Revista Mexicana de Ingeniería Química

Vol. 11, No. 1 (2012) 133-144

EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DEL BLOQUE ELASTOMÉRICO DE SBS Y SEBES EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS DE ASFALTOS MODIFICADOS

ON THE EFFECT OF THE COMPOSITION OF THE ELASTOMERIC BLOCK OF SBS AND SEBES BLOCK POLYMERS ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF MODIFIED APHALTS

R. Herrera-Najera, G. García-Guzmán, H. Xicotencalt-Serrano y L. Medina-Torres*

Facultad de Química, Edif. E, Universidad Nacional Autónoma de México, C.P.04510, México., D.F.

Recibido 6 de Junio 2011; Aceptado 30 de Noviembre 2011

Resumen

Se estudió el comportamiento de los asfaltos modificados (AMP) con polímeros SBS (Lote 416) y SEBES a fin de entender el efecto de la composición del bloque elastomérico de esos dos tipos de polímeros en la morfología y la reología de los AMP. Los polímeros SEBES fueron producidos por hidrogenación homogénea de los SBS con diferente grado de saturación de las dobles ligaduras de polibutadieno (0%, 7%, 29% y 49%). Los asfaltos modificados (AMP) con un 10% de polímero fueron preparados por mezclado a altas temperaturas (180 0C, 4 h, 5000 rpm). Los análisis de microscopia por fluorescencia indican que el AMP es un material heterogéneo con una fase rica en polímero y otra fase rica en asfalto. Los análisis reológicos en flujo oscilatorio para varias temperaturas (40 a 90ºC) indican que los AMP producidos con SEBES con alta saturación experimentan cambios estructurales dando un incremento de su respuesta con respecto a la frecuencia, y exhibiendo una más alta elasticidad (G'>G"). Se empleó el modelo multimodal de Maxwell para reproducir G' y G" de las curvas maestras. Se observó que el número de modos para ajustar los datos de los AMP aumentan con el grado de saturación

Palabras clave: asfalto, polímeros SBS (stireno-bloque-butadieno-bloque-estireno-bloque) y SBEBS (estireno-bloque [butadieno$_{1-x}$-etileno-co-butileno$_x$]-bloque-stireno-bloque), viscoelasticidad lineal, multimodal de Maxwell.

Abstract

The behaviour of asphalt (PMA) modified with SBS (lot 416) and SBEBS was studied to elucidate the effect of the composition of the elastomeric block of these two types of polymers on the morphology and rheology of PMAs. The SBEBS polymers were produced by homogeneous hydrogenation of the SBS having different degree of saturation of poly-butadiene double bonds (0%, 7%, 29% and 49%). Asphalt modified samples (PMA) with 10 wt % of polymer were prepared by hot mixing process (180 °C, 4 hours, 5000 rpm). Fluorescence microscopic analysis indicated that PMA are heterogeneous materials exhibiting a polymer-rich and asphalts-rich phases. Oscillatory flow rheology analysis for various temperatures (40-90ºC) indicate that all PMA prepared with SBEBS with higher saturation degree undergo structural changes exhibiting a higher viscoelastic response, and higher elasticity (G'>G"). The Maxwell multimodal model was employed to reproduce G' and G" master curves. It was observed that the number of relaxation modes required to fit the data of SBEBS modified asphalt increases with the degree of polybutadiene saturation, since 12 modes are need are for SBEBS with 49 % of saturation while 8 modes are enough to fit the data of SBEBS 7 % of saturation.

Keywords: asphalt, poly(styrene-block-butadiene-block-styrene-block) (SBS), poly(styrene-block (butadiene)$_{1-x}$-(ethylene-co-butylene)$_x$ -block-styrene-block) (SBEBS), viscoelastic materials, Maxwell multimodal model.

*Autor para la correspondencia. E-mail: luismt@unam.mx

1 Introducción

En términos generales, al asfalto se le considera como una mezcla de hidrocarburos en la cual se distinguen dos partes principales: maltenos y asfaltenos. Los maltenos tienen pesos moleculares (< 5,000 g/gmol) que son menores que los de los asfaltenos; además, son solubles en n-heptano, mientras que los asfaltenos no (Polacco *y col.*, 2004; Cobertt *y col.*, 1976-1979; Stastna *y col.*, 2003; González-Aguirre *y col.*, 2009). El asfalto tiene propiedades viscoelásticas, las cuales están determinadas por la cantidad relativa de maltenos/asfaltenos; los maltenos le confieren a la mezclas sus propiedades viscosas, y los asfaltenos las elásticas (Champion *y col.*, 2001; García-Morales *y col.*, 2004; González-Aguirre *y col.*, 2009). En general, el asfalto mantiene su estabilidad mecánica en un rango temperaturas relativamente estrecho: fluye a temperaturas cercanas a los 60°C, y se fractura a temperaturas alrededor de 0°C (Becker *y col.*, 2003). Para disponer de materiales que tengan un costo semejante al asfalto, pero con una resistencia mecánica mayor, el asfalto se mezcla con polímeros, entre los que destacan los copolímeros en bloque de estireno y butadieno SBS (McKay y Gros; 1995; González y Muñoz., 2006; Airey, 2004; González-Aguirre *y col.*, 2009; Becker *y col.*, 2003). Esto se debe a que ese tipo de polímeros son suficientemente compatibles con los maltenos como para formar partículas ricas en polímero (polímero hinchado con maltenos), las cuales le confieren a la mezcla (asfalto modificado con polímero, AMP) una resistencia mecánica que es mayor que la tendría el asfalto no modificado (Polacco *y col.*, 2004; González-Aguirre *y col.*, 2009; Becker *y col.*, 2003). Este comportamiento se ha explicado considerando que la fase rica en polímero consiste de una red de polímero, en la cual los bloques de poliestireno b-PS son los nudos que mantienen unidos a los bloques de polibutadieno b-PB. A temperaturas bajas los b-PB se deforman, debido a que tienen una Tg de aproximadamente 0°C, asimilando así los esfuerzos a los que pudiera estar sometido el AMP, e impidiendo de esta manera que se fracture. A temperaturas por arriba de 100°C son los b-PS los que incrementan la resistencia al flujo del AMP, ya que tienen un Tg de alrededor de +100°C (Rojas-García., 1998; González-Aguirre *y col.*, 2009). Pese a las ventajas que se obtienen al modificar el asfalto con SBS, las dobles ligaduras que tiene su b-PB son susceptibles sufrir reacciones de degradación (ruptura de cadenas de polímero), lo cual se traduce en la pérdida de la resistencia mecánica de la mezcla (Guzmán-Morales, 2006; González y Muñoz, 2006; Polacco *y col.*, 2004; Masson y Pelletier, 2001; García-Guzmán, 2008). Con el propósito de conservar las propiedades que brindan los polímeros tipo SBS y al mismo tiempo reducir las posibilidades de degradación, se han utilizado copolímeros tipo SBS hidrogenados (SBEBS) (García-Morales., 2006; Fawcett y McNally., 2000; Perez-Lepe *y col.*, 2006; Lesueur *y col.*, 1998; Polacco *y col.*, 2006; Vargas *y col.*, 2005; García-Guzmán., 2008), esto se debe a que los SBEBS forman partículas ricas en polímero con propiedades semejantes a las que se obtienen con SBS (Vargas *y col.*, 2005; García-Guzmán., 2008). No obstante, debido a que los SBEBS tienen cierto grado de cristalinidad, mismo que depende del grado de saturación de las dobles ligaduras, los AMP producidos a partir de SBEBS son más elásticos que los producidos con SBS, lo cual no es necesariamente una ventaja (Vargas *y col.*, 2005). Por lo tanto, se consideró conveniente investigar el efecto que pudiera tener el grado de saturación de las dobles ligaduras del b-PB sobre las propiedades termo-mecánicas de AMP producidos a partir de SBEBS (Vargas *y col.*, 2005; González-Aguirre *y col.*, 2009). En este trabajo se analizan las propiedades viscoelásticas de AMP producidos con polímeros tipo SBEBS, obtenidos éstos últimos mediante la hidrogenación parcial de un polímero tipo SBS (Wen *y col.*, 2002; Hsieh., 1996; Ho, R *y col.*, 1997). Además, con el propósito de completar el análisis de estos materiales, se reporta el modelado del comportamiento viscoelástico lineal de las muestras investigadas. Para ello se utilizó el modelo multimodal de Maxwell (Graeling *y col.*, 1996; Hyong-Jun y Yongsok., 2003; González-Aguirre *y col.*, 2009), expresado en términos de los módulos elástico G´ y viscoso G´´ (Ho, R *y col.*, 1997; Macosko., 1994), como lo indican las ecs. (1 y 2):

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

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

G_i y λ_i representan valores característicos del módulo de rigidez y el correspondiente tiempo de relajación, respectivamente. Los parámetros G_i y λ_i de cada muestra se calcularon mediante un algoritmo desarrollado de manera no lineal y resuelto mediante Mathematica-7, empleando los datos experimentales de sus correspondientes curvas maestras $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$. En principio cada tiempo de relajación está

asociado a un modo de relajación de la estructura del material. Los materiales complejos como los asfaltos se alejan del comportamiento que predice el modelo simple de maxwell debido a que no contienen una estructura única que relaje uniformemente bajo la acción de un esfuerzo externo. En realidad un polímero está formado por macro-moléculas de diferente tamaño que forman un espectro de pesos moleculares. Como cada peso molecular tendría asociado un modo de relajación (tiempo característico), en la realidad tenemos un espectro de tiempos de relajación. Pero en la práctica proponemos un espectro discreto de tiempos de relajación, es decir, solo consideramos los modos o tiempos de relajación dominantes para modelar, de hecho, se modela con el mínimo número de modos necesarios para seguir el comportamiento reológico experimental con un error menor al 1%. Los resultados experimentales y los del modelado se utilizan para inferir la complejidad del comportamiento reológico de las muestras investigadas.

2 Metodología

2.1 Materiales

Se utilizó un copolímero en bloque comerciales (SBS-416), provistos por Dynasol Elastómeros S.A. de C.V. México, los cuales cuentan con una arquitectura de estrella de cuatro ramas, teniendo poliestireno como bloques terminales y bloques centrales de polibutadieno unidos por átomos de silicio, y un polímero hidrogenado tipo SBEBS.

n-Butilitio: n-BuLi (iniciador y cocatalizador) de FMC®, Lithium Division, (1.5 M en ciclohexano) fue utilizado previa titulación para determinar su concentración.

Ciclohexano: provisto por Dynasol® Elastómeros S.A. de C.V. México, se hizo pasar por columnas empacadas con alúmina pata reducir la humedad.

bis-acetilacetonato de niquel (II): $[Ni(acac)_2]$ (precursor catalítico), de Merk con una pureza del 98%, fue recristalizado de acetona.

Tetrahidrofurano (THF): Sigma-Aldrich grado HPLC, fue secado con sodio y destilado antes de ser utilizado.

Terbutilhidroperóxido (BHT): empleado como antioxidante y provisto por INSA, fue utilizado como se recibió.

Hidrógeno de alta pureza (99.999%) y nitrógeno 4.8, reactivos utilizados en la reacción de hidrogenación catalítica, fueron provistos por Praxair, México.

Asfalto (AC20) provisto por PEMEX, Salamanca-México. Fue utilizado tal cual se recibió.

n-heptano, grado Q.P fue utilizado sin previa purificación.

2.2 Hidrogenación

Los SBEBS se prepararon mediante la hidrogenación homogénea de un polímero tipo SBS (Vargas *y col.*, 2005; González-Aguirre *y col.*, 2009; Wen *y col.*, 2002; Rojas-García., 1998); variando el tiempo de reacción, de esta manera se obtuvo una serie de SBEBS que se diferencian unos de otros únicamente por la composición del bloque elástomérico, razón por la cual se les denominaron SBEBS-X, donde X representa el porcentaje de saturación alcanzado en el bloque de polibutadieno del SBS (González-Aguirre *y col.*, 2009; Hyong-Jun y Yongsok., 2003; Carreau *y col.*, 2000; Lacroix *y col.*, 1996; Bousmina *y col.*, 1995; Bardet *y col.*, 1993; Xicohtencatl Serrano., 2007; Monroy *y col.*, 1993). Todos tienen una arquitectura molecular de cuatro ramas iguales, con los bloques de elastómero unidos en un átomo de silicio, y los bloques de poliestireno en la parte final de cada rama; además, todos son prácticamente iguales en cuanto a su peso molecular promedio (Mn=265,000 g/g mol) y contenido de estireno (30%, peso) (Tabla 1).

La cantidad requerida de precursor catalítico (2.5 mmol de níquel/100g de polímero) se disuelve en 50 mL de tetrahidrofurano seco en un recipiente bajo atmósfera inerte, se añade lentamente n-BuLi en relación de 3:1 mmol de n-BuLi/ mmol de níquel, el color de la disolución inicialmente verde traslúcida, cambia progresivamente a café oscuro. Las reacciones de hidrogenación catalítica homogénea fueron llevadas a cabo en un reactor batch de 1L el cual cuenta con un sistema de agitación y de calentamiento, el control de temperatura se lleva a cabo mediante un serpentín y una chaqueta de vidrio, alimentados mediante un baño de recirculación (Fig. 1). Los polímeros se disuelven en ciclohexano con una relación de 1/10 respecto al disolvente, siguiendo el

siguiente procedimiento con la finalidad de prevenir la desactivación del catalizador (Xicohtencatl Serrano., 2007; Vargas *y col*., 2005; Hsieh y Quirk., 1996):

1) Nitrógeno de alta pureza es introducido al reactor con la finalidad de purgar el sistema de sustancias que puedan inhibir la acción del catalizador y mantener de esta forma una atmósfera inerte.

2) Se introduce la cantidad necesaria de disolvente y se añade al reactor un indicador con la finalidad de llevar a cabo una titulación colorimétrica con n-butillitio, lo cual minimiza las sustancias que puedan inhibir al catalizador.

3) Se introduce el polímero y se incrementa la temperatura hasta 60°C con agitación lenta hasta la completa disolución del polímero.

4) Una vez disuelto el polímero el sistema de reacción se titula de nuevo. Una vez realizado lo anterior, se añade el catalizador y se alimenta el hidrógeno a una presión de 40 psi, la cual se mantiene durante toda la reacción de hidrogenación.

Para obtener los polímeros parcialmente hidrogenados del tipo SBEBS después de determinado tiempo el proceso de hidrogenación se interrumpe, se saca la muestra del reactor, el catalizador se desactiva con una disolución de ácido clorhídrico (1%m/v); posterior a este paso se añade una disolución de BHT en ciclohexano (0.8 g BHT/100ml de ciclohexano) con la finalidad de prevenir reacciones de degradación térmicas. Finalmente las muestras se tratan con etanol para precipitar al polímero hidrogenado y se introducen en una estufa a vacío a 50°C durante una noche, para su posterior caracterización.

Fig. 1. Sistema de hidrogenación catalítica homogénea.

Tabla 1. Características de los polímeros (González-Aguirre *y col*., 2009)

Polímero	$M_{n\ total}$ [g/mol]	PDI [M_w/M_n]	% 1,2-vinilo (FTIR)	% Sat. Vinilo (FTIR)	% Sat. global (FTIR)	% 1,2-vinilo (NMR)	% Sat. Vinilo (NMR)	% Sat. global (NMR)	T_{gPB} °C	T_m °C	Cristalinidad por DSC %
SBS	149 000	1.06	6.03	0	0	7.71	0	0	−92	—	amorfo
SBEBS-48	153 000	1.07	0.77	87.5	65.63	0	100	60.48	—	54	7

Tabla 2. Características del AC-20 utilizado

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

Tabla 3. Características de los polímeros utilizados

Nombre del polímero	SBS	SBEBS-7	SBEBS-29	SBEBS-48
Tipo	SBS (sin hidrogenar)	SBEBS	SBEBS	SBEBS
Saturación	0	7%	29%	49%

2.3 Resonancia magnética nuclear (^{1}H-RMN)

Los espectros fueron realizados en espectrómetros de resonancia magnética de alta resolución Varian (Unity Inova) operando a 299.7 MHz para ^{1}H. Se utilizó CDCl3 como disolvente para todos los polímeros. Los desplazamientos químicos se encuentran referidos a TMS: δ^1H= 0.00 ppm. El grado de hidrogenación se estimó en base a las áreas bajo la curva de las señales de los protones olefínicos situados en 4.6 ppm (para el isómero 1,2-vinilo) y 5.8 ppm (para los isómeros 1,4-cis y 1,4-trans).

2.4 Asfaltos modificados, AMP

Las muestras de asfalto modificado se prepararon utilizando asfalto AC-20 de PEMEX (Salamanca, Gto.) (Tabla 2), y el polímero tipo SBS (Dynasol Elastómeros de México: Solprene 416) y SBEBS derivado de la hidrogenación de acuerdo a lo reportado en el laboratorio (González-Aguirre *y col.*, 2009) (Tabla 3).

2.5 Preparación de los asfaltos modificados (AMP)

Para obtener los AMP se aplicó el proceso de mezclado en caliente (González-Aguirre *y col.*, 2009). Primeramente, una cantidad conocida de asfalto se calentó hasta 120 °C y se llevó la agitación a 60 rpm (IKA, Yellow Line OST 20); enseguida, se adicionó lentamente el polímero (10 % en peso); entonces, se incrementaron tanto la temperatura como la agitación hasta 180 °C y 500 rpm, respectivamente, y se mantuvo el mezclado durante 4 h, para asegurar la incorporación de los materiales. Muestras de AMP fueron depositadas sobre papel teflón, mismas que se almacenaron a −4 °C, para su posterior análisis. Debido que todos los AMP fueron preparados con el mismo asfalto, variando únicamente el polímero, y a todos ellos fueron preparados y caracterizados con los mismos procedimientos, se asume que tanto la distribución y morfología de la FRP como el comportamiento reológico estos AMP está determinados por la interacción polímero/asfalto, la que a su vez se ve influenciada por la composición del bloque elastomérico de los polímeros (González-Aguirre *y col.*, 2009; Xicohtencatl-Serrano, 2007; Escobar *y col.*, 2000).

2.6 Microscopía de fluorescencia

Los AMP fueron analizados por microscopía de fluorescencia, mediante un microscopio electrónico Carl-Zeiss, equipado con una lámpara que emite una longitud de onda de 390-420 nm y un lente de 20X. De esta manera fue posible distinguir la fase rica-en-polímero FRP de las fases rica-en-asfaltenos FRA y rica-en-maltenos FRM, ya que solamente la FRP manifiesta el proceso de fluorescencia (Perez-Lepe *y col.*, 2006; Ho *y col.*, 1997; González-Aguirre *y col.*, 2009; Xicohtencatl-Serrano, 2007).

2.7 Reometría

La caracterización reológica se llevó a cabo en un reómetro de esfuerzos controlados (TA modelo AR2000), equipado con una geometría de placas paralelas de 25 mm de diámetro. Cada muestra (Δh = 0.5 mm) se sometió a cizalla oscilatorio, con barridos de frecuencia de 0.1 a 600 rad/s, a varias temperaturas (40, 50, 60, 70, 80 y 90 °C), cuidando siempre de trabajar en condiciones de viscoelasticidad lineal (< 10 %), para preservar las características estructurales de la muestra. Datos de los módulos elástico G' y viscoso G" se utilizaron para construir curvas maestras de dichos módulos empleando el principio de superposición para cada una de las mezclas (Becker *y col.*, 2003; Carreau *y col.*, 2000; Lu y Isacsson, 1997; Macosko, 1994). Estos datos fueron reproducidos con el modelo multimodal de Maxwell y se predijo la condición $G' = G''$ de aquellas curvas en donde esto no se pudo apreciar experimentalmente (curvas AC-20 y AMP-0). Esta información fue utilizada para explicar el efecto que tiene la composición del bloque elastomérico sobre las propiedades de la serie de AMP estudiada.

3 Resultados y discusiones

3.1 Hidrogenación

La hidrogenación parcial de polímeros produce modificaciones importantes tanto en la arquitectura como en la estabilidad química de los polímeros, dado esto poseen diversas aplicaciones debido a que los dobles enlaces remanentes son sitios disponibles para posteriores modificaciones. Conforme el grado de hidrogenación se incrementa, la rigidez de la parte elastomérica es mayor, ya que la cadena adquiere un arreglo más regular y con ello su temperatura de transición vítrea y grado de cristalinidad aumentan.

La Fig. 2, muestra un esquema de ciclo catalítico de hidrogenación (González-Aguirre *y col*., 2009) puede describirse mediante la activación de una molécula de hidrógeno por un complejo de metal de transición, generando así un hidruro metálico (adición oxidante), seguido de la adición al complejo dihidruro de la olefina, lo cual da lugar a la saturación del doble enlace. Una vez que se ha añadido el hidrógeno, el complejo metálico sufre una eliminación reductora de la especie alquilo, con lo cual el metal queda en disposición sufrir una nueva adición oxidante, con lo que el ciclo de hidrogenación continua. Las condiciones de reacción del proceso de hidrogenación catalítica homogénea empleadas permitieron obtener polímeros parcialmente hidrogenados (SBEBS).

Fig. 2. Esquema del ciclo catalítico para la hidrogenación de olefinas.

Se ha observado que la mayor parte de los catalizadores tipo Ziegler-Natta reducen preferentemente el isómero 1,2-vinilo en relación a los isómeros 1,4-cis y trans, dada la naturaleza estérica de las cadenas poliméricas. La hidrogenación "total" de los dobles enlaces del polibutadieno con microestructura 1,4 da lugar a un polímero con una estructura es similar a la del polietileno de baja densidad, mientras que un polímero con alto contenido de enlaces 1,2 vinilo se obtiene un polímero de estructura tipo etileno-co-butileno. Ello otorga a la parte elastomérica características de un polímero termoplástico semicristalino (Xicohtencatl-Serrano, 2007; González-Aguirre *y col*., 2009).

3.1.1. Caracterización de los polímeros mediante resonancia magnética nuclear

El porcentaje de saturación global de los polímeros fue calculado utilizando las ecuaciones desarrolladas por Sardelis (Xicohtencatl-Serrano., 2007; González-Aguirre *y col*., 2009). En la Fig. 3 se presenta el espectro de protón de un copolímero SBS, donde se observan las señales de los protones alifáticos entre 1.43 y 2.03 ppm, de los protones aromáticos del bloque de estireno en 6.52 y 7.07 ppm, que los protones asociados al enlace 1,2 vinilo se localizan en 4.98 ppm, mientras que la señal situada en 5.35 ppm es la correspondiente a los protones asociados a los enlaces 1,4-cis y 1,4-trans.

Fig. 3. Espectro patrón de 1RMN para el cálculo de la microestructura.

En la Fig. 4 se presentan los espectros de protón para el polímero SBS P1 y su correspondiente SBEBS PH1 donde se observa claramente un incremento considerable en las señales de los protones alifáticos, mientras que la señal atribuida a los protones vinílicos desaparece y la señal de los protones olefínicos de los isómeros 1,4-cis y 1,4-trans disminuye. Por otra parte, las señales de los protones fenílicos del bloque de poliestireno permanecen prácticamente inalteradas. Esto indica que la saturación ocurre exclusivamente sobre los dobles enlaces del bloque elastomérico. Además, se demuestra que son los protones vinílicos son los más susceptibles a la saturación.

Fig. 4. H-RMN (300 MHz) Espectro del polímero P1 antes de la hidrogenación, después de 55 min de reacción de hidrogenación.

3.2 Caracterización de los polímeros mediante microscopía de fluorescencia

En la Fig. 5 se muestran las imágenes de dos mezclas de asfalto modificado que fueron producidas con los polímeros con mayor diferencia tienen en su bloque elastomérico: (a) corresponde al asfalto modificado con SBS: AMP-0, y (b) al asfalto modificado con polímero con mayor grado de saturación SBEBS-48: AMP-48. Como es común en este tipo de imágenes, la fase rica en polímero FRP aparece clara y la fase rica en asfalto FRA oscura, por la capacidad que tiene cada una de ellas en emitir radiación fluorescente. Es evidente que la hidrogenación parcial del bloque de polibutadieno afecta la morfología de la FRP del AMP, ya que la FRP del AMP-0 está constituida por partículas esferoidales, mientras que la FRP del AMP -48 tiene forma una red con oclusiones de FRA y FRM; en ninguna de ellas se observa claramente que haya ocurrido una inversión de fases (Airey, 2004; Wen *y col*., 2002; Hsieh y Quirk, 1996). Las mezclas polímero/asfaltos son sistemas heterogéneos bifásicos que a bajos niveles de hidrogenación presentan una morfología tipo emulsión con partículas de polímero hinchado dispersas en una fase continua de maltenos (parte ligera de los asfaltos), mientras que a altos niveles de hidrogenación de polímero ocurre una inversión de fases. Estos sistemas son capaces de disipar esfuerzos como resultado de cambios estructurales.

Estos resultados demuestran también que ambos polímeros sufrieron el proceso de hinchamiento con maltenos, ya que la relación de las áreas campo-claro/campo-oscuro es mayor que el contenido de polímero en la mezcla (10 % en peso).

3.3 Caracterización de los polímeros mediante reología de cizalla oscilatoria de pequeña amplitud de deformación.

En la Fig. 6 se muestra el ángulo de fase (AF) como función de la frecuencia (ω_{aT}) en las mezclas (10 % en peso) investigadas. Todas las muestras, incluido el AC20 solo, tienen un perfil AF característico de materiales viscoelásticos: a bajas frecuencias ($\omega < 10^{-1}$, rad/s) o altas temperaturas muestran valores altos de AF, lo cual indica que predomina la componente viscosa; y conforme aumenta el valor de la frecuencia (temperaturas bajas) el AF disminuye ($\delta < 50°$), lo que significa que el carácter elástico del material empieza a controlar el comportamiento de los AMP. Finalmente, a frecuencias altas ($\omega > 10^1$ rad/s) se aprecia un valor constante del AF, el cual depende del grado de saturación del mismo, es decir que a estas condiciones los materiales tienen una elasticidad que es menos susceptible a los cambios de temperatura. Es claro que en el rango de frecuencia investigado ($10^{-4} - 10^4$ rad/s) todos los AMP son mas elásticos que los AC20 solos. Al comparar el AC20 con el AMP se nota que la presencia de FRP incrementa notablemente la resistencia mecánica al flujo del asfalto.

Fig. 5. Imágenes de obtenidas por microscopía de fluorescencia (20X) de asfalto modificado con 10 % en peso de (a) SBS y (b) SBEBS-48.

Estos resultados se pueden explicar considerando que la interacción polímero/asfalto en todos los AMP fue semejante, como lo indica la similitud que guardan las imágenes de microscopía de fluorescencia y los perfiles de AF. Esto significa que los SBS y SBEBS tienen una capacidad similar para incorporarse en el asfalto y formar FRP que son responsables en buena medida de la resistencia termomecánica de las mezclas resultantes. Además, la mayor resistencia mecánica de los AMP preparados con SBEBS, y el hecho de que este efecto se incremente al aumentar el grado de saturación del polímero modificador, pueden explicarse considerando que el factor de solubilidad

de los SBEBS es más cercano al del asfalto que el del SBS, y que los SBEBS tienen cierto grado de cristalinidad, todo lo cual permite una interacción más intensa entre este tipo de copolímeros y el asfalto, lo que finalmente se traduce en que la FRP de los AMP con SBEBS le confiera a la mezcla una mayor resistencia termomecánica al flujo. Así pues, un aumento en el nivel de hidrogenación del polímero modificador en la mezcla produce cambios en la estructura de los materiales, como puede observarse en la disminución del ángulo de fase, con lo cual, a altas temperaturas, las mezclas cambian su comportamiento de predominio viscoso a elástico ($\delta < 50°$).

Fig. 6. Curvas maestras del ángulo de fase de los materiales investigados: asfalto solo, y asfalto modificado con 10 % en peso de copolímero a diferentes niveles de hidrogenación (SBEBS).

La Fig. 7, resume los resultados de la caracterización reológica y el modelado de las muestras analizadas. En la Fig. 7a se muestran las curvas maestras de los módulos G' y G" en el rango de frecuencia investigado 10^{-4} rad/s $< \omega <$ 10^{4} rad/s. En ella es claro que tanto G' como G" aumentan conforme aumenta ω, pero la magnitud de dicha variación disminuye conforme aumenta el grado de saturación del polímero modificador, como también se muestra en la Tabla 4. Cabe mencionar, que los sistemas polímero/asfalto son compuestos heterogéneos, donde coexisten tres fases, una fase rica en polímero hinchado, una fase rica en maltenos y una fase rica en asfaltenos estabilizados por maltenos. En todo el intervalo de frecuencias estudiado todos los asfaltos modificados con polímeros hidrogenados, presentan un comportamiento mecánico cuya principal contribución es la respuesta de la fase rica en polímero, no importando si ha ocurrido o no una inversión de fases. Los asfaltos modificados con polímeros hidrogenados muestran una mejor distribución del polímero en la mezcla debido a que los polímeros tipo SBEBS presentan mejores estructuras de red tridimensionales. Los asfaltenos, (recordando que se trata de hidrocarburos de muy alto peso molecular) confieren una mayor rigidez al sistema, con una marcada contribución de la componente elástica, lo que origina que el material presente una mayor resistencia a la deformación, tal como se aprecia en la Fig. 7a. Los resultados muestran que de las dos variables moleculares de los polímeros estudiados (microestructura y peso molecular), es la microestructura (grado de hidrogenación) quien otorga mayores cambios al comportamiento reológico de las mezclas otorgándoles una mayor viscoelasticidad con una mayor contribución del carácter elástico al material.

Fig. 7. a) Curvas maestras de los módulos G' y G" de AC-20, AMP-0, AMP-7, AMP-29 y AMP-48; b) Modelado del comportamiento viscoelástico lineal del AC-20, AMP-0, AMP-29 y AMP-48 con el modelo multimodal de Maxwell.

Tabla 4. Valores de dlogG´/dlog? y dlogG´´/dlogω a valores bajos (10^{-4} a 10^{-1} rad/s) y altos (10^{-1} a 10^{4} rad/s) de ω para AC-20 y AMP

Muestra	**dlogG´/dlogω ; baja ω**	**dlogG´´/dlogω ; baja ω**	**dlogG´/dlogω ; alta ω**	**dlogG´´/dlogω ; alta ω**
AC-20	1.861	1.179	1	0.849
AMP-0	0.645	0.81	0.619	0.566
AMP-7	0.689	0.782	0.575	0.525
AMP-29	0.479	0.354	0.272	0.314
AMP-49	0.446	0.396	0.294	0.325

Finalmente, en la Fig. 7b se presentan los resultados de aplicar el modelo de multimodal de Maxwell a las curvas maestras G'(ω) y G"(ω) del asfalto solo (AC-20), asfalto modificado con SBS (AMP-0) y asfalto modificado con el SBEBS que tiene el mayor grado de saturación (AMP-48). Para un mejor entendimiento del efecto de la composición del bloque elastomérico de esos polímeros y su capacidad de modificación de los asfaltos, el modelo multimodal de maxwell fue empleado para reproducir G' y G" de las curvas maestras. Para reproducir las curvas maestras de cada muestra fue necesario emplear un número diferente de los pares de modos, G_i y λ_i (módulo de rigidez y tiempo de relajación), y los valores de dichos parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 5. Es necesario reiterar que el número de modos para el modelo es el mínimo número de tiempos de relajación necesario para seguir el comportamiento reológico experimental de estos materiales con un error menor al 1%. Entre más modos se necesiten para modelar más complejo es el material reológicamente hablando. Como ya se comentó en la parte del modelo, cada modo o tiempo de relajación estaría asociado a un peso molecular de la distribución de pesos moleculares que forman al material. Además existen interacciones entre las moléculas, lo que da lugar a un material más complejo con más modos de relajación.

En el modelado viscoelastico lineal, en el rango de frecuencia investigado, las curvas maestras G'(ω) y G"(ω) de mezclas AMP-7, AMP-29 y AMP-48 presentaron la condición $G' = G"$, por lo que en estos casos este tiempo de relajación experimental fue tomado como pivote para la regresión de los demás datos modelados. Los resultados muestran un mayor número de modos a mayor nivel de hidrogenación, esto tiene sentido ya que la estructura es mas compleja y presenta un mayor número de tiempos característicos (Tabla 6).

En la Tabla 6, están identificados con un asterisco los valores de los módulos G' y G" y el tiempo característico correspondientes a la condición $G' = G''$ (equimodulo experimental) de las muestras AC-20 y AMP-0 que fueron calculados con el modelo multimodal de Maxwell, porque en estas mezclas no se presentó un punto de cruce en el rango de frecuencia investigado, pero cabe resaltar que es posible estimarlo, y este presenta una tendencia similar con respecto a las demás mezclas modeladas con punto de cruce.

En la Tabla 6 se puede observar que el número de modos G_i y λ_i que fueron necesarios para reproducir los datos experimentales, se observó que el número de tiempos de relajación necesarios para ajustar los datos de AMP aumentan con el grado de saturación de polibutadieno, donde 12 de modos se necesitan AMP con el 48% de saturación, mientras que 8 modos son suficientes para ajustar los datos de SBEBS 7% de saturación. Estos resultados sugieren que, independientemente de que el polímero sea del tipo SBS o SBEBS, la mezclas asfalto-polímero es más compleja (mayores cambios, tiempos característicos) que el asfalto solo; asimismo, que el asfalto modificado con SBEBS es más complejo que el que esta modificado con SBS; y que el grado de complejidad del asfalto modificado con SBEBS aumenta conforme a aumenta el grado de hidrogenación del SBEBS. Estos resultados corroboran que los AMP preparados con SBEBS con un mayor grado de saturación son los materiales más estructurados, y que la microestructura del bloque de elastómero de la SBS tiene un papel importante en la determinación del comportamiento reológico de los PMA. Lo anterior posiblemente se deba a que los b-PB tiene la capacidad de disipar energía, característica que impide la deformación de la mezcla cuando ésta a temperaturas relativamente bajas (−100°C, que es la Tg del b-PB); además, a

temperaturas elevadas (100°C, que es la Tg del b-PS) la resistencia al flujo que tiene el b-PS dificulta la deformación del asfalto modificado. Teniendo en mente lo anterior, se considera que los SBEBS tienen una capacidad de interaccionar semejante pero no igual a la que tienen los SBS, porque estos dos tipos de polímeros tienen bloques elastoméricos diferentes (Polacco *y col*., 2006; Ho, R., 1997). Se considera que la compatibilidad asfalto-polímero cambia conforme aumenta el grado de saturación del bloque elastomérico, lo que tiene un efecto importante sobre las características mecánicas del asfalto modificado con estos polímeros (mayor numero de tiempos característicos o cambios estructurales). Es evidente la conveniencia de investigar más este tipo asfalto modificado, especialmente en lo que se refiere a la resistencia y estabilidad térmica como una alternativa de aplicación en carpetas asfálticas.

Tabla 5. Módulos y tiempos en el punto de cruce (G'=G")

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

Tabla 6. Módulos y tiempos característicos

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

Conclusiones

Los resultados de este trabajo sugieren que AMP preparados con polímeros tipo SBEBS, producidos éstos mediante la hidrogenación parcial de SBS, tienen mayores propiedades elásticas que los AMP preparados con SBS, y que al incrementarse el grado de saturación de los SBEBS se incrementa

la elasticidad, y por ende su la complejidad (mayor numero de modos) de los AMP preparados con este tipo de materiales. El efecto del grado de hidrogenación se manifiesta en todo el rango de frecuencia investigado (10^{-4} a 10^{4} rad/s), y es más evidente cuando las mezclas están sometidas a frecuencia bajas (temperaturas altas), y saturaciones relativamente altas (> 29%).

El número de tiempos de relajación del modelo multimodal de Maxwell, requeridos para reproducir los SBEBS modificados con asfaltos se incremento con el grado de saturación de las ligaduras del polibutadieno, donde 12 modos son necesarios para reproducir los datos con SBEBS con 48% de saturación mientras que 8 modos son necesarios para reproducir los datos de SBEBS con 7% de saturación.

Estos resultados corroboran que los AMPs preparados con SBEBS con alto grado de saturación son materiales más estructurados, y que la estructura del bloque elastomérico de SBS juega un rol importante, y es determinante en el comportamiento de las propiedades reológicas de los polímeros AMPs. Finalmente, estos resultados muestran un importante efecto en el comportamiento viscoelástico de los AMP preparados con SBEBS, que aquellos preparados con SBS.

Referencias

Airey G.D. (2004). Styrene butadiene styrene polymer modification of road bitumens. *Journal of Materials Science 39*, 951-959.

Becker Y., Müller A.J. y Rodríguez Y. (2003). Use of rheological compatibility criteria to study SBS modified asphalts. *Journal of Applied Polymer Science 90*, 1772-1782.

Carreau P.J., Bousmina M. y Bonniot F. (2000). The viscoelastic properties of polymer-modified asphalts. *Canadian Journal of Chemical Engineering 78*, 495-503.

Champion L., Gerard J.F., Planche J.P., Martin D. y Anderson D. (2001). Low temperature fracture properties of polymer-modified asphalts relationships with the morphology. *Journal of Materials Science 36*, 451-460.

Corbett L.W. (1976) U.S. Patent 3940281,

Corbett L.W. (1979). Dumbbell mix for better asphalt *Hydrocarbon Processing 58*, 173-177.

Escobar, V.A., Herrera, R., Petit, A. y Pla, F. (2000). Selective hydrogenation of butadiene-styrene copolymers using a Ziegler-Natta type catalyst 2. Thermal properties. *European Polymer Journal 36*, 18.

Fawcett A.H. y McNally T. (2000). Blends of bitumen with various polyolefins. *Polymer 41*, 5315-5326.

García-Guzmán G. (2008) . *Caracterización de asfaltos modificados con copolímeros tipo SB y SBS puros y parcialmente hidrogenados mediante índice de penetración y morfología*. Tesis Licenciatura, UNAM.

García-Morales M., Partal P., Navarro F.J., Martínez-Boza F., Gallegos C., González N. y Muñoz M.E. (2004). Viscous properties and microstructure of recycled EVA modified bitumens. *Fuel 83*, 31-38.

García-Morales M., Partal P., Navarro F.J., Martínez-Boza F.J. y Gallegos C. (2006). Topics of interest: rheology, high-pressure rheology, polymer modified asphalts, waste polymers, reactive polmers, oil heavy. *Rheologica Acta 45*, 513-524.

González-Aguirre P., Medina-Torres L., Schrauwen C., Fonteix C., Pla F. y Herrera-Nájera R. (2009). Morphology and rheological behavior of maltene-polymer blends. I. Effect of partial hydrogenation of poly(styrene-block-butadiene-block-styrene-block)-type copolymers. *Journal of Applied Polymer Science 112*, 1330-1344.

González O., Muñoz M.E. y Santamaría A. (2006). Bitumen/polyethylene blends: using m-LLDPEs to improve stability and viscoelastic properties. *Rheologica Acta 45*, 603-610.

Graeling D., Muller R. y Palierne J.F. (1993). Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of date with a model of emulsion of viscoelastic liquids. *Macromolecules 26*, 320-329.

Ho, R.M., Adedeji, A., Giles, D.W., Hajduk, D.A., Macosko, C.W. y Bates, F.S. (1997). Microstructure of triblock copolymers in asphalt oligomers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 35*, 2857-2877.

Hsieh H.L. y Quirk R.P. (1996). Hydrogenated copolymers of unsubstituted and substituted conjugated dienes. *Anionic polymerization - Principles and practical applications*. Marcel Dekker: New York.

Hyong-Jun K. y Yongsok S. (2003). Effect of surface modification on the interfacial tension between the melts of high-density polyethylene and nylon 66: Correlation between rheology and morphology. *Langmuir 19*, 2696-2704.

Lacroix C., Bousmina M., Carreau P.J. y Favis D. (1996). Properties of PETG/EVA blends: 2. Study of reactive compatibilization by n.m.r. spectroscopy and linear viscoelastic properties. *Polymer 37*, 2939-2956.

Lesueur, D.; Gerard, J. F., Claudy, P., Letoffe, J. M., Planche, J.P. y Martin, D. (1998). Polymer modified asphalts as viscoelastic emulsions. *Journal of Rheology 42*, 1059-1974.

Lu X. e Isacsson U. (1997). Rheological Characterization of Styrene-Butadiene-Styrene Copolymer Modified Bitumens, Construction and Building Materials. *Construction and Building Materials 11*, 23-32.

Macosko C.W. (1994). *Rheology principles, measurements and applications*. Wiley-VCH. 109-139.

Masson J.F., Pelletier L. y Collins P. (2001). Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen. *Journal of Applied Polymer Science 79*, 1034-1041.

McKay K.W., Gros W.A. y Diehl C.F. (1995). The influence of styrene-butadiene diblock copolymer on styrene-butadiene-styrene triblock copolymer viscoelastic properties and product performance. *Journal of Applied Polymer Science 56*, 947-958.

Pérez-Lepe A., Martínez-Boza F.J., Attané P. y Gallegos C. (2006). Destabilization mechanism of polyethylene-modified bitumen. *Journal of Applied Polymer Science 100*, 260-267.

Polacco G., Biondi D., Stastna J., Vlachovicova Z. y Zanzotto L. (2004).Effect of SBS on rheological properties of different base asphalts. *Macromolecular Symposia 218*, 333-342.

Polacco, G., Muscente, A., Biondi, D. y Santini, S. (2006). Effect of composition on the properties of SEBS modified asphalts. *European Polymer Journal 42*, 1113-1121.

Polacco G., Stastna J., Vlachovicova Z., Biondi D. y Zanzotto L. (2004). Temporary networks in polymer modified asphalts. *Polymer Engineering Science 44*, 2185

Rojas-García J.M. (1998) *Estudio del efecto de la estructura de SBR's aniónicos en la mitificación de las propiedades de poliestireno; y de la inserción de anhídrido maleico en SBR´s aniónicos vía extracción reactiva*. Tesis Maestría. UNAM.

Stastna J., Zanzotto L. y Vacin O.J. (2003). Viscosity function in polymer-modified asphalts. *Journal of Colloid and Interface Science 259*, 200-207.

Vargas, M. A., Chavez, A. E., Herrera, R. y Manero, O. (2005). Asphalt modified by partially hydrogenated SBS tri-block copolymers. *Rubber Chemistry & Technology 78*, 620-644.

Wen G., Zhang Y., Zhang Y., Sun K. y Fan Y. (2002). Rheological characterization of storage-stable SBS-modified asphalts. *Polymer Testing 21*, 295-302.

Xicohtencatl Serrano H. (2007). *Polymerization of butadiene and isoprene and in-situ hydrogenation of the polymers*. Master Thesis, UNAM.