IDENTIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE MUESTRAS	45
5.2	MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA	47
5.3	PRUEBAS DE CORTE OSCILATORIO	53
5.4	MODELO MULTIMODAL DE MAXWELL	66
6.	CONCLUSIONES	71
7.	TRABAJO PROSPECTIVO	73
8.	REFERENCIAS	75
9.	APÉNDICE	78

Lista de Figuras

Figura	Nombre de la Figura	Pág.
3.1	Composición comonomérica de un copolímero SBS.	10
3.2	Arquitectura de los polímeros.	11
3.3	Bloques estireno-butadieno-estireno formando un copolímero SBS.	13
3.4	Conglomerados de poliestireno y polibutadieno.	13
3.5	Polímeros estándar (SBS) + hidrógeno → Polímeros hidrogenados (SEBES).	16
3.6	a) Ley de Hooke. b) Ley de Newton.	22
3.7	Diagrama deformación vs No. Débora.	24
4.1	Polímero SBS sin modificar: sin hidrogenación.	35
4.2	Polímeros SEBES: Polímeros modificados sólo en el bloque de polibutadieno b-PB.	35
4.3	Nivel del agitador durante el proceso de agitación.	40
5.1	MF 3AMP-0.	48
5.2	MF 3AMP-7.	48
5.3	MF 3AMP-29.	48
5.4	MF 3AMP-48.	48
5.5	MF 10AMP-0.	50
5.6	MF 10AMP-7.	50
5.7	MF 10AMP-29.	50
5.8	MF 10AMP-48.	50
5.9	Módulo elástico de AC-20 y AM con baja cantidad polímero como función de la frecuencia reducida.	54
5.10	Módulo viscoso de AC-20 y AM con baja cantidad polímero como función de la frecuencia reducida.	55
5.11	Ángulo δ de AC-20 y AM con baja cantidad polímero como función de la frecuencia reducida.	55
5.12	Módulo complejo de AC-20 y AM con baja cantidad polímero como función de la frecuencia reducida.	56
5.13	Ángulo δ de AC-20 y AM con baja cantidad polímero como función del módulo complejo. (Diagrama de Black).	56
5.14	Módulo elástico de AC-20 y AM con alta cantidad polímero como función de la frecuencia reducida.	59
5.15	Módulo viscoso de AC-20 y AM con alta cantidad polímero como función de la frecuencia reducida.	59
5.16	Ángulo δ de AC-20 y AM con baja cantidad polímero como función de la frecuencia reducida.	60
5.17	Módulo complejo de AC-20 y AM con alta cantidad polímero como función de la frecuencia reducida.	60

5.18	Ángulo δ de AC-20 y AM con baja cantidad polímero como función del módulo complejo. (Diagrama de Black).	61
5.19	Curvas maestras de los módulos G' y G'' de los AM y AC-20.	66
5.20	Resultados del modelado de las curvas maestras de los módulos G' y G'' de los AM y AC-20 con el modelo multimodal de Maxwell.	67

Lista de Tablas

Tabla	Nombre de la Tabla	Pág.
3.1	Monómeros y polímeros de estireno (S) y de butadieno (B).	9
3.2	Tipos de copolímeros.	10
3.3	Respuesta de materiales viscoelásticos.	23
4.1	Características del AC-20.	34
4.2	Características de los polímeros utilizados.	36
4.3	Disoluciones. Cantidades de polímero y ciclohexano.	38
4.4	Cantidades de asfalto y copolímero para producir AMP.	39
5.1	Nomenclatura de los AMP en estudio.	45
5.2	Módulos y tiempos característicos en el punto de cruce ($G' = G''$).	67
5.3	Módulos y tiempos característicos.	71
5.4	Módulos y tiempos en el punto de cruce ($G' = G''$) completos.	72

Lista de Ecuaciones

Tabla	Título de la Ecuación	Pág.
3.1	Ecuación de Maxwell.	29
3.2	Ecuación resuelta del modelo de Maxwell para pruebas de corte oscilatorio.	29
3.3	Ecuación simplificada, caso1.	30
3.4	Ecuación solución para el caso1.	30
3.5	Segunda forma de la ecuación solución para el caso1.	30
3.6	Forma del módulo elástico.	30
3.7	Ecuación simplificada, caso2.	31
3.8	Ecuación solución para el caso2.	31
3.9	Segunda forma de la ecuación solución para el caso2.	31
3.10	Forma del módulo viscoso.	31
3.11	Forma del módulo elástico para el modelo MM.	33
3.12	Forma del módulo viscoso para el modelo MM.	33

Nomenclatura

<i>AC-20</i>	<i>Asfalto sin modificar, asfalto AC-20.</i>
<i>SBS</i>	<i>Copolímero tribloque estireno(S)-butadieno(B)-estireno(S).</i>
<i>SEBES</i>	<i>Copolímero tribloque SBS parcialmente hidrogenado.</i>
<i>AMP</i>	<i>Asfalto modificado con polímeros.</i>
<i>AM</i>	<i>Asfalto modificado.</i>
<i>De</i>	<i>Número de Débora.</i>
a_t	<i>Factor de corrimiento horizontal.</i>
<i>PSTT</i>	<i>Principio de superposición tiempo-temperatura.</i>
<i>MM</i>	<i>Modelo multimodal de Maxwell.</i>
<i>PSB</i>	<i>Principio de superposición de Boltzmann.</i>
<i>MF</i>	<i>Microscopía de Fluorescencia.</i>

1. INTRODUCCIÓN

El asfalto es un material de uso masivo, particularmente en pavimentación. Además de usarlo en las carreteras, la impermeabilización es otra de sus principales aplicaciones ^[1].

En términos generales, el asfalto se considera como una mezcla de hidrocarburos, en la cual se distinguen dos partes principales: maltenos y asfaltenos. Los maltenos tienen pesos moleculares menores que los asfaltenos y son solubles en n-heptano mientras que los asfaltenos no ^[2-3].

El asfalto se encuentra en forma semisólida a temperatura ambiente, fluido a temperaturas altas y de aspecto físico duro y quebradizo a temperaturas bajas. Para poder modificar las propiedades del asfalto se le agregan diversos materiales, dando lugar a materiales compuestos que se denominan genéricamente como asfaltos modificados ^[4].

La capacidad que tienen los polímeros para modificar el comportamiento del asfalto es sobresaliente y existe un gran número de investigaciones sobre asfaltos modificados con polímeros ^[5-7]. Gran parte de los mejores resultados se obtienen utilizando copolímeros tribloque de estireno-butadieno-estireno (*SBS*) ^[4, 8-9].

La técnica de modificación de asfalto sirve para obtener materiales más resistentes y de acuerdo a su uso, la cantidad de polímero presente en la mezcla es variado. Cuando se modifica asfalto con un 3% en peso de polímero es porque va a utilizarse para aplicación en carreteras y cuando se modifica con un 10% es porque va a utilizarse como impermeabilizante ^[10].

ASFALTO MEXICANO

El asfalto derivado del petróleo mexicano tiene buenas características pero aún así es necesario optimizar su dureza y resistencia. El asfalto que se emplea en este estudio es el asfalto AC-20 de la Refinería de Salamanca, Guanajuato, México.

Ese mismo lote de asfalto fue usado en trabajos previos en este laboratorio* para que de esta forma, puedan los resultados presentes, ser complementados y contrastados con los resultados anteriores [2, 4, 11].

Diferentes investigaciones revelan que el comportamiento de las mezclas con polímeros SBS, es excepcionalmente bueno. Sin embargo, sufren un poco de degradación durante su producción y tratamiento y, al parecer, la causa de eso son los enlaces insaturados en los polímeros [11].

Los autores de varios trabajos realizados en el laboratorio de polímeros* consideraron fascinante el tema de atenuar el efecto de la degradación, llevándolos a explorar el comportamiento que tienen los polímeros SBS parcialmente hidrogenados (SEBES), como modificadores de asfalto. Entre las investigaciones más destacadas se encuentran: “Estudio de la modificación de asfalto con polímeros parcialmente hidrogenados” [11], “Morfología y comportamiento reológico de mezclas de maltenos/polímero preparadas con polímeros ramificados tipo SBS parcialmente hidrogenados” [12] y “Estudio de la relación estructura-propiedades de copolímeros funcionalizados de estireno-butadieno, hidrogenados selectivamente” [13].

Este estudio es continuación de los trabajos anteriores y actualmente se enfoca en estudiar el efecto de modificar asfalto con polímeros de la familia del tipo SBS con distintos grados de hidrogenación que van desde 0 hasta 48% de saturación global de las dobles ligaduras sobre las propiedades viscoelásticas de las mezclas resultantes.

Existen contrastes entre las propiedades viscoelásticas de las mezclas asfálticas cuando se emplean polímeros con alto nivel de hidrogenación parcial y cuando se emplean polímeros con bajo nivel. Existen tendencias en el comportamiento de los asfaltos modificados mas no hay un trabajo que hoy mencione con certeza un nivel de hidrogenación óptimo para una aplicación específica; por lo que, el objetivo principal de este estudio está orientado a extender la información sobre el efecto de la hidrogenación parcial sobre las propiedades viscoelásticas y el posible uso de mezclas asfálticas.

*Laboratorio 213, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL:

Obtención y caracterización* de *asfaltos modificados* con *polímeros* (AMP), para estudiar el efecto modificador de un copolímero SBS con distintos grados de hidrogenación parcial (0% a 48%) sobre el comportamiento reológico del asfalto AC-20.

* Caracterización de los materiales mediante:

- Microscopía de fluorescencia.
- Reología: Pruebas de corte oscilatorio.

2.2 OBJETIVOS SECUNDARIOS:

1. Homogeneizar y caracterizar el lote de asfalto AC-20 proveniente de la Refinería de Salamanca, Guanajuato, México.
2. Preparar mezclas de asfalto empleando concentraciones al 3% y 10% (p/p) de copolímeros SBS puros y parcialmente hidrogenados.
3. Obtener y describir la distribución de fases mediante las imágenes de microscopía de fluorescencia.
4. Estudiar los efectos de la concentración.
5. Construir curvas maestras mediante pruebas de corte oscilatorio para cada una de las muestras a distintas temperaturas (40, 50, 60, 70, 80 y 90 °C) en un intervalo de frecuencias desde 10^{-3} a 10^3 rad/s.
6. Estudiar el efecto de la composición del bloque intermedio (nivel de hidrogenación en el bloque elastomérico).
8. Contrastar las morfologías obtenidas de las fotografías de fluorescencia con la información reológica (curvas maestras).
7. Modelar mediante el modelo Multimodal de Maxwell (MM) los datos experimentales de los módulos elástico (G') y viscoso (G'').
8. Analizar los resultados de tiempos característicos obtenidos mediante el modelamiento en G' y G'' .

3. ASPECTOS HISTÓRICOS Y ACTUALES

3.1 ASFALTOS

3.1.1 DEFINICIONES

ASTM: El asfalto es un material aglomerante, sólido o semisólido, de color variable, de negro a pardo oscuro, que se licua gradualmente al calentarse y cuyos constituyentes predominantes son betunes que se dan en la naturaleza en forma sólida o semisólida y que también pueden obtenerse de la destilación del petróleo ^[14].

Real Academia de la Lengua: (Del lat. asphaltus, y del gr. ασφαλτος). Sustancia de color negro que constituye la fracción más pesada del petróleo crudo. Se encuentra a veces en grandes depósitos naturales, como en el Lago Asphaltites o Mar Muerto. Se utiliza mezclado con arena o gravilla para pavimentar caminos y como revestimiento impermeable de muros y tejados.

Asfalto: Material aglomerante de color oscuro, constituido por complejas cadenas de hidrocarburos no volátiles y de elevado peso molecular ^[5].

A lo largo del tiempo se han hecho definiciones para asfalto de acuerdo a lo que se conoce de él, sin embargo, algo más acertado y breve puede mencionarse de la siguiente forma: El asfalto es el material último que se obtiene del proceso de separación del crudo de petróleo y que también existe en yacimientos naturales; este material posee propiedades aglomerantes e impermeabilizantes, cuya apariencia es de semisólida a sólida de acuerdo con la temperatura a la que se encuentre. Su composición varía, pero en general, se considera como una mezcla de hidrocarburos (la mayoría no volátiles) con diferentes pesos moleculares elevados.

3.1.2 CLASIFICACIÓN DE ACUERDO A SU OBTENCIÓN

NATURALES:

Los asfaltos naturales se producen a partir del petróleo pero por un proceso natural. Con el paso del tiempo los componentes ligeros se desprenden quedando en su mayoría componentes complejos (hidrocarburos no volátiles y de elevado peso molecular). A estas fracciones pesadas popularmente se les conoce como asfaltos y que por su origen se les da el nombre específico de asfaltos naturales ^[4].

El nombre de asfalto proviene del Lago Asfaltites, que es un depósito natural de asfalto. Este tipo de asfaltos se pueden encontrar como escurrimientos superficiales en depresiones terrestres, dando origen a lagos de asfalto, como los de las islas Trinidad y Bermudas ^[15].

DERIVADOS:

Son los asfaltos de mayor consumo hoy en día en el mundo y son derivados del petróleo. Representan más del 90 % del total de asfaltos utilizados ^[8].

Comúnmente son los más utilizados porque son subproductos de procesos de separación del crudo (separación de gasolinas, kerosenos, etc. y de otros componentes más pesados). Al mismo tiempo esos asfaltos obtenidos del crudo tienen mayor uniformidad y pureza en su composición. Se puede mencionar que el asfalto moderno de petróleo tiene las mismas características de durabilidad que el asfalto natural pero con la importante ventaja de que se refina hasta una condición uniforme durante el proceso de separación, libre de materias orgánicas y minerales extraños ^[5, 8, 15].

3.1.3 CONSTITUCIÓN QUÍMICA Y EL MODELO SENCILLO

Para describir la estructura del asfalto, las primeras experiencias fueron desarrolladas por Nellensteyn en 1924, dichas ideas fueron mejorando con el paso del tiempo gracias a las contribuciones hechas por Pfeiffer y Saal en 1940, sin embargo no fue tan relevante debido a que en aquellos años sólo disponían de escasos procedimientos analíticos^[4, 15].

En el presente se sabe que los asfaltos son mezclas químicas muy complejas, fundamentalmente moléculas de hidrocarburos con cantidades mínimas de estructuras heterocíclicas y grupos funcionales de azufre, nitrógeno y oxígeno, además de algunas trazas de metales (vanadio, níquel, fierro, magnesio y calcio)^[8, 12].

Actualmente se usa la idea general de que el asfalto está constituido principalmente por tres grandes grupos de compuestos llamados: asfaltenos, resinas y aceites. Inclusive la nomenclatura más popular para asfaltos va de acuerdo a esta idea, en donde el contenido de asfaltenos es de gran importancia^[12]. El asfalto nombrado como AC-20, significa: AC = asfalto y el 20 después del guión indica el porcentaje en peso de asfaltenos contenidos. De esta manera el asfalto AC-20 es un asfalto constituido por 20% de asfaltenos y 80% de otros componentes^[16].

La idea anterior es práctica porque realmente es laborioso precisar el contenido exacto de sus componentes y además porque dicho contenido está en función de dos factores importantes: el tiempo y la manera de obtenerse.

Refiriéndose al petróleo tanto como al asfalto, sus composiciones dependen de la fecha en que se emplean debido a que gradualmente van perdiendo componentes volátiles quedándose, con el paso de los años, los más pesados. El otro factor aparte del tiempo es la manera de obtención, si los tiempos y condiciones del proceso de separación industrial fueran diferentes entonces el contenido de compuestos volátiles también sería diferente e incluso el contenido de componentes no tan volátiles también variaría debido a que algunos de ellos podrían descomponerse en otras sustancias. Para solucionar estos inconvenientes surge el modelo micelar que describe la estructura del asfalto de una manera bastante sencilla^[4].

3.1.4 MODELO SENCILLO Y EL ANÁLISIS DE CORBETT

MODELO MICELAR ^[17-19]

El modelo más aceptado para configurar la estructura del asfalto se denomina modelo micelar y considera a los asfaltos como sistemas coloidales complejos de hidrocarburos. Este modelo proporciona una prudente explicación para dicha estructura. De acuerdo a este modelo existen sólo dos fases en el asfalto: una discontinua (aromática) formada por los asfaltenos y otra continua que rodea y solubiliza a los asfaltenos, esta última contiene grupos de compuestos englobados como maltenos.

Este modelo micelar presenta al asfalto en forma simplificada, sin embargo, hay que enfatizar que la composición química es extremadamente compleja y distinta entre uno y otro asfalto.

MÉTODO DE ANÁLISIS CORBETT ^[17-19]

El método de caracterización (análisis) del modelo micelar es un método muy general y sencillo llamado método de Corbett.

En este método la separación y determinación de los contenidos de asfaltenos y maltenos se hace disolviendo asfalto en n-heptano, la fracción insoluble la constituirán los asfaltenos mientras que los componentes solubles en el disolvente serán los maltenos.

Las resinas contenidas en los maltenos son intermediarias en el asfalto, cumplen la misión de homogeneizar y compatibilizar a los que son insolubles ^[8]. Estructuralmente los asfaltenos son los responsables de la dureza y los maltenos aportan adhesividad al material ^[4, 12].

3.2 POLÍMEROS

3.2.1 DEFINICIÓN

Los polímeros son sustancias de alto peso molecular formadas por la unión de cientos o miles de moléculas pequeñas y repetidas llamadas monómeros (compuestos químicos, moléculas simples) ^[20-21].

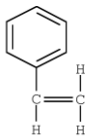
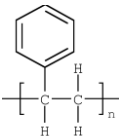
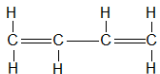
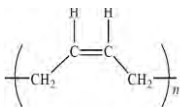
La reacción por la cual se sintetiza un polímero es la polimerización y es el proceso en el cual cientos o miles de monómeros se unen para formar cadenas grandes (los polímeros), este proceso puede realizarse en una o varias fases ^[22].

3.2.2. TIPOS, ARQUITECTURAS Y CLASIFICACIONES

TIPOS DE POLÍMEROS (COMPOSICIÓN):

- Los **homopolímeros** tienen una sola unidad estructural (monómero A), es decir, en este polímero todas sus moléculas corresponden a un mismo y único tipo de monómero ^[23] (Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Monómeros y polímeros de estireno (S) y de butadieno (B).

Monómero		Polímero	
Estructura	Nombre	Estructura	Nombre
	Estireno (S)		Poliestireno (PS)
	1,3-Butadieno (B)		Polibutadieno (PB)

- Los **copolímeros** tienen varias unidades estructurales distintas, es decir, en este polímero las moléculas son diversas, correspondientes a distintos tipos de monómeros (comonómeros). Por ejemplo, el copolímero en bloque SBS, conformado de unidades estructurales de estireno (S) y butadieno (B) como se muestra en la Figura 3.1 [23].

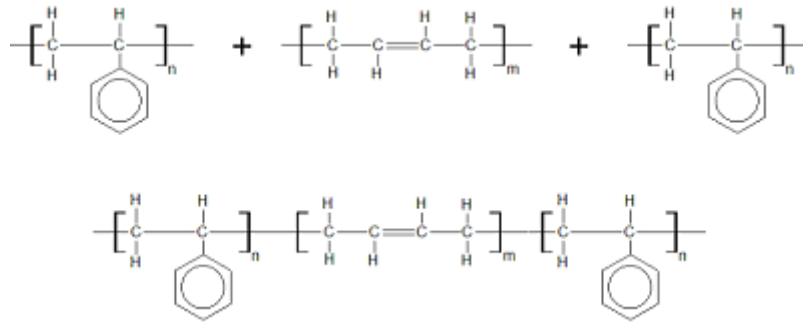
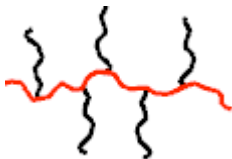


Figura 3.1. Composición comonomérica de un copolímero SBS.

Existen distintos tipos de copolímeros [23]. Tabla 3.2:

Tabla 3.2. Tipos de copolímeros.

Tipo	Descripción
<i>Copolímero en bloque.</i>	Una cadena de monómeros M_1 es seguida de otra cadena de monómeros M_2 . $-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2-$
<i>Copolímero aleatorio.</i>	Los monómeros M_1 y M_2 no tienen orden, se unen aleatoriamente. $-M_1-M_2-M_2-M_1-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_1-M_1-$
<i>Copolímero de injerto.</i>	Cadena de un solo tipo de monómero (línea roja) con ramas ordenadas de otro tipo de monómero (líneas negras), se menciona que están acomodadas fuera de la cadena principal. 
<i>Copolímero alternante.</i>	Los monómeros M_1 y M_2 están alternados uno por uno. $-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-$

Comúnmente se omiten los prefijos (*homo*, *co*) y se les dice simplemente polímeros.

ARQUITECTURAS DE LOS POLÍMEROS (ARREGLO ESPACIAL)

La composición de los polímeros revela muchas de sus propiedades pero también es importante el acomodo espacial de las cadenas poliméricas, por lo tanto es útil hablar de las arquitecturas de los polímeros. Los polímeros se han clasificado en tres tipos de arquitecturas primordialmente: lineales, ramificados y entrecruzados [21, 25].

Los polímeros *lineales* consisten de una larga cadena de monómeros (Figura 3.2a).

Los polímeros *ramificados* tienen brazos o ramas enlazadas a la cadena principal de polímero, dentro de esta arquitectura encontramos a los ya mencionados copolímeros de injerto (Figura 3.2b).

Existen polímeros ramificados con estructura peculiar en forma de *estrella*, y que precisamente así se les suele llamar. Estos polímeros ramificados consisten en varias cadenas lineales enlazadas a un núcleo central. Por ejemplo pueden ser estrellas de tres o cuatro ramas (Figuras 3.2c y 3.2d, respectivamente).

Los polímeros *entrecruzados* tienen cadenas enlazadas con otras cadenas. El entrecruzamiento da como resultado una red tridimensional (Figura 3.2e).

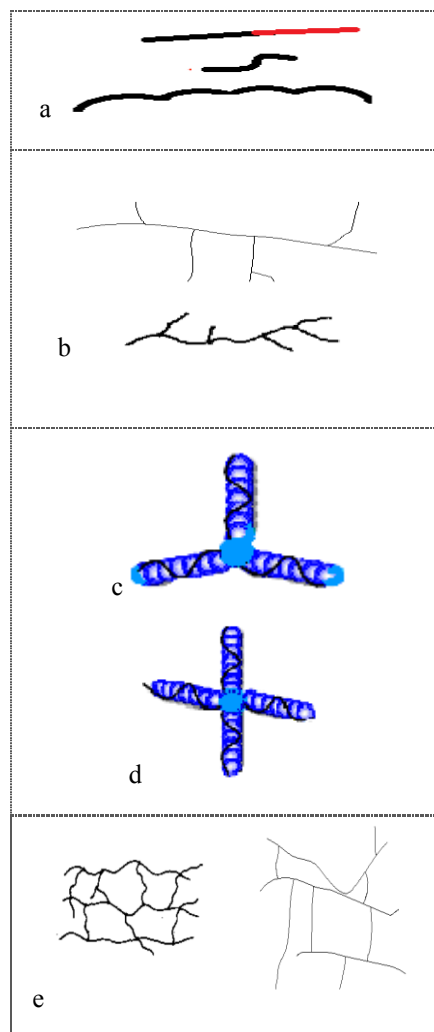


Figura 3.2. Arquitectura de los polímeros.

CLASIFICACIONES

SEGÚN SUS APLICACIONES [4, 8, 21]:

- *Elastómeros*. Son polímeros que cuentan con la particularidad de ser totalmente elásticos pudiendo incluso recuperan su forma luego de ser deformados, es decir, se pueden estirar cuando se les aplica una fuerza de tracción y cuando cesa esa fuerza los polímeros recobran su estado inicial.

- *Plásticos*. Son aquellos polímeros que, ante un esfuerzo suficientemente intenso, se deforman irreversiblemente, no pudiendo volver a su forma original. Hay que resaltar que el término plástico se aplica a veces incorrectamente para referirse a la totalidad de los polímeros.
- *Fibras*. Son polímeros cuyas cadenas están extendidas en línea recta (o casi recta) una al lado de la otra a lo largo de un mismo eje. Esa característica permite confeccionar tejidos cuyas dimensiones permanecen estables.
- *Recubrimientos*. Son sustancias, normalmente líquidas, que se adhieren a la superficie de otros materiales para otorgarles alguna propiedad, por ejemplo resistencia a la abrasión.
- *Adhesivos*. Son sustancias que combinan una alta adhesión y una alta cohesión, lo que les permite unir dos o más cuerpos por contacto superficial.

SEGÚN SU COMPORTAMIENTO AL ELEVAR SU TEMPERATURA ^[4, 8, 21]

- *Termoplásticos*. Fluyen al calentarlos y se vuelven a endurecer al enfriarlos. Su estructura molecular presenta pocos (o ningún) entrecruzamientos.
- *Termofijos o termoestables*. No fluyen al calentarlos sino que lo único que se consigue es descomponerlos químicamente y se debe a que tienen estructuras con muchos entrecruzamientos, que impiden los desplazamientos relativos de las moléculas.

3.2.3 COPOLÍMEROS SBS Y SEBES

COPOLÍMEROS SBS

SBS es la abreviatura en inglés de estireno-butadieno-estireno (styrene-butadiene-styrene); el copolímero SBS lineal está constituido por una cadena inicial de poliestireno, seguida por otra larga cadena de polibutadieno y finalmente por otra cadena de poliestireno ^[11]. Cada una de estas secciones, llamadas bloques, constituye un homopolímero ^[23].

Si se pudiera extender una cadena de SBS, se vería como en la Figura 3.3.

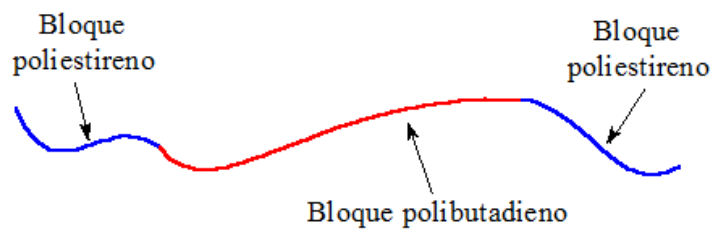


Figura 3.3. Bloques estireno-butadieno-estireno formando un copolímero SBS.

Una partícula de copolímero de estireno y butadieno está constituida por varias cadenas de polímero, las cuales se “acomodan” en función de la afinidad en los bloques. Así, los bloques de poliestireno tienden a agruparse entre sí, al igual que los bloques de polibutadieno, formándose una red de polibutadieno que tiene como nodos a los bloques de poliestireno. Este arreglo le da al polímero sus características termoplásticas ^[8, 11].

Figura 3.4.

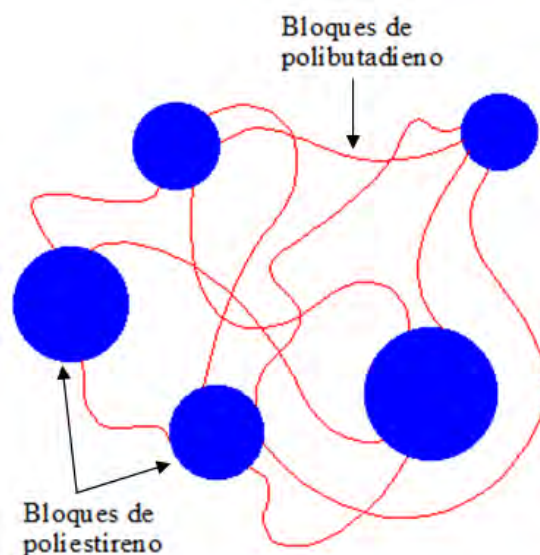


Figura 3.4. Conglomerados de poliestireno y polibutadieno.

Obtención de los SBS en estrella de cuatro ramas.

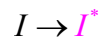
Para generar bloques de comonomeros se emplea una técnica llamada polimerización aniónica viviente y para que el copolímero SBS sea en forma de estrella de cuatro ramas se usan reacciones de acoplación ^[23].

La obtención de los SBS puede rápidamente esquematizarse así:

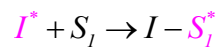
Polimerización aniónica viviente ^[23].

Inicio

Formación del iniciador aniónico:

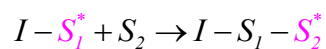


Formación del carbanión inicial utilizando el monómero estireno (S₁):

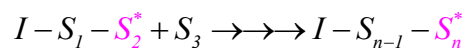


Propagación

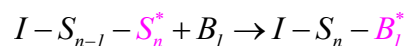
Adición de un segundo monómero de estireno (S₂) al carbanión inicial:



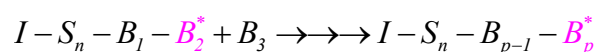
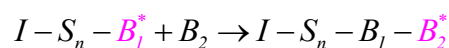
Adición de más monómeros hasta formarse una larga cadena (primer bloque, b-S), en cuyo extremo aún existe un sitio activo capaz de seguir reaccionando, -S_n^{*}:



La adición de un monómero diferente (monómero de butadieno, B₁) no elimina el sitio activo, formándose el primer carbanión de butadieno:

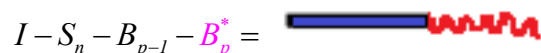


La adición de más monómeros de butadieno dará como resultado un segundo bloque (b-B), en el cual persistirá el sitio activo al extremo de la cadena del copolímero (conformado ya por dos bloques):



Reacción de acoplamiento para formar un SBS de cuatro ramas ^[23].

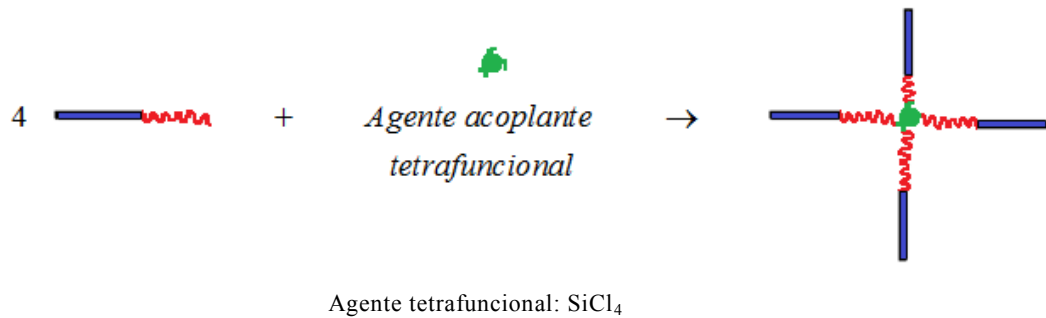
Al copolímero de dos bloques formado con la polimerización aniónica viviente podemos representarlo así:



donde: Bloque de poliestireno (I-S_n-): [Barra azul]

Bloque de polibutadieno (-B_{p-1}-B_p^{*}): [Barra roja ondulada]

Reacción:



Usos de copolímeros SBS ^[30].

Los copolímeros SBS son versátiles en cuanto a su uso. Han probado su valor para una amplia gama de usos debido a su buen desempeño mecánico y fácil procesado. Tienen un uso preferente en la industria del asfalto y del calzado pero son también de uso general en pegamentos, en modificaciones automotrices y mercados médicos. Algunos usos de los SBS están en:

Adhesivos y selladores (cuando se mezclan SBS y caucho).

Modificación de asfaltos pavimento o modificación de asfaltos membrana.

Modificación de plásticos (modificación de polímeros con otros polímeros en menor proporción).

Calzado (SBS acoplados con aceites epoxidados).

Neumáticos y artículos industriales (vulcanización).

COPOLÍMEROS SEBES

Si bien los polímeros SBS frecuentemente son buenos materiales para modificar asfalto a causa de su composición química, características físicas y estructura, los SBS se llegan a degradar. Ocurre por dos razones: el entrecruzamiento en el bloque medio y la alta exposición a la intemperie. Por ejemplo, después de un largo tiempo, un recubrimiento basado en un polímero SBS llega a ser quebradizo y se fractura al momento de máxima degradación ^[11, 24, 28].

En la modificación de asfalto con polímeros SBS, la mezcla en general experimenta degradación al momento de su producción y tratamiento. Los enlaces de polibutadieno insaturados que poseen estos polímeros, permiten la degradación del mismo cuando es sometido a tratamientos con altas temperaturas y agentes mecánicos, además de otras circunstancias atmosféricas en donde se pudieran ver involucrados ^[4, 8].

La forma de modificar polímeros SBS es saturar dobles ligaduras de butadienos y con ello adquirir el mejoramiento de propiedades químicas, físicas y mecánicas ^[20] incluyendo la alta resistencia a condiciones climáticas exageradas (climas bastante calurosos o bastante fríos). Una manera de saturar los butadienos es utilizando la hidrogenación. Esencialmente la hidrogenación es la reacción con hidrógeno molecular para romper y saturar las dobles ligaduras carbono – carbono, resultando finalmente en enlaces sencillos (Figura 3.5) ^[22].

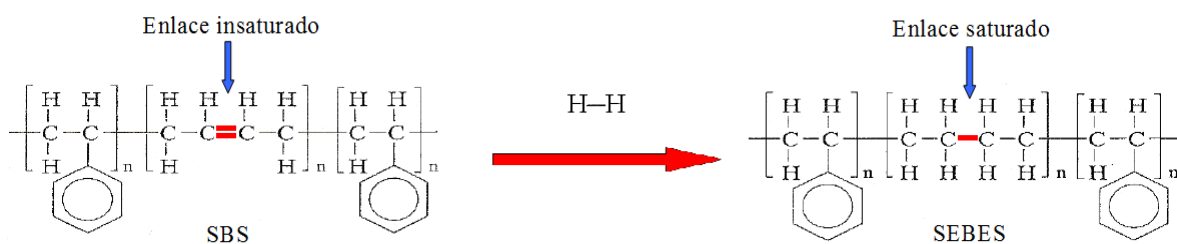


Figura 3.5. Polímeros estándar (SBS) + hidrógeno → Polímeros hidrogenados (SEBES).

Cuando se logran hidrogenar los polímeros SBS, cambian relevantemente sus propiedades tanto químicas como físicas comparadas con aquellas propiedades de los copolímeros que les dieron origen (polímeros precursores estándar) ^[2, 11, 20].

A causa de que los polímeros parcialmente hidrogenados no poseen demasiados enlaces insaturados, que son los que reaccionan con mayor facilidad durante procesos térmicos y mecánicos, las propiedades de dichos polímeros no se pierden drásticamente ^[2, 11]. Los polímeros tipo SBS parcialmente hidrogenados, por tener más enlaces saturados en la mitad del bloque, exhiben una resistencia excelente a la degradación por oxígeno, ozono o luz UV ^[1, 2, 11].

3.3 ASFALTOS MODIFICADOS

El asfalto es un excelente material aglutinante, fácil de aplicar y de bajo costo; sin embargo presenta algunas limitaciones, tales como: gradual pérdida de material por falta de adhesividad, disminución de resistencia mecánica, transiciones de rígido y quebradizo a temperaturas bajas o, blando y fluido a temperaturas altas y tendencia al envejecimiento prematuro por oxidación ^[24-25].

Y si bien está plenamente probado que, en pavimentación, los asfaltos convencionales poseen propiedades satisfactorias tanto mecánicas como de adhesión en una amplia gama de aplicaciones y bajo distintas condiciones climáticas y de tránsito; el creciente incremento de volumen del tránsito y la magnitud de las cargas conjuntamente con la necesidad de optimizar las inversiones, provoca que, en algunos o muchos casos, las propiedades de los asfaltos convencionales resulten insuficientes ^[26].

En la modificación de asfalto se ha probado de todo, adicionándole múltiples materiales. Por ejemplo, se han hecho mezclas de asfaltos con sustancias finamente divididas las cuales son insolubles en el asfalto pero que sí pueden ser dispersadas (cal, cemento, talco o sílice). El efecto general de la adición de estas sustancias es endurecer al asfalto. En términos prácticos significa que se busca la reducción en la deformación causada por una carga, el incremento en su punto de ablandamiento y la reducción de su penetración ^[15].

La modificación de asfalto con polímeros es una técnica avanzada que tiene como objetivo obtener materiales de mayor resistencia que los asfaltos que les dieron origen, es decir, materiales con desempeño más resistente al calor y frío intensos, y menos vulnerable al tráfico intenso y pesado ^[1, 4, 27].

Las condiciones de producción del asfalto modificado; condición de la mezcla (relación polímero/asfalto o sea composición de % en peso) y condiciones de operación (tiempo, temperatura y velocidad de mezclado) determinan las características y usos finales de los asfaltos modificados con polímero (AMP). Por ejemplo, los porcentajes de polímero en la mezclas alternan entre ~ 3 y 10 %; utilizando la cantidad más baja para uso en carpetas asfálticas y las cantidades más altas para uso en impermeabilización ^[28].

3.3.1 ASFALTOS MODIFICADOS CON POLÍMEROS SBS

La modificación de asfaltos con polímeros SBS permite ^[29-30]:

- Reducción de susceptibilidad térmica.
- Mejoramiento en la resistencia a bajas temperaturas e incremento de rigidez a altas temperaturas.
- Aumento de resistencia a la tracción y a la elongación.
- Incremento de la vida útil en pavimentos, por su mayor resistencia al envejecimiento, a la propagación de grietas y la formación de ahuellamientos.
- Reducciones del espesor del pavimento y de costos en mantenimiento, produciendo rentabilidad económica en el tiempo.

3.3.2 ASFALTOS MODIFICADOS CON POLÍMEROS PARCIALMENTE HIDROGENADOS

Aún con todas esas ventajas, los asfaltos modificados con polímeros SBS, al parecer no superarán las ventajas de las mezclas asfálticas formuladas con polímeros SBS parcialmente hidrogenados, ya que además de las ventajas de sus precursores, se podría pensar en muchas más ventajas, tales como ^[12]:

- Producto más impermeable.
- Mayor duración (mayor resistencia a la degradación).
- Gran elongación, lo que permite movimientos o asentamientos diferenciales sin perder sus propiedades.
- Mayor resistencia ante los cambios bruscos de temperatura.
- Alta resistencia a la presencia de microorganismos presentes en la naturaleza.
- Más resistencia ante los rayos UV por largos períodos.
- Mejora la rentabilidad de proyectos por su fácil mantenimiento y sus bajos costos a lo largo del tiempo.

3.3.3 COMPORTAMIENTO DE ASFALTO MODIFICADO CON POLÍMEROS

Para disponer de materiales que tengan un costo semejante al asfalto, pero con una resistencia mecánica mayor, el asfalto se mezcla con polímeros, entre los que destacan los polímeros en bloque de estireno y butadieno SBS [2, 3, 31].

Los SBS son suficientemente compatibles con los maltenos como para formar partículas ricas en polímero (polímero hinchado con maltenos), las cuales le confieren a la mezcla (AMP) una resistencia mecánica que es mayor que la tendría el asfalto sin modificar [2-4, 11, 31]. Una de las variables que tiene una fuerte influencia sobre las características del AMP es la concentración pero de igual forma las cualidades del polímero modificador (que arquitectura tiene, si está hidrogenado o no, etc.).

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO

Se ha visto que cuando se adicionan polímeros a los asfaltos calientes, los polímeros absorben maltenos y aumentan su volumen varias veces respecto al volumen inicial (hinchamiento) [32-34]. Por lo tanto, la dosificación del polímero modificador es bastante importante a la hora de preparar los AMP.

Para obtener asfalto modificado con propiedades deseadas aceptables, la cantidad de polímero que se requiere es mínima; pero si se adiciona una cantidad excesiva del polímero se ha observado que se disminuye la compatibilidad entre ellos (asfalto-polímero), resultando en una separación de fases y disminución o pérdida de las propiedades deseadas [35].

El comportamiento de los asfaltos modificados cambia en función de la relación polímero/asfalto y, en términos generales, se pueden distinguir los dos extremos comentados anteriormente:

a) Asfalto no modificado (nada de polímero).

b) Asfalto modificado donde se invierten las fases porque la cantidad de polímero es demasiada, tal que el polímero se vuelve la fase continua y el asfalto la fase dispersa. Como es de esperar, esto implica cambios radicales en las propiedades físicas de la mezcla tanto que ésta ostenta propiedades similares a las del polímero ^[4, 24].

INFLUENCIA DEL NIVEL DE HIDROGENACIÓN

El comportamiento de los asfaltos modificados cambia en función de las características del polímero modificador. Está reportado que los bloques de polímero con insaturaciones son muy compatibles con el asfalto y que cuando los bloques están saturados aumentan la rigidez de la mezcla final, como lo menciona el equipo de Polacco ^[28] y otros grupos más ^[1, 12].

Con el propósito de conservar las propiedades de los polímeros tipo SBS y al mismo tiempo reducir las posibilidades de degradación, se han utilizado polímeros tipo SBS hidrogenados (SEBES), los cuales permiten producir asfaltos modificados con propiedades semejantes a las que se obtienen con polímeros tipo SBS ^[36], ya que los SEBES forman partículas ricas en polímero con propiedades semejantes a las que se obtienen con SBS ^[4, 11].

Por otro lado, debido a que los SEBES tienen cierto grado de cristalinidad, el cual depende del grado de saturación de las dobles ligaduras, los AMP producidos a partir de SEBES son más elásticos que los producidos con SBS, lo cual no es necesariamente una ventaja ^[37].

3.4 REOLOGÍA

Bingham, que algunos han llamado padre de la reología moderna, denominó Reología a una rama de la ciencia que se dedica al estudio de la deformación y el flujo de los materiales. El prefijo *rheo* viene de la palabra griega *rheos*, que significa corriente o flujo. La reología incluye ramas de la mecánica muy distintas: la mecánica de los sólidos y la mecánica de los fluidos ^[38].

Los materiales tienen comportamientos característicos clasificados como en el de sólidos o en el de fluidos; pero la gran mayoría de los comportamientos no presentan características únicas sino que presentan ambas en ciertas proporciones, pero, lo trascendental es que se presentan los dos comportamientos en el mismo material, a este comportamiento se llama comportamiento *viscoelástico* ^[39].

Los materiales viscoelásticos, como los polímeros, existen típicamente "en dos estados", es decir, estado vítreo y estado ahulado; por esta razón gran parte de la investigación inicial de la Reología se centró en el estudio de los polímeros ^[40].

3.4.1 VISCOELASTICIDAD

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 (Figura 3.6a). Por otra parte, la teoría hidrodinámica trata las propiedades de los líquidos viscosos para los que, de acuerdo con la ley de Newton, el esfuerzo aplicado es directamente proporcional a la velocidad de deformación (Figura 3.6b), pero independiente de la deformación misma ^[39].

Las dos categorías se pueden entender como dos extremos (el sólido y el fluido) porque aunque el comportamiento de muchos sólidos se aproxima a la ley de Hooke (comportamiento elástico) y el de muchos líquidos se aproximan a la ley de Newton (comportamiento viscoso), ambas ecuaciones (de Hooke y de Newton) están limitadas a

ser válidas sólo cuando hay pequeños cambios de la deformación (infinitesimales) o si las velocidades de deformación son bajas, respectivamente ^[39].

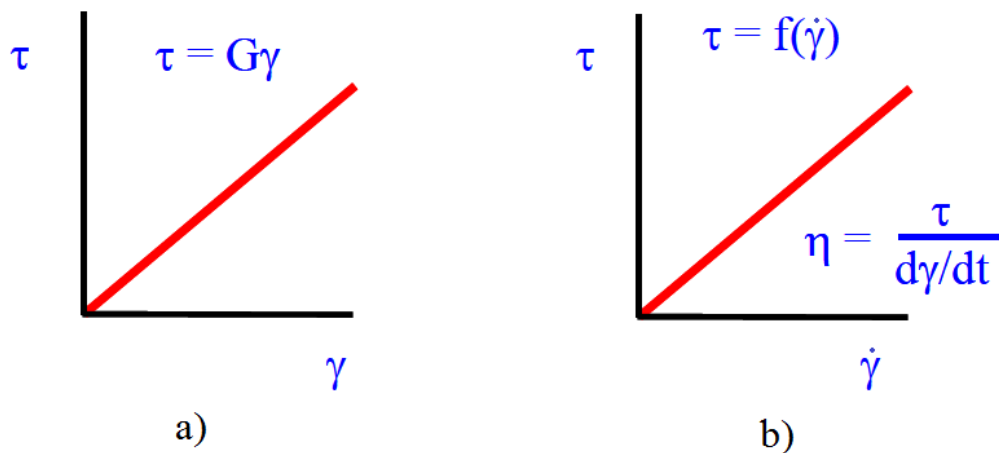


Figura 3.6. a) Ley de Hooke.

b) Ley de Newton.

Si se aplica un esfuerzo sobre un sólido elástico éste se deforma hasta que la fuerza finalice y enseguida el sólido recupera a su forma original. Por otra parte, si un esfuerzo es aplicado sobre un fluido viscoso éste se deforma hasta que la fuerza cese pero nunca recupera su forma inicial. Un comportamiento intermedio es el comportamiento viscoelástico ^[39, 41], en el que el cuerpo, sobre el que se aplicó un esfuerzo, recupera parte de su forma original, Tabla 3.3.

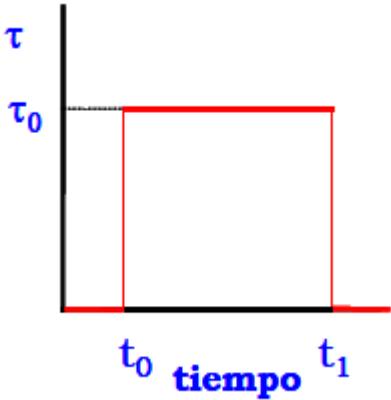
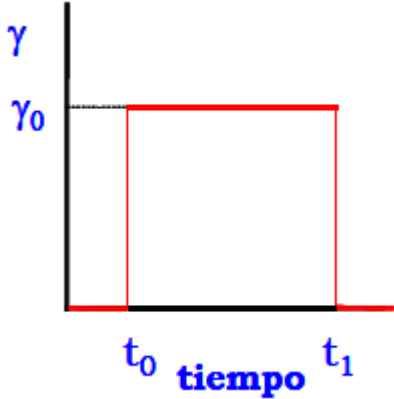
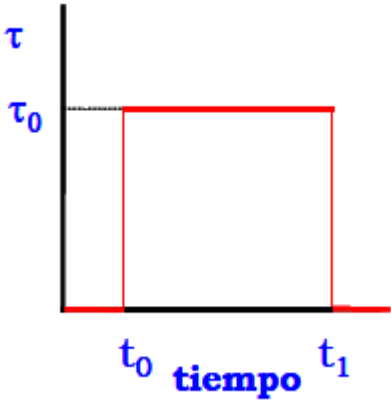
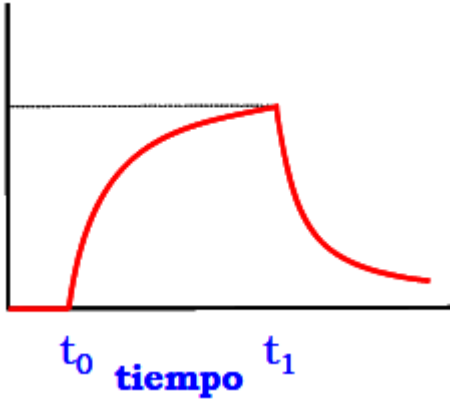
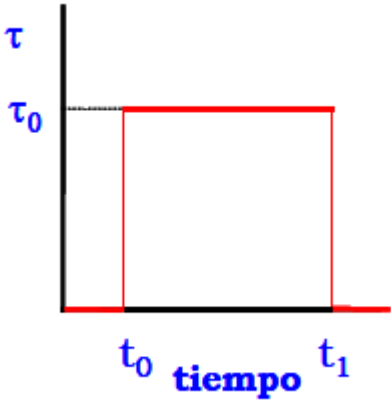
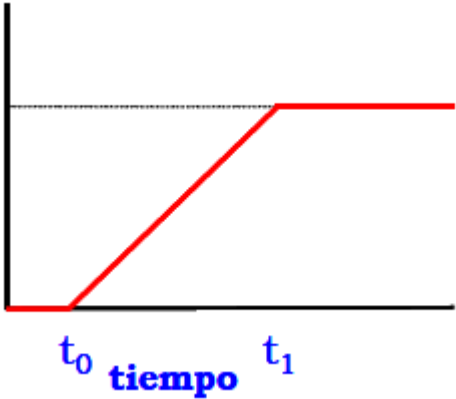
Un número adimensional utilizado para caracterizar o clasificar las sustancias de acuerdo a su comportamiento elástico / viscoelástico / viscoso es el número de Débora (De), concepto introducido por el Dr. Reiner, uno de los grandes fundadores de la Reología. Este número se define como:

$$De = \frac{\lambda}{t}$$

donde λ es un tiempo característico de dicha sustancia y t es un tiempo observación; el tiempo característico, para un sólido de Hooke, es infinito y cero para un fluido de Newton.

Según el concepto del número de Deborah todas las sustancias pueden fluir, sólo hay que esperar el tiempo necesario; un material puede comportarse como un fluido de Newton si el tiempo de observación es muy grande.

Tabla 3.3. Respuesta de materiales viscoelásticos.

Perturbación	Respuesta, comportamiento
 <p>A graph showing shear stress τ on the vertical axis and time on the horizontal axis. A red rectangular pulse is shown, starting at time t_0 and ending at time t_1. The height of the pulse is constant and labeled τ_0.</p>	 <p>A graph showing shear strain γ on the vertical axis and time on the horizontal axis. A red rectangular pulse is shown, starting at time t_0 and ending at time t_1. The height of the pulse is constant and labeled γ_0. The word "Elástico" is written below the graph.</p>
 <p>A graph showing shear stress τ on the vertical axis and time on the horizontal axis. A red rectangular pulse is shown, starting at time t_0 and ending at time t_1. The height of the pulse is constant and labeled τ_0.</p>	 <p>A graph showing shear strain γ on the vertical axis and time on the horizontal axis. A red curve starts at time t_0 and rises smoothly to a peak value γ_0 at time t_1. After t_1, the curve decays smoothly back towards zero. The word "Viscoelástico" is written below the graph.</p>
 <p>A graph showing shear stress τ on the vertical axis and time on the horizontal axis. A red rectangular pulse is shown, starting at time t_0 and ending at time t_1. The height of the pulse is constant and labeled τ_0.</p>	 <p>A graph showing shear strain γ on the vertical axis and time on the horizontal axis. A red curve starts at time t_0 and increases linearly to a value γ_0 at time t_1. After t_1, the curve remains constant at the value γ_0. The word "Viscoso" is written below the graph.</p>

VISCOELASTICIDAD LINEAL

De esta forma, clasificando cualitativamente el comportamiento de los materiales de acuerdo a su número de Deborah en un diagrama deformación/De (Figura 3.7) se podrían distinguir tres zonas: una a bajos números de De, correspondiente a un comportamiento viscoso; otra zona a números de De muy elevados, correspondiente a un comportamiento puramente elástico; y una zona intermedia correspondiente a un comportamiento viscoelástico. Sin embargo, a su vez dentro de cada zona podrían observarse diferentes comportamientos en los sólidos elásticos y en los fluidos viscosos atendiendo a la linealidad existente entre esfuerzo/deformación y esfuerzo/velocidad de deformación ^[39]:

- Muchos sólidos elásticos dejan de seguir la relación lineal dada por la ley Hooke por encima de un cierto valor de deformación.
- De igual modo muchos fluidos viscosos dejan de seguir la ley de Newton por encima de un cierto valor de velocidad de deformación.

En cuanto a los materiales viscoelásticos, el comportamiento es algo parecido, para deformaciones muy bajas, existe una relación lineal entre esfuerzo y deformación, encontrándose en la zona denominada como de "viscoelasticidad lineal". Para deformaciones mayores, dicha relación deja de ser lineal y se alcanza la denominada zona de "viscoelasticidad no lineal".



Figura 3.7. Diagrama deformación vs No. Débora.

3.4.2 PRINCIPIO DE SUPERPOSICIÓN TEMPERATURA-TIEMPO (PSTT)

Se ha entendido por tiempo de relajación lo que viene a ser el tiempo que necesita una determinada sustancia para reorganizar su estructura (los ángulos de enlace, puentes de hidrógeno, movimientos de cadena, etc.) y alcanzar un nuevo estado conformacional estable, tras haber sido perturbado en su estado inicial por un esfuerzo externo^[42]; así por ejemplo, el agua, tiene un tiempo de relajación próximo a 10^{-12} s, mientras que los polímeros, en los que la complejidad de las interacciones moleculares son mayores, necesitan tiempos mucho más grandes.

Reconsiderando lo último, un aumento en la temperatura reduce los tiempos de relajación, ya que las moléculas poseen una mayor movilidad y necesitan menos tiempo para readaptarse; por tanto, cualquier sustancia podría alcanzar el mismo estado de relajación empleando bajos tiempos a altas temperaturas o altos tiempos a bajas temperaturas. De esto se desprende la equivalencia: "altos tiempos \leftrightarrow altas temperaturas", que supone la consideración del principio de superposición tiempo-temperatura o PSTT.

Este principio desarrollado inicialmente por Tobolsky y continuado más tarde por Williams, Landel y Ferry se basa en la equivalencia del tiempo y la temperatura en un ensayo mecánico. En distintos trabajos sobre la superposición tiempo-temperatura de las investigaciones hechas para polímeros^[39] se observó una relación estrecha entre el tiempo y la temperatura como lo demostraron Ferry y Goldman.

Los trabajos de Williams-Landel-Ferry dejaron una ecuación que lleva el nombre referido a los tres (ecuación WLF); estos trabajos relacionaron las temperaturas con el factor de corrimiento, a_t . Con el pasar de los años, los resultados de estas investigaciones (ecuaciones) fueron extrapolados hacia otros materiales.

El enunciado más básico del principio de superposición establece que un cambio en la temperatura produce la misma modificación en toda la distribución de tiempos de relajación, de forma que todos los tiempos correspondientes a una distribución (τ_1) obtenida a una temperatura (T_1) se relacionan con los tiempos correspondientes a los de otra distribución (τ_0) obtenida a otra temperatura (T_0) [39].

La ecuación es está:

$$a_t = \frac{\lambda_0}{\lambda_1}$$

donde a_t es una constante que representa el desfase entre ambas distribuciones de los tiempos de relajación del material; a_t será menor que la unidad si $T_1 < T_0$ [43].

La dependencia del parámetro a_t con la temperatura, como ya se mencionó antes, proviene de la expresión inicialmente para polímeros de Williams, Landel y Ferry:

$$\log a_t = -\frac{c_1(T-T_0)}{c_2 + T - T_0}$$

donde c_1 y c_2 son constantes, T es la temperatura de trabajo y T_0 es una temperatura elegida como temperatura de referencia.

Finalmente, el principio de equivalencia tiempo-frecuencia-temperatura (superposición tiempo-temperatura) muestra que el comportamiento de un material a tiempos altos equivale al obtenido a temperaturas altas y frecuencias de oscilación bajas.

IMPORTANCIA DEL PRINCIPIO DE SUPERPOSICIÓN TIEMPO-TEMPERATURA

Los análisis dinámico-mecánicos convencionales tienen varios problemas; carecen de una buena capacidad de resolución dado el limitado intervalo de frecuencias disponibles (intervalo que en el mejor de los casos, alcanza de 3 a 4 décadas logarítmicas) y que las mediciones de relajaciones mecánicas son isotérmicas; por otro lado, para cuando se realizan ensayos de caracterización mecánica en donde se amplía el intervalo de frecuencias el costo suele elevarse de manera exorbitante [44].

Otro inconveniente que se añade a la baja resolución de la espectroscopia dinámico-mecánica es la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura. En efecto, a raíz de esta dependencia, los espectros dinámico mecánicos se caracterizan en general por presentar señales anchas y traslapables que abarcan varias decenas de grados ^[45].

Históricamente, la alternativa frente a esas limitaciones ha sido el estudio de los procesos de relajación mecánica en la forma de procesos isocronos. De esta manera, y usando el PSTT, es posible construir espectros que cubran intervalos más amplios de frecuencias que el disponible experimentalmente ^[45]. Utilizando la reometría se pueden evitar estas complicaciones y finalmente se construyen curvas maestras.

CONSTRUCCIÓN DE CURVAS MAESTRAS

Las curvas maestras son construidas de manera que es prácticamente imposible realizar un estudio manejando otro método y que abarque todos los intervalos de frecuencia deseados. Es dable realizar estas curvas utilizando el PSTT, es decir, a diferentes temperaturas el material reacciona de forma similar a como éste respondería bajo otras frecuencias de perturbación.

En 1943 Leaderman descubrió que los datos obtenidos para polímeros a una temperatura podrían ser superpuestos (traslapados o acoplados) a datos obtenidos a otras temperaturas simplemente recorriendo horizontalmente (en algunas excepciones también verticalmente) las curvas correspondientes en la escala logarítmica de tiempo. Este descubrimiento dio origen a la construcción de curvas maestras, cuyos tiempos sobrepasan en gran medida la capacidad de un experimento, ampliando la ventana de resultados.

El PSTT o también denominado de principio de simplicidad termorreológica o de estados correspondientes viscoelásticos ^[12], aporta una valiosa simplificación al separar, de otras menos importantes, las dos principales variables de las cuales dependen las propiedades viscoelásticas: el tiempo (frecuencia) y la temperatura.

La utilidad de conocer y predecir el comportamiento reológico de las mezclas de asfalto-polímero es debida a que las propiedades mecánicas de las aplicaciones (por ejemplo, carpeta asfáltica o películas impermeabilizantes), están directamente relacionadas al desempeño reológico de las mezclas ^[31].

La termosimplicidad reológica de los asfaltos, considerada por algunos autores como Stastna ^[46] y Partal ^[47], ha sido fuertemente cuestionada por investigadores como Leuseur ^[48]; sin embargo, muchos autores suponen que la respuesta reológica en la región viscoelástica lineal de asfaltos puros y modificados puede ser representada razonablemente mediante curvas maestras de funciones viscoelásticas lineales puesto que, de acuerdo con los autores, permite hacerse una idea de su comportamiento en un muy amplio intervalo de temperatura y de tiempo.

3.4.3 EL MODELO MULTIMODAL DE MAXWELL

Para estudiar las consecuencias del principio de superposición en la reología de los materiales y, más concretamente, en los resultados obtenidos durante ensayos oscilatorios, hay que recurrir a modelos matemáticos ya aceptados y utilizados ampliamente en el estudio de la viscoelasticidad.

El modelo más simple que se suele encontrar en casi todos los textos que estudian de una forma adecuada la viscoelasticidad es el correspondiente a Maxwell, y que simboliza a un material como si fuera un resorte y un amortiguador (representación mecánica de los componentes elástico y viscoso, respectivamente). Es decir la respuesta de una material viscoelástico es la respuesta conjunta del resorte (componente elástica) y del amortiguador (componente viscosa) ^[39, 49].

La ecuación del modelo de Maxwell que representa la respuesta de un solo par resorte-amortiguador es:

$$\sigma + \lambda \frac{d\sigma}{dt} = \eta \dot{\gamma}$$

Ec.3.1. Ecuación de Maxwell.

$$\text{con } \dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$$

donde σ es el esfuerzo, λ es el tiempo característico (tiempo de respuesta del material) y γ es la deformación en el material.

La ecuación anterior es llamada “Ecuación de Maxwell” porque solo describe un modo del par resorte-amortiguador.

MODELO DE MAXWELL CON CORTE OSCILATORIO

Para resolver la ecuación del modelo de Maxwell (Ec.3.1) vamos a suponer que la perturbación que haremos en el material sigue una forma de cinemática oscilatoria en la deformación. Es decir γ tiene esta forma:

$$\gamma = \gamma_0 \cos \omega t$$

se tiene que la derivada de γ con respecto del tiempo es:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = -\gamma_0 \omega \sin \omega t$$

entonces la solución para el esfuerzo a la que se llega es ésta (Ec.3.2):

$$\sigma = \frac{\eta \omega \gamma_0}{1 + \lambda^2 \omega^2} (\lambda \omega \cos \omega t - \sin \omega t)$$

Ec.3.2. Ecuación resuelta del modelo de Maxwell para pruebas de corte oscilatorio.

CASOS POSIBLES DE LA ECUACIÓN DE MAXWELL RESUELTA (UNIMODAL)

De la ecuación Ec.3.2, podemos tener dos casos claramente diferenciables y simplificables:

- Cuando el seno de ωt ($\text{sen } \omega t$) sea cero y el coseno de ωt ($\text{cos } \omega t$) no sea cero.
- Cuando el seno de ωt ($\text{sen } \omega t$) no sea cero y el coseno de ωt ($\text{cos } \omega t$) si sea cero.

CASO 1)

Si el seno de ωt ($\text{sen } \omega t$) es cero, entonces:

$$\sigma = \frac{\eta\omega\gamma_0}{1 + \lambda^2\omega^2} (\lambda\omega \cos \omega t) \quad \dots\text{Ec.3.3. Ecuación simplificada, caso1.}$$

reagrupando los términos...

$$\sigma = \frac{\eta\lambda\omega^2}{1 + \lambda^2\omega^2} (\gamma_0 \cos \omega t)$$

sabiendo que

$$\gamma = \gamma_0 \cos \omega t$$

la solución es:

$$\sigma = \frac{\eta\lambda\omega^2}{1 + \lambda^2\omega^2} \gamma \quad \dots\text{Ec.3.4. Ecuación solución para el caso1.}$$

otra forma de presentar la ecuación es:

$$\sigma = (G')\gamma \quad \dots\text{Ec.3.5. Segunda forma de la ecuación solución para el caso1.}$$

donde G' es llamado módulo elástico y resulta ser:

$$G' = \frac{\eta\lambda\omega^2}{1 + \lambda^2\omega^2}$$

Ec.3.6. Forma del módulo elástico.

La segunda ecuación solución para el caso 1 (Ec.3.5) muestra rotundamente que el esfuerzo está relacionado con la deformación. Esta ecuación es análoga a la ecuación de Hooke para sólidos elásticos.

CASO 2)

Si el coseno de ωt ($\cos \omega t$) es cero, entonces:

$$\sigma = \frac{\eta \omega \gamma_0}{1 + \lambda^2 \omega^2} (-\text{sen} \omega t) \quad \dots \text{Ec.3.7. Ecuación simplificada, caso2.}$$

reagrupando los términos...

$$\sigma = \frac{\eta}{1 + \lambda^2 \omega^2} (-\gamma_0 \omega \text{sen} \omega t)$$

sabiendo que

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = -\gamma_0 \omega \text{sen} \omega t$$

la solución es:

$$\sigma = \frac{\eta}{1 + \lambda^2 \omega^2} \dot{\gamma} \quad \dots \text{Ec.3.8. Ecuación solución para el caso2.}$$

otra forma de presentar la ecuación es:

$$\sigma = \left(\frac{G''}{\omega} \right) \dot{\gamma} \quad \dots \text{Ec.3.9. Segunda forma de la ecuación solución para el caso2.}$$

donde G'' es llamado módulo viscoso y resulta ser:

$$G'' = \frac{\eta \omega}{1 + \lambda^2 \omega^2}$$

Ec.3.10. Forma del módulo viscoso.

La ecuación solución para el caso 2 muestra que el esfuerzo está relacionado con la velocidad de deformación. Esta ecuación es análoga a la ecuación de Newton para fluidos viscosos.

MODELO MULTIMODAL DE MAXWELL

En el modelamiento de Maxwell la ecuación constituyente es la combinación resorte-amortiguador que representan las dos diferentes formas de respuesta que un sistema puede dar; pero existen sistemas más complejos que no pueden ser representados mediante una sola ecuación del modelo de Maxwell con un solo par “ G - λ ” (módulo de rigidez - tiempo de relajación) pero que sí pueden ser representados con la superposición de varios pares G_i - λ_i y de esta manera poder construir un modelo multimodal.

El material antes descrito hace alusión a un cúmulo de varios resortes (asociados a valores de G') y amortiguadores (asociados a valores de G''), por lo que entonces las contribuciones de cada uno de ellos pueden ser conjuntadas y para eso aplicamos el principio de superposición de Boltzmann (PSB).

Ahora bien, conociendo las formas para los módulos G' y G'' (Ec.3.6 y Ec.3.10) y que $\lambda = \frac{\eta}{G}$. Es decir $\eta = \lambda G$ entonces se tienen las nuevas formas para los módulos:

$$G' = \frac{G\lambda^2 \omega^2}{1 + \lambda^2 \omega^2}$$

$$G'' = \frac{G\lambda\omega}{1 + \lambda^2 \omega^2}$$

donde G y λ representan valores característicos del módulo de rigidez y el correspondiente tiempo de relajación, respectivamente.

La conjunción de resortes (G') y amortiguadores (G'') da lugar al modelo multimodal conocido como el modelo Multimodal de Maxwell (MM), donde las contribuciones de los pares (G_i, λ_i) se suman de acuerdo con el PSB.

Las ecuaciones finales de G' y G'' para el modelo Multimodal de Maxwell (MM) son:

$$G' = \sum_{i=1}^n \frac{G_i \lambda_i^2 \omega^2}{1 + \lambda_i^2 \omega^2}$$

Ec.3.11. Forma del módulo elástico para el modelo MM.

$$G'' = \sum_{i=1}^n \frac{G_i \lambda_i \omega}{1 + \lambda_i^2 \omega^2}$$

Ec.3.12. Forma del módulo viscoso para el modelo MM.

Las ecuaciones anteriores dan ideas de representación más claras sobre los fenómenos que se encuentran al estudiar diversos materiales y retomando que las respuestas ante una perturbación se pueden adjudicar a los cambios configuracionales o reordenamientos dentro de la matriz estructural del material estudiado ^[42, 49].

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 SUSTANCIAS Y EQUIPOS

4.1.1 SUSTANCIAS:

- ASFALTO

- Asfalto AC-20 fue provisto de la Refinería de Salamanca, PEMEX, México (2009).

En la Tabla 4.1 se muestran las características del asfalto utilizado:

Tabla 4.1. Características del AC-20.

Asfáltenos (% peso)	Aromáticos (% peso)	Alifáticos (% peso)	Resinas (% peso)	Penetración (mm/10) (ASTM D-5)	Temperatura de Ablandamiento (°C) (ASTM D-36)	Tg (°C) (DSC)
21.2	38.7	11.1	29.0	60	40 °C	-25°C

- POLÍMEROS

- Los polímeros utilizados fueron del tipo SBS y SEBES.
- Los polímeros SBS utilizados estuvieron provistos por Dynasol Elastómeros S.A. de C.V. México.
- Los polímeros se usaron tal cual como llegaron y también otros modificados (SEBES o sea SBS hidrogenados).

- *Polímero comercial SBS (Figura 4.1).*

Nombre clave: P.

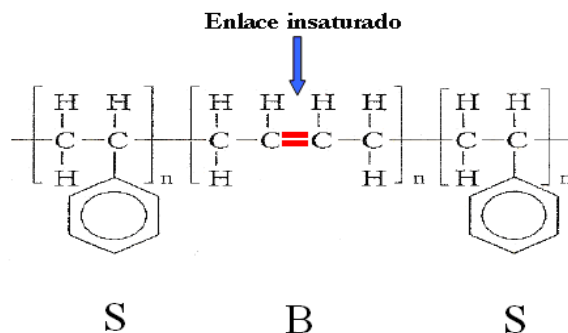


Figura 4.1. Polímero SBS, sin modificar: sin hidrogenación.

Nota: Las “S” representan a los bloques de poliestireno y la “B” representa al bloque de polibutadieno.

- *Polímeros modificados no comerciales SEBES (Figura 4.2).*

Nombres claves: 7HH, 29HH y 48HH.

- La modificación consistió en la hidrogenación parcial a partir de polímeros SBS (estándar) de Dynasol.
- El procedimiento de la hidrogenación parcial se realizó en el Laboratorio 213 del Edificio E, Posgrado de la Facultad de Química.

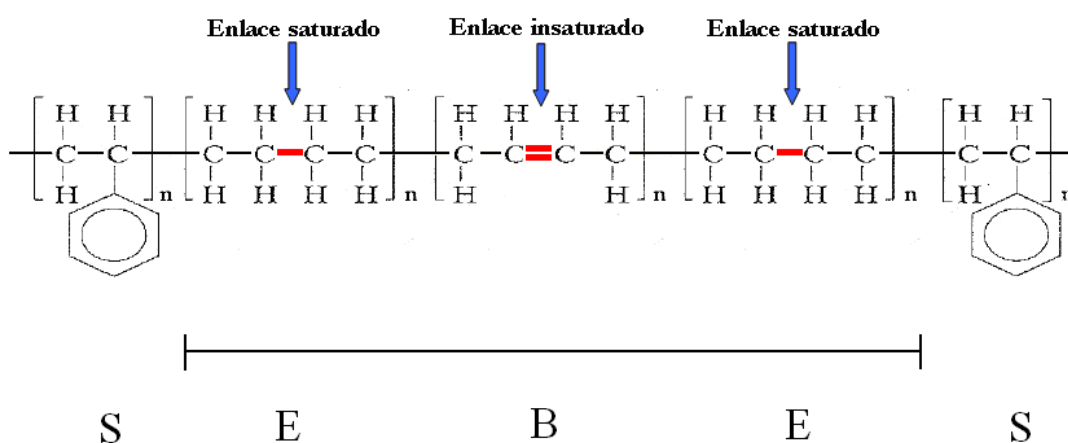


Figura 4.2. Polímeros SEBES: Polímeros modificados sólo en el bloque de polibutadieno b-PB.

Nota: La “S” representa al bloque de poliestireno, la “E” representa la parte del bloque de polibutadieno que fue parcialmente hidrogenada y la “B” representa a la parte del bloque de polibutadieno que no se hidrogenó.

En la Tabla 4.2 se muestran las características más importantes de los polímeros empleados.

Tabla 4.2. Características de los polímeros utilizados.

Polímero	P	7 HH	29HH	48HH
Tipo	SBS sin hidrogenar	SEBES	SEBES	SEBES
Saturación global	0	7%	29%	48%

SEBES = SBS parcialmente hidrogenado.

En resumen respecto a los polímeros:

La arquitectura de estos polímeros, SBS y SEBES, es la de estrella de cuatro ramas con longitudes iguales, con los bloques de polibutadieno (b-PB) unidos en un átomo central de silicio, y los bloques de poliestireno (b-PS) en la parte final de cada rama ^[23].

Respecto a los pesos moleculares del SBS y los SEBES, no hubieron diferencias considerables (aprox. 200,000 g/g mol c/u) ni tampoco en el contenido de estireno (30% en peso), porque los SEBES fueron producidos mediante la hidrogenación homogénea del SBS en condiciones tales que se saturaron algunos dobles enlaces del b-PB y no hubo ruptura de cadenas ^{Apéndice}.

- CICLOHEXANO

- El ciclohexano utilizado fue provisto por Dynasol Elastómeros S.A. de C.V. México. Para reducirle la humedad se le hizo pasar por columnas empacadas con alúmina.

- ACEITE

- Aceite automotriz comercial. Aceite que resistiese sin degradarse temperaturas de más de 200°C.

- n-HEPTANO

- El n-heptano utilizado fue provisto por Dynasol Elastómeros S.A. de C.V. México.

4.1.2 EQUIPOS NO ELÉCTRICOS:

- Frascos de vidrio con tapa, capacidad de 250ml.
- Soporte universal con distintas abrazaderas.
- Baño térmico: Recipiente de acero para contener holgadamente una lata de aluminio*.
- Termómetro de mercurio con escala desde -10 ó 0 hasta 260° C.
- Agitador metálico tipo Rushton.
- *Latas de aluminio o latón de diámetro de 6cm y de profundidad de 5.5cm, sin tapa ni rebaba.
- Charolas de aluminio de diámetro de 5cm y profundidad de 1.4cm.
- Papel antiadherente.

4.1.3 EQUIPOS ELÉCTRICOS:

- Parrilla eléctrica (120V) con transformador variable (Variac, Reóstato, etc).
- Mezclador eléctrico con alcance de velocidades mayores a 500 RPM.
- Microscopio de fluorescencia.

Datos técnicos y características del microscopio:

Marca: Carl-Zeiss KS 300. Lámpara: De luz ultravioleta de 390-420 nm. Con varios objetivos disponibles, entre ellos el 20x.

- Reómetro.

Reómetro de esfuerzos controlados modelo AR2000 (TA-Instruments), equipado con una geometría de placas paralelas de 25 mm de diámetro.

4.2 TRATAMIENTO DE POLÍMEROS **(PREVIO A LA MODIFICACIÓN)**

- La adición de polímeros en el procedimiento de modificación de asfalto fue en forma disuelta (el disolvente fue ciclohexano).
- Cada polímero se disolvió en un frasco distinto con las proporciones de relación en peso de 1:10 “polímero : ciclohexano”.

Nota: La relación 1:10 de polímero : disolvente fue reportada como óptima en trabajos previos realizados en el mismo laboratorio [20, 22].

- La Tabla 4.3 muestra las cantidades que se midieron:

Tabla 4.3. Disoluciones. Cantidades de polímero y ciclohexano.

Para 50g AC-20 modificado con polímeros al... (% en peso)	Polímero (1 porción)	Ciclohexano (10 porciones)
3	1.5 g	15.0 g
10	5.0 g	50.0 g

- Se permitió el tiempo de un día para que la disolución se completara, dentro del frasco tapado.
- Para ayudar a disolver los polímeros en ciclohexano los frascos se agitaron de forma manual y vigorosa de vez en cuando.

4.3 MODIFICACIÓN DE ASFALTO CON POLÍMEROS

La modificación de asfalto con polímeros fue hecha utilizando la técnica de mezclado en caliente ^[4].

Ahora bien, para la modificación del asfalto AC-20, se fijó la cantidad de asfalto modificado requerido (50g) y, de ahí se pesaron las cantidades respectivas de asfalto sin modificar y de polímero para obtener mezclas con 3 ó 10% en peso de polímero.

Las cantidades medidas fueron (Tabla 4.4):

Tabla 4.4. Cantidades de asfalto y copolímero para producir AMP.

Asfalto modificado (AM)	Concentración	Asfalto AC-20	Polímero
50.0 g	3% en peso de polímero	48.5 g	1.5 g
50.0 g	10% en peso de polímero	45.0 g	5.0 g

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LA MODIFICACIÓN:

- La cantidad de asfalto, de acuerdo a las proporciones de modificación, se contuvo en una lata pequeña que se mantuvo sumergida en el recipiente metálico con aceite (baño térmico). El baño evitó la presencia de “puntos calientes” en la interfase metal-asfalto.
- El sistema se calentó paulatinamente desde temperatura ambiente hasta la temperatura de fluidez del asfalto (aprox. 90°C) y se le agregó la disolución de polímero en ciclohexano. La composición de la disolución estuvo en concordancia con la cantidad de polímero fijada para la mezcla.
- En esta etapa la agitación fue de aproximadamente 100 RPM.

Notas:

- El agitador se usó cuando el asfalto permitió que se le introdujera dicho agitador en su seno.
- El agitador se colocó, primero, tocando el fondo de la lata y de ahí se despegó un cm o cm y medio del fondo (Figura 4.3), finalmente se atornilló (se fijó al mezclador).

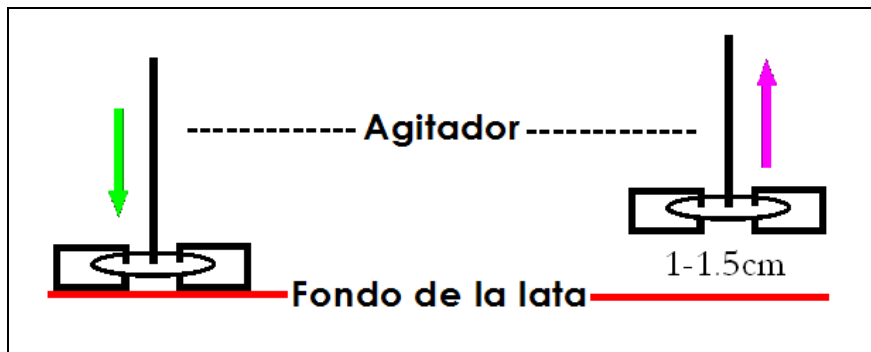


Figura 4.3. Nivel del agitador durante el proceso de agitación.

- Después de agregar toda la disolución con polímero, el calentamiento fue aumentando desde la temperatura en que estaba un poco fluido hasta 180 °C que es la temperatura estandarizada para la modificación de asfalto.
- El calentamiento del baño se efectuó mediante calentamiento directo sobre la parrilla eléctrica conectada a un controlador de potencial eléctrico – transformador variable - para mantener la temperatura requerida en el baño.
- A la mezcla, aparte de haberle aumentado el calentamiento, se le aumentó la agitación hasta 500 RPM y se utilizó para ello el equipo de agitación antes mencionado (mezclador y agitador).
- El mezclado se realizó a presión atmosférica.
- El proceso de mezclado duró 4 horas a partir de que se adicionó todo el polímero.
- Una vez transcurrido el tiempo, se tomaron muestras:
 - Se vertió AMP en una charola de aluminio (aprox. al 80% de su capacidad), se almacenó a -4°C y posteriormente se le obtuvieron las imágenes de microscopía de fluorescencia.
 - Se vertieron unas gotas de AMP en papel teflón (formando obleas) y se almacenaron a -4°C para su posterior análisis reológico.

4.4 MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA

La microscopía de fluorescencia es una técnica mediante la cual se obtuvieron micrografías, que fueron reportadas en una sola escala y temperatura de trabajo (zoom 20x y de 23-26 °C, respectivamente).

La microscopía de fluorescencia fue usada para observar la compatibilidad y apariencia de la dispersión del polímero modificador en el asfalto.

En las micrografías se pueden distinguir regiones de acomodo espacial distributivo de las sustancias capaces de fluorescer (polímeros) y las regiones ocupadas por aquellas que no tienen esa capacidad (asfalto).

PROCEDIMIENTO:

- Se inició el programa del microscopio.
- Se encendió la lámpara.
- La muestra asfáltica de la charola de aluminio se colocó en la base para muestras dentro del microscopio.
- Se utilizó la lente de aumento 20x.
- Se abrió la rejilla por donde pasó el haz de luz.
- Se enfocó la muestra subiendo o bajando de nivel y hacia la izquierda o la derecha.
- Cuando se enfocó y la imagen en la computadora se vio nítida, se guardó la micrografía con un nombre de identificación utilizando el programa (“software” del microscopio).
- El procedimiento se repitió cinco veces para cada muestra y después se seleccionó la imagen más clara de las cinco.

4.5 PRUEBAS DE CORTE OSCILATORIO

La reometría de pruebas dinámicas no destructivas de corte oscilatorio es una técnica con la cual se obtienen curvas con barrido de frecuencias en la zona de viscoelasticidad lineal, donde cada prueba se lleva a cabo en forma isotérmica.

La reometría fue usada para obtener los parámetros como módulo elástico (G'), módulo viscoso (G''), ángulo de fase (δ) y módulo complejo (G^*) en función de la frecuencia (ω) y así construir curvas maestras.

En las curvas maestras se puede distinguir que material es más rígido (predominancia de G') y cual el menos rígido (predominancia de G'').

PROCEDIMIENTO

El procedimiento se hizo por duplicado para cada muestra.

Las pruebas siempre se realizaron bajo la condición específica de viscoelasticidad lineal (deformación $< 15\%$), las cuales fueron determinadas previamente para cada muestra.

El procedimiento se hizo en dos lapsos, el primero que consistió en encender y calibrar el equipo y el segundo gravitó en correr las muestras. Las dos secciones se describen a continuación.

Sección A

- Se abrieron las válvulas hasta que el flujo de aire pasara hacia el cabezal del reómetro.
- Se encendió y programó el baño térmico (se verificó el flujo de agua desde el baño hasta el sistema Peltier en el reómetro).
- Se encendió la computadora y se activó el programa para iniciar los análisis en el reómetro.
- Se comprobó, utilizando el programa, que existiera comunicación con el reómetro y también que no existiese descalibración.

Sección B

- Se ajustaron los parámetros de la prueba, entre ellos los más importantes fueron la geometría y separación entre las placas utilizadas (placas paralelas y 0.5 mm), la temperatura (40, 50,..., ó 90° C), la frecuencia de barrido (10^{-3} a 10^3 rad/s) y además del nombre con el que se guardó la información obtenida.
- Se colocó una muestra sobre la placa inferior del reómetro y se inició el calentamiento hasta 90° C (temperatura con la cual se empezaron cada una de las corridas).
- Mediante el programa se bajó lentamente el plato superior hasta el “gap” solicitado y se revisó que la muestra estuviera contenida exactamente en el espacio anular (“gap”) retirando el excedente.
- Se ordenó el comienzo de la prueba mediante el “software”.
- Se guardó, al final de la prueba, el conjunto de datos con un nombre adecuado.
- Se procedió a correr la prueba a la siguiente temperatura (10°C más baja que la anterior).
- Cuando las corridas a temperaturas constantes terminaron, se liberó el plato superior, el cabezal se subió y se procedió a limpiar ambos platos, superior e inferior, con n-heptano.
- Cuando se limpiaron los materiales se procedió a continuar los puntos de la Sección B para la duplicación o para la corrida de la siguiente muestra.

MODELO MULTIMODAL DE MAXWELL

El modelo Multimodal de Maxwell (MM) da representaciones más claras sobre los fenómenos viscoelásticos que se encuentran al estudiar diversos materiales. El modelo MM puede ayudar a explicar el comportamiento viscoelástico porque puede representar bien a los datos experimentales. De tal forma, con el MM se pueden obtener datos que experimentalmente son difíciles de obtener.

Con el modelo Multimodal de Maxwell (MM) se obtienen los módulos de rigidez (G_i) y los tiempos de relajación (λ_i) característicos de un material. A cada G_i le corresponde un λ_i . Estos datos siempre se presentan en pares G_i - λ_i . Los parámetros G_i - λ_i del modelo MM se utilizaron para comentar la complejidad en el comportamiento de un material. Entre mayor fue el número de pares mayor fue la complejidad en el comportamiento y viceversa.

Algoritmo de cálculo

- Los datos de las curvas maestras (ω , G' y G'') se colocaron en Excel.
- Los datos de Excel se exportaron hacia el programa Mathematica 7, programa en el cual se realizó la solución iterativa de las ecuaciones del MM utilizando como datos pivote los datos de G , λ en el punto de cruce.
- Con los parámetros de solución (las G y las λ) que otorgó el programa Mathematica 7 se construyeron las curvas maestras de G' y G'' usando las ecuaciones del MM. Dichas curvas se compararon con las curvas maestras experimentales. La iteración se detuvo cuando el índice de correlación, entre las curvas maestras teóricas (del MM) y experimentales, fue muy cercano a uno ($\sim > 0.95$).
- Inicialmente se hizo el modelamiento para las muestras con puntos de cruce obtenidos del experimento (casos AMP-7, AMP-29 y AMP-48), se observó si el modelo podía representar con fidelidad los datos experimentales y como así fue se hicieron los modelamientos para los casos faltantes (AC-20 y AMP-0).
- El modelamiento se hizo para predecir el punto de cruce que experimentalmente no se pudo conocer (casos AC-20 y AMP-0); y también para conocer el número y magnitud de los elementos (las G y las λ) para poder representar a los sistemas mediante el MM. Esta información fue utilizada para explicar el efecto que tiene la composición del bloque elastomérico sobre las propiedades de la serie estudiada de AMP.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 SISTEMA DE IDENTIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE MUESTRAS

Todas las mezclas fueron hechas a partir de AC-20 y se diferencian entre sí por dos aspectos generales:

- Concentración del copolímero en la mezcla: 3 ó 10%.
- Grado de hidrogenación parcial en el copolímero: 0, 7, 29 ó 48%.

Nomenclatura empleada para identificar las mezclas estudiadas (Tabla 5.1):

Tabla 5.1. Nomenclatura de los AMP en estudio.

Nombre de la mezcla	3AMP-0	3AMP-7	3AMP-29	3AMP-48	10AMP-0	10AMP-7	10AMP-29	10AMP-48
% en peso del polímero modificador	3	3	3	3	10	10	10	10
Polímero modificador*	P	7HH	29HH	48HH	P	7HH	29HH	48HH

*Las características de cada polímero modificador ya se mencionaron en la parte experimental.

Para sistematizar la presentación y discusión de los resultados de este trabajo, éstos se han agrupado en dos series, atendiendo a la cantidad de polímero en la mezcla:

- a) baja concentración de polímero (BCP);
- b) alta concentración de polímero (ACP).

Considerando, en cada una de las series anteriores, los siguientes aspectos:

Microscopía de fluorescencia (MF). Se presentan y discuten las imágenes de muestras de asfalto modificado recién preparado obtenidas con un acercamiento del 20x, como ya se indicó en el capítulo 4. Básicamente, las muestras se comparan en términos de la morfología. Se entiende como morfología a la forma y distribución de la fase rica en polímero (FRP) que se identifica por MF.

Reología – Curvas Maestras. Como se indicó en el capítulo anterior, la caracterización reológica consistió en someter a cada una de las muestras a esfuerzos oscilatorios manteniendo la temperatura constante (40, 50, 60, 70, 80 y 90 °C) en un intervalo de frecuencias desde 10^{-3} a 10^3 rad/s.

El equipo permite obtener los módulos elástico G' y viscoso G'' en función de la frecuencia de oscilación, ω . Con los datos obtenidos de esta manera y para analizar el comportamiento de G' y G'' en un mayor rango de frecuencias se realizaron superposiciones tiempo-temperatura sobre los datos medidos entre 40 y 90 °C; los resultados de la superposiciones son las curvas maestras de los módulos G' y G'' en función de la frecuencia reducida (ω reducida), tomando como referencia los datos obtenidos a 50 °C.

Las curvas maestras se realizaron utilizando el programa Rheology Advance, lo que permitió ampliar el intervalo de frecuencias en, aproximadamente, varias décadas.

El programa también otorgó las curvas maestras del ángulo de fase (δ) vs ω reducida, módulo complejo (G^*) vs ω reducida, y por último, el ángulo de fase (δ) vs módulo complejo (G^*).

Reología – Modelo Multimodal de Maxwell (MM). Con el propósito de completar el análisis de los materiales, se utilizó el modelo MM para reportar el comportamiento viscoelástico lineal de los materiales. Los resultados experimentales y los del modelo MM se utilizan para explicar el comportamiento reológico de las muestras investigadas.

5.2 MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA

En las Figuras 5.1 a 5.8 se muestran las fotografías de microscopía de asfalto AC-20 modificado con copolímeros.

En las imágenes que se obtuvieron mediante el análisis por Microscopía de Fluorescencia (MF) de las muestras de asfalto modificado se distinguen dos fases (una clara y una oscura) que corresponden a:

- *Fase rica en polímero, FRP* (fase clara).
- *Fase rica en asfalto, FRA* (fase oscura).

Esto es así porque la FRP absorbe menos radiación y es capaz de emitir una parte de la energía que le es aplicada a la muestra (*fluorescencia*), en tanto que la FRA absorbe la mayor parte de la energía y prácticamente no emite *energía por fluorescencia*.

Antes de analizar los resultados de MF, es conveniente enfatizar que la interacción de este tipo de polímeros y el asfalto implica el hinchamiento del polímero con maltenos (absorción de maltenos en el polímero), lo cual se traduce en que la FRP del asfalto modificado puede llegar a ocupar un volumen seis veces mayor que el volumen del polímero solo.

Las Figuras 5.1 a 5.4 corresponden a las muestras preparadas con *baja* concentración de polímero (BCP, 3 % en peso). Estas imágenes fueron obtenidas con un acercamiento de 20x y cuya escala se incluye en cada una.

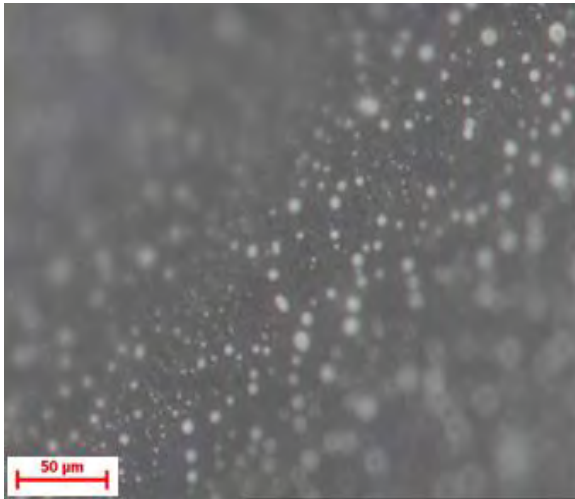


Figura 5.1. MF 3AMP-0.

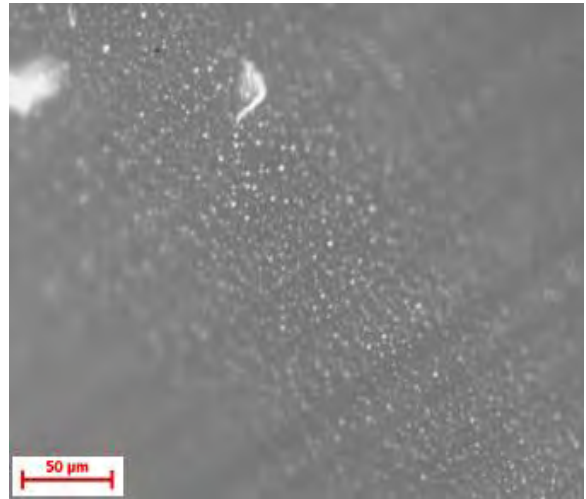


Figura 5.2. MF 3AMP-7.

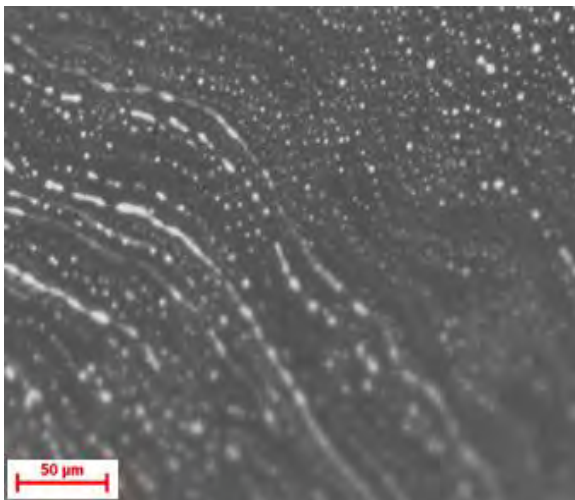


Figura 5.3. MF 3AMP-29.

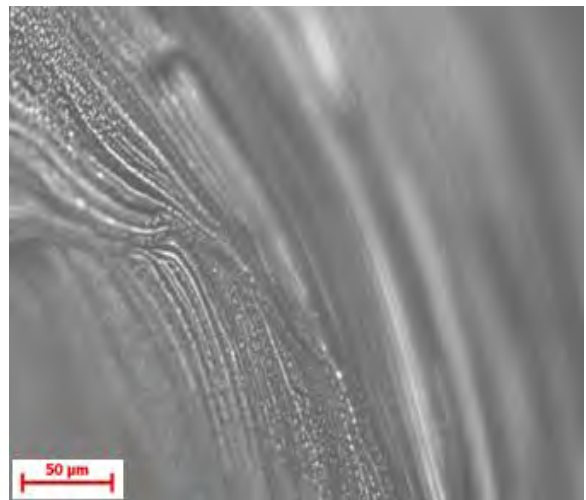


Figura 5.4. MF 3AMP-48.

Los resultados que se muestran en las Figuras 5.1 a 5.4, permiten hacer las siguientes observaciones:

- La forma y tamaño de las partículas que constituyen la fase rica en polímero FRP dependen del grado de hidrogenación del polímero.
- Las muestras de AM con polímeros con un grado de hidrogenación relativamente pequeño ($\leq 7\%$) exhiben una FRP con morfología de partículas esféricas, dispersas de manera regular en la FRA (5.1 y 5.2). En cambio, los AM con polímeros con mayor grado de hidrogenación ($\geq 29\%$) muestran partículas de la FRP de formas esféricas e hilos.
- Al aumentar el grado de hidrogenación del polímero, el tamaño de las partículas esféricas de la FRP disminuye, como se observa al comparar las Figuras 5.1 y 5.2. En las Figuras 5.3 y 5.4 la FRP exhibe una morfología de hilos, que probablemente se forma al aglutinarse partículas pequeñas, pero también se distinguen partículas esféricas, de tamaño menor al que predomina en las Figuras 5.1 y 5.2.
- La relación FRP/FRA (indicativo de volumen) se modifica con el grado de hidrogenación del polímero.
- Al aumentar el grado de hidrogenación del polímero, la FRP tiende a ser mayor que la FRA, lo cual puede deberse a que los polímeros del tipo SEBES se dispersan mejor en el asfalto que los SBS.
- Además de la dispersión de los SEBES en el asfalto, el aumento de la FRP revela un mayor hinchamiento de polímero, tal y como se aprecia en la muestra de AM con el polímero con mayor grado de hidrogenación (Figura 5.4) en donde ya no es claro mencionar que la FRP sea la fase dispersa.

Las Figuras 5.5 a 5.8 corresponden a las muestras preparadas con *alta* concentración de polímero (ACP, 10 % en peso). Estas imágenes fueron obtenidas con un acercamiento de 20x y cuya escala se incluye en cada una.

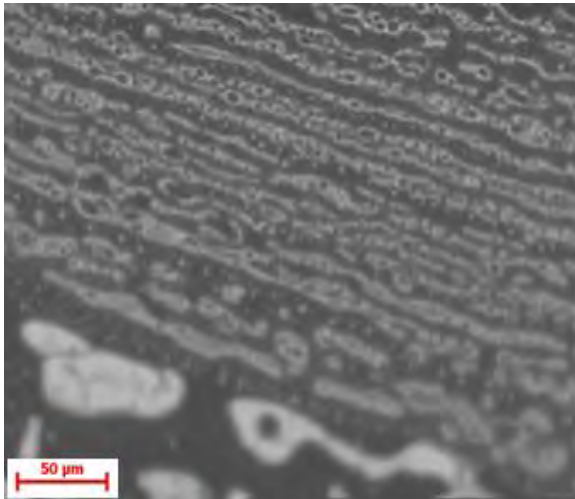


Figura 5.5. MF 10AMP-0.

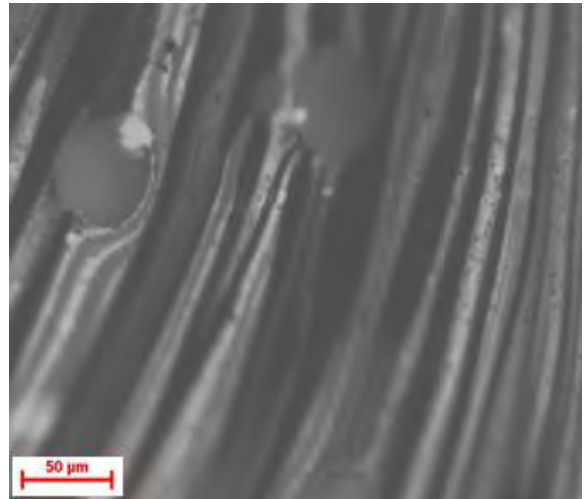


Figura 5.6. MF 10AMP-7.

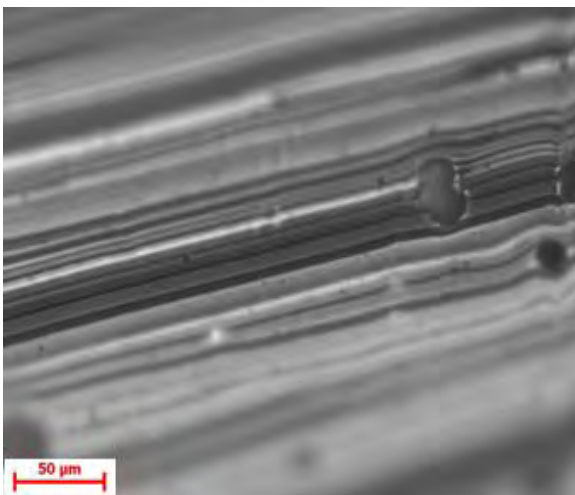


Figura 5.7. MF 10AMP-29.

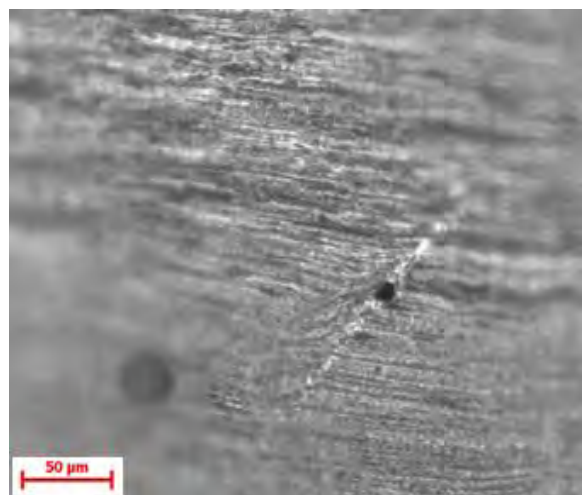


Figura 5.8. MF 10AMP-48.

Los resultados que se muestran en las Figuras 5.5 a 5.8, permiten hacer las siguientes observaciones:

- La forma y tamaño de las partículas que constituyen la fase rica en polímero FRP dependen del grado de hidrogenación del polímero.
- La muestra de AM con polímero sin hidrogenación exhibe una FRP con morfología de hilos y partículas con oclusiones de FRA en ellas (5.5). En cambio, los AM con polímeros con mayor grado de hidrogenación ($\geq 7\%$) muestran morfología de la FRP solamente en forma de hilos.
- Al aumentar el grado de hidrogenación del polímero, los hilos de la FRP tienden a disminuir su grosor, como se observa más claramente al comparar las Figuras 5.6 a 5.8. En la Figura 5.5 la FRP exhibe una morfología de partículas con oclusiones de FRA, de las cuales su morfología no es de hilos debido a que el polímero prefiere mantenerse unido que dispersarse, aunque también se distinguen algunos hilos, de mayor tamaño al que predomina en las Figuras 5.6 a 5.8.
- La relación FRP/FRA (indicativo de volumen) se modifica con el grado de hidrogenación del polímero.
- Al aumentar el grado de hidrogenación del polímero, la FRP tiende a ser mayor que la FRA, debido al hinchamiento del mismo.
- El aumento de la FRP también puede deberse a una mayor dispersión, tal y como se aprecia en la muestra de AM con polímeros de mayor grado de hidrogenación (5.7 y 5.8) formando hilos delgados pero mayor número de ellos.

Observando los resultados correspondientes al AM con baja concentración de polímero (BCP, Figuras 5.1 a 5.4), con los de alta concentración (ACP, Figuras 5.5 a 5.8) se puede mencionar lo siguiente:

- La proporción de las áreas que ocupan las FRP y FRA dependen de la concentración del polímero en la mezcla: en general, entre mayor es la cantidad de polímero (ACP) mayor es la superficie clara que se observa (FRP). Así para bajas concentraciones (BCP) se observa una menor superficie clara (FRP) que cuando se modifica con mayor concentración de polímero.
- En las mezclas con BCP la morfología se presenta como partículas esféricas y algunos hilos y cuando se incrementa la concentración de polímero (ACP) se forman hilos en mayor cantidad.
- Independientemente del efecto de la concentración, la FRP tiende a crecer cuando el grado de hidrogenación del polímero aumenta.
- Durante el tiempo de mezclado, se observó que a mayor grado de hidrogenación en el SEBES la dispersión es menos lenta que la vista para un SBS.
- El efecto combinado de la concentración y el hinchamiento del polímero pueden provocar que la FRP predomine sobre la FRA (inversión de fases), en donde la FRA se encuentra dispersa en un gran dominio de la FRP.
- La tendencia a la inversión de fases se produce cuando hay una gran cantidad de polímero en la mezcla provocando así que el hinchamiento del mismo sea mayor.

5.3 PRUEBAS DE CORTE OSCILATORIO

En las Figuras 5.9 a 5.18 se presentan los resultados de las pruebas de corte oscilatorio en términos de los módulos elástico G' , viscoso G'' , complejo G^* y el ángulo de fase δ todos en función de la frecuencia reducida ω , así como también en forma del diagrama Black, es decir el ángulo de fase δ en función de G^* .

La información sobre el comportamiento reológico del material se expresa comúnmente mediante los módulos elástico (G') y viscoso (G'') cada uno en función de la frecuencia (ω). Pero existen otras formas de dar información reológica como son las gráficas del módulo complejo (G^*) y el ángulo de fase (δ) como funciones de la frecuencia (ω); también se puede dar a través del ángulo de fase (δ) en función del módulo complejo (G^*), en lo que se conoce como diagrama de Black.

Las pruebas oscilatorias, a temperatura constante (T) y frecuencia variable (ω), dan información sobre las propiedades viscoelásticas lineales del material. El equipo utilizado entrega valores de los módulos elástico y viscoso, G' y G'' , también llamados módulos de almacenamiento y de pérdida, respectivamente; estos módulos son funciones materiales que proporcionan información del orden que puede tener la estructura del material en cuestión.

Con los módulos G' y G'' se puede construir un módulo complejo, G^* el cual representa la respuesta total del material ($G^* = G' + iG''$). Si $G^* = G'$, el material es sólido elástico perfecto y si $G^* = G''$ entonces se trata de un líquido puramente viscoso. Los materiales que presentan existencia de los módulos G' y G'' se llaman viscoelásticos y son materiales que no son ni sólidos elásticos ni líquidos puramente viscosos sino que presentan características intermedias cuya magnitud total de la respuesta se mide con el valor del G^* .

Los materiales viscoelásticos tienen la capacidad de almacenar y disipar porciones de la energía mecánica suministrada. Podemos interpretar que el valor del módulo G' está ligado a la capacidad de almacenar la energía y el del módulo G'' está ligado a la disipación de la misma.

La tangente del ángulo de fase ($\tan \delta$) se define como la relación de los módulos G''/G' ; un valor alto de la tangente indica alta predominancia de la componente viscosa sobre la elástica, y viceversa. Si el δ es 90° , es un líquido puramente viscoso y si el δ es 0° se trata de un material sólido elástico. Si $0 < \delta < 90^\circ$ se trata de un material viscoelástico y dependiendo de la cercanía hacia 0° o hacia 90° el material exhibirá predominancia elástica o viscosa, respectivamente.

El Principio de Superposición Tiempo-Temperatura (PSTT) permite construir curvas maestras mediante correlaciones de frecuencias reducidas con las temperaturas. El principio indica que los resultados a bajas frecuencias están íntimamente ligados a los resultados a temperaturas altas y, de manera inversa, a altas frecuencias dan resultados idénticos a cuando el experimento se realiza a temperaturas bajas.

En las Figuras 5.9 a 5.13 se muestran las curvas maestras de las muestras de asfalto modificado con los polímeros en estudio donde las modificaciones fueron elaboradas con una concentración de 3 % en peso (BCP); a manera de referencia, también se incluye el comportamiento del asfalto sin modificar.

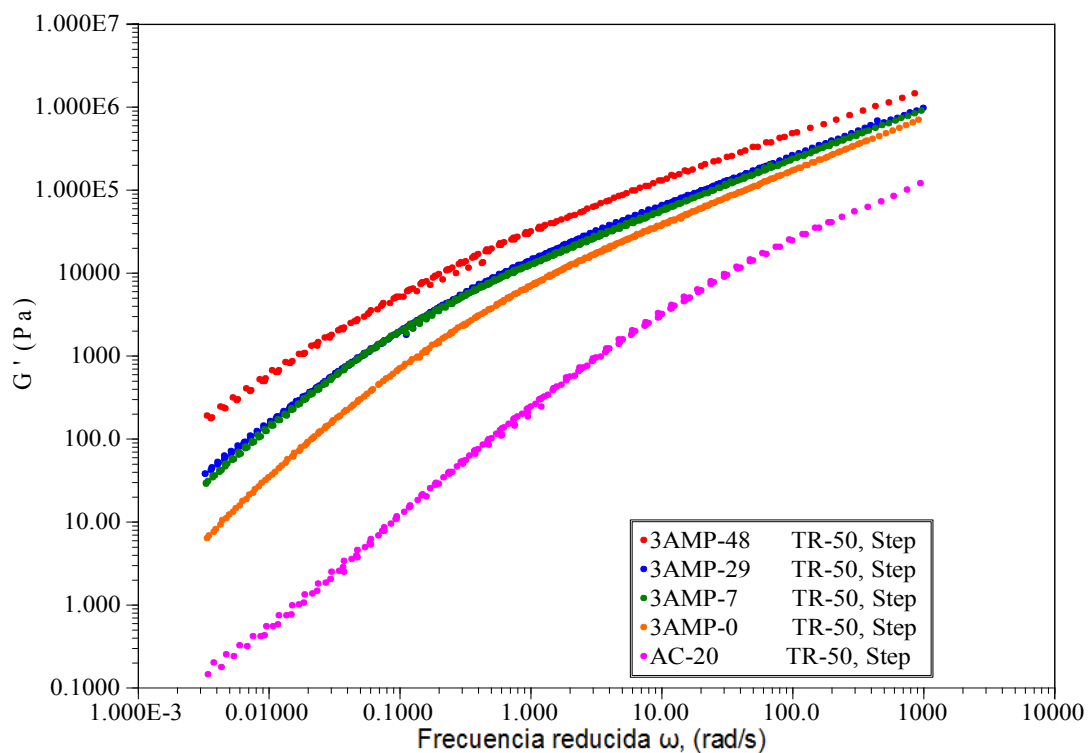


Figura 5.9. Módulo elástico, G' , de muestras de AC-20 y AM con 3% en peso de polímero como función de la frecuencia reducida ω .

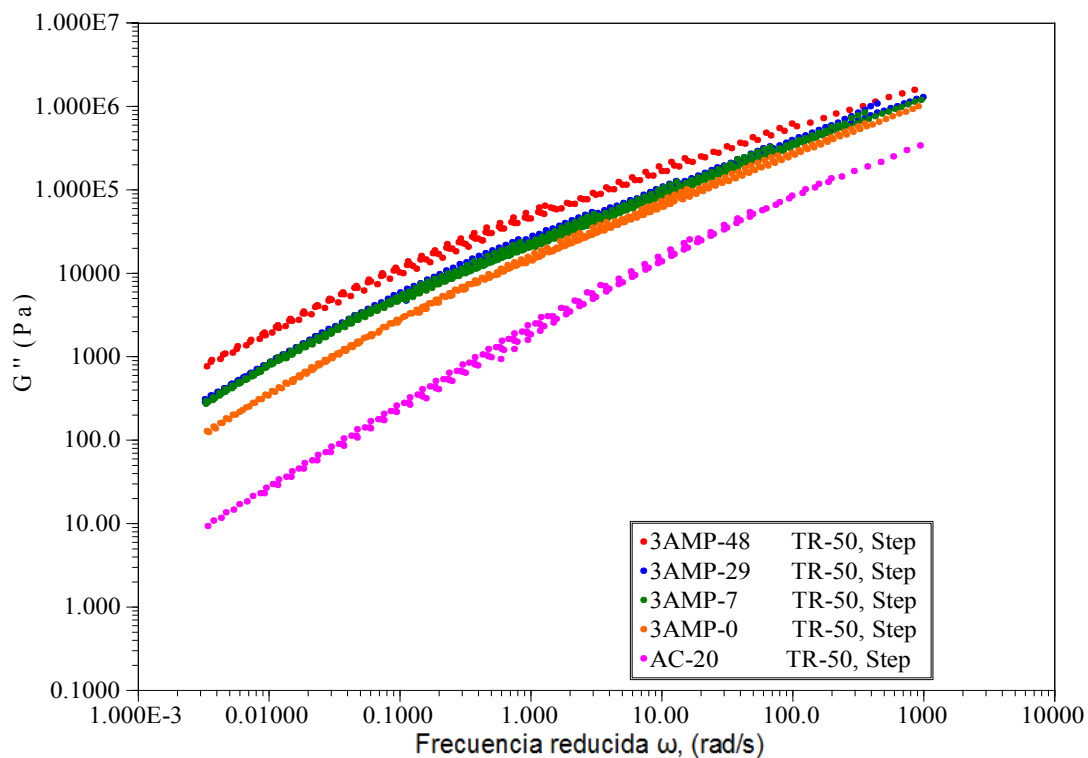


Figura 5.10. Módulo viscoso, G'' , de muestras de AC-20 y AM con 3% en peso de polímero como función de la frecuencia reducida ω .

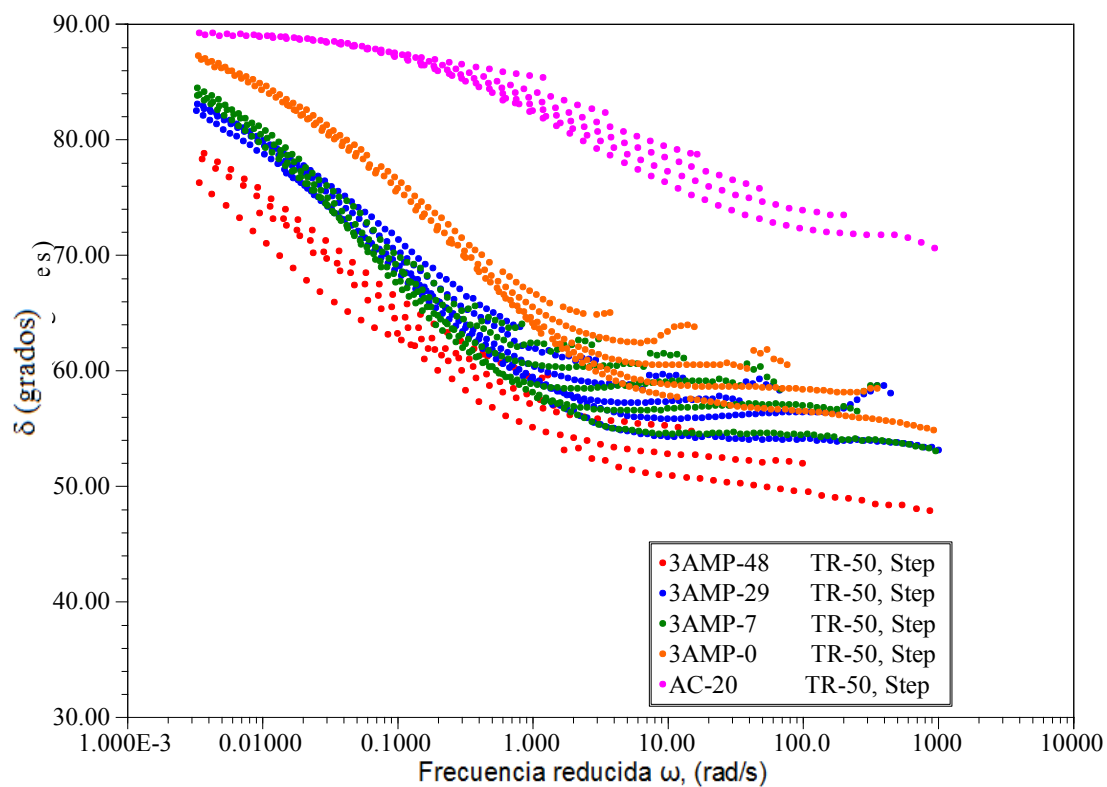


Figura 5.11. Ángulo de fase, δ , de muestras de AC-20 y AM con 3% en peso de polímero como función de la frecuencia reducida ω .

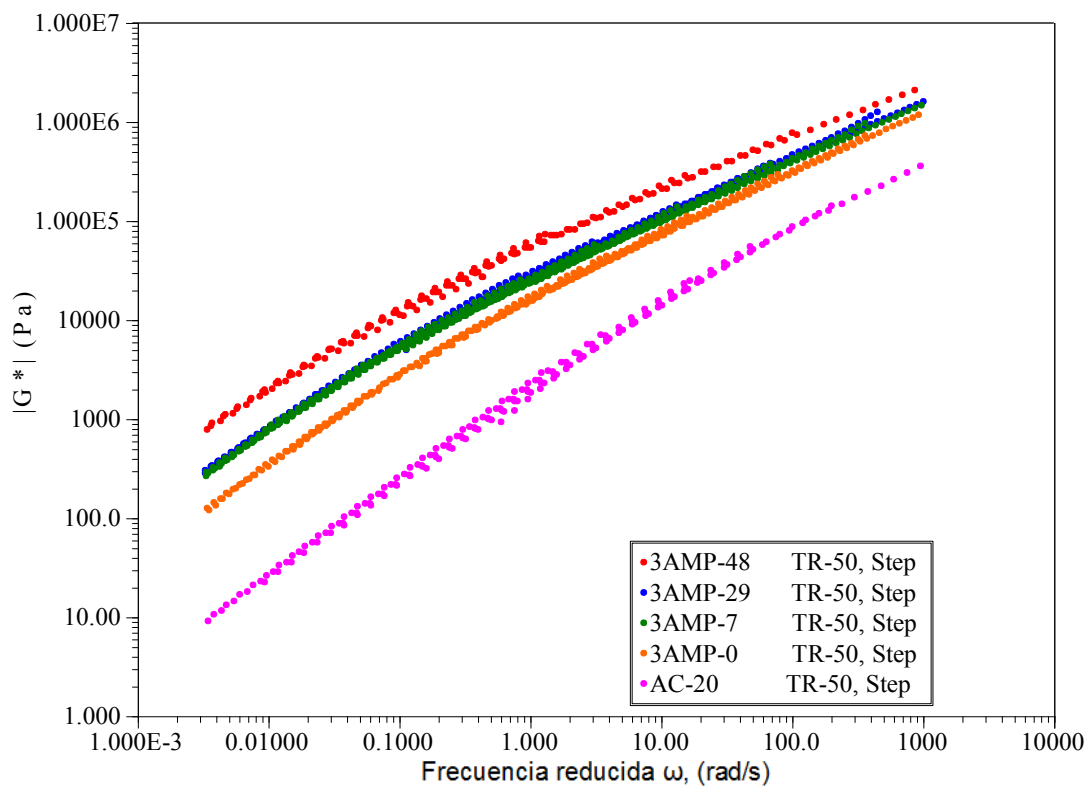


Figura 5.12. Módulo complejo, G^* , de muestras de AC-20 y AM con 3% en peso de polímero como función de la frecuencia reducida ω .

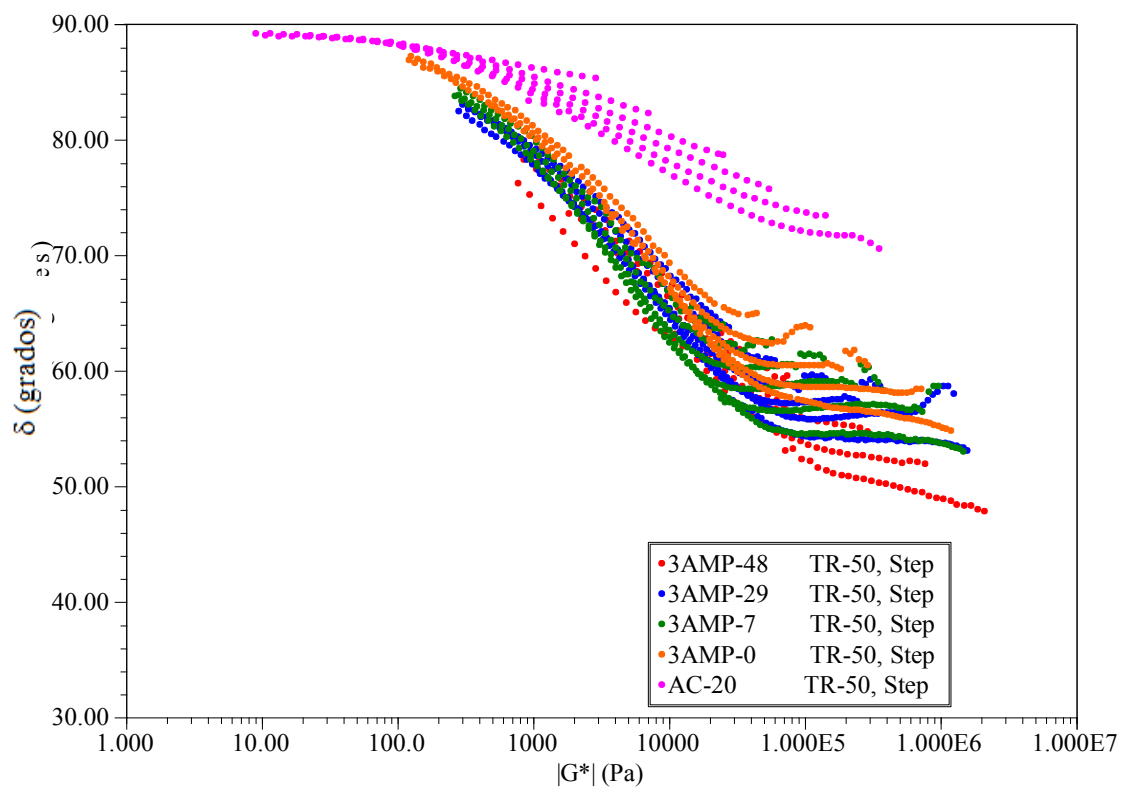


Figura 5.13. Ángulo de fase, δ , de muestras de AC-20 y AM con 3% en peso de polímero como función del módulo complejo G^* (diagrama de Black).

Los resultados que se muestran en las Figuras 5.9 a 5.13, permiten hacer las siguientes observaciones:

- Las figuras 5.9 y 5.10 muestran la existencia de los módulos G' y G'' tanto en el asfalto sin modificar como en los modificados manifestando que las muestras estudiadas son materiales viscoelásticos.
- El hecho de que los datos que constituyen perfiles de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ no presenten discontinuidades permite considerar que dichos materiales pueden considerarse termorreológicamente simples ^[46-47].
- El valor de los módulos elástico (G'), viscoso (G'') y complejo (G^*) (Figuras 5.9, 5.10 y 5.12), y el ángulo de fase (δ) (Figuras 5.11) dependen de: el valor de la frecuencia del barrido (ω), la presencia o ausencia de polímero y del grado de hidrogenación de éste.

Frecuencia de barrido (ω)

- A frecuencias bajas (≤ 1) (o temperaturas altas):
 - o Los módulos G' , G'' y G^* tienen valores menores que a frecuencias altas (Figuras 5.9, 5.10 y 5.12).
 - o El módulo G'' predomina por sobre el G' (Figuras 5.9 y 5.10).
 - o El ángulo de fase δ varía entre 90 y 65° (Figura 5.11).
- A frecuencias altas (> 1) (o temperaturas bajas):
 - o Los módulos G' , G'' y G^* tienen valores mayores (Figuras 5.9, 5.10 y 5.12).
 - o Los módulos G' y G'' tienden a parecerse bastante entre ellos (Figuras 5.9 y 5.10).
 - o El ángulo de fase δ tiene valores de entre 70 y 50° (Figura 5.11).

Presencia o ausencia de polímero

- Las muestras de asfalto modificado tienen módulos mayores que los del asfalto solo (Figuras 5.9, 5.10 y 5.12). Estos resultados indican que el polímero aumenta la resistencia mecánica del asfalto.
- Al modificar el asfalto con polímero el ángulo de fase disminuye, lo cual implica que el AM es menos viscoso y más elástico que el asfalto que no fue modificado (Figura 5.11).

Grado de hidrogenación del polímero

- Al aumentar el grado de hidrogenación del polímero modificador, los módulos G' , G'' y G^* se incrementan (Figuras 5.9, 5.10 y 5.12).
- El aumento en el grado de hidrogenación del polímero provoca que el ángulo de fase decrezca, lo cual indica que los asfaltos modificados con polímeros parcialmente hidrogenados tienen un comportamiento menos viscoso que el asfalto modificado con el polímero no hidrogenado y que este efecto aumenta conforme aumenta el grado de hidrogenación del polímero (Figura 5.11), dicho esto y bajo los términos del ángulo de fase, el material 3AMP-48 es el más resistente y con la menor susceptibilidad a la deformación, muestra un comportamiento tendientemente más elástico.

La gran mayoría de las tendencias anteriores (a BCP), son más notorias cuando se observan a bajas frecuencias (temperaturas altas).

En las Figuras 5.14 a 5.18 se muestran las curvas maestras de las muestras de asfalto modificado con los polímeros antes mencionados, pero con una concentración considerablemente mayor: 10 % en peso (ACP); a manera de referencia, se incluye también el comportamiento del asfalto solo.

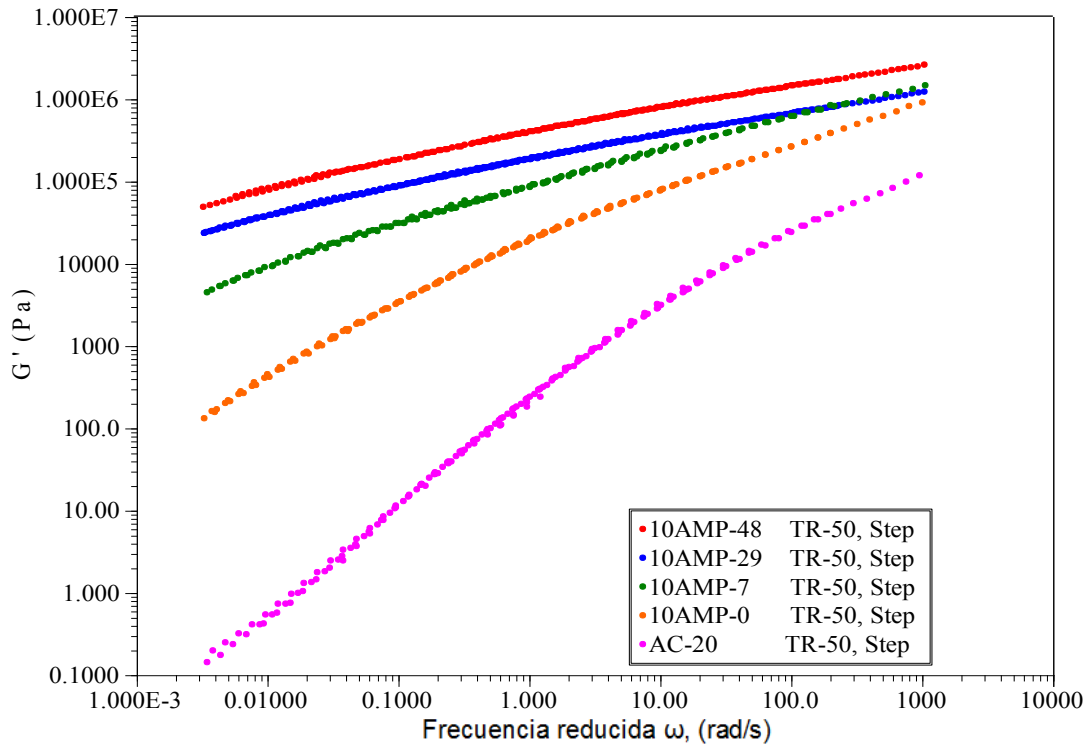


Figura 5.14. Módulo elástico, G' , de muestras de AC-20 y AM con 10% en peso de polímero como función de la frecuencia reducida ω .

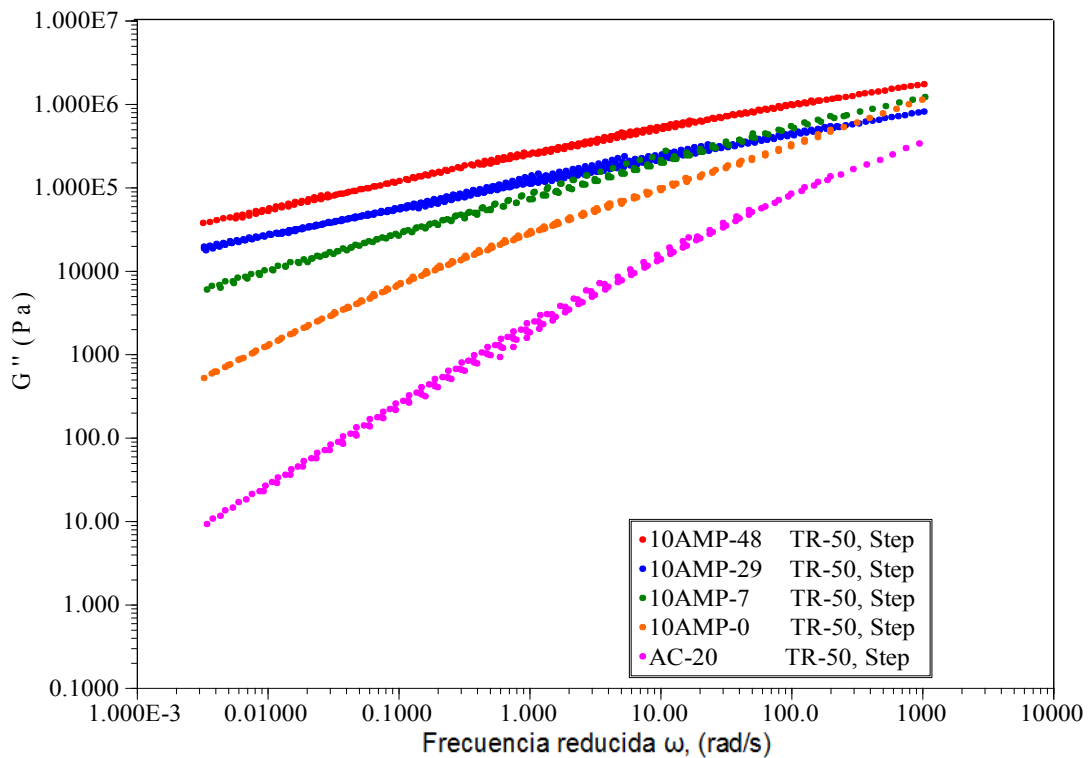


Figura 5.15. Módulo viscoso, G'' , de muestras de AC-20 y AM con 10% en peso de polímero como función de la frecuencia reducida ω .

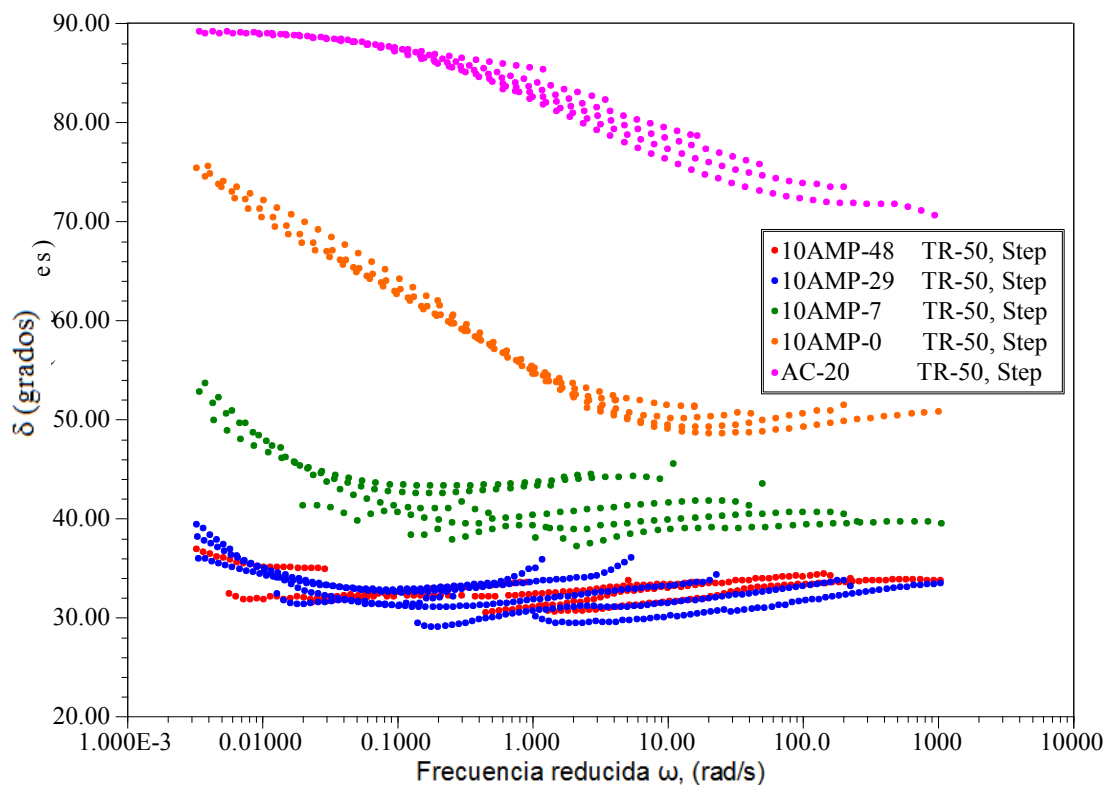


Figura 5.16. Ángulo de fase, δ , de muestras de AC-20 y AM con 10% en peso de polímero como función de la frecuencia reducida ω .

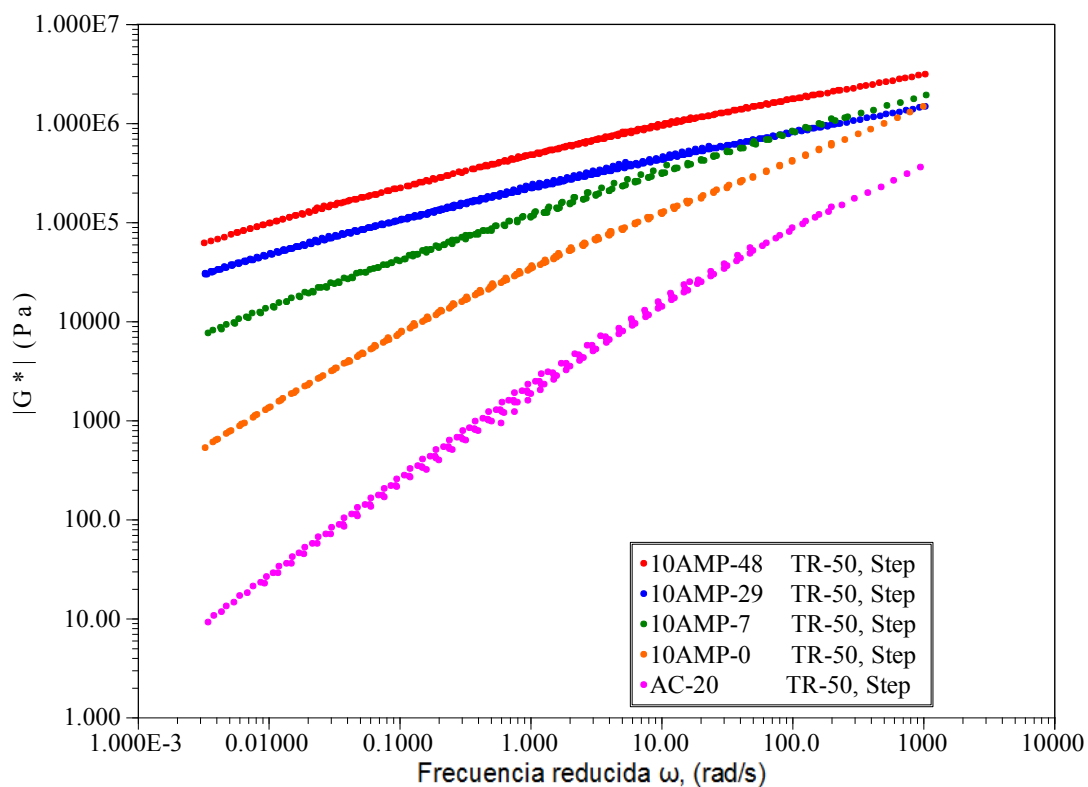


Figura 5.17. Módulo complejo, G^* , de muestras de AC-20 y AM con 10% en peso de polímero como función de la frecuencia reducida ω .

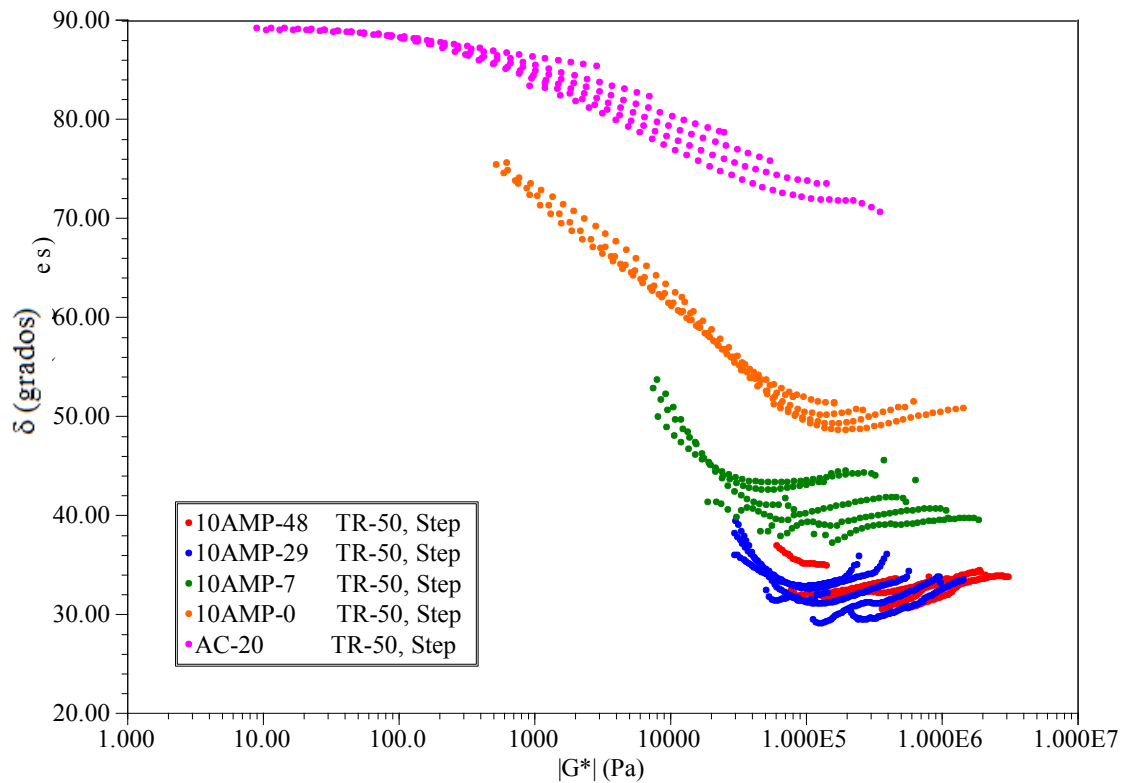


Figura 5.18. Ángulo de fase, δ , de muestras de AC-20 y AM con 10% en peso de polímero como función del módulo complejo G^* (diagrama de Black).

Los resultados que se muestran en las figuras 5.14 a 5.18, permiten hacer las siguientes observaciones:

- Las curvas maestras de los módulos G' y G'' (Figuras 5.14 y 5.15) indican que todas estas muestras, inclusive la del asfalto sin modificar, son materiales viscoelásticos.
- Las curvas maestras de los módulos G' , G'' y G^* de este conjunto de asfaltos modificados parecen indicar que dichos materiales son termorreológicamente simples; sin embargo, la curva maestra del ángulo de fase (δ) y el diagrama de Black $-\delta(G^*)$ indican que no es así.
- Los valores de los módulos elástico (G'), viscoso (G'') y complejo (G^*) (figuras 5.14, 5.15 y 5.17), y del ángulo de fase (δ) (figura 5.16) dependen de la frecuencia de barrido (ω) y del grado de hidrogenación del polímero modificador.

Frecuencia de barrido (ω)

- A frecuencias bajas (≤ 1) (o temperaturas altas):
 - Los módulos G' , G'' y G^* tienen menores valores que a mayores frecuencias (Figuras 5.14, 5.15 y 5.17).
 - El módulo G'' predomina sobre el G' (Figuras 5.14 y 5.15).
 - La mayoría de los valores del ángulo de fase se localizan entre 55 y 30° aunque algunos (minoría) entre 90 y 55° (Figura 5.16). Entre más pequeños son los ángulos de fase más se denotan los comportamientos elásticos.

- A frecuencias altas (> 1) (o temperaturas bajas):
 - Los G' , G'' y G^* tienen valores más grandes que a frecuencias bajas (Figuras 5.14, 5.15 y 5.17).
 - El módulo G' tiene predominio sobre el G'' (Figuras 5.14 y 5.15).
 - La mayoría de los datos obtenidos para el ángulo de fase se encuentran entre 50 y 28° , que corresponden a las muestras de asfalto modificado; y únicamente los de la muestra de asfalto sin modificar se localizan entre los 84 y 74° (Figura 5.16), los valores del ángulo de fase indican que los AMP son más elásticos que el asfalto solo.

Presencia o ausencia de polímero

- Al modificar asfalto con polímero el crecimiento de los módulos G' , G'' y G^* es evidente (Figuras 5.14, 5.15 y 5.17). La presencia del polímero aumenta la respuesta mecánica del asfalto modificado (tomando como referencia al asfalto sin polímero).
- Al modificar asfalto con cualquiera de los polímeros en estudio, los valores del ángulo de fase son menores comparados con los datos para la muestra de asfalto no modificado, pensándose que el AM es más elástico que el asfalto sin ninguna modificación (Figura 5.16).

Grado de hidrogenación del polímero

- Al aumentar el grado de hidrogenación del polímero modificador, los módulos G' , G'' y G^* se incrementan (comparados a la misma frecuencia, Figuras 5.14, 5.15 y 5.17).
- El aumento gradual de la hidrogenación en el polímero da como consecuencia que los valores del ángulo de fase (δ) cada vez sean más pequeños, esto evidencia que dicho aumento hace que el asfalto modificado con polímero con más hidrogenación parcial sea cada vez más elástico (Figura 5.16). Observando lo anterior y en términos del ángulo de fase, la mezcla 10AMP-48 es el material con mayor resistencia y menor susceptibilidad a la deformación (tiene mayor tendencia al carácter elástico).

A menores frecuencias (temperaturas altas), las tendencias son más evidentes para todos los casos estudiados a la condición de ACP.

Observando los resultados correspondientes a los AM con BCP (Figuras 5.9 a 5.13) y los de ACP (Figuras 5.14 a 5.18) se puede mencionar lo siguiente:

- Los materiales en estudio son viscoelásticos debido a que exhiben valores tanto del módulo G' como del G'' .
- Las tendencias en las curvas maestras (módulos G' , G'' y G^*) de cada muestra son de no tener discontinuidades, por ello, se considera que las muestras examinadas tienen comportamientos termorreológicamente simples.
- Los valores de los módulos G' , G'' y G^* dependen de la frecuencia reducida (ω): en general, entre menor es la ω , menor es el valor del módulo analizado y viceversa. Las ω más pequeñas tienen correlación directa con las temperaturas altas y las ω altas las tienen con las temperaturas bajas. Utilizando el conocimiento anterior podemos decir que la relación entre las variables, temperatura y valor de los módulos, es que cuando una de ellas crece el valor de la otra decrece y viceversa.
- Los valores del ángulo de fase (δ) dependen de la frecuencia reducida (ω): en general, entre menor es la ω , mayor es el valor de δ remarcando un comportamiento más viscoso.
- La dependencia de los módulos G' , G'' y G^* con la presencia y concentración del polímero es que entre mayor es la cantidad de polímero (ACP) mayores son los valores de dichos módulos. Así para asfalto sin modificar o modificado con bajas concentraciones (BCP) se observan módulos más pequeños comparados con los que resultan cuando se modifica con mayor concentración de polímero.
- La dependencia del ángulo de fase con la presencia y concentración del polímero es que entre mayor es la cantidad de polímero menor es el valor del ángulo, denotando un comportamiento más elástico.
- Independientemente del efecto de la concentración, los módulos G' , G'' y G^* tienden a crecer mientras que el ángulo de fase δ tiende a decrecer cuando el grado de hidrogenación del polímero aumenta.

- El efecto combinado de las condiciones en la frecuencia reducida (ω), la concentración y el grado de hidrogenación del polímero pueden provocar que predomine el comportamiento elástico sobre el viscoso y viceversa. Dicho efecto combinado puede dar como resultado distintos tipos de desempeño del asfalto a diferentes condiciones, simplemente cambiando la concentración y el grado de hidrogenación del polímero.
- La mayoría de todas las tendencias anteriores son más obvias cuando se observan a frecuencias bajas (temperaturas altas), sin embargo no se debe de dejar pasar el análisis a frecuencias altas (temperaturas bajas).

5.4 MODELO MULTIMODAL DE MAXWELL

En las Figuras 5.19 y 5.20 se muestran los resultados de la caracterización reológica de asfaltos modificados con alta concentración de polímero (10%) y el modelado de dichos resultados mediante el modelo multimodal de Maxwell MM.

En la Figura 5.19 se muestran las curvas maestras de los módulos G' y G'' de:

AC-20, 10AMP-0, 10AMP-7, 10AMP-29 y 10AMP-48,

en el intervalo de frecuencia $10^{-4} \text{ rad/s} < \omega < 10^4 \text{ rad/s}$.

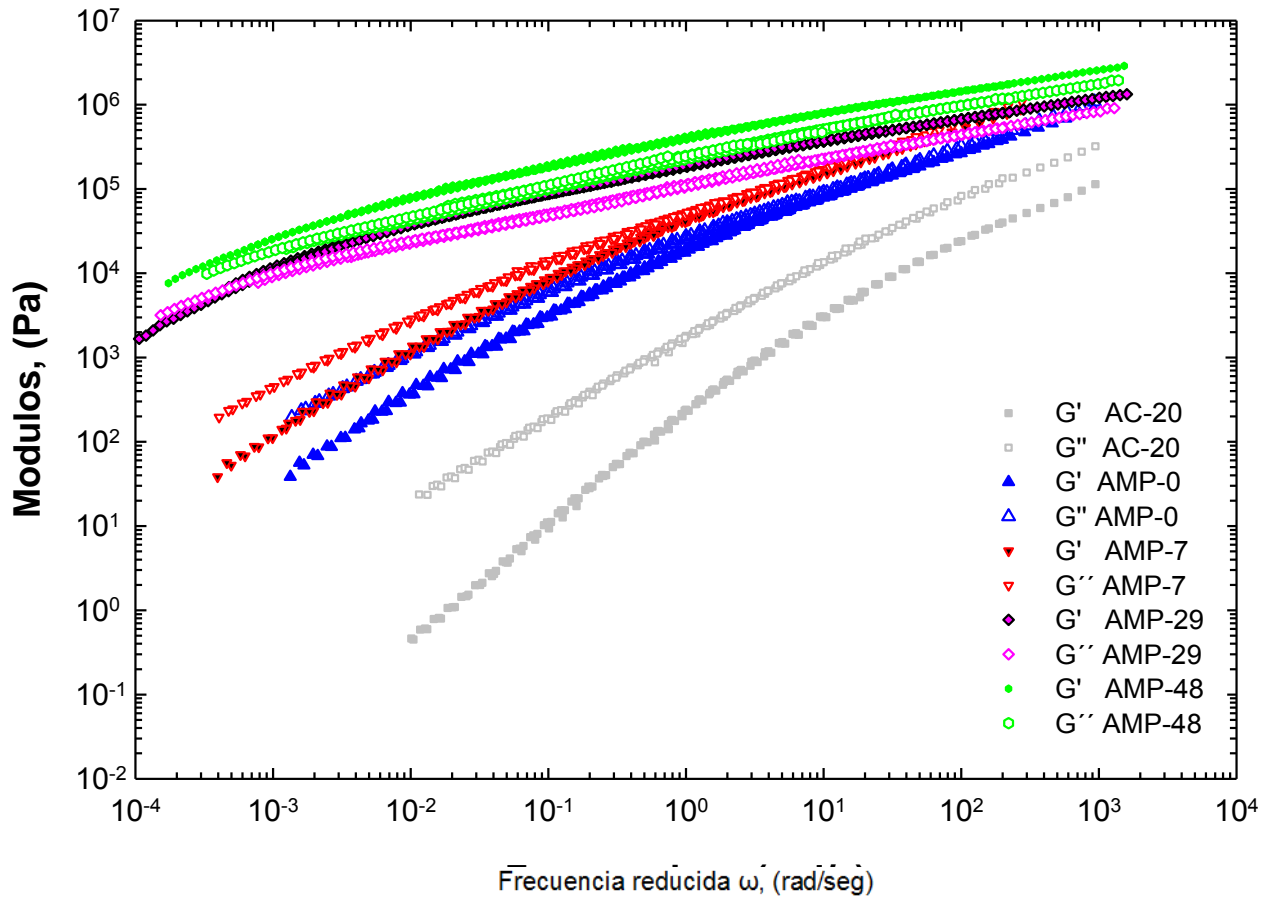


Figura 5.19. Curvas maestras de los módulos G' y G'' de los AM y AC-20.

Como se puede observar en la Figura 5.19, en el rango de frecuencia investigado, las curvas maestras $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ de las mezclas AMP-7, AMP-29 y AMP-48 presentaron puntos de cruce experimentales, es decir, la condición donde $G' = G''$, por lo que en estos casos los tiempos de relajación experimental (λ_{pc}) fueron tomados como puntos importantes para modelar los datos.

Los valores experimentales de los módulos y tiempos característicos del punto de cruce para AMP-7, AMP-29 y AMP se encuentran reportados a continuación en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Módulos y tiempos característicos en el punto de cruce ($G' = G''$).

	AMP-7	AMP-29	AMP-48
Módulos ($G'=G''$) (Pa)	13930	13240	20815
Tiempos característicos (λ_{pc}) (s)	46.53	662.69	1549

λ_{pc} : tiempos característicos en el punto de cruce.

En la Figura 5.20 se presentan los datos experimentales y los resultados del modelado de los datos de las muestras que mayor diferencia tienen en cuanto a su composición: asfalto AC-20 (sin modificar); asfalto modificado con el polímero no-hidrogenado SBS (AMP-0); y asfalto modificado con el polímero con mayor grado de hidrogenación SEBES (AMP-48). Como se puede observar, las curvas maestras obtenidas con el modelo MM coinciden con las curvas maestras experimentales (índice de correlación prácticamente es igual a 1); esto demuestra que los parámetros obtenidos son los adecuados.

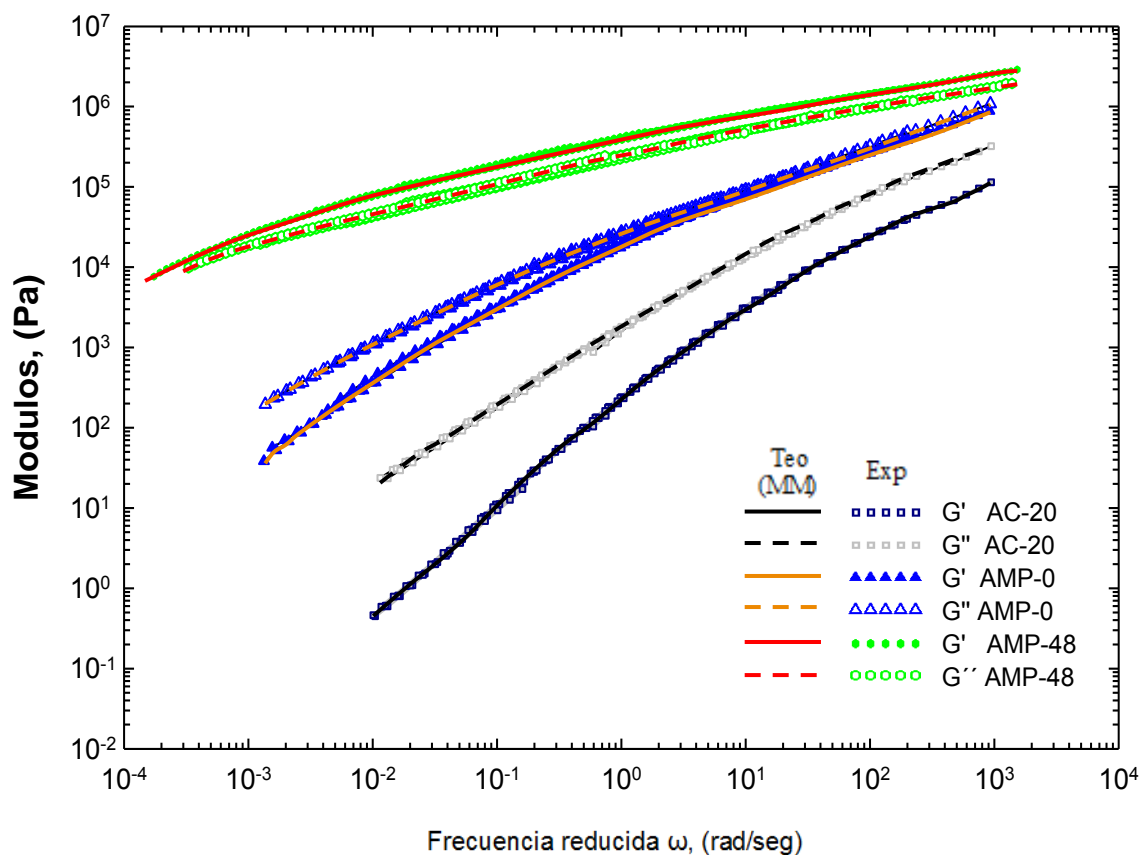


Figura 5.20. Resultados del modelado de las curvas maestras de los módulos G' y G'' de los AM y AC-20 con el modelo multimodal de Maxwell.

En la Tabla 5.3 se puede observar que el número de los pares G_i y λ_i , que fueron necesarios para reproducir los datos experimentales, aumentó al adicionar polímero al asfalto (AC-20 vs cualquier AMP) y que también aumentó al incrementarse el grado de saturación de los SEBES (AMP-0 vs AMP-48).

Tabla 5.3. Módulos y tiempos característicos.

	AC-20	AMP-0	AMP-7	AMP-29	AMP-48
Módulos (Pa)					
1	0.325	218	7800	4900	10620
2	10	2160	13000	7400	24144
3	150	12800	13200	7700	27500
4	1200	23400	27500	22000	47400
5	1900	37000	39500	27500	74000
6	17000	70000	38000	57500	119000
7	51500	140000	63000	121000	219000
8	1680000	190700	210000	144000	264080
9		215700	405000	159000	391000
10		5240000	670000	455000	594840
11			4900000	670000	1240000
12				800000	9680000
Tiempos (s)					
1	290	300	270	3977	10980
2	12.8	29.8	37	431.8	3.6064
3	1.8	2.96	8	1022	1126
4	0.11	0.4396	4.95	130.7	175.5
5	0.21	0.1818	0.16	35.03	28.3
6	0.0215	0.04297	1	6.8	5.74
7	0.0037	0.0137	0.46	0.9	1.008
8	0.000205	0.0032	0.056	0.14	0.216
9		0.003	0.0096	0.055	0.067116
10		0.0002	0.00215	0.0088	0.01715
11			0.000192	0.0012	0.00404
12				0.00039	0.000164

En la Tabla 5.4 se muestran todos los puntos de cruce para todas muestras con ACP, tanto las experimentales como las predichas mediante el modelo MM. En dicha tabla están identificados con un asterisco los valores de los módulos G' y G'' y los tiempos característicos correspondientes a la condición $G' = G''$ de las muestras AC-20 y AMP-0 que fueron calculados con el modelo MM.

Tabla 5.4. Módulos y tiempos en el punto de cruce ($G' = G''$) completos.

	AC-20 *	AMP-0 *	AMP-7	AMP-29	AMP-48
Módulos ($G'=G''$) (Pa)	800000	100500	13930	13240	20815
Tiempos característicos (s)	0.00021	0.08333333	46.53	662.69	1549

Los resultados indican que, independientemente de que el polímero sea del tipo SBS o SEBES, la mezclas asfalto-polímero es más compleja que el asfalto sin modificar, ya que se requiere un número mayor de pares G_i y λ_i para reproducir los datos experimentales. Asimismo, el asfalto modificado con polímero SEBES es todavía más complejo que el asfalto que esta modificado con el polímero SBS; y aplicando el mismo criterio de comparación, se nota que el grado de complejidad del asfalto modificado con polímero SEBES va en aumento conforme aumenta el grado de hidrogenación parcial del polímero SEBES. Así para poder describir el asfalto modificado con el polímero parcialmente más hidrogenado (48HH) se necesitó un mayor número de pares G_i y λ_i , denotando que para poder describir a ese material son necesarios 12 pares (G_i, λ_i).

Para explicar todos los resultados anteriores es conveniente mencionar que la modificación de las propiedades del asfalto utilizando polímeros SBS se lleva a cabo porque las mezclas resultantes entre estos dos constituyentes no son mezclas homogéneas debido a que solamente los bloques de polibutadieno (b-PB) y los maltenos son compatibles, mientras que los bloques de poliestireno (b-PS) no son compatibles con ninguna de las dos partes fundamentales del asfalto (maltenos y asfaltenos). Estas particularidades permiten que el asfalto modificado con SBS esté constituido de una fase rica en polímero FRP y una fase rica en asfalto FRA que le confieren a la mezcla mayor dureza y resistencia mecánica que la que exhibe el asfalto solo.

Se ha explicado que los b-PB tiene la capacidad de disipar energía, característica que impide la deformación de la mezcla cuando está a temperaturas relativamente bajas ($> -100\text{ }^{\circ}\text{C}$, que es la T_g del b-PB); además, a temperaturas elevadas ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, que es la T_g del b-PS) la resistencia al flujo que tiene el b-PS dificulta la deformación del asfalto modificado.

Recordando brevemente que la preparación de los polímeros SEBES es mediante la hidrogenación parcial del SBS (diferentes grados de hidrogenación) y que consiste en la saturación de las dobles ligaduras del bloque de polibutadieno b-PB, lo que da lugar a segmentos de polietileno o polibutileno, dependiendo de cuáles sean los isómeros del b-PB que se saturen. La hidrogenación parcial del b-PB no cambia la arquitectura del polímero, entonces, tanto el polímero precursor (SBS) como el hidrogenado (SEBES) tienen una arquitectura en forma de estrella de 4 ramas con bloques de poliestireno en los extremos.

En función del grado de saturación, la T_g puede variar entre -18°C (T_g polibutileno) y -80°C (T_g polietileno); es decir, la T_g es un poco más alta que la T_g del b-PB lo que contribuye a que la resistencia al flujo y la deformación del asfalto modificado sea un poco mayor que el AM con polímero de b-PB sin hidrogenar.

Teniendo en mente lo anterior, se considera que los SEBES tienen una capacidad de interaccionar semejante pero no igual a la que tienen los SBS, porque estos dos tipos de polímeros tienen bloques elastoméricos diferentes (bloques de polibutadieno y bloques de polibutadieno parcialmente hidrogenados).

6. CONCLUSIONES

Las conclusiones que proceden de este trabajo son:

La modificación de asfalto AC-20, con polímeros SBS o SEBES, produce materiales con mejores distribuciones del polímero en la matriz de asfalto y áreas más grandes de la FRP; y además de una mayor tendencia a comportamientos viscoelásticos complejos que cuando no se modifica.

Las mezclas con baja concentración de polímero (3 % en peso) exhibieron casi la misma morfología: partículas esferoidales prácticamente del mismo tamaño y dispersas en asfalto, aunque hubo morfologías en forma de hilos (en menor cantidad y solamente visible en la mezcla con el polímero de mayor hidrogenación parcial).

Las mezclas con alta concentración de polímero (10 % en peso) exhibieron morfologías diferentes: la mezcla preparada con el SBS exhibió una morfología de matrices de polímero con oclusiones de asfalto entre ellas; mientras que las mezclas preparadas con los polímeros más hidrogenados fueron en forma de hilos. Además se comprobó que, durante el proceso de producción del asfalto modificado, el polímero se hincha, ya que la relación de áreas campo-claro/campo-oscuro fue mayor que la relación en masa de polímero/asfalto.

En el comportamiento reológico de los asfaltos modificados con una mayor cantidad de polímero (10 % en peso) el nivel de hidrogenación parcial tuvo mayor impacto. Estos resultados se explican considerando que la interacción de los materiales que constituyen a los asfaltos modificados que fueron estudiados, fue tal que, a baja concentración de polímero, el comportamiento de la mezcla está determinado por las características del polímero en menor medida que los otros componentes; en contraste, cuando la concentración de polímero es mayor, el comportamiento de la mezcla está dictado en buena medida por las características que el polímero pueda tener. Así, el polímero con mayor hidrogenación dio lugar a un asfalto modificado más elástico que el obtenido con el polímero no hidrogenado.

En el intervalo de frecuencias bajas (temperaturas altas) los materiales mostraron un comportamiento predominantemente viscoso aunque la tendencia es que a mayor hidrogenación del polímero modificador, el comportamiento viscoso disminuye. Con similitud en el intervalo de frecuencias altas (temperaturas bajas) se observó que aunque los comportamientos elásticos fueron los que prevalecían se observó que los presentaban relativamente más a mayor hidrogenación parcial en el polímero modificador.

El modelo multimodal de Maxwell (MM) representó el comportamiento viscoelástico de los materiales en estudio de forma exitosa. Oportunamente el modelo MM pudo reproducir teóricamente, los resultados experimentales de las curvas maestras en G' y G'' ; ajustando los parámetros G_i y λ_i . En base a estos parámetros, se sabe que la complejidad para describir a los AMP aumenta conforme aumenta el grado de hidrogenación parcial. Otra aplicación exitosa del ajuste al modelo MM fue para predecir puntos de gran importancia (puntos de cruce) que experimentalmente no se pudieron encontrar con nuestros instrumentos de medición; gracias a esta aplicación se encontró que la tendencia en el valor del tiempo característico en los puntos de cruce, λ_{pc} , aumenta conforme aumenta la hidrogenación parcial en el polímero modificador.

Los resultados de este trabajo demuestran que los AM preparados con polímeros tipo SEBES* tienen mayor elasticidad que los AM preparados con SBS y que al aumentarse el grado de saturación de los SEBES se incrementa la elasticidad y la complejidad de los AM preparados con este tipo de materiales. El efecto del grado de hidrogenación se manifiesta en todo el intervalo de frecuencia investigado (10^{-3} a 10^3 rad/s) y que es más evidente cuando las mezclas están sometidas a frecuencia bajas (temperaturas altas).

*Producidos mediante la hidrogenación parcial del polímero SBS.

7. TRABAJO PROSPECTIVO

En breves explicaciones se comentó que los polímeros SEBES tienen una capacidad de interaccionar con el asfalto de manera semejante pero no igual a la que tienen los polímeros SBS, y dicha diferencia se adjudica a que estos dos tipos de polímeros tienen bloques elastoméricos diferentes.

Con base dicha la hipótesis (diferencia del bloque elastomérico), se considera que la compatibilidad asfalto-polímero cambia conforme aumenta el grado de saturación del bloque elastomérico, lo que tiene un efecto importante sobre las características del asfalto modificado con estos polímeros.

De la idea anterior resulta evidente la conveniencia de investigar más este tipo de sistemas asfalto-SEBES y, sobre todo para determinar el nivel de hidrogenación más benéfico para la modificación de asfalto. Hasta la fecha no hay un estudio que pueda mencionar el nivel óptimo de hidrogenación que debe tener un SEBES para que la mezcla final sea de las más resistentes y duraderas.

Para ampliar esta investigación, sería recomendable:

- La continuación del estudio reológico de los AM con polímeros cuyos bloques elastoméricos tengan las mayores hidrogenaciones posibles. Debido a que en esta investigación se trabajó con polímeros cuyas hidrogenaciones parciales fueron desde 0 a 48% se recomendaría trabajar con hidrogenaciones parciales más altas (más allá del 50%). Sería recomendable modificar asfalto con polímeros parcialmente hidrogenados y para contrastar, modificar también con un polímero totalmente hidrogenado (aunque muy probablemente al no tener dobles enlaces la rigidez interna de este polímero decaiga de manera abrumadora).

- Llevar a cabo un estudio enfocado especialmente a la estabilidad térmica arriba de los 200°C (estudios de segregación y sedimentación). Se sabe de la existencia de la compatibilidad del *b*-PB con los maltenos; pero no se sabe bien si a temperaturas realmente muy altas podría seguirse manteniendo la misma compatibilidad o si la mezcla podría volverse demasiado heterogénea.

7. REFERENCIAS

- 1 Medina-Torres, Herrera-Nájera, García-Guzmán, Xicohtencalt-Serrano, Calderas-García. "Study of the rheological behavior observed on asphalts-polymer blends: Effect of the hydrogenation of SBS". SPM XXII. 2009, *XXII*, 77.
- 2 González-Aguirre, Medina-Torres, Schrauwen, Fonteix, Pla, Herrera-Nájera. J. Appl. Polym. Sci. 2009, *112*, 1330.
- 3 Rojas-García. "Estudios del efecto de la estructura de SBR's aniónicos en la mitificación de las propiedades de poliestireno; y de la inserción de anhídrido maleico en SBR's aniónicos vía extracción reactiva". Tesis de Maestría. UNAM, México. 1998.
- 4 García-Guzmán. "Caracterización de asfaltos modificados con copolímeros tipo SB y SBS puros y parcialmente hidrogenados mediante índice de penetración y morfología". Tesis de Licenciatura. UNAM, México. 2008.
- 5 Apaez-Herrera. "Estudio del comportamiento termo-mecánico de asfaltos modelo modificados con un polímero lineal dibloque del tipo SB". Tesis de Licenciatura. UNAM, México. 2007.
- 6 González, Muñoz, Santamaría. Rheol Acta. 2006, *45*, 603.
- 7 Stastna, Zanzotto, Vacin. J. Colloid and Interface Sci. 2003, *259*, 200.
- 8 -Ávila-Torres. "Efecto de la hidrogenación de copolímeros de estireno-butadieno (SB y SBS) sobre la morfología y propiedades de desempeño de asfalto AC-20 (Salamanca PEMEX) modificado". Tesis de Licenciatura. UNAM, México. 2007.
-Martínez Estrada Abigail. "Efecto del azufre sobre las propiedades mecánicas de asfalto modificado con polímeros del tipo SB y SBS". Tesis de Doctorado. UNAM, México. 2009.
- 9 Rodríguez-Rivas. "Estudio de las propiedades termo-mecánicas de asfaltos modelo, modificados con polímero SBR". Tesis de Licenciatura. UNAM, México. 2007.
- 10 Torrejón. "El asfalto: un material con múltiples aplicaciones". Publicación en BIT, revista técnica de la construcción. México. 2003.
- 11 - Vargas-Hernández, Chávez-Castellanos, Herrera-Nájera, Manero-Brito. Rubber Chem. Technol. 2005, *78*, 620.
- Vargas-Hernández. "Estudio de la modificación de asfalto con polímeros parcialmente hidrogenados". Tesis de Doctorado. UNAM, México. 2005.
- 12 González-Aguirre. "Morfología y comportamiento reológico de mezclas de maltenos/polímero preparadas con polímeros ramificados tipo SBS parcialmente hidrogenados". Tesis de Doctorado. UNAM, México. 2008.
- 13 Escobar-Barrios. "Estudio de la relación estructura-propiedades de copolímeros funcionalizados de estireno-butadieno, hidrogenados selectivamente". Tesis de Doctorado. UNAM, México. 1999.
- 14 Norma ASTM D8-1986. "Standard Terminology Relating to Materials for Road and Pavements". The American Society for Testing and Materials. Philadelphia, EUA. 1986.
- 15 - Ingeniería civil. "Curso-Asfalto: Introducción".

- www.elprisma.com/apuntes/ingenieria_civil/asfalto/default.asp. Junio 21, 2011.
- Asfalto. "El origen del asfalto". www.e-asphalt.com/orig_asf/origenasf.htm. Junio 21, 2011.
- 16 Comunicación personal con trabajadores de la planta de asfalto. México, D. F. 2010.
 - 17 Partes fundamentales y reología de asfaltos de uso vial. La Plata, Argentina. <http://es.scribd.com/doc/50491186/007-cila-reologia>. Junio 21, 2011.
 - 18 Corbett. Hydrocarbon Process. 1979, 58, 173.
 - 19 Corbett, U.S. Patent 3940281, 1976.
 - 20 Martínez-Pardo. "Efecto de la hidrogenación catalítica homogénea de copolímeros modelos lineales y en forma de estrella sobre su microestructura y comportamiento térmico". Tesis de Licenciatura. UNAM, México. 2007.
 - 21 Stevens. "Polymer chemistry, an introduction". Enciclopedia de polímeros. University of Hartford. Connecticut, EUA. 1999.
 - 22 Xicohtencatl-Serrano. "Polimerización e hidrogenación in-situ de butadieno e isopreno". Tesis de Maestría. UNAM, México. 2008.
 - 23 Valencia-Casado. "Síntesis de SB's y SI's en forma de estrella vía polimerización aniónica". Tesis de Licenciatura. UNAM, México. 2007.
 - 24 Orduña-Fonseca. "Modificación de asfalto con copolímeros modelo". Tesis de Licenciatura. UNAM, México. 2003.
 - 25 Hadjichristidis. "Block copolymers". Ed. Wiley-Interscience. New Jersey, EUA. 2003.
 - 26 Asfalto. "Capítulo II Asfalto modificado con polímero". catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lic/maxil_c_r/capitulo2.pdf Universidad de las Américas Puebla, México. Junio 21, 2010.
 - 27 Champion, Gerard, Planche. J. Mater. Sci. 2001, 36, 451.
 - 28 Polacco, Berlincioni, Biondi. Euro. Polym. J. 2005, 41, 2831.
 - 29 Lu, Isacson. J. Mater. Sci. 1999, 34, 3737.
 - 30 Productos y servicios.
"Asfaltos modificados". www.tdm.com.pe/. Mayo28, 2010.
"Asistencia técnica". www.dynasolelastomers.com. Mayo28, 2010.
 - 31 Becker, Müller, Rodríguez. J. Appl. Polym. Sci. 2002, 90, 1772-1782
 - 32 Airey. J. Mater. Sci. 2004, 39, 951.
 - 33 Wloczysiak, Vidal, Papirer. J. Appl. Polym. Sci. 1997, 65, 1595.
 - 34 Hsieh, Quirk. "Anionic Polymerization, Principles and Practical Applications". Ed. Marcel Dekker. New York, EUA. 1996.
 - 35 Vargas-Zavala. "Estudio de la modificación de asfalto con mezclas de copolímeros de estireno - butadieno". Tesis de Licenciatura. UNAM, México. 2003.
 - 36 De Sarkar, De, Bhowmick. J. Appl. Polym. Sci. 1997, 66, 1151.
 - 37 Herrera-Nájera, García-Guzmán, Medina-Torres. "Modificación de asfalto AC-20 con polímeros SEBES: Efecto de la composición del bloque elastomérico". XXXI Encuentro Nacional de la AMIDIQ. 2010, XXXI, 30.

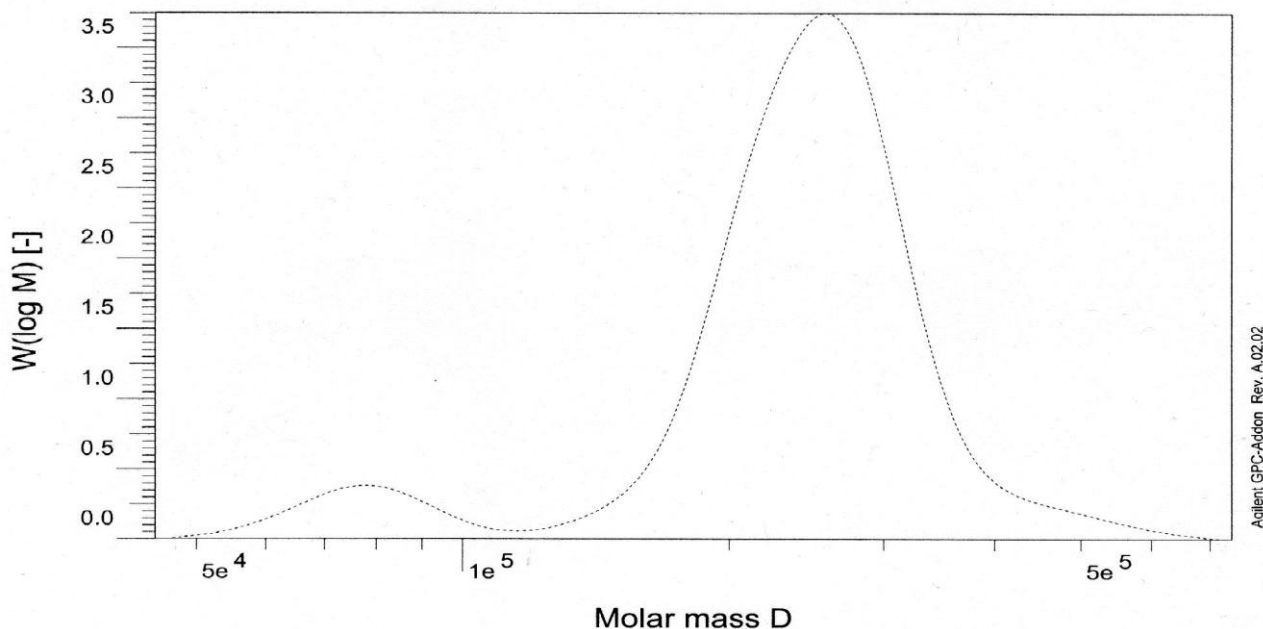
- 38 Seymour, Carraher Jr. "Química de los Polímeros". Ed. Reverté, S. A. España. 2002.
- 39 Macosko. "Rheology principles, measurements and applications". Ed. Wiley-VCH. New York, EUA. 1994.
- 40 Ferry. "Viscoelastic properties of polymers". 3ª edición. Ed. Wiley-VCH. New York, EUA. 1980.
- 41 Gallegos, Navarro, Martínez-Boza. *Rheol Act.* 2001, 40, 135.
- 42 Herrera-Alonso. "Estudio reológico de mezclas maltenos-copolímeros estireno-butadieno". Tesis de Maestría. UNAM, México. 2003.
- 43 Whorlow. "Rheological Techniques". Ellis Horwood Ltd. Chichester, Inglaterra. 1980.
- 44 Sanz-Ablanedo. "Control de la deformación en sólidos mediante técnicas de fotogrametría de objeto cercano: aplicación a un problema de diseño estructural". Tesis de Doctorado. Universidad de Vigo, España. 2009.
- 45 Grimau, Bello, Laredo. "Fluencia estimulada térmicamente en polímeros". Universidad Simón Bolívar. Venezuela. 1999.
- 46 Stastna, Zanzotto. *J. Rheol.* 1999, 43, 719.
- 47 Partal, Martínez-Boza, Conde. *Fuel.* 1999, 78, 1.
- 48 Lesueur. *Rhéologie.* 2002, 2, 1.
- 49 Barnes, Hutton, Walters. "An introduction to rheology". Ed. Elsevier. Amsterdam, Holanda. 1989.

8. APÉNDICE

Se incluyen dos cromatogramas correspondientes al polímero sin hidrogenar y al parcialmente más hidrogenado (P y 48HH, respectivamente).

El polímero P fue identificado como 01416H01 cuando se realizó el cromatograma.

Sample : 01416H01
Injection Date : 20-Mar-09, 18:31:22
Calibration File : E:\HPCHEM\1\DATA\20090614.D\JJHKA 270607.CAL
Calibration Date : Wednesday 06/27/07 14:03:08
Baseline from : 5.253 min
Integration from : 5.253 min
MHK - A (Cal.): 1.000000E+0
Eluent : not defined
Concentration : 1.000 g/l
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : RODOLFO RUIZ
Baseline to : 6.604 min
Integration to : 6.604 min
MHK - K (Cal.): 0.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 ul
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.430 sec



rid1A

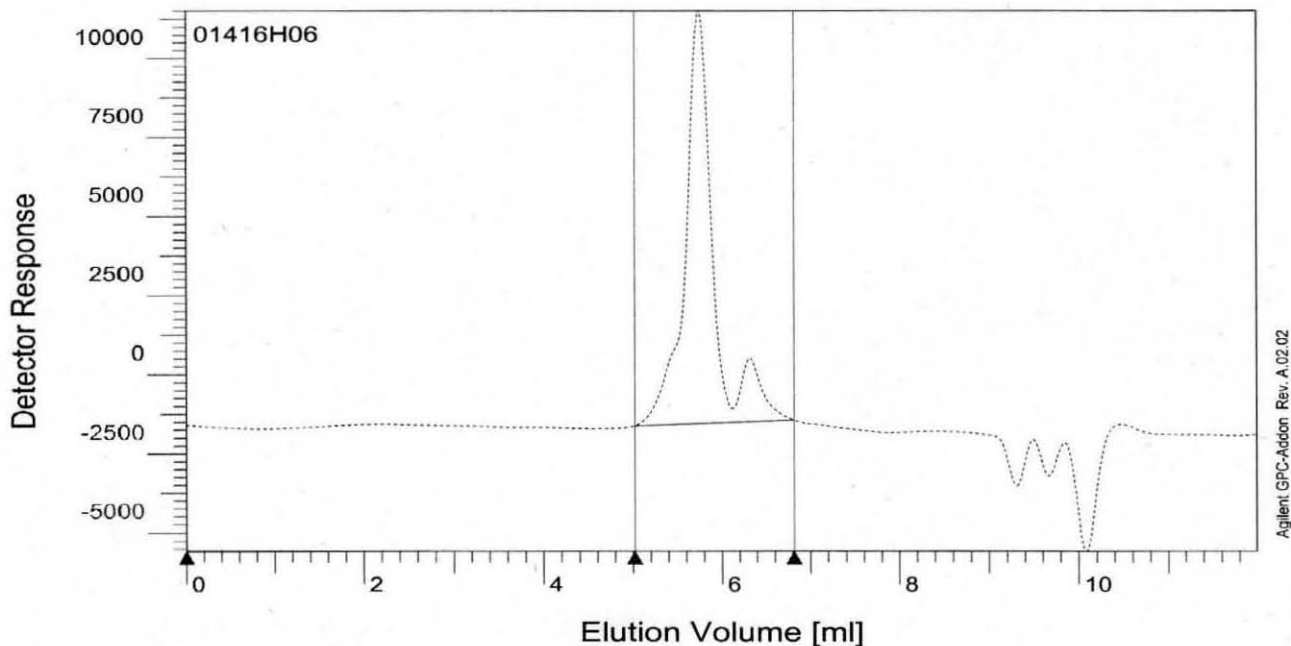
M_D :	2.1075e5	g/mol
M_w :	2.4846e5	g/mol
M_z :	2.7646e5	g/mol
M_v :	2.4846e5	g/mol
D :	1.1789e0	
[n] :	0.000000	ml/g
V_p :	5.7527e0	ml
M_p :	2.5871e5	g/mol
A :	5.8164e3	ml*V
10%	1.5854e5	g/mol
30%	2.1530e5	g/mol
50%	2.4709e5	g/mol
70%	2.8000e5	g/mol
90%	3.3638e5	g/mol

Data File : E:\HPCHEM\1\DATA\200309\RR00008.D
Print Date : Monday 03/23/09 11:44:21

Sign :

El polímero 48HH fue identificado como 01416H06 cuando se realizó el cromatograma.

Sample : 01416H06
Injection Date : 20-Mar-09, 18:44:13
Calibration File : E:\HPCHEM\1\DATA\20090614.D\JJHKA 270607.CAL
Calibration Date : Wednesday 06/27/07 14:03:08
Baseline from : 5.019 min
Integration from: 5.019 min
MHK - A (Cal.): 1.000000E+0
Eluent : not defined
Concentration : 1.000 g/l
Detector 1 : RID A, Refractive Index Signal
Operator : RODOLFO RUIZ
Baseline to : 6.813 min
Integration to : 6.813 min
MHK - K (Cal.): 0.000000E+0 ml/g
Flowrate : 1.000 ml/min
Inject volume : 20.000 ul
Delay volume : 0.000 ml
Acquisition interval : 0.430 sec



rid1A

Mn :	2.0065e5	g/mol
Mw :	2.7348e5	g/mol
Mz :	3.4183e5	g/mol
Mv :	2.7348e5	g/mol
D :	1.3629e0	
[n]:	0.000000	ml/g
Vp :	5.7383e0	ml
Mp :	2.6652e5	g/mol
A :	4.8025e3	ml*V
10%	9.5201e4	g/mol
30%	2.1691e5	g/mol
50%	2.5778e5	g/mol
70%	3.0265e5	g/mol
90%	4.3280e5	g/mol

Data File : E:\HPCHEM\1\DATA\200309\RRT00009.D
Print Date : Friday 03/20/09 19:23:35

Sign :



Huatulco, Oaxaca, México. Del 04 al 07 de Mayo del 2010

“LA INGENIERÍA QUÍMICA EN EL BICENTENARIO”

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia
en Ingeniería Química, A.C. Otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a

R. Herrera-Nájera, G. García-Guzmán, L. Medina-Torres

Por obtener el primer lugar en presentación cartel, por el trabajo titulado:

**“MODIFICACION DE ASFALTO AC-20 CON POLIMEROS SEBES:
EFECTO DE LA COMPOSICION DEL BLOQUE ELASTOMERICO”**

Dr. Agustín Jaime Castro Montoya
PRESIDENTE AMIDIQ

MÉXICO
2010

Dr. Rubén González Núñez
VICEPRESIDENTE AMIDIQ

Participaciones en congresos:

2009, Sociedad Polimérica de México:



Guadalajara, Jal. a 7 de Septiembre de 2009
Submission ID:173

Referencia: REO-C-08

Estimados Colegas:

Agradecemos sinceramente el interés por participar en el **XXII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México**, y por este conducto me complace informarles que su trabajo:

*Study of the rheological behavior observed on asphalt-polymer blends:
Effect of the hydrogenation of SBS.*

Cuyos autores son:

Luis Medina-Torres, Rafael Herrera-Nájera, Gustavo García-Guzman, Hugo Xicohtencalt-Serrano, Fausto Calderas-García

ha sido **aceptado** para su presentación durante el XXII Congreso de la SPM2009.

El trabajo deberá ser presentado en la sesión de REOLOGÍA el día 28 de Octubre de 2009 a las 18:00 horas.

A nombre de la Sociedad Polimérica de México le agradezco su interés y colaboración. Espero tener oportunidad de saludarlos en Manzanillo Colima.

Atentamente


Dr. Rubén González Nuñez
Presidente de la SPM



Sociedad Polimérica de México, A.C.

XXII Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México



Huatulco, Oaxaca, México, Del 04 al 07 de Mayo del 2010

“LA INGENIERÍA QUÍMICA EN EL BICENTENARIO”

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia
en Ingeniería Química, A.C. Otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a

R. Herrera-Nájera, G. García-Guzmán, L. Medina-Torres

Por la presentación del trabajo titulado:

**“MODIFICACION DE ASFALTO AC-20 CON POLIMEROS SEBES:
EFECTO DE LA COMPOSICION DEL BLOQUE ELASTOMERICO”**

Dr. Agustín Jaime Castro Montoya
PRESIDENTE AMIDIQ



Dr. Rubén González Núñez
VICEPRESIDENTE AMIDIQ

2011, Artículo aceptado para su revisión y publicación:

Revista Mexicana de Ingeniería Química

Publicación de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, A. C. Depto. de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, 09340 México, D. F. Tel. 5844648 al 51. FAX 58 044900. E-mail: amidiq@xanum.uam.mx

Editores en Jefe:

Dr. J. Alberto Ochoa Tapia
Dr. E. Jaime Vernon Carter
Dr. Tomás Viveros García

Responder a:

Dr. Tomás Viveros García
E-mail: tvig@xanum.uam.mx;
amidiq@xanum.uam.mx

Dr. Luis Medina Torres

UNAM

e-mail:

México, D. F., a 30 de Noviembre de 2011

Manuscrito No. RMIQ-060611

Estimado(a) Dr. Medina Torres

Le informo que la *Revista Mexicana de Ingeniería Química* ha aceptado su artículo

Título del Trabajo: EFFECTO EN LA COMPOSICION DEL BLOQUE ELASTOMERICO DE SBS Y SEBES EN LAS PROPIEDADES REOLOGICAS DE ASFALTOS MODIFICADOS

Autores: Herrera-Najera Rafael, García-Guzmán Gustavo, Xicotencalt-Serrano Hugo, Medina-Torres Luis

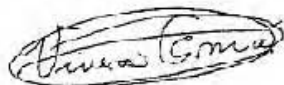
para su publicación.

En breve le haremos llegar las galeras correspondientes para su revisión.

Agradezco su participación y colaboración y hacemos una extensa invitación para que sometan futuros manuscritos a la RMIQ.

Sin más por el momento me despido de usted.

Atentamente:



Dr. Tomás Viveros García
Editor de RMIQ