



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**



PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Estudio de la modificación de asfalto con polímeros
parcialmente hidrogenados y azufre”.**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA

P R E S E N T A:

ESTEBAN ALBERTO GONZÁLEZ GARCÍA

TUTOR:

Dr. RAFAEL HERRERA NÁJERA

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.

Agradecimientos

Deseo expresar de manera muy especial mi agradecimiento al **Dr. Rafael Herrera Nájera**, por que además de ser mi asesor de tesis y brindarme su conocimiento para concluir este trabajo, ha sido un verdadero guía y amigo en cada momento.

Al **CONACYT** por la beca otorgada numero 245732.

Al **Ing. Rodolfo Ruiz Trejo** por su ayuda incondicional durante la realización de este trabajo. Al **M. I. Hugo Xicohtencatl** por los polímeros proporcionados de su trabajo.

Al **Dr. Luis Medina Torres** por su aporte en el análisis reométrico de las muestras y por la paciencia mostrada en ello.

Al **Ing. Iván Puente Lee** por su aporte y capacitación en el análisis de las fotografías de fluorescencia.

Al **Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos**, por todo lo que se aprende cuando se comparte.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**.

A **mis padres y hermanos**, por el apoyo que me han dado siempre incondicional y siempre ahí junto a mi.

Daniela Itzel Loya del Ángel por esas palabras de aliento cuando hacen falta y comprensión.

A mis **amigos** por todos los momentos de felicidad que compartimos.

Contenido

Agradecimientos.	i
Contenido.	ii
Índice de figuras.	iv
Índice de tablas.	vii
Nomenclatura.	viii
Resumen.	ix
Abstract.	x
1.- Introducción.	1
2.- Objetivos.	3
2.1.- Objetivo general.	3
2.2.- Objetivos particulares.	3
3.- Antecedentes.	4
3.1.- Asfalto.	4
3.2.- La mezcla asfalto-polímero.	5
3.3.- Problemática del asfalto.	6
3.4.- Polímeros ocupados en modificaciones.	7
3.5.- Copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS).	8
3.6.- Copolímeros hidrogenados.	9
3.7.- Modificación de asfalto con azufre.	10
3.8.- Asfaltos modificados con polímeros y azufre.	10
3.9.- Materiales viscoelásticos.	11
3.10.- Principio de superposición tiempo-temperatura.	11
3.11.- Pruebas dinámicas.	14
3.12.- Cromatografía de permeación en gel.	17

3.13.- Mezclado.	19
4.- Metodología de trabajo experimental.	21
4.1.- Materiales y equipo.	22
4.2.- Preparación de la mezcla.	22
4.3.- Reometría.	24
4.4.- Microscopía de fluorescencia.	26
4.5.- Cromatografía de permeación en gel.	27
4.5.- Materiales sintetizados.	27
5.- Análisis y resultados.	28
5.1.- Resultados de GPC.	29
5.1.- Resultados de microscopía de fluorescencia.	30
5.2.- Análisis reométrico.	37
5.3.- Análisis de los tiempos de mezclado y efecto del azufre en las propiedades mecánicas.	44
5.4.- Comparación A-SBS y A-SBS-H.	49
5.5.- Comparación entre los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S.	58
5.6.- Comparación de las diferentes velocidades de agitación.	65
5.6.1.- Análisis del material A-SBS.	65
5.6.2.- Análisis del material A-SBS-H.	68
5.6.3.- Análisis del material A-SBS-S.	71
5.6.4.- Análisis del material A-SBS-H-S.	74
6.- Conclusiones.	79
7.- Sugerencias para trabajos posteriores en la línea de investigación.	81
8.- Anexos.	82
9.- Referencias bibliográficas.	90

Índice de figuras.

Figura 1.- Esquema del acanalamiento del pavimento asfáltico.	7
Figura 2.- Estructura química del copolímero SBS.	9
Figura 3.- Estructura química del copolímero SBEBS.	10
Figura 4.- Construcción de una curva maestra usando datos de módulos de relajación a 5 temperaturas.	12
Figura 5.- Esquema de un experimento dinámico en corte.	14
Figura 6.- Experimento dinámico entre placas.	15
Figura 7.- Respuesta de una muestra a una deformación en corte sinusoidal.	16
Figura 8.- Mecanismo de operación de la resina en el GPC.	18
Figura 9.- Zonas de movimiento caótico en un tanque de mezclado con una turbina plana de Rushton.	20
Figura 10.- Impulsores a) turbina plana de Rushton y b) turbina de Maxflo.	20
Figura 11.- a) Impulsor y b) recipiente de mezclado.	23
Figura 12.- AR-G2 reómetro de deformación controlada TA instruments.	24
Figura 13.- Microscopio de fluorescencia.	26
Figura 14.- Cromatograma del copolímero SBS.	29
Figura 15.- Cromatograma del copolímero SBEBS.	30
Figura 16.- Micrografías de los materiales hechos en el lote 1, a) A-SBS, b) A-SBS-H, c) A-SBS-S y d) A-SBS-H-S.	31-32
Figura 17.- Micrografías del lote 2, a) A-SBS, b) A-SBS-H, c) A-SBS-S y d) A-SBS-S-H.	33-34
Figura 18.- Micrografías del lote 3, a) A-SBS, b) A-SBS-H, c) A-SBS-S, d) A-SBS-H-S.	35-36
Figura 19.- Comportamiento de los módulos almacenamiento y pérdida de los materiales a) A-SBS, b) A-SBS-H, c) A-SBS-S, y d) A-ABS-H-S del lote 1.	38-39

Figura 20.- Comparación de los módulos de almacenamiento y pérdida de A-SBS (a), A-SBS-H (b), A-SBS-S (c) y A-SBS-H-S (d) del lote 2.	40-41
Figura 21.- Módulos almacenamiento y pérdida en corte de los materiales a) A-SBS, b) A-SBS-H, c) A-SBS-S y d) A-SBS-H-S.	42-43
Figura 22.- Comparación de los ángulos de fase de los materiales A-SBS y A-SBS-45h.	44
Figura 23.- Comparación de los módulos complejos $ G^* $ de los materiales A-SBS y A-SBS-45h.	46
Figura 24.- Comparación de las funciones viscosidad de los materiales A-SBS y A-SBS-45h.	46
Figura 25.- Comparación de los ángulos de fase de los materiales A-SBS-S y A-SBS-45h.	47
Figura 26.- Comparación de los módulos complejos de los materiales A-SBS-S y A-SBS-45h.	48
Figura 27.- Comparación de las funciones viscosidad de los materiales A-SBS-S y A-SBS-45h.	49
Figura 28.- Comparación del ángulo de fase de los materiales A-SBS y A-SBS-H.	50-51
Figura 29.- Comparación del módulo complejo para los materiales A-SBS y A-SBS-H en los lotes 1 (a), 2 (b) y 3 (c).	52-53
Figura 30.- Comparación de la función viscosidad para los materiales A-SBS y A-SBS-H en los lotes 1 (a), 2 (b) y 3(c).	54-55
Figura 31.- Distribución de diámetros medios de los materiales A-SBS y A-SBS-H del lote 1, 2 y 3.	56-57
Figura 32.- Comparación de los ángulos de fase de los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S en los lotes 1 a), 2 b) y 3 c).	59-60
Figura 33.- Comparación de los módulos complejos $ G^* $ de los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S en los lotes 1 (a), 2 (b) y 3 (c).	61-62
Figura 34.- Comparación del comportamiento de la función viscosidad para los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S en los lotes 1 (a), 2 (b) y 3 (c).	63-64
Figura 35.- Comparación de los diámetros medios de los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S en los lotes 1 a) y 2 b).	64-65

Figura 36.- Comparación de los ángulos de fase del material A-SBS en los lotes 1, 2 y 3.	66
Figura 37.- Módulo complejo $ G^* $ de A-SBS en los distintos lotes.	67
Figura 38.- Comparación de la función viscosidad de los lotes 1, 2 y 3 en el material A-SBS.	67
Figura 39.- Fotografías de A-SBS de los lotes 1 (a), 2 (b) y 3 (c).	68
Figura 40.- Ángulo de fase de A-SBS-H para los diferentes lotes.	69
Figura 41.- $ G^* $ para el material A-SBS-H en los lotes 1,2 y 3.	70
Figura 42.- Comparación de la función viscosidad del material A-SBS-H de los lotes 1, 2 y 3.	70
Figura 43.- Fotos del material A-SBS-H para los lotes 1 (a), 2 (b) y 3 (c).	71
Figura 44.- Comparación del ángulo de fase para el material A-SBS-S en los lotes 1, 2 y 3.	72
Figura 45.- Comparación de los módulos complejos en los lotes 1, 2, y 3 para el material A-SBS-S.	73
Figura 46.- Comparación de la función viscosidad del material A-SBS-S de los lotes 1, 2 y 3.	73
Figura 47.- Fotografías del lote 1 (a), 2 (b) y 3 (c) del material A-SBS-S.	74
Figura 48.- Comparación del ángulo de fase δ para los lotes 1, 2 y 3 en el material A-SBS-H-S.	75
Figura 49.- Comparación de los módulos complejos $ G^* $ de los lotes 1, 2 y 3 en el material A-SBS-S.	75
Figura 50.- Comparación de la función viscosidad del material A-SBS-H-S de los lotes 1, 2 y 3.	76
Figura 51.- Material A-SBS-H-S para los lotes 1, 2 y 3.	77
Figura 52.- Anexo de micrografías del material A-SBS lote 1.	82
Figura 53.- Anexo de micrografías del material A-SBS-H lote 1.	82
Figura 54.- Anexo de micrografías del material A-SBS-S lote 1.	82
Figura 55.- Anexo de micrografías del material A-SBS-H-S lote 1.	83

Figura 56.- Anexo de micrografías del material A-SBS lote 2.	83
Figura 57.- Anexo de micrografías del material A-SBS-H lote 2.	83
Figura 58.- Anexo de micrografías del material A-SBS-S lote 2.	84
Figura 59.- Anexo de micrografías del material A-SBS-H-S lote 2.	84
Figura 60.- Anexo de micrografías del material A-SBS lote 3.	84
Figura 61.- Anexo de micrografías del material A-SBS-H lote 3.	85
Figura 62.- Anexo de micrografías del material A-SBS-S lote 3.	85
Figura 63.- Anexo de micrografías del material A-SBS-H-S lote 3.	85
Figura 64.- Hoja técnica del SBS.	86
Figura 65.- Hoja técnica del SEBS.	87
Figura 66.- Comparación de la función viscosidad a diferente separación entre placas.	89

Índice de tablas.

Tabla 1.- Condiciones de mezclado.	23
Tabla 2.- Condiciones experimentales reométricas.	25
Tabla 3.- Materiales hechos y nomenclatura.	27
Tabla 4.- Composición de los materiales para el lote 1.	27
Tabla 5.- Composición del lote 2.	28
Tabla 6.- Composición del lote 3.	28
Tabla 7.- Información del cromatograma del copolímero SBS.	29
Tabla 8.- Información del cromatograma del copolímero SBEBS.	30
Tabla 9.- Especificación de las medidas de tamaño de partículas agrupadas para los intervalos usados en el análisis de microscopía en el lote 1.	55
Tabla 10.- Especificación de las medidas de tamaño de partículas agrupadas para los intervalos usados en el análisis de microscopía en	56

el lote 2.

Tabla 11.- Especificación de las medidas de tamaño de partículas agrupadas para los intervalos usados en el análisis de microscopía en el lote 3.	56
Tabla 12.- Viscosidades de los materiales a 100 s ⁻¹ .	77
Tabla 13.- Relación de N/η de los diferentes materiales.	78
Tabla 14.- Requisitos de calidad para cemento asfáltico clasificado por viscosidad dinámica a 60 °C [51].	88
Tabla 15.- Lista de precios de los componentes [52].	88

Nomenclatura.

Pa	Pascales
s	Segundos
g	gramos
rad	Radianes
°	Grados
γ	Deformación en corte
δ	Ángulo de fase
η	Función viscosidad no newtoniana
μ	Función viscosidad newtoniana
γ̇	Velocidad de deformación en corte
σ	Esfuerzo
ω	Frecuencia
T	Temperatura
t	Tiempo
Tg	Temperatura de transición vítrea
 G* 	Módulo complejo
G′	Módulo de almacenamiento en corte
G″	Módulo de pérdida en corte

Resumen

Se estudió el efecto del grado de agitación sobre la morfología de la fase rica en polímero y las propiedades reológicas (función viscosidad, módulo de almacenamiento y pérdida en corte, ángulo de fase y módulo complejo) de asfalto modificado producido vía mezclado en caliente. Las mezclas de asfalto modificado se prepararon con asfalto AC-20 (PEMEX-Salamanca), polímeros de estireno y butadieno con arquitectura de estrella de cuatro ramas, del tipo poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno-*b*) SBS (Solprene 416) y poli(estireno-*b*-[(butadieno)_{1-x}-(etileno-co-butileno)_x]-*b*-estireno-*b*) SBEBS, y azufre. El SBEBS fue obtenido mediante la hidrogenación parcial del SBS, de manera que la única diferencia entre el SBS y el SBEBS es la composición del bloque elastomérico.

Las mezclas fueron producidas variando la rapidez de agitación (500, 1000 y 1500 rpm), manteniendo constantes tanto la temperatura (180 °C) como el tiempo de agitación (sin azufre: 3 horas; con azufre: 4.5 horas). Los asfaltos modificados fueron caracterizados por microscopía de fluorescencia y reometría. En general, se comprobó que la rapidez de mezclado afecta tanto a la morfología de la fase rica en polímero como a las propiedades reológicas de los materiales. Los resultados de microscopía de fluorescencia indican que todas las mezclas son heterogéneas de dos fases, una rica en polímero (clara) y una rica en asfalto (oscura); que las partículas de polímero son esféricas, y que el tamaño promedio y la relación de áreas clara/oscura (es decir, fase rica en polímero/fase rica en asfalto) dependen de la composición de la mezcla y del grado de agitación del proceso de mezclado. Al incrementarse el grado de mezclado, la morfología exhibió partículas de polímero más pequeñas y mejor distribuidas, y exhibieron mayor resistencia mecánica (valores mayores de viscosidad aparente y ángulo de fase).

Se reporta para la microscopía de fluorescencia imágenes tomadas del microscopio, así como también un análisis de éstas estudiando el diámetro promedio de la partícula polimérica en el asfalto. Para la presentación de resultados en el análisis reológico se estudian los 4 materiales para los 3 lotes considerados en este trabajo, se muestran los resultados de G' y G'' , posteriormente se hacen comparaciones para ver el efecto del tiempo y el azufre, en el asfalto modificado por SBS. Se muestra en el siguiente apartado el efecto de la hidrogenación en modificaciones con polímero y de polímero combinado con azufre. Finalmente se muestra para cada material el efecto de la velocidad de agitación.

Los resultados mostraron que los polímeros SBEBS se deforman menos que los polímeros SBS frente a la velocidad de agitación aplicada al sistema. Y también que a 500 rpm que los asfaltos modificados con polímeros hidrogenados tienen propiedades mecánicas superiores, sin embargo a 500 y 1000 rpm son sólo los materiales modificados con SBEBS y azufre los que muestran propiedades mecánicas superiores, ya que los que no contienen azufre muestran propiedades menores a los no hidrogenados. En la comparación de los materiales variando la velocidad de agitación, mostraron el aumento de las propiedades reológicas a mayor velocidad de agitación.

Abstract.

The effect of the degree of agitation on the morphology of the polymer rich phase and the rheological properties (function viscosity, storage modulus and loss in cutting module and phase angle of complex) modified asphalt produced via hot mixing. Modified asphalt blends were prepared with bitumen AC-20 (PEMEX-Salamanca), polymers of styrene and butadiene star architecture four branches, of the type poly (styrene-b-butadiene-b-styrene-b) SBS (Solprene 416) and poly (styrene-b-[(butadiene) 1-x-(ethylene-co-butylene) x]-b-styrene-b) SBEBS, and sulfur. The SBEBS was obtained by partial hydrogenation of SBS, so that the only difference between the SBS and SBEBS is the composition of the elastomeric block.

The mixtures were produced by varying the speed of agitation (500, 1000 and 1500 rpm), keeping constant both temperature (180 0C) and the stirring time (no sulfur: 3 hours, with sulfur: 4.5 hours). Modified asphalts were characterized by fluorescence microscopy and rheometry. In general, it was found that rapid mixing affects the morphology of the polymer-rich phase as the rheological properties of the materials. The results of fluorescence microscopy indicated that all blends are heterogeneous two-phase rich in polymer (clear) and a bitumen-rich (dark), that the polymer particles are spherical, and that the average size and the ratio of areas light / dark (ie, phase rich in polymer / asphalt-rich phase) depend on the composition of the mixture and the degree of agitation of the mixing process. By increasing the degree of mixing, the polymer particle morphology exhibited smaller and better distributed and exhibit greater mechanical resistance (higher values of apparent viscosity and phase angle).

Reported for fluorescence microscopy images taken from the microscope, as well as an analysis of these studying the average diameter of the polymer particles in the asphalt. For the presentation of results in the rheological analysis 4 materials are studied for 3 batches considered in this paper, we show the results of G' and G'' , then comparisons are made to see the effect of time and sulfur, in the modified asphalt with SBS. Shown in the following section the effect on the hydrogenation of polymer modifications and combined with sulfur polymer. Finally for each material is shown the effect of stirring speed. The results showed that the polymers SBEBS deform less than the SBS polymers versus the speed of agitation applied to the system. The results show that at 500 RPM the hydrogenated polymer modified asphalts have superior mechanical properties, however at 1000 and 1500 rpm are only modified materials and sulfur SBEBS showing the superior mechanical properties, as shown containing no sulfur properties under non hydrogenated. In the comparison of materials varying the stirring speed, showed increased rheological properties to high speed stirring.

1.-Introducción.

El asfalto comúnmente denominado chapopote (del náhuatl tzauctli, pegajoso, y popochtli, perfume) [1], es un material formado por hidrocarburos de alto peso molecular, este puede ser encontrado de forma natural o como un residuo en los procesos de refinación del petróleo crudo. Actualmente es un material que se ocupa como ligante en la carpeta asfáltica, ocupando una función dentro de esta de dispersar los esfuerzos.

El asfalto como se requiere en la aplicación tiene una problemática, y es que su desempeño como buen ligante esta restringido a un intervalo de temperaturas pequeño de 0 a 50 °C, a temperaturas superiores a este intervalo el material se comporta de forma viscosa y es entonces cuando se presenta el problema de acanalamiento en la carpeta asfáltica. Para temperaturas menores a 0 °C el asfalto se comporta como un material rígido, dando a la carpeta asfáltica este tipo de propiedades y haciéndola quebradiza. Debido a esta problemática se ha tratado de modificar las características fisicomecánicas del asfalto por medio de la incorporación de diferentes polímeros o en algunos casos de azufre.

El laboratorio 213 de la facultad de química donde se realizo el presente trabajo hace investigación en esta línea, donde se ha estudiado ya en trabajos anteriores la combinación del asfalto con polímeros de diferentes arquitecturas (SBR y SBS en arquitectura de estrella), pesos moleculares, efecto del azufre en el almacenamiento grado de hidrogenación, porcentaje de maltenos y asfaltenos dentro del asfalto; así como también modelado de las funciones materiales en el intervalo de la viscoelasticidad lineal. En el presente trabajo se estudia el efecto combinado del azufre con el polímero SBS en arquitectura de estrella y el mismo polímero parcialmente hidrogenado (SBEBS), en conjunto con el tamaño de la partícula polimérica que es ocasionado por la variación de la velocidad de agitación en la etapa de mezclado en caliente del asfalto y polímero, las velocidades estudiadas son 500, 1000 y 1500 rpm, se escoge esta variable debido a que se hace un estudio de la sensibilidad del sistema a la rapidez de agitación en el cual resulta en marcadas diferencias en la respuesta mecánica y morfología.

Los materiales obtenidos son caracterizados por medio de microscopía de fluorescencia para poder estudiar el tamaño de partícula polimérica. Para el estudio de las propiedades reológicas de los materiales se hace uso de los módulos de almacenamiento (G') y pérdida en corte (G''), ángulo de fase (δ), módulo complejo ($|G^*|$) y función viscosidad (η). Se escogen los módulos de almacenamiento y pérdida en corte debido al significado físico que esta relacionado con el comportamiento elástico y viscoso respectivamente.

De esta forma se aprecia que comportamiento dominaría a una temperatura determinada. Se ocupa el ángulo de fase y el modulo complejo de forma complementaria y para conocer la magnitud de la viscoelasticidad del material y que componentes (elástica o viscosa) domina, además de que de con estas propiedades se puede hacer una mejor comparación. La función viscosidad es considerada a ser medida para en futuros trabajos, poder a partir de estos datos hacer la caracterización del sistema por medio del número de Reynolds y el de potencia.

2.- Objetivos.

2.1.- Objetivo general.

Elucidar el efecto de las condiciones de mezclado, del copolímero estireno-butadieno-estireno, de su forma parcialmente hidrogenada, del azufre y la combinación polímero-azufre por medio del estudio reológico y la morfología de las partículas poliméricas en el asfalto.

2.2.- Objetivos particulares.

Para alcanzar el objetivo general se plantean los siguientes objetivos particulares.

- Revisión de las fuentes bibliográficas disponibles para llevar a cabo dicho proyecto.
- Corroborar el peso molecular de los polímeros ocupados en la modificación de asfaltos por medio de cromatografía de permeación en gel.
- Haciendo un análisis de sensibilidad del sistema con respecto a la velocidad de agitación se establecen los valores de 500, 1000 y 1500 rpm para realizar los materiales considerados en el presente trabajo.
- Preparación de la mezcla asfalto polímero con SBS y SBS parcialmente hidrogenado a 500, 1000 y 1500 rpm.
- Preparación de la mezcla asfalto polímero con SBS y SBS hidrogenado añadiendo azufre a ambas muestras a 500, 1000 y 1500 rpm.
- Caracterización de los asfaltos modificados con polímero mediante microscopia.
- Caracterización de los asfaltos modificados con polímero por medio de reometría.
- Análisis de las micrografías tomadas del microscopio por medio del software Image-pro Mc.
- Análisis de resultados.

3.- Antecedentes.

3.1.- Asfalto.

En términos de composición química el asfalto es un material complejo, con una mezcla de moléculas orgánicas principalmente hidrocarburos, con menores cantidades de grupos funcionales como oxígeno, nitrógeno y azufre [2].

En términos de producción, el asfalto es uno de los materiales más producidos, por su aplicación en lazos de construcción, aglutinante de carreteras, adhesivo, sellador y como recubrimiento a prueba de agua, entre otros [2]. Aproximadamente el 96 % de las carreteras pavimentadas y calles son superficies con mezclas asfálticas. En promedio, la mezcla caliente asfáltica (HMA por sus siglas en inglés) industrialmente se produce y coloca 1200 millones de toneladas anualmente valuadas en 27 mil millones de dólares. El asfalto usado como aglutinante en los HMA es un subproducto principal en la industria de la refinación [3].

El asfalto puede obtenerse como el residuo en la refinación del petróleo crudo, y también puede encontrarse en la naturaleza. Varía su composición dependiendo de su origen y el método utilizado para la refinación de dicho petróleo crudo, el desglose de todos los constituyentes del mismo es una tarea difícil de llevar a cabo. Se sabe que es un material heterogéneo comprendido de dos fases: asfaltenos (1000-100000, 5-25%) y maltenos. Los asfaltenos son materiales insolubles en disolventes orgánicos como el n-heptano, mientras que los maltenos no. Los maltenos es posible separarlos dentro de tres grupos funcionales, llamados: saturados (200-5000 g/mol, 5-20%), aromáticos (200-5000 g/mol, de 40-65%) y resinas (1500 g/mol, 15-30%), en conjunto con los asfaltenos comúnmente denominados como (SARA) [4]. Desde una perspectiva reológica, el asfalto también es un material altamente complejo variando de un carácter viscoso a uno elástico dependiendo de la temperatura y tiempo del proceso [5].

El envejecimiento del asfalto convencional, como el de los asfaltos modificados, es inducido por cambios químicos o físicos, que ocurren durante la producción y vida útil del pavimento. El envejecimiento (endurecimiento) es primariamente asociado con la pérdida de componentes volátiles y la oxidación del asfalto en la preparación de la mezcla asfáltica y la debida por el paso del tiempo en el lugar de permanencia del mismo. Ambos procesos son acompañados por el endurecimiento de la mezcla lo cual genera el deterioro del pavimento asfáltico. Otro factor que también contribuye al envejecimiento es la radiación ultravioleta [6].

3.2.- La mezcla asfalto-polímero.

El asfalto mezclado con polímero tiene mejores propiedades mecánicas y más durabilidad que aquél que no está modificado [7]. En una buena mezcla de asfalto modificado, el polímero es incorporado al asfalto y éste aumentará su resistencia al acanalamiento, abrasión, agentes del medio y altas temperaturas. La compatibilidad entre el asfalto y el polímero es muy deseable ya que las mezclas de asfaltos modificados deben tener una buena estabilidad durante el almacenamiento y transporte, esto para garantizar mejores propiedades mecánicas que el asfalto puro y no haya una separación de los componentes.

Cuando se hace la mezcla entre un polímero y un asfalto, tres materiales pueden resultar acorde a la compatibilidad de los componentes, en el primero de los casos, una mezcla heterogénea, polímero y asfalto son incompatibles y hay una separación en dos fases. En el segundo caso, una mezcla homogénea, polímero y asfalto son compatibles, la fracción aceitosa solubiliza completamente el polímero y la mezcla es totalmente estable, pero el mejoramiento en las propiedades de la mezcla con respecto al asfalto es pobre, además de un incremento no deseado en la viscosidad. El tercer tipo de mezcla que puede ser alcanzado es una mezcla microheterogénea, donde las fases están finamente entrelazadas. Una fase está formada por el polímero que absorbe la fracción aromática de la parte aceitosa del asfalto y la otra fase por las partes pesadas del asfalto, es decir, las resinas y los asfaltenos [8-9].

Tomando en cuenta los tres casos analizados en el párrafo anterior, en general, los modificadores que son compatibles con el asfalto deben de tener costo beneficio, y también resistir la degradación durante el mezclado y a la temperatura de almacenado [10-12]. La eficiencia de una modificación depende de las características del asfalto, el tipo y la cantidad adicionada de polímero, así como también el tipo de proceso ocupado para preparar el asfalto modificado [13].

Los asfaltenos son considerados como materiales aromáticos altamente polares, muy complejos, teniendo el más alto peso molecular de todos los grupos presentes en el asfalto. Los asfaltenos forman micelas con las resinas polares, dispersas en un medio continuo constituido de hidrocarburos aromáticos y saturados. Basado en su estructura el asfalto puede ser dividido en dos conjuntos, uno hecho por los asfaltenos y otro por las resinas, aromáticos y saturados llamada maltenos. Generalmente los maltenos son de bajo peso molecular y son los que interactúan directamente con el polímero, en particular la parte de aceites aromáticos ya que los polímeros sintéticos o naturales los absorben, dependiendo también de la naturaleza química del polímero [13].

El copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) es un buen modificador del asfalto, porque su composición química, estructura y polaridad lo hacen adecuado para la mezcla asfáltica, sin problemas de solubilidad ni separación [14].

Muchos de los asfaltos modificados con polímero son creados por medio de dispersiones mecánicas a altas temperaturas del polímero en el asfalto fundido (180 °C 2-4 h), durante tal proceso los maltenos interactúan hinchando al polibutadieno, mientras que el bloque de poliestireno permanece prácticamente sin hinchamiento creando la así llamada fase rica en polímero del asfalto [15-17].

Cuando el polímero se mezcla con el asfalto, la fase elastomérica del SBS absorbe los maltenos del asfalto, hinchando la fase del polímero cerca de nueve veces su volumen inicial. En una adecuada concentración, la estructura del polímero en el asfalto se transforma en una red continua que modifica significativamente las propiedades mecánicas del polímero. Debido a este fenómeno de hinchamiento es que la adición de cantidades relativamente bajas de polímero (3 %), cambia significativamente las propiedades reológicas del asfalto [12, 18 y 19].

Cuando se han mezclado cauchos termoplásticos de alto peso molecular similar al de los asfaltenos o incluso más altos, hay una competencia por la fase malténica soluble y en esta situación puede darse una separación de fases si no hay muchos maltenos disponibles. Esta separación es un indicador de la incompatibilidad del asfalto con el polímero. Sin embargo la compatibilidad se puede aumentar con la adición de aceites aromáticos, pero también un alto contenido de aromáticos en la mezcla disolverá el bloque de poliestireno y destruirá en consecuencia los beneficios del copolímero SBS.

3.3.- Problemática del asfalto.

El asfalto, por si solo, tiene un comportamiento mecánico muy pobre, porque son duros y quebradizos, en climas fríos (< -10 °C) y suaves en ambientes cálidos (> 60 °C) [2, 20]. Por lo tanto estos materiales deben ser modificados en pequeñas proporciones, para así poder mantener sus propias ventajas con otros materiales y mejorar sus propiedades.

El betún es un termoplástico y líquido viscoelástico que se comporta a temperaturas bajas como un material vítreo. Siendo un material viscoelástico el betún muestra componentes elástica y viscosa [21]. El comportamiento viscoelástico juega un papel

muy importante, determinando muchos de los aspectos en el rendimiento de los pavimentos, tales como resistencia o permanente deformación y ruptura.

La modificación del asfalto en pavimentos ha ido creciendo rápidamente en la última década, las autoridades gubernamentales y los contratistas en pavimentación lo buscan para mejorar la vida de las carreteras, en un mundo con un tráfico en aumento [21]. Uno de los principales problemas del pavimento asfáltico es el acanalamiento (deformación permanente) como es mostrado en la Figura 1.

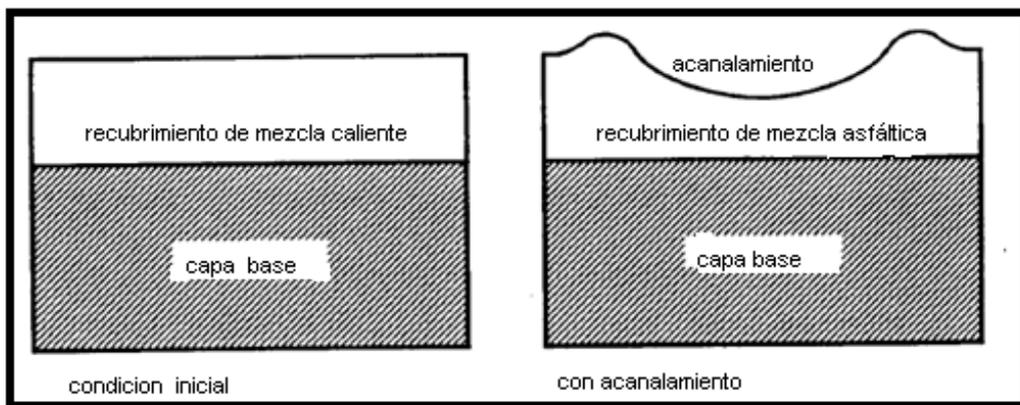


Figura 1.- Esquema del acanalamiento del pavimento asfáltico [21].

Muchos han cambiado el diseño de la mezcla y el tipo de agregados pero estas modificaciones han fallado en resolver el problema de acanalamiento en el pavimento. Dicho fenómeno de acanalamiento del material se presenta con mayor frecuencia en zonas con climas cálidos [22].

3.4.- Polímeros ocupados en modificaciones.

Existen esencialmente 4 clases de polímeros genéricos que son utilizados para mejorar el desempeño del asfalto, los cuales son:

- termoplásticos
- cauchos
- termoestables
- copolímeros en bloque termoplásticos

Los polímeros en bloque termoplásticos (por lo regular poliestireno) generalmente tienen un bloque intermedio elástico, como el butadieno o isopreno o alguna forma hidrogenada de estos [22].

En la actualidad el polímero más ocupado para la modificación de asfaltos es el copolímero elastomérico conocido como SBS, seguido por otros polímeros como los copolímeros estireno-butadieno, polietileno acetato de vinilo y polietileno. El uso de polímeros sintéticos para modificar el rendimiento del asfalto convencional se remonta a principios de 1970 [21]. Con las mezclas decrece la vulnerabilidad a la temperatura, se incrementa la cohesión entre los componentes de la mezcla asfáltica y se mejora las características reológicas.

Dentro de los grupos elastoméricos los copolímeros con bloques de estireno presentan el potencial más grande cuando se mezclan con los asfaltos. Otros ejemplos de elastómeros naturales utilizados en la modificación son el hule natural, el polibutadieno, el polisopreno, los copolímeros de isobuteno-isopreno, el policloropreno y el caucho de butadieno estireno [23-25].

3.5.- Copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS).

Los materiales más usados para mejorar las propiedades del asfalto son cauchos como polímeros o copolímeros. Entre estos, son aquéllos basados en polibutadienos, por su baja Tg y su relativo bajo costo. La baja Tg del polibutadieno hace que el material se mantenga flexible a bajas temperaturas, donde el asfalto por si solo ya sería quebradizo.

Los copolímeros tribloque de estireno butadieno, son comúnmente denominados cauchos termoplásticos debido sus propiedades elásticas y termoplásticas. Pueden ser producidos por una polimerización secuencial de la polimerización de estireno.

No únicamente se modifica con copolímeros lineales. También se puede modificar el asfalto con copolímeros ramificados, es decir, las estructuras en forma de estrella o de peine pueden ser utilizadas. La estructura del SBS, como bien es sabido, consiste de cadenas formadas de estireno butadieno estireno (su morfología presenta dos fases, una esférica correspondiente al poliestireno y otra conectando los diferentes dominios de poliestireno, la cual corresponde al polibutadieno).

El SBS deriva su rigidez de las redes tridimensionales que se pueden formar con este polímero. Los bloques terminales de poliestireno dan a la mezcla la resistencia, mientras que el bloque de intermedio de polibutadieno da al material su excepcional elasticidad. Cuando la temperatura supera la Tg del poliestireno (aproximadamente 100 °C) este

tiende a fluir, sin embargo, al enfriarse los dominios del polímero en el asfalto se reconstruyen nuevamente, siempre y cuando no se llegue a la temperatura en la que se destruyen los enlaces del copolímero, cuando esto sucede el polímero recupera sus características mecánicas [26]. En la Figura 2 se aprecia la estructura del polímero SBS.

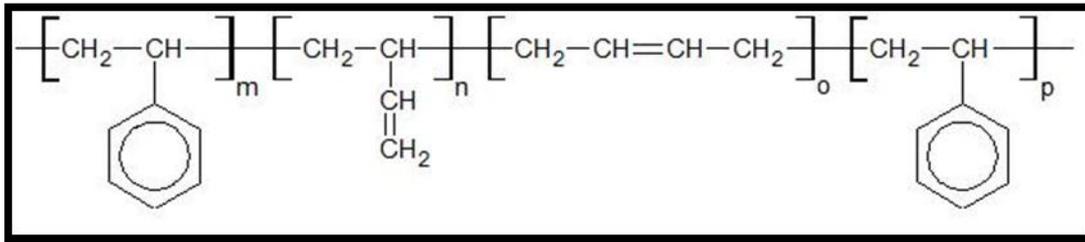


Figura 2.- Estructura química del copolímero SBS.

Los enlaces insaturados del polibutadieno son susceptibles a la degradación, cuando es expuesto a agentes altamente oxidantes y esfuerzos mecánicos, esto explica la creciente demanda de polímeros con las mismas cualidades que el copolímero SBS en la modificación de asfaltos pero con resistencia termomecánica [27-28].

3.6.- Copolímeros hidrogenados

De la gran cantidad de modificadores asfálticos, el copolímero estireno-butadieno-estireno en bloque es el más utilizado en el pavimento asfáltico. Sin embargo, el copolímero SBS tiende a degradarse con el calor y la luz ultravioleta debido a las insaturaciones del SBS como ya se mencionó [29-31]. El desarrollo de la estructura térmicamente inestable dentro del asfalto modificado conducirá al endurecimiento físico del mismo [32]. Hidrogenando el bloque de estireno se mejora la estructura del copolímero frente a los procesos de degradación [33]. Un típico ejemplo es el copolímero en bloque estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS). Cuando es usado en la modificación de asfaltos el copolímero SEBS, es mucho más resistente a la degradación térmica que el copolímero SBS [34]. Algunos reportes indican que la saturación de los dobles enlaces del polibutadieno hace al copolímero más rígido, es decir, el SBEBS más rígido que el SBS, por lo tanto el SBEBS mejora la resistencia al acanalamiento, pero es menos eficaz en las propiedades de fatiga que los polímeros modificados con asfalto a medianas temperaturas [27-28]. En la Figura 3 es mostrada la estructura química del material SBEBS que es el utilizado en el presente trabajo.

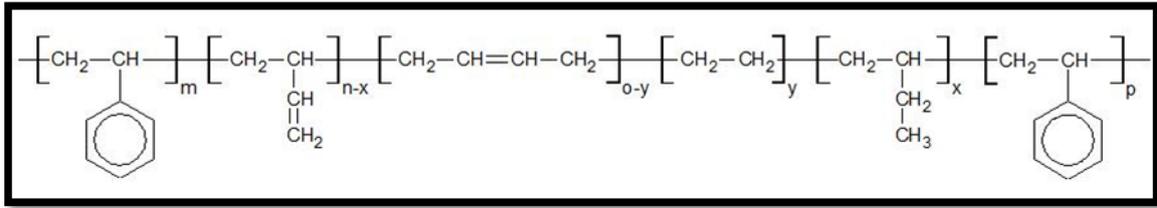


Figura 3.- Estructura química del copolímero SBEBS.

3.7.- Modificación de asfalto con azufre.

La idea de incorporar azufre al asfalto es muy antigua aproximadamente del año 1866. Posteriormente en 1892 se sometieron dos sustancias a una alta temperatura, en la cual una reacción química se efectuó. El primer estudio completo de tratamiento de diferentes asfaltos con azufre a bajas temperaturas fue hecho en Texas en 1933. Y aunque las propiedades de un asfalto modificado con azufre son mejores que las de uno convencional, las diferencias en los precios del asfalto y el azufre hicieron esta mezcla difícilmente viable económicamente en esa época [35].

Hay dos razones para considerar el azufre en las modificaciones asfálticas: para mejorar la calidad de la mezcla y el reducido costo de la misma. Se ha encontrado que el azufre en las mezclas azufre asfalto puede incorporarse a la mezcla de tres formas: formando enlaces por medio de reacción química, disuelto en el asfalto y en forma de cristal dando la forma discreta de pequeñas partículas dentro del asfalto [35].

El azufre puede funcionar como una parte integral de la mezcla (mejorando las propiedades de la misma) o como un relleno (mejorando las propiedades mecánicas). A bajas concentraciones de azufre con respecto al asfalto, hay un cambio en las propiedades reológicas, mientras a altas concentraciones de azufre, éste actúa como relleno y agente estructurador modificando considerablemente a las propiedades reológicas. Las propiedades reológicas de un asfalto modificado con azufre se deben principalmente a la relación de asfaltenos y resinas, la cual produce una estructura similar a un gel. El efecto de azufre en las propiedades de asfalto depende principalmente en la concentración del azufre y las condiciones de preparación [35].

3.8.- Asfaltos modificados con polímeros y azufre.

Se ha reportado que la estabilidad del asfalto modificado con polímero sea natural o sintética, puede ser incrementada con la adición de azufre, en forma de azufre elemental [36]. A pesar de esta gran habilidad de la mezcla, por su gran viscosidad el producto no pudo ser usado a nivel industrial [37]. Comúnmente se cree que el azufre entrecruza

químicamente al polímero, además de acoplar el polímero y asfalto por medio de sulfuros y polisulfuros. La naturaleza multifase del copolímero SBS le da la tendencia a separarse macroscópicamente durante el almacenamiento, especialmente a temperaturas elevadas y sin agitación, por lo que los asfaltos modificados con dicho polímero pueden llegar a ser estabilizados con la adición de azufre [38].

La adición de azufre a la mezcla asfáltica debe ser de 0.1 a 3% con respecto al polímero. Después la mezcla debe ser agitada por el tiempo necesario (de 20 a 90 minutos) para permitir que el azufre reaccione con los componentes. Es importante que la mezcla sea homogénea antes de adicionar el azufre pues, si se agrega antes puede causar entrecruzamiento en el polímero haciendo una mala dispersión de éste dentro del asfalto [39].

3.9.- Materiales viscoelásticos.

Casi sin excepción los polímeros pertenecen a una clase de materiales llamados viscoelásticos. Como el nombre lo implica, estos materiales responden a fuerzas externas de una manera intermedia entre el comportamiento de un sólido elástico y un líquido viscoso [40].

Recientemente se han hecho intentos por caracterizar las propiedades reológicas fundamentales de asfaltos y asfaltos modificados. Es importante una buena caracterización de estas propiedades viscoelásticas en las mezclas asfálticas en mayor detalle así como también un entendimiento mayor en su desempeño real [41].

3.10.- Principio de superposición tiempo-temperatura.

Debido a que el principio de superposición tiempo-temperatura se utiliza en este trabajo se describirá la importante idea de la correspondencia tiempo-temperatura y se demostrará la cerrada relación entre estas dos variables para la determinación de la respuesta viscoelástica de un material.

Tomando en cuenta que el módulo es función del tiempo y de la temperatura. Esto lleva a preguntarse entre el paralelismo del módulo medido a temperatura constante y medido a un tiempo constante. En la práctica es difícil hacer la medición de una función material como el módulo de relajamiento en corte en una ventana de tiempo mayor a cuatro décadas. Los resultados de un experimento con una limitada ventana de tiempo son mostrados en la Figura 4. Mientras el experimento para medir el módulo de

relajación ha sido escogido para ver la relación tiempo-temperatura. Claramente sólo un pequeño intervalo de la respuesta viscoelástica se manifiesta en si misma durante la accesible ventana de tiempo, sin embargo las curvas adyacentes en la figura sugieren lo que estaría pasando si la ventana de tiempo fuera más grande. Se ha encontrado un procedimiento que les permite construir una curva maestra en la cual se puede observar el completo comportamiento del módulo de relajación. Este procedimiento empírico es conocido como principio de superposición tiempo-temperatura, conduce a una hipótesis más general llamada correspondencia tiempo-temperatura.

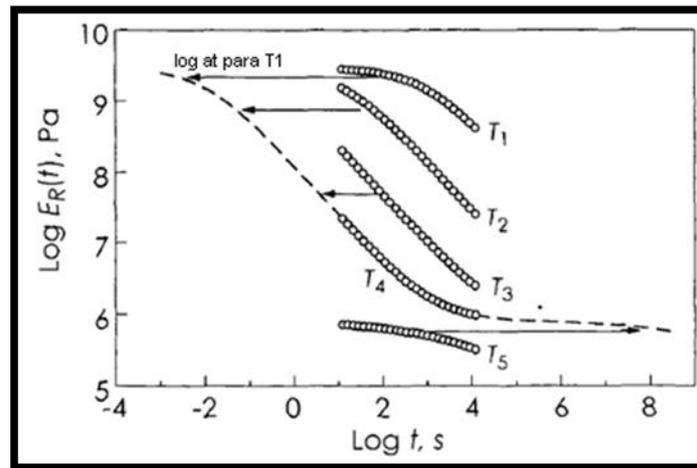


Figura 4.- Construcción de una curva maestra usando datos de módulos de relajación a 5 temperaturas [41].

El principio de correspondencia tiempo-temperatura indica que hay dos formas de determinar el comportamiento de un polímero a mayores o menores tiempos que aquéllos que son cubiertos por el experimento a una sola temperatura por ejemplo T_1 . Primero uno puede hacer el experimento para medir a tiempos más largos o cortos. Para tiempos largos, sin embargo, este procedimiento será prohibitivo por el tiempo ocupado para ser llevado a cabo por que los cambios son muy lentos, para tiempos cortos se tienen problemas inerciales. Una alternativa acorde al principio de superposición, es incrementar la temperatura a T_2 , por ejemplo, y nuevamente llevando a cabo el movimiento del módulo de relajación usando un intervalo de tiempo accesible en el experimento. Entonces, cambiando la curva T_2 horizontalmente a la derecha, esto resultará en una exacta superposición de las curvas medidas a T_1 y T_2 en el área donde el valor de los módulos se superponen, se tendrá una extensión de la curva medida a T_1 a valores de módulos más bajos que aquellos medidos a T_1 . El principio de correspondencia tiempo-temperatura acierta con que esta respuesta puede ser encontrada a largos tiempos a la temperatura T_1 si uno fuese capaz de hacer ese experimento. Teniendo esta posibilidad se puede tener un comportamiento del módulo de relajación más completo, por la aplicación del principio de superposición

temperatura-tiempo, pudiendo llevar a cabo medidas experimentales de relajación de materiales a escalas de tiempo accesibles experimentalmente.

Matemáticamente el principio de superposición tiempo-temperatura puede ser expresado como en la Ecuación 1.

$$G(t, T_1) = G(t/a_T, T_2) \dots \dots \dots [1]$$

Donde la notación indica que el módulo de relajación es una función de ambos tiempo y temperatura. En esta expresión se puede ver que el efecto en el cambio de la temperatura, es el mismo que aplicar un factor multiplicativo a la escala de tiempo, el cual corresponde a un desplazamiento aditivo al logaritmo en la escala de tiempo. Este mismo desarrollo puede ser usado para otras funciones materiales como módulo de relajación en extensión E(t), capacitancia mecánica en corte J(t), módulo de almacenamiento en corte G' o módulo de pérdida en corte G'' entre otras.

Cuando uno hace desplazamientos en datos experimentales, una corrección adicional es necesaria. Se tiene por desplazamiento horizontal compensando un cambio en la escala de tiempo provocada por los cambios de temperatura. Hay también, un inherente, pero pequeño, cambio en el módulo provocado por un cambio en la temperatura. Así, en la aplicación de este procedimiento para hacer una curva maestra en el modulo de relajación a una temperatura dada, no sólo se debe de tomar en cuenta el cambio horizontal en la escala de tiempo, se debe considerar pequeñas variaciones verticales debidas al cambio en la temperatura. Del mismo modo, que el volumen de un polímero es función de la temperatura, y el módulo, siendo definido por unidad de área seccional, variará con la cantidad de materia contenida en la unidad de volumen, por lo tanto se hace una corrección para contar con el cambio de masa por unidad de volumen. La densidad es el parámetro que debe ser usado, esta corrección conduce a la Ecuación 2.

$$\frac{G(t, T)}{\rho(T_1)T_1} = \frac{G(t/a_t, T_2)}{\rho(T_2)T_2} \dots \dots \dots [2]$$

La división entre la temperatura correcta para el cambio en el módulo debido a la inherente dependencia del módulo con la temperatura, mientras la división entre la densidad es por el cambio en el número de cadenas por unidad de volumen con la variación de la temperatura. Cuando uno construye una curva maestra, se escoge arbitrariamente una temperatura de referencia T₀. Al módulo a algún tiempo t el cual uno puede observar a la temperatura T₀ en términos del resultado experimental de los módulos de relajación a diferente temperatura T, está dado en la Ecuación 3.

$$G(t, T_0) = \frac{\rho(T_0)T_0}{\rho(T)T} G(t/a_t, T) \dots \dots \dots [3]$$

3.11.- Pruebas dinámicas.

En estos experimentos el esfuerzo y la deformación, no son función de un solo paso, estas son funciones oscilatorias, con una frecuencia ω , la medida estándar de ω son los s^{-1} . Los valores de los módulos dinámicos son función de ω en lugar del tiempo. El problema de hacer experimentos dinámicos a niveles cuantitativos es que son ligeramente más difíciles que aquellos efectuados en una etapa como el experimento para determinar la función material de módulo de relajación en corte $G(t)$ en donde el movimiento de la placa sólo es en una dirección [41].

Un conductor electromagnético provoca un movimiento sinusoidal a una frecuencia y amplitud fija. Un esquema muy sencillo de un experimento dinámico es mostrado en la Figura 5. La parte clave de este sistema es el conductor electromagnético, el cual provee un movimiento de naturaleza sinusoidal, de amplitud y frecuencia fija. Los experimentos también pueden ser hechos por torsiones de discos del material a caracterizar como se muestra en la Figura 6. Otra parte muy importante del aparato es el dispositivo que detecta la posición del plato conductor.

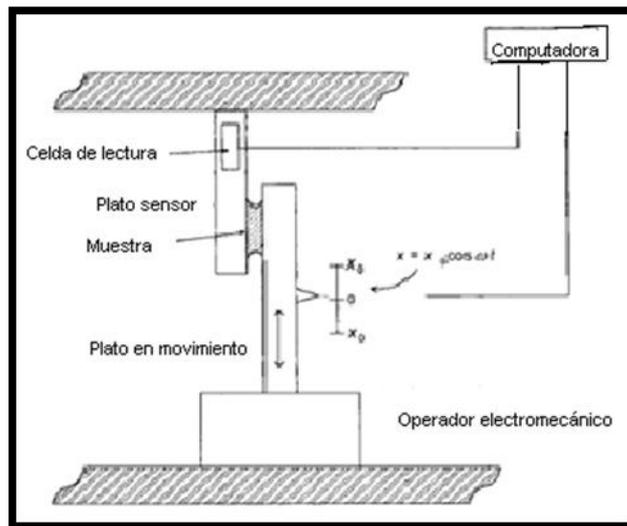


Figura 5.- Esquema de un experimento dinámico en corte [41].

En instrumentos anteriores sólo se suponía que la abrazadera se movía en sincronía con la señal eléctrica subministrada al conductor. En los equipos modernos, detectan la posición separadamente, usando un codificador óptico, por ejemplo. La tercer parte clave del equipo es la celda de lectura, la cual mide la fuerza subministrada por la muestra como resultado del movimiento del plato conductor. Este debe ser calibrado cuidadosamente.

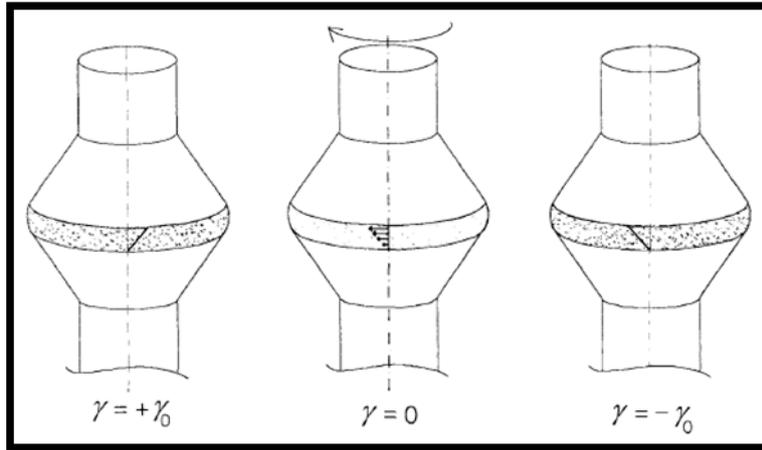


Figura 6.- Experimento dinámico entre placas [41].

En la Figura 6 se muestra un experimento dinámico en corte donde el material se pone entre los platos paralelos, y la placa superior aplica un torque sinusoidal. La línea punteada en la muestra sombreada demuestra el corte en la muestra de derecha a izquierda. En algunos diseños un plato es conectado a un servomotor que produce el movimiento sinusoidal mientras que el otro plato es conectado a la celda de lectura. Otras manufacturas de estos equipos ocupan ambas funciones en un mismo plato y el otro plato sólido fijado al bastidor de la máquina [41].

Cuando se corre un experimento, el movimiento de la placa conductora y la fuerza registrada en la celda de lectura son grabadas en la computadora. Estas dos señales son comparadas en dos maneras: la primera comparación es la diferencia de fase entre las dos. La fase puede ser considerada, como un ángulo si uno considera el ciclo completo que toma lugar sobre un ángulo de 2π correspondiente a un ciclo completo. El ángulo de fase está dado por el símbolo δ . Para una sustancia perfectamente elástica, las dos señales deben ser exactamente en fase y $\delta=0$. La siguiente comparación es la amplitud de las dos señales. La amplitud de la fuerza, junto con las adecuadas cantidades geométricas dan la amplitud de esfuerzo. El detector de movimiento, junto con la separación entre platos donde se encuentra la muestra, da la amplitud de la deformación en corte γ_0 . La relación entre la amplitud del esfuerzo y la amplitud de la deformación es un módulo tomando en cuenta las señales de dichas propiedades del sistema, se definen las Ecuaciones 4 y 5.

$$G' = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \cos \delta \dots \dots \dots [4]$$

$$G'' = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \sin \delta \dots \dots \dots [5]$$

Una imagen de la procedencia de estas ecuaciones es la Figura 7. La cual grafica la naturaleza de las dos señales sinusoidales contra el tiempo, para esto la deformación, la cual es fijada por el instrumento, esta dada por la Ecuación 6.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen } \omega t \dots\dots\dots [6]$$

Mientras el esfuerzo resultante esta dado por la Ecuación 7.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \dots\dots\dots [7]$$

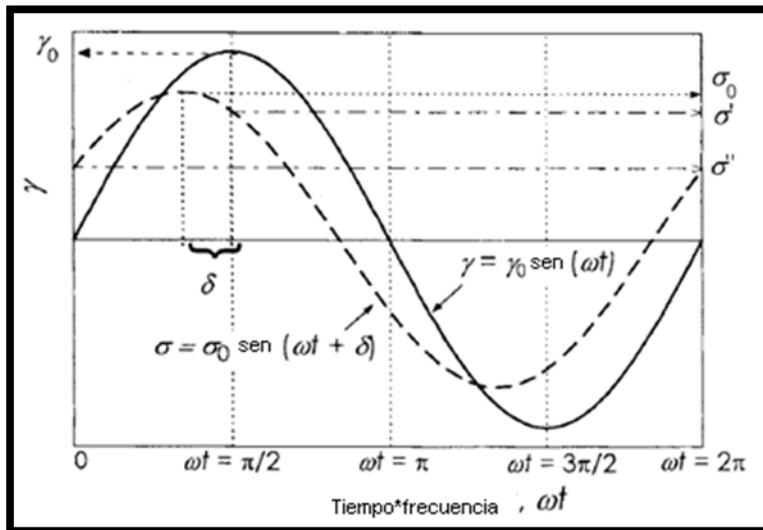


Figura 7.- Respuesta de una muestra a una deformación en corte sinusoidal [41].

El significado físico de las funciones materiales G' y G'' , puede ser buscado a partir de la Figura 7. De esta figura es claro que la velocidad de deformación es máxima cuando la deformación pasa a través de cero porque una onda sinusoidal tiene su máxima velocidad de cambio en este punto. Así el esfuerzo a una deformación de cero, σ'' es el resultado de la respuesta de la muestra a una deformación a velocidad de deformación como lo pudiera hacer un material viscoso. Cuando la deformación alcanza su pico en $\omega t = \pi/2$, la velocidad de deformación se aproxima a cero. La muestra por lo tanto debe responder en este punto sólo a la deformación como si fuera un material elástico.

Para un experimento dinámico si se suministra una velocidad de deformación sinusoidal, entonces el esfuerzo tendrá esta misma naturaleza y la misma frecuencia. Sin embargo está lejos de ser evidente que la respuesta será así de simple. De hecho una

respuesta perfectamente sinusoidal se logra sólo a muy bajos niveles de deformación, γ_0 . La respuesta a mayores deformaciones será periódica, si no se mezcla con componentes de frecuencia altas. La amplitud relativa de estos componentes se incrementará con el nivel de la información.

Una cantidad ampliamente usada, $\tan \delta$, queda definida. Por simple trigonometría se revelan las siguientes igualdades de la Ecuación 8.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \dots \dots \dots [8]$$

Donde $\tan \delta$ es frecuentemente llamada tangente de pérdida. Las funciones materiales con 1 apóstrofo son llamados de almacenamiento y aquellos con doble apóstrofo funciones de pérdida. Esto tiene que ver con el hecho que la deformación y el esfuerzo en fase resultan en almacenamiento de energía elástica, y el componente de esfuerzo que está fuera de fase con la deformación resulta en la disipación viscosa de energía, la cual sólo calienta la muestra. De esta forma se puede decir que la tangente δ es una relación entre pérdida y almacenamiento de energía en una muestra [22]. Otra forma de relacionar G' y G'' es por medio del módulo complejo, el cual se observa en la Ecuación 9 [41-42].

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \dots \dots \dots [9]$$

Tomando en cuenta la forma de la ecuación 9 podemos decir que es una medida de la magnitud de la viscoelasticidad de un material.

3.12.- Cromatografía de permeación en gel.

La cromatografía de permeación en gel (GPC por sus siglas en inglés) es una de las más poderosas y versátiles técnicas de análisis disponibles para el entendimiento y predicción del rendimiento de un polímero. Es una técnica para la completa caracterización de la distribución de pesos moleculares de un polímero.

El GPC puede determinar varias propiedades importantes. Estos incluyen el peso molecular promedio en número, peso molecular promedio en peso y una de las más fundamentales características de un polímero su distribución de pesos moleculares.

El GPC separa moléculas en solución por su tamaño efectivo, para introducir una muestra dentro del GPC primero se disuelve esta en un solvente apropiado. Dentro del GPC la resina se inyecta dentro de una corriente de disolvente que fluye continuamente (fase móvil). La fase móvil fluye a través de partículas altamente porosas, rígidas y empaquetadas en una columna (fase estacionaria) [42]. Los tamaños de poro de estas partículas son controlados y disponibles en una gama de tamaños. Cuando se inyecta una muestra de polímero a la columna, esta viaja a través de la fase estacionaria que generalmente es un polímero en forma de red que cuenta con diferentes tamaños de poro, en los cuales se introducen los polímeros más pequeños, de tal forma que los polímeros que tienen mayor peso molecular eluirán más rápidamente de la columna este mecanismo de funcionamiento puede ser observado en la Figura 8.

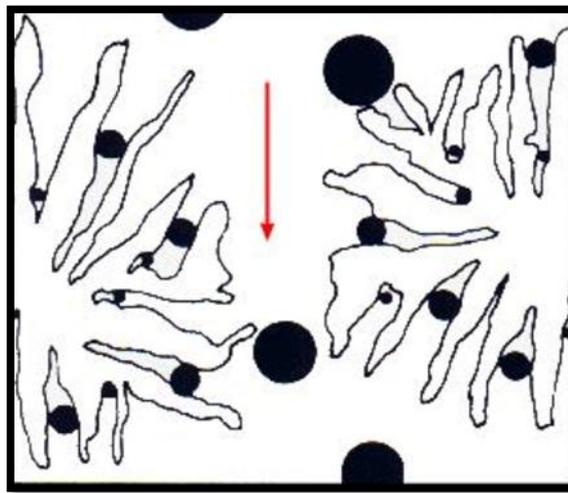


Figura 8.- Mecanismo de operación de la resina en el GPC [42].

Cuando se obtiene el cromatograma el ancho de los picos refleja la distribución del tamaño molecular para un polímero dado. Esta curva es conocida también como curva de distribución de pesos moleculares.

En realidad, con un GPC no se mide masa si no el volumen hidrodinámico de las moléculas poliméricas, es decir, el espacio que ocupa una molécula en particular cuando se encuentra fluyendo en una solución. A partir de esto es posible hacer una aproximación al peso molecular, puesto que se conoce la relación exacta entre peso molecular y volumen hidrodinámico [43].

3.13.-Mezclado.

La pieza central de discusión en este apartado es el mezclado, el cual es una operación que tiene como propósito dar homogenización a un material, la escala y geometría del tanque de mezclado puede variar de 0.5 litros en un laboratorio de investigación, teniendo un solo agitador a tanques agitados de 10^8 litros usado para el tratamiento de aguas residuales [44].

El mezclado de líquidos en tanques de agitación, en regímenes de flujo laminares o turbulentos es una parte vital de muchas operaciones en los procesos químicos. En operaciones de cristalización, catálisis de reacciones líquido-sólido o para el caso del presente trabajo de mezclas polímero asfalto, es necesario suspender partículas sólidas en líquidos de relativamente baja viscosidad. Esto puede ser alcanzado mediante agitación mecánica, donde el mezclado es ocupado para evitar la sedimentación de las partículas y proveer condiciones para una buena transferencia de materia. Sin la agitación se separan los sólidos sedimentan o flotan a la superficie dependiendo de las densidad de las fases sólida y líquida [45].

El mezclado tiende a ser un tema de turbulencia, donde las fluctuaciones de la velocidad al azar pueden dar una rápida homogenización. Por otro lado los flujos laminares están lejos de garantizar un sistema globalmente homogéneo. El flujo laminar puede ser inevitable si el fluido involucrado es muy viscoso.

Esta bien establecido que para que haya un mezclado convectivo eficiente en tanques de mezclado debe haber presencia de caos. El caos es la consecuencia de la reorientación de la trayectoria de las partículas en el tiempo. Se sabe que en los tanques de agitación existen dos zonas en donde, en una se encuentra un sistema caótico y otra es una zona de movimiento regular aislado, dicho movimiento provocado por el movimiento de la zona caótica, habiendo solo intercambio de materia entre estas dos zonas por difusión.

En la Figura 9 se muestran tanques de mezclado con una turbina plana de Rushton como la utilizada en el presente trabajo, montada en el eje central del tanque, se usan técnicas de visualización UV, en la cual se tiñe de forma fluorescente la zona del movimiento caótico. Donde con experimentos de este tipo se explica que el caos es ocasionado por el pliegue de las líneas materiales causadas por el paso periódico de las aspas del impulsor [46].

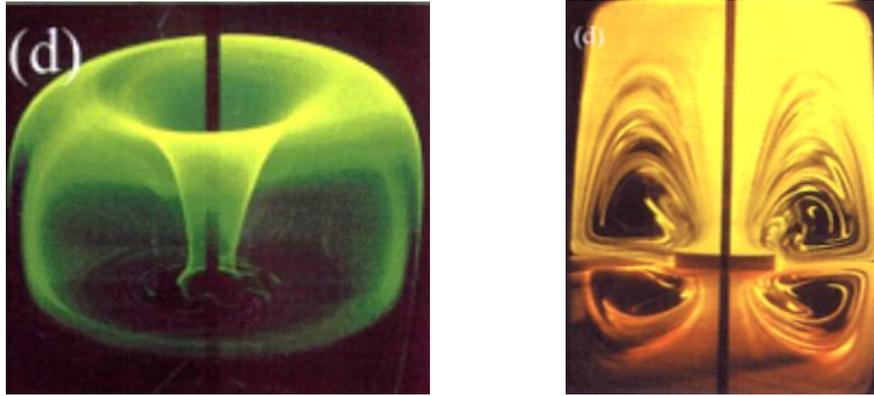


Figura 9.- Zonas de movimiento caótico en un tanque de mezclado con una turbina plana de Rushton [44].

Hay muchas variables a considerar dentro de la agitación mecánica entre ellas esta, el número y tipo de impulsores, grado de velocidad, reología del fluido, modo de rotación y posición geométrica [47].

Existen diferentes tipos de impulsores para la agitación mecánica en tanques, los cuales promueven en ciertas direcciones la homogenización, dependiendo de su forma. En la Figura 10 es mostrada la imagen de dos tipos de impulsores, en la a) es mostrada una turbina plana de Rushton y en b) la turbina de Maxflo, donde la turbina de Rushton promueve la homogenización radial y la de Maxflo uno axial las cuales son conocidas muy eficientes para altos números de Reynolds [47].



Figura 10.- Impulsores a) turbina plana de Rushton y b) turbina de Maxflo.

Una de las condiciones de mezclado es la velocidad en la agitación de la cual depende el régimen en el flujo (laminar o turbulento), y también dependerá de ésta el esfuerzo que se aplicara al material que se requiere para homogenizar. Entre mayor sea la velocidad de agitación mayor será el esfuerzo aplicado al material, lo cual puede verse a simple vista en una ecuación constitutiva como la del fluido newtoniano mostrada en la Ecuación 10.

$$\sigma = \mu \dot{\gamma} \dots \dots \dots [10]$$

En donde σ es el esfuerzo, μ es la viscosidad del material y $\dot{\gamma}$ es la velocidad de deformación en corte. El término de velocidad de agitación repercute en la velocidad de deformación en corte, además puede observarse que si este se incrementa entonces el esfuerzo aplicado al material aumentará.

Se sabe que el flujo en el seno del fluido hecho por agitadores rotatorios conviene hacerlo turbulento si la viscosidad del fluido es menor a 10 mPa. Aquí la inercia provocada al fluido por el agitador rotacional es suficiente para causar que circule por el mezclador y de vuelta al impulsor, durante estos movimientos hay generación de remolinos donde la difusión tiene lugar, aunque esta difusión está en su máximo en las proximidades del impulsor. Además, una alta proporción de la energía introducida por el impulsor se disipa aquí [46].

Una de las formas de caracterizar un sistema de mezclado y cualquier sistema de flujo es por medio del número de Reynolds, el cual es un número adimensional en el que se condensa información geométrica, de cómo se está moviendo el sistema y de las propiedades del mismo, dicho número puede observarse en la ecuación 11 de forma generalizada.

$$Re = \frac{\rho lv}{\eta} \dots \dots \dots [11]$$

Donde se ha establecido mediante estudios que para tanques de mezclado 0-10 será un régimen laminar, de 10 a 100 de transición y arriba de 100 se tiene un régimen turbulento.

4.- Metodología de trabajo experimental.

Las actividades experimentales realizadas en este trabajo son:

1. Preparación de la mezcla asfáltica.
2. Reometría.
3. Microscopia de fluorescencia.
4. GPC.

Las cuales serán descritas mas adelante con mayor detalle.

4.1.-Materiales y equipo.

Los equipos ocupados en este trabajo fueron:

- Microscopio Carl-Zeiss KS 300 (New York, USA) equipado con una lámpara con longitudes de onda de 390-450 nm con un lente de 20X.
- AR-G2 reómetro de deformación controlada TA instruments (New Castle, USA)
- Agitador Lightnin modelo: L1U08F
- Termopar j
- Parrilla eléctrica de calentamiento marca: Halsa modelo: Saturno
- Autotransformador variable de staco energy products Co modelo 3PN1010B.
- Cromatógrafo de permeación en gel HP 1090.

Los materiales ocupados son:

- Asfalto AC 20 Salamanca México provisto por PEMEX.
- Copolímero SBS (416 Dynasol elastómeros).
- Copolímero SBEBS (obtenidos en el laboratorio a partir de los polímeros comerciales 416 Dynasol elastómeros [49]).
- Cajas petri.
- Recipientes metálicos.
- Aceite lubricante para motores a gasolina y diesel monogrado API SF/CC SAE40.
- Azufre 98 % puro (Merck).
- Tetrahidrofurano (grado HPLC).

3.2.- Preparación de la mezcla.

Se pesan aproximadamente 70 g de asfalto en un recipiente, a partir de la cantidad de asfalto en el recipiente se calcula la cantidad de polímero a adicionar, cabe mencionar que el polímero es agregado a la mezcla una vez alcanzado los 180 °C, en todos los casos manejados en este trabajo a 500 rpm, después se aumenta la velocidad de agitación y de esta forma es posible alcanzar velocidades de 500 a 1500 rpm sin que las fuerzas inerciales arrojen fuera del recipiente el material.

El tiempo de mezclado es contado una vez adicionado el polímero al recipiente, es necesario mantener el sistema agitándose 3 horas si la modificación es sin vulcanización. Si aparte de la modificación con polímero se piensa vulcanizar, entonces, después de las tres horas de agitación se adiciona el azufre según la concentración que se desee estudiar en la mezcla; en este caso fue de 1.5% con respecto a la cantidad de polímero. Una vez adicionado el azufre se espera otros 90 minutos de agitación.

El recipiente en el cual se realizan las modificaciones es de metal, el cual posee una forma cilíndrica, con 7 cm de diámetro y 8.5 cm de altura. La agitación se lleva a cabo con un impulsor conocido como turbina plana de Rushton, el cual tiene un diámetro de 5cm. El impulsor y el recipiente son mostrados en la Figura 11.

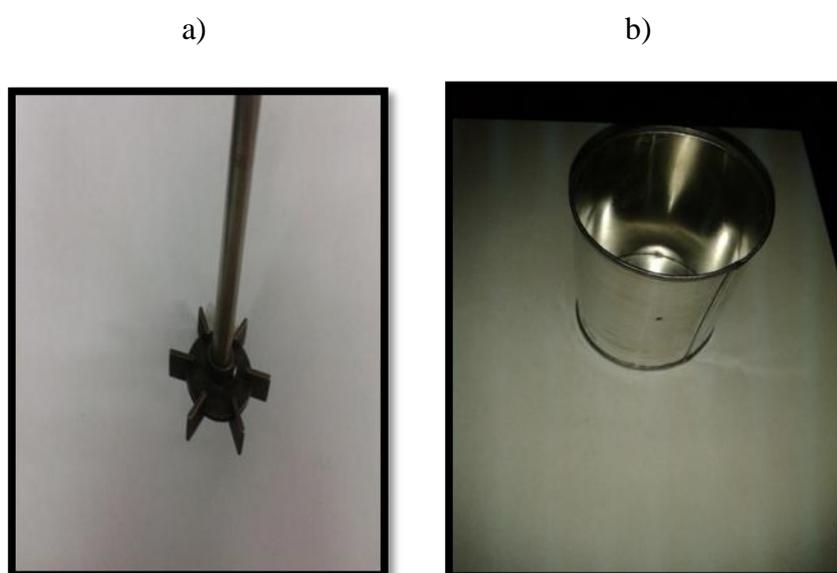


Figura 11.- a) Impulsor y b) recipiente de mezclado.

El conjunto de condiciones que se ocuparon en el mezclado son reunidas en la Tabla 1,

Tabla 1.- Condiciones de mezclado

Características	Especificaciones
Agitación	500, 1000 y 1500 rpm
Tiempo de agitación	3 h
Polímero	SBS y SBEBS
Arquitectura del polímero	Estrella
Temperatura	180 °C
Cantidad de polímero en la muestra	3%
Cantidad de azufre	1.5% con respecto a la cantidad de polímero

Después de obtener la mezcla polímero-asfalto se toman 6 muestras, 5 de 2 g y 1 de 20 g, para las pruebas de caracterización.

4.3.- Reometría.

Las pruebas reométricas fueron efectuadas en un reómetro AR-G2 TA instruments. Dicho reómetro puede ser observado en la Figura 12.



Figura 12.- AR-G2 reómetro de deformación controlada TA instruments.

El reómetro mostrado en la Figura 12 es de deformación controlada, el cual suministra una deformación conocida a la muestra y mide el esfuerzo que se produce, tomando en cuenta la geometría del sistema y la separación en este caso de los platos paralelos, con esto es posible dar una medida de las propiedades físicas.

Los experimentos hechos en el reómetro son 3. El primero es aplicando diferentes amplitudes de la deformación al material y midiendo los módulos de almacenamiento y pérdida en corte. Si observamos el comportamiento de los módulos con respecto a la amplitud de la deformación, se puede observar que a bajas deformaciones estos se mantienen constantes, y después de una determinada amplitud estos caen. La zona lineal es aquella donde los módulos G' y G'' permanecen constantes y es aquella donde pueden ser medidas las funciones materiales para caracterizar a los materiales, esta zona

fue buscada para los diferentes materiales a las temperaturas de 120, 100, 90, 80, 70 y 60 °C.

Para iniciar el primer experimento se coloca el material entre una geometría de platos de acero paralelos de 25 mm del reómetro, una vez que se ha colocado la muestra se cierra el horno del equipo y se fija una temperatura de 120 °C. A dicha temperatura se espera a que la muestra asfáltica sea blanda, es entonces cuando la separación entre placas de la prueba se ajusta a 1 mm, el cual asegura una distribución de velocidades homogénea, Posteriormente se retira el asfalto excedente del sistema. La forma para hacer el cálculo de la separación entre platos paralelos, es tomando una temperatura en la cual se pueda trabajar el material dentro del reómetro y hacer pruebas reológicas en las cuales se estudian los módulos G' y G'' contra la deformación a una frecuencia establecida, esta prueba se hace 2 veces a diferente ω , comparando la zona de viscoelasticidad lineal, y si la zona de viscoelasticidad lineal se empata entonces tenemos una separación entre placas donde la $\dot{\gamma}$ es constante en el material, también se comprueba por medio de la función viscosidad, dichos datos se encuentran en la Figura 66 ubicada en los anexos del presente trabajo.

En el segundo experimento se toma la amplitud de la deformación escogida del primer experimento en el reómetro y se procede a hacer un experimento oscilatorio de pequeña amplitud en donde se manejan frecuencias de 0.1 a 100 rad/s. Los experimentos son hechos a las temperaturas de 120, 100, 90, 80, 70 y 60 °C. Del experimento descrito en este párrafo se calcula G' y G'' , con estas propiedades es posible hacer cálculos para $|G^*|$ y ángulo de fase. Para el tercer experimento se configura el sistema de acuerdo a las condiciones mostradas en la Tabla 2.

Tabla 2.- Condiciones experimentales reométricas.

Geometría ocupada	Placas paralelas
Tipo de flujo	Cortante oscilatorio y cortante estacionario
Separación entre placas	1mm
Frecuencia	0.1-100 rad/s
Temperatura	120, 100, 90, 80, 70, 60 y 180 °C

Los datos obtenidos son los módulos almacenamiento (G') y pérdida (G'') en corte, el módulo complejo ($|G^*|$), el ángulo de fase (δ) y función viscosidad (η).

4.4.- Microscopía de fluorescencia.

Este experimento de caracterización del material se lleva a cabo para tener conocimiento de la dispersión del polímero dentro del asfalto, y de esta forma saber que tan eficiente es el proceso de mezclado. Es posible llevarlo a cabo, porque el polímero SBS y SBS hidrogenado presenta fluorescencia y es posible distinguirlo del betún de color negro. En la Figura 13 se muestra el microscopio de fluorescencia ocupado en este trabajo para realizar el análisis de muestras.

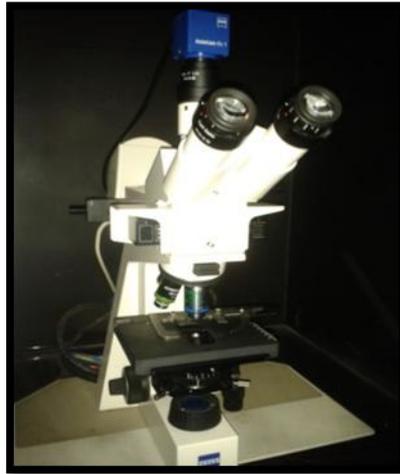


Figura 13.- Microscopio de fluorescencia.

La forma de proceder en el presente experimento es tomando la muestra de 2 g aproximadamente y se somete a una luz uv, en este caso emitida por una lampara HB 50 AC, Después se hace una búsqueda de la imagen del polímero en el asfalto y es enfocada, es decir, el acercamiento debe ser tal que permita observar una imagen clara del polímero en el asfalto. Posteriormente esa imagen puede ser visualizada en una computadora y se toma una fotografía de lo que se está observando; por medio del microscopio todo esto es posible por el software Oxiovision Real 4.6.

La microscopia de fluorescencia se llevó a cabo en un microscopio Carl-Zeiss. La cámara ocupada es una axcio lcc1. Se toman 5 fotografías por muestra que sean representativas de lo observado en la mezcla asfáltica; dichas fotografías se analizan por medio del software Image-pro MC. Con este software se analiza el diámetro promedio de las partículas y se pueden hacer comparaciones cuantitativas de las diferentes muestras.

4.5.- Cromatografía de permeación en gel.

La distribución de los pesos moleculares, la polidispersidad y el valor de M_n fueron obtenidos por medio de un cromatógrafo de permeación, equipado con una columna GPC (7.8 x 300, 10^6 y 10^5 Å) y un detector de índice de refracción agilent 1100; fueron utilizados estándares de poliestireno (polimer laboratories) para su calibración y THF como fase móvil a 1 mL/min donde los pesos moleculares son calculados por medio de software comparando con los estándares de poliestireno. Las muestras de polímero se disolvieron en THF (2.5 mg/ml) y fueron filtradas a través de microfiltros (millipore) de 0.45 μ m para poder ser inyectados al equipo, el análisis fue llevado a cabo a 40 °C y a 60 bar.

4.5.- Materiales sintetizados.

Dentro de este trabajo son considerados cinco tipos de diferentes modificaciones, las cuales se mostrarán en la Tabla 3 junto con la nomenclatura con la cual se referirá a las diferentes tipos de muestras.

Tabla 3.- Materiales hechos y nomenclatura.

Material	Nomenclatura
Asfalto	A
Asfalto modificado con SBS 4.5 h	A-SBS-45
Asfalto modificado con SBS	A-SBS
Asfalto modificado con SEBES	A-SBS-H
Asfalto modificado con SBS y azufre	A-SBS-S
Asfalto modificado con SEBES y azufre	A-SBS-H-S

Cabe mencionar que los diferentes materiales fueron obtenidos a tres diferentes velocidades de agitación las cuales son 500, 1000 y 1500 rpm respectivamente. Es decir, se hacen tres lotes, cada uno con cuatro materiales distintos descritos en la Tabla 4, 5 y 6 se muestran las cantidades de los diferentes componentes de los materiales para los lotes 1, 2 y 3 respectivamente.

Tabla 4.- Composición de los materiales para el lote 1.

Material	Asfalto	Polímero	Azufre
A-SBS	72.4382 g	2.2403 g	0 g
A-SBS-H	75.4295 g	2.3328 g	0 g
A-SBS-S	72.0145 g	2.2272 g	0.0334 g
A-SBS-H-S	76.5629 g	2.7639 g	0.0355 g

Tabla 5.- Composición del lote 2.

Material	Asfalto	Polímero	Azufre
A-SBS	74.6897 g	2.3099 g	0 g
A-SBS-45	68.7754 g	2.127 g	0 g
A-SSBES	68.8465 g	2.1292 g	0 g
A-SBS-S	68.3650 g	2.1143 g	0.0317 g
A-SSBES-S	69.8832 g	2.1613 g	0.0324 g

Tabla 6.- Composición del lote 3.

Material	Asfalto	Polímero	Azufre
A-SBS	75.9164 g	2.2774 g	0 g
A-SSBES	81.3100 g	2.4400 g	0 g
A-SBS-S	78.4714 g	2.4269 g	0.0364 g
A-SSBES-S	76.3571 g	2.3615 g	0.0354 g

La cantidad de 3% de polímero utilizado en este trabajo fue fijada, porque en la aplicación real de polímero en el asfalto para la pavimentación se ocupada dicha cantidad, de esta manera haciendo que la información del presente trabajo sea mas fácilmente aplicable. Para la cantidad de azufre fue elegida dependiendo de la capacidad del sistema para poder dispersarlo en todo el material. A mayores concentraciones de azufre el material se pega al agitador, no permitiendo la dispersión del mismo dentro de toda la muestra.

5.- Análisis y resultados.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en los análisis de microscopía de fluorescencia, cromatografía de permeación en gel de los copolímeros, así como también los análisis reométricos de los distintos materiales. Los análisis serán mostrados primero por separado, es decir, primero se mostrarán los resultados de cromatografía por permeación en gel, posteriormente los de microscopía de fluorescencia en el apartado 5.2, y los resultados de reometría en el apartado 5.3; las comparaciones entre los diferentes resultados de los lotes se hará en los apartados 5.4 y 5.5.

Para hacer la comparación los resultados, se agruparán de tal forma que se compararán los 5 diferentes materiales, es decir, A-SBS, A-SBS-H, A-SBS-S, A-SBS-H-S y A, para el caso del lote 2, también se comparará A-SBS-45h en el apartado 5.3. Cabe mencionar que en las gráficas se hace referencia al asfalto sin modificar para contrastar la mejoría en sus propiedades reométricas. Por lo tanto para que la comparación sea en

condiciones iguales, se sometió al asfalto a las condiciones de proceso de modificación de los demás materiales.

5.1.-Resultados de GPC.

En este apartado se muestran los resultados de la cromatografía de permeación en gel de los polímeros, es el único análisis que se hace al polímero debido a que es de interés que las cadenas no hayan sufrido degradación, ya que esto baja la resistencia mecánica del asfalto modificado, en la Figura 14 y 15 se muestran los cromatogramas de los polímeros SBS y SBEBS respectivamente. Y en las Tablas 7 y 8 se da el peso molecular promedio en número, en peso y la dispersión para cada uno de los cromatogramas.

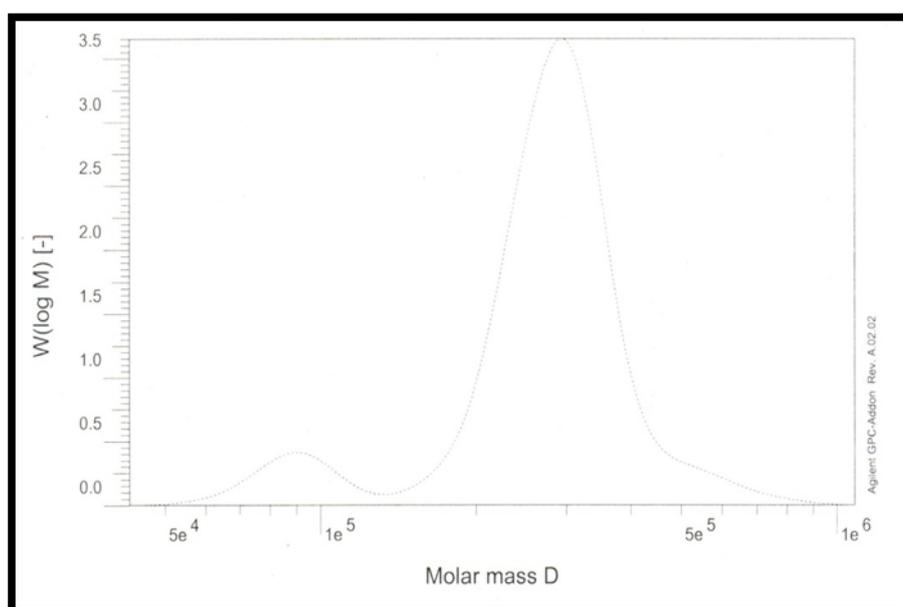


Figura 14.- Cromatograma del copolímero SBS.

Tabla 7.- Información del cromatograma del copolímero SBS.

\overline{Mn}	2.3693×10^5
\overline{Mw}	2.8707×10^5
D	1.2116

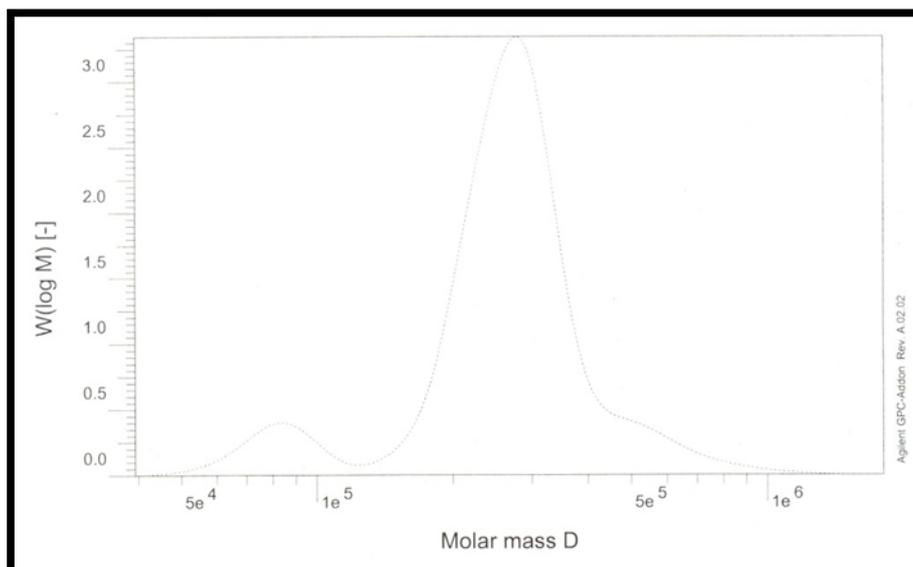


Figura 15.- Cromatograma del copolímero SBEBS.

Tabla 8.- Información del cromatograma del copolímero SBEBS.

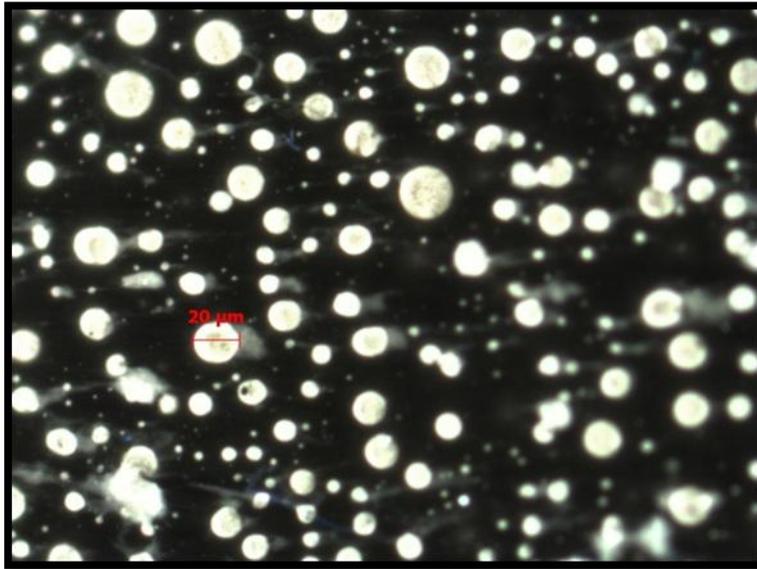
\overline{Mn}	2.2517×10^5
\overline{Mw}	2.8475×10^5
D	1.2646

De la información que nos dan los dos cromatogramas puede observarse un aumento en el peso molecular promedio que es atribuido a la hidrogenación del polímero. Debido a que ambos polímeros presentan pesos moleculares en peso de la misma magnitud, entonces es posible ocuparlos para hacer la modificación del asfalto sin que esto sea una variable más a considerar dentro del presente trabajo.

5.1.- Resultados de microscopía de fluorescencia.

En este apartado se procederá a mostrar las fotos obtenidas en el microscopio de fluorescencia, cabe mencionar que sólo será mostrada 1 fotografía por material y algunos más serán presentadas en los anexos de este trabajo. En la Figura 16 se muestran los resultados de microscopía de fluorescencia para los materiales del lote 1.

a)



b)

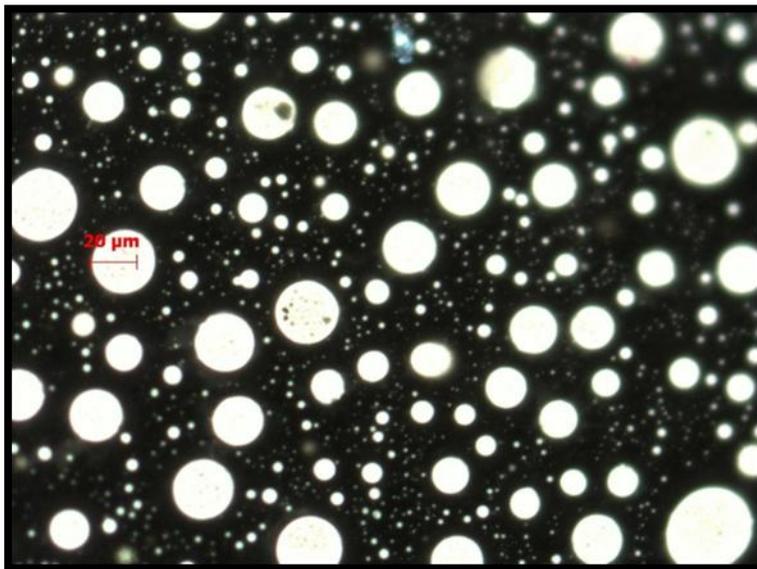
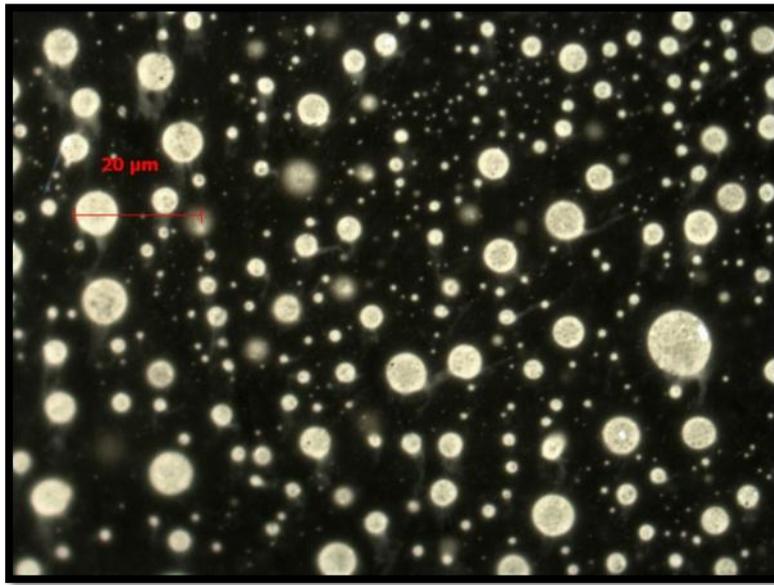


Figura 16.- Micrografías de los materiales hechos en el lote 1, a) A-SBS, b) A-SBS-H, c) A-SBS-S y d) A-SBS-H-S.

c)



d)

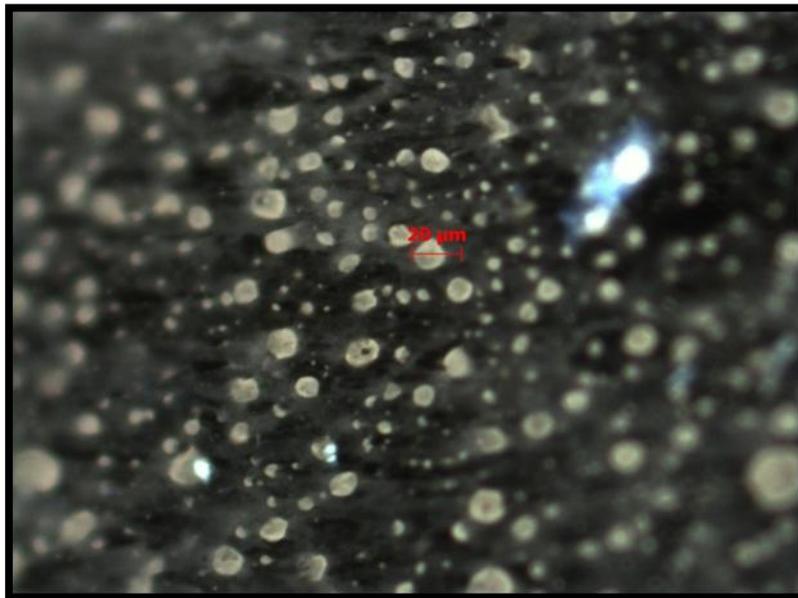


Figura 16.- Micrografías de los materiales hechos en el lote 1, a) A-SBS, b) A-SBS-H, c) A-SBS-S y d) A-SBS-H-S (continuación).

En lo que respecta a las micrografías tomadas a los materiales, puede observarse un sistema de dos fases, una correspondiente al polímero (color claro) y otra a la fase malténica que no hinchó al polímero junto con los asfaltenos (color negro). Las partículas de polímero adoptan de una forma esférica a una un poco ovalada; es posible observar en las figuras correspondientes para los materiales A-SBS, A-SBS-H y A-SBS-S cómo las partículas poliméricas tienen una apariencia tipo “piel de naranja”.

A continuación se muestran las fotos de los materiales hechos en el lote 2; las figuras correspondientes a dichos materiales pueden ser observados en la Figura 17. Los materiales sometidos a una velocidad de agitación de 1000 rpm. Se siguen manteniendo las partículas poliméricas inmersas dentro del asfalto en formas esféricas, aunque en comparación con las del lote 1, estas son de un tamaño de partícula polimérica menor.

a)



b)

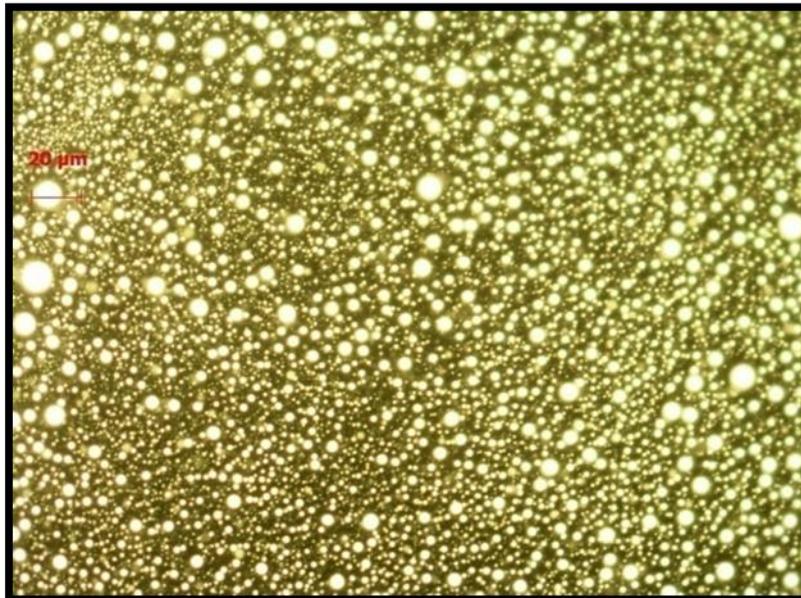
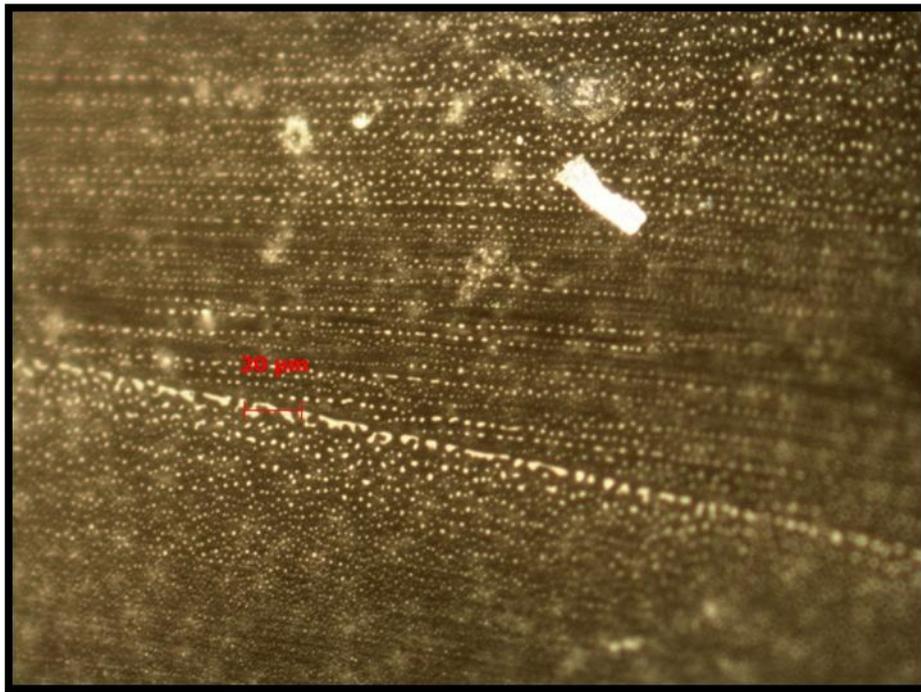


Figura 17.- Micrografías del lote 2, a) A-SBS, b) A-SBS-H, c) A-SBS-S y d) A-SBS-S-H.

c)



d)

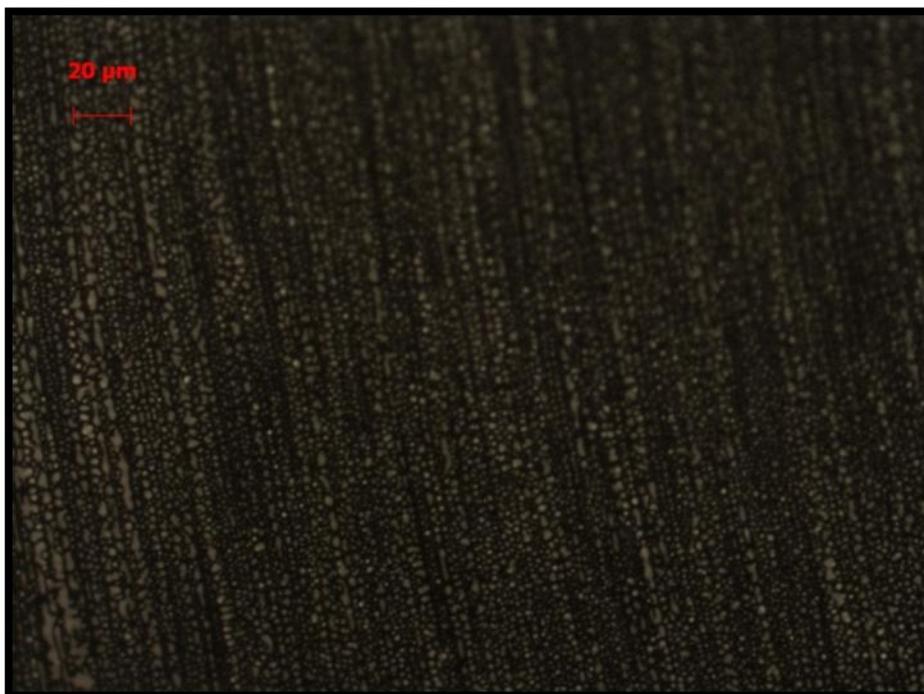
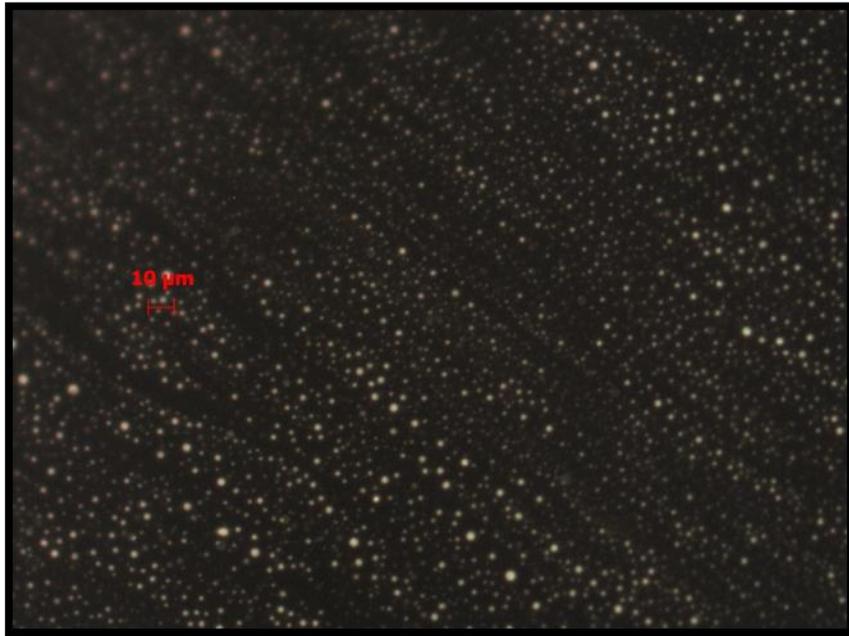


Figura 17.- Micrografías del lote 2, a) A-SBS, b) A-SBS-H, c) A-SBS-S y d) A-SBS-S-H (continuación).

Ahora se muestran las micrografías obtenidas de los diferentes materiales hechos en el lote 3, en la Figura 18. La rapidez de mezclado en este lote es de 1500 rpm, mayor a los anteriores lotes analizados por lo que las partículas de polímero son sometidas a esfuerzos mayores y, por tanto, más pequeñas que las anteriores.

a)



b)

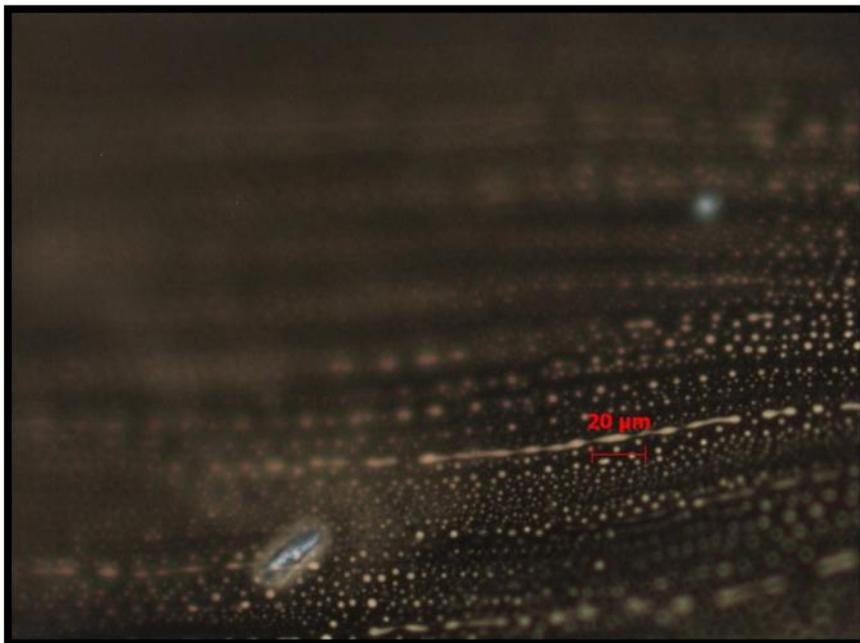
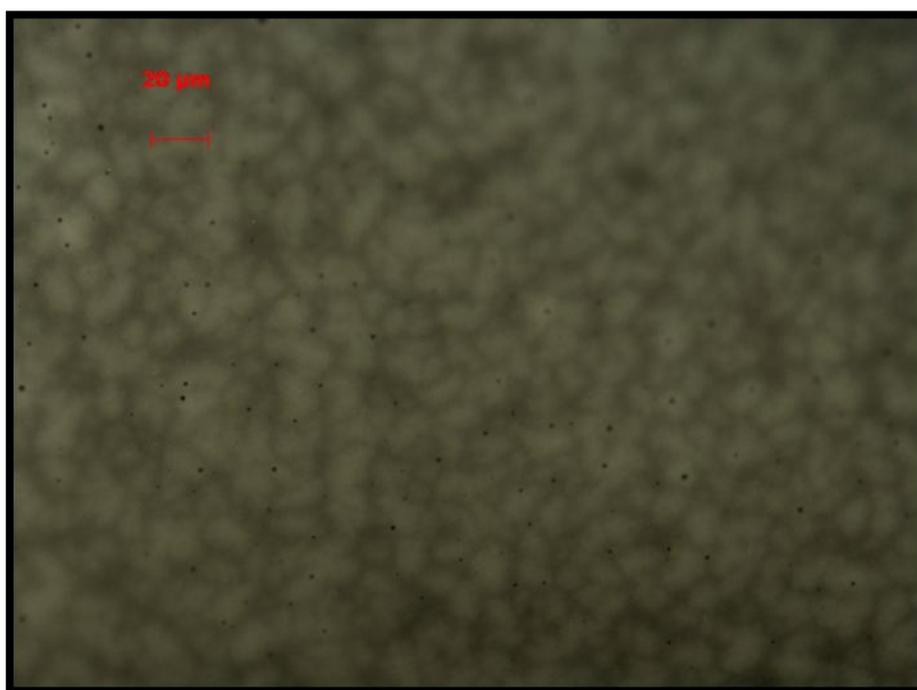


Figura 18.- Micrografías del lote 3, a) A-SBS, b) A-SBS-H, c) A-SBS-S, d) A-SBS-H-S.

c)



d)

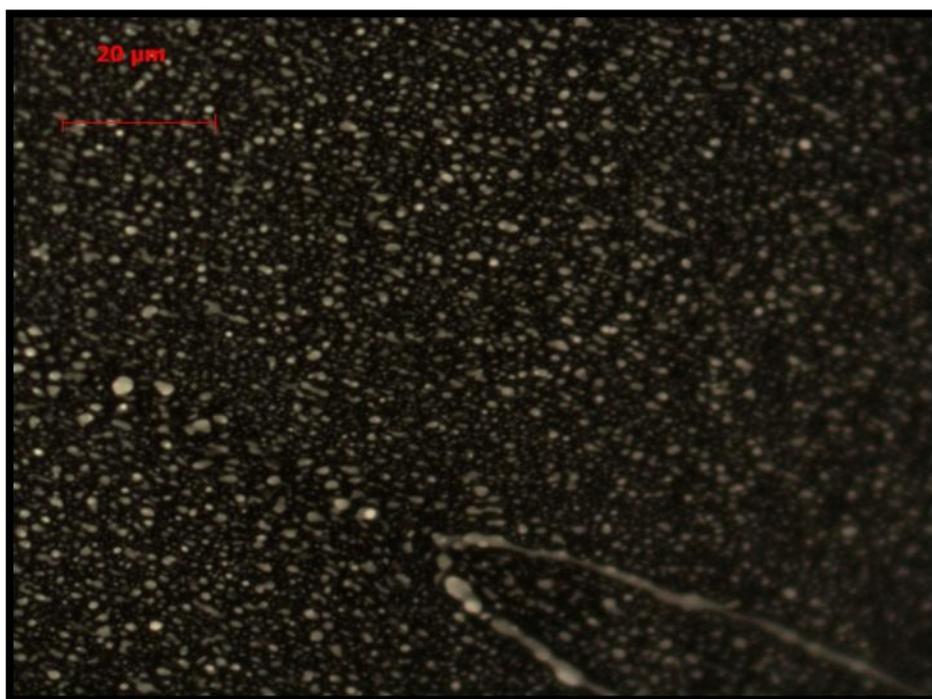


Figura 18.- Micrografías del lote 3, a) A-SBS, b) A-SBS-H, c) A-SBS-S, d) A-SBS-H-S (continuación).

De morfología de las muestras que se observa en las micrografías tomadas, se tiene que todos los lotes se presenta la misma características, es decir, las dos fases polímero-asfalto en forma circular a ovalada y en los materiales hidrogenados para el

lote 1 y 3, se pueden ver estructuras en la partícula polimérica, que no son curvilíneas mas bien son polígonos irregulares. Se puede ver a simple vista que conforme se aumenta la velocidad de agitación, la deformación en las partículas es mayor y por tanto son más pequeñas. Partiendo del grado de deformación en el material polimérico y sabiendo que se ocupan dos tipos de polímero, es decir el SBS y el SBS-H, puede observarse que se deforman de manera diferente, esto puede ser principalmente observado en la figura 9 correspondiente al lote 1 para las fotografías c) y d). Además de lo mencionado anteriormente, también se aprecia cómo los materiales con azufre para los tres casos tienen siempre un tamaño de partícula menor, esto debido a que la agitación en esos es 1.5 h más que en los que no tienen azufre.

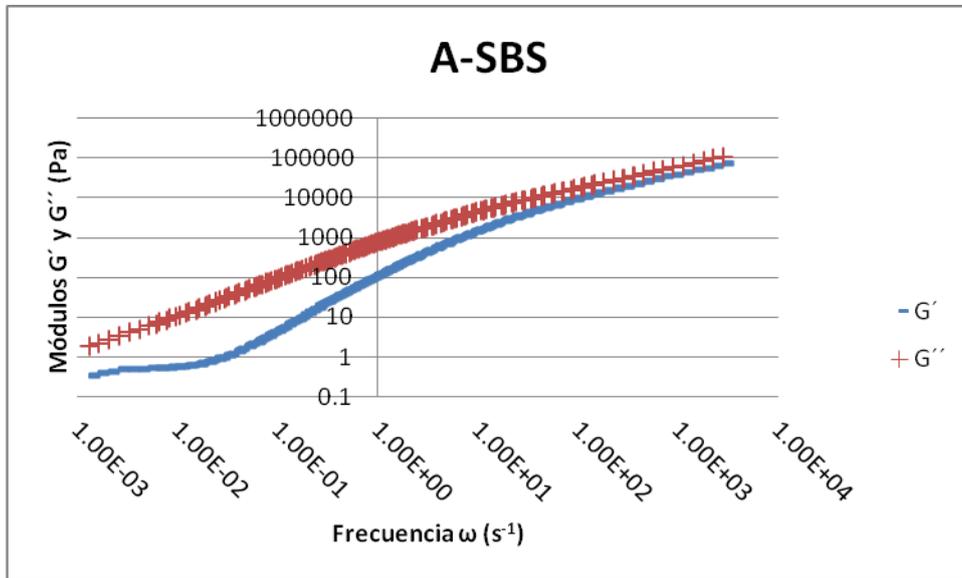
5.2.- Análisis reométrico.

Los análisis reométricos hechos a los materiales sintetizados en este trabajo se presentan en esta sección, posteriormente se hace la comparación de todos los resultados. Se presentan primero para los materiales del lote 1 en la Figura 19, en los cuales se analiza el módulo de almacenamiento y pérdida, ambos en corte y graficados en el eje de las ordenadas con unidades de Pa. En el eje de las abscisas se tiene la frecuencia en s^{-1} , los ejes se encuentran para todos los esquemas considerados en las figuras de este apartado.

Las diferentes curvas fueron obtenidas, primero haciendo pruebas a las temperaturas mencionadas en la Tabla 2, posteriormente se aplicó el principio de superposición tiempo temperatura. De esta manera es obtenida la conocida curva maestra de los módulos de almacenamiento y pérdida en corte por medio del factor de corrimiento. En todos los casos la curva maestra considerada para los análisis reométricos fue la de 90 °C. Los resultados reométricos para los 4 materiales del lote 1 se presentan en la Figura 19. Es observado en los 4 materiales del lote 1, 2 comportamientos diferentes para los módulos G' y G'' ; uno a bajas frecuencias donde G' tiene un comportamiento independiente a la frecuencia y G'' uno de crecimiento constante con el aumento de la misma, este comportamiento es la evidencia de una estructura parecida a la de un sólido a bajas frecuencias; sin embargo, es la estructura de un sólido débil y que depende de la frecuencia, ya que se rompe aumentando ésta además de estar por debajo del módulo de pérdida en corte, se ha reportado que este comportamiento es debido a la interacción de la matriz con la fase dispersa [50]. En esta misma zona el módulo G'' aumenta constantemente ya que de la energía suministrada al material, la cantidad almacenada es constante en ese intervalo y la demás es disipada. La segunda zona es de crecimiento constante de los dos módulos, con G' con un mayor crecimiento debido a que la deformación suministrada al material crece, esto hace que las moléculas tengan un contacto entre si cada vez mayor. Cabe mencionar que la primera zona puede ser muy bien apreciada en los materiales A-SBS, A-SBS-H y A-SBS-S, ya que el material A-SBS-H-S solo muestra el desvanecimiento de la estructura sólida a bajas frecuencias. Tampoco se observa la presencia de un cruce entre los módulos de almacenamiento y

pérdida en corte para este lote, debido a que la ventana de observación fue pequeña para observar dicho comportamiento

a)



b)

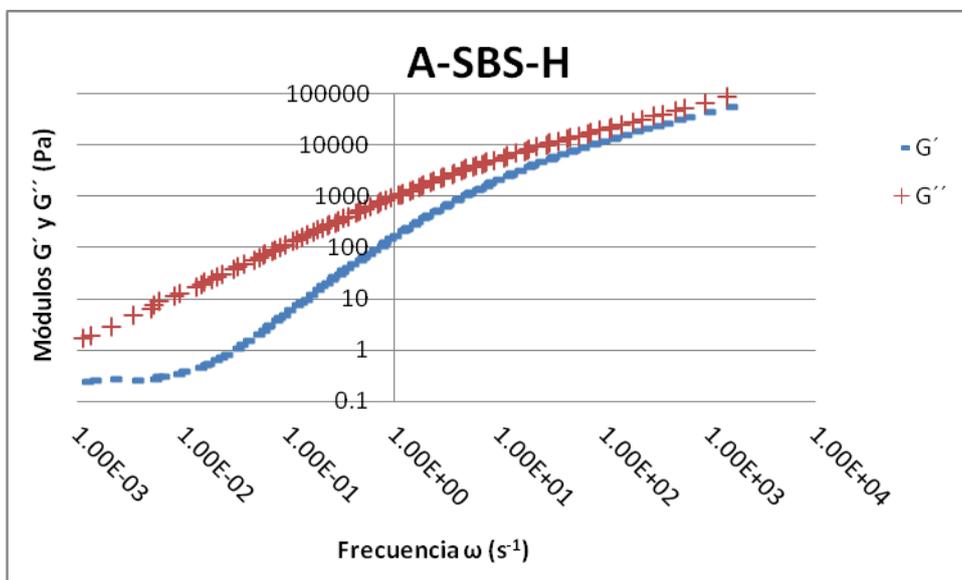
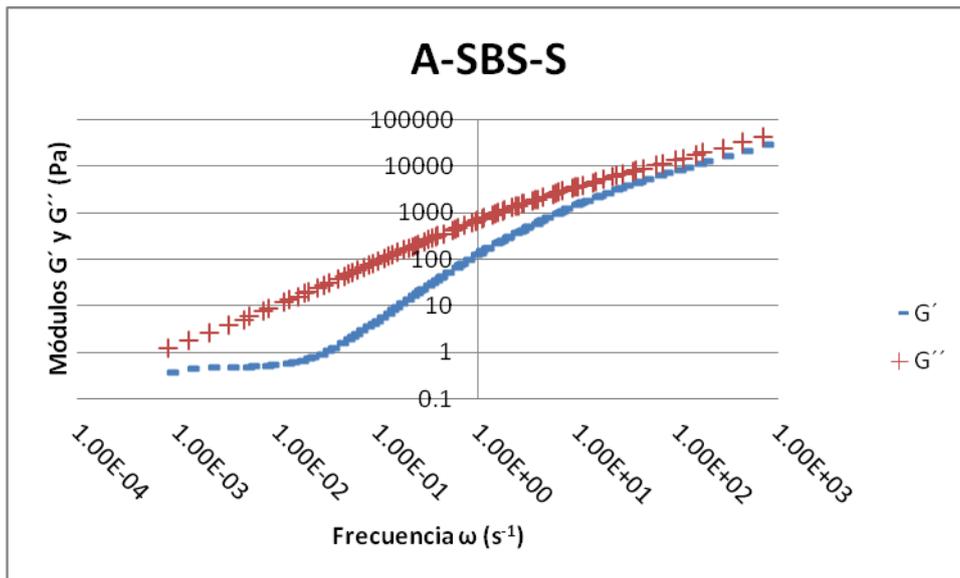


Figura 19.- Comportamiento de los módulos almacenamiento y pérdida de los materiales a) A-SBS, b) A-SBS-H, c) A-SBS-S, y d) A-ABS-H-S del lote 1.

c)



d)

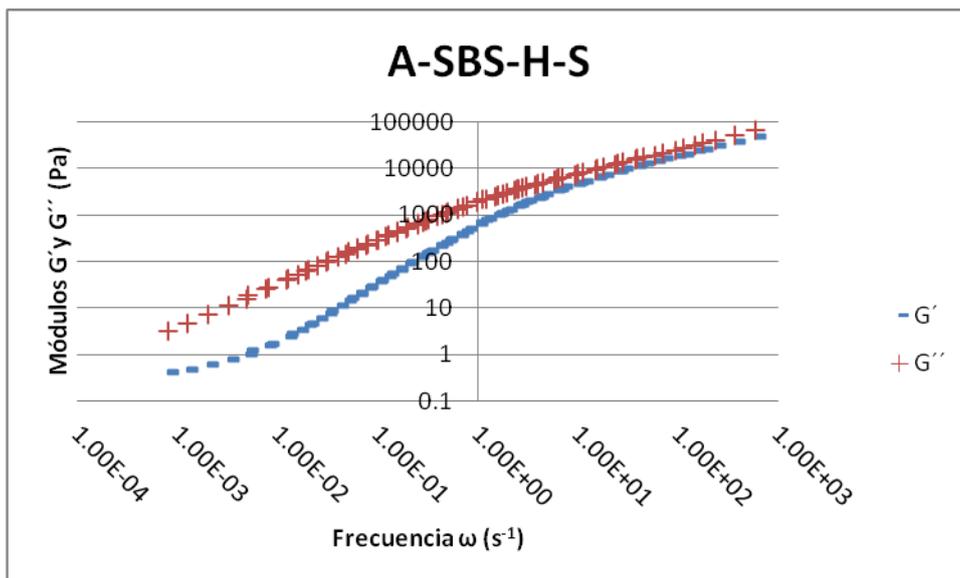
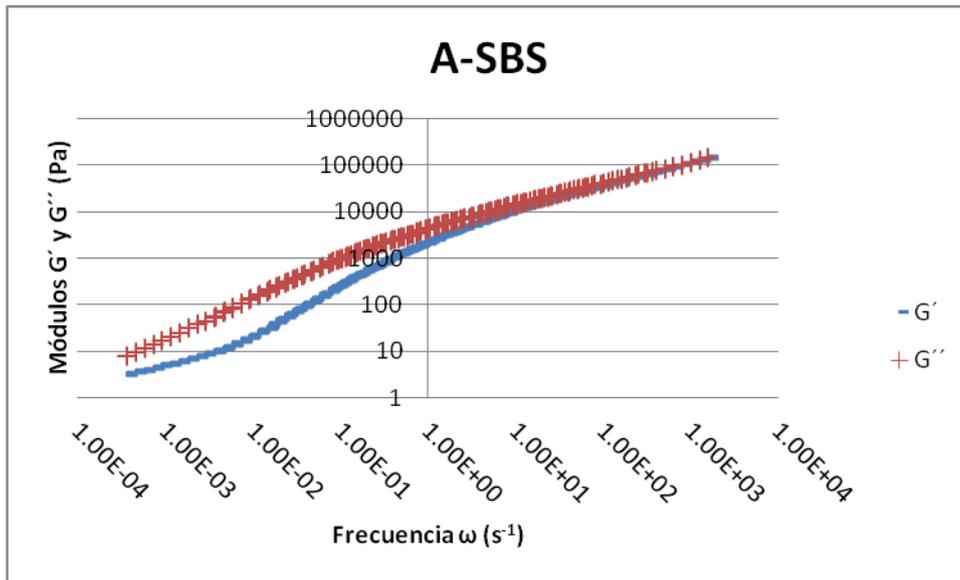


Figura 19.- Comportamiento de los módulos almacenamiento y pérdida para los materiales a) A-SBS, b) A-SBS-H, c) A-SBS-S, y d) A-ABS-H-S del lote 1 (continuación).

Los resultados reométricos para los 4 materiales del lote 2 son presentados en la Figura 20. Los materiales A-SBS y A-SBS-H presentan dos zonas, una de ellas es el desvanecimiento de del comportamiento sólido a bajas frecuencias y la segunda es el crecimiento constante de los módulos G' y G'' debido al movimiento en aumento dentro del material por el aumento en la velocidad de deformación, ocasionando

choques moleculares. Otro punto llamativo dentro de esta figura es el hecho del cruce entre los módulos en un intervalo de frecuencia, lo cual indica que las propiedades elásticas y viscosas dentro del material son las mismas dentro de dicho intervalo, y tomando en cuenta que el cruce en los módulos para un material es un tiempo de relajación en este intervalo, entonces se puede decir que se encuentra un espectro en los tiempos de relajación debido a la diversidad molecular del material. Para el caso de los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S se muestran sólo la zona los crecimientos de los módulos G' y G'' donde puede observarse también un intervalo en el cual el cruce entre ambos módulos se da como para el caso A-SBS y A-SBS-H.

a)



b)

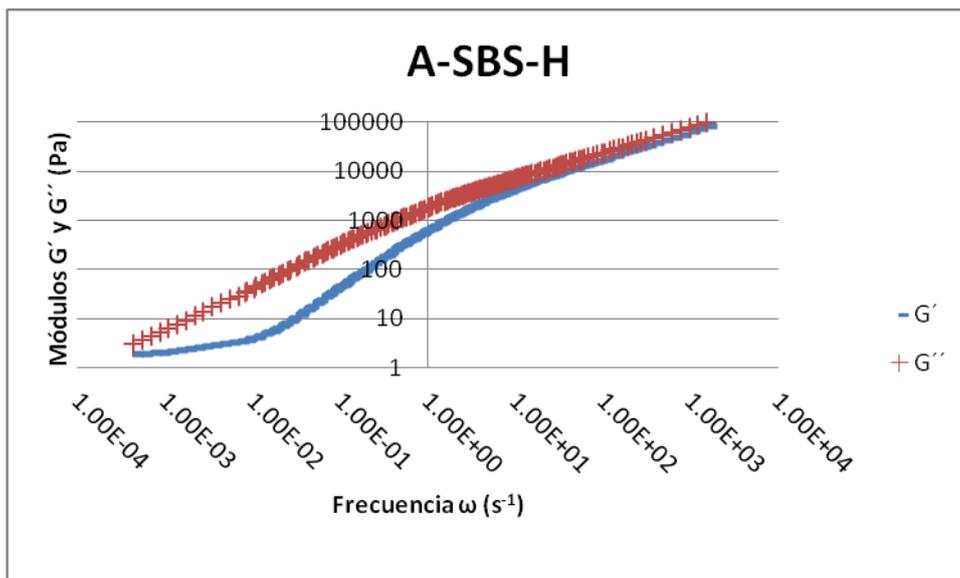
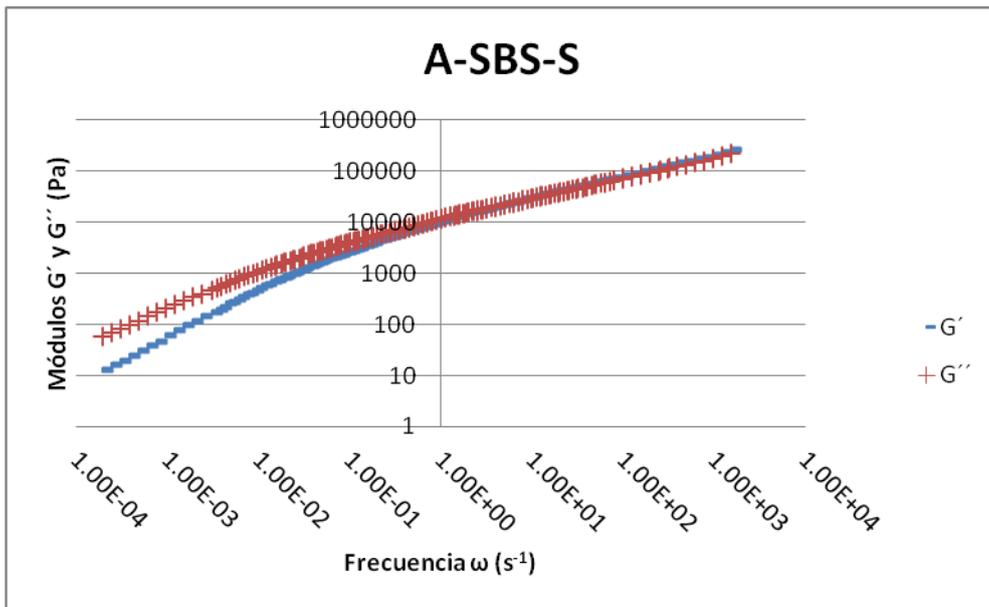


Figura 20.- Comparación de los módulos de almacenamiento y pérdida de A-SBS (a), A-SBS-H (b), A-SBS-S (c) y A-SBS-H-S (d) del lote 2.

c)



d)

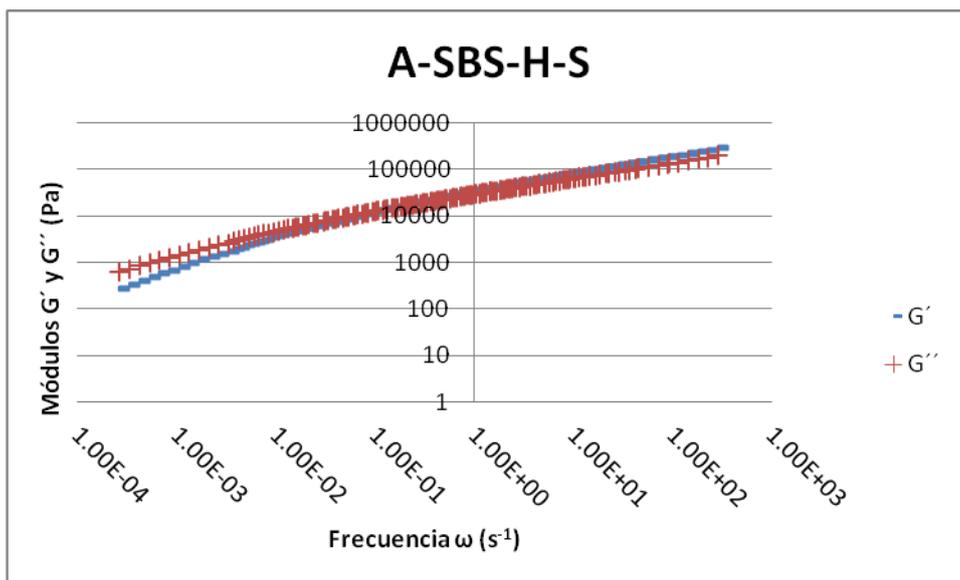
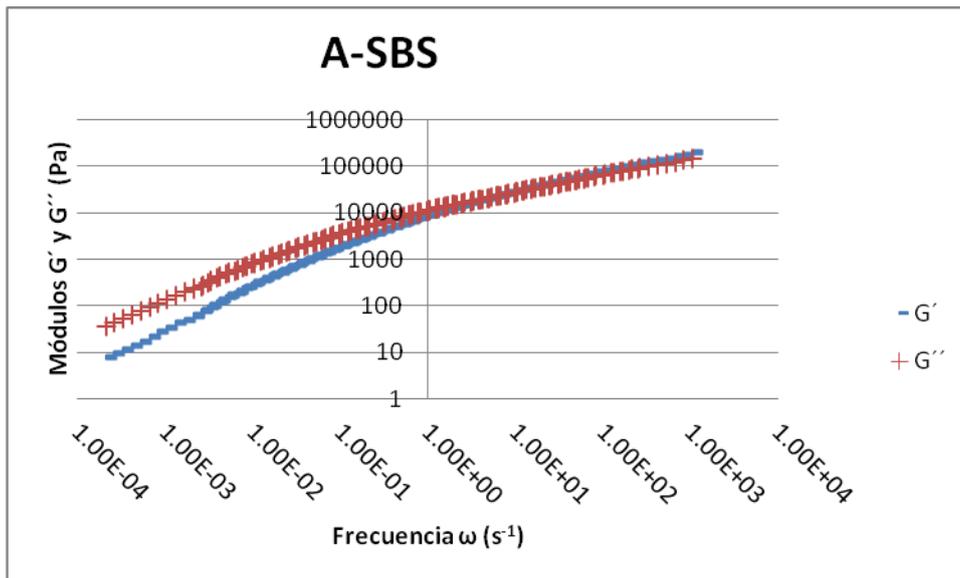


Figura 20.- Comparación de los módulos de almacenamiento y pérdida de A-SBS (a), A-SBS-H (b), A-SBS-S (c) y A-SBS-H-S (d) del lote 2 (continuación).

En la Figura 21, se muestra las gráficas que muestran los resultados reométricos de los 4 materiales hechos en el lote 3. Para el caso de las funciones materiales mostradas en esta figura, se tiene sólo una zona en la cual los módulos crecen constantemente y hay un intervalo de frecuencia donde dichos módulos son iguales.

a)



b)

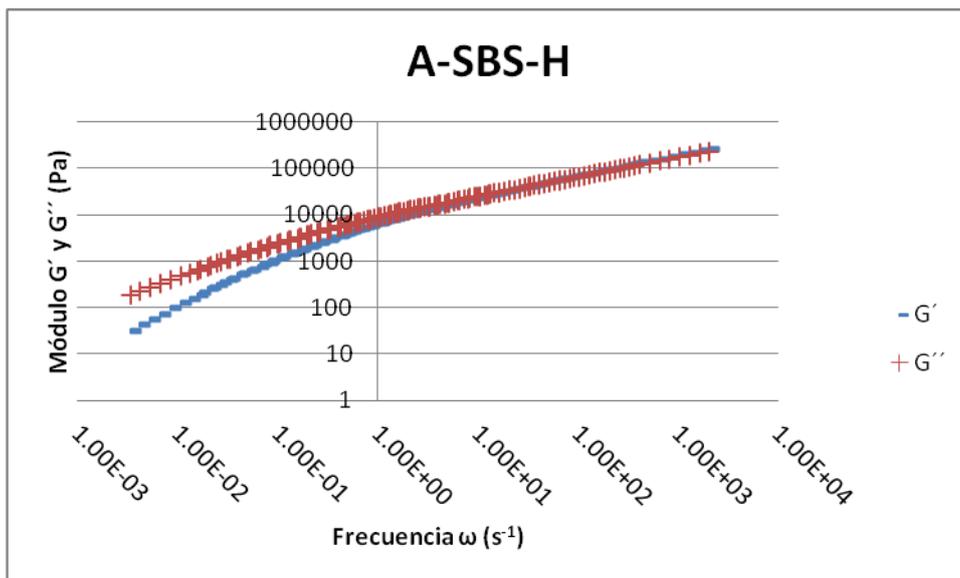
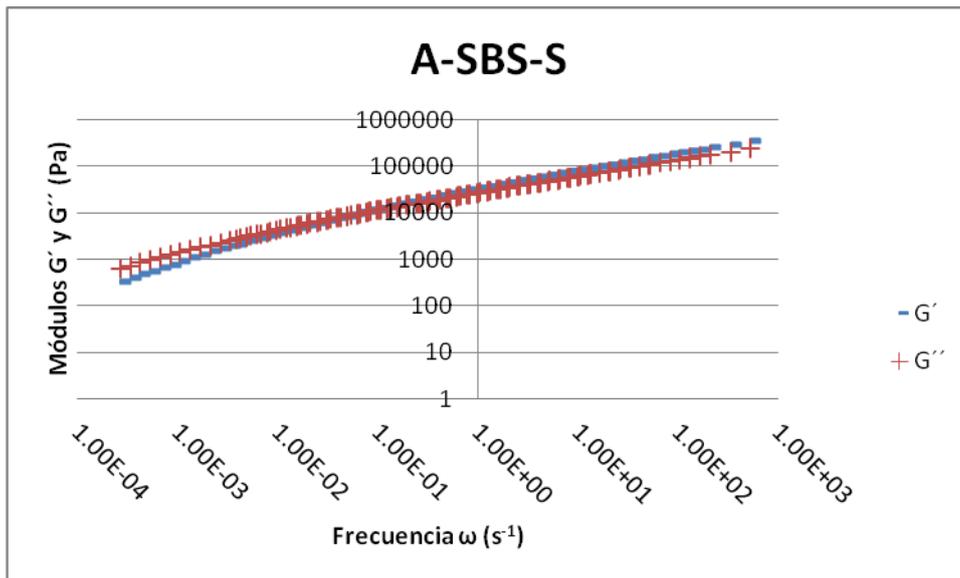


Figura 21.- Módulos almacenamiento y pérdida en corte de los materiales a) A-SBS, b) A-SBS-H, c) A-SBS-S y d) A-SBS-H-S del lote 3.

c)



d)

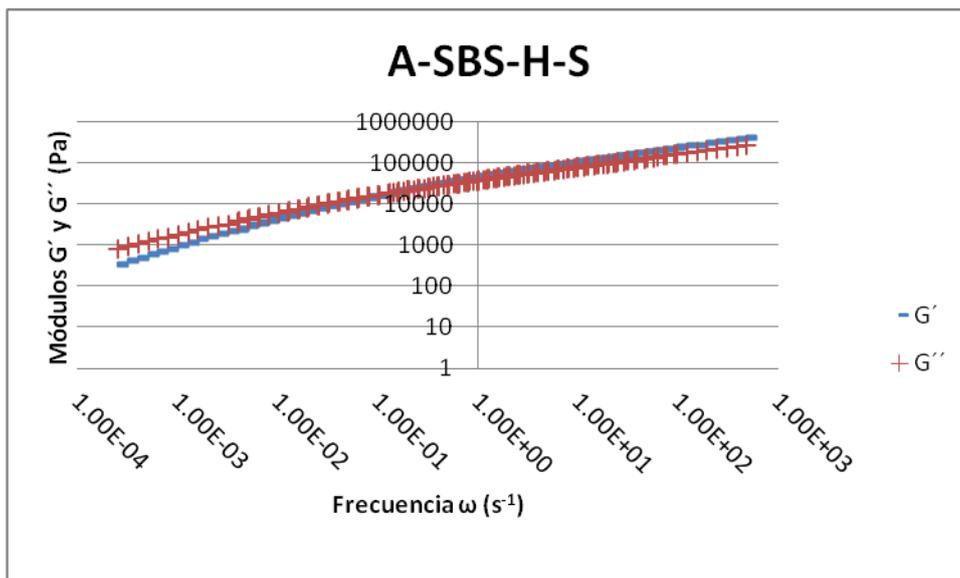


Figura 21.- Módulos almacenamiento y pérdida en corte de los materiales a) A-SBS, b) A-SBS-H, c) A-SBS-S y d) A-SBS-H-S (continuación).

En las Figuras 19, 20 y 21, que corresponden a los datos reométricos para los materiales hechos en el lote 1, 2 y 3 se puede observar que para frecuencias bajas el comportamiento es predominantemente viscoso, mientras que para frecuencias largas empieza a ser principalmente elástico. Y no se muestran tiempos de relajación, que

gráficamente se puede observar como un cruce entre las curvas maestras de módulo de almacenamiento y pérdida en corte, dicho valor del tiempo de relajación puede obtenerse en el eje de las abscisas como el valor inverso de la frecuencia. Aunque si se hubieran abarcado temperaturas menores de análisis, muy posiblemente se hubiera podido apreciar para estos materiales, lo que significa que la ventana de observación es pequeña, aunque dichos tiempos de relajación pueden también ser predichos por el modelado. Para la Figura 20 del lote 2 es posible ver ya el tiempo de relajación del material muy a la derecha de los gráficos. Para los materiales del lote 3 es posible ver el tiempo de relajación ya centrado en la grafica. De este conjunto de datos se cumple para los lotes 2 y 3, que dentro de los materiales sintetizados en dichos lotes hay cierto orden en las magnitudes de los tiempos de relajación, dicho orden de mayor a menor tiempo de relajación es el siguiente: A-SBS-H-S, A-SBS-S, A-SBS-H, A-SBS. Lo que indica también el orden del material más elástico al menos.

5.3.- Análisis de los tiempos de mezclado y efecto del azufre en las propiedades mecánicas.

En este apartado se analiza los tiempos de mezclado de un material A-SBS, y el efecto que tiene éste en sus propiedades mecánicas, para hacer dicho análisis se toma en cuenta el ángulo de fase, el módulo complejo y la función viscosidad del material. Se sintetizan dos diferentes materiales, ambos a 1000 rpm, sólo que uno tiene un tiempo de proceso de 3 horas de mezclado en caliente y el otro a 4.5 horas. Los resultados del ángulo de fase para los dos materiales son mostrados en la Figura 22.

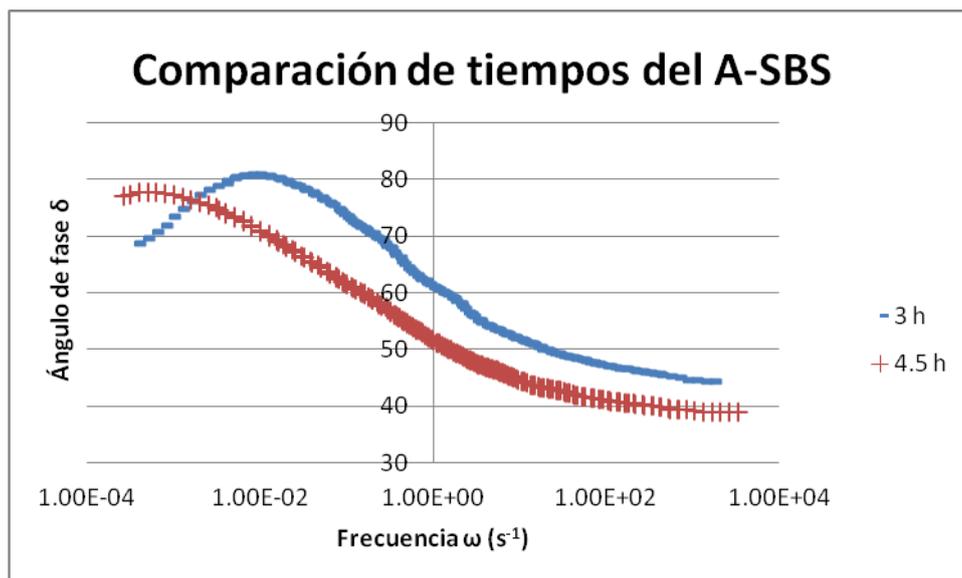


Figura 22.- Comparación de los ángulos de fase de los materiales A-SBS y A-SBS-45h

En la gráfica de la Figura 22, se encuentra en el eje de las ordenadas el ángulo de fase en grados, mientras en el eje de las abscisas se encuentra la frecuencia en s^{-1} . El comportamiento del ángulo de fase es muy similar para los dos materiales, a frecuencias bajas el ángulo de fase tiene valores altos y conforme el ángulo de frecuencia aumenta este decrece. Se presenta también una zona de crecimiento a frecuencias bajas en el material con 3 h de mezclado, dicha zona se debe a que el material tiene un crecimiento en la componente viscosa y se mantiene constante en su componente elástica, lo cual se debe a la estructura formada por la interacción matriz fase dispersa descrita en la sección anterior, donde dicha estructura es débil y aumentando la frecuencia se desvanece y es entonces cuando G' crece debido a las interacciones moleculares que ocasiona el aumento de la frecuencia y es cuando se muestra el máximo en el ángulo de fase, posteriormente este decrece por los contactos moleculares que se dan en el material debido a la velocidad de deformación ya que no se pueden reacomodar. El material a 4 h solo muestra un decrecimiento en el ángulo de fase debido a los contactos moleculares. Con respecto a la magnitud de los valores se puede decir que es mayor para el material A-SBS (3 h) que para el material A-SBS-45h (4.5 h), es decir que fluye más el material A-SBS, el efecto del tiempo de mezclado tiene entonces a volver más elástico al material. Esto es debido a que en el mezclado en caliente se evaporan moléculas ligeras, y mientras mayor es el tiempo de mezclado más ligeras se evaporan del material además de que con mayor tiempo de mezclado las partículas poliméricas se deforman de manera mayor teniendo diámetros medios menores aumentando también la respuesta mecánica del material.

En la Figura 23, se tiene el del módulo complejo $|G^*|$ en el eje de las ordenadas (Pa) y frecuencia en el eje de las abscisas (s^{-1}). El comportamiento de los dos materiales es el mismo en el sentido de que es bajo a bajos ángulos de frecuencia y conforme aumenta crece el módulo complejo, esto se interpreta como un aumento en la magnitud de la viscoelasticidad del material con el aumento en el tiempo de mezclado debido a la evaporación de ligeras y al menor tamaño de partícula polimérica.

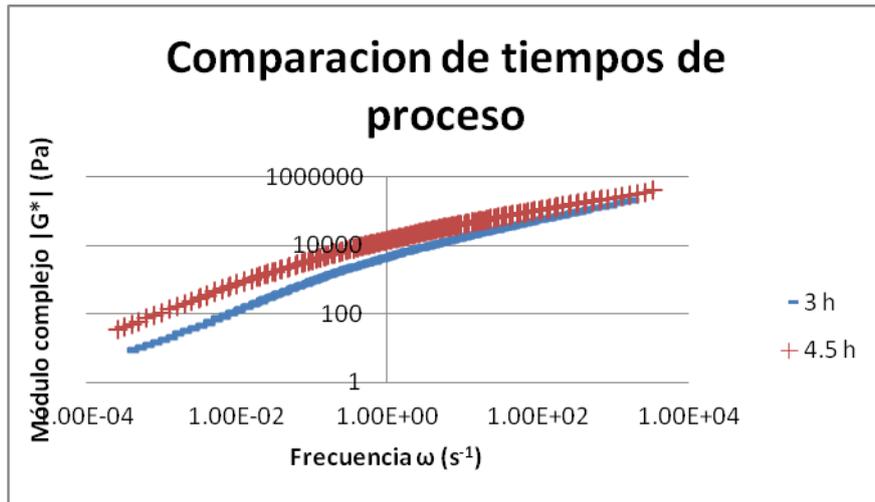


Figura 23.- Comparación de los módulos complejos $|G^*|$ de los materiales A-SBS y A-SBS-45h.

En la Figura 24 se tiene a la comparación de la función viscosidad de los materiales A-SBS (3 h) y al material A-SBS-45h (4.5 h), en donde ambos muestran un decrecimiento en la función viscosidad cuando aumenta la velocidad de deformación en corte ($\dot{\gamma}$). Con respecto a la magnitud de los valores en la función viscosidad, es posible también saber que entre mayor sea el tiempo de proceso el material se vuelve mas viscoso; por lo tanto, para efectos de manejo del material no es conveniente que tenga mayor viscosidad. En ésta figura es posible observar dos zonas dentro del comportamiento de la función viscosidad, primero se da un adelgazamiento de la misma y posteriormente una zona newtoniana en la cual la viscosidad es constante, en esta función viscosidad es conocida como viscosidad infinita, ya que se da a velocidades de deformación muy grande.

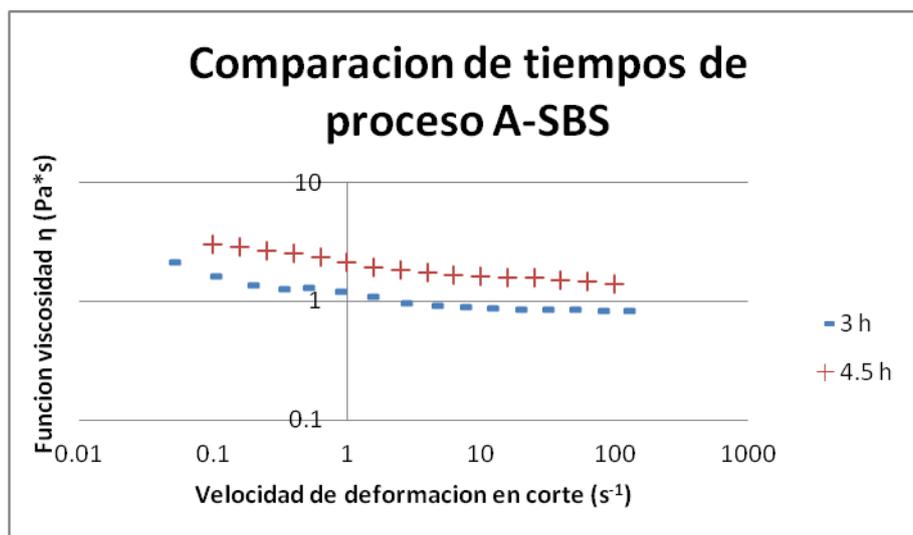


Figura 24.- Comparación de las funciones viscosidad de los materiales A-SBS y A-SBS-45h.

En la Figura 25, se observa una gráfica en donde en el eje de las ordenadas se tiene el ángulo de fase en grados y en el eje de las abscisas, la frecuencia (s^{-1}). En este gráfico se tiene una comparación del ángulo de fase de los materiales A-SBS-45h y el material A-SBS-S, ambos materiales tienen el mismo tiempo de proceso y la misma velocidad de agitación, por lo que se compara el efecto del azufre en las modificaciones. Para los dos materiales el ángulo de fase es alto a frecuencias pequeñas, cuando se hace mayor la frecuencia éste decrece. Conforme a la magnitud del ángulo de fase se tiene que en los extremos el material se comporta de forma similar mientras que en el intervalo de 4.81×10^{-4} a $1.02 s^{-1}$ el material A-SBS-45h tiene un ángulo de fase mayor.

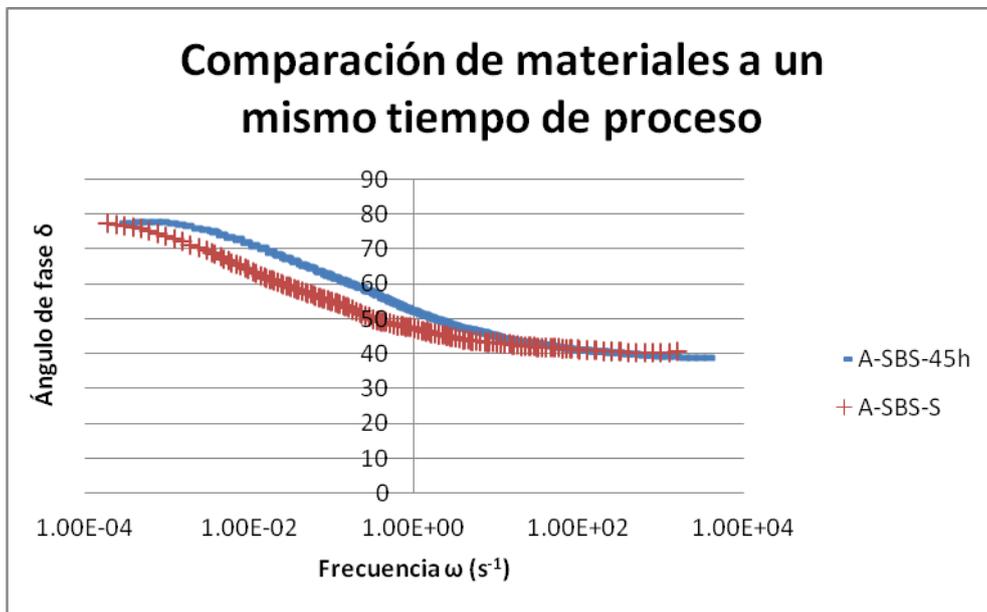


Figura 25.- Comparación de los ángulos de fase de los materiales A-SBS-S y A-SBS-45h.

Para la Figura 26, se tiene una gráfica en la cual se encuentra en el eje de las abscisas el del módulo complejo $|G^*|$ (Pa) y en el eje de las abscisas la frecuencia (s^{-1}). Para ambos materiales se observa un mismo comportamiento, es decir, a bajas frecuencias el material es poco viscoelástico y cuando ésta aumenta, la viscoelasticidad del material también lo hace. Se observa también que el material tiene la misma magnitud de la viscoelasticidad en el intervalo estudiado, aunque las aportaciones viscosas y elásticas son diferentes en el mismo intervalo en que sus ángulos de fase lo son.

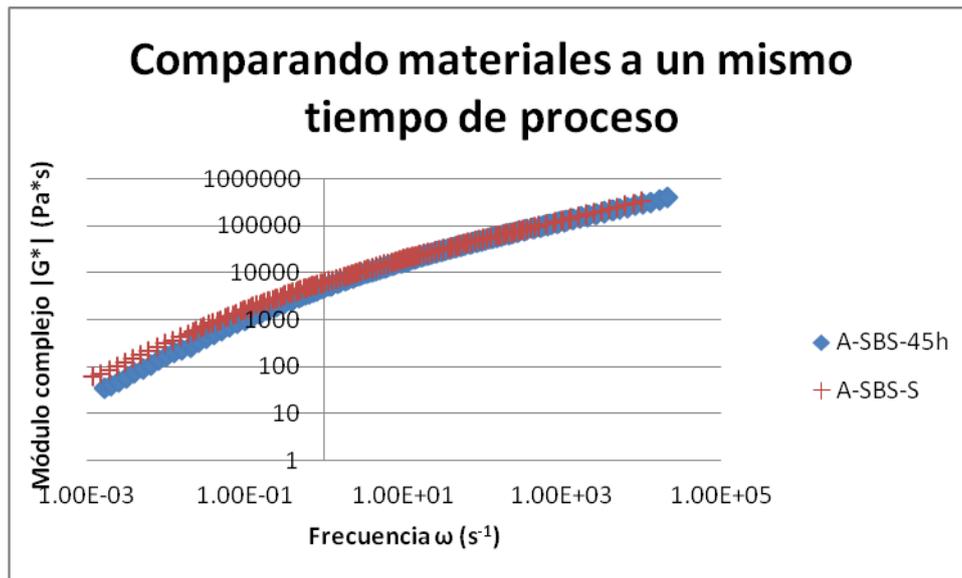


Figura 26.- Comparación de los módulos complejos de los materiales A-SBS-S y A-SBS-45h.

En la Figura 27, se tiene un gráfico en el cual se tiene en el eje de las ordenadas la función viscosidad η (Pa*s), mientras en el eje de las abscisas la velocidad de deformación en corte en (s^{-1}). Se hace una comparación de los materiales A-SBS-45h y A-SBS-S para ver el efecto del azufre en la función viscosidad, los resultados muestran que la función viscosidad en velocidades de deformación bajas para los dos materiales son muy similares, y el efecto del azufre sólo se ve en el intervalo de 1 a $100 s^{-1}$, donde el material A-SBS-S tiene una función viscosidad mayor a la del material A-SBS-45h. También es posible observar como para el material A-SBS-45h se tienen dos zonas de comportamiento una en la cual la función viscosidad es adelgazante y la otra es una donde es prácticamente newtoniana, en tanto que para el material A-SBS-S se tienen 3 zonas de comportamiento, dos adelgazantes y una newtoniana entre las dos. Las zonas adelgazantes físicamente son reacomodos del material a la velocidad de deformación, al haber dos zonas de adelgazamiento quiere decir que el material se acomodo dos veces, una donde se orientaron ciertas moléculas, y al terminarse de orientar la función viscosidad estuvo constante durante un intervalo en la velocidad de deformación, una vez llegando a la velocidad de deformación capaz de orientar las segundas estructuras dentro del material se da la segunda zona de adelgazamiento.

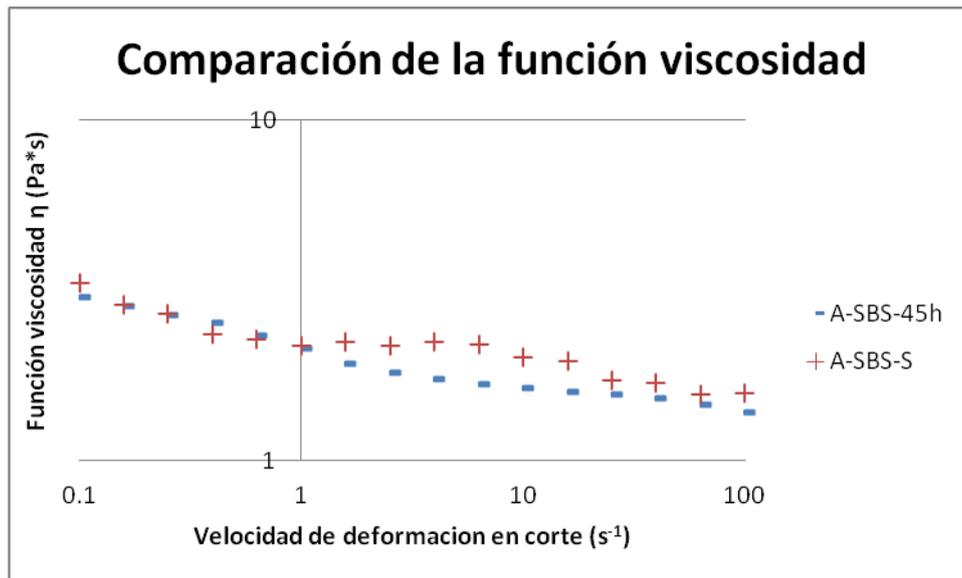


Figura 27.- Comparación de las funciones viscosidad de los materiales A-SBS-S y A-SBS-45h.

Lo asfaltos modificados con polímero y azufre tienen un módulo elástico mayor que los asfaltos modificados con polímero, en cualquiera de los diferentes lotes contemplados en este trabajo. Esto puede ser debido a tres cosas, la primera es al mayor tiempo de mezclado, estos presentan mayor deformación en sus partículas poliméricas. La segunda es a que tienen un mayor tiempo de mezclado el cual es llevado a cabo a 180 °C, por lo tanto hay pérdida de ligeros que le dan al asfalto características viscosas, al haber ausencia de éstas el módulo elástico es mayor. Y la tercera es el efecto que tiene el azufre dentro del asfalto modificado con polímero. Por estas tres razones mencionadas, no es posible comparar los 4 materiales sintetizados en un mismo lote. Por lo que se comparan los materiales A-SBS y A-SBS-H en la sección 5.4, y en la sección 5.5 los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S.

5.4.- Comparación A-SBS y A-SBS-H

En la sección 5.1 y 5.2 se observó el comportamiento de los materiales por separado, tanto por reometría como por microscopía de fluorescencia. En esta sección se hace la comparación de los asfaltos modificados hechos con el polímero SBS y SBS parcialmente hidrogenado.

Para hacer la comparación de los análisis reométricos de los materiales A-SBS y A-SBS-H se utilizarán gráficos de ángulo de fase, módulo complejo y función

viscosidad. Para el caso de la microscopía se hace análisis de las micrografías de los distintos materiales por medio del programa MCImage-pro, los datos resultantes son comparados entre ellos. Se empieza por comparar los distintos ángulos de fase en la Figura 28 para los materiales A-SBS y A-SBS-H en los lotes 1, 2 y 3.

En lo que respecta a la Figuras 28, se muestra un gráfico con el comportamiento del ángulo de fase (δ) el cual se tiene en el eje de las ordenadas en grados, mientras que en el eje de las abscisas es graficado en escala logarítmica la frecuencia (s^{-1}). Para el lote 1 a 500 rpm se tiene un comportamiento inicial de crecimiento en el ángulo de fase de los materiales, A-SBS-H muestra un comportamiento más viscoso en dicha sección inicial, después de esta sección A-SBS-H y A-SBS tienen un comportamiento muy similar, siendo en algunas secciones A-SBS-H más elástico debido a la hidrogenación del mismo. En el lote dos ambos materiales mostraron diferentes ángulos de fase, en cuanto a su magnitud teniendo un comportamiento más elástico el material A-SBS, en el inicio se tiene una zona de crecimiento debido a las interacciones entre la matriz y fase dispersa explicada en el apartado 5.2, donde se forma una estructura débil a bajas frecuencias la cual se desvanece al aumento de la misma mostrando un G' mayor, el cual hace que el ángulo de fase presente un máximo como se observa para los dos materiales. Para el lote 3 se tiene sólo el decrecimiento del ángulo de fase para cada material debido a los contactos moleculares de las cadenas poliméricas de cada material.

a)

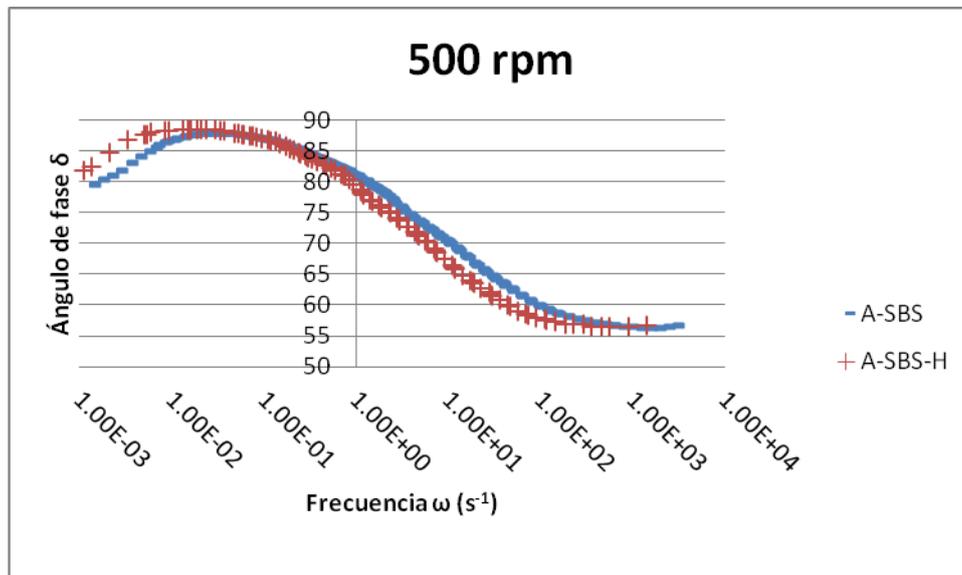
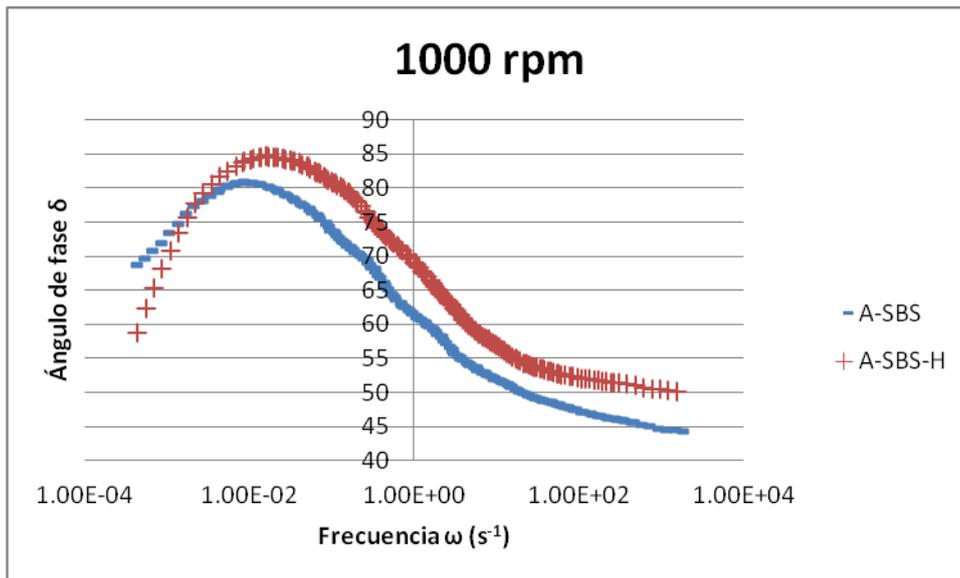


Figura 28.- Comparación del ángulo de fase de los materiales A-SBS y A-SBS-H.

b)



c)

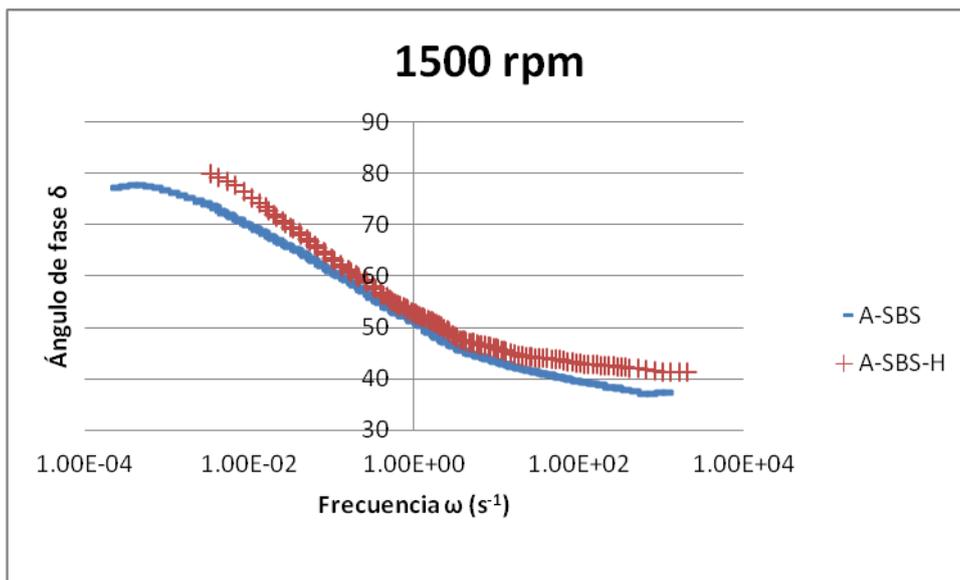


Figura 28.- Comparación del ángulo de fase de los materiales A-SBS y A-SBS-H (continuación).

Los ángulos de fase van de 0 a 90 grados, donde la interpretación física del 0° es el comportamiento de un sólido de Hooke y los 90° el de un líquido newtoniano, de tal manera, que los materiales que presenten un ángulo de fase entre estos dos valores, tendrán un comportamiento viscoelástico. Como se puede ver los 5 materiales presentan dicho comportamiento, es decir, son viscoelásticos en el intervalo de frecuencia utilizado. A bajas frecuencias se observa un comportamiento predominantemente viscoso, esto es porque se le da tiempo a las distintas cadenas poliméricas que forman el asfalto y del polímero modificador, de deslizarse unas sobre otras, es decir, se ve el comportamiento de las diferentes moléculas enteras. Cuando la frecuencia es alta se

observa un comportamiento predominantemente elástico, esto es porque la frecuencia no permite al material responder es decir que las cadenas no se pueden deslizar una sobre otra, en lugar de eso hay puntos de contacto entre las cadenas poliméricas, esto hace que a altas frecuencias el polímero se comporte como una red polimérica y no se vea la cadena polimérica de forma entera si no la parte en donde se hacen los cruces entre las cadenas. En la Figura 28 también es observado que materiales se comportan mayormente como sólidos o líquidos según sea el caso. El orden que siguen los materiales de acuerdo con su comportamiento sólido hacia líquido es A-SBS-H y A-SBS en el lote 1 y para los lotes 2 y 3, el material A-SBS tiene menores valores de ángulo de fase en el intervalo de frecuencia trabajado.

En la Figura 29 se observa la comparación del módulo complejo en el intervalo de frecuencia para los materiales A-SBS y A-SBS-H de los lotes 1, 2 y 3. Se observa tres gráficas en las cuales se tiene en el eje de las ordenadas el módulo complejo $|G^*|$ de los materiales en Pa, mientras en el eje de las abscisas frecuencia (s^{-1}). El módulo complejo nos muestra la magnitud de la viscoelasticidad en cada uno de los materiales, de las gráficas por tanto podemos observar que a bajas frecuencias o a tiempos grandes, la viscoelasticidad es pequeña y a tiempos pequeños o frecuencias grandes, la magnitud de la viscoelasticidad es mayor. También podemos decir que los materiales en orden ascendentes de viscoelasticidad son A-SBS y A-SBS-H para los lotes 2 y 3, y para el lote 1 es inverso aunque son muy similares los materiales viscoelásticamente las aportaciones viscosas y elásticas son diferentes, esto puede ser observado en la Figura 21 a); lo mismo se puede decir de la figura 22 c) donde los materiales a altos valores de frecuencia llegan a ser viscoelásticamente similares.

a)

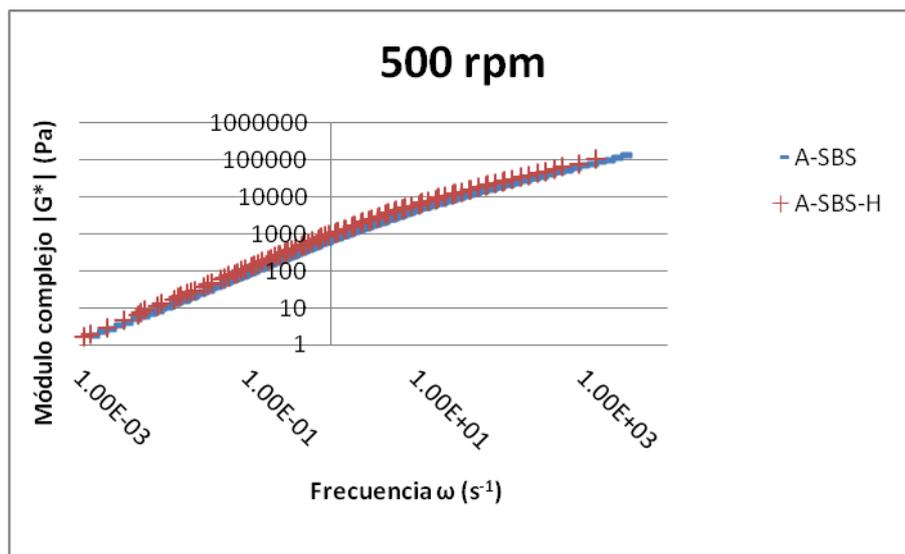
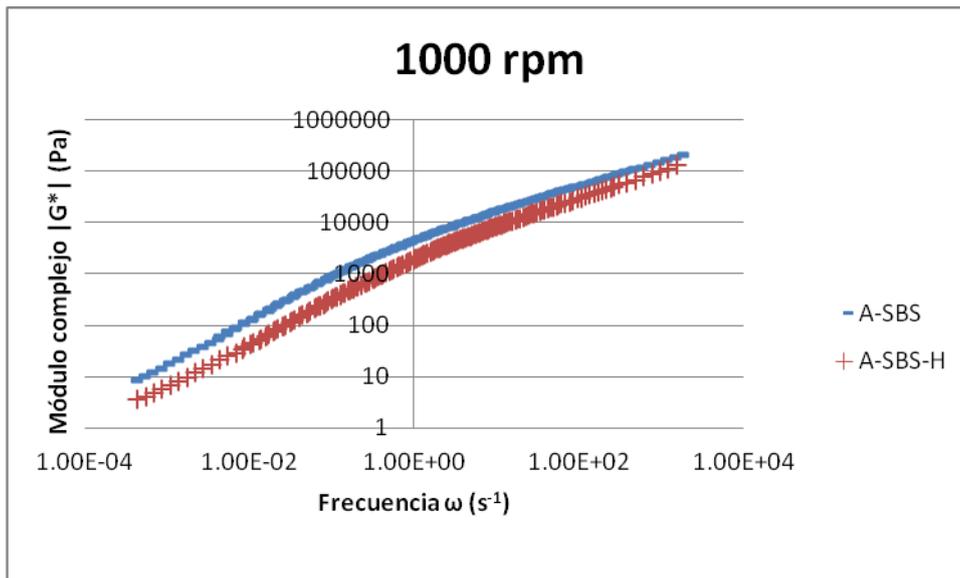


Figura 29.- Comparación del módulo complejo para los materiales A-SBS y A-SBS-H en los lotes 1 (a), 2 (b) y 3 (c).

b)



c)

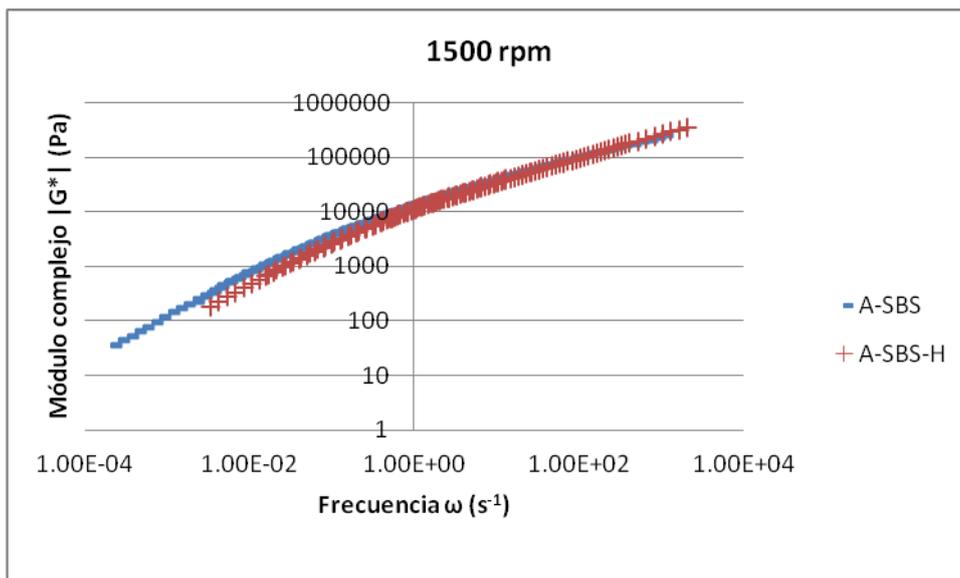
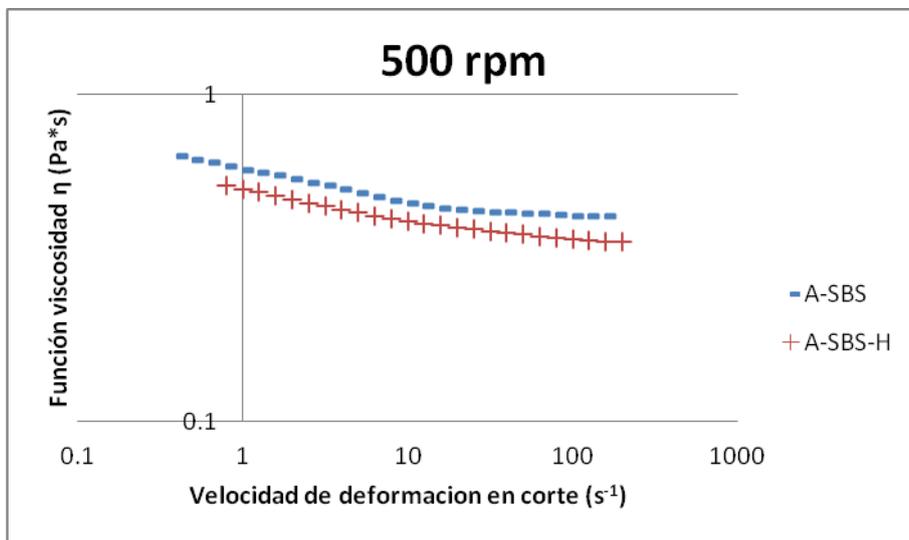


Figura 29.- Comparación del módulo complejo para los materiales A-SBS y A-SBS-H en los lotes 1, 2 y 3 (continuación).

Ahora se compara la función viscosidad de estos dos materiales en la Figura 30. En dicha figura se muestran 3 gráficas, en las cuales se tiene en el eje de las ordenadas, la función viscosidad (η) en $Pa \cdot s$ a $180^\circ C$, mientras que en el eje de las abscisas, el de la velocidad de deformación en corte en unidades (s^{-1}). Se aprecian los materiales A-SBS y A-SBS-H hechos en los lotes lote 1, 2 y 3, que presenta un mismo comportamiento en la función viscosidad, dicho comportamiento es que la función viscosidad decrece a medida que la velocidad de deformación en corte aumenta, este comportamiento es

conocido como adelgazante y anteriormente conocido también como pseudoplástico. Al mismo tiempo se observa que la magnitud de la función es diferente para los dos materiales, siendo el de mayor magnitud el material A-SBS y seguido del material A-SBS-H mencionados en orden descendente dicho orden tiene que ver con el tamaño de partícula polimérica siendo que en A-SBS se deforma de mayor manera la partícula polimérica. Los materiales estudiados a 1000 rpm se observan dos zonas, una donde el material es adelgazante y otra donde parece ser independiente de $\dot{\gamma}$ y se ha vuelto un valor constante, es decir, es una zona newtoniana. Para los materiales en el lote 3 se tiene similitud en la función viscosidad con dos zonas para el material A-SBS-H en la cual se muestran diferentes tipos de adelgazamiento lo cual se interpreta como un doble reacomodo del material al flujo.

a)



b)

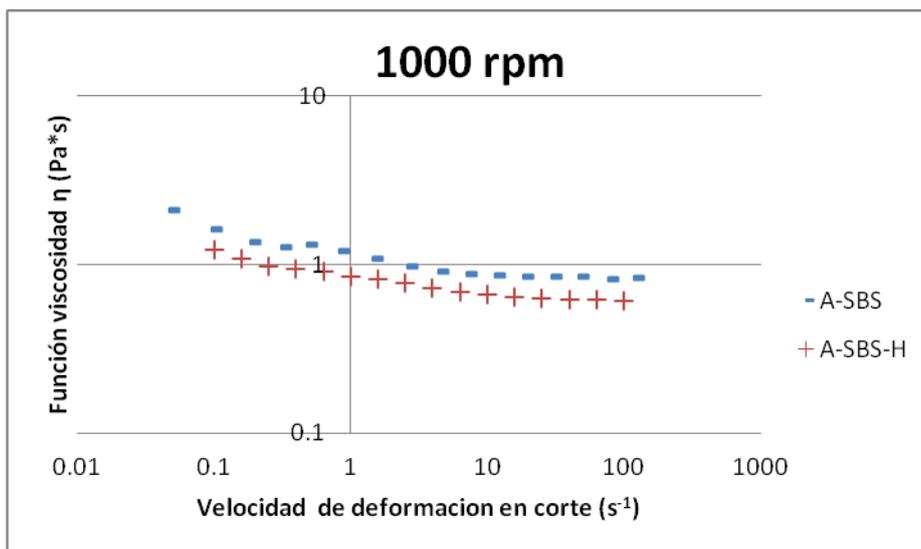


Figura 30.- Comparación de la función viscosidad para los materiales A-SBS y A-SBS-H en los lotes 1 (a), 2 (b) y 3(c).

c)

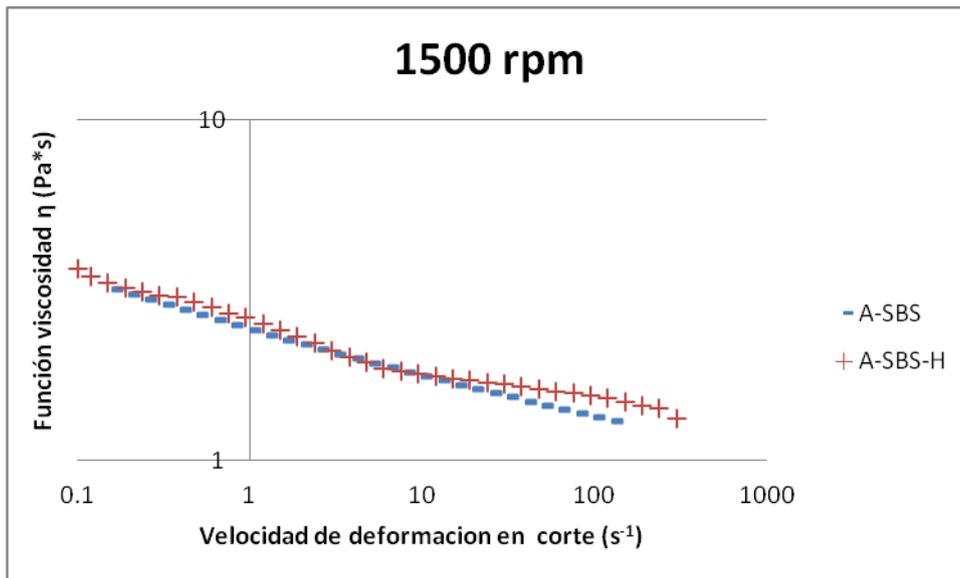


Figura 23.- Comparación de la función viscosidad para los materiales A-SBS y A-SBS-H en los lotes 1 (a), 2 (b) y 3 (c) (continuación).

Como se mencionó en el apartado para la descripción de la metodología experimental, las imágenes de microscopía mostradas anteriormente fueron analizadas por el programa Image-pro Mc, esto para conocer el diámetro promedio de las partículas; los resultados se muestran a continuación en la Figura 31, los intervalos ocupados para dicho gráfico se muestran en las Tablas 9, 10 y 11 los cuales son abiertos.

Tabla 9.- Especificación de las medidas de tamaño de partículas agrupadas para los intervalos usados en el análisis de microscopía en el lote 1.

Número	Intervalo (μm)
5	Superiores a 20
4	15-20
3	10-15
2	5-10
1	0-5

Tabla 10.- Especificación de las medidas de tamaño de partículas agrupadas para los intervalos usados en el análisis de microscopía en el lote 2.

Número	Intervalo (μm)
6	Superiores a 5
5	4-5
4	3-4
3	2-3
2	1-2
1	0-1

Tabla 11.- Especificación de las medidas de tamaño de partículas agrupadas para los intervalos usados en el análisis de microscopía en el lote 3.

Número	Intervalo (μm)
6	Superiores a 5
5	4-5
4	3-4
3	2-3
2	1-2
1	0-1

a)

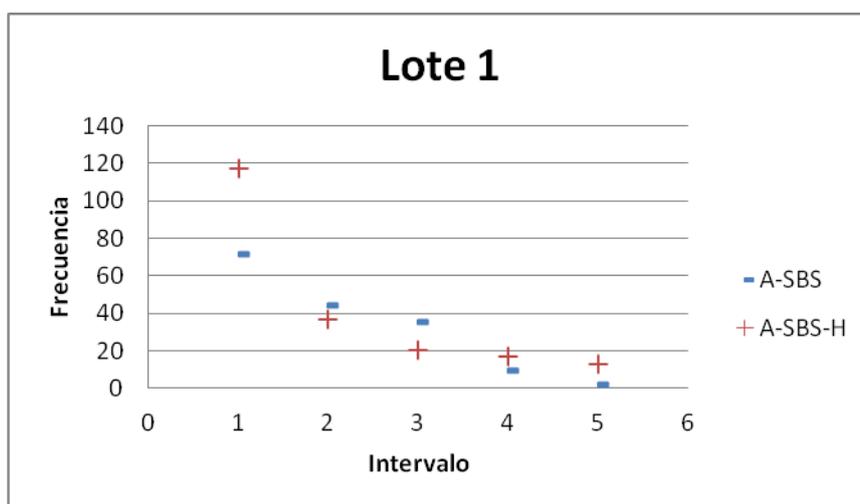
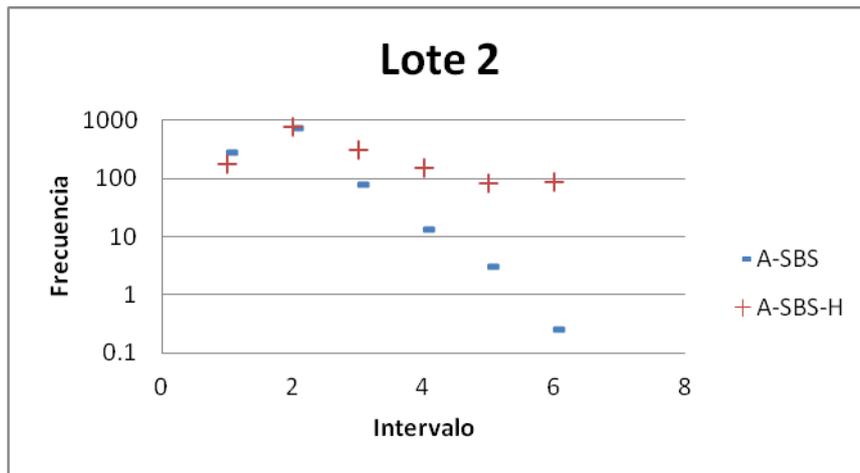


Figura 31.- Distribución de diámetros medios de los materiales A-SBS y A-SBS-H del lote 1, 2 y 3.

b)



c)

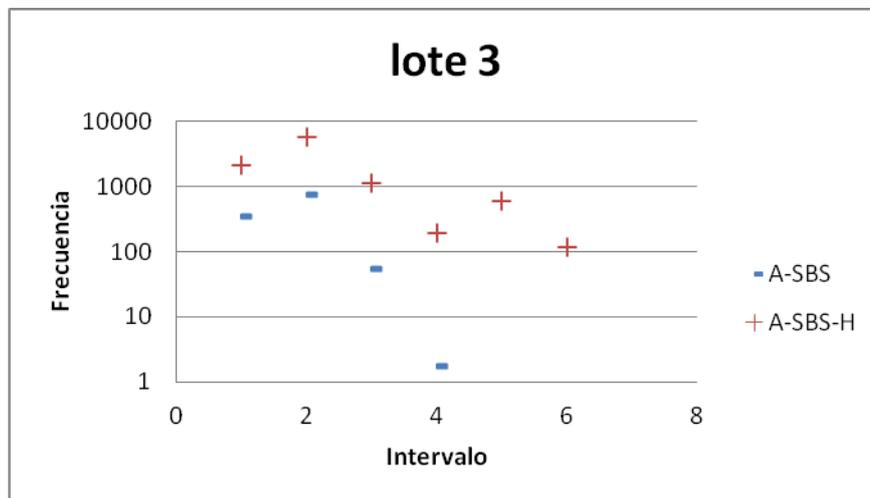


Figura 31.- Distribución de diámetros medios de los materiales A-SBS y A-SBS-H del lote 1, 2 y 3 (continuación).

En las Tablas 9, 10 y 11 se especifican los intervalos, que son utilizados en el eje de las abscisas en las gráficas de la Figura 31, de esta forma la especificación para el intervalo de la gráfica a) se encuentra en la Tabla 9, para b) en la Tabla 10 y para c) en la Tabla 11. En dicha figura se presentan tres gráficos donde se observa la distribución de diámetros de las partículas poliméricas dentro del asfalto en cada uno de los materiales A-SBS y A-SBS-H. En los gráficos de la Figura 31 en el eje de las ordenadas se tiene la frecuencia del tamaño de las partículas de polímero en el asfalto. Conociendo las especificaciones de cada uno de los intervalos se conoce que se asigna el número 1 del eje de las abscisas para las partículas más pequeñas, conforme este eje crece en dirección positiva, las partículas consideradas en los intervalos son mayores. Se considera los dos últimos puntos de los gráficos, donde se encuentra la información de las partículas para diámetros promedio superiores a 20 μm y de 15 a 20 μm (tabla 7 y

gráfica a), superiores a 5 μm y de 4 a 5 para el caso de las tablas 8 y 9, también para las gráficas b y c de la Figura 31, si se ordenan los materiales de mayor a menor concentración de partículas de ese tamaño para el lote 1, 2 y 3. Entonces se obtiene el siguiente orden: A-SBS-H y A-SBS.

Lo primero que destaca en esta comparación es que los asfaltos que fueron modificados con polímeros hidrogenados presentan mayor concentración de partículas de polímero con diámetros grandes, independientemente de la velocidad de agitación. Esto es un indicador de que los polímeros SBS hidrogenados son más resistentes a la velocidad de deformación ocupada, debido a que estos no se deformaron tanto dentro del asfalto como los polímeros SBS. Esto se debe a que al estar hidrogenados no presentan enlaces de configuración cis en los dobles enlaces, este tipo de enlace hace que las cadenas hidrocarbonadas no puedan empaquetarse tan bien como los mismos materiales hidrogenados. De esta manera los materiales hidrogenados pueden empaquetarse mejor, tienen las moléculas mayor área de contacto y hay más fuerzas intermoleculares que hacen que el trabajo de adhesión del material sea mayor y así resistir la velocidad de deformación.

Hay una dificultad para poder comparar las modificaciones de asfalto con polímeros diferentes debido a que se deforman de manera diferente. Por esta razón los asfaltos modificados con el polímero hidrogenado en el lote 1 resultaron con un módulo de almacenamiento mayor que el de los no hidrogenados. Sin embargo cuando se hizo mayor la velocidad de agitación en los lotes 1 y 2, los asfaltos modificados con polímero, tienen un módulo de almacenamiento mayor que los hidrogenados, pero también tienen un grado de deformación mayor. Por esta razón, si se deseara comparar el desempeño de dos materiales diferentes, es necesario tener el mismo grado de deformación en las partículas poliméricas.

5.5.- Comparación entre los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S.

En el apartado anterior se llevó a cabo la comparación de los materiales A-SBS y A-SBS-H. En este apartado se comparan los materiales con azufre; para llevar a cabo la comparación de dichos materiales se hace uso de gráficos los cuales contienen información de los ángulos de fase, los módulos complejos y funciones viscosidad, en el caso de la reometría; para el análisis de la microscopía de fluorescencia, se hace el análisis de las micrografías por medio de software.

Se observa ahora el comportamiento de los ángulos de fase para los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S en la Figura 32 de los lotes 1, 2 y 3, en los gráficos identificados como a),

b) y c) respectivamente. En el eje de las ordenadas se encuentra el ángulo de fase en grados y en el eje de las abscisas la frecuencia (s^{-1}). Se puede observar para los tres lotes se tiene un comportamiento del ángulo de fase en el cual este disminuye conforme aumenta la frecuencia. Puede ser observado también un orden en magnitud para el gráfico a), donde el ángulo de fase para el material A-SBS-H-S es menor que para el material A-SBS-S, aunque hay un entrecruzamiento en los comportamientos a bajos ángulos de frecuencia, parecido a como se observó en la Figura 28 en los gráficos a) y b), este comportamiento creciente tiene que ver con que se le suministra energía al material pero esta se disipa y solo se almacena una parte, esta parte almacenada permanece constante por un intervalo de frecuencias mostrando la estructura de sólido débil por las interacciones de la matriz con la fase dispersa, mientras la energía disipada crece, creciendo de esta manera G'' , también puede ser observado como el ángulo de fase llega a un valor constante para los dos materiales, es decir, la relación entre G' y G'' ya no cambia, si los valores de los módulos son considerados constantes, entonces se tiene un comportamiento similar al que muestra un polímero entrecruzado. Para b) de la Figura 32, se tiene el mismo orden en la magnitud de los valores del ángulo de fase, es decir, A-SBS-S tiene valores más altos que A-SBS-H-S, solo que en esta no hay entrecruzamiento de los comportamientos y solo se muestra la zona de decrecimiento de δ debido a los contactos entre las moléculas del material. En el gráfico c) de la Figura 32 a bajas frecuencias el valor de ángulo de fase del material A-SBS-S es mayor que el de A-SBS-H-S, mientras que para las frecuencias mayores a 10 este comportamiento se invierte perdiéndose el efecto de la hidrogenación.

a)

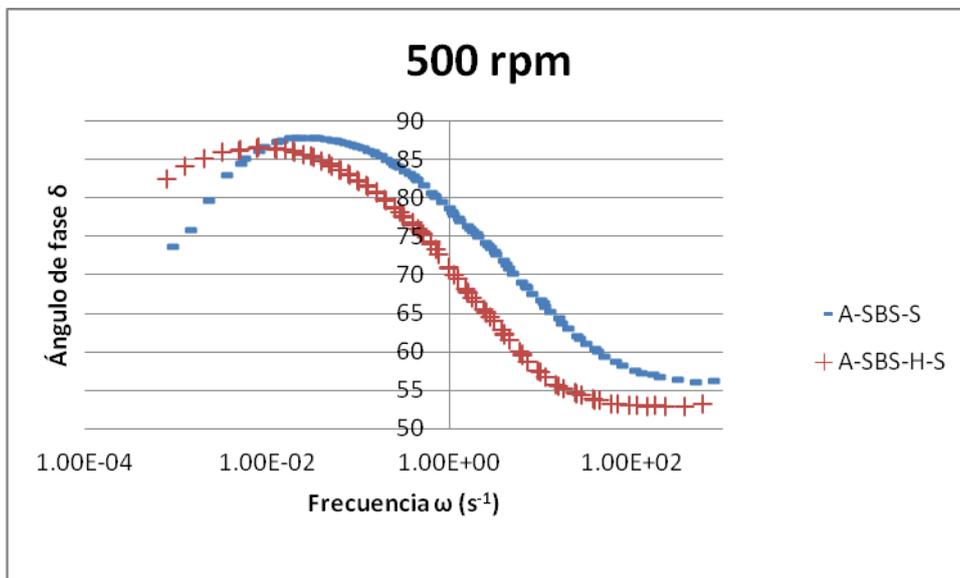
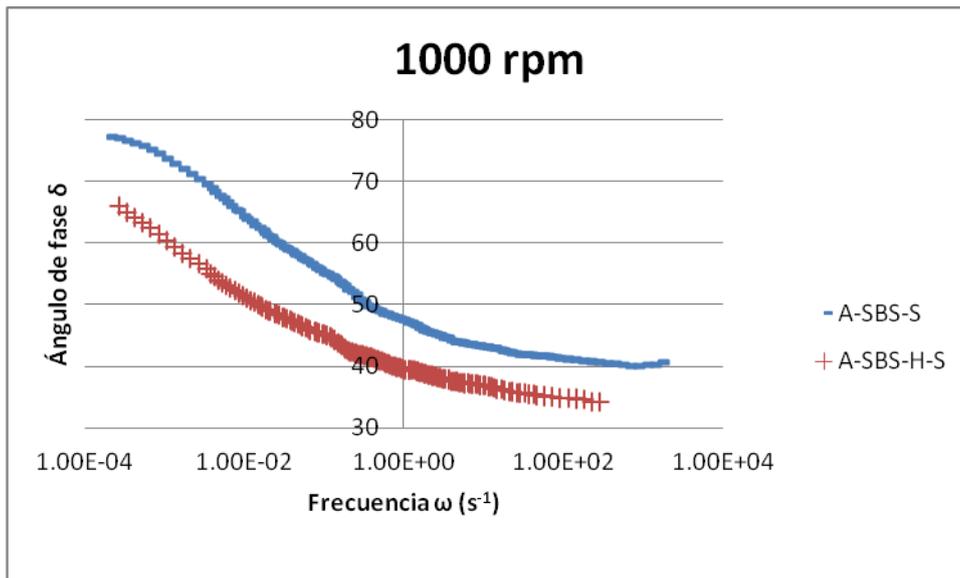


Figura 32.- Comparación de los ángulos de fase de los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S en los lotes 1 a), 2 b) y 3 c).

b)



c)

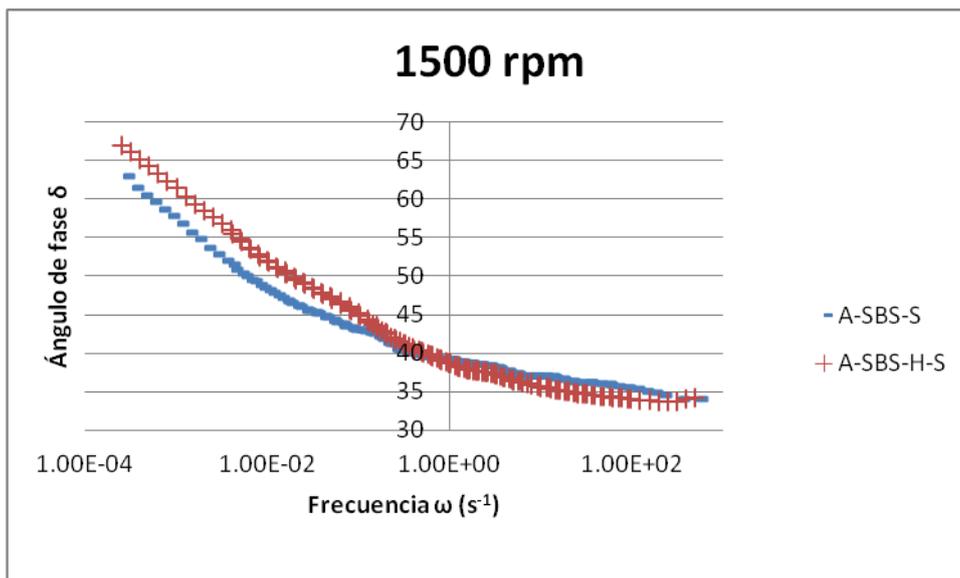
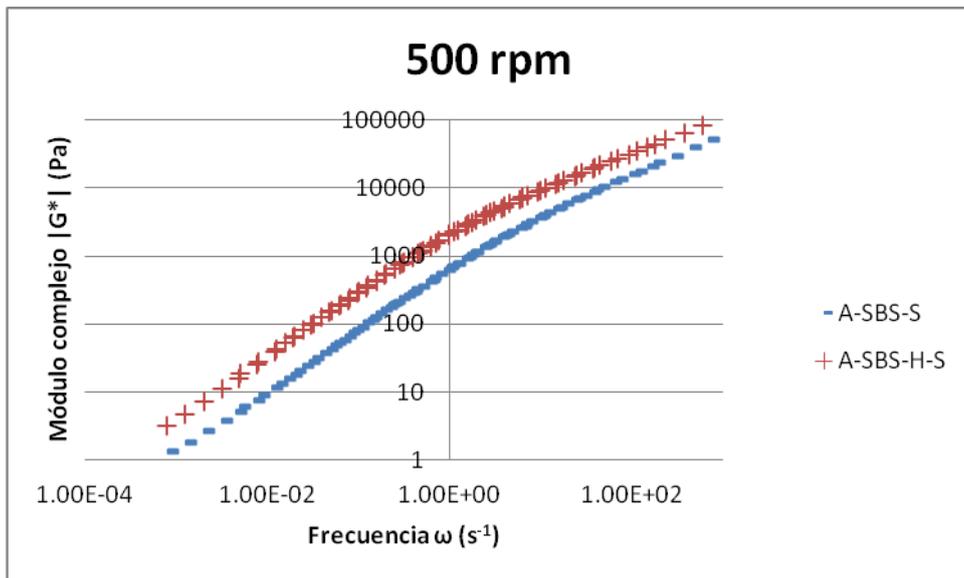


Figura 32.- Comparación de los ángulos de fase de los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S en los lotes 1 a), 2 b) y 3 c) (continuación).

Para la Figura 33, son mostrados tres gráficos, en donde el comportamiento del módulo complejo se tiene en el eje de las ordenadas (Pa), y el intervalo de frecuencia trabajado en el eje de las abscisas (s^{-1}). El comportamiento del módulo complejo es igual para los tres gráficos en el sentido de que es bajo con frecuencias pequeñas y crece conforme ésta lo hace. El orden de la magnitud en los módulos complejos para los todos los gráficos es el mismo, es decir, el mayor es el material A-SBS-H-S seguido de A-SBS-S. Sin embargo en el gráfico c) son muy similares las magnitudes de la viscoelasticidad

debido a que sus aportaciones elásticas y viscosas también son muy parecidas las cuales puedes ser vistas en la Figura 32 c) aunque en el intervalo de frecuencias menores a $1.6 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ las aportaciones del material A-SBS-H-S son mas viscosas que las de A-SBS-S.

a)



b)

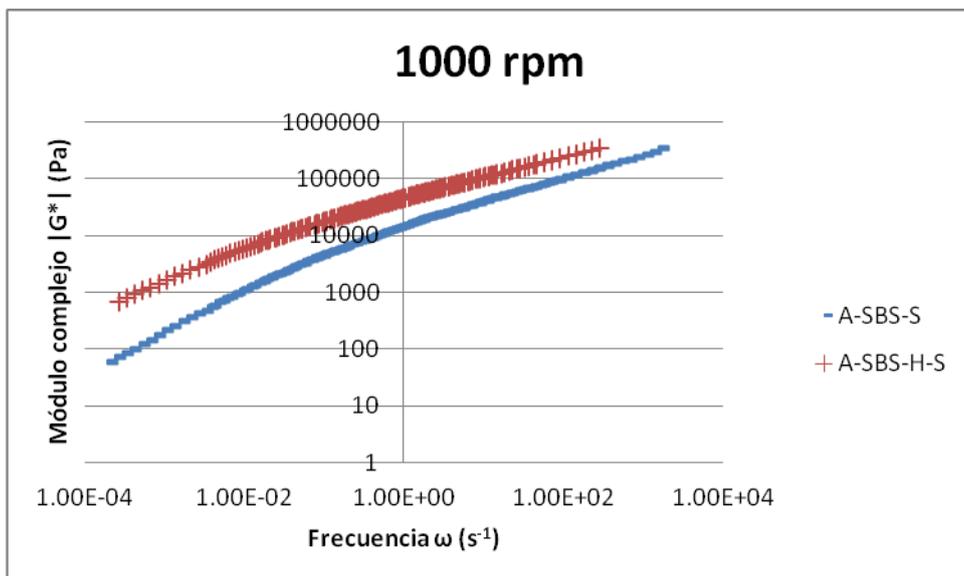


Figura 33.- Comparación de los módulos complejos $|G^*|$ de los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S en los lotes 1 (a), 2 (b) y 3 (c).

c)

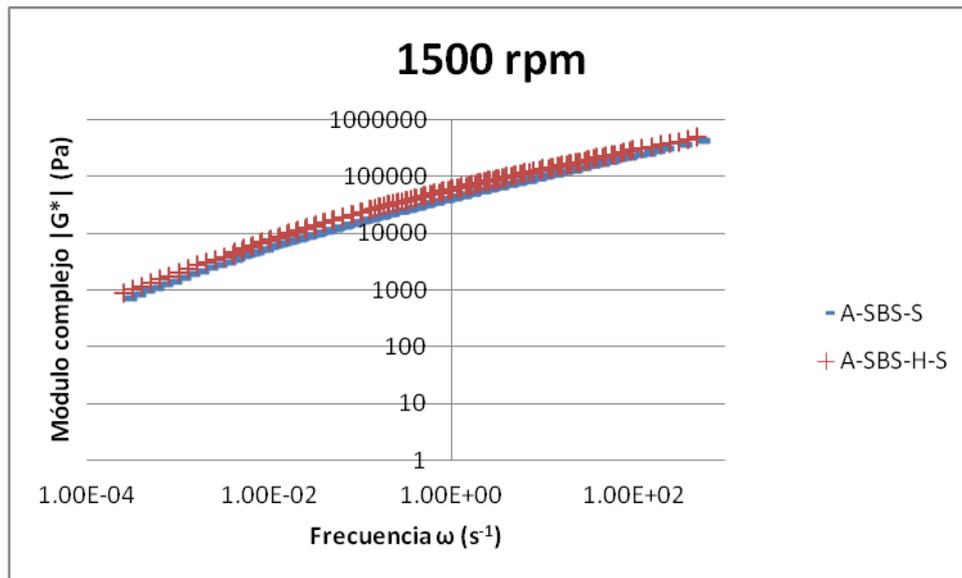
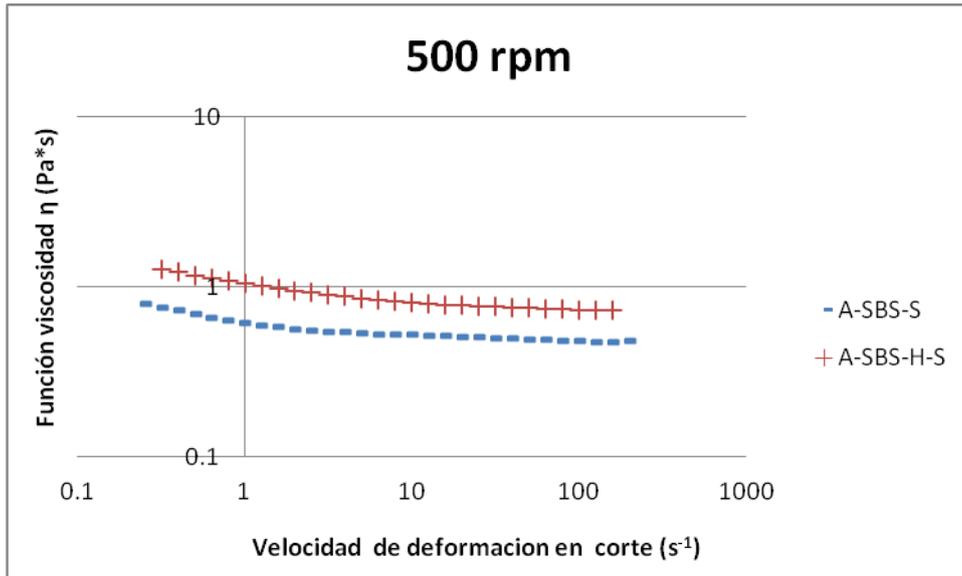


Figura 33.- Comparación de los módulos complejos $|G^*|$ para los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S en los lotes 1 a), 2 b) y 3 c) (continuación).

La Figura 34 muestra un gráfico en el que se presenta la comparación entre los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S, de la función viscosidad η , en la cual se tiene en el eje de las ordenadas a la función viscosidad (Pa*s) y en el eje de las abscisas la velocidad de deformación en corte (s^{-1}). En todos los materiales observados en la figura se presenta un comportamiento decreciente de la función viscosidad con respecto al crecimiento de la velocidad de deformación en corte, como en los materiales A-SBS y A-SBS-H, estos también presentan el comportamiento conocido como adelgazante, aunque el que presenta una caída de la función viscosidad mayor es el material A-SBS-H-S. Mientras que el material A-SBS-S, sólo presenta una caída muy pequeña de la función viscosidad, y han llegado a la zona de viscosidad infinita para la gráfica a) de la Figura 34. Para la grafica b) un comportamiento adelgazante para el material A-SBS-H-S y dos comportamientos adelgazantes y uno newtoniano en el material A-SBS-S, teniendo la zona newtoniana entre las dos adelgazantes; las zonas en donde decrece la viscosidad son aquellas donde hay reacomodo del material molecular al flujo, una explicación a este fenómeno es que se acomodan ciertas estructuras primero ocasionando una zona de adelgazamiento, pero la $\dot{\gamma}$ no es la suficiente para que las segundas estructuras se acomoden al flujo por lo que hasta que $\dot{\gamma}$ llegue a donde ocurre el segundo reacomodo del material será una zona newtoniana, una vez que se tenga la velocidad de deformación suficiente para el reacomodo de las segundas estructuras se ocasiona entonces la segunda zona de adelgazamiento en η . Para la gráfica c) de la figura se tiene un comportamiento principalmente adelgazante del fluido A-SBS-H-S que incluso llega a ser menos viscoso que el material A-SBS-S y donde se presentan dos zonas de adelgazamiento por dos reacomodos de las estructuras al flujo.

Para cada material que presente el fenómeno de adelgazamiento en la función viscosidad, se tienen tres zonas de comportamiento. La primera es newtoniana presentada a $\dot{\gamma}$ muy pequeñas, la segunda una zona de disminución de la función viscosidad hasta llegar a la tercera zona que es newtoniana, en dicha zona la función viscosidad también es conocida como zona de viscosidad infinita.

a)



b)

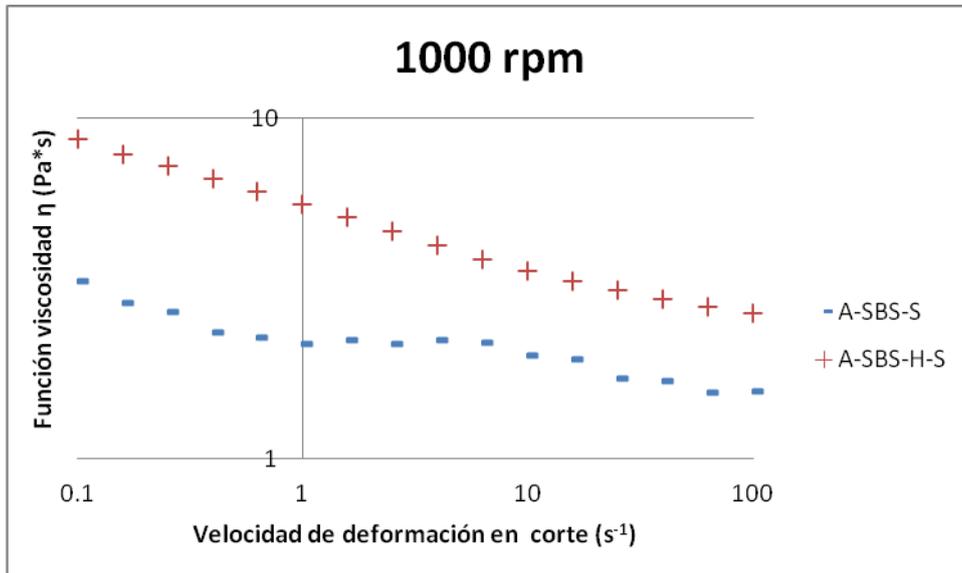


Figura 34.- Comparación del comportamiento de la función viscosidad para los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S en los lotes 1 (a), 2 (b) y 3 (c).

c)

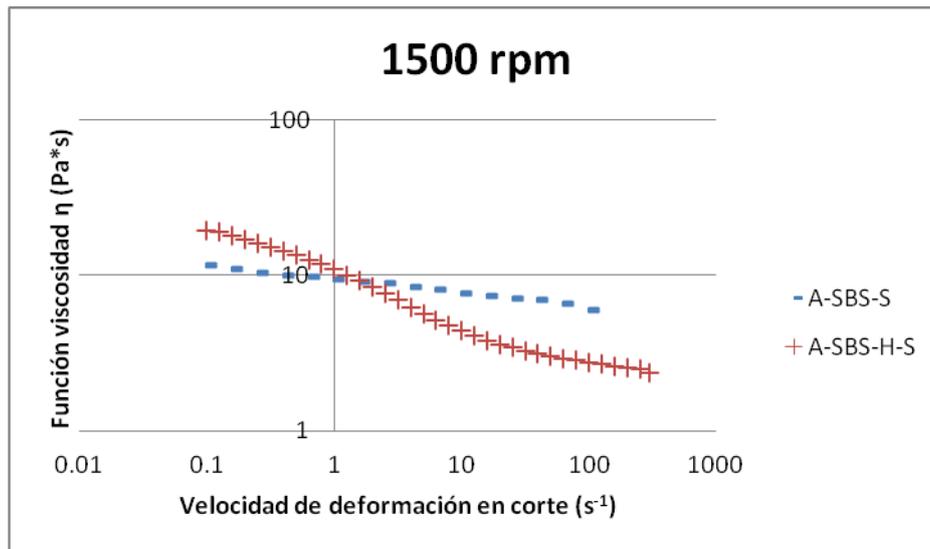


Figura 34.- Comparación del comportamiento de la función viscosidad para los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S en los lotes 1 (a), 2 (b) y 3 (c) (continuación).

Se muestra en la Figura 35 dos gráficos, en el que se observa el análisis de las fotografías tomadas de los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S para los lotes 1 a) y 2 b). Los números puestos en el eje de las abscisas son intervalos, mientras en el eje de las ordenadas se tiene la frecuencia del tamaño de las partículas agrupados en los intervalos. Los intervalos manejados en el eje de las abscisas, son especificados en la tabla 9 para a) y 10 para b), dichas tablas se encuentran en la sección anterior.

a)

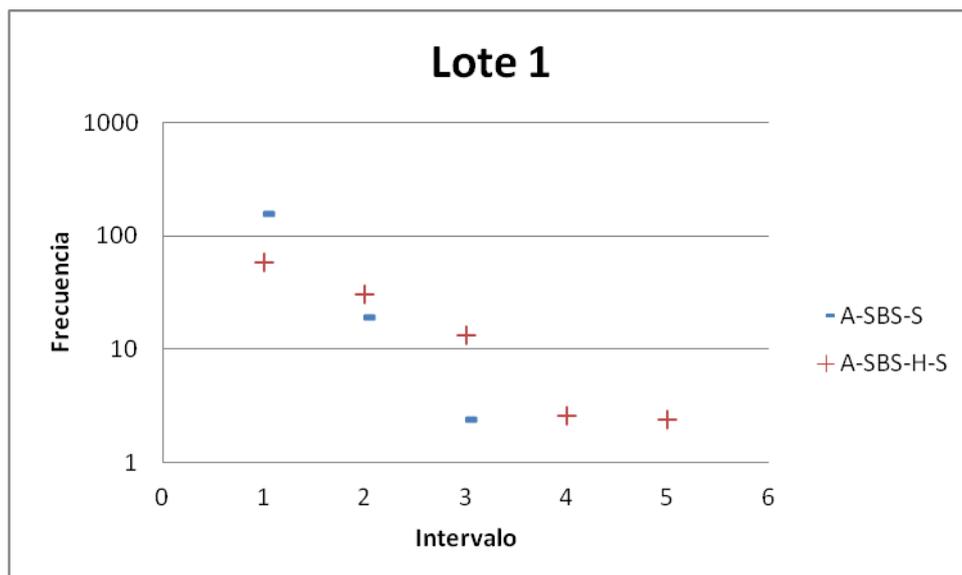


Figura 35.- Comparación de los diámetros medios de los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S en los lotes 1 a) y 2 b).

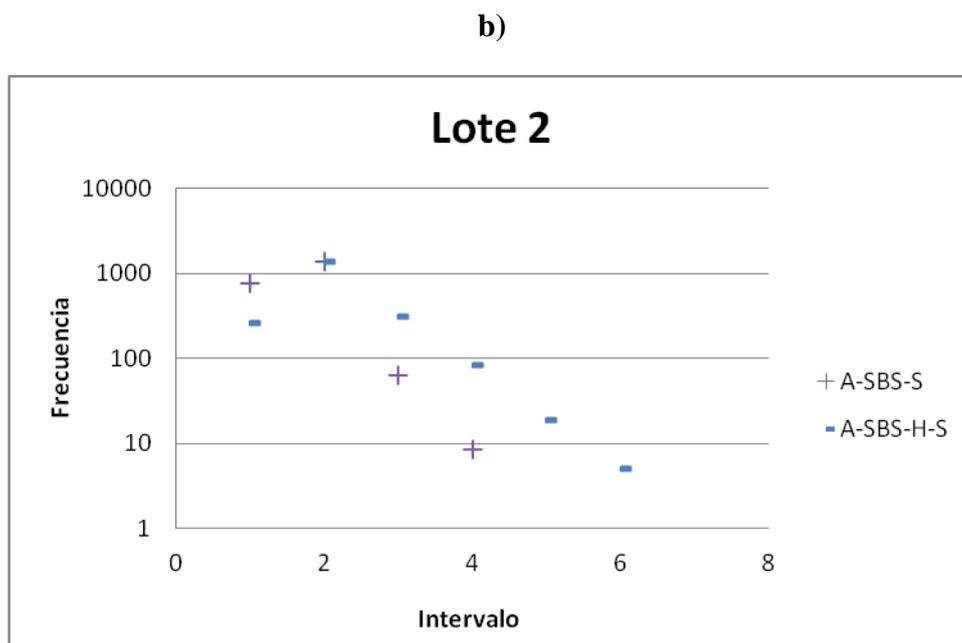


Figura 35.- Comparación de los diámetros medios de los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S en los lotes 1 a) y 2 b) (continuación).

Lo que se aprecia en la Figura 35 a) considerando los últimos tres valores en los intervalos en el eje de las abscisas, que es donde se encuentran la información de las partículas de mayor tamaño. El orden de los materiales de una mayor concentración en las partículas de mayor a menor tamaño dentro de cada uno de los materiales en este gráfico son A-SBS-H-S y A-SBS-H-S. Para el gráfico correspondiente al lote dos en la figura 28 se tiene el mismo comportamiento en la concentración de partículas de diámetros grandes, lo que sugiere que el material hidrogenado es más resistente a la velocidad de deformación, proporcionada por la agitación en dicho lote. Para el lote tres no fue posible hacer la comparación de los dos materiales, debido al tamaño de partícula de polímero de dicho material, ya que el material fue dispersado de una forma que pareciera estar presente en todo el material asfáltico.

5.6.- Comparación de las diferentes velocidades de agitación.

5.6.1.- Análisis del material A-SBS.

Ahora se hace la comparación de resultados para cada material, es decir, se compara el efecto de la condición de mezclado en la agitación de los diferentes materiales. En la Figura 36, se tiene en el eje de las ordenadas el ángulo de fase δ en grados y en las

abscisas la frecuencia en s^{-1} . La diferencia que se dio entre cada uno de los lotes fue la variación en la velocidad de agitación, esto hizo que las partículas a mayores velocidades de agitación fueran mas pequeñas. Por lo que se puede afirmar con estos experimentos que entre menor es la partícula polimérica mayor es el área de contacto con el asfalto y menor es el ángulo de fase, de tal forma que si se desea obtener un material con un comportamiento más elástico sería conveniente aumentar la velocidad de agitación en el proceso de mezclado.

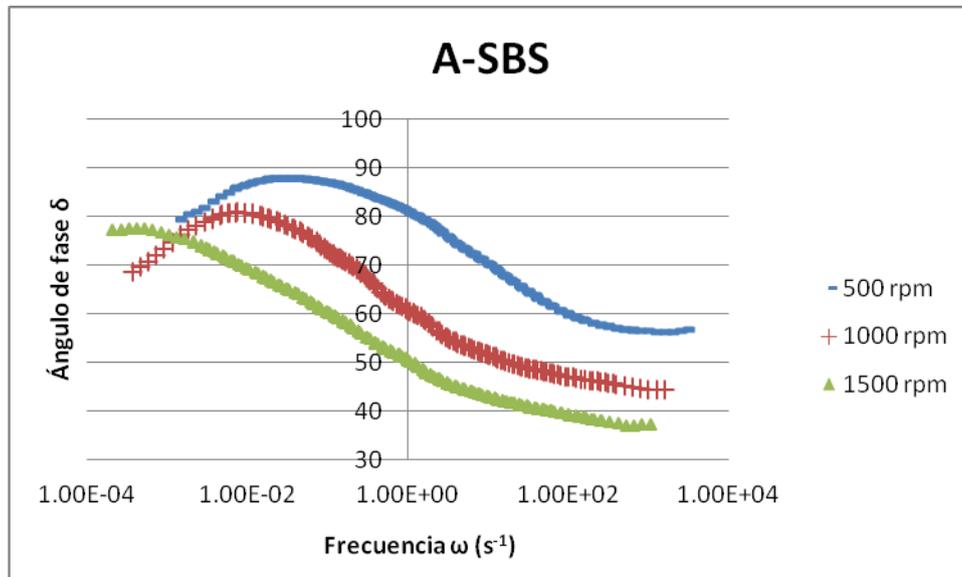


Figura 36.- Comparación de los ángulos de fase del material A-SBS en los lotes 1, 2 y 3.

En los materiales a 500 y 1000 rpm se presenta a bajas frecuencias una zona de crecimiento de ángulo de fase, esta razón ocurre por una razón explicada en la figura 25 a). Se observa también un máximo en las diferentes curvas, el valor de los máximos va a depender del lote y el orden de mayor a menor valor de los mismos es 500, 1000 y 1500. El significado físico del máximo es el desvanecimiento de la estructura sólida débil formada a frecuencias bajas por la interacción de la matriz con la fase dispersa es decir del polímero con la fracción aromática de los maltenos. Además de esto el único material que alcanza un ángulo de fase constante es el material del primer lote.

En la Figura 37, se muestra un gráfico en el cual se tiene en el eje de las ordenadas el módulo complejo $|G^*|$ (Pa), contra la frecuencia (s^{-1}). Se observa que con menor tamaño de partícula hay una mayor magnitud de la viscoelasticidad del material. Se puede observar como el material a 500 rpm es diferente viscoelásticamente, pero que los materiales del lote 2 y 3 a bajas frecuencias son diferentes pero a medida que la frecuencia aumenta los materiales son viscoelásticamente más similares, aunque hay

Figura 38.- Comparación de la función viscosidad de los lotes 1, 2 y 3 en el material A-SBS.

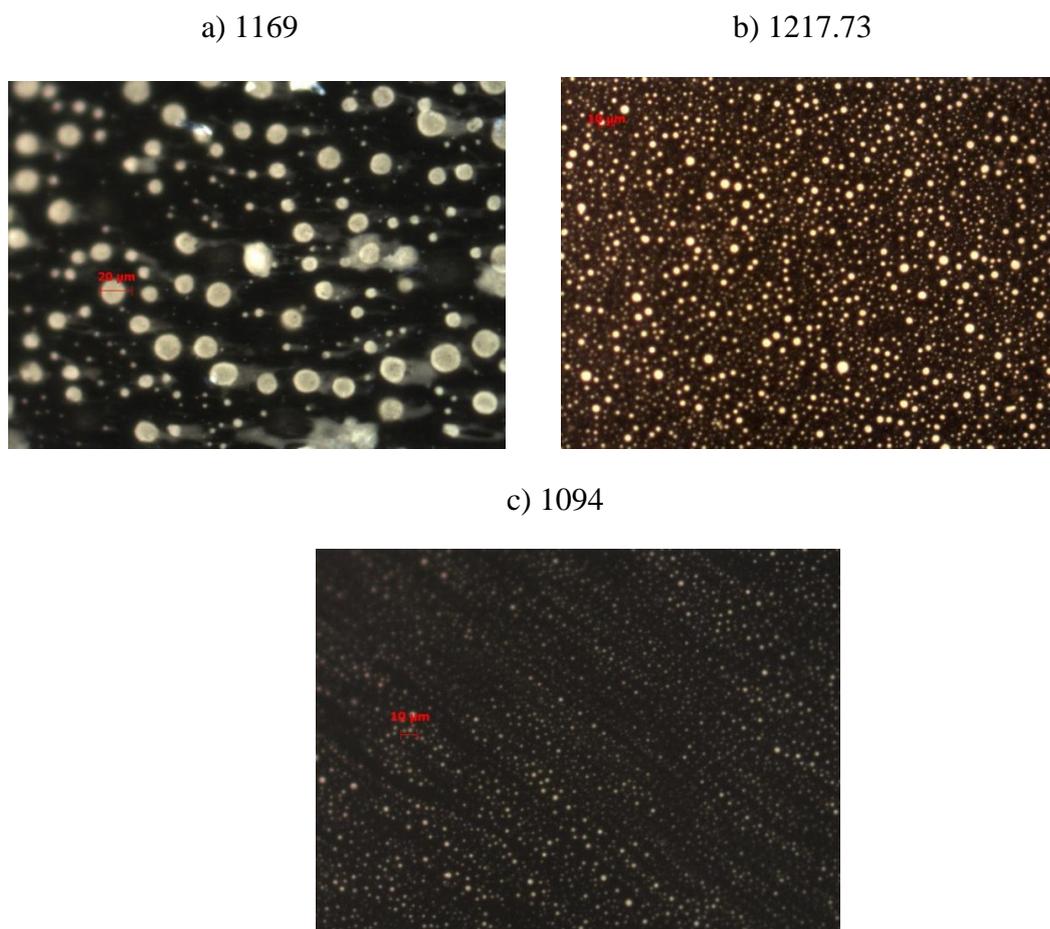


Figura 39.- Fotografías de A-SBS de los lotes 1 (a), 2 (b) y 3 (c).

La Figura 39 muestra fotografías del material en los diferentes lotes, se puede observar que a mayores velocidades de agitación se hace más pequeña la partícula de polímero inmersa en el asfalto. En la parte superior de estas imágenes se muestra un número, el cual es una relación de la velocidad de agitación con la viscosidad considerada para todas las muestras a 100 s^{-1} , que son velocidades de deformación que generalmente se encuentran en un mezclador dichos números serán analizados con mayor detalle en el apartado 5.6.4.

5.6.2.- Análisis del material A-SBS-H.

Se describe el comportamiento en los análisis reométricos, del material A-SBS-H, las funciones materiales analizadas para dicho material son los ángulos de fase δ , el módulo complejo $|G^*|$, y la función viscosidad η . Primero se analiza el ángulo de fase en la

Figura 40, se puede observar que el orden es el mismo que en el material A-SBS en donde el más elástico es el material hecho en el lote 3, seguido del 2 y el menor es el del lote 1. El comportamiento mostrado por los materiales puede ser dividido por zonas. La primera zona es una de crecimiento a frecuencias pequeñas este crecimiento se da por la formación de la estructura sólido débil explicada anteriormente, la segunda zona es el decrecimiento del ángulo de fase por el movimiento oscilatorio suministrado al material, haciendo que los contactos de las diferentes moléculas puedan ser observados y el material se haga mas elástico. Y la tercera zona es aquella donde a frecuencias altas la relación entre G'' y G' no cambia, considerándose como un comportamiento de red polimérica, la elasticidad de la red varía dependiendo de la partícula polimérica en el material.

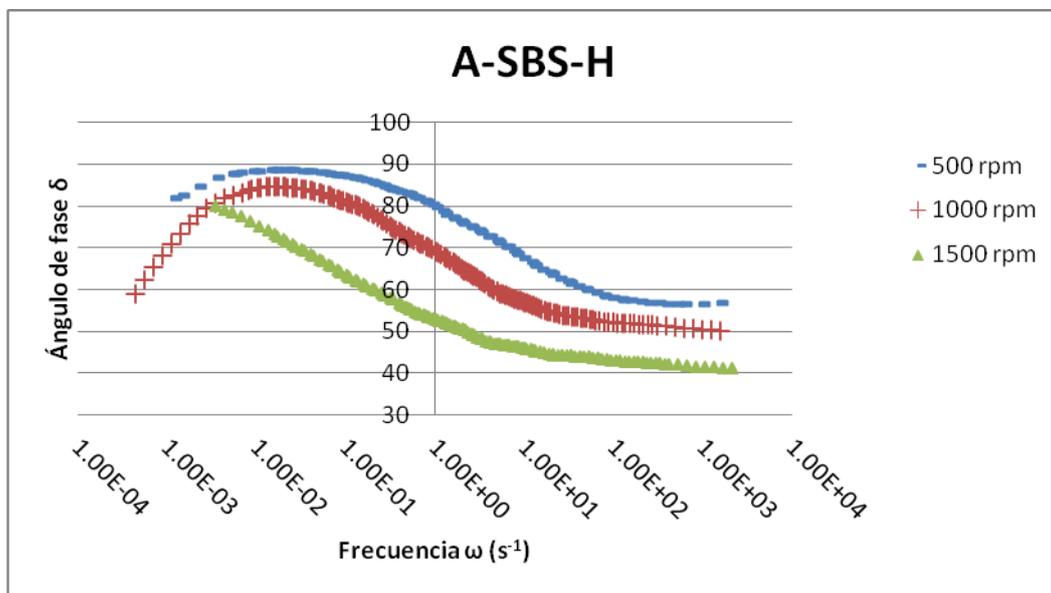


Figura 40.- Ángulo de fase de A-SBS-H para los diferentes lotes.

En la Figura 41, es mostrado un gráfico, en el cual se observa el comportamiento del módulo complejo $|G^*|$ del material A-SBS-H, en los distintos lotes hechos en el presente trabajo en el intervalo de frecuencias (s^{-1}) trabajado. Lo observado en esta figura es que entre mayor es la velocidad de agitación mayor es la magnitud de la viscoelasticidad. También puede observarse que los materiales del lote 1 y 2 tienen diferentes $|G^*|$ en bajas frecuencias, pero conforme aumenta esta se hacen viscoelásticamente similares aunque las aportaciones viscosas y elásticas nos son las mismas como lo indica el ángulo de fase de los materiales.

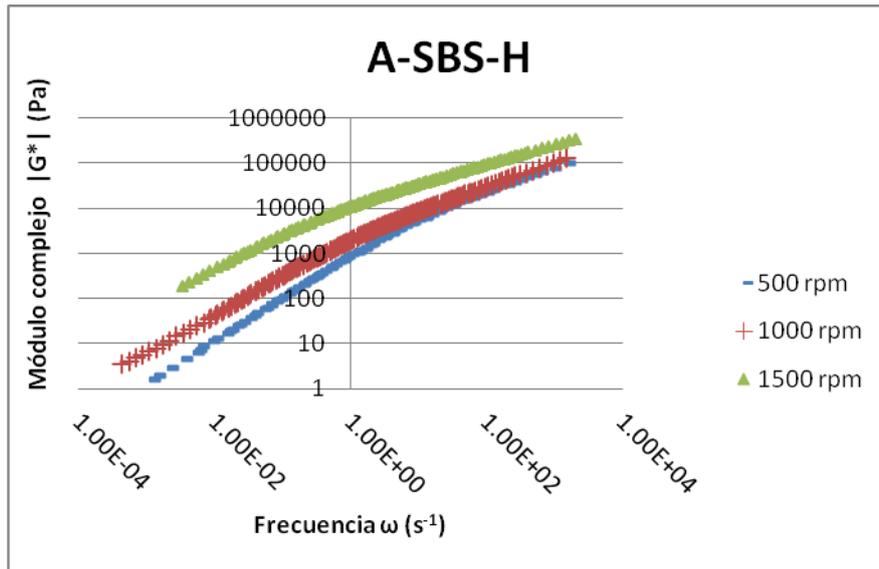


Figura 41.- $|G^*|$ para el material A-SBS-H en los lotes 1,2 y 3.

En la Figura 42 se tiene a la función viscosidad η en el eje de las ordenadas ($Pa \cdot s$), mientras en el eje de las abscisas a la velocidad de deformación en corte en (s^{-1}). En este gráfico se tiene la comparación de la función viscosidad del material A-SBS-H el cual se hizo en tres diferentes velocidades de agitación. Los tres materiales muestran un comportamiento adelgazante de la función viscosidad con el aumento de la velocidad de deformación en corte. El fenómeno de adelgazamiento aumenta cuando se aumenta la velocidad en la agitación del proceso, además de aumentar también la viscosidad del material deseado debido al tamaño de la partícula polimérica dentro del asfalto.

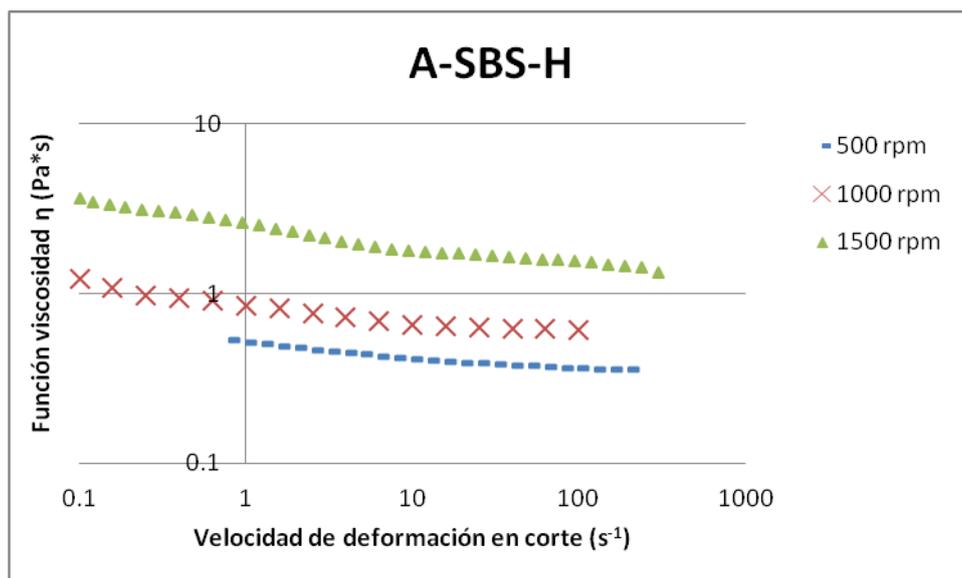
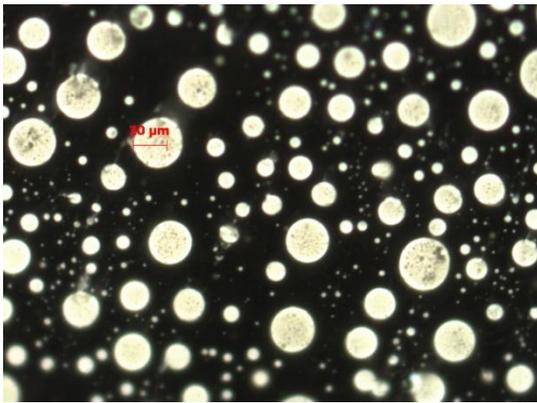


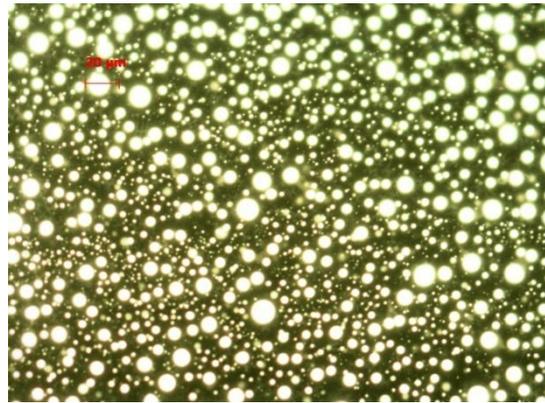
Figura 42.- Comparación de la función viscosidad del material A-SBS-H de los lotes 1, 2 y 3.

En la Figura 43, se muestran un conjunto de las fotografías hechas al material A-SBS-H en los lotes 1 a), 2 b) y 3 c). Donde se puede apreciar la reducción del tamaño de partícula. También es posible visualizar que conforme se le aplica mayor agitación al material parece ser menos polidisperso con respecto al tamaño de las partículas de polímero. En la parte superior de la fotografía es mostrado un número el cual es una relación de la velocidad de agitación en el mezclado en caliente y la viscosidad del material.

a) 1369.86



b) 1638.001



c) 970.87

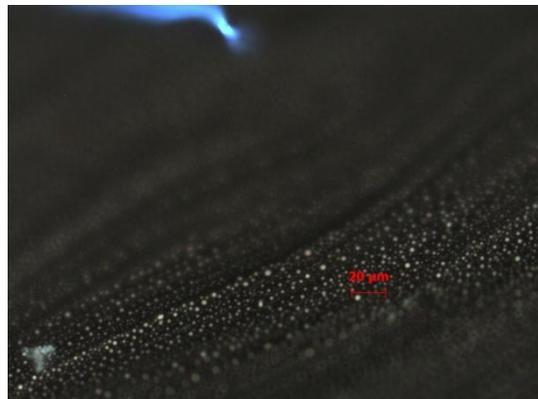


Figura 43.- Fotos del material A-SBS-H para los lotes 1 (a), 2 (b) y 3 (c).

5.6.3.- Análisis del material A-SBS-S.

Para el análisis del material A-SBS-S, se hace uso de la Figura 44 y 45, donde se describe el comportamiento del ángulo de fase δ y el módulo complejo en el eje de las ordenadas y la frecuencia (s^{-1}) para las abscisas en sus respectivas Figuras. El comportamiento para este material es el mismo que los anteriores ya que a mayores

que destacar que las aportaciones viscosas y elásticas son diferentes, y esto último puede ser observado en sus ángulos de fase en la Figura 36.

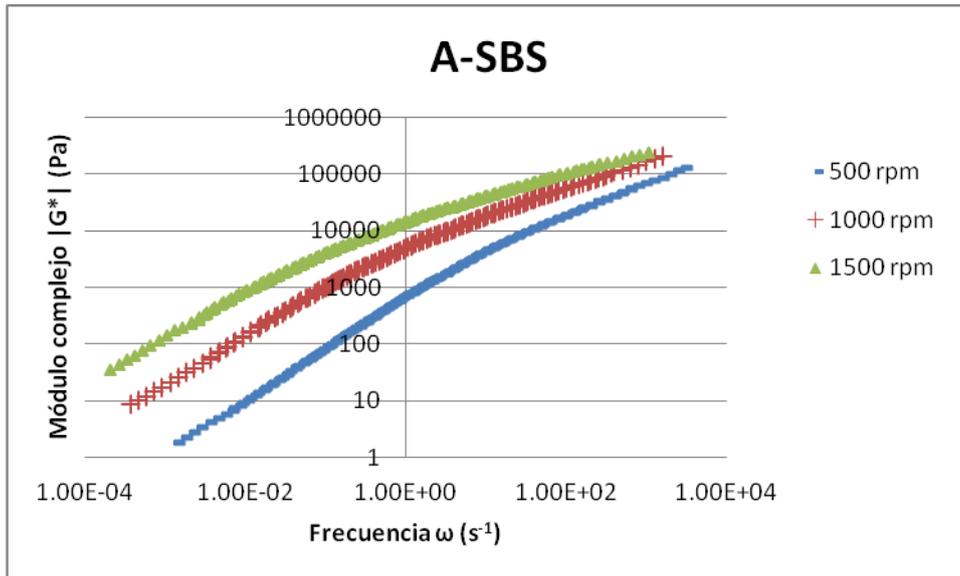
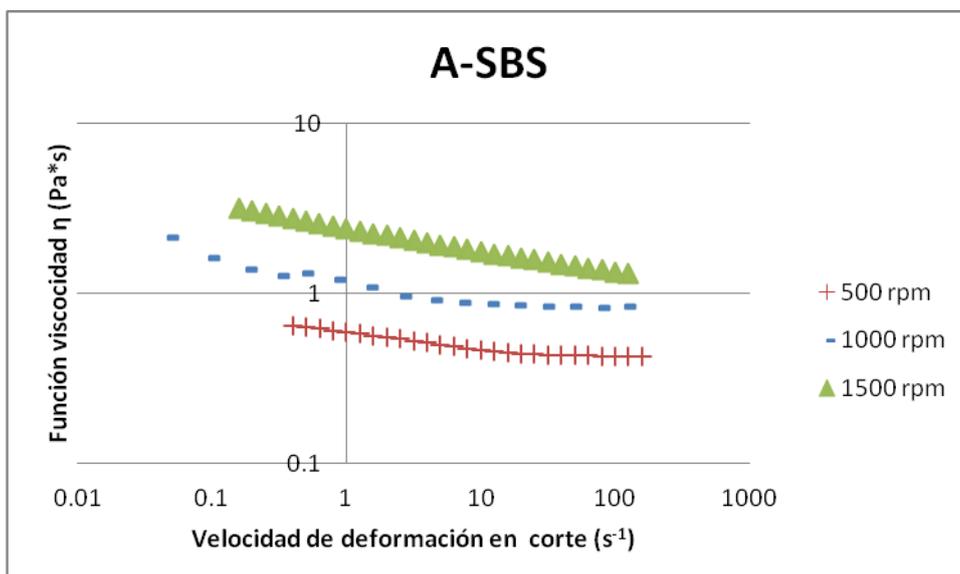


Figura 37.- Módulo complejo $|G^*|$ de A-SBS en los distintos lotes.

En la Figura 38, se tiene un gráfico en el cual en el eje de las ordenadas se tiene a la función viscosidad η en $Pa*s$, y en el eje de las abscisas la velocidad de deformación en corte. En el gráfico se comparan tres materiales A-SBS a distintas velocidades de agitación, los cuales corresponden al los lotes 1, 2 y 3. Todos lo materiales muestran un comportamiento adelgazante a la velocidad de deformación en corte. Sin embargo unos muestran una caída mayor que otros, mientras se aumenta la velocidad de agitación en el proceso de mezclado, los materiales se hacen más adelgazantes. Además de que los materiales del lote 1 y 2 alcanzan la zona newtoniana ya que sus viscosidades prácticamente son constantes.



velocidades de agitación se presenta un comportamiento menos viscoso, una mayor magnitud de la viscoelasticidad del material y un menor tamaño en la partícula, esto último es puede ser observado en la Figura 47.

También en la Figura 44 es mostrado que el comportamiento para el ángulo de fase muestra más zonas de comportamiento en el material sintetizado a 500 rpm, mostrando la zona de decrecimiento y parte del máximo en 1000 rpm y solo la parte correspondiente al decrecimiento del mismo en el material sintetizado a 1500 rpm, por lo tanto podemos decir que con un menor tamaño de partícula el material no solo se vuelve más elástico, si no que también es mas sensible a la velocidad de deformación ya que los comportamientos se presentan a menores velocidades de deformación, además de presentar una mayor resistencia a deformarse ya que los comportamientos son mostrados en mayores ventanas de observación.

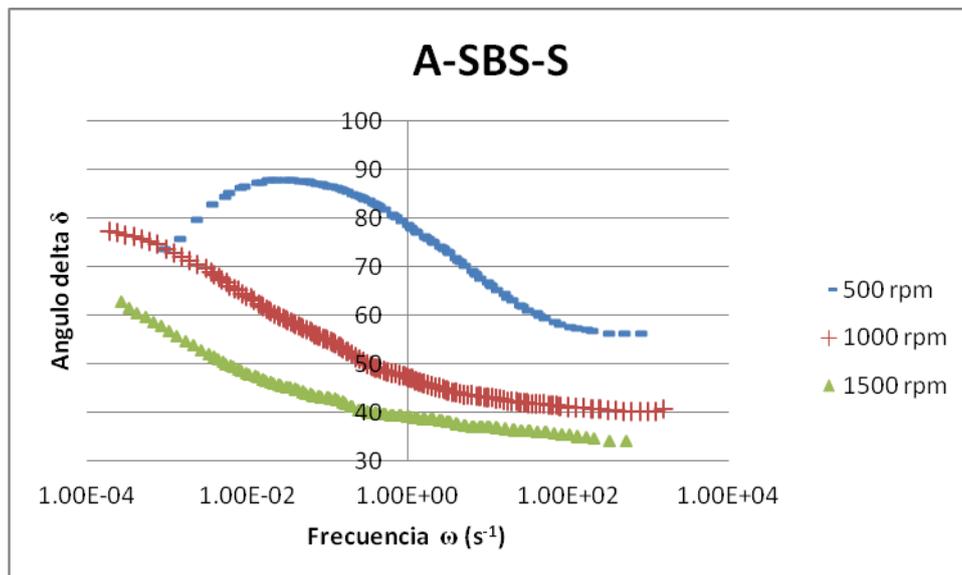


Figura 44.- Comparación del ángulo de fase para el material A-SBS-S en los lotes 1, 2 y 3.

En la Figura 45 también es observado, como a frecuencias altas la diferencia entre la magnitud de la viscoelasticidad de estos materiales disminuye, a pesar de esto las contribuciones elásticas y viscosas son diferentes.

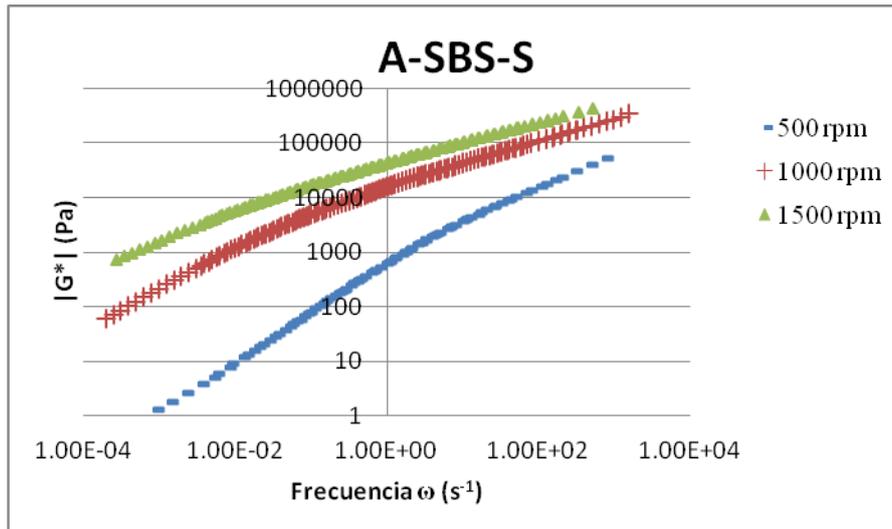


Figura 45.- Comparación de los módulos complejos en los lotes 1, 2, y 3 para el material A-SBS-S.

En la Figura 46, ésta en el eje de las ordenadas a la función viscosidad η en $\text{Pa}\cdot\text{s}$ y en el eje de las abscisas la velocidad de deformación en corte en s^{-1} . En este gráfico se comparan tres materiales del tipo A-SBS-S, la diferencia entre ellos es la velocidad de mezclado, ya que se hicieron a 500, 1000 y 1500 rpm correspondiendo a los lotes 1, 2 y 3. Los materiales siguen el mismo comportamiento en mayor o menor medida, el cual es una disminución de la viscosidad conforme se aumenta la velocidad de corte. Puede observarse que entre mayor es la velocidad de agitación en el proceso de mezclado en caliente para hacer el asfalto modificado, mayor es la caída de la función viscosidad y también la magnitud de la misma. Se observa como el material a 500 rpm alcanza la zona de viscosidad infinita, a su vez que el material del lote 2 muestra 2 adelgazamientos y una zona newtoniana este fenómeno explicado para la Figura 34 b).

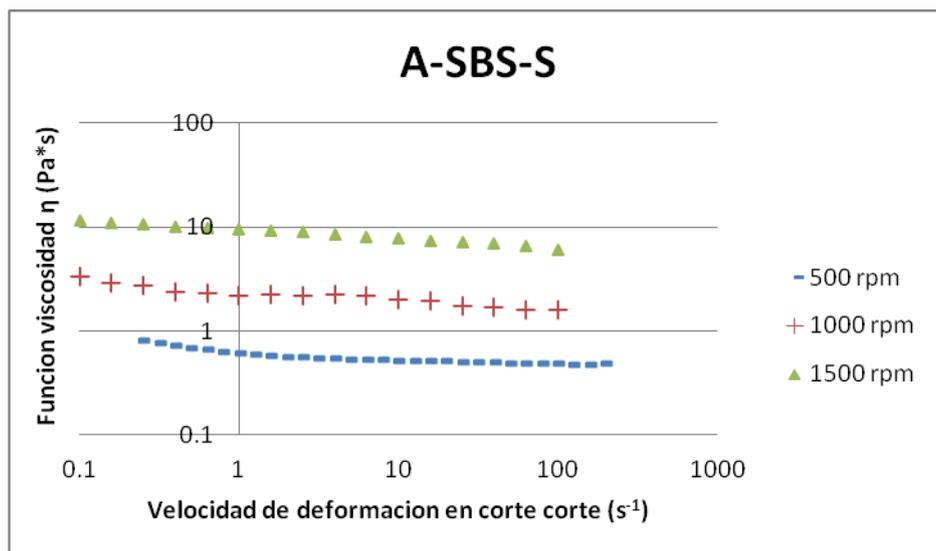
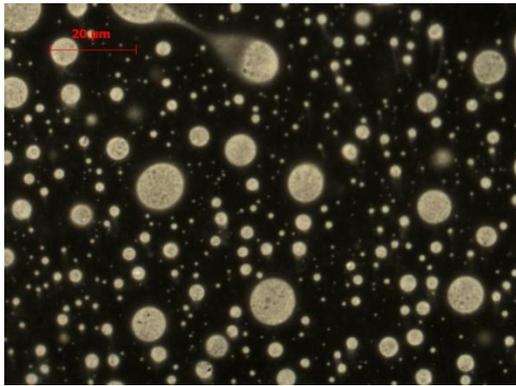


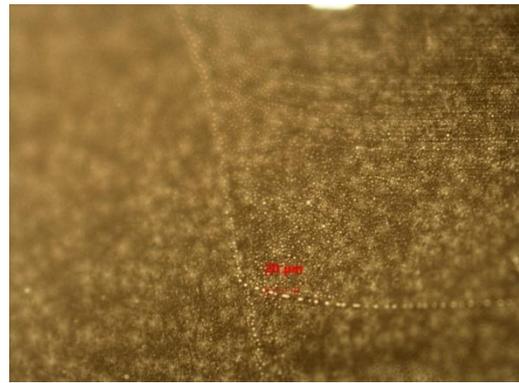
Figura 46.- Comparación de la función viscosidad del material A-SBS-S de los lotes 1, 2 y 3.

En la Figura 47 se muestran las imágenes tomadas de la microscopía de fluorescencia del material A-SBS-S para el lote 1 (a), 2 (b) y 3 (c). Puede observarse como se aumenta la velocidad de agitación en el mezclado, se deforma más la partícula polimérica, además de este fenómeno en la Figura 47 c) se tiene como a 1500 rpm el polímero se ve como una estela inmersa dentro del asfalto, este tamaño de partícula polimérica hace que incluso sea muy parecidas sus propiedades mecánicas a las del material A-SBS-H-S como ya fue observado en las figuras anteriores. En la parte superior de la fotografía es mostrado un número el cual es una relación de la velocidad de agitación en el mezclado en caliente y la viscosidad del material.

a) 1033.27



b) 637



c) 229.29

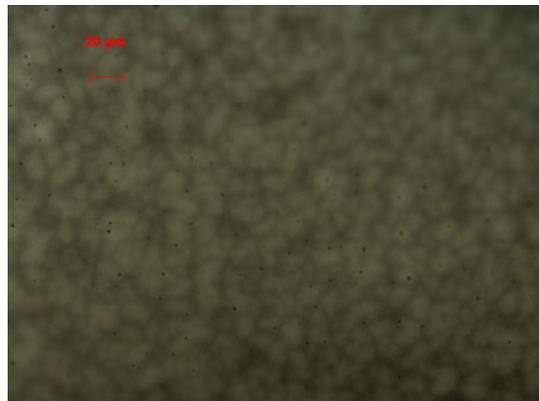


Figura 47.- Fotografías del lote 1 (a), 2 (b) y 3 (c) del material A-SBS-S.

5.6.4.- Análisis del material A-SBS-H-S.

Para finalizar con los análisis de los materiales hechos en el presente trabajo, en las Figuras 48 y 49, se observan los gráficos que muestran los datos de ángulo de fase δ y módulo complejo $|G^*|$, en el eje de las ordenadas respectivamente, y es graficado en el eje de las abscisas para ambas figuras la frecuencia (s^{-1}), esto para los distintos lotes en

el material A-SBS-H-S. De la figura mostrada se aprecia como el lote 1 tiene menor elasticidad, y que el efecto del mezclado prácticamente es nulo de 1000 a 1500 rpm para el material A-SBS-H-S. En la Figura 49 donde se muestran las magnitudes de la viscoelasticidad también es observado como el material del lote 1 es menos viscoelástico y, los materiales del lote 1 y 2 tienen similitud en dicha propiedad y sus aportaciones elásticas y viscosas también son iguales según el gráfico de la Figura 48.

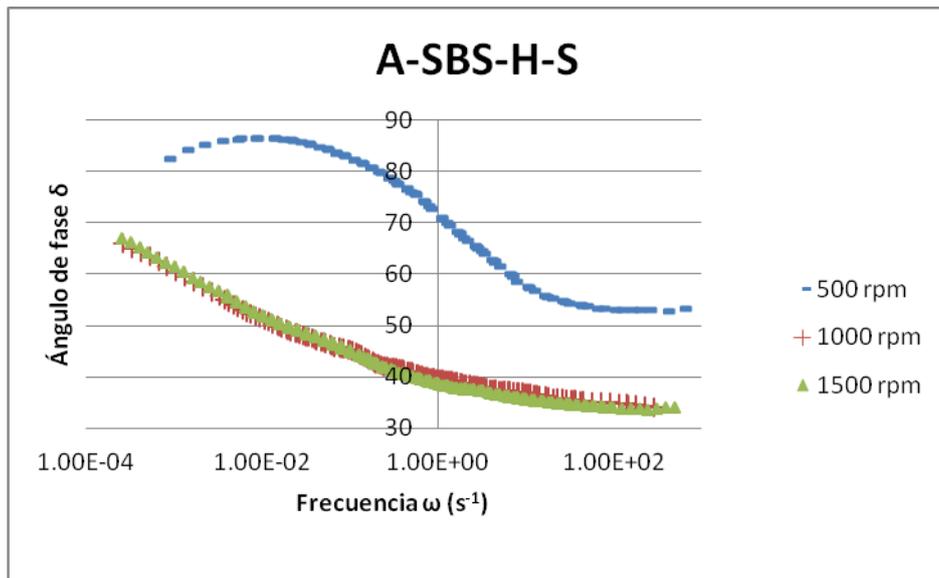


Figura 48.- Comparación del ángulo de fase δ para los lotes 1, 2 y 3 en el material A-SBS-H-S.

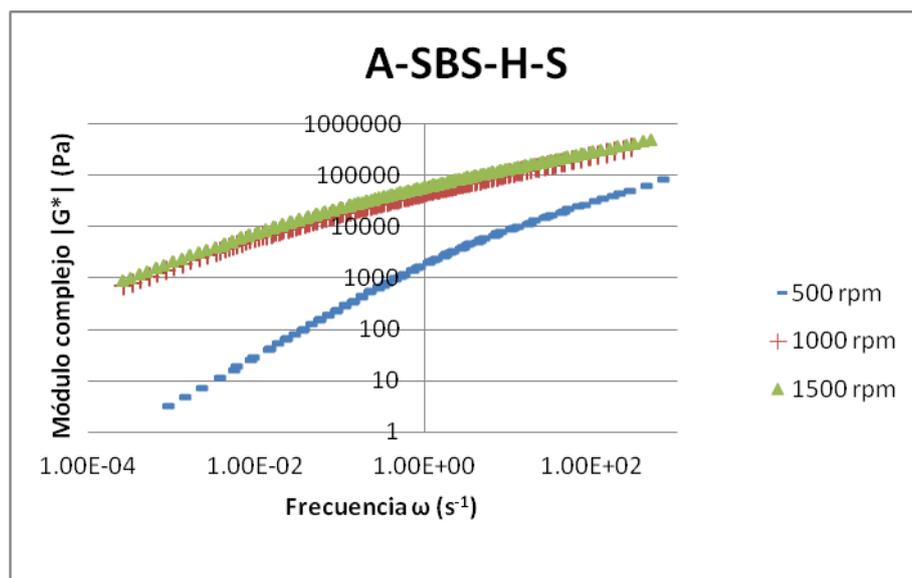


Figura 49.- Comparación de los módulos complejos $|G^*|$ de los lotes 1, 2 y 3 en el material A-SBS-S.

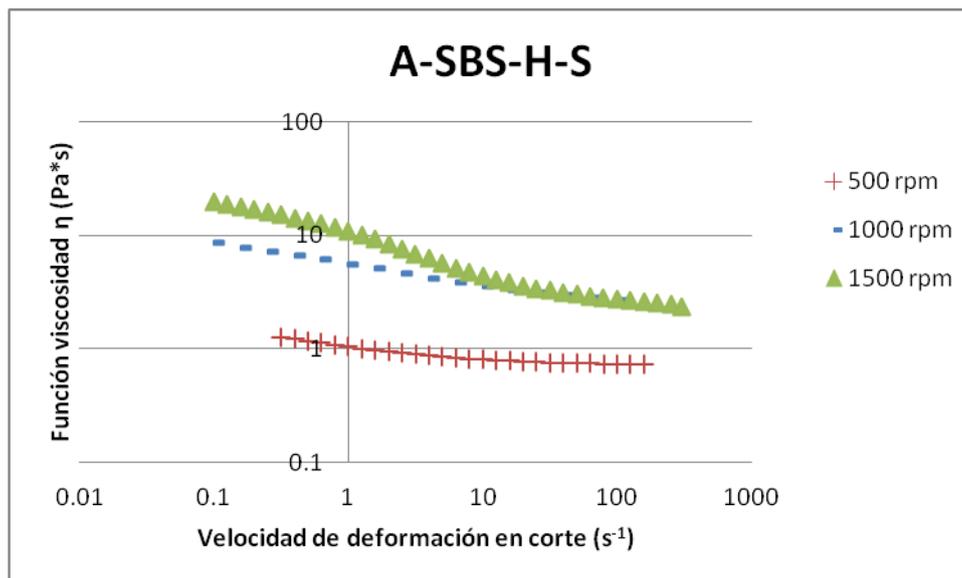
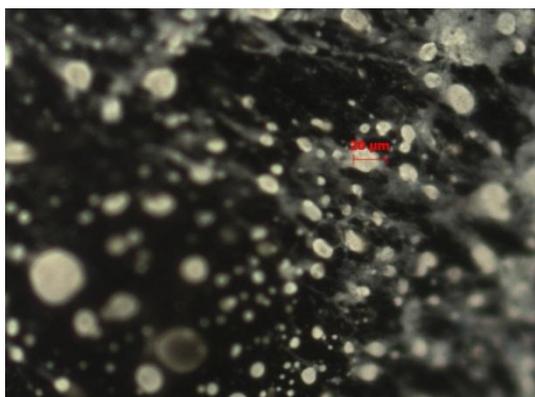


Figura 50.- Comparación de la función viscosidad del material A-SBS-H-S de los lotes 1, 2 y 3.

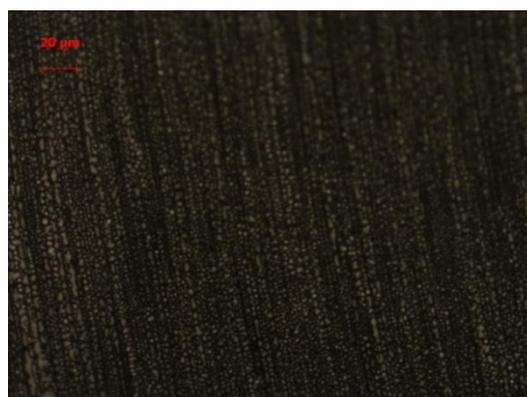
En la Figura 50, se muestra el resultado de los análisis para la prueba de viscosidad al material A-SBS-H-S en los tres lotes. En el eje de las ordenadas es graficada la función viscosidad η en (Pa*s), mientras en el eje de las abscisas el logaritmo de la velocidad de deformación en corte (s^{-1}). Los tres materiales muestran adelgazamiento de la función viscosidad al aumento de la velocidad de deformación en corte. También es posible darse cuenta que entre mayor es la agitación en el proceso de mezclado en caliente mayor es el adelgazamiento y la magnitud de la función viscosidad. Algo que llama la atención es el comportamiento del material del lote 3 ya que presenta dos zonas de adelgazamiento, debidas a una doble estructuración del material al flujo.

A continuación se muestran las fotografías para el material A-SBS-H-S de los lotes 1,2 y 3 en la Figura 51, con esta secuencia de fotos se observa que no hay un cambio definido entre la foto del lote 2 y 3 que corresponden a la b) y c) respectivamente. Debido a que no hay un cambio en el tamaño de partícula, tampoco cambian sus propiedades reométricas como puede observarse en las figuras 48 y 49 para el ángulo de fase y el módulo complejo respectivamente. En la parte superior de la fotografía es mostrado un número el cual es una relación de la velocidad de agitación en el mezclado en caliente y la viscosidad del material.

a) 685.21



b) 342.81



c) 514.22



Figura 51.- Se muestran el material A-SBS-H-S para los lotes 1, 2 y 3.

Las diferentes relaciones que se mostraron en la parte superior de cada una de las fotografías fueron hechas a partir de los datos de viscosidad que se muestran a continuación en la Tabla 12, los cuales son tomados en cuenta para una velocidad de deformación en corte de 100 s^{-1} .

Tabla 12.- Viscosidades de los materiales a 100 s^{-1} .

	A-SBS	A-SBS-H	A-SBS-S	A-SBS-H-S
Lote 1	0.427	0.365	0.483	0.729
Lote 2	0.821	0.610	1.569	2.917
Lote 3	1.37	1.545	6.543	2.917

Las relaciones fueron hechas por medio de una división de la velocidad de agitación en revoluciones por minuto que corresponden a 500, 1000 y 1500 para el lote 1, 2 y 3 respectivamente, entre la viscosidad de los diferentes materiales, dicha información se encuentra condensada en la Tabla 13.

Tabla 13.- Relación de N/η de los diferentes materiales.

	A-SBS	A-SBS-H	A-SBS-S	A-SBS-H-S
Lote 1	1169	1369.86	1033.27	685.21
Lote 2	1217.73	1638	637	342.81
Lote 3	1094.89	970.87	229.29	514.22

Para todos los materiales el tamaño de partícula polimérica en el asfalto disminuye con respecto al aumento en la velocidad de agitación, y en cuanto a la viscosidad esta aumenta conforme se hace más pequeña la partícula polimérica ya que hay una mayor área de contacto del polímero con el asfalto dándole un mayor soporte a éste. En todos los materiales se repite este comportamiento excepto en el material A-SBS-H-S cuando se pasa de 500 a 1000 rpm, esta permanece igual.

Para las relaciones mostradas en la Tabla 13, se tiene para el material A-SBS que este número permanece de cierta magnitud en los tres lotes, lo que se sabe es que ambos valores tanto el de N que es la velocidad de agitación como el de η aumentan, es decir que son proporcionales. Sin embargo, para el material A-SBS-H del primero al segundo lote hay un aumento de este número, y aunque también se presenta un cambio en la viscosidad este cambio no es tan grande como lo fue el aumento en la velocidad de agitación, por lo que el efecto de la velocidad de agitación si esta presente dentro del material pero en menor medida que con el material no hidrogenado. Para el material A-SBS-S esta relación siempre es menor ya que el impacto en el aumento de la velocidad de agitación es mucho mayor en la función viscosidad y en el tamaño de las partículas poliméricas. Para el material A-SBS-H-S del primero al segundo lote se muestra un decremento en este valor por lo que se infiere que hubo un impacto de la velocidad de agitación en la función viscosidad, esto no pasa del lote 2 al 3 ya que el valor aumenta a casi el doble, y si observamos a la viscosidad de los dos materiales éstas permanecen en el mismo valor, por lo que el aumento en la velocidad de agitación en el mezclado no repercute en las propiedades del material. Con esto se puede decir que si la relación entre N y η permanece constante entonces hay un impacto en las propiedades mecánicas del material y dicho cambio es proporcional al cambio en la velocidad de agitación, y si este aumenta el cambio en la agitación no tiene impacto o este es nulo, sin embargo si este disminuye el aumento en las funciones materiales es grande.

De esta forma se podría con sólo medir la viscosidad de un material, y teniendo en cuenta la velocidad del mezclado saber si las propiedades mecánicas del material aumentan o se mantienen constantes.

6.- Conclusiones.

Las conclusiones establecidas en este trabajo son:

Las pruebas de microscopia muestran que el sistema es bifásico, en donde una fase es la fase polimérica en color blanco y de forma esferoidal, mostrada en las fotografías y la otra es la fase de asfalto.

Los materiales fueron estudiados a tres velocidades diferentes de mezclado 500, 1000 y 1500 rpm, respectivamente por microscopia se observó que la partícula polimérica dispersa en el asfalto se hacía menor conforme se aumentaba la velocidad de agitación.

Los materiales mostraron también, por medio de los análisis reométricos estudiados en el presente trabajo de función viscosidad, ángulo de fase y módulo complejo, que entre mayor es la velocidad de agitación, la función viscosidad es mayor, además de presentar un efecto adelgazante mayor, debido a que la caída de la misma con el aumento de la velocidad de esfuerzo de corte. El ángulo de fase mostró un comportamiento más elástico durante el intervalo de ángulo de frecuencia trabajado; entre mayor era la velocidad de agitación trabajada, para el módulo complejo también aumento.

Según las micrografías de los materiales, aquellos hechos con azufre mostraron un tamaño de partícula menor que los que no fueron modificados con azufre.

Para la comparación entre los materiales A-SBS y A-SBS-H, del análisis de las micrografías tomadas, se puede observar que el material que se deforma menos es el material parcialmente hidrogenado en los tres procesos de agitación.

En la comparación de ángulo de fase muestra a 500 rpm el material que tiene un mayor comportamiento elástico es el material A-SBS-H, la diferencia es pequeña, para el material a 1000 rpm el comportamiento mayormente sólido es el material A-SBS y la diferencia la mayor de los tres experimentos, para la agitación de 1500 rpm el material mayormente sólido es A-SBS pero con una diferencia menor. Para la comparación del módulo complejo en 500 rpm los módulos fueron muy similares, en 1000 rpm el material A-SBS estuvo ligeramente por encima del material A-SBS-H en todo el intervalo de ángulo de frecuencia trabajado y para 1500 rpm el material A-SBS fue

mayor en el intervalo de 0.001 a 10 rad/s y después no se notó diferencia en la magnitud de la viscoelasticidad. Para la comparación de la función viscosidad fue mayor el material A-SBS en 500 y 1000 rpm, sin embargo a 1500 rpm el material A-SBS-H está ligeramente arriba en el intervalo de esfuerzo de corte trabajado.

Se hace una comparación de los materiales A-SBS-S y A-SBS-H-S; la comparación es hecha ocupando datos de tamaño de partícula, ángulo de fase, módulo complejo y función viscosidad. Si se toma en cuenta la concentración de partículas con diámetros medios mayores, se puede decir que el material A-SBS-S es deformado más que el material A-SBS-H-S en todas las velocidades de agitación consideradas. Del ángulo de fase se puede decir que a 500 y 1000 rpm el material que presentó un comportamiento más elástico es el A-SBS-H-S, pero para el experimento a 1500 rpm el comportamiento principalmente sólido se dio en un intervalo de 10 a 1000 rad/s del material A-SBS-H-S fuera de este intervalo para valores menores a 10 rad/s el principalmente sólido fue el material A-SBS-S. Para la comparación por medio del módulo complejo en 500 y 1000 rpm se dio una diferencia apreciable, siendo el material con un mayor módulo complejo el A-SBS-H-S, para el material a 1500 rpm, la diferencia es menor. La comparación de la función viscosidad de los materiales, a 500 y 1000 rpm es mayor en el material A-SBS-H-S, en 1500 rpm el material A-SBS-H-S en el intervalo 0.1 a 5 s⁻¹ mayor A-SBS-S, mayor a ese tiempo el material la función viscosidad es menor.

Se puede decir entonces que si se desea hacer una aplicación del material en pavimentación, se tienen que tomar en cuenta las condiciones que predominan en dicha región (temperatura). Después se verifican las propiedades reológicas del material que se trabajará para saber que material puede ser aplicado. En lugares cálidos donde la temperatura en los pavimentos asfálticos alcanza los 60 a 70 °C, se deberá tomar los materiales donde el módulo elástico esté por arriba del módulo viscoso; en lugares con climas fríos, se desea lo mismo en los módulos, aunque se debe tener cuidado ya que si los materiales presentan un módulo elástico muy alto pueden hacerse quebradizos a esas condiciones de temperatura. Si se cuenta con una cantidad de polímero limitada y se desean obtener un asfalto con un módulo de almacenamiento elevado, se puede entonces aumentar el grado de agitación, con lo cual el tamaño de partícula polimérica dentro del material elevara dicho módulo.

7.- Sugerencias para trabajos posteriores en la línea de investigación.

Debido a que el material A-SBS-H en el primer lote resultó con propiedades mecánicas superiores a las del material A-SBS, y en los lotes 2 y 3 no, se deberá analizar si posterior al esfuerzo mecánico hay rupturas de cadenas poliméricas ya que éstas pueden estar interfiriendo en los resultados reométricos realizados a los diferentes lotes de polímero. Por lo cual se deberá efectuar dicha operación de mezclado a las condiciones estudiadas en el presente trabajo, para después de esto separar la fase polimérica con la que se modificó y hacer pruebas de caracterización del polímero por medio de GPC, para ver si la distribución del polímero es parecida a la estudiada antes de la modificación.

Sería interesante, también, estudiar la inversión de fase a estas condiciones, ya que según el presente trabajo, se dispersa mejor el polímero a velocidades de agitación mayores, por lo que tal vez se pueda lograr la inversión de fase a menores concentraciones de polímero adicionado.

Para los asfaltos modificados con polímero SBS y SBS parcialmente hidrogenado, hacer el estudio de envejecimiento asfáltico y caracterizar dicho material por medio de la reometría y saber qué tanto se preservan las características fisicomecánicas del material y de esta forma saber si el proceso de hidrogenado en el copolímero SBS tiene un efecto positivo, es decir, conserva mayormente sus propiedades fisicomecánicas.

Para los materiales con azufre se podrían hacer pruebas de la estabilidad en los periodos de almacenamiento variando la velocidad de agitación del el proceso de mezclado en caliente. Para poder hacer la comparación y observar el efecto del azufre en todos estos materiales, se haría la modificación con el mismo tiempo en el proceso de mezclado de los materiales A-SBS y A-SBS-H variando las velocidades de agitación.

8.- Anexos.

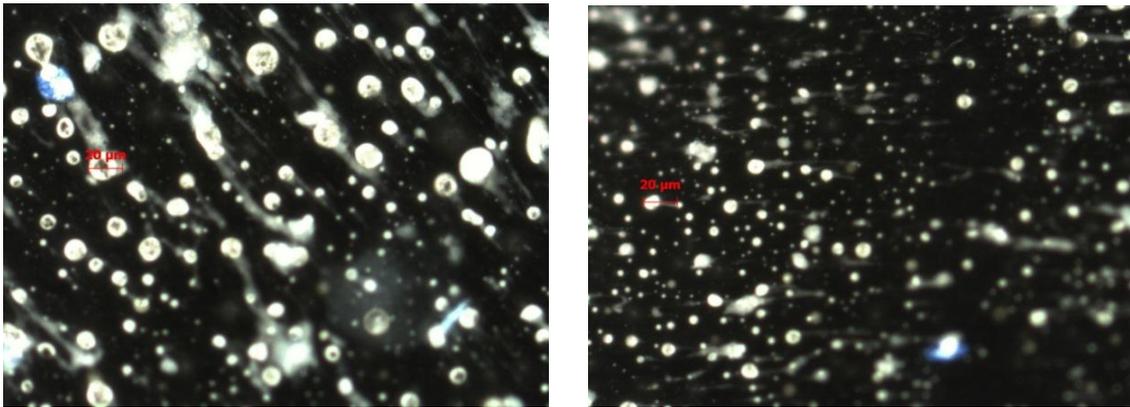


Figura 52.- Anexo de micrografías del material A-SBS lote 1.

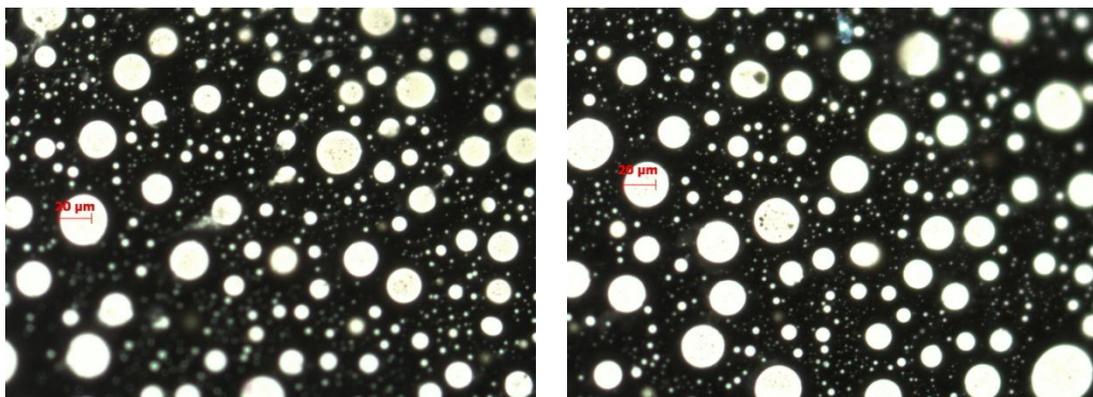


Figura 53.- Anexo de micrografías del material A-SBS-H lote 1.

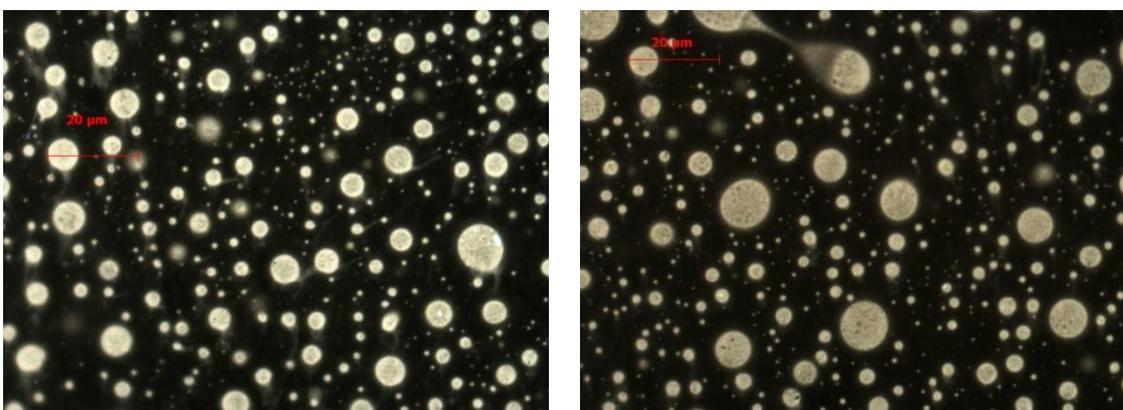


Figura 54.- Anexo de micrografías del material A-SBS-S lote 1.

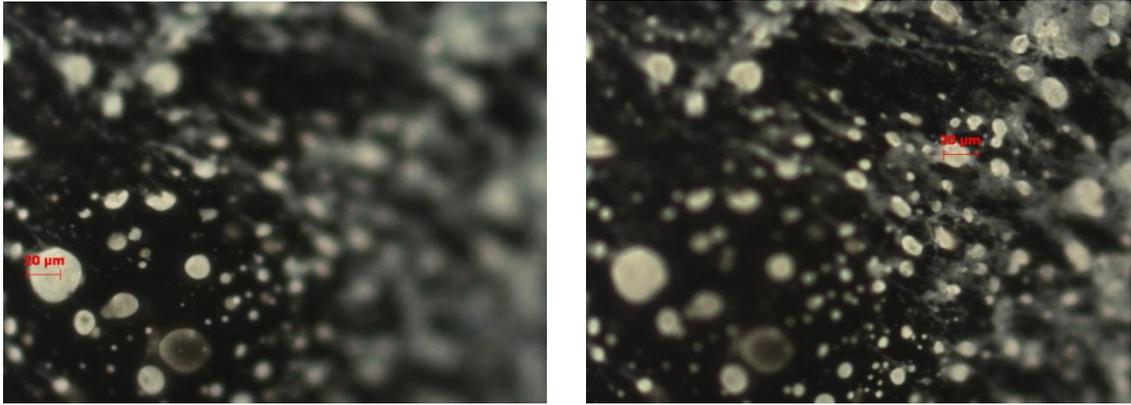


Figura 55.- Anexo de micrografías del material A-SBS-H-S lote 1.

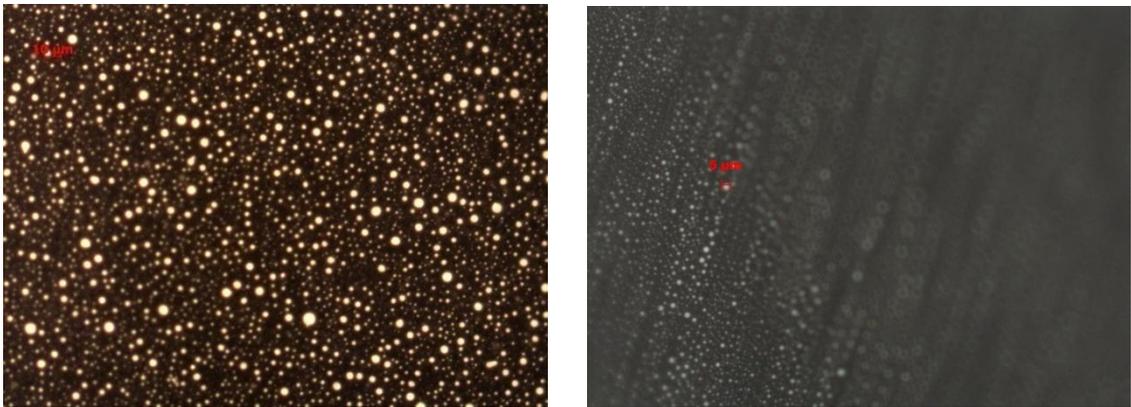


Figura 56.- Anexo de micrografías del material A-SBS lote 2.

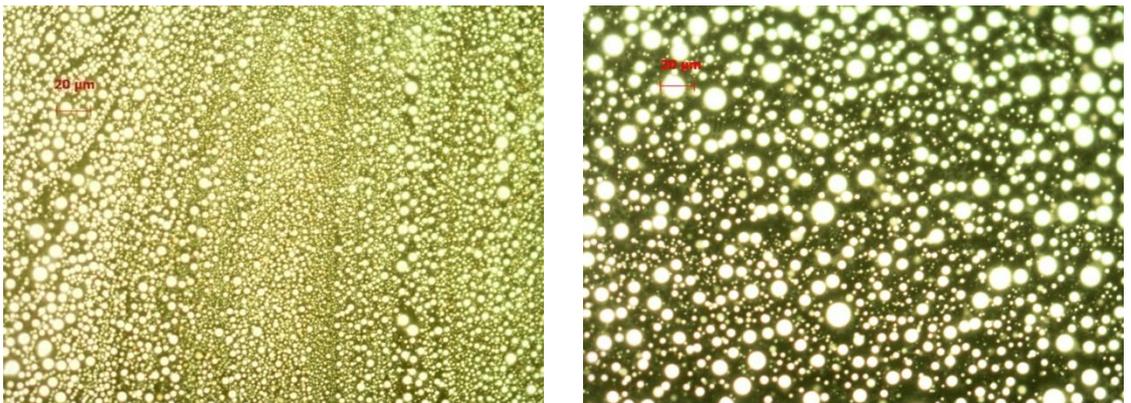


Figura 57.- Anexo de micrografías del material A-SBS-H lote 2.

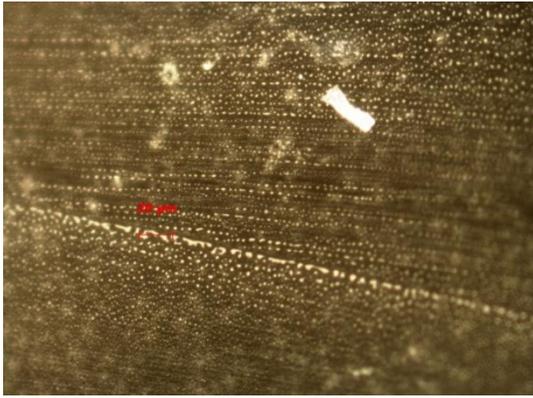


Figura 58.- Anexo de micrografías del material A-SBS-S lote 2.

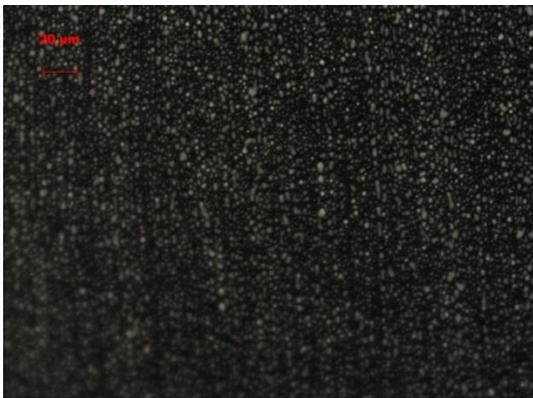


Figura 59.- Anexo de micrografías del material A-SBS-H-S lote 2.

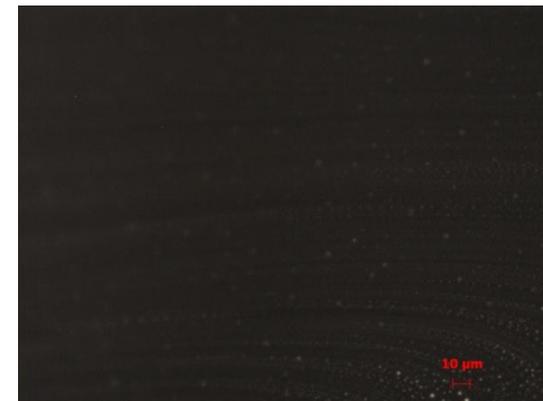


Figura 60.- Anexo de micrografías del material A-SBS lote 3.

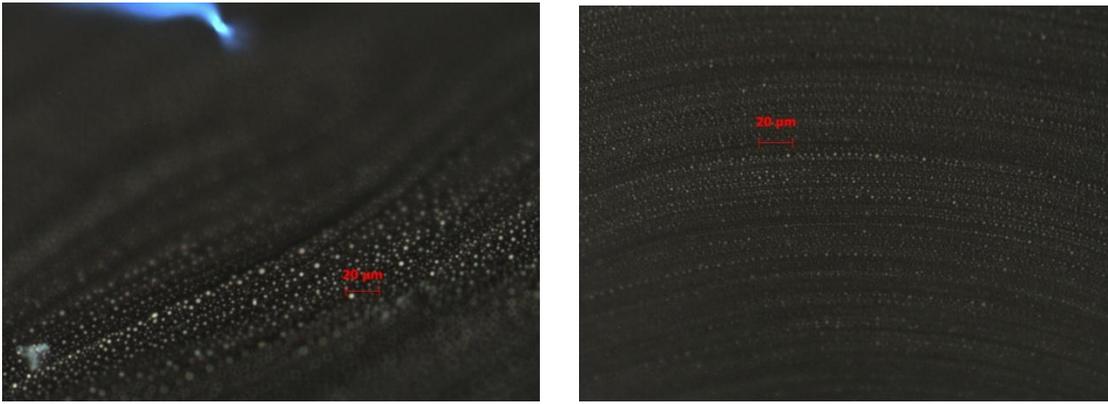


Figura 61.- Anexo de micrografías del material A-SBS-H lote 3.

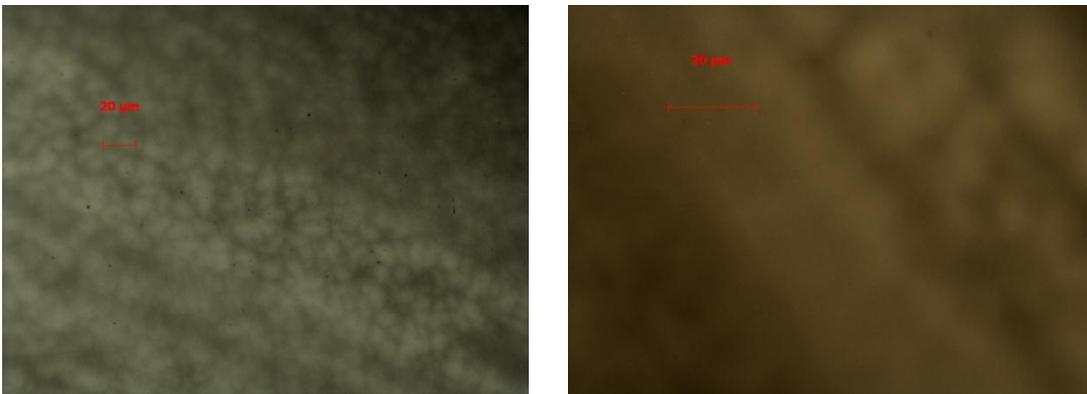


Figura 62.- Anexo de micrografías del material A-SBS-S lote 3.

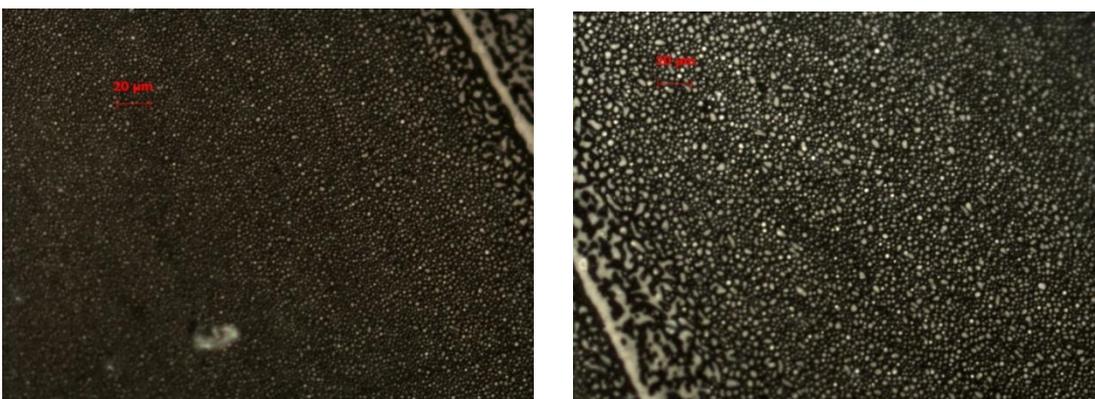


Figura 63.- Anexo de micrografías del material A-SBS-H-S lote 3.

Solprene[®] 9618

DESCRIPTION:

Solprene 9618 is a 69/31 Butadiene-Styrene multi arm copolymer, polymerized in solution process.

It is stabilized with non-staining antioxidant system.

This product is presented as a free flowing porous pellet for easy handling and dissolution.

Solprene 9618 is designed to be used in high performance adhesive formulations.

TECHNICAL DATA:

Polymer Properties	Value	Test Method
Volatile matter, % max	<0.75	ASTM D-5668
Total styrene (on polymer), %	31	NM 300-14
Block Styrene, %	29	NM 202-07
Melt Flow Index, g/10'	13	ASTM D-1238
Hardness, °Shore A	75	DIN 53505
Brookfield viscosity @ 25% in toluene, Pa.s	0.6	ASTM D-2994
Tensile strength, MPa	8	ASTM D-412
Elongation, %	850	ASTM D-412
Tg, °C	-66	ASTM E-1356

APPLICATIONS:

- High performance adhesives

NOTE:

NEW DEVELOPMENT PRODUCT

www.dynasolelastomers.com

January, 2007

The information contained in this document is property of the Dynasol Group, and should not be shared or discussed with third parties without written permission from the Company.

The logo for Dynasol, featuring a stylized square icon to the left of the word "Dynasol" in a bold, sans-serif font.

Figura 64.- hoja técnica del SBS [48].

Calprene® H6110

DESCRIPCIÓN:

Calprene H 6110 es un copolímero termoplástico de Etileno-Butileno/Estireno, 70/30, polimerizado en solución y con una estructura lineal. Su resistencia al ozono es excelente.

Este producto se presenta en forma de:

CH 6110 peleta porosa
CH 6110 P polvo CON sílice amorfa como antiadherente
CH 6110 PH polvo SIN sílice amorfa como antiadherente

DATOS TÉCNICOS:

Propiedades del Polímero	Valor Típico	Método Ensayo
Viscosidad en tolueno 5,23%, cSt	6	MA 04-3-003
Viscosidad Brookfield 20%, 25°C, cp	470	MA 04-3-064
MFR, 230 °C/ 2,16 kg, g/10 min	1,5	ASTM D-1238
Materia volátil, % máx	0,5	ASTM D-5668
Color Hunterlab, máx	3	ASTM D-1925-70
Estireno total (sobre polímero), %	30	MA 04-3-062
Dureza, °Shore A	76	ASTM D-2240
Saturación, %	>99	RMN

APLICACIONES:

- Adhesivos/sellantes
- Geles
- Modificación de plásticos
- Modificación de betunes

www.dynasolelastomers.com

Septiembre, 2003

La información contenida en este documento es propiedad del grupo Dynasol, no debiendo ser compartida ni tratada con terceros sin el consentimiento escrito de la Empresa.

The logo for Dynasol, featuring a stylized square icon to the left of the word "Dynasol" in a bold, sans-serif font.

Figura 65.- Hoja técnica del SEBS [48].

Tabla 14.- Requisitos de calidad para cemento asfáltico clasificado por viscosidad dinámica a 60 °C [51].

Características del cemento asfáltico original	AC-20
Viscosidad dinámica a 60 °C (Pa*s)	200 ± 40
Viscosidad cinemática a 135 °C (mm ² /s)	300
Penetración a 25 ° C;100g, 5 s; 101 mm, mínimo	60
Punto de inflamación Cleveland; (°C) mínimo	232
Punto de reblandecimiento; (°C) Del residuo de la prueba de la película delgada	48-56
Perdida por calentamiento (%) máximo	0.5
Viscosidad dinámica a 60 °C (Pa*s), máximo	800
Ductilidad a 25 ° y 5 cm/min (cm) mínimo	50
Penetración retenida a 25 °C (%) mínimo	54

Tabla 15.- Lista de precios de los componentes [52].

Componente	Precios
Asfalto (ton)	9600 pesos
SBS (ton)	3600 USD
SEBS (ton)	4700 USD

En la Figura 66 se muestra una prueba de la función viscosidad, para comprobar que la velocidad de deformación en corte es homogénea con la separación entre placas considerada en el presente trabajo, la cual fue tomada en 1000 μm porque la mayoría de las muestras tienen un espesor el cual puede ser ajustado a esta separación entre placas del reómetro sin comprimir mucho la muestra y también no quedando espacio vacío en esta separación. Evitando lo antes mencionado se evitan errores en la medición de las funciones materiales.

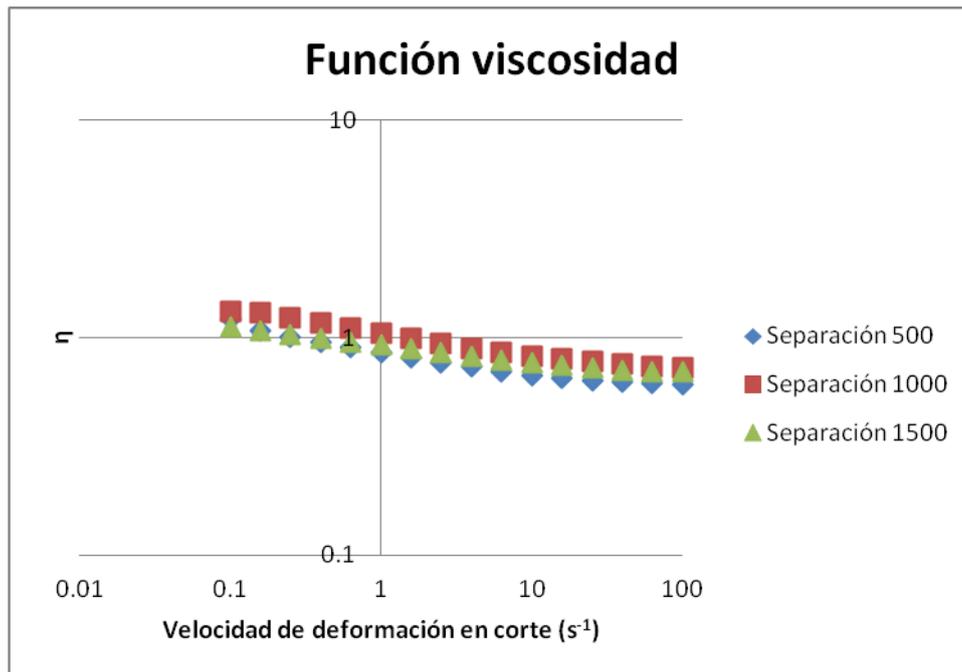


Figura 66.- Comparación de la función viscosidad a diferente separación entre placas.

9.- Referencias bibliográficas.

- 1.- Salazar G. H. E. Estudio de mezclas maltenos/SBR en función de se morfología y viscoelasticidad. Tesis de maestría. Facultad de Química UNAM. México. 2008.
- 2.- R. Blanco, R. Rodriguez, M. García-Garduño and V. M. Castaño. Journal of Polymer Science. Vol. 61, 1463-1501. 1996.
- 3.- European Asphalt Pavement Association. Asphalt in Figures; Breukelen: The Netherlands, 1998.
- 4.- U. ISACSSON and X. LU, Mat. Struc. 28 (1995) 139.
- 5.- Champion, L.; Gerard, J. F.; Planche, J. P.; Martin, D.; Ander-son, D. J Mater Sci 2001, 36, 451.
- 6.- J. C. PETERSEN, TRR(Transportation. Research Board) 999 (1984) 13.
- 7.- F. BONEMAZZI, V. BRAGA, R. CORRIERI, C. CORRIERI , C. GIOVARINI and F. SARTORI, Transport. Res. Rec. 1535 (1996) 36.
- 8.- F. G. MARTINHO, D. S. GUARCONI, C. R. SANTOS
- 9.- A. L. BULL and W. C. VONK, Shell Chemical Papers, TPE 6.3.1 (1994).
- 10.- Garcia-Morales, M.; Partal, P.; Navarro, F. J.; Martinez-Boza, F.; Gallegos, C.; Gonzalez, N.; Munoz, M. E. Fuel 2004, 83, 31.
- 11.- Gonzalez, O.; Munoz, M. E.; Santamaria, A. Rheol Acta 2006, 45, 603.
- 12.- Polacco, G.; Stastna, J.; Vlachovicova, Z.; Biondi, D.; Zanzotto, L. Polym Eng Sci 2004, 44, 2185.
- 13.- McKay, K. W.; Gros, W. A.; Diehl, C. F. J Appl Polym Sci 1995, 56, 947.
- 14.- W. C. V O N K and A. L. B U L L, in Proceedings of the VII International Roofing Congress Munich, Germany, 1989.
- 15.- Hsieh, H. L.; Quirk, R. P. Anionic Polymerization—Principle sand Practical Applications; Marcel Dekker: New York, 1996.
- 16.- Airey, G. D. J Mater Sci 2004, 39, 951.
- 17.- Wloczyasiak, P.; Vidal, A.; Papirer, E.; Gauvin, P. J Appl Polym Sci 1997, 65, 1595.
- 18.- Polacco, G.; Biondi, D.; Stastna, J.; Vlachovicova, Z.; Zanzotto, L. Macromol Symp 2004, 218, 333.
- 19.- Champion, L.; Gerard, J. F.; Planche, J. P.; Martin, D.; Anderson, D. J Mater Sci 2001, 36, 451.

- 20.- Paola Gonzalez-Aguirre, Luis Medina-Torres, Cornelius Schrauwen, Christian Fonteix, Fernand Pla, Rafael Herrera-Najera. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 112, 1330–1344 (2009).
- 21.- A. M. A J O U R, *Bulletin of the LCPC*, No. 113, Ref 2589 (1981) 9.
- 22.- M. G. Bouldin and J.H. Collins. *Rheology and microstructure of polymer-asphalt Blends*. Westhollow Research Center, Houston, Texas 77082. 1991.
- 23.- X. LU and U. ISACSSON, *Con. Build. Mat.* 11 (1997) 23.
- 24.- U. ISACSSON and X. LU, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 3737.
- 25.- X. LU and U. ISACSSON, *Poly. Test.* 20 (2001) 77.
- 26.- G. D. AIREY , *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol 39, 951 – 959, 2004 .
- 27.- Polacco, G.; Muscente, A.; Biondi, D.; Santini, S. *Eur Polym J* 2006, 42, 1113.
- 28.- Becker, Y.; Muller, A. J.; Rodriguez, Y. *J Appl Polym Sci* 2003, 90, 1772.
- 29.- Jellinek HHG. *Degradation and stabilization of polymers*, vol. 1. New York: Elsevier Science Publishers Inc; 1987.
- 30.- Klemchuk PP. *Polymer stabilization and degradation*. ACS Symposium Series, vol. 280. Washington, D.C.: American Chemical Society; 1985.
- 31.- Wang SM, Chang JR, Tsiang RCC. *Polym Degrad Stab* 1996;52:51–7.
- 32.- Lu XH, Ulf I. *Constr Build Mater* 2000;14:79–88.
- 33.- Gergen WP, Lutz RG, Davidson S. *Hydrogenated copolymers in IPN*. In: Golden G et al., editors. *Thermoplastic elastomers*. 2nd ed. Munich: Hanser; 1996.
- 34.- Lu XH, Ulf I. *Polym Test* 2001;20:77.
- 35.- T. F. Yen, G. V. Chilingarian. *Asphaltenes and Asphalt*, vol. 2, 2000. University of Southern California. Elsevier pp 515-533.
- 36.- Welborn, J. T.; Babashak, J. F. *J Highway Div Proc Am Soc Civil Eng* 1958, 1651.
- 37.- W. Guian, Z. Yong, Z. Yinxi, S. Kang, F. Yongzhong. *Polymer Engineering and Science*. Vol 42. 2022.
- 38.- J. S. Chen, C. C. Huang, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 2817–2825 (2007)
- 39.- Maldonado P., Mas J., Phung T. K. *Process for preparing polymer-bitumen compositions*, US Patent 4145322, 1979.

- 40.- John D. Ferry. Viscoelastic properties of polymers, third edition. 1980. New York. Wiley. pp 41-43.
- 41.- J.J. Aklonis, W. J. Macknight. Introduction to polymer viscoelasticity. Third edition. 2005. New Jersey. Wiley-interscience. pp 23-27.
- 42.- http://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=10167568&locale=es_MX
- 43.- Xicohtencatl S. H. Polimerización e hidrogenación in-situ de butadieno e isopreno. Tesis de maestría. Facultad de Química UNAM. México. 2007.
- 44.- M. M. Alvarez, J. M. Zalc, T. Shinbrot, P. E. Arratia, and F. J. Muzzio. AIChE Journal. October 2002 Vol. 48, No. 10. 2135-2149 pp.
- 45.- N. Harnhy, M.F. Edwards, A. W. Niennw . Mixing in the process industries. 1997.
- 46.- J. M. Zalc, E. S. Szalai, M. M. Alvarez, and F. J. Muzzio. AIChE Journal. October 2002 Vol. 48, No. 10. 2124-2134.
- 47.- Diola Marina Núñez-Ramírez, José Javier Valencia-López, Fausto Calderas, Aquiles Solís-Soto, Javier López-Miranda, Hiram Medrano-Roldán and Luis Medina-Torres. Chemical Engineering & Technology. 2012, DOI: 201200130.
- 48.- <http://www.dynasolelastomers.com/default/index.cfm/product-types/>
- 49.- Xicohtencatl S. H. Hidrogenación homogénea con catalizador de Ti/Li de homopolímeros de butadieno e isopreno y copolímeros de butadieno estireno o isopreno. Facultad de Química UNAM. México. 2012.
- 50.- F. Calderas, A. Sanchez-Solis, A. Maciel, O. Manero. Macromol. Symp. 2009, 283–284, 354–360.
- 51.- Pemex, Subdirección de ingeniería, Especificación técnica de pavimentos flexibles. Numero de documento: GNT-SSNP-C006-2005. Pp 27.
- 52.- Grupo editorial noroeste. Gestionan ante PEMEX 1600 m³ de asfalto. Fecha de consulta agosto del 2012. Información disponible en:
<http://www.noroeste.com.mx/publicaciones.php?id=778970>