



DESARROLLO DE ADITIVOS PARA ASFALTOS MODIFICADOS CON BAJOS CONTENIDOS DE HULE

Rogelio Rodríguez Talavera
Víctor Manuel Castaño Meneses
Miguel Martínez Madrid
Genoveva Hernández Padrón

Publicación Técnica No. 160
Sanfandila, Qro, 2001

**SECRETARIA DE COMUNICACIONES Y TRANSPORTES
INSTITUTO MEXICANO DEL TRANSPORTE**

**Desarrollo de aditivos para
asfaltos modificados con bajos
contenidos de hule**

Rogelio Rodríguez Talavera
Víctor Manuel Castaño Meneses
Miguel Martínez Madrid
Genoveva Hernández Padrón

**Publicación Técnica No. 160
Sanfandila, Qro, 2001**

Este documento fue elaborado en la Coordinación de Equipamiento para el Transporte del Instituto Mexicano del Transporte, por Rogelio Rodríguez Talavera, Víctor Manuel Castaño Meneses, Miguel Martínez Madrid, Genoveva Hernández y Ricardo Blanco.

Se contó con el apoyo de los laboratorios del Departamento de Física Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto de Física de la U.N.A.M. y del Instituto Mexicano del Transporte, así como del M. en C. Rodolfo Téllez Gutiérrez, de la Coordinación de Infraestructura, quien aportó sus valiosos comentarios.



Resumen	VII
Abstract	IX
Resumen Ejecutivo	XI
1 Introducción	1
1.1 Antecedentes Generales	1
1.2 Planteamiento del Problema	2
1.3 Objetivo General	3
2 Fundamentos	5
2.1 Descripción del Material Compuesto Asfalto-Hule	5
2.1.1 El asfalto	5
2.1.2 El Hule SBR (Estireno-Butadieno)	10
2.1.3 El Compósito Asfalto-Hule	12
2.2 Descripción de los Agentes Estabilizantes	17
2.2.1 Tipos de Agentes Estabilizantes	18
2.2.2 Mecanismos de Reacción de Agentes Estabilizantes	18
3 Metodología Experimental	19
3.1 Agentes Estabilizadores Sintetizados	19
3.2 Síntesis de Agentes Estabilizadores	19
3.3 Pruebas de Estabilidad	22
3.4 Mecanismos de Reacciones SBS-Agente Estabilizante	22
4 Caracterización de Mezclas Asfalto-Hule con Agente Estabilizante	25
4.1 Apariencia Física	25
4.2 Prueba de Calcinación	25

4.3	Dispersión de Luz Dinámica	25
4.4	Espectroscopía FT-IR	25
4.5	Espectroscopía FT-Raman	26
4.6	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	26
5	Análisis de Resultados y Discusión	27
5.1	Apariencia Física	27
5.2	Pruebas de Calcinación	27
5.3	Dispersión de Luz Dinámica	27
5.4	Espectroscopía FT-IR	27
5.5	Espectroscopía FT-Raman	29
5.6	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear	29
5.7	Caracterización morfológica	35
6	Conclusiones	39
7	Referencias	41

El asfalto modificado, que en algunos proyectos se utiliza en la construcción de carpetas asfálticas contiene pequeñas cantidades de hule, menores que la llamada concentración de inversión de fase. Cuando este asfalto modificado es almacenado por tiempos largos, hay una separación entre el asfalto y el hule; ésto es debido a la diferencia en densidades de estos materiales. Este efecto es más notorio para altas temperaturas ya que la viscosidad del asfalto se reduce. Esta falta de estabilidad de la mezcla se presenta en el caso de almacenamiento prolongado, sin agitación y a temperaturas altas. Para evitar este problema, se diseñó, sintetizó y caracterizó un agente estabilizante de bajo costo, el cual se probó en el sistema asfalto-hule SBR, cuando el hule aparece en bajas proporciones (3%). Se encontró que este nuevo agente estabilizante tiene un desempeño prácticamente igual a uno que actualmente se está comercializando con buenos resultados.



When the asphalt is modified to be used in some projects for road construction, small amounts of styrene-butadiene rubber are generally added; in this case, the rubber concentration is lower than the so-called phase inversion concentration. When this modified asphalt is storage for long periods, without stirring, a phase separation can be observed; this effect is due to the difference in densities of both materials, producing a sedimentation effect. This effect is more notorious for high temperatures due to a reduction in the viscosity of the material. In order to avoid the problem, a stabilizing agent was designed, synthesized and characterized, showing a performance pretty similar to a commercial one, which was used with good results.

Resumen Ejecutivo

La importancia de este trabajo consiste en diseñar una tecnología propia para la fabricación de agentes estabilizadores para el asfalto modificado con bajos contenidos de hule SBR (estireno-butadieno), el cual es usado en la construcción de pavimentos para carreteras. El asfalto usado en la construcción de carreteras puede ser modificado con hule, con el objeto de aumentar substancialmente tanto el tiempo de vida de los pavimentos carreteros, como el de incrementar la seguridad de los usuarios de los mismos. Sin embargo, debido a los altos volúmenes de asfalto usado en la construcción de carreteras, éste es modificado (en los países desarrollados) con bajos contenidos de hule por razones económicas. Debido al alto costo inicial, no son muchos los proyectos en donde se usa hule u otros aditivos para mejorar el comportamiento de la carpeta asfáltica.

Actualmente se está modificando asfalto con pequeñas cantidades de hule (entre 3 y 4%), sin embargo a estas bajas concentraciones de hule hay una separación entre el asfalto y el hule, sobre todo en condiciones prolongadas de almacenamiento y altas temperaturas. Para evitar este problema se han diseñado agentes estabilizadores, los cuales efectúan una unión química entre el hule y el asfalto; lo que impide que haya una separación de fases entre estos dos materiales.

Esta separación de fases ocurre debido a una diferencia en densidades entre el asfalto y el hule, la cual da origen a un efecto de sedimentación, que separa los materiales. Este efecto se vuelve más notorio cuando la temperatura es alta, ya que la viscosidad del medio se reduce permitiendo más la movilidad de los componentes.

En este trabajo se discuten primero los materiales de partida: el asfalto, el hule y el compuesto asfalto-hule. Posteriormente se hace una discusión de los agentes estabilizantes que ya existen en el mercado, la forma en que estabilizan el sistema asfalto-hule y las aplicaciones que tienen. Se discute a continuación la metodología experimental usada para sintetizar varios agentes estabilizantes y se discute la forma en que éstos son introducidos en el sistema asfalto-hule. Este sistema ternario se caracteriza usando diversas técnicas espectroscópicas de caracterización.

A continuación se presentan los resultados obtenidos y se discuten con base al efecto de estabilización que deben de proporcionar. De los agentes estabilizantes sintetizados, uno de ellos produce una estabilización muy similar a uno de los agentes estabilizantes comerciales. Este nuevo agente estabilizante que se diseñó es considerablemente más barato que el equivalente comercial. Este es un logro tecnológico importante, no sólo por el ahorro económico que significa, sino que permite entender más profundamente el comportamiento de estos agentes estabilizantes, usados para estabilizar los materiales compuestos.

1.1 Antecedentes Generales

La demanda mundial actual en el uso de materiales asfálticos para pavimentos, impermeabilizantes, etc., ha fomentado que en los últimos años varios grupos de investigación teórica y aplicada se hayan interesado en desarrollar un conocimiento fundamental y formal sobre estos materiales. Entre los avances más recientes están los conseguidos por el programa estratégico de investigación de carreteras SHRP (Strategic Highway Research Program), que se viene verificando desde hace unos 10 años en los Estados Unidos de América. Este programa tiene como objetivo el clasificar a los asfaltos en términos de su funcionalidad (performance grade PG), por medio de mediciones reológicas que simulan las condiciones de trabajo de los asfaltos en función de la temperatura, carga y frecuencia.

Se sabe que en las aplicaciones para pavimentos de carreteras los niveles de concentración de polímeros son relativamente bajos: del 2 al 3% cuando se usa SBS (Styrene-Butadiene-Styrene) y del 4 a 8% cuando se usan poli-olefinas amorfas del tipo APP (polipropileno amorfo). El problema que se presenta es que en estos bajos niveles de concentración, el polímero puede separarse del asfalto por falta de estabilización cuando el sistema está fluido; tal es el caso cuando hay un almacenamiento prolongado, sin agitación y a ciertas condiciones de temperatura. Esta separación surge debido a la diferencia en densidades del asfalto y del polímero.

Por otro lado, en aplicaciones que involucran impermeabilizantes y selladores, el sistema asfalto-polímero exhibe niveles intermedios de concentración de modificador del 7 al 15% para SBS y del 18 al 30% para APP. En estos casos controlar la compatibilidad asfalto-polímero es fundamental para conseguir y conservar las propiedades del sistema a través de la morfología que forman la fase elástica, es decir el polímero, y la fase viscosa, que es el asfalto. Es importante decir que esta morfología no siempre se obtiene de manera uniforme en todo el sistema, debido precisamente a la compatibilidad de las especies, por lo que se hace necesario un agente de compatibilización que lo normalice.

Por lo antes mencionado, es necesario contar con un agente que establezca al sistema asfalto-SBS en bajas concentraciones y un agente que lo compatibilice a concentraciones intermedias.

Varios son los procesos industriales que usan agentes estabilizadores o compatibilizadores en sus productos asfálticos con polímeros (especialmente del tipo SBS) protegidos bajo patente, para realizar la función mencionada.

Entre los principales que pueden ser mencionados están:

- 1 StyrElf o StyrLink producido por Koch Materials Co,
- 2 Sealoflex producido por Ergon Inc.
- 3 Butafalt producido por TexPar Inc.

Independientemente de estas referencias, el trabajo que se ha realizado tiene como objetivo que un mismo agente sirva de estabilizador y compatibilizador, dependiendo del nivel de concentración de SBS en el asfalto. Se parte del hecho de que lo que se busca es una especie de vulcanización in situ del SBS en el asfalto, la cual puede llevarse a cabo a partir de azufre acelerado y/o resinas del tipo fenólico.

Por lo anterior ha sido necesario una revisión de las rutas de síntesis de las resinas fenólicas desde Baekland y Hultzsch (2) hasta Komatsubara(3).

1.2 Planteamiento del Problema

Cuando el asfalto es modificado con bajos niveles de hule para aplicación en pavimentos, hay una separación entre el asfalto y el hule debido a la diferencia en densidad de estos materiales. Para temperaturas altas, la viscosidad de la mezcla asfalto-hule se reduce haciendo la mezcla más fluida y acelerando el proceso de separación entre el asfalto y el hule. Esta falta de estabilidad se presenta en el caso de almacenamiento prolongado, sin agitación y a temperaturas altas.

Cuando el asfalto es modificado con concentraciones intermedias de hule para aplicación en impermeabilizantes y selladores, los cuales son del 7 al 15% para SBS y de 18 al 30% para APP, los problemas de compatibilidad asfalto-hule se vuelven importantes para conseguir y conservar las propiedades del sistema

a través de la morfología que forman la fase elástica (el polímero) y la fase viscosa (el asfalto).

1.3 Objetivo General

El objetivo general de este trabajo es diseñar y fabricar un agente que establezca al sistema asfalto-SBS en bajas concentraciones para aplicación en pavimentos y un agente que lo compatibilice a moderadas concentraciones para aplicación en impermeabilizantes.

2.1 Descripción del Material Compuesto Asfalto-Hule

En esta sección se describe tanto el material compuesto asfalto-polímero como sus materiales constituyentes, haciendo énfasis en el asfalto, ya que es en éste en donde tiene que estabilizarse el polímero.

2.1.1 El Asfalto

Como ya se ha mencionado en un reporte anterior, el asfalto es un compuesto termoplástico sumamente complejo, derivado de la refinación del petróleo crudo. Este es un material de suma importancia para la industria de la construcción por sus propiedades de consistencia, adhesividad, impermeabilidad y durabilidad, y sobre todo por el bajo costo, ya que es el residuo en el proceso de refinación del petróleo (ver Figura 1). El asfalto tiene una gran variedad de aplicaciones; entre estas podemos mencionar a las carpetas asfálticas (bases estabilizadas, riegos de sello, emulsiones asfálticas, riegos de liga, riegos de impregnación, todas éstas dentro de la construcción de pavimentos flexibles) y a los adhesivos, sellantes, impermeabilizantes, mastiques, etc.

El asfalto puede ser descrito como una mezcla compleja de hidrocarburos, por lo que su análisis químico se reporta en términos de dos fracciones principales; la primera se refiere a la fracción pesada, denominada como asfaltenos cuyo peso molecular oscila de 4000 a 7000, y la ligera denominada como maltenos con pesos moleculares de 700 a 4000. A su vez la parte malténica puede subdividirse en tres fracciones principales siendo éstas las siguientes: parafinas con pesos de 600 a 1000, resinas de 1000 a 2000 y aceites aromáticos de 2000 a 4000. Los constituyentes del asfalto interactúan entre sí formando un fluido de comportamiento viscoelástico. El comportamiento reológico de los asfaltos depende de su composición química, la cual depende a su vez de la fuente de procedencia y del proceso de refinación (ver Figura 2).

El asfalto no es un material isotrópico continuo, ni homogéneo, de hecho es considerado como un material coloidal, formado por micelas de tamaños de varios miles de angstroms (fase asfáltica), suspendidas en una fase aceitosa de alta viscosidad (fase malténica).

La micro-estructura del asfalto queda definida entonces por la cantidad de micelas, su distribución de tamaños y por las interacciones físicas y químicas entre ellas. Estas interacciones son las responsables de que el asfalto forme una red tridimensional más o menos desarrollada, la cual determina su naturaleza elástica.

Este material es muy susceptible a los cambios de temperatura, sufre envejecimiento por intemperismo, es afectado por la oxidación y la fotodegradación. Sus propiedades mecánicas son muy pobres: es quebradizo a bajas temperaturas y fluye a temperaturas un poco arriba de la temperatura ambiente, además de tener una baja recuperación elástica, lo que limita ampliamente su rango de utilidad.

Por estas razones este material tiene que ser aditivado o modificado para mejorar substancialmente sus propiedades. Una de las formas de mejorar las propiedades del asfalto es oxidándolo; sin embargo, estudios diversos han mostrado que la modificación con polímero es preferible si se quieren mejorar substancialmente sus propiedades mecánicas, en especial su recuperación elástica.

La modificación del asfalto con polímero es un proceso que se lleva a cabo añadiéndole, a temperatura alta (entre 180 y 200 °C) y con altos esfuerzos de corte, polímeros elastoméricos (del tipo huloso con Tg baja), los cuales son usualmente poliestireno-polibutadieno, de tal forma de formar una red o malla tridimensional en el interior del asfalto para darle a éste buenas propiedades mecánicas. Esta malla de hule llena de asfalto, absorberá gran parte de la energía de deformación que sufre el material al ser sujeto a esfuerzos externos, como por ejemplo cuando se usa en la fabricación de pavimentos.

Esta red polimérica tridimensional llena de asfalto proporciona al compuesto un mayor intervalo de temperaturas de servicio, así como también incrementa el intervalo de esfuerzos a que este material compuesto puede ser sujeto: un asfalto suave (como por ejemplo el AC5) puede ser usado a mayores temperaturas de servicio cuando es modificado con hule SBS.

Este tipo de compuesto puede ser estudiado como una mezcla polímero-polímero ó polímero-polímero-solvente, ya que el asfalto es a su vez una mezcla de resinas y solventes orgánicos y estos solventes disuelven parcialmente al polímero modificando significativamente la estructura de la red de polímero formada.

Las características físicas resultantes de la mezcla asfalto-polímero, dependen del tipo de asfalto, de la cantidad y tipo de polímero, de la compatibilidad entre los constituyentes, del proceso de mezclado y de las historias térmicas de los materiales. Para asfaltos usados con polímeros, estos deben ser bajos en contenido de asfaltenos y deben poseer suficientes aceites aromáticos para disolver al polímero a las temperaturas de mezclado.

Los asfaltos oxidados son poco recomendados, ya que poseen contenidos altos de asfaltenos debido a la oxidación de las resinas y aceites que se convierten en asfaltenos. Generalmente se pueden distinguir dos tipos de mezclas asfalto-polímero: una consiste en un mezclado mecánico en donde la estructura de la red está formada por uniones físicas (geles físicos) y otra que involucra una reacción química entre los componentes y por lo tanto la red esta formada por uniones químicas (geles químicos).

El polímero debe tener cierto grado de compatibilidad con el asfalto de tal forma que no ocurra una completa separación de fases, ya que en este caso las propiedades del compósito no son mejoradas; esta compatibilidad parcial se logra mediante la disolución parcial del polímero por los aceites malténicos del asfalto.

Para extender el rango de aplicaciones del asfalto, es necesario conocer la manera en que el polímero esta interactuando con él. Una de las formas de conocer el grado de compatibilidad entre estos dos materiales es visualizando la micro-estructura del compósito; así mismo, otra forma de inferir esta compatibilidad es a través de las respuestas térmicas (comportamiento de la T_g) ó viscoelásticas (comportamiento de $\tan \delta$) del material compuesto.

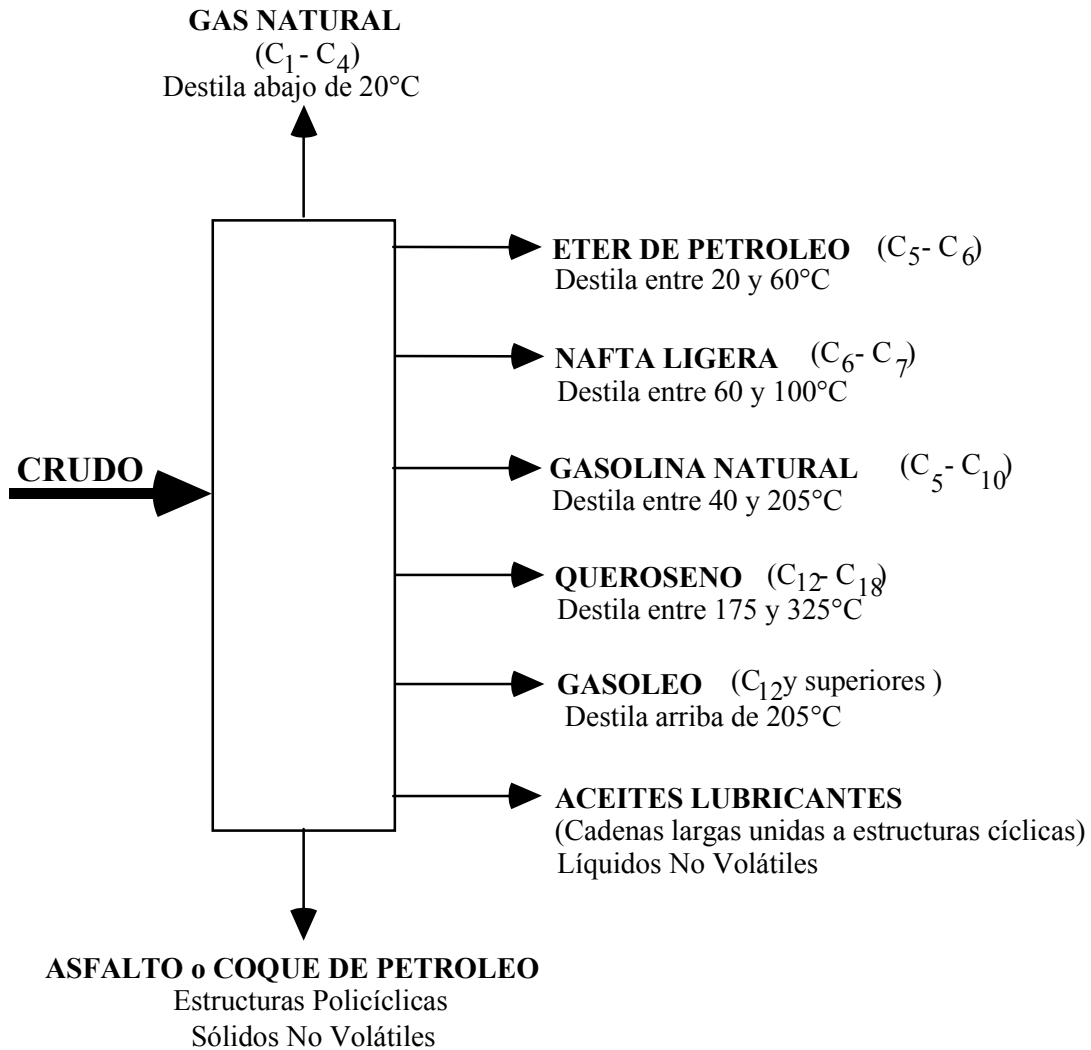
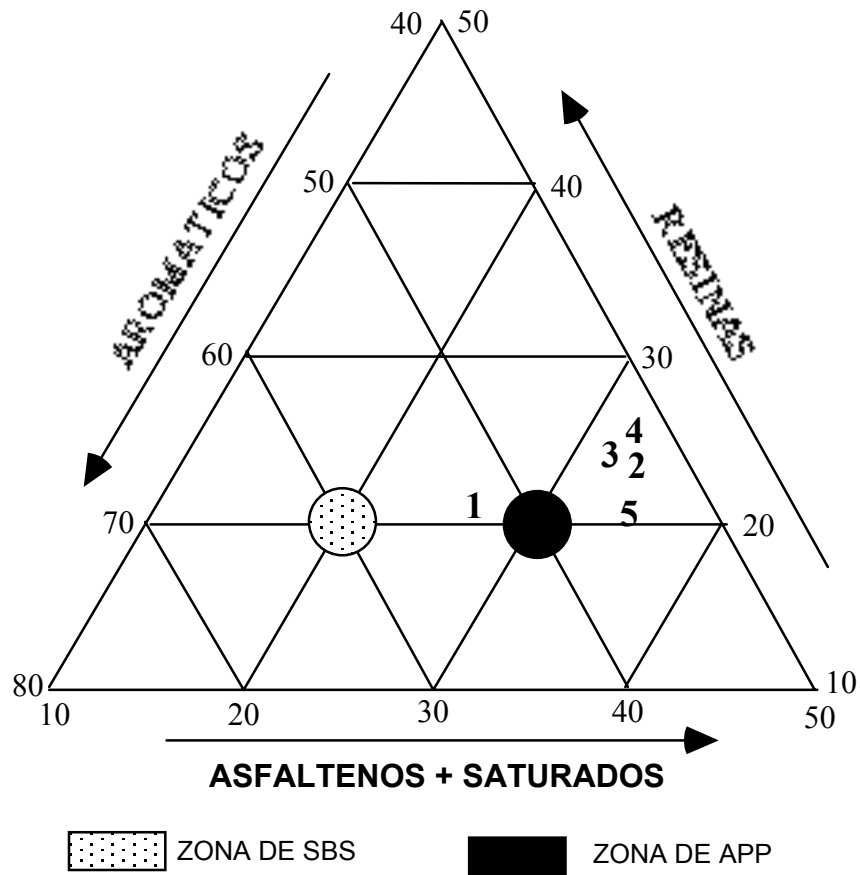


Figura 1

Diagrama esquemático que muestra los diferentes productos obtenidos del petróleo mediante procesos de refinación. Se indica también el número de carbonos que contienen estos productos obtenidos



1.- Salamanca 2.- Tulas 3.- Cadereita 4.- Madero 5.- Salina Cruz

Figura 2

Diagrama de fase para el asfalto, el cual puede considerarse como una mezcla tri-componente: asfaltenos+saturados, aromáticos y resinas. Se indica la composición de los diferentes tipos de asfaltos producidos en México y el tipo de polímero que debe de ser usado para su modificación

2.1.2 El Hule SBR (estireno-butadieno)

Se describirá brevemente el tipo más común de hule SBR usado para la modificación de asfalto, el cual ha dado muy buenos resultados.

Este es un hule SBS de estireno-butadieno producido por Industrias Negromex y corresponde al tipo Solprene 411 el cual es de cadena radial en forma de estrella de cuatro brazos en donde la parte butadiénica está en el centro, mientras que la parte estirénica está en el exterior, como puede verse en la Figura 3. En este hule el 30 % es fase estirénica y el resto es la parte butadiénica. La proporción de tetra-acoplado es mayor del 80%, siendo el resto tri-acoplado y cadena lineal.

El primer paso para el diseño de un material polimérico de alta ingeniería es siempre establecer la relación que existe entre la estructura y las propiedades finales. Como conseguir una determinada estructura para optimizar el material es el segundo paso. Actualmente muchos de los materiales poliméricos de alta ingeniería son fabricados mediante mezclas de polímeros ya conocidos los cuales poseen estructuras bien definidas.

En este tipo de productos, conocidos también como materiales compuestos o compósitos, uno de los ingredientes sólo entra en pequeña proporción y se le denomina el material modificador, mientras que el otro constituyente es el material que se quiere modificar, y puede formar la fase continua o puede estar formando la fase discreta. Los materiales compuestos pueden estar constituidos por dos o más materiales diferentes, los cuales forman regiones lo suficientemente grandes para ser consideradas como continuas; estas regiones generalmente están fuertemente unidas en sus interfases para que el compósito tenga un buen desempeño.

Muchos materiales naturales y artificiales tienen estas características, entre ellos están: concreto, madera, hueso, los plásticos reforzados (como por ejemplo los HIPS), polímeros con carga, compósitos fibrosos, agregados policristalinos, asfaltos modificados con hule, etc.

Los compósitos polímero-polímero forman fases segregadas las cuales son las responsables de las propiedades características de la mezcla. Los resultados de algunas investigaciones industriales en este tipo de compósito, indican que los polímeros más compatibles con asfaltos son aquellos con parámetros de solubilidad en el rango de 7.6 a 8.6. Polímeros típicos que se encuentran en los

valores antes indicados son los polibutadienos lineales, los poli-isoprenos, los copolímeros de butadieno y estireno lineales y ramificados y el hule natural. Polímeros con parámetros de solubilidad cerca de 7.6 se disuelven en caliente en asfaltos con alto contenido de parafinas (saturados). Polímeros con parámetros cerca de 8.6 requieren altos contenidos de aceites aromáticos.

La modificación del asfalto con polímeros lineales producen altas viscosidades aún a altas temperaturas, pero es más difícil de que produzcan estructuras reticuladas las cuales son apropiadas para darle al asfalto un buen módulo elástico y buena recuperación elástica. Polímeros entrecruzados o vulcanizados químicamente (geles químicos), modificarían la viscosidad y las propiedades elásticas y cohesivas, pero serían prácticamente imposibles de disolver. Algunos plásticos y hules de desperdicio también se han usado para modificar asfaltos, pero más bien han servido como cargas, no tanto como generadores de la adecuada morfología requerida para el compuesto.

Los copolímeros en bloque de polibutadieno-poliestireno son probablemente los materiales que mejor actúan como agentes modificantes del asfalto. Los copolímeros en bloque poseen los requerimientos estructurales óptimos para modificar efectivamente al asfalto; la característica primordial que deben poseer es que faciliten la formación de estructuras reticuladas o redes, las cuales son requeridas para el buen desempeño del compuesto. Debido a esto, los termoplásticos elastoméricos radiales son los que actualmente funcionan mejor como modificadores del asfalto, y dentro de estos están los copolímeros de butadieno y estireno radial los que tienen una adecuada compatibilidad con el asfalto. Sin embargo, el problema con los copolímeros radiales (como el 411 de Industrias Negromex) es su alto costo.

Es por esta razón que en este proyecto se pretenden desarrollar agentes estabilizantes que permitan reducir significativamente la cantidad de polímero de estireno-butadieno necesaria para modificar el asfalto sin menoscabo de sus propiedades mecánicas.

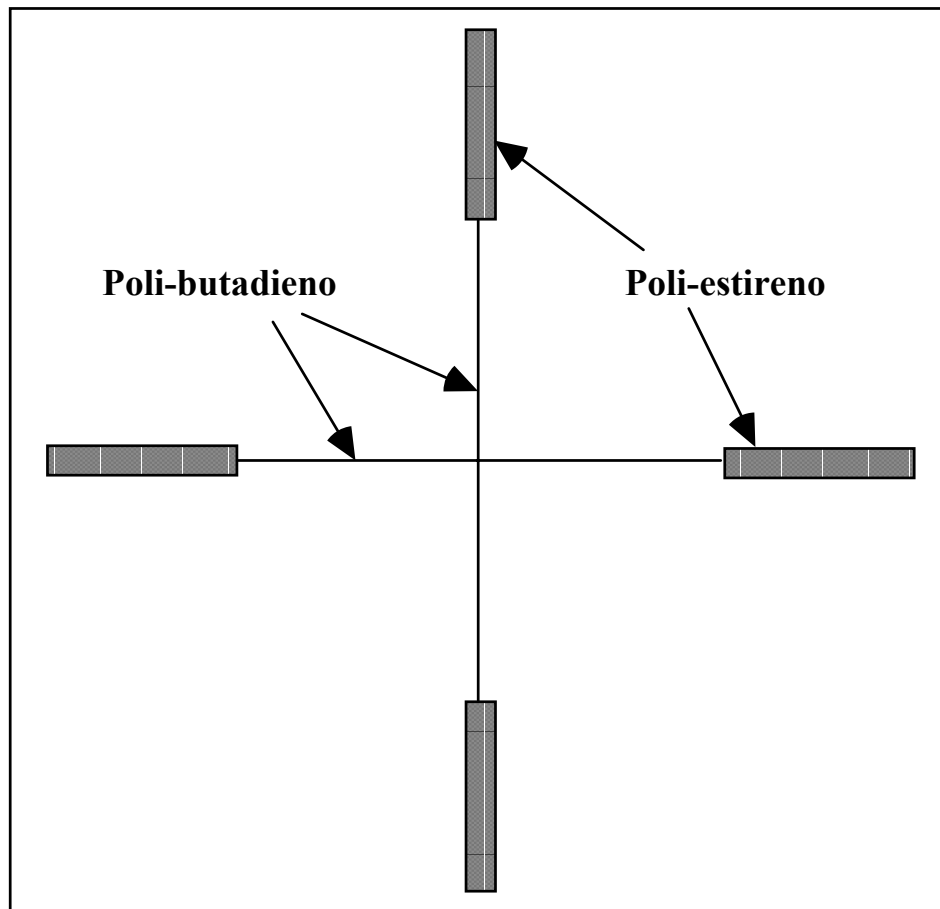


Figura 3

Estructura del copolímero SBR radial, el cual es muy comúnmente usado para la modificación del asfalto. Esta estructura radial favorece la formación de una malla polimérica en el interior del asfalto

2.1.3 El Compósito Asfalto-Hule

En esta sección se verá cuáles son los factores que más afectan el desempeño del asfalto y que mejoras se obtienen cuando éste es modificado con hule SBS.

Como se mencionó en la sección 2.1.1, el tipo de asfalto es muy importante, ya son los elementos ligeros del asfalto los que disuelven el hule y favorecen la formación de la malla en el interior del material compuesto. Consecuentemente hay que hacer un análisis de la composición del asfalto para determinar bajo que condiciones se puede usar el hule SBS como agente modificador. Esto es mostrado en la Figura 4.

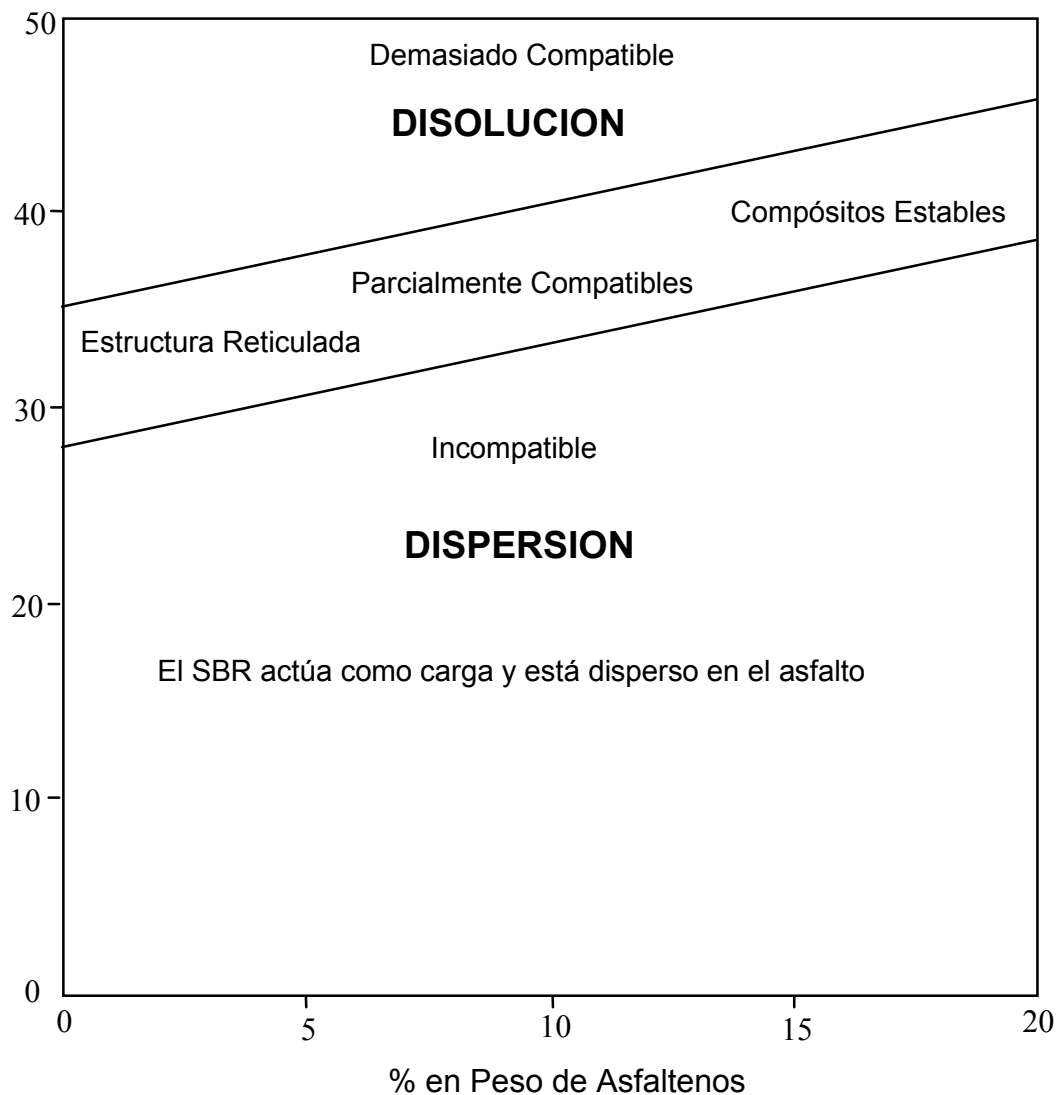


Figura 4

Diagrama que muestra la compatibilidad del hule SBS en función de la proporción de aromáticos y de asfaltenos en el asfalto

Cuando un material asfáltico es modificado con hule SBS, se mejora significativamente:

1. Su recuperación elástica, o sea que aumenta su resistencia a deformaciones permanentes debidas a altas temperaturas, altas cargas y cargas lentas.
2. Se mejora también la resistencia a la fractura permanente, ocasionada por bajas temperaturas y/o por cambios bruscos en las cargas aplicadas, ya que una falta de flexibilidad da lugar a las fracturas permanentes
3. Mejora su resistencia a la fatiga
4. Mejora su desempeño
5. No se reblandece a altas temperaturas
6. A bajas temperaturas no se fractura
7. Proporciona mayor seguridad en las autopistas
8. Reduce la formación de roderas
9. Reduce significativamente los costos de mantenimiento
10. Reduce el ruido haciendo las autopistas más silenciosas

Las deformaciones permanentes generalmente se presentan en:

1. Zonas de climas cálidos,
2. Zonas de tránsito pesado y
3. Zonas de estacionamiento (bajas frecuencias)

Las fracturas permanentes generalmente se presentan en:

1. Zonas de climas gélidos
2. Zonas con cargas aplicadas rápidamente (altas frecuencias)

Es conveniente modificar asfalto con hule cuando:

1. El tiempo de recuperación de la inversión es importante
2. Se requiere de carreteras de altas especificaciones
3. Se requiere de carreteras de alto desempeño
4. Se requiere reducir el gasto de mantenimiento
5. Existen temperaturas extremas
6. Cuando existen condiciones de tráfico intenso

Las causa principales del deterioro del asfalto son:

El clima, la carga y el envejecimiento.

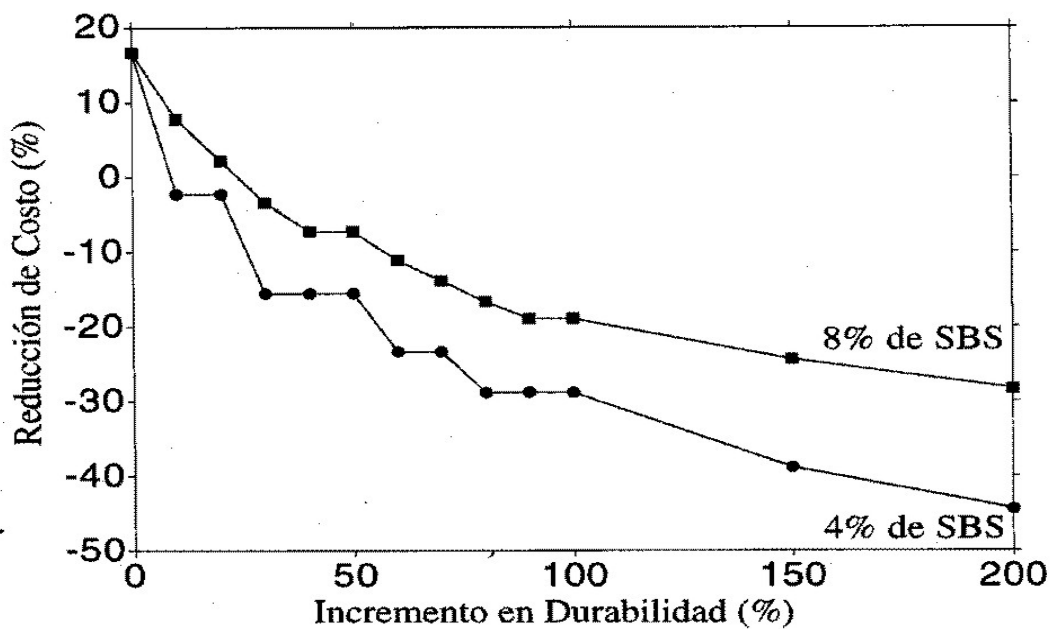


Figura 5

Cuando el asfalto es modificado con hule SBR, hay una reducción en el costo de mantenimiento de la carpeta asfáltica y un incremento en su durabilidad

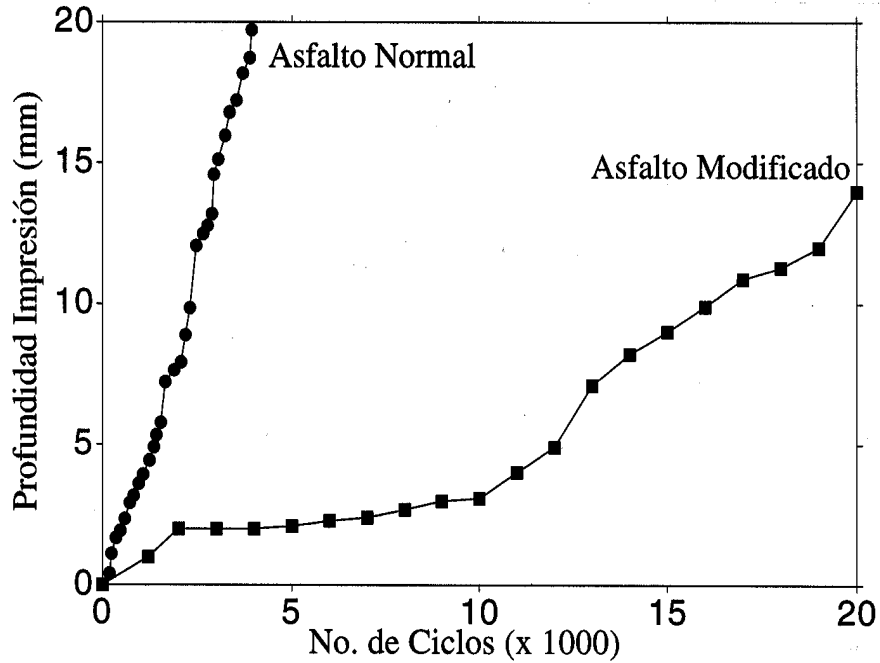


Figura 6

Gráfica comparativa de la profundidad de la impresión en función del número de ciclos para asfalto modificado y no modificado

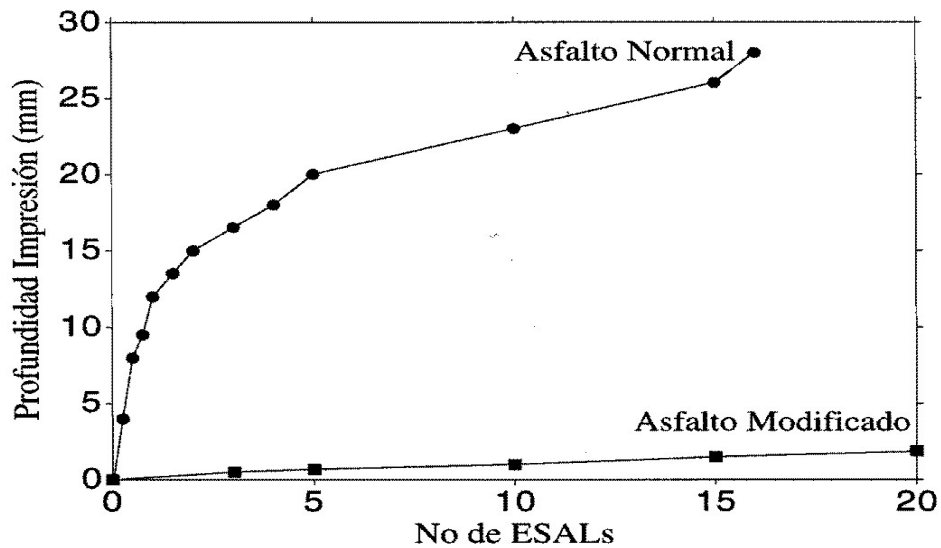


Figura 7

Dependencia de la profundidad de la impresión en asfalto modificado y no modificado, en función del número de ensayos de presión ejercidos sobre la carpeta asfáltica

En la Figura 5 es posible observar como se reducen los costos de mantenimiento de una autopista por kilómetro, como función del incremento en la durabilidad, para un asfalto normal y para uno modificado con 4% y 8% de polímero SBS.

En la Figura 6 es posible observar como depende la profundidad en la impresión dejada por la rueda (wheel track) como función del número de ciclos. Cuando el asfalto no está modificado, a los 4,000 ciclos la profundidad de la huella dejada por la rueda es ya de 20 mm, mientras que para este mismo número de ciclos, la huella dejada en el asfalto modificado es 2 mm, o sea hay un factor de 10 en la profundidad de la huella. Obviamente el asfalto no modificado no soporta más de los 4,000 ciclos, mientras que el asfalto modificado fue probado hasta los 20,000 ciclos con una profundidad de huella de 14 mm. Estas pruebas fueron realizadas en la autopista Cuernavaca-Acapulco.

Esta prueba de profundidad de huella o wheel track muestra las grandes ventajas que tiene modificar el asfalto para uso en pavimentos. El asfalto modificado es más resistente a los esfuerzos producidos por los vehículos y al daño ocasionado por el agua y la temperatura. Cuando el asfalto no es modificado con polímero, éste se daña con mayor facilidad y en menor tiempo, sobre todo en clima caliente y/o con tráfico intenso.

En la Figura 7 se muestra también una prueba de desgaste para asfalto no modificado y asfalto modificado.

2.2 Descripción de los Agentes Estabilizantes

Los agentes estabilizantes empleados para estabilizar el compuesto asfalto-polímero conteniendo bajas concentraciones de polímero, son estructuras moleculares las cuales fijan, desde un punto de vista químico, el polímero con el asfalto para que no se presenten efectos de segregación debido a procesos de sedimentación producidos por la diferencia en densidades de ambos materiales.

La forma de llevar a cabo esta unión es mediante una reacción química entre las dobles ligaduras del hule polibutadieno con ellos mismos y con los policiclos del asfalto. Esto es equivalente a un proceso de vulcanización o reticulación, para producir un material sólido e impedir la movilidad del polímero en el interior del asfalto.

2.2.1 Tipos de Agentes Estabilizantes

El más simple y económico agente de reticulación es el azufre; sin embargo, ha habido un gran auge en el desarrollo de agentes reticulantes del tipo fenólico y las resinas fenol-aldehído, específicamente la resina fenol-formaldehído.

Existen otros compuestos químicos los cuales también han sido empleados para estabilizar mezclas asfalto-polímero con bajas cantidades de polímero: entre éstas podemos mencionar: los derivados quinónicos, las maleimidias, etc.

2.2.2 Mecanismos de Reacción de Agentes Estabilizantes

Se analizarán cuáles son los mecanismos de reacción de las resinas de reticulación, haciendo especial énfasis en las resinas fenol-aldehído, ya que se ha demostrado que éstas producen buena estabilización cuando son usadas en el sistema asfalto-polímero.

3.1 Agentes Estabilizadores Sintetizados:

Los agentes estabilizadores sintetizados fueron los siguientes:

1. FATAPHALT2560-amarillo: Sulfonación de Fenol en posición orto
2. FATAPHALT 2524-rojo: Resina Fenol-Formaldehído. Tipo Novolac
3. FATAPHALT F-F2524-blanco: Resina Fenol-Formaldehído catalizada con ácido. Tipo Novolac
4. FATAPHALT SBS170: 2524-Funcionalización de SBS lineal con pesos moleculares de 170 000 y 120,000

3.2 Síntesis de Agentes Estabilizadores

1. FATAPHALT2560-amarillo: Sulfonación de Fenol en posición orto

Se mezcla 1 mol de fenol y 1 mol de ácido sulfúrico concentrado, con agitación y temperatura ambiente, durante una hora. Durante la síntesis se puede observar que la reacción es muy exotérmica y forma una solución blanca muy viscosa; con el transcurso del tiempo esta solución va cambiando a un color amarillo transparente y la solución se vuelve menos viscosa.

2. FATAPHALT 2524-rojo: Resina Fenol-Formaldehído. Tipo Novolac

Se prepara una solución de 1 mol de fenol y se le añade, gota a gota con agitación vigorosa, 0.5 mol de ácido sulfúrico concentrado: Posteriormente se van agregado 0.8 mol de formaldehído al 37%, y 0.5 mol de H_2SO_4 ; esta reacción se realiza bajo condiciones de agitación constante durante 24 h y a temperatura ambiente ($25^\circ C$). Durante el curso de la reacción es posible observar que el sistema se torna de un color rosa pálido a un rojo intenso; terminando la reacción se forman dos fases.

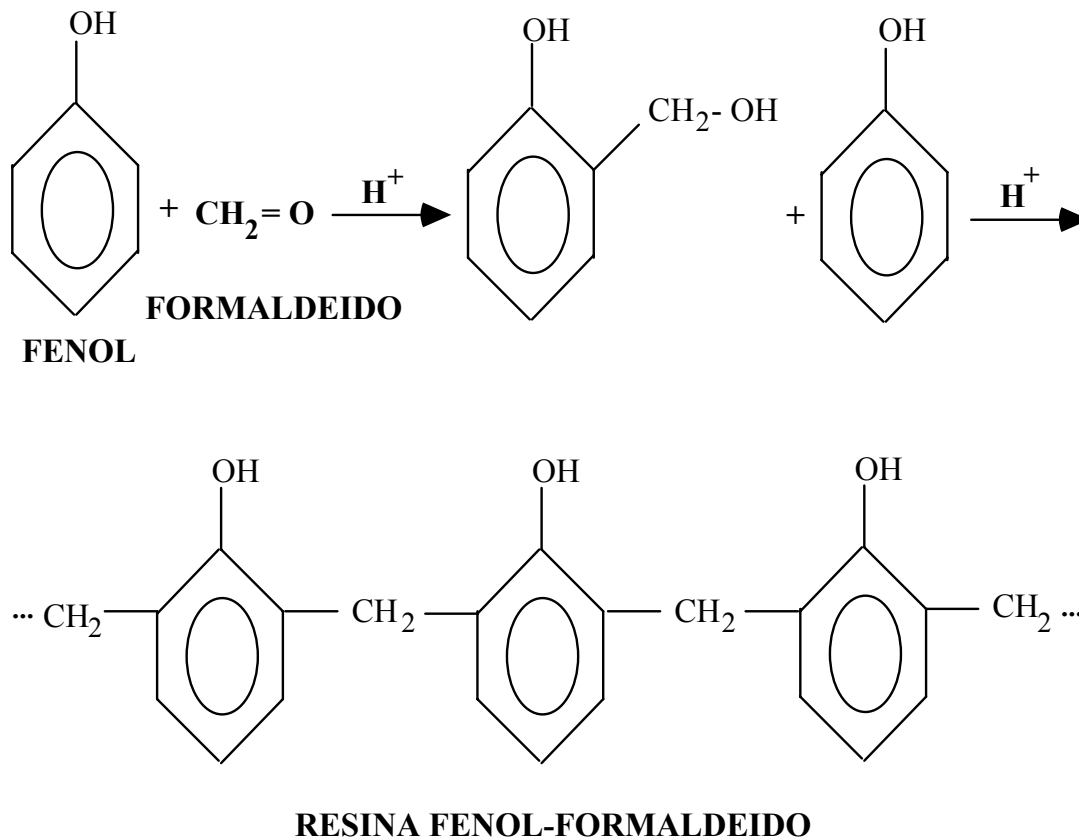


Figura 8

Formación de la resina fenol-formaldeido a partir de la reacción química entre el fenol y el formaldeido

3. FATAPHALT F-F2524-blanco: Resina Fenol-Formaldehído catalizada con ácido. Tipo Novolac

Se prepara una solución de 1 mol de fenol y se le añade gota a gota con agitación vigorosa 0.1 mol de ácido sulfúrico, intercalando 0.8 mol de formaldehído al 37%. Esta reacción se realiza a temperatura ambiente, durante 24 horas. En el transcurso de la reacción se puede observar que la reacción es muy exotérmica, la solución es de color blanco y muy viscosa. No presenta separación de fases. Esta reacción química es mostrada en la Figura 8.

4. FATAPHALT SBS170: 2524-Funcionalización de SBS lineal con pesos moleculares de 170,000 y 120,000

El polímero modificador del asfalto es el SBS radial, y el propósito de este trabajo es unir químicamente el SBS con el asfalto, y por esto se busca un agente estabilizante entre la fase polimérica y la matriz de asfalto. Una posibilidad para lograr este propósito es modificar el SBS químicamente y usarlo, además de modificador del asfalto, como agente estabilizante, o sea que este polímero funcionalizado se auto-estabilice. Por lo anterior se propone funcionalizar el SBS lineal y analizar la posibilidad de usarlo como agente auto-estabilizante. Se usarán dos SBS con pesos moleculares $PM=170\,000$ y $PM=120,000$

En este caso el problema principal es la solubilidad del polímero con solventes afines a la mezcla asfalto-SBS. Se utiliza el tolueno, en el cual el polímero es soluble. Esta solución de polímero hinchado se mantiene con agitación y temperatura y se le agrega el grupo funcional: 3-mercapto propil trimetoxisilano (MPTS), el cual contiene una cadena con el grupo $-(CH_2)_3-SH$ unido directamente al Si; se espera que el grupo thiol SH pueda unirse a la cadena de polibutadieno y la estructura asfáltica. Por cada cadena polimérica se añade una molécula de MPTS.

Se prepara una solución con relación molar 1:1, (polímero:grupo funcional), usando los SBS con los dos pesos moleculares (170,000 y 120,000) y tolueno como solvente en el cual ambos polímeros son solubles. Se añade el grupo funcional MPTS en la proporción adecuada con agitación y a temperatura ambiente manteniendo la agitación durante 24 h.

Se realizaron mezclas de Asfalto-SBS con y sin agente estabilizante y se evaluaron las propiedades como: punto de ablandamiento ($^{\circ}C$), penetración (dmm), viscosidad a $135^{\circ}C$ y a $180^{\circ}C$ (cp), y se determinó la morfología del material mediante microscopía de fluorescencia.

Las mezclas se realizaron con asfalto AC-20 (PEMEX) y SBS radial (Solprene 411 de Industrias Negromex). En general, las mezclas a bajas concentraciones se realizan al 3% de SBS. Estas mezclas se llevan a cabo con agitación de alto esfuerzo cortante durante una hora para dispersar completamente el polímero en el asfalto y a una temperatura de $180^{\circ}C$. Una vez incorporado el polímero en el asfalto se cambia la agitación a una de tipo propela, y se mantiene en agitación continua una temperatura de $180^{\circ}C$ durante 4 h.

En la mezcla que contiene el estabilizador, el polímero funcionalizado se incorpora después de que se ha dispersado el SBS en el asfalto a una concentración de 0.1% en peso.

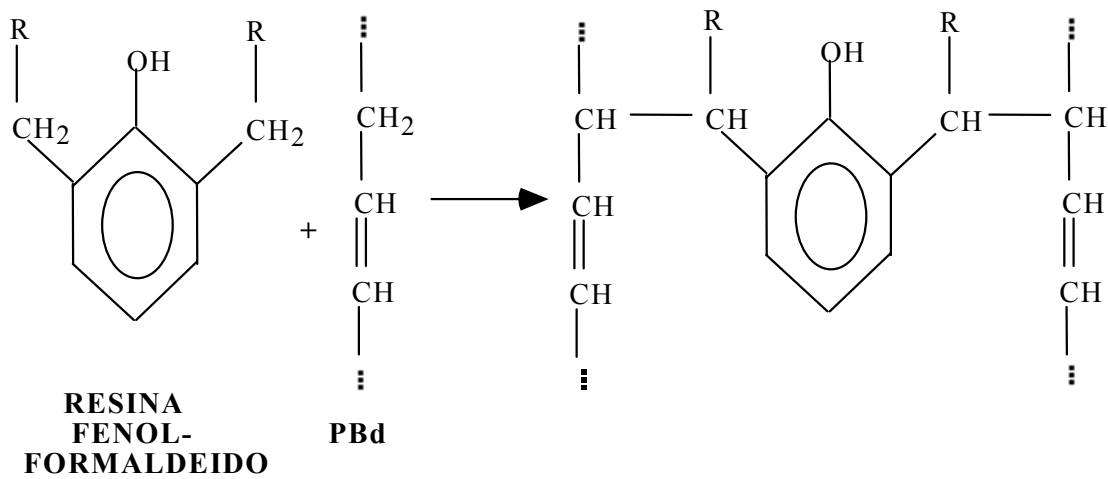
3.3 Pruebas de Estabilidad

Después de obtener las mezclas se les realiza la prueba de estabilidad que consiste en colocar 400 g de cada una de las muestras en un recipiente y calentarlas en una estufa durante 48 h a 180^oC sin agitación. Una vez transcurrido este tiempo, la muestra es retirada del recipiente, enfriada y cortada a la mitad horizontalmente; cada mitad (la de arriba y la de abajo) se funden y se cortan los especímenes para evaluar las propiedades de punto de ablandamiento, penetración, viscosidad a 135^oC y a 180^oC y la morfología del material mediante microscopía de fluorescencia.

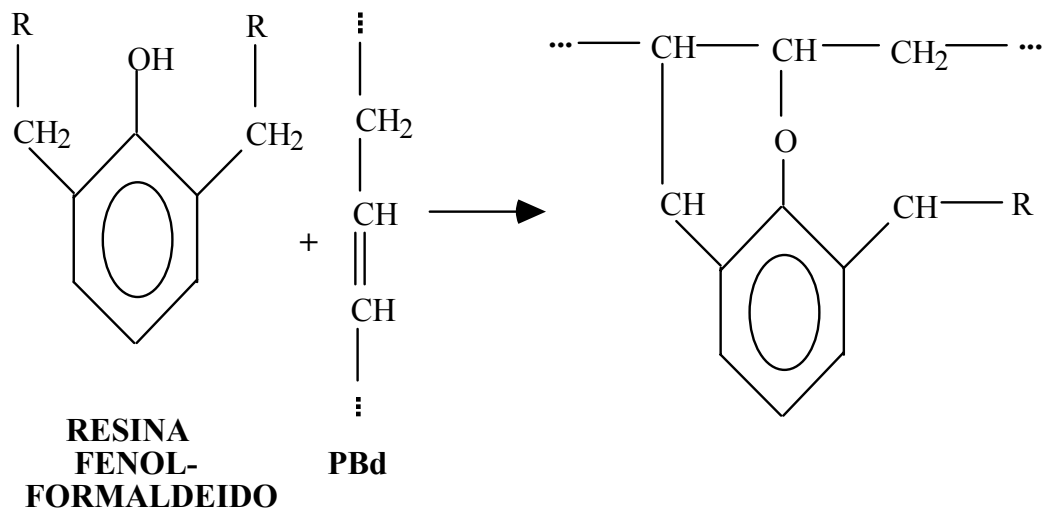
Esta prueba permite determinar si el polímero se segregó del asfalto por efectos de sedimentación ocasionados por las diferencias en densidades de los dos materiales. Se analiza la parte de arriba y la parte de abajo para ver si muestran alguna diferencia debida a la migración del polímero.

3.4 Mecanismos de Reacciones SBS-Agente Estabilizante

En las Figuras. 9 y 10 se muestran algunos posibles mecanismos de reacción entre el agente estabilizador, en este caso una resina fenol-formaldehido, con el polímero el cual es un SBS. La reacción se lleva a cabo principalmente sobre el parte butadiénica del SBS.

**Figura 9**

Posible reacción química entre la resina fenol-formaldeido y el hule polibutadieno

**Figura 10**

Otra posible reacción química entre la resina fenol-formaldeido y el hule polibutadieno

4 Caracterización de Mezclas Asfalto-Hule con Agente Estabilizante

Se realizó la caracterización de los agentes estabilizadores mediante las siguientes pruebas:

4.1 Apariencia Física

En el análisis de apariencia física se determinó el estado físico, el color, el olor y la solubilidad.

4.2 Prueba de Calcinación

Esta prueba se realiza para determinar algún compuesto característico por su color en la calcinación. La prueba se realiza calcinando a fuego directo 1 gr de muestra en una espátula y observando el color de la flama y los olores emitidos.

4.3 Dispersión de Luz Dinámica

La prueba se realiza en un espectrofotómetro de correlación de fotones Brookhaven BI-90, usando un láser de argón operado a una longitud de onda $\lambda = 488 \text{ nm}$ y a un ángulo de dispersión de 90° .

Los resultados de dispersión de luz dinámica proporcionan el tamaño promedio de las partículas disueltas o suspendidas en un fluido. A partir de esta información es posible determinar el peso molecular de la muestra.

4.4 Espectroscopía FT-IR

La muestra fue analizada en un espectrofotómetro FT-IR Nicolet 910, mediante la técnica de Reflectancia Difusa: en esta técnica la muestra se diluye con una sal de álcali (KBr) y se coloca en un porta muestras.

4.5 Espectroscopía FT-Raman

La muestra fue analizada en un espectrofotómetro FT-Raman. La espectroscopía Raman permite determinar ciertos modos vibracionales de las moléculas involucradas. La información proporcionada por esta técnica es complementaria a la obtenida por Infra-rojo, ya que algunos modos vibracionales inactivos en IR, son generalmente activos en Raman. La caracterización por ambas técnicas permite obtener una información estructural química más completa.

4.6 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Esta técnica permite determinar parcialmente la conformación molecular ya que proporciona información referente al ambiente químico en que se encuentran ciertos átomos particulares.

5 Análisis de Resultados y Discusión

Los resultados del análisis de apariencia física son los siguientes:

5.1 Apariencia Física

Estado físico: polvo muy fino
Color: amarillo claro
Olor característico: fenólico
Solubilidad: es soluble en metil-etil-cetona,
parcialmente soluble en tolueno,
insoluble en agua.

5.2 Prueba de Calcinación

Los resultados de las pruebas de calcinación son los siguientes:

Olor: azufre
Color de flama: densa blanca formando sólo un hilo
Cenizas: negras
Observación: la muestra burbujea y hierve al calentarse

5.3 Dispersión de Luz Dinámica

Los resultados de Dispersión de Luz Dinámica son mostrados en la Figura 11. Aquí se muestra que la distribución de tamaño de partícula es una distribución bimodal, siendo los promedios de cada uno de éstos: 35 nm y 138 nm. A partir de esta distribución se puede obtener el diámetro promedio, resultando ser de 73 nm con una varianza de 8.66.

5.4 Espectroscopía FT-IR

El análisis del espectro infra-rojo obtenido se muestra en la figura 12; esto permite observar un grupo acetato en la banda 1703 cm^{-1} , un grupo aromático, en este caso fenol, debido a la presencia de las bandas 752 , 1231 , 1365 , 1456 , 1506 , 1703 y 3365 cm^{-1} . Es posible observar también un grupo sulfato en la banda de 1104 cm^{-1} , corroborándose este grupo por la presencia de bandas en el rango de 1400 - 1150 cm^{-1} .

De acuerdo con los resultados obtenidos del análisis se concluye que existen tres grupos funcionales en la estructura molecular de la muestra, los cuales son un acetato, un grupo fenol y un sulfato.

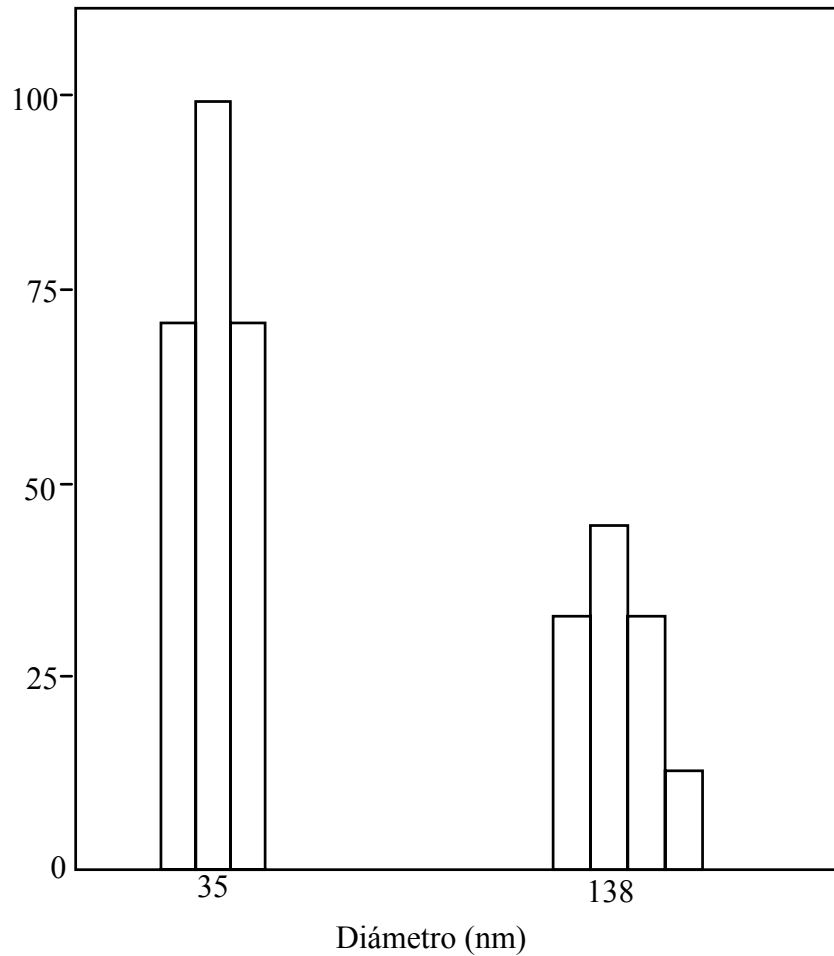


Figura 11

Histograma que muestra la distribución de tamaño de partícula para las moléculas de Butaphalt, la cual es bimodal; uno de los modos está centrado en 35 nanómetros, mientras que el otro en 138 nanómetros

5.5 Espectroscopia FT-Raman

En la figura 13 se muestra el espectro FT-Raman obtenido de la muestra analizada; del análisis detallado de este espectro es posible corroborar los grupos funcionales presentes en la estructura de la molécula, identificados previamente con espectroscopía infrarroja (FT-IR).

En este caso es posible observar dos fuertes vibraciones en la región abajo de 450 cm^{-1} . Por lo que se toma un espectro sobre esta región, mostrándose en la figura 13, el rango de $100\text{ a }750\text{ cm}^{-1}$ corresponde a compuestos inorgánicos como el azufre.

5.6 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

La muestra se corrió en estado sólido en ^{13}C , en un equipo Bruker. En la figura 14 se muestra el espectro de RMN, para la muestra analizada, donde se aprecia una unión $-\text{C}=\text{O}$ y un grupo fenol.

En la Tabla I se muestran los resultados de las propiedades de: Ablandamiento, Penetración, Viscosidad y Morfología, antes y después de efectuar las mezclas con el agente estabilizador para entender el efecto que éste tiene sobre la mezcla asfalto-polímero. Como se puede observar, el mejor agente estabilizante es el Butaphalt ya que incrementa la temperatura de ablandamiento de $65\text{ a }72^\circ\text{C}$, disminuye la penetración de $35\text{ a }23\text{ dmm}$, e incrementa la viscosidad de $2324\text{ a }3200\text{ cp}$ a 135°C . Estas mejoras tienen una importante repercusión en la estabilidad de la mezcla asfalto-polímero, y debido a que el agente estabilizante se usa en pequeñas proporciones, es viable económicamente.

En la Tabla II se muestran los resultados de las pruebas de estabilización, tanto en la parte superior como en la inferior de la muestra, con el fin de determinar si el agente estabilizante está en verdad proporcionando la estabilidad requerida al sistema, ya que los valores en la parte superior deben de ser muy similares a los de la parte inferior. A partir de estos resultados es posible observar que los materiales preparados sin agente estabilizante muestran una diferencia considerable en sus propiedades en las muestras tomadas en la parte superior y en la parte inferior, significando que, en efecto, hay una migración del polímero hacia la parte superior de la muestra en las pruebas de estabilización.

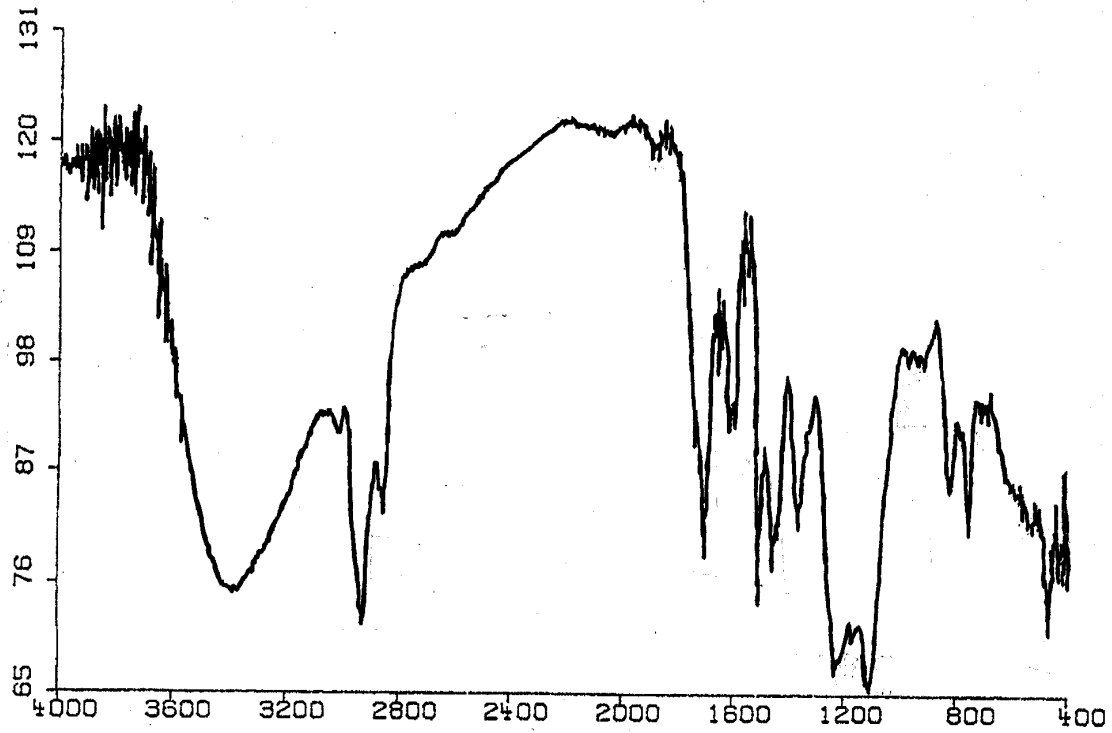


Figura 12

Espectro de infrarrojo del aditivo diseñado para el asfalto modificado con bajos contenidos de hule

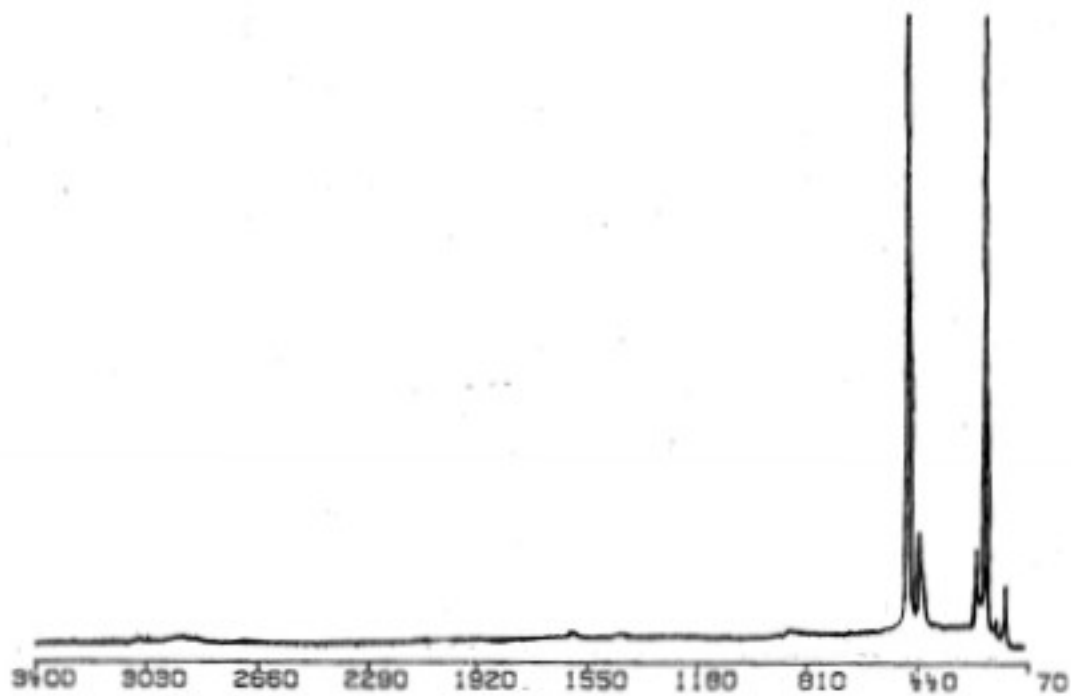


Figura 13

Espectro Raman de la muestra del aditivo usado para modificar asfalto con bajos contenidos de hule

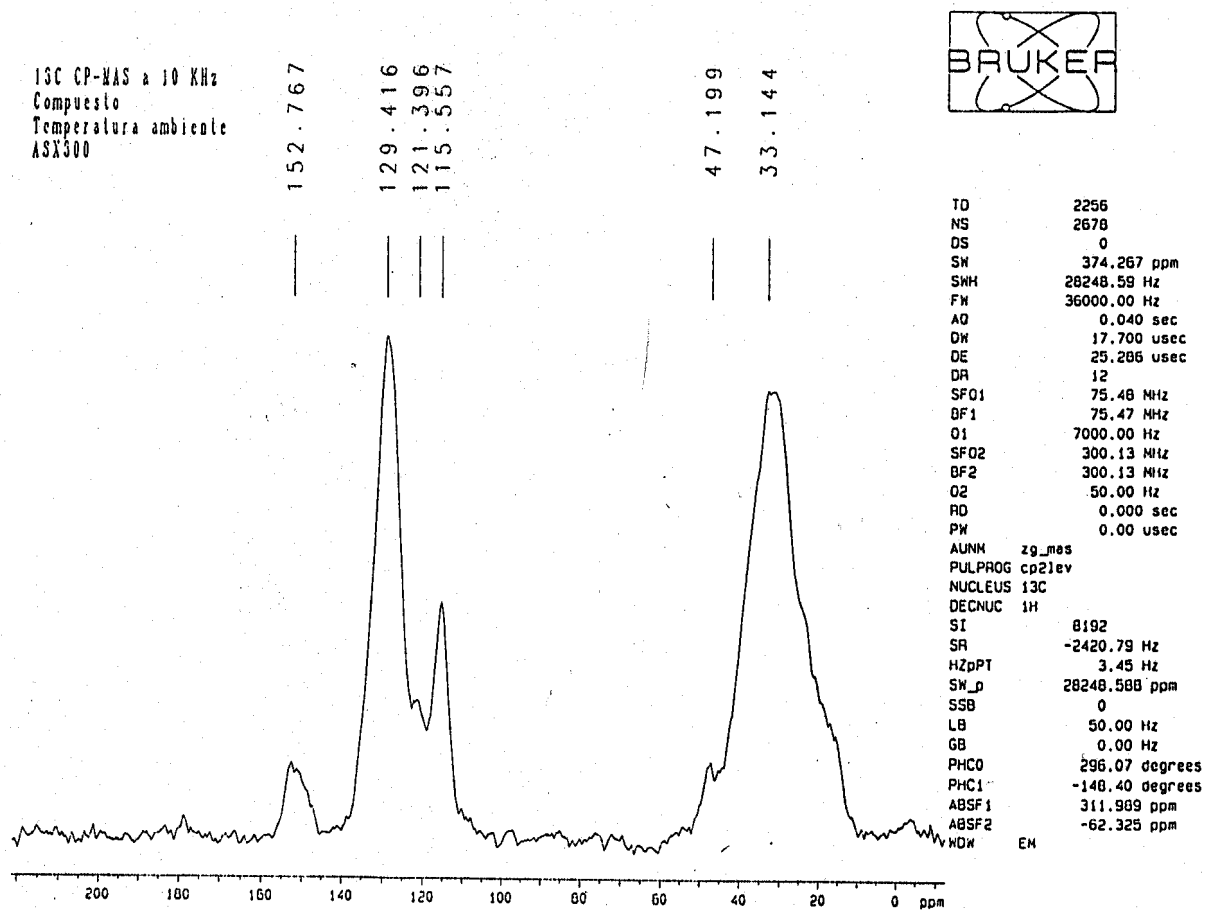


Figura 14

Espectro de resonancia magnética nuclear protónica del aditivo usado para modificar asfalto con bajos contenidos de hule

Por ejemplo, para el asfalto modificado con polímero pero sin agente estabilizante, el ablandamiento en la parte superior es de 90°C mientras que en la parte inferior es de 61°C, significando un cambio del 48%. Por el contrario, para el sistema asfalto-polímero con agente estabilizante, los valores del ablandamiento en la parte superior e inferior son 78.5 y 77.5 °C, respectivamente, significando un cambio del 1%. Como se puede observar, el efecto del agente estabilizante es muy importante.

Para la penetración sucede algo similar: para el sistema asfalto-polímero sin agente estabilizante la penetración es 37 dmm en la parte superior y 25 dmm en la parte inferior, lo cual significa un cambio del 48%; por el contrario, cuando se usa el agente estabilizante el cambio es de 25 dmm a 26 dmm, correspondiendo a una variación del 4%. También para esta propiedad el efecto del agente estabilizante es drástico.

En el caso de la viscosidad, para el sistema sin agente estabilizante ésta cambia de 3406 cp (para 135°C) y 547 cp (para 180°C) a 1203 cp (para 135°C) y 172 cp (para 180°C), lo que corresponde a cambios de 183% (para 135°C) y 218% (para 180°C), respectivamente. Para sistemas usando agentes estabilizantes, el cambio en viscosidad es el siguiente: ésta cambia de 3937 cp (para 135°C) y 422 cp (para 180°C) a 3719 cp (para 135°C) y 406 cp (para 180°C), lo que corresponde a cambios de 6% (para 135°C) y 4% (para 180°C), respectivamente. Como se puede observar el incremento obtenido en la viscosidad es dramático cuando se usa el agente estabilizante.

En la Tabla III se muestran los resultados en las propiedades de los materiales usando SBS radial y SBS lineal funcionalizado a dos concentraciones diferentes, (3 y 5% en peso). Como puede observarse, cuando sólo se usa el SBS sin funcionalizar el cambio en ablandamiento es del 48%, en la penetración es de 48% y en la viscosidad es de 183% a 135°C y de 218% a 180°C. Por el contrario, cuando se usa SBS funcionalizado se obtienen los siguientes resultados: se observa un cambio de 2% para el ablandamiento, un cambio de 1% y para la viscosidad un cambio de 9% para 135°C y de 7% para 180°C.

Respecto a los otros agentes estabilizadores sintetizados podemos mencionar que:

- 1 Las mezclas preparadas usando Fataphalt 2560-amarillo como agente estabilizante son las que mejor funcionan, además del Butaphalt, ya que la diferencia en las propiedades arriba y abajo son cercanas; adicionalmente se obtuvo una alta viscosidad, tanto en la parte de arriba como en la de

abajo, sin embargo, presenta cambios substancialmente grandes de 25% para 135°C y para 180°C.

- 2 Las mezclas preparadas con Fataphalt 2524-Rojo y Fataphalt 2524-Blanco no muestran una estabilización adecuada, o sea que las propiedades en la parte superior y en la inferior son significativamente diferentes: esto significa que el agente estabilizante no está actuando correctamente; esto puede apreciarse en las Tablas I y II.
- 3 Es interesante notar que para el caso de azufre puro el comportamiento es muy similar al caso del Butaphalt, o sea que cuando se usa azufre las propiedades arriba y abajo son muy buenas. Podemos concluir que el Butaphalt contiene una cantidad considerable de azufre, siendo lo restante una estructura molecular del siguiente tipo:

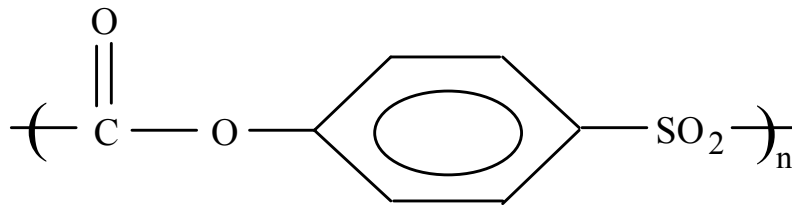


Figura 15

Estructura molecular del polímero que forma el producto comercial denominado Butaphalt

o sea que es una cadena polimérica que contiene un éster de un sulfato fenólico.

5.7 Caracterización Morfológica

Respecto a la caracterización morfológica, la cual se encuentra reportada en las Tablas I, II y III, vemos que para el Butaphalt, el Fataphalt 2560-Amarillo y el Azufre se observa la formación de una red en el interior del compuesto asfalto-polímero, lo cual es garantía de tener un material con buenas propiedades mecánicas. Para prácticamente todos los demás se observan partículas de polímero embebidas en el interior del asfalto. Estos resultados concuerdan completamente con los obtenidos para las pruebas de ablandamiento, penetración y viscosidad.

TABLA I

Sistema	Asfalto Puro	Asfalto +Hule	A+H+B-F(1)	A+H+B-F(2)	A+H+B-F(3)
Ablandamiento (°C)	55	65	72	72	73
Penetración (dmm)	58	35	23	36	22
η (135°C)	500	2324	3200	1586	2609
η (180°C)	----	254	380	----	344

Tabla I. Se muestran los resultados de las propiedades de: Ablandamiento, Penetración y Viscosidad, antes y después de efectuar las mezclas con el agente estabilizador

TABLA II

Estabilidad Arriba

Sistema	A+Hule(3%)	A+H+B-F(1)	A+H+B-F(2)	A+H+B-F(3)
Ablandamiento (°C)	90	90	101	77.5
Penetración (dmm)	37	50	47	25
η (135°C)	3406	2883	3170	2718
η (180°C)	547	425	457	313

Estabilidad Abajo

Sistema	A+Hule(3%)	A+H+B-F(1)	A+H+B-F(2)	A+H+B-F(3)
Ablandamiento (°C)	61	68	70	77
Penetración (dmm)	25	29	24	26
η (135°C)	1203	1380	1255	2859
η (180°C)	172	213	192	320

Tabla II. Se muestran los resultados de las pruebas de estabilización, tanto en la parte superior como la inferior de la muestra, con el fin de determinar si el agente estabilizante esta en verdad proporcionando la estabilidad requerida al sistema, ya que los valores en la parte superior deben de ser muy similares a los de la parte inferior.

TABLA III

Estabilidad Arriba

Sistema	Asfalto Puro	Asfalto+SBS	A+SBS-f(3%)
Ablandamiento (°C)	55	90	67
Penetración (dmm)	58	37	75
η (135°C)	500	3406	787
η (180°C)	----	547	150

Estabilidad Abajo

Sistema	Asfalto Puro	Asfalto+SBS	A+SBS-f(3%)
Ablandamiento (°C)	55	61	66
Penetración (dmm)	58	25	76
η (135°C)	500	1203	860
η (180°C)	----	172	160

Tabla III. Se muestran los resultados de las propiedades de: Ablandamiento, Penetración y Viscosidad de los materiales preparados usando SBS radial y SBS lineal funcionalizado

6 Conclusiones

Se sintetizaron varias estructuras moleculares para que funcionaran como agentes estabilizantes. Dentro de las estructuras sintetizadas se puede decir que el Fataphalt 2560 y el SBS lineal funcionalizado, pueden funcionar como agentes estabilizantes para el compósito asfalto-polímero, ya que proporcionan valores razonablemente cercanos en las muestras tomadas en las partes superior e inferior, además de que favorecen la formación de una malla polimérica en el interior del asfalto a bajos contenidos de polímero. Una mezcla que puede proporcionar buenos resultados es la de Fataphalt 2560-Amarillo con azufre en proporciones iguales.

7 Referencias

- 1 "Introduction to Thermosetting Resins", Osaka Municipal Technical Research Institute, Japan International Cooperation Agency, Osaka International Training Center (1989)
- 2 X. Lu y U. Isacsson, "Characterization of Styrene-Butadiene-Styrene Polymer Modified Bitumens-Comparison of Conventional Methods and Dynamical Mechanical Analysis", Journal of Testing and Evaluation, JTEVA, **25** (4), 383-390 (1997)
- 3 Bouldin, M. y Collins, A.; "Rheology and Micro-structure of Polymer Asphalt Blends", Shell Development Co., presented at the meeting of Rubber Division, ACS, Las Vegas (1990)
- 4 Krauss, G.; "Modification of Asphalt Block Polymer of Butadiene and Styrene", Rubber Chem. Tech., **55**, 1389 (1982)
- 5 Hull, D., "An Introduction of Composite Materials", Cambridge University Press, (1981)
- 6 J. V. Cavallé., "The Mechanical Behavior and the Effect of Percolation in two Phases Polymeric Systems", CERMAV-CNRS, Grenoble, France.; Conference held in UAM-I, August 1994.
- 7 G. Hernández, R. Rodríguez, R. Blanco y V.M. Castaño, "Mechanical Properties of the Composite Asphalt-Styrene-Butadiene Copolymer at High Degree of Modification", Intern. J. Polymeric. Mater. **35**, 129-144 (1997)
- 8 "Kraton Thermoplastic Rubber in Asphalt Products", Technical Bulletin, Shell Chemical Co. (1987)
- 9 R. Blanco, R. Rodríguez, M. García-Garduño y V. Castaño, "Rheological Properties of Styrene-Butadiene Copolymer Reinforced Asphalt", J. Appl. Polym. Sci. **61**, 1493-1501 (1996)
- 10 "Finaprene Rubber for Bitumen Modification", Technical Bulletin, Fina Corporation.
- 11 "Use of Finaprene Block Copolymers to Modify Asphalt from Different Crude Sources", Technical Bulletin, Fina Corp. (1987)

- 12 R.A., Dickie, "Mechanical Properties of Multiphase Polymer Blends", Polymer Blends, Vol. 1, Academic Press, N. Y. (1978)
- 13 Z. Hashin, "Analysis of Composite Materials", J. Appl. Mech. **50**, 481-505 (1989)
- 14 A.Echte, "Rubber-Toughened Styrene Polymer", "Rubber Toughened Plastics", ACS series 222 (1989)
- 15 C.B. Bucknall, "Rubber-Modified Plastics", "Comprehensive Polymer Science", Vol. 2 Pergamon Press (1989)
- 16 R. Blanco, R. Rodríguez, M. García-Garduño y V. Castaño, "Morphology and Tensile Properties of the Composite Asphalt-Butadiene-Styrene Copolymer", J. Appl. Polym. Sci. **56**, 57-64 (1995)
- 17 Dickie, R.A., "Polymer Blends", Vol. 1, Academic Press, N.Y. (1978)

**CIUDAD DE MEXICO**

Av. Patriotismo 683
Col. Mixcoac
03730, México, D. F.
Tel (55) 56 15 35 75
55 98 52 18
Fax (55) 55 98 64 57

SANFANDILA

Km. 12+000, Carretera
Querétaro-Galindo
76700, Sanfandila, Qro.
Tel (442) 2 16 97 77
2 16 96 46
Fax (442) 2 16 96 71

Internet: <http://www.imt.mx>
publicaciones@imt.mx