

# Universidad de Huelva

Departamento de Ingeniería Química, Química Física y  
Química Orgánica



## *Modificación reactiva de betunes con prepolímeros basados en isocianato*

**Memoria para optar al grado de doctora  
presentada por:**

**María José Martín Alfonso**

Fecha de lectura: 31 de enero de 2014

Bajo la dirección del doctor:

Pedro Partal López  
Francisco Javier Navarro Domínguez

**Huelva, 2014**



**MODIFICACIÓN REACTIVA DE BETUNES  
CON PREPOLÍMEROS BASADOS EN  
ISOCIANATO**

**BITUMEN MODIFICATION BY REACTIVE  
ISOCYANATE PREPOLYMERS**



**Universidad  
de Huelva**

Programa Oficial de Doctorado  
Procesos y Productos Químicos

**MARÍA JOSÉ MARTÍN ALFONSO**

**Huelva, 2013**



---

**UNIVERSITY OF HUELVA**  
**DEPARTMENT OF CHEMICAL**  
**ENGINEERING**

Thesis submitted for the Degree of  
Doctor of Philosophy

**uhu.es**

**SUPERVISORS:**

**DR. PEDRO PARTAL LÓPEZ**

**DR. FCO. JAVIER NAVARRO DOMÍNGUEZ**







---

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

All projects need a cheering squad rooting them on and my PhD-cheerleaders have been wonderful! They are: Profs. Partal and Navarro, my supervisors, who are caring, optimistic, encouraging and always available to me. Their help, brilliant creativity and enthusiasm have guided this PhD from its conception to its completion. Also, I should not forget Dr. García-Morales, whose influence can be found sprinkled throughout this entire thesis report.

I would also like to thank Profs. Diogo and Bordado (I.S.T. of Lisbon) who helped me at the beginning of this project. Also, I want to give a special shout-out to all my “Lisbon people” who helped make the time I spent there an enjoyable and stimulating experience. Love you all.

I would like to express my gratitude and appreciation to Prof. Luckham (Imperial College of London) who kindly let me stay in the laboratories and provided me with all necessary support. Thanks for making everything so easy and for always smiling.

There are also a ton of colleagues I should thank in the Department of Chemical Engineering of the University of Huelva, specially, the members, past and present, in the Complex Fluid Engineering

Laboratory. Each and every one of you has been a part of this journey and I have had the opportunity to learn so much from all of you.

My gratitude goes out as well to all the teachers I have had over the years, each of whom encouraged me to stretch as far as I could go. Specially, the two “José Antonio”, who so lovingly offered different pieces of wisdom along the way and Prof. Martínez-Boza who, many years ago, was the first to believe in my talent as a researcher.

Personal and special thanks to my friends, who are genuinely happy for my success, as if it were their own; to my family, who constantly let me know that “who I am makes a difference” (specially mummy, for being there) and to my husband, that very special jewel of a man who applauds my work and unceasingly fills me with love. I could not ask for a better sounding board and husband.

Brilliant thanks everyone.

A todos, muchas gracias.



**To my daughters, Manuela and Antonieta**

**A mis niñas, Manuela y Antonieta**

**Patientia, perseverantia et iubilum**



---

# CONTENTS

<b>1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>17</b>
1.1	Abstract.....	17
1.2	Resumen.....	20
<b>2</b>	<b>Antecedentes bibliográficos.....</b>	<b>27</b>
2.1	Generalidades sobre betunes .....	27
2.1.1	Introducción .....	27
2.1.2	Tipos de betunes.....	28
2.1.3	Composición y estructura de los betunes.....	30
2.1.4	Usos del betún.....	35
2.1.5	Relación entre la composición y las propiedades mecánicas.....	38
2.1.6	Propiedades mecánicas y puesta en servicio .....	40
2.1.7	Almacenamiento y manipulación .....	44
2.2	Polímeros reactivos basados en isocianatos.....	46
2.2.1	Isocianatos industriales .....	46
2.2.2	Polioles .....	53
2.2.3	Extendedores y agentes reticulantes.....	61
2.2.4	Catalizadores .....	61
2.2.5	Prepolímeros de poliuretano .....	64
2.3	Betunes modificados con polímeros.....	74
2.3.1	Introducción .....	74

2.3.2	Propiedades generales.....	75
2.3.3	Compatibilidad en sistemas betún-polímero.....	78
2.3.4	La modificación de betunes .....	82
2.3.5	Procesado de betunes modificados.....	93
<b>2.4</b>	<b>Caracterización de materiales bituminosos .....</b>	<b>97</b>
2.4.1	Introducción .....	97
2.4.2	Caracterización reológica.....	98
2.4.3	Caracterización tecnológica .....	107
2.4.4	Caracterización microestructural .....	111
<b>2.5</b>	<b>Bibliografía .....</b>	<b>120</b>

### **3 Bitumen modification by reactive and non-reactive polymer .....137**

<b>3.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>137</b>
<b>3.2</b>	<b>Experimental .....</b>	<b>139</b>
3.2.1	Materials.....	139
3.2.2	Modified bitumen processing.....	140
3.2.3	Tests and measurements .....	140
<b>3.3</b>	<b>Results and Discussion.....</b>	<b>142</b>
3.3.1	High-temp. processing: rheological properties of non-reactive polymer-modified bitumen .....	142
3.3.2	Low-temperature processing: rheological properties of reactive polymer-modified bitumen .....	148
3.3.3	High-temperature processing: microstructure of non-reactive polymer-modified bitumen .....	152
3.3.4	Low-temperature processing: microstructure of reactive polymer-modified bitumen .....	153
<b>3.4</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>157</b>
<b>3.5</b>	<b>References.....</b>	<b>159</b>

## **4 Effect of formulation on MDI-PEG modified bitumen.....165**

<b>4.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>165</b>
<b>4.2</b>	<b>Experimental.....</b>	<b>166</b>
4.2.1	Materials .....	166
4.2.2	Modified bitumen processing .....	167
4.2.3	Tests and measurements.....	167
<b>4.3</b>	<b>Results and discussions .....</b>	<b>168</b>
4.3.1	Viscous behaviour at high in service temperatures.....	168
4.3.2	Thermal and viscoelastic behaviours at low in-service temperature.....	176
4.3.3	Bitumen modification and microstructure.....	180
<b>4.4</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>184</b>
<b>4.5</b>	<b>References.....</b>	<b>186</b>

## **5 Effect of processing temperature on bitumen/MDI-PEG reactivity.....191**

<b>5.1</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>191</b>
<b>5.2</b>	<b>Experimental.....</b>	<b>192</b>
5.2.1	Materials .....	192
5.2.2	Modified bitumen processing .....	193
5.2.3	Tests and measurements.....	193
<b>5.3</b>	<b>Results and discussion .....</b>	<b>194</b>
5.3.1	Short-term bitumen modification.....	194
5.3.2	Long-term bitumen modification.....	203
<b>5.4</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>207</b>

**5.5 References..... 209**

**6 Development of new isocyanate**

**bituminous products.....213**

**6.1 Introduction ..... 213**

**6.2 Experimental ..... 214**

6.2.1 Materials.....214

6.2.2 Modified bitumen processing.....215

6.2.3 Tests and measurements .....216

**6.3 Results and discussion ..... 217**

6.3.1 Short-term bitumen modification .....217

6.3.2 Long-term bitumen modification .....219

6.3.3 Long-term bitumen modification and water .....225

6.3.4 Effect of water addition during mixing.....229

**6.4 Conclusions..... 232**

**6.5 References..... 234**

**7 Final conclusions.....239**

**7.1 Conclusions..... 239**

**7.2 Conclusiones..... 242**

---

# INTRODUCTION



---

# 1 INTRODUCTION

## 1.1 ABSTRACT

Bituminous materials present a large set of interesting properties such as impermeability, ductility, adhesivity, resistance to the effect of weathering and chemicals, etc. They all have favoured the development of a wide field of applications that range from the construction of road pavements to more specialized purposes, such as waterproof membranes for the roofing industry.

The performance of bitumen has been improved by physical modification with polymeric additives. Physical modification involves high mixing temperatures to effectively disperse the additives. This fact implies oxidative degradation and high cost. In addition, polymer-modified bitumen is usually thermodynamically unstable, and phase separation readily occurs during high temperature storage. In this context, reactive modification is a promising alternative to improve both economic and engineering performance of bituminous products. Reactive polymers are functionalized molecules capable of forming chemical bonds with some bitumen compounds, improving bitumen-polymer compatibility, mechanical behaviour, storage stability and temperature susceptibility of the resulting binders.

This work studies the formulation, processing conditions and mechanical properties of bituminous binders prepared by reactive modification of neat bitumen with isocyanate prepolymers, in order to

develop competitive bituminous products for both paving and roofing industry.

This manuscript is organized in seven Chapters. **Chapter 1** comprises this overview. **Chapter 2** gathers a literature review about bitumen modification, the fundamental concepts on isocyanate chemistry and the most useful techniques for rheological, technological, thermomechanical and microscopic characterization of bituminous materials.

In **Chapter 3** the modification capability of non-reactive polymers and reactive prepolymers to modify bitumen is compared, demonstrating that the reactive MDI-PEG polymers are a promising alternative to traditional non-reactive bitumen modification for both road paving and roofing applications. This Chapter studies the thermorheological behaviour and the morphology of selected modified bitumen binders, processed at 180°C and 90°C, using non-reactive polymers such as SBS, LDPE, etc. and reactive MDI-PEG prepolymer respectively.

From the experimental results, it can be concluded that MDI-PEG reactive polymer significantly modifies the rheological properties after a period of curing. The enhancement of binder properties caused by MDI-PEG is a consequence of chemical reactions between -NCO groups of the reactive polymer with polar groups of bitumen compounds. In addition, MDI-PEG modified bitumen remains homogeneous when stored at high temperature, in contrast to the binders containing non-reactive polymer, which undergo phase separation.

In **Chapter 4**, the suitability of MDI-PEG reactive polymer as a modifying agent for the manufacture of bitumen-based waterproof membranes is evaluated. With this goal, this Chapter analyses the

effect that both polymer concentration and ambient curing time exert on the thermorheological behaviour of the resulting membranes.

MDI-PEG modification leads to a positive effect on bitumen viscosity and viscoelasticity after periods of curing above 1 week. This fact may be due to further reactions between bitumen compounds containing polar groups and the remaining -NCO groups after processing. AFM observations suggest that the increase in polymer concentration leads to the development of new microstructures that improve the mechanical properties of the binder.

In **Chapter 5**, the effect of processing temperature and mixing time on bitumen-MDI reactivity is analyzed. Thus, the rheological behaviour and thermal stability for binders processed at different temperatures and mixing times is studied, focusing on the effect that the processing temperature exerts on both the short-term (during processing) and long-term (during curing) modification.

The MDI-PEG polymer can be processed easily because of its liquid characteristics and low viscosity. An optimum processing temperature for which modification becomes higher has been selected since the microstructural availability for the formation of three-dimensional polymer-bitumen network increases as temperature becomes lower but reaction ability and polymer degradation also increase with temperature.

Finally, to gain further insight in the development of the new isocyanate bituminous products with suitable properties according to their final application, the chemical origin of both short-term and long-term modification is extensively analyzed in **Chapter 6**. In addition, it is studied the role that plays additives such as water in the final properties and structure of MDI-PEG bituminous binders.

MDI-PEG modified bitumen exhibits enhanced mechanical properties and lower glass transition temperature in relation to neat bitumen. Furthermore, isocyanate-functionalized polymer may reduce the quantity of modifier needed to achieve suitable properties at high in-service temperatures, due to the formation of higher molecular weight compounds. In that sense, water would give rise to a set of reactions in a relatively short time-scale, that lead to a fast increase in the molecular weight of both the polymer chains dispersed in the medium and previously linked to bitumen, subject that needs to be further studied.

## 1.2 RESUMEN

Los materiales bituminosos presentan una serie de propiedades, tales como ductilidad, adhesividad, resistencia al efecto de los factores ambientales y químicos, etc. Estas características permiten su utilización en el desarrollo de diversas aplicaciones que incluyen desde su uso en construcción de pavimentos hasta la utilización como impermeabilizantes en la industria de recubrimientos.

La eficacia de los betunes ha sido mejorada mediante la modificación física con aditivos poliméricos. Esta modificación física requiere altas temperaturas de mezcla para una dispersión efectiva de los polímeros, lo cual implica degradación oxidativa y alto coste. Además, el producto modificado es normalmente termodinámicamente inestable y tiende a la separación de fases durante el almacenamiento a alta temperatura.

En este contexto, la modificación reactiva es una prometedora alternativa para disminuir el coste y mejorar las propiedades ingenieriles de los modificados bituminosos. Los polímeros reactivos son moléculas funcionalizadas capaces de formar enlaces químicos con los componentes del betún, mejorando así la compatibilidad betún-polímero, el comportamiento mecánico, la estabilidad al almacenamiento y la susceptibilidad térmica del ligante.

Este trabajo estudia la formulación, las condiciones de procesado y las propiedades mecánicas de los ligantes bituminosos preparados mediante modificación reactiva de betunes convencionales con prepolímeros de isocianato, con el objetivo de desarrollar productos competitivos para las industrias de pavimentación y recubrimientos impermeabilizantes.

Esta memoria está organizada en siete capítulos. El **Capítulo 1** comprende esta introducción. El **Capítulo 2** cubre el estado del arte sobre modificación de betunes, así como los conceptos fundamentales sobre la química de los isocianatos y las técnicas más usuales de caracterización reológica, tecnológica y termomecánica de los materiales bituminosos.

En el **Capítulo 3** se estudia la capacidad de modificación de los polímeros no reactivos comparada con la de los prepolímeros reactivos, demostrando que estos polímeros reactivos MDI-PEG son una prometedora alternativa como modificantes bituminosos tanto en pavimentación como en la industria de los impermeabilizantes. Este Capítulo estudia el comportamiento termoreológico y la morfología de una serie de ligantes bituminosos seleccionados, procesados a 180°C y 90°C, usando polímeros no reactivos como SBS, LDPE, etc. y prepolímeros reactivos MDI-PEG, respectivamente.

De los resultados experimentales, se concluye que los polímeros MDI-PEG modifican significativamente las propiedades del betún después de un periodo de curado de una semana. La mejora de las propiedades es una consecuencia de las reacciones entre los grupos isocianato del polímero reactivo y los componentes del betún. Además, los ligantes preparados por modificación reactiva son estables al almacenamiento a alta temperatura, a diferencia de los ligantes que contienen polímeros no reactivos que experimentan inestabilidad.

En el **Capítulo 4** se evalúan las posibilidades de aplicación de los polímeros reactivos MDI-PEG como agentes modificantes para la preparación de láminas bituminosas impermeabilizantes. Con este objetivo, se analiza el efecto que la concentración de polímero y las condiciones de curado ejercen sobre el comportamiento termoreológico de las membranas fabricadas con los ligantes preparados.

La modificación con MDI-PEG produce efectos positivos sobre la viscosidad y las propiedades viscoelásticas de los betunes después de una semana de curado. Este efecto se debe a la reacción de los grupos isocianato que no reaccionaron durante el procesado. Los estudios de AFM sugieren que al aumentar la concentración de polímero se desarrollan nuevas estructuras que mejoran el comportamiento mecánico del ligante.

En el **Capítulo 5** se analiza el efecto de la temperatura de procesado y el tiempo de mezcla. Así, se ha estudiado el comportamiento termoreológico y la estabilidad térmica de los ligantes en función de la temperatura y tiempo de procesado, centrándose en el efecto que ejerce la temperatura de procesado a corto y largo plazo sobre la modificación.

Los polímeros MDI-PEG son líquidos de baja viscosidad que se procesan fácilmente en el medio bituminoso. Se ha seleccionado una temperatura de procesamiento óptima para la modificación reactiva ya que la formación de redes tridimensionales polímero-betún aumenta al disminuir la temperatura, pero la capacidad reactiva y la degradación del polímero aumentan con la temperatura.

Finalmente, con el objetivo de avanzar en el desarrollo de nuevos ligantes bituminosos, formulados con isocianatos, con propiedades adecuadas para su uso final, se ha analizado en profundidad el origen químico de la modificación a corto y largo plazo en el **Capítulo 6**. Además, se ha estudiado el papel que juegan aditivos como el agua en las propiedades finales y en la estructura de los ligantes bituminosos MDI-PEG.

Los betunes modificados con MDI-PEG presentan propiedades mecánicas mejoradas y baja temperatura de transición vítrea con respecto al betún. Los polímeros funcionalizados con isocianato reducen la cantidad de modificante necesario para conseguir unas propiedades de servicio adecuadas, dada la formación de compuestos de alto peso molecular. En este sentido, el agua aumentaría las reacciones a corto plazo, dando lugar a un incremento en el peso molecular de las cadenas de polímero reactivo presentes en el medio tanto dispersadas como unidas al betún, asunto que necesita ser estudiado en profundidad.



---

## **ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS**



---

## 2 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

### 2.1 GENERALIDADES SOBRE BETUNES

#### 2.1.1 INTRODUCCIÓN

Las filtraciones de betún ocurridas de forma natural han sido conocidas por el hombre desde la prehistoria. Los depósitos de petróleo, traídos a la superficie por el agua o por fuerzas geológicas, se evaporaron, dejando viscosos yacimientos de betún, tal como el famoso “La Brea Tar Pits” en el actual Los Ángeles, California.

Los arqueólogos han documentado el uso de betún como material adhesivo e impermeabilizante en el Valle del Éufrates, cuatro mil años antes de Cristo. El betún se encontraba en filtraciones y yacimientos en los actuales campos de petróleo de Iraq, Arabia Saudí y Kuwait. Fue usado como material de pavimentación por los babilonios, quienes usaron bloques impregnados en betún como piedras para pavimentación en carreteras reales y palacios. Los egipcios conocían bastante bien las propiedades del betún y los primeros historiadores griegos que hablaron sobre las prácticas egipcias hicieron referencia muchas veces a los betunes extraídos de la zona próxima al Mar Muerto. El antiguo proceso egipcio de embalsamado usaba betún para preservar. Descripciones históricas de este proceso usaron la palabra árabe para el betún, “mûmîa”, que ha evolucionado a nuestro actual término momia.

Los griegos y romanos hablaron de los usos del betún en sus descripciones de las artes y las ciencias de aquella época. Antiguos exploradores como Marco Polo y Cristóbal Colón documentaron los usos de los depósitos locales de betún durante sus viajes, y escritores como Shakespeare y Milton han mencionado también el betún en sus trabajos. A pesar de este largo y variado conjunto de usos del betún a través de la historia, su uso extendido como material para pavimentación no comenzó hasta que se desarrollaron las modernas técnicas de refinado del petróleo en los primeros años del siglo XX.

El término betún en la actualidad se utiliza para denominar generalmente a un tipo de material como los antes descritos (Puzinauskas y Corbett, 1978). Así mismo, esta clase de materiales se puede denominar con el término genérico de asfalto. Asfalto no tiene el mismo significado en Europa y Norteamérica. Mientras que en Europa se utiliza para hacer referencia a la mezcla del betún con agregados minerales, en Norteamérica es sinónimo de betún.

## **2.1.2 TIPOS DE BETUNES**

Dada la gran variedad de productos bituminosos de distinto origen y propiedades específicas, es necesario realizar una clasificación atendiendo a su origen:

### **2.1.2.1 Asfalto natural**

Son los asfaltos naturales de la isla de Trinidad. Se descubrieron en 1595 y se encuentran en depósitos superficiales lo suficientemente duros para soportar el peso de camiones y máquinas excavadoras, que permiten la explotación a cielo abierto. Existen diversas teorías sobre la formación de estos depósitos. La más aceptada (Attwood y Broome, 1962) considera que el depósito es una filtración de betún

líquido, posteriormente sepultado por capas de arcilla y aprisionado por el mar en la época del Mioceno. Finalmente, el nivel de las aguas dejó el depósito al descubierto. Estos asfaltos contienen agua, sales y materia orgánica. Se refinan a 160°C, eliminando el agua, y presentan altos contenidos en sales y materia orgánica. Poseen una baja penetración y alto punto de reblandecimiento.



Figura 2.1 Lago de la Brea.

Se usan en pavimentación, mezclados con otros componentes que los ablandan formando mezclas en caliente. Su aplicación es dificultosa y costosa, comparados con los asfaltos de refino de petróleo.

### **2.1.2.2 Piedra asfáltica**

Formada por la filtración sobre rocas calcáreas de betunes naturales, se aplica en carreteras, una vez producida la molienda. Tiene poco uso y se suele mezclar con otros betunes para ablandarlos.

### **2.1.2.3 Alquitrán**

El término se utiliza para denominar los líquidos que se producen cuando la materia orgánica se carboniza o destila en ausencia de

aire (Abraham, 1945). Es el betún que se extrae de la destilación de coque y, aunque similar a los betunes de petróleo, tiene diferentes características químicas. Es más susceptible a la temperatura que el betún de petróleo.

#### **2.1.2.4 Betún de petróleo**

El betún de petróleo constituye la fracción más pesada en el proceso de destilación de crudo. El término betún (British Standard 3690, 1989) se define como: sólido o líquido viscoso, formado por una mezcla de hidrocarburos solubles en tetracloruro de carbono, poco volátiles, que se reblandecen con el aumento de la temperatura. Posee un color negro o marrón, con propiedades de adhesividad e impermeabilidad y se obtiene por la destilación fraccionada del petróleo.

### **2.1.3 COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA DE LOS BETUNES**

Las propiedades mecánicas de los betunes vienen dadas en función de su constitución química y de su estructura, por lo que se hace necesario un conocimiento amplio de ambas con el fin de correlacionarlas adecuadamente y de forma inequívoca con dichas propiedades.

#### **2.1.3.1 Composición química de los betunes**

Un análisis elemental de cuatro tipos diferentes de betunes demostró que sobre el 80-85% en peso del betún corresponde a carbono y sobre el 10% a hidrógeno (Petersen, 1984). Además de carbono e hidrógeno, la mayor parte de los restantes componentes del betún son heteroátomos, es decir, nitrógeno, azufre y oxígeno. Estos heteroátomos contribuyen a las propiedades del betún, debido a las

diferentes interacciones de estos materiales con el betún. Menos del 1% en peso del betún son metales, tales como vanadio, níquel e hierro. Los átomos metálicos proporcionan información sobre la fuente de procedencia del crudo.

El betún tiene una estructura molecular muy compleja. Típicamente, contiene tres tipos de estructuras moleculares: alifáticos, cíclicos y aromáticos (Asphalt Institute, 1995). Los alifáticos son moléculas en forma de cadenas lineales tridimensionales. Los cíclicos son anillos saturados tridimensionales de átomos de carbono, mientras que los aromáticos son anillos planos.

Es posible hacer una división amplia, de acuerdo a la respuesta del betún a determinados ensayos, en dos grupos de compuestos: los asfaltenos (As), que son insolubles en n-heptano, y los maltenos, que son solubles en n-heptano. Los maltenos, a su vez, se pueden subdividir en tres grupos: resinas (R), aromáticos (A) y saturados (S).

La técnica cromatográfica permite separar los componentes del betún en cuatro grandes grupos (fracciones SARAs), cada una de las cuales es una mezcla de compuestos con un peso molecular, contenido en heteroátomos, polaridad y complejidad que aumenta en el orden S<A<R<As (Middleton y col., 1958; Schweyer y col., 1955; Corbell y col., 1958; Claudy y col., 1990; Claudy y col., 1991).

### ■ Saturados

Son compuestos no polares de peso molecular similar al de los aromáticos, presentes en un contenido medio entre el 5-20% en peso del betún. Este grupo está formado por hidrocarburos saturados, lineales y ramificados, con algunos alquilaromáticos, que constituyen un medio oleoso.

### ■ Aromáticos

Son los compuestos de menor peso molecular (300 a 2000 g/mol) y constituyen el medio dispersante de los asfaltenos. Representan entre el 40-65% en peso de los componentes del betún. Son compuestos no polares, formados por cadenas y anillos aromáticos insaturados. Su papel, a nivel estructural, es el de disolvente de otras moléculas de mayor peso molecular.

### ■ Resinas

Son compuestos sólidos o semisólidos a temperatura ambiente, con peso molecular entre 500 y 50000 g/mol, de naturaleza altamente polar. Su principal característica es que son los responsables de la adhesividad. Juegan un papel de agentes dispersantes y pectilizantes de los asfaltenos. Su proporción decide la estructura del asfalto, siendo posible tener dos estados dependiendo de la razón asfaltenos/resinas.

### ■ Asfaltenos

Son compuestos de alto peso molecular ( $10^3$  a  $10^5$  g/mol) y altamente polares. La presencia de asfaltenos en el betún tiene una gran influencia en las propiedades mecánicas y reológicas. Un alto contenido en asfaltenos produce betunes duros de bajo índice de penetración, alto punto de reblandecimiento y alta viscosidad. El contenido en asfaltenos es del orden del 5-30% en peso del betún.

## 2.1.3.2 Estructura de los betunes

### ■ El modelo coloidal del betún

En 1923, Nellensteyn propuso una estructura coloidal para el betún. Esta idea fue más tarde desarrollada por Pfeiffer y colaboradores

para explicar la diferencia en las propiedades reológicas entre lo que ellos llamaron betunes tipo “sol” y “gel” (Pfeiffer y Saal, 1939; Saal y Layout, 1940; Lesueur, 2009).

Betunes tipo “sol” exhibían comportamiento newtoniano, mientras betunes tipo “gel” eran altamente no-newtonianos. Los betunes fueron entonces descritos como una dispersión coloidal de micelas de asfaltenos peptizadas por las moléculas de resina (Figura 2.2). Una estructura “gel” se forma dentro del betún cuando están presentes suficientes asfaltenos y resinas, resultando un fluido no-newtoniano.

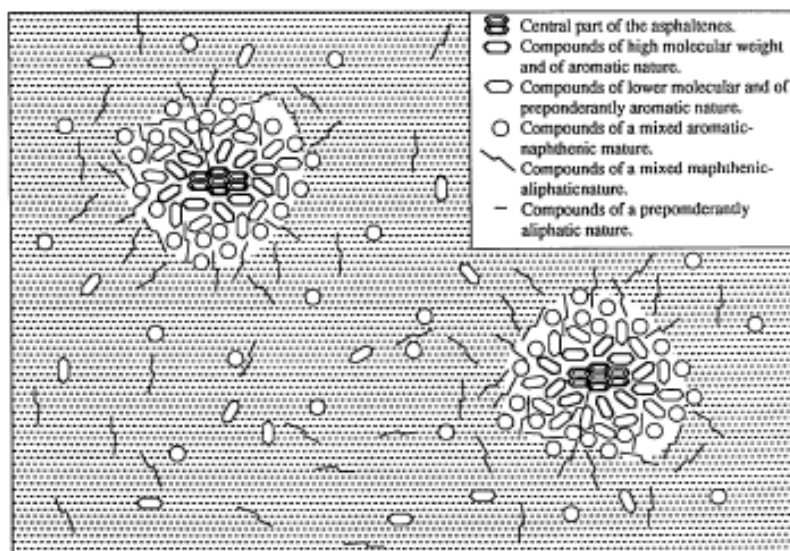


Figura 2.2 Modelo coloidal del betún.

En el modelo coloidal, una coraza de solvatación formada por resinas rodea un centro de asfaltenos; por tanto, las resinas se encuentran tanto en estado líquido (disueltas en la matriz malténica) como sólidas (peptizando a los asfaltenos) teniendo lugar el siguiente proceso reversible:



Este equilibrio es dependiente de la temperatura (Sawatzky y col., 1992). De esta forma, la cantidad total de fase sólida (asfaltenos + resinas sólidas) también es dependiente de la temperatura.

El grado de pectización tiene una gran influencia sobre la viscosidad del sistema, que decrece significativamente con la temperatura. La viscosidad de la fase continua, maltenos, proporciona una viscosidad inherente, que se incrementa por la presencia de una fase dispersa, asfaltenos. Por lo general, un aumento en el contenido de asfaltenos a temperatura constante provoca un aumento de viscosidad del betún.

El modelo micelar del betún había sido construido a partir de la interpretación de datos históricos en los que los investigadores buscaban relaciones entre los parámetros químicos y el funcionamiento de los pavimentos.

### ■ El modelo SHRP del betún

En el curso de la investigación llevada a cabo por el programa SHRP, resultó aparente que el modelo micelar del betún no podía explicar adecuadamente el comportamiento y las propiedades del betún. Como resultado de estas investigaciones, el equipo técnico de SHRP postuló un nuevo modelo. Tras el uso de IEC (cromatografía de intercambio iónico), SEC (cromatografía por exclusión de tamaños) y otras técnicas de caracterización, ha surgido una nueva y sencilla relación entre la química del betún y el funcionamiento del pavimento.

El betún está dividido en dos grandes grupos de moléculas: polares y apolares. Las moléculas polares interactúan entre ellas mediante fuerzas de interacción polar-polar o mediante puentes de hidrógeno, formando asociaciones, las cuales crean una red dentro de un “disol-

vente” constituido por moléculas apolares. Tanto uno como otro tipo de moléculas contribuyen significativamente a las propiedades físicas del betún y, en consecuencia, al pavimento. La Figura 2.3 ilustra cómo las moléculas polares interaccionan en el disolvente no polar.

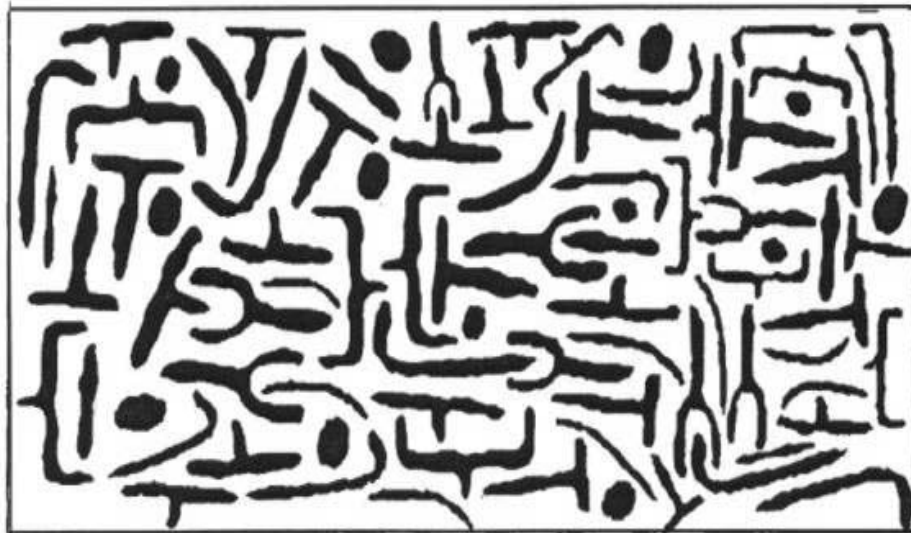


Figura 2.3 Modelo SHRP del betún.

Esta figura ilustra la estructura del betún tal como es ahora entendida. Las diferentes formas de la figura representan las asociaciones de moléculas polares.

#### 2.1.4 USOS DEL BETÚN

Los usos del betún se dividen en dos categorías, los ingenieriles y los industriales. Dentro de los usos en ingeniería, en la construcción es donde el betún encuentra su mayor aplicación, y dentro de la construcción, su mayor uso se da en pavimentación. Alrededor del 75% (Akmal y Usmani, 1999) de los betunes encuentra aplicación en pavimentación, un 15% en cubierta impermeable de edificios, y el 10% restante en otro tipo de cubiertas, adhesivos, etc.

### 2.1.4.1 Construcción e impermeabilización

En la industria de las impermeabilizaciones se emplean frecuentemente mezclas de betún, virgen o modificado, con polvos minerales. Estos agregados minerales (también conocidos como cargas) son mezclados con los productos bituminosos, con objeto de obtener un producto final con mejores propiedades y reducir los costes de producción.



Figura 2.4 Láminas de impermeabilización.

Los polvos minerales normalmente empleados son caliza, pizarra, cenizas volantes, sílice, talco, puzolana y bentonita. A las mezclas compuestas de asfaltos naturales, betunes asfálticos u oxiasfaltos que contienen polvos de minerales se les conoce como “másticos bituminosos” y presentan excelentes propiedades de impermeabilidad y alta resistencia mecánica. Son materiales sólidos a temperatura ambiente, que se reblandecen al ser calentados y se acomodan a la forma de la superficie al ser recubierta, siendo utilizados como recubrimientos impermeabilizantes para edificación. Los productos

procedentes de betunes no modificados se clasifican, según la normativa española UNE 104232-1:1989, en tipo I o de aplicación en frío y tipo II o de aplicación en caliente. Por otra parte existen una serie de productos fabricados a partir de betunes modificados con polímeros (plastómeros o elastómeros), que se emplean fundamentalmente en la fabricación de láminas para recubrimientos.

Entre los polímeros modificadores normalmente usados en construcción pueden citarse: caucho estireno-butadieno-estireno (SBS), polipropileno atáctico (APP), polietileno (PE), copolímeros de etileno (CE), caucho estireno-butadieno (SBR), caucho etilenopropileno (EMP y EPDM), polímeros vinílicos (PVC y PVB), caucho nitrílico (NR), etc.

#### **2.1.4.2 Pavimentación de carreteras**

La pavimentación es, por tanto, el principal uso del betún tanto como ligante de áridos como en membranas de unión entre capas asfálticas o sellado de grietas, juntas de dilatación en puentes, etc. Las ventajas ingenieriles que justifican el uso de los betunes en operaciones de pavimentación de carreteras están íntimamente relacionadas con las propiedades mecánicas y propiedades reológicas del ligante.

Así, las propiedades de la mezcla asfáltica dependen en gran medida, entre otros factores, de las propiedades del ligante bituminoso empleado en su fabricación, siendo común predecir las propiedades de las mezclas en función de las propiedades mecánicas del ligante, las cuales se pueden determinar desde dos puntos de vista: el punto de vista reológico y el punto de vista tecnológico. En este sentido, se han realizado grandes esfuerzos en la determinación normalizada de parámetros de medida de estas propiedades, tanto desde el punto de vista reológico como desde el punto de vista tecnológico.



Figura 2.5 Ejemplo de uso de betún en pavimentación de carreteras.

## **2.1.5 RELACIÓN ENTRE LA COMPOSICIÓN Y LAS PROPIEDADES MECÁNICAS**

Las propiedades mecánicas de los betunes están muy relacionadas con la composición de los mismos. Así, se han realizado estudios (Traxler y col., 1936; Girdler, 1965; Reerink, 1973; Griffin y col., 1961; Griffin, 1959; ASTM Special Publication, 1960, Lesueur, 2009) con muestras sistemáticas de mezclas de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, que han puesto de manifiesto la relación existente entre la constitución del betún y sus propiedades mecánicas (Michalica y col., 2008). Se ha demostrado que para un contenido de asfaltenos constante y variaciones de la relación de otros constituyentes se observa:

- ∴ Un aumento del contenido en aromáticos, para una relación de saturados/resina dada, tiene poca influencia sobre el comportamiento reológico, observándose una pequeña reducción de la susceptibilidad a la cizalla.

- ∴ Un aumento del contenido en saturados, para una relación de resina/aromáticos fija, aumenta el punto de reblandecimiento del betún.
- ∴ Un aumento del contenido en resina endurece el betún, reduce el índice de penetración y la susceptibilidad a la cizalla, y aumenta la viscosidad.
- ∴ Se ha observado que las propiedades reológicas del betún están muy influenciadas por el contenido en asfaltenos. Por lo general, un aumento en el contenido de asfaltenos a temperatura constante provoca un aumento de viscosidad del betún. Este aumento de viscosidad es mucho mayor que el esperado, en el caso de que los asfaltenos fueran estructuras esféricas no solvatadas, lo que se interpreta como una interacción entre los asfaltenos y sus asociaciones con el medio. Estas interacciones y asociaciones forman estructuras en pilas de láminas, que persisten más a baja temperatura, desapareciendo o cambiando su tamaño cuando la temperatura aumenta.

El marcado comportamiento no newtoniano de los betunes a baja temperatura es una consecuencia de la asociación de entidades de asfaltenos con otras moléculas. Al aplicarles cizalla, estas entidades se deforman o se rompen, manifestando un cambio de comportamiento reológico (García-Morales y col., 2004a). A temperatura ambiente, el comportamiento reológico es consecuencia del grado de asociación de los asfaltenos y de la presencia de otras moléculas que estabilizan estas asociaciones.

La destilación de betunes provoca un descenso en el contenido de moléculas saturadas de bajo peso molecular y, por tanto, una concentración en el contenido de asfaltenos. El soplado, sin

embargo, aumenta el contenido de asfaltenos a costa de reducir el contenido de aromáticos. El contenido en saturados y resinas no se modifica substancialmente con el soplado (Lubbers, 1985).

Los estudios (Chipperfield, 1970) para determinar la variación de la composición química de los betunes con el tiempo se han realizado ensayando diversas mezclas en un amplio abanico de situaciones prácticas, habiéndose comprobado que la viscosidad varía poco con el tiempo. Sí se presentan incrementos del contenido en asfaltenos, mientras que los contenidos en resinas y aromáticos disminuyen.

Se ha observado que betunes de distinta composición química (Chipperfield, 1968) manifiestan comportamientos mecánicos similares, por lo que la descripción mecánica de estos materiales no se puede realizar teniendo en cuenta sólo la concentración de sus componentes.

### **2.1.6 PROPIEDADES MECÁNICAS Y PUESTA EN SERVICIO**

Los betunes se mezclan con áridos minerales y rellenos o “fillers” (término ampliamente utilizado en la industria) para producir una mezcla asfáltica destinada a usos de pavimentación, impermeabilización o fabricación de láminas para recubrimientos. En todos los casos existe un procesado en caliente, durante el cual debe cubrir perfectamente el árido en un período corto de tiempo. Las variables que controlan este proceso son viscosidad y tensión superficial, siendo la viscosidad determinante de la temperatura mínima de mezcla, ya que una temperatura elevada provoca una oxidación del betún y un incremento en el punto de reblandecimiento (Whiteoak y Fordyce, 1989). Una temperatura adecuada es aquélla que proporciona una viscosidad de 0,2 Pas (Jacobs, 1981).

En la aplicación del material se produce un descenso de la temperatura y, como consecuencia un aumento de viscosidad, que dificulta en primer lugar el procesado de la mezcla y, en segundo lugar, la aplicación de la misma, ya sea un recubrimiento o la compactación del pavimento.

Por ejemplo, en las aplicaciones de pavimentación de carreteras, son típicos los rangos de temperatura (Crockford y col., 1995): la temperatura de procesado o mezclado betún-árido en planta se encuentra entre 138-154°C, la aplicación de la mezcla sobre el pavimento entre 132-149°C, y la etapa final de compactación debe realizarse por encima de 115°C.

Una vez preparada la mezcla, extendida y compactada, debe considerarse su comportamiento en servicio. Las condiciones críticas a tener en cuenta están generalmente asociadas a altas temperaturas de servicio (30-60°C) o a bajas temperaturas (<5°C).

Los defectos más comunes observados en los pavimentos bituminosos son la deformación permanente, en la zona de alta temperatura, y la iniciación y propagación de rotura a baja temperatura, procesos debidos no sólo a las cargas del tráfico sino también a la alta susceptibilidad térmica del betún (Ait-Kadi y col., 1996; Akmal y Usmani, 1999).

#### **2.1.6.1 Comportamiento a alta temperatura de servicio**

Las mezclas bituminosas presentan una baja conductividad térmica y, en la práctica, la deformación a la que se ven sometidas es de tipo plástico. La deformación se debe a altos esfuerzos de cizalla, en cortos intervalos de tiempo. El factor principal del que depende la deformación es la composición de la mezcla, pero para una composi-

ción dada, el comportamiento ante esta propiedad se debe a las propiedades viscoelásticas (Glaoui y col., 2012).

A altas temperaturas de servicio, el efecto acumulativo de repetidas cargas de corta duración será determinado por la viscosidad y la elasticidad del betún. El índice de penetración es otro parámetro importante a la hora de predecir la deformación, según la normativa clásica, aumentando la resistencia a la deformación permanente para betunes con mayor índice de penetración, por ser estos betunes menos susceptibles a la temperatura. La deformación permanente se traduce en depresiones en la superficie del pavimento creando canales denominados bandas de rodadura.



Figura 2.6 Deformación permanente en carreteras.

Otro problema encontrado en la fase de servicio del pavimento es la consolidación del agregado en la mezcla, como consecuencia de la presión ejercida por el tráfico, que reduce los espacios vacíos dentro de la mezcla forzando el desplazamiento del betún hacia la superficie. Este proceso provoca que la capa superficial sea demasiado suave y tenga poco rozamiento, sobre todo cuando el firme está mo-

jado. Se presenta cuando la temperatura de servicio del asfalto es alta, y se reduce limitando el punto de reblandecimiento a 60°C.

### **2.1.6.2 Comportamiento a baja temperatura de servicio**

Los procesos asociados a las bajas temperaturas de servicio son los relacionados con el aumento de rigidez de la mezcla y la consecuente fractura de la misma, llegándose a producir pérdida de cohesión y/o adhesión de los áridos con la liberación de los mismos. La mezcla asfáltica se fractura cuando los esfuerzos y las deformaciones a las que está sometida en su servicio superan la resistencia a la fractura, situación que se da a temperaturas bajas y en cortos períodos de tiempo de carga. La fractura puede estar asociada a fenómenos ambientales.

En situaciones de frío, el asfalto se contrae creando tensiones que pueden provocar una fractura transversal del mismo. Este tipo de fractura no está asociada a la carga del tráfico, aunque la carga puede incrementar la severidad de las fracturas individuales. Adicionalmente, si la estructura del material bituminoso no soporta la carga o presenta una resistencia inadecuada, se puede exceder la resistencia del material y producirse una fractura en la parte inferior de las capas bituminosas que, por efecto de las repetidas cargas, avanza hacia las partes altas de la mezcla, conociéndose el fenómeno como fatiga del material.

También, en las aplicaciones de pavimentación, se pueden dar una liberación de los finos superficiales de las capas asfálticas en la vía como consecuencia de la fatiga del ligante. Se produce cuando los esfuerzos debidos a la acción del tráfico son suficientes para provocar tensiones entre los áridos que superan la tensión de ruptura del betún. Uno de los principales factores que influyen en la liberación de

áridos es el contenido en betún de la mezcla y el grado de compactación de ésta. La pérdida de áridos se debe a una falta de adhesión en la mezcla o a una fractura de la capa de betún que realiza la unión entre los áridos.



Figura 2.7 Fractura de carreteras.

### 2.1.7 ALMACENAMIENTO Y MANIPULACIÓN

El almacenamiento del betún a temperatura elevada tiene unos efectos indeseados en las características de los betunes. Las altas temperaturas favorecen la oxidación y el endurecimiento (Refined Bitumen Association, 1981).

Los betunes se almacenan en tanques con un diseño adecuado para minimizar las condiciones de endurecimiento (Institute of Petroleum, 1990). Con objeto de evitar el sobrecalentamiento, se disponen en los tanques sensores térmicos, sobre todo en las zonas de calentadores. El diseño es importante para conseguir una relación superfi-

cie/volumen mínima, con el fin de evitar que una gran cantidad de betún esté expuesta al aire, ya que esto facilita los procesos de oxidación. Por tanto, se eligen tanques cilíndricos de gran relación altura/radio. En ocasiones, se provee a los tanques de recirculación con el fin de mantener el betún a una temperatura constante en toda la masa. La recirculación se realiza con entrada por debajo de la línea de nivel de la superficie, para impedir la aireación del betún caliente.

El betún debe ser almacenado a una temperatura lo más baja posible, pero que permita la manipulación del mismo. Se han realizado estudios en relación con la temperatura más adecuada para cada tipo de operación, calculada en relación a la viscosidad y a la experiencia (Refined Bitumen Association, 1981; Institute of Petroleum, 1990). Nunca deben sobrepasarse 230°C por el peligro de ignición. El calentamiento en tanques debe ser progresivo, para evitar los procesos de sobrecalentamiento local.

En ocasiones, no se desea que los betunes fluyan demasiado, por lo que se someten a procesos de oxidación que dotan al material de plasticidad y elasticidad, aunque se reduce la durabilidad y, en algunos casos, se puede producir exudación e incompatibilidad con otros betunes no oxidados.

Gallagher y col. (1996) estudiaron la influencia de los procesos de soplado sobre betunes sin modificar. De esta forma, sometieron a procesos de soplado con bajo flujo de aire a betunes de baja viscosidad, con un sistema de retromezcla a 230°C, obteniendo betunes más viscosos con adecuada resistencia a la deformación permanente, similar a la de betunes sin soplar. Sin embargo, las propiedades a temperaturas bajas se ven perjudicadas.

## **2.2 POLÍMEROS REACTIVOS BASADOS EN ISOCIANATOS**

Los polímeros reactivos son aquellos que poseen en su cadena grupos funcionales capaces de reaccionar con distintos componentes del betún. Estos polímeros poseen, como los pasivos, las propiedades derivadas de la naturaleza química de la unidad monomérica y de su estructura, pero además incluyen grupos funcionales reactivos terminales. Entre los más importantes se encuentran los de naturaleza epóxida y los isocianatos, objeto de esta tesis.

Los isocianatos pueden ser usados como tales en la modificación de betunes. No obstante, es interesante el estudio de la modificación de betunes con prepolímeros. Los prepolímeros, productos de la reacción previa entre los isocianatos y los polialcoholes, son la base de la producción de poliuretanos y pueden ser utilizados para la modificación de betunes.

En este Capítulo se resumen los aspectos más relevantes de la química de isocianatos, polioles y prepolímeros de poliuretano de cara a la modificación de betunes con estos compuestos.

### **2.2.1 ISOCIANATOS INDUSTRIALES**

En la producción de poliuretanos y derivados se usan diisocianatos alifáticos y aromáticos. Los isocianatos alifáticos son bastante menos reactivos y más caros que los aromáticos, pero, sus derivados son más resistentes a la oxidación por exposición a la radiación UV.

Los isocianatos más utilizados a escala industrial en la producción de prepolímeros son los aromáticos, tales como el 2,4-tolueno diisocianato (TDI) y el 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI). Una de las ventajas del MDI con relación al TDI es su menor presión de vapor y como consecuencia una menor toxicidad (Hepburn, 1992).

El TDI industrial se utiliza fundamentalmente en la fabricación de espumas y es una mezcla de isómeros 2,4 y 2,6 (Bruins, 1969) como se presenta en la Figura 2.8.

Las propiedades más importantes del TDI se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Propiedades del TDI.

Propiedades	TDI 80/20	TDI 65/35	2,4 TDI
Estado	líquido	líquido	líquido
Peso molecular g/mol	174,16	174,16	174,16
Peso equivalente, g/grupo OH	87,08	87,08	87,08
Punto de ebullición, °C, (a 0,101MPa)	251	251	251
Punto de congelación, °C	14,0	8,5	21,4

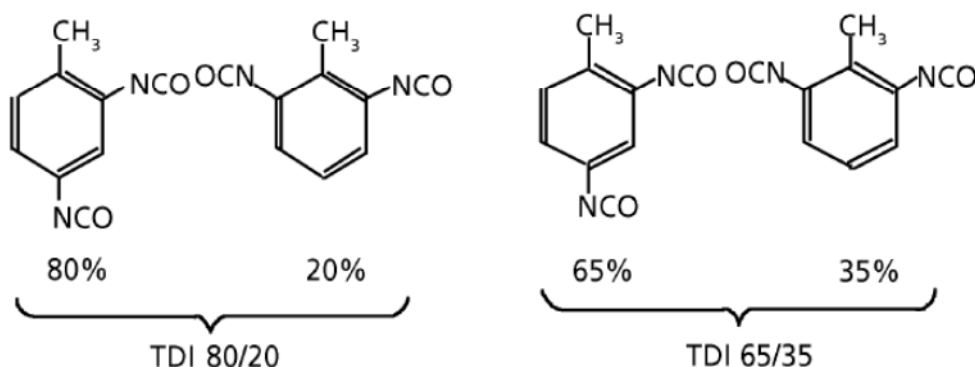


Figura 2.8 estructura del TDI.

El segundo isocianato en importancia a nivel industrial es el MDI, el cual se puede encontrar en distintos grados, MDI puro, MDI crudo y MDI polimérico. El MDI puro más utilizado es el isómero 4,4' cuya aplicación más importante es la fabricación de elastómeros de poliuretano y espumas flexibles (Entelis y col., 1988). El MDI puro o monomérico (Figura 2.9) se obtiene por destilación del MDI polimérico. Puede contener un máximo de 2,5 % del isómero 2,4'. Se trata de un sólido blanco con punto de fusión de 38°C, que forma dímeros insolubles cuando se almacena a temperaturas superiores a 40°C, y que es tóxico por inhalación, pudiendo provocar enfermedades pulmonares, como por ejemplo asma.

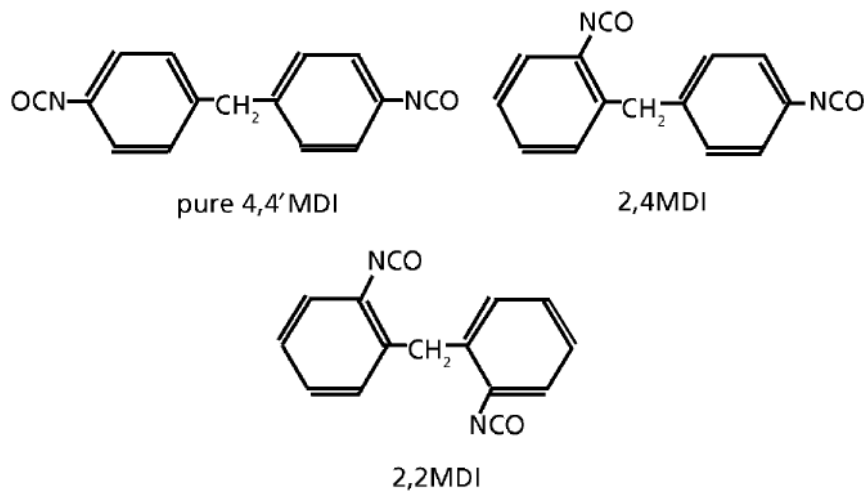


Figura 2.9 Estructura del MDI puro.

La composición del MDI crudo es variable. Típicamente del 45 al 50% de este isocianato consiste en una mezcla de isómeros del MDI (4,4'-MDI, 2,4'-MDI y 2,2'-MDI) y la fracción restante está compuesta de una mezcla de oligómeros reactivos, que contienen varios anillos aromáticos, con funcionalidad 2-4 grupos NCO/mol (Woods, 1990; Frazier, 1998).

El MDI crudo es usado sobre todo en la producción de poliuretanos rígidos y semi-rígidos. Su estructura se presenta en la Figura 2.10.

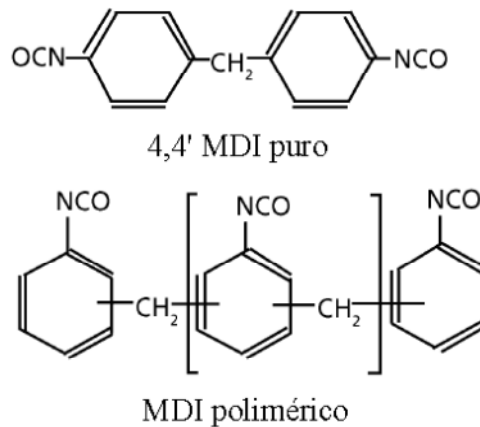


Figura 2.10 Estructura del MDI crudo.

Por su parte el MDI crudo puede ser destilado (eliminando parte del MDI puro) para obtener un MDI polimérico con funcionalidad próxima a 3 NCO/mol. Las propiedades generales del MDI puro y polimérico se resumen en la Tabla 2.2.

La reactividad de los poliuretanos está muy relacionada con la simetría de los grupos NCO, siendo más reactivo el primer grupo NCO que el segundo por la pérdida de simetría.

### 2.2.1.1 Reactividad de los isocianatos

Los isocianatos son compuestos muy reactivos con moléculas que poseen hidrógenos activos. La reacción se produce por ataque nucleófilo de un grupo HX (-OH- o -NH) al grupo -NCO, según la reacción: (Szycher, 1999; Allport y col., 1998):

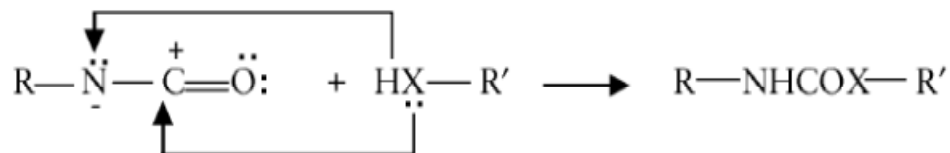


Figura 2.11 Ataque nucleófilo HX al grupo -NCO.

Tabla 2.2 Propiedades del MDI puro y polimérico.

Propiedades	MDI puro	MDI polimérico
Estado	sólido	líquido
Peso molecular g/mol	250	>450
Peso equivalente, g/grupo OH	2	2-3
Punto de ebullición, °C ( a 0,10 <sup>1</sup> MPa)	125	>225
Punto de congelación, °C	194	-

La reactividad depende en gran medida de la naturaleza del radical R', siendo más reactivos los aromáticos que los alifáticos, y del impedimento estérico de los grupos -NCO y -HX.

Así, los grupos -XH más reactivos con isocianatos son:

#### ■ Alcoholes

La reacción con alcoholes es una de las más importantes en la síntesis de poliuretanos, es una reacción exotérmica (Bruins, 1969).

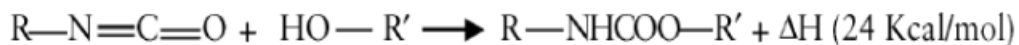


Figura 2.12 Reacción alcohol-isocianato.

#### ■ Agua

La reacción con agua es importante en la formación de espumas, normalmente tiene lugar en dos pasos. El primero de ellos transcurre mediante la formación de un ácido carbámico, que se descompone en una amina y dióxido de carbono, gas que produce la espumación.

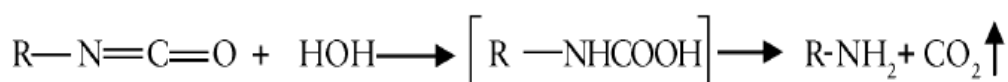


Figura 2.13 Reacción agua-isocianato.

▣ **Amina**

Dada su alta reactividad, reacciona con el grupo isocianato para producir una urea disustituida. La reacción es exotérmica con una entalpía de 47 kJ/mol.

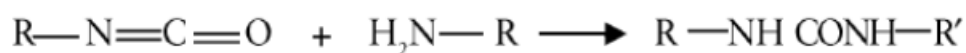


Figura 2.14 Reacción amina-isocianato.

Por tanto, la reacción con agua consume dos grupos -NCO por molécula de agua. Esta reacción es catalizada por aminas ternarias con bajo impedimento estérico.

▣ **Uretano**

Un exceso de isocianato puede reaccionar con uretanos a temperaturas superiores a 110°C mediante la reacción reversible para dar grupos olofanato (Goethals, 1989; Buist, 1968):

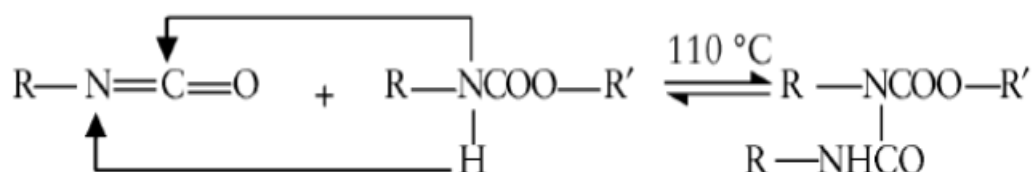


Figura 2.15 Reacción uretano-isocianato.

En este caso, la velocidad de reacción es mucho menor que la que corresponde a los grupos amina.

▣ **Urea**

También es posible la reacción con urea que, al igual que en el caso anterior, es reversible a temperaturas superiores a 110°C, dando lugar a grupos biuret (Klempner y Frisch, 1991; Entelis y col., 1988).

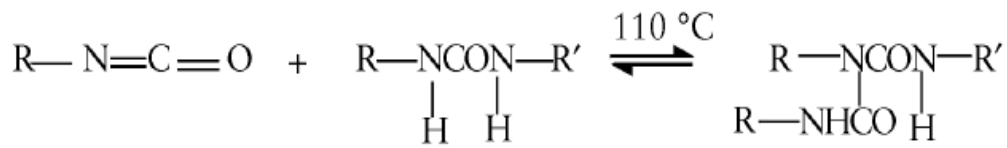


Figura 2.16 Reacción urea-isocianato.

### ■ Ácidos carboxílicos

La reacción con ácidos carboxílicos da lugar a amidas y transcurre a velocidades mucho menores que con aminas y agua (Figura 2.17).

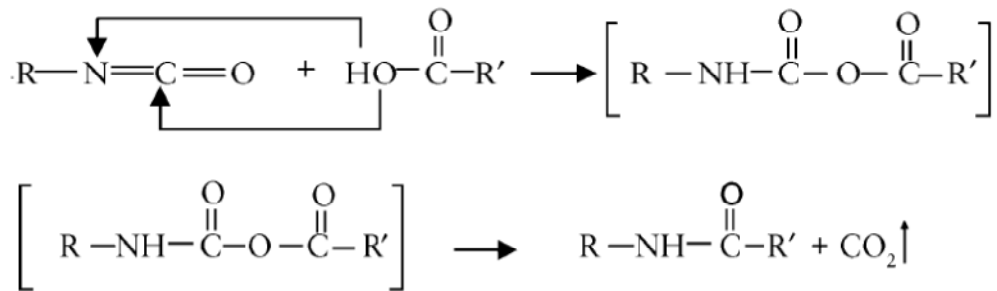


Figura 2.17 Reacciones ácido carboxílico-isocianato.

En espumación, es importante la reacción con ácido fórmico que produce gases de monóxido y dióxido de carbono.

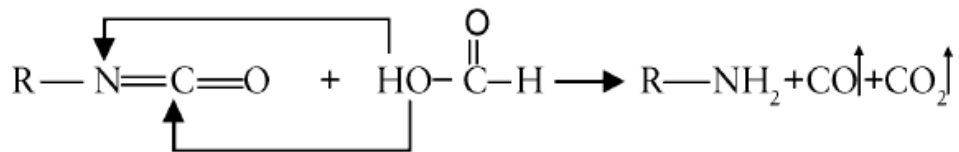


Figura 2.18 Reacción ácido fórmico-isocianato.

En la tabla siguiente se comparan las velocidades de reacción de los isocianatos con los distintos grupos funcionales (Szycher, 1999; Allport y col., 1998).

Tabla 2.3 Velocidades de reacción de los isocianatos.

Grupo funcional	Fórmula	Reactividad relativa (no catalizada, 25°C)
Amina alifática primaria	R-NH <sub>2</sub>	2500
Amina alifática secundaria	R <sub>2</sub> -NH	500-1250
Amina aromática primaria	Ar-NH <sub>2</sub>	5/7,5
Hidroxilo primario	R-CH <sub>2</sub> -OH	2,5
Agua	HOH	2,5
Ácido carboxílico	R-COOH	1
Hidroxilo secundario	R <sub>2</sub> -CH-OH	0,75
Urea	R-NH-CO-NH-R	0,375
Hidroxilo terciario	R <sub>3</sub> -C-OH	0,0125
Hidroxilo fenólico	Ar-OH	0,0025-0,0125
Uretano	R-NH-COOR	0,0025

## 2.2.2 POLIOLES

Los polioles usados en la producción de prepolímeros pueden ser agrupados en tres clases principales: poliésteres, poliéteres y polioles modificados.

### 2.2.2.1 Características generales de los polialcoholes

Los polioles industriales aptos para la preparación de reactivos modificantes de betunes son compuestos de peso molecular comprendido entre 200-10000 g/mol, los llamados oligopolioles como el representado en la Figura 2.19, que poseen una distribución relativamente estrecha de pesos moleculares. Estos compuestos pueden tener hidroxilos terminales desde 1 hasta 8, aunque normal-

mente el número de hidroxilos terminales primarios, aquellos más reactivos con isocianato, está comprendido entre 2 y 4.

Independientemente del tipo de cadena que forma la estructura del oligopoliol, estos compuestos tienen una serie de características generales de suma importancia en su reacción con isocianato, entre las más importantes se encuentran:

### ■ Número o índice hidroxilo

El número de hidroxilo se define como la cantidad de hidroxilos terminales disponibles para la reacción con el grupo isocianato (Carey y col., 1984; Turley y Pietrantonio, 1984; ASTM E222, 2000; ASTM E1899, 2002; ASTM D4274, 2005). Normalmente se expresa en gramos equivalentes de KOH por gramo de polioliol (mg KOH/g).

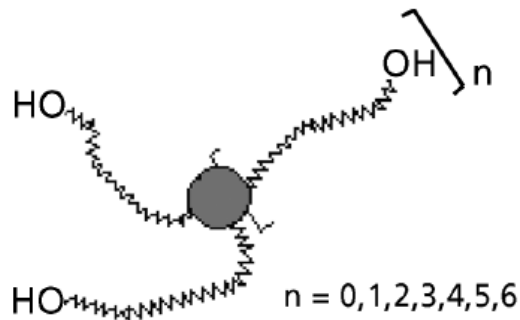


Figura 2.19 Oligopoliol.

Se determina mediante reacción de los hidroxilos terminales con anhídridos orgánicos, reacción que produce ácido acético, el cual se valora con hidróxido sódico (ASTM D4274, 2005). Existen métodos normalizados para la determinación del número de hidroxilo tales como ASTM E222 que utiliza anhídrido acético (ASTM E222, 2000), ASTM D4274 que utiliza anhídrido ftálico (ASTM E4274, 1999) y un método directo que utiliza p-toluensulfonil isocianato (ASTM E1899,

2002). También existen métodos basados en la espectroscopía de infrarrojo descritos por Turley y Pietrantonio (Turley y Pietrantonio, 1984).

### ■ Porcentaje hidroxilo

Otro parámetro importante es el porcentaje de hidroxilo (%OH) el cual se obtiene a partir del índice de hidroxilo dividiendo por el factor de pesos moleculares que, en este caso, es 33.

### ■ Funcionalidad

La funcionalidad ( $f$ ) se define como número de grupos OH reactivos por molécula (Figura 2.20). Es un parámetro difícil de determinar. Existen varios métodos para su determinación. Antiguamente se determinaba por el método de la conversión (el punto gel de una reacción de polirol con diisocianato) aplicando la ecuación de Flory (Flory, 1983):

$$f = \frac{p}{2} \quad (2.1)$$

También existe un método basado en las técnicas de resonancia magnética nuclear (Carr y col., 1994). No obstante, uno de los métodos más extendidos de determinación de la funcionalidad es la determinación del número de hidroxilo junto con el peso molecular por medio de cromatografía de permeación de gel u osmometría de presión de vapor, mediante la fórmula

$$f = \frac{M_n \cdot OH\#}{56100} \quad (2.2)$$

donde el OH# es el índice de hidroxilo expresado en mg KOH/g y  $M_n$  es el peso molecular en número promedio del polirol.

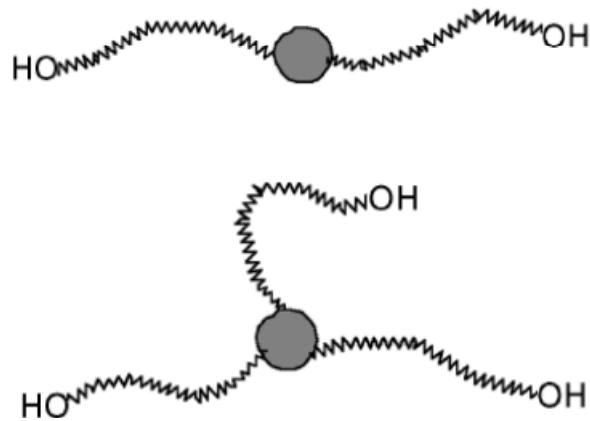


Figura 2.20 Dioles y trioles con grupos reactivos OH terminales.

### ■ Peso molecular y distribución de pesos moleculares

El peso molecular puede determinarse mediante técnicas de GPC usando tetrahidrofurano como disolvente (Leuwen y col., 1973) o mediante el índice de hidroxilo, conocida o supuesta la funcionalidad como se resume en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Peso molecular de polialcoholes en función del índice hidroxilo.

Tipo de oligo-poliol	Peso Molecular (g/mol)
Dioles (f=2)	112200/OH
Trioles (f=3)	168300/OH
Tetraoles (f=4)	224400/OH
Hexaoles (f=6)	336600/OH
Octoles (f=7)	448800/OH

En estos compuestos es deseable una baja polidispersidad. Ésta depende del método de polimerización del polirol. Así, los polirols polimerizados mediante polimerización aniónica o catiónica tiene una baja polidispersidad <1.3, mientras que los preparados por policondensación tienen una alta polidispersidad comprendida entre 2.5-2.8.

### 2.2.2.2 Poliésteres

Los poliésteres más comunes en la industria de los poliuretanos son los poliadipatos, las policaprolactonas y los policarbonatos (Figura 2.21). También pueden producirse por la polimerización de ésteres cíclicos como lactonas y carbonatos.

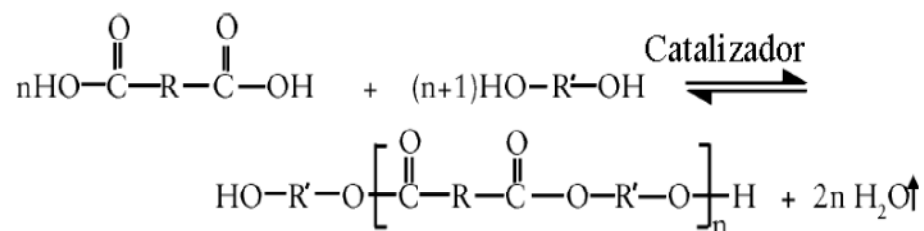


Figura 2.21 Síntesis de poliésteres por policondensación.

Los poliadipatos son poliésteres preparados por métodos convencionales de poliesterificación, o sea, a través de la policondensación de ácidos dicarboxílicos (ácido adípico) con compuestos hidroxilados. La estructura y el peso molecular de los poliadipatos se pueden ajustar combinando el ácido adípico con distintos compuestos hidroxilados en distintas proporciones y controlando las condiciones de reacción. Para obtener un poliadipato adecuado para la producción de prepolímeros, cuya cadena termine con grupos OH, es absolutamente necesario usar un exceso molar del componente hidroxilado en la reacción de policondensación (Oertel, 1990). Las policaprolactonas son menos viscosas que los poliadipa-

tos de peso molecular similar, por lo que son más fáciles de usar en formulaciones. Son producidas a partir de la polimerización de la  $\epsilon$ -caprolactona o derivados, en presencia de un iniciador (diol o triol), con la ventaja de que no se forma agua como producto secundario.

Debido a las interacciones moleculares entre los grupos éster y los enlaces uretano, los poliuretanos obtenidos usando poliésteres presentan buenas propiedades a tracción y elevada resistencia a la abrasión y flexión. Uno de sus principales inconvenientes es su baja estabilidad hidrolítica, más acentuada en los poliadipatos. La resistencia a la hidrólisis es inversamente proporcional al contenido en grupos éster, por lo que el uso de ácidos carboxílicos con cadena más larga (ej. ácido sebácico) favorece la estabilidad hidrolítica. Sin embargo, esos ácidos son más caros que el ácido adípico.

Los poliuretanos obtenidos con policarbonatos tienen propiedades mecánicas igualmente excelentes, además de superior resistencia a la hidrólisis y a la oxidación. Los policarbonatos alifáticos pueden ser obtenidos por policondensación de dioles con fosgeno o por transesterificación de dioles con carbonatos. En la industria de los poliuretanos son usados para producir elastómeros de altas prestaciones. Las policaprolactonas y los policarbonatos son más caros que los poliadipatos.

### **2.2.2.3 Poliéteres**

Uno de los principales tipos de polioles usados en la producción de prepolímeros son los poliéteres obtenidos a partir de la polimerización catalizada de óxido de etileno, óxido de propileno o tetrahidrofurano. Se usa un iniciador de la polimerización para controlar la funcionalidad del poliéter. En la producción de poliéteres difuncionales se suelen usar etilen o propilen glicol mientras que el glicerol se

usa para obtener funcionalidad igual a tres y el sorbitol para obtener funcionalidad superior. Los poliéteres obtenidos usando aminas como iniciadores presentan una reactividad más alta con los grupos isocianato.

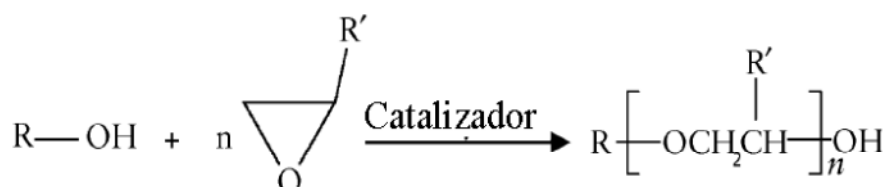


Figura 2.22 Polimerización del óxido de alqueno.

En la polimerización del óxido de alqueno se obtienen grupos hidroxilo terminales secundarios, que son cerca de tres veces menos reactivos que los grupos primarios (Kauffman, 1977). La subsiguiente reacción con pequeñas cantidades de óxido de etileno (5-20 %) permite aumentar el porcentaje de grupos hidroxilo terminales primarios y consecuentemente aumentar la reactividad.

En resumen, es posible ajustar las propiedades físicas de los poliéteres controlando parámetros como el tipo y la funcionalidad del iniciador de la reacción de polimerización, el grado de polimerización y la proporción entre óxido de etileno y de propileno. Los poliéteres obtenidos pueden ser desde líquidos poco viscosos hasta sólidos, con peso molecular medio variando entre 200 y 20.000 g/mol.

Dependiendo de la aplicación a que se destinen, los poliéteres deberán tener características específicas. En la producción de poliuretanos flexibles se usan poliéteres lineales o poco ramificados con peso molecular entre 1.000 y 8.000. La combinación de estos poliéteres con polioles de bajo peso molecular es usada en la producción de espumas semi-rígidas. Para producir espumas rígidas son usados

poliéteres de bajo peso molecular (250-1.000) y funcionalidad elevada (3-7).

La composición de los poliéteres está generalmente limitada a los monómeros óxido de propileno y de etileno y al tetrahidrofurano, mientras que, en el caso de los poliésteres, casi todos obtenidos a partir de la reacción de condensación de ácidos y de alcoholes, pueden ser preparados a partir de un mayor número de combinaciones de monómeros. Aunque las propiedades mecánicas de los poliuretanos basados en poliéteres sean en general peores que las de los poliuretanos basados en poliésteres, los primeros son más resistentes a la hidrólisis.

#### **2.2.2.4 Polioles modificados**

Los polioles modificados consisten básicamente en poliéteres conteniendo otros polímeros orgánicos reticulados, formando una dispersión coloidal estable. A temperatura ambiente son líquidos blancos de viscosidad elevada (2.500-6.000 mPas). Suelen usarse en la producción de espumas flexibles y semi-rígidas de alta resiliencia y con elevada resistencia a esfuerzos mecánicos. Existen dos tipos principales de polioles modificados, los polioles copoliméricos y los polioles modificados con dispersiones de urea (PHD). Los primeros son preparados mediante polimerización radicalaria de estireno y acrilonitrilo en presencia de un poliol poliéter como el PPG. Los PHD consisten en poliéteres convencionales conteniendo partículas de poliurea resultantes de la reacción entre el TDI y una diamina (hidrazina). El poliuretano-urea formado actúa como estabilizante de la dispersión de la poliurea en el poliéter. En la producción del polímero final, la poliurea reacciona con el isocianato, aumentando el entrecruzamiento de la estructura polimérica (Vilar, 2002).

### **2.2.3 EXTENDEDORES Y AGENTES RETICULANTES**

Los extendedores de cadena son compuestos bifuncionales de bajo peso molecular, conteniendo hidrógenos activos capaces de reaccionar con los grupos isocianato, que facilitan el alargamiento de las unidades macromoleculares y el desarrollo de segmentos rígidos. Los compuestos más frecuentemente usados son agua, glicoles o diaminas de bajo peso molecular, como por ejemplo el 1,4-butanodiol y el hexametildiamina. Las diaminas reaccionan más rápidamente con el isocianato que los glicoles, por lo que se evita su uso en procesos de preparación de poliuretanos de una sola etapa.

Los agentes reticulantes (e.j. trimetilol propano, trietanol amina, glicerol) son compuestos similares pero de funcionalidad superior y permiten aumentar la densidad de entrecruzamiento de la estructura polimérica. Suelen ser usados para aumentar la reticulación de espumas rígidas y semi-rígidas.

### **2.2.4 CATALIZADORES**

El catalizador desempeña un papel importante en la cinética de la reacción, además de afectar directamente a las propiedades del poliuretano final, ya que, dependiendo de su selectividad se favorecen diferentes reacciones en las que pueden participar los grupos isocianato. Además, algunos de los últimos avances en los catalizadores tuvieron un gran impacto en la industria de los poliuretanos, principalmente en la mejoría de las prestaciones de estos materiales y en la reducción del coste de producción. Algunos ejemplos son el desarrollo de catalizadores para el curado de la superficie que permiten mejorar las propiedades y la apariencia de las espumas de poliuretano, y catalizadores de acción retardada que

permiten mejorar la fluidez de las mezclas de reactivos dentro de los moldes con forma compleja.

Las reacciones de formación de poliuretanos son catalizadas por aminas y por compuestos organometálicos. Las aminas terciarias y los compuestos organometálicos conteniendo estaño son los más usados.

#### **2.2.4.1 Aminas terciarias**

Las aminas terciarias catalizan tanto la reacción de los grupos isocianato con los grupos hidroxilo como con el agua. Algunas aminas terciarias también pueden catalizar la reacción de formación del trímero del isocianato (isocianurato). Los parámetros más importantes que afectan la acción catalítica de las aminas son su basicidad y el impedimento estereoquímico cerca del átomo de nitrógeno del grupo amino. La actividad catalítica normalmente aumenta con el aumento del carácter básico de la amina y con la disminución del impedimento estereoquímico. La capacidad para formar enlaces de hidrógeno y la distancia entre sitios activos también afecta a la selectividad catalítica de las aminas terciarias.

Algunas de las aminas terciarias más frecuentemente usadas son el 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octano (DABCO) y el 2,2'-bis-(dimetilamino etil éter) (BDMAEE), que catalizan la formación de uretano y de urea, respectivamente, N-alquilmorfolinas y piperazinas substituidas. Así, aminas terciarias como las hexahidrotiazinas pueden catalizar la formación de isocianurato.

Con la necesidad creciente de disminuir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera y para eliminar la utilización de compuestos cloro fluoro carbonados (CFCs), nuevos catalizadores basados en aminas terciarias fueron desarrollados. Algunos de los

nuevos catalizadores fueron diseñados con grupos reactivos como por ejemplo urea, amino o hidroxilo (Mercando y col. 2001) de manera que se incorporen en la estructura polimérica (e.j. dietiletanolina). El principal inconveniente de la pérdida de movilidad es alguna disminución de la actividad catalítica del catalizador.

#### **2.2.4.2 Compuestos organometálicos**

Los compuestos organometálicos catalizan preferentemente la reacción del isocianato con los grupos hidroxilo. Algunos de los catalizadores más frecuentemente utilizados son los compuestos conteniendo estaño, como el dibutil estaño dilaurato (DBTDL) y óxido de dibutilestaño (DBTO).

La mayoría de los catalizadores de estaño son hidrolíticamente inestables. En presencia de humedad se hidrolizan y su actividad catalítica disminuye (Mullender, 1997). Otro inconveniente es que pueden facilitar la hidrólisis de los grupos éster en los poliuretanos preparados a partir de polioles del tipo poliéster. Adicionalmente, algunos compuestos de estaño poseen elevada toxicidad en el agua (Fent, 1996).

En aplicaciones donde la formación de una estructura celular es indeseable, la selectividad de los catalizadores de estaño relativa a la reacción entre los grupos isocianato e hidroxilo puede ser insuficiente. En este tipo de aplicaciones algunos complejos de zirconio pueden ser de gran utilidad ya que conducen a la formación de menos urea que en presencia del DBTDL (Blank y col., 1999).

Muchas veces se utilizan mezclas de aminas terciarias con compuestos de estaño. El objetivo es obtener un balance adecuado entre las reacciones de gelificación (formación de uretano) y de expansión (formación de urea a partir de la reacción con el agua). El efecto

sinérgico resultante de esta combinación consiste en la obtención de una actividad catalítica superior a la que sería de esperar por la simple adición de la actividad catalítica de cada uno de los catalizadores. Una posible explicación para este efecto no aditivo es la formación de un complejo de corta duración implicando el isocianato y el grupo hidroxilo, activados por la amina y el compuesto de estaño (Thiele y col., 1977).

### **2.2.5 PREPOLÍMEROS DE POLIURETANO**

Los prepolímeros de poliuretano son macromoléculas intermediarias entre los reactivos y el poliuretano final, resultantes de la reacción de un polioliol con un exceso molar de diisocianato. Típicamente se usa un porcentaje másico de grupos isocianato libres entre 1 y 15 % (Frisch y Klempler, 1989; Gum y col., 1992).

El uso de prepolímeros como una etapa intermedia en la producción de poliuretanos presenta varias ventajas con relación al método de una sola etapa, entre las que se destacan:

- ∴ Permite mantener un mejor control en la estructura y las propiedades del polímero final. A través de un simple cambio del extendedor de cadena es posible obtener poliuretanos con propiedades distintas, a partir del mismo prepolímero.
- ∴ Los prepolímeros son típicamente líquidos, lo que facilita su manejo a escala industrial.
- ∴ Los prepolímeros presentan una presión de vapor inferior a la de los isocianatos, y consecuentemente, menor toxicidad.

- ∴ La viscosidad de los prepolímeros es superior a la de los isocianatos monoméricos, lo que permite una mejor homogeneización cuando se mezclan con el poliol y un mejor control de las propiedades reológicas cuando se utilizan en modificación de betunes.
- ∴ Permite un mejor control de la temperatura porque el calor resultante de la formación de enlaces es liberado en dos etapas.

Los prepolímeros que contienen una proporción molar entre grupos isocianato e hidroxilo, NCO/OH, superior a 2-3 (porcentaje másico de grupos isocianato libres entre 15 y 30%) son designados como quasi-prepolímeros o semi-prepolímeros, porque apenas una parte del isocianato añadido contribuye a la polimerización (Harrison y col., 1994). Los quasi-prepolímeros son extensamente usados en la producción de espumas de poliuretano (Lutter y col., 1993) y pueden ser utilizados en la modificación de betunes.

Dependiendo de la aplicación, el prepolímero deberá presentar propiedades distintas. Así, por ejemplo un sellante, que consiste básicamente en un elastómero con bajo módulo de elasticidad, es preparado usando polioles de elevado peso molecular y deberá poseer un grado de entrecruzamiento reducido. Sin embargo, para obtener una espuma rígida, hay que usar poliisocianatos y polioles de elevada funcionalidad, de modo que se obtenga una estructura fuertemente reticulada.

#### **2.2.5.1 Técnicas de preparación de prepolímeros reactivos**

Existen varias técnicas de polimerización de uretanos entre las que destacan:

### ■ Formación de prepolímero

Los prepolímeros se forman por reacción entre MDI y un polioliol a una relación molar  $-NCO/-OH$  1:1, formando así una estructura con grupos NCO terminales llamada prepolímero. (Figura 2.23).

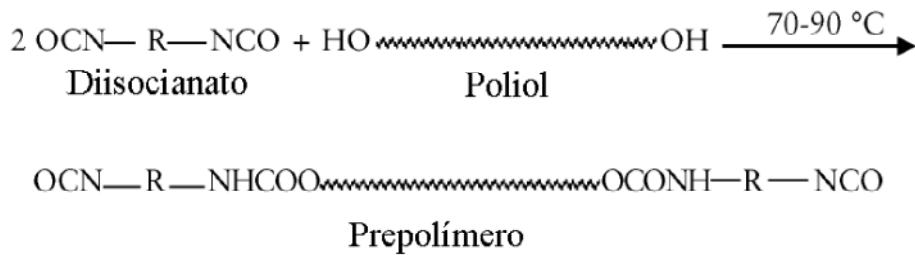


Figura 2.23 Formación de prepolímero.

El polímero se puede hacer reaccionar posteriormente por varias vías ya que dispone de grupos reactivos en sus extremos. Por ejemplo, para la fabricación de poliuretanos se hace reaccionar con etilenglicol, o etilendiamina (Figura 2.24):

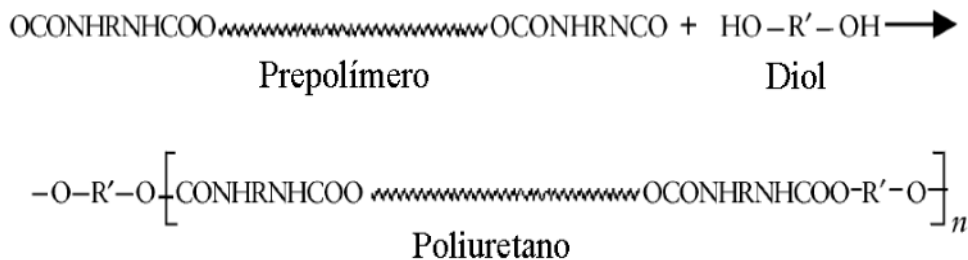


Figura 2.24 Formación de poliuretano

También, el prepolímero puede polimerizarse por reacción con agua del ambiente mediante la reacción (Figura 2.25):



clado es la que determina la velocidad de reacción y las propiedades del producto final.

Las reacciones de polimerización NCO/OH son distintas a otros tipos de polimerizaciones. En estas reacciones se forman dímeros en las primeras etapas de la reacción. A partir de éstos se forman sucesivamente trímeros, tetrómeros y así sucesivamente se incrementa el peso molecular, consiguiéndose los pesos moleculares altos en las últimas etapas de la reacción cuando la velocidad de reacción es más lenta. Por tanto, el control del tiempo de reacción es de suma importancia para obtener un producto de peso molecular deseado.

#### **2.2.5.2 Características de los prepolímeros de poliuretano**

Los prepolímeros de poliuretano son poco estables debido a la presencia de grupos NCO libres que pueden participar en reacciones secundarias (ver apartado 2.2.1.1). A la hora de elegir los reactivos y de proceder a la preparación del prepolímero hay que tener en cuenta su inestabilidad y buscar procedimientos que la minimicen. Así, en el caso de los polioles, por tratarse de compuestos altamente higroscópicos, es necesario secarlos antes de la preparación del prepolímero. El agua absorbida en el periodo de almacenaje deberá ser eliminada para prevenir la formación de urea que podría inestabilizar el prepolímero.

Un problema adicional del uso de los poliéteres en la producción de prepolímeros es la presencia de contaminantes de carácter básico, en general catalizadores de la reacción de formación del poliéter, como por ejemplo hidróxido de potasio. Estos contaminantes pueden actuar como catalizadores de reacciones de entrecruzamiento del prepolímero. Un procedimiento común para evitarlo es el ajuste pre-

vio del pH del polioliol con ácidos relativamente fuertes hasta conseguir su neutralización.

En general, los isocianatos contienen residuos ácidos que pueden compensar la basicidad residual del polioliol. Frecuentemente se añade cloruro de benzoílo al isocianato para aumentar su acidez. Este compuesto también se puede adicionar al prepolímero final para aumentar su estabilidad.

Para evitar problemas de estabilidad y de polimerización prematura, una opción frecuente es preparar el prepolímero en ausencia de catalizador. En los quasi-prepolímeros destinados a la producción de espumas de poliuretano monocomponente el catalizador más usado es el 2,2'-dimorfolinadietiléter (DMDEE), referido en la literatura como un catalizador de la reacción del grupo isocianato con agua, que proporciona una gran estabilidad a los prepolímeros con grupos NCO libres (Humbert y col., 1997). Además, el DMDEE tiene reducida volatilidad, baja toxicidad y no cataliza la hidrólisis de las espumas de poliéster (Torges y col., 1990). Este compuesto pertenece al grupo de las oligooxietilenaminas. Una parte significativa de los compuestos de este grupo presentan una tendencia a catalizar preferentemente la formación de urea con relación al uretano debido a su capacidad para formar quelatos con las moléculas de agua.

Por otro lado, se han realizado algunos esfuerzos para mejorar las propiedades catalíticas del DMDEE o para desarrollar otro catalizador con mejores propiedades (Zimmerman, 1996). El dimorfolinopolietilenglicol es usado por ciertos productores de espumas monocomponente. Este compuesto permite retardar la formación de la piel superficial y facilitar el curado de la espuma que queda ocluida entre la piel y el sustrato (Sikorski y Buchholz, 1997).

### 2.2.5.3 Procesos de curado de los prepolímeros

La etapa de curado del prepolímero consiste en la reacción de los grupos isocianato libres con compuestos que contienen hidrógenos activos. Los procesos más comunes son la reacción con un alcohol o una amina de bajo peso molecular (extendedor de cadena), o con la humedad atmosférica, resultando la formación de enlaces uretano y urea. La reacción del grupo NCO con el agua ocurre en dos etapas, primero la formación de una amina con liberación de dióxido de carbono, seguido de la reacción de la amina intermediaria con el NCO residual para formar grupos urea (Figura 2.27).

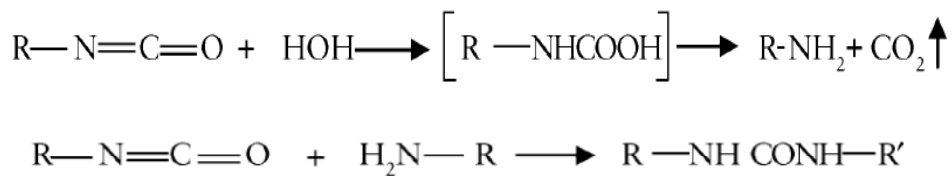


Figura 2.27 Formación de urea.

En general, se prefiere el uso de aminas con respecto a los alcoholes porque reaccionan más rápidamente con los grupos isocianato y permiten obtener polímeros con mejores propiedades (menor termoplasticidad).

En aplicaciones con indeseable formación de burbujas de dióxido de carbono, como recubrimientos o barnices, los prepolímeros son curados con cetiminas u oxazolidinas. Las cetiminas son compuestos resultantes de la reacción de aminas primarias con cetonas, mientras que las oxazolidinas se obtienen mediante la reacción hidroxiamina-aldehído (Daniels, 1998). En presencia de humedad estos compuestos hidrolizan, recuperándose la amina que puede reaccionar

con los grupos isocianato formando enlaces urea y actuando como extendedor de cadena (Evans, 1993).

#### **2.2.5.4 Relación estructura-y propiedades de los prepolímeros de poliuretano**

##### **▣ Efecto en la viscosidad**

La viscosidad del prepolímero es un parámetro importante en el procesado y depende de la naturaleza del isocianato y del contenido de isocianato libre. Prepolímeros con un porcentaje de isocianato libre superior presentan una menor viscosidad debido a un peso molecular medio menor y al efecto disolvente causado por el monómero en exceso. El uso de meta-tetrametilxileno diisocianato (TMXDI) permite obtener prepolímeros de baja viscosidad debido al impedimento estereoquímico del grupo isocianato que impide la formación de enlaces alofanato, incluso a temperaturas superiores a 100°C.

El uso de dioles permite preparar prepolímeros con viscosidad más baja que con polioles de funcionalidad superior. En muchas aplicaciones se suelen usar prepolímeros basados en mezclas de dioles y trioles, para reducir la viscosidad. Para un determinado porcentaje de isocianato libre, el aumento del diol frente al triol lleva a un menor peso molecular medio y consecuentemente a una viscosidad más baja (Evans y Litt, 1988).

##### **▣ Efecto en la reactividad**

La reactividad del prepolímero depende del isocianato usado. Los prepolímeros preparados con MDI son más reactivos y más viscosos que los preparados con TDI o IPDI. La reactividad del prepolímero depende también del contenido de isocianato libre y en general los prepolímeros con menor contenido de isocianato libre son más

reactivos (Doyle, 1971). Este efecto fue observado al seguir el curado no catalizado de prepolímeros con la humedad a través de la medida de propiedades dieléctricas (Lepene y col, 2002).

### ■ Efecto en las propiedades adhesivas

Los prepolímeros de isocianato encuentran gran aplicación en la producción de aglomerados de madera y en la unión de superficies metálicas. El origen de la excelente adhesión de los prepolímeros a los metales parece resultar de la interacción entre el grupo isocianato y los óxidos e hidróxidos metálicos presentes en la superficie del metal (Dillingham y Moriarty, 2003). Un estudio de adhesivos reactivos de poliuretano conteniendo aceite de ricino reveló que la adhesión a madera tiende a aumentar con el contenido de isocianato libre hasta un determinado valor crítico a partir del cual la rigidez es más significativa y la adhesión disminuye. Por otra parte, el aumento de la densidad de entrecruzamiento a través del uso de polioles con menor peso molecular incrementa la adhesión (Somani y col., 2003). Indudablemente la humedad es un factor importante en el grado de adhesión obtenido.

Los prepolímeros de poliuretano normalmente se destinan a aplicaciones a temperatura ambiente, por lo que en su formulación se usan polioles que no cristalicen a esta temperatura, habitualmente poli(oxipropileno) polioles.

La formación de una estructura celular como consecuencia de la producción de dióxido de carbono puede contribuir a la reducción de la resistencia de la unión. Sin embargo, en la aplicación de estos adhesivos en el relleno de pequeños huecos puede ser una ventaja. La minimización de la formación de espuma en la unión puede ser obtenida usando prepolímeros de baja viscosidad, preparados a

partir de polioles difuncionales con bajo valor de  $T_g$ , junto con una baja velocidad de curado y la adición de antiespumantes.

#### **2.2.5.5 Toxicidad de los prepolímeros de poliuretano**

La manipulación de prepolímeros y de quasi-prepolímeros da lugar a una serie de riesgos, derivados del gran exceso de isocianato no reaccionado. La toxicidad de los isocianatos depende de su presión de vapor. A temperatura ambiente el TDI es bastante más tóxico que el MDI, en parte debido a su presión de vapor más alta. El modo de aplicación del isocianato o prepolímero también afecta a su toxicidad. Así, cuando estos productos son aplicados por spray, pueden llegarse a altas concentraciones de isocianato con facilidad.

Los efectos de la inhalación directa de diferentes isocianatos son similares. Los vapores de isocianato producen irritación de ojos, nariz y garganta y a concentraciones elevadas pueden generar asma, bronquitis o llegar a producir edema pulmonar. El contacto con la piel produce inflamaciones, pudiendo dar lugar a sensibilización cutánea y dermatitis. Debido a estos efectos adversos para la salud, el nivel de concentración admisible para la gran parte de los isocianatos es de 0,0005 ppm para exposiciones superiores a 8 horas y de 0,02 ppm para exposiciones por un corto periodo de tiempo (Vilar, 2002).

La manipulación de compuestos que contengan grupos isocianato exige la adopción de una serie de medidas tendentes a minimizar la presencia de sus vapores en el ambiente laboral y prevenir la acción tóxica de éstos. Algunas operaciones que reducen los riesgos son las siguientes:

- ∴ Sustitución, si es técnicamente posible, de los productos manipulados, por otros cuya presión de vapor sea menor.

- ∴ Confinamiento físico de los procesos u operaciones cuando sea posible.
- ∴ Ventilación exhaustiva de los locales de trabajo.
- ∴ Utilización de protecciones adecuadas.

## **2.3 BETUNES MODIFICADOS CON POLÍMEROS**

### **2.3.1 INTRODUCCIÓN**

El comportamiento mecánico de los betunes se puede considerar satisfactorio en la mayoría de los casos. Pero, recientemente, se exigen mejores cualidades a las vías de tráfico, a las que el mundo actual obliga a soportar el aumento en la carga de los vehículos. Esta situación hace recomendable la búsqueda de materiales más resistentes. En el caso de los pavimentos se pretende una mejora de las propiedades mecánicas que permita soportar el aumento en la carga de los vehículos y extienda los periodos de reparación de desperfectos. Por su parte, en recubrimientos e impermeabilización se requiere el aumento de la durabilidad de los materiales bituminosos. Esta situación hace recomendable la búsqueda de ligantes bituminosos cada vez más resistentes, lo cual se consigue mediante la modificación con polímeros.

El objetivo de la modificación de betunes es mejorar las propiedades ingenieriles de puesta en servicio de la mezcla asfáltica o membrana bituminosa (Newman, 1998). En general, un mayor módulo de cizalla produce un menor flujo viscoso a altas temperaturas evitando los problemas de deformación permanente. También es necesario aumentar la flexibilidad a baja temperatura de servicio, dando lugar a una mayor resistencia a la fractura térmica a bajas temperaturas.

Existen numerosos polímeros modificadores que pueden ser empleados para lograr los anteriores objetivos. Sin embargo, se plantean numerosos problemas a la hora de seleccionar un determinado modificador para una solución específica: comportamiento reológico deseado, compatibilidad química con el betún base, tiempos y temperaturas de mezclado, costes y facilidad de manejo del producto final.

### **2.3.2 PROPIEDADES GENERALES**

Los polímeros son materiales de alto peso molecular que debido a su estructura poseen una serie de propiedades que los hacen aptos para aumentar la resistencia mecánica y la flexibilidad de los materiales bituminosos. De cara a la modificación de betunes se clasifican en pasivos (plastómeros y elastómeros) y reactivos.

Los polímeros se caracterizan por su alto peso molecular comparado con los componentes del betún. Los polímeros están formados por la unión repetitiva de unidades pequeñas de agrupaciones atómicas denominadas monómeros, formando moléculas de gran tamaño denominadas macromoléculas, con un peso molecular por encima de  $10^4$ . Las moléculas formadas por la unión de monómeros que no alcanzan pesos moleculares elevados se denominan oligómeros.

Los polímeros se agrupan en dos grandes familias según sea su comportamiento con la temperatura. Así, se clasifican en termoplásticos y en termofijos o termoestables. Un polímero termoplástico se reblandece llegando a fluir cuando se somete a un calentamiento y vuelve a ser sólido cuando baja la temperatura. Este comportamiento permite que el polímero sea procesable en una mezcla bituminosa. Dependiendo de su estructura y constituyentes,

los polímeros pueden tener naturaleza plástica o elastómera tipo goma.

Los polímeros termoplásticos se caracterizan por su naturaleza amorfa o semicristalina, las cadenas macromoleculares se encuentran desordenadas, enrolladas sobre sí mismas pero independientes unas de otras. Solamente las mantienen unidas fuerzas electrostáticas débiles del tipo Van der Waals. Estas fuerzas son lo suficientemente débiles como para que desaparezcan por acción de la temperatura al aumentar los movimientos moleculares. Estos movimientos adquieren mayor importancia a medida que aumenta la temperatura, ocasionando el deslizamiento de unas moléculas sobre otras y la fluencia del material. Los polímeros termoplásticos más comúnmente utilizados en la modificación de betunes son los polietilenos de alta y baja densidad (HDPE, LDPE y EVA).

Los elastómeros son polímeros cuyas cadenas están ancladas, por vía física o química, con una densidad de nudos lo suficientemente pequeña para presentar propiedades elásticas. Los elastómeros son los componentes fundamentales de los cauchos, derivados del polibutadieno o poliisopreno, pudiendo formar estructuras de un solo monómero, homopolímero, o varios monómeros, copolímero. Los copolímeros, en bloque, son más versátiles que los homopolímeros ya que permiten combinar en una sola estructura las propiedades de los correspondientes homopolímeros, como es el caso de la goma de poliestireno-butadieno (SBR) o poliestireno-butadieno-estireno (SBS), ejemplos de elastómeros termoplásticos modificantes de betunes.

Los polímeros pueden poseer una estructura amorfa o cristalina, como se indica en la Figura 2.28. En muchos casos, en estado sólido, se presentan zonas amorfas y cristalinas en el mismo material,

constituyendo una estructura semicristalina con propiedades intermedias.

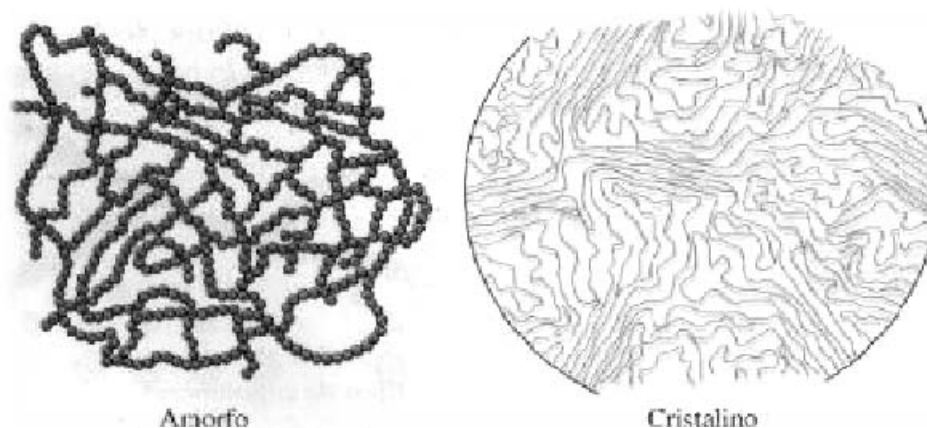


Figura 2.28 Macromoléculas amorfas y cristalinas.

Los polímeros amorfos se caracterizan por su transición vítrea. La temperatura de transición vítrea (Gil y Gómez, 1994),  $T_g$ , define dos estados del material. Por debajo de ella el polímero es un sólido rígido, vítreo, como consecuencia de la congelación de movimientos de las cadenas poliméricas. A temperaturas superiores a la de transición vítrea, la movilidad de las cadenas hace que el polímero sea deformable con comportamiento plástico o elástico.

Por otra parte, los polímeros cristalinos se caracterizan por su fusión. Existe una temperatura de fusión,  $T_f$ , a partir de la cual se produce un desmoronamiento de la estructura ordenada de la fase cristalina, pasando a una forma amorfa fundida.

En los polímeros semicristalinos se observa, por tanto, la transición vítrea de la fracción amorfa y la fusión de las zonas cristalinas. La temperatura de fusión en los polímeros no representa un valor tan puntual como el que se registra para los compuestos de bajo peso molecular. En los polímeros se aprecia un intervalo de temperaturas más o menos amplio según sea la polidispersidad de la muestra.

### **2.3.3 COMPATIBILIDAD EN SISTEMAS BETÚN-POLÍMERO**

#### **2.3.3.1 Introducción**

El uso, con éxito, de poliolefinas y derivados como modificantes empleados en pavimentación ha llevado a la búsqueda de productos donde el polímero se emulsiona (Hesp y Woodhams, 1992) en un betún en caliente sin producirse la separación de fases. Estas dispersiones de polímero en betún tienen una tendencia a una separación acusada de las fases por coalescencia y cremado. La incompatibilidad betún-polímero, como experimentan los betunes modificados con poliolefinas, produce un deterioro de sus propiedades. Sin embargo, en ausencia de estos efectos, las propiedades de los asfaltos podrían mejorarse significativamente.

Así, los posibles beneficios en pavimentación de carreteras son el incremento de la resistencia a la deformación permanente a alta temperatura y de la resistencia a la fractura a baja temperatura, etc.

#### **2.3.3.2 La separación de fases**

Cuando un polímero se dispersa convenientemente en betún, puede obtenerse una mezcla homogénea (compatibilidad termodinámica) o, por el contrario, puede ocurrir una separación de las fases como consecuencia de una mezcla heterogénea (incompatibilidad termodinámica), formándose una fase rica en polímero y otra rica en betún. Si el polímero y el betún son completamente incompatibles, y con diferentes densidades, la separación ocurre a gran escala, resultando una separación brusca de ambas fases. Si por el contrario, el polímero y el betún tienen algún grado de compatibilidad, y semejantes densidades, la separación puede ocurrir a escala microscópica,

perdiéndose en cierto modo la clara delimitación entre las dos fases separadas. En este caso, con la adición de cantidades suficientes de polímero (normalmente entre 4 y 7% en peso de polímero) (Brule, 1996) se obtiene una morfología bicontinua (la fase polimérica se hace continua en una fase continua de betún), produciendo una red polimérica. Conforme se añade más cantidad de polímero, se consigue una inversión de fases, y el polímero pasa a ser la fase continua, con el betún formando la fase dispersa.

No obstante, desde el punto de vista tecnológico, se desean sistemas multifásicos, estables al almacenamiento y manipulación, donde se producen interacciones entre las moléculas de polímero y del betún que conducen a una mejora de propiedades mecánicas del ligante, y en consecuencia, de la mezcla asfáltica.

La compatibilidad de los polímeros sin entrecruzamiento químico con los betunes se ha estudiado en función de los parámetros de solubilidad de Hildebrand, habiéndose establecido que un polímero es compatible con una base hidrocarbonada si tales parámetros son del mismo orden de magnitud (Wloczyiak y col., 1997).

En la Tabla 2.5, se presentan los valores de estos parámetros para una serie de polímeros y componentes genéricos de los betunes.

En general, los betunes de uso típico en carreteras son compatibles con polímeros que presentan parámetros de solubilidad comprendidos entre  $16,6$  y  $17,6 \cdot 10^{-3} \text{ (J/m)}^{0,5}$  (Rubio, 1995).

Hay que tener en cuenta que en la estabilidad de los sistemas betún-polímero influyen, además del porcentaje de polímero, otras propiedades como el peso molecular y la distribución de pesos moleculares, propiedades estereoquímicas y la naturaleza del betún (procedencia del crudo y tipo de refino).

Tabla 2.5 Valores del parámetro de solubilidad para diferentes sustancias.

<b>Polímero o componente del betún</b>	<b>Parámetro Solubilidad (J/m<sup>3</sup>) 0,5-10<sup>3</sup></b>
Poliacrilonitrilo (PAN)	29,5
Policloruro de vinilideno (PDC)	25,0
Copolímeros de butadienoacrilonitrilo	21,1
Policloruro de vinilo (PVC)	20,7
Poliuretano (PU)	20,5
Polimetilmetacrilato (PMMA)	19,2
Poliacetato de vinilo (PVAC)	19,2
Poliestireno (PS)	18,0
Policloropreno (CR)	17,8
Copolímeros de butadienoestireno (SBR)	17,6
Polibutadieno (BR)	17,0
Poliisopreno (IR)	16,6
Caucho natural (NR)	16,6
Terpolímeros de etilenopropileno (EPDM)	16,4
Polietileno (PE)	16,2
Polipropileno atáctico (PPA)	16,2
Copolímeros de isobutilenoisopreno (IIR)	16,0
Asfaltenos	19,6 - 26,0
Saturados	14,3
Aromáticos	17,8
Resinas	19,4-20,1

La microestructura de los ligantes modificados puede observarse visualmente usando técnicas como microscopía de fluorescencia (Brule y col., 1998; Daly y col., 1993; Lenoble, 1990), microscopía de

barrido electrónico o por cambios en las propiedades viscoelásticas en función de la frecuencia y temperatura aplicada en la región de viscoelasticidad lineal (Ferry, 1980).

### **2.3.3.3 Métodos empleados en la consecución de estabilidad**

Desde mediados del siglo pasado, los investigadores han intentado estabilizar poliolefinas en asfaltos mediante una gran variedad de técnicas. En algunos casos de emulsiones acuosas de betún, el problema se resuelve por estabilización electrostática del polímero y el betún, quedando dispersos en agua hasta formar una emulsión asfáltica modificada (Ouchi, 1969; Woodruff, 1967). Sin embargo, estas emulsiones son comúnmente empleadas en frío, con lo cual se mantiene el problema de inestabilidad de las mezclas en caliente. Algunos autores han usado agentes espesantes (Hess y Matull, 1972), tanto orgánicos como inorgánicos, para conseguir un aumento de la viscosidad y reducir el movimiento y agregado de las partículas. Aunque estos aditivos previenen la coalescencia, pueden reducir la resistencia a la fractura a baja temperatura del pavimento, por un aumento de la rigidez. Debido a su alta relación longitud/anchura, un relleno inorgánico actúa como un perfecto iniciador de fractura del tipo Griffith (1920). Otros autores han intentado métodos más sofisticados, como el empleo de aditivos poliméricos de estabilización estérica, que deberían concentrarse en la interfase poliolefina-betún (Van Lent, 1989). Sin embargo, este método puede ser inefectivo cuando la inestabilidad de la emulsión es causada por cremado. Otros métodos de estabilización que aparecen en la literatura son el empleo de “cut-backs” (Rostler, 1973), elección del betún más compatible químicamente, la formación de geles, la disolución por oxidación del polímero, ciertos polímeros reactivos, etc.

Los problemas de estabilidad pueden ser paliados mediante la modificación con polímeros reticulantes o bien mediante la modificación con polímeros funcionalizados. En ambos casos se fomenta, por una parte la reticulación del polímero con la consiguiente mejora de las propiedades mecánicas y, por otra, las reacciones entre los grupos funcionales del polímero y los componentes del betún, de tal forma que se impide la separación macroscópica de las fases rica en polímero y rica en betún. (Polacco y col., 2004a; 2004b; Trakarnpruk y Chanathup, 2005; Pérez-Lepe et al., 2006)

### **2.3.4 LA MODIFICACIÓN DE BETUNES**

Las investigaciones realizadas durante los últimos tiempos han permitido la obtención de un gran número de sustancias modificadoras de los betunes, como asbestos, fibras minerales, agregados especiales o polímeros, tanto para aplicaciones industriales como ingenieriles (Wu y col., 2008; Jahromi y Khodaii, 2009; Apeagyei, 2011).

Para que el modificador sea efectivo y su uso sea rentable técnica y económicamente, el agente modificante debe:

- ∴ Estar disponible.
- ∴ Poseer resistencia a la degradación a las temperaturas de mezcla del asfalto.
- ∴ Mezclarse con el betún.
- ∴ Dotar de resistencia a la fluencia a altas temperaturas de exposición en carretera, sin hacer el betún demasiado viscoso a las temperaturas de mezcla y aplicación o demasiado frágil a bajas temperaturas.

- ∴ Tener bajo coste.

Cuando el modificador se mezcla con el betún debe permitir las siguientes condiciones:

- ∴ Mantener sus propiedades durante almacenamiento, aplicación y servicio.
- ∴ Permitir un procesado con equipos convencionales sin excesivos incrementos en el coste energético.
- ∴ Tener estabilidad física y química durante almacenamiento, aplicación y servicio.
- ∴ Alcanzar una viscosidad que permita su extendido o proyección a las temperaturas normales de aplicación.

En cuanto a los polímeros modificadores de betunes (Newman, 1998), éstos pueden ser clasificados en dos categorías generales: polímeros “pasivos” y polímeros “activos” (reactivos). En los polímeros pasivos, tales como SBR, SBS, LDPE y EVA, el polímero es preformado, añadido al betún y mezclado. Los polímeros pasivos son, a menudo, clasificados en elastómeros y plastómeros. Los polímeros activos son diseñados para reaccionar químicamente con el betún y proporcionar estabilidad de fases durante largos períodos de tiempo. Estos sistemas no entrecruzan la estructura del asfalto por sí mismos, sino que forman una red polimérica dentro de la matriz asfáltica. Aditivos particulares como la goma molida es una clase especial de polímeros pasivos en los que las partículas actúan como un “filler”, que puede interaccionar con ciertas fracciones del asfalto.

#### **2.3.4.1 Modificación de betunes con polímeros pasivos**

Existe una gran variedad de polímeros pasivos que pueden actuar de agentes modificantes en la elaboración de ligantes bituminosos para pavimentación en carreteras. Son numerosos los estudios de

investigación que confirman los efectos beneficiosos de la modificación del betún con polímeros (Ait-Kadi y col., 1996; Fawcett y col., 1999; Giavarini y col., 1996; King y col., 1992; Newman, 1998; Palade y Attané, 2000): menor susceptibilidad térmica, menor fatiga, mayor resistencia a la fractura a baja temperatura y a la deformación permanente, etc. Dependiendo del tipo de polímero modificante, se conseguirán unas cualidades y propiedades de servicio mejoradas.

La incorporación de un polímero a un betún dará lugar a interacciones entre las moléculas del primero y los componentes del segundo, produciendo alteraciones en el sistema coloidal y, por consiguiente, un cambio de propiedades.

#### ■ **Modificación de betunes por adición de plastómeros**

Los principales polímeros termoplásticos utilizados en la modificación de betunes son polietilenos, polipropilenos, policloruro de vinilo y copolímeros de etileno y acetato de vinilo. Estos materiales se caracterizan por un ablandamiento a altas temperaturas y un endurecimiento a bajas temperaturas.

Los polímeros termoplásticos se mezclan con el betún por la acción de fuerzas de agitación a alta temperatura, provocando un aumento de viscosidad de la mezcla. Si las fuerzas de cizalla desaparecen, la mezcla puede separarse en dos fases, como consecuencia de la incompatibilidad del polímero con el betún; sin embargo, el sistema se mantiene compatible (Hoban, 1987) a baja temperatura. El polietileno produce una mejora de las propiedades viscoelásticas tanto a alta como a baja temperatura, presentando, en algunos casos (Pérez-Lepe y col., 2001), características elásticas muy acusadas a baja temperatura.

### ■ **Modificación de betunes por adición de elastómeros**

De los cuatro grupos principales de polímeros elastómeros termoplásticos, poliuretano, copolímeros poliéter/poliéster, copolímeros olefínicos y copolímeros en bloque de estireno, son estos últimos los que presentan un mayor potencial en la modificación de betunes (Bull y Vonk, 1984), produciendo una mejora sustancial en las propiedades elásticas de los ligantes (Boulding y col., 1991).

Uno de los polímeros más empleados en la modificación de betunes es el SBS. Las propiedades termoplásticas de los copolímeros de estireno-butadieno se deben a la unión química de dos homopolímeros, el poliestireno y el polibutadieno, termodinámicamente incompatibles entre sí. Este hecho es el responsable de la microseparación de fases por debajo de una temperatura de transición de fases. Así, se puede encontrar una fase rígida rica en estireno, que adoptaría forma de esferas, incluidas en una matriz formada por la fase elástica de butadieno (Ging-Ho y col., 1984; Holden y col., 1969).

El comportamiento reológico de los copolímeros de estireno-butadieno ha sido ampliamente caracterizado en la bibliografía (Butler u col., 2001; Gorbaty y col., 1994; Grubba y col., 1998; Lu e Isacson, 1997; Lu e Isacson, 2001; Martínez-Boza y col., 2001; Polacco y col., 2008; Alonso y col., 2010; Kök y Çolak, 2011; Kök y col., 2011; Feng y col., 2012; Jasso y col., 2013). Se han realizado estudios de la influencia de la transición de fases en el comportamiento reológico del sistema (Matzner y col., 1977; Karoly y col., 1970; Erhardt y col., 1970). El estudio de las propiedades reológicas de los copolímeros de estireno-butadieno en disolución (Brandrup y col., 1963) demues-

tra que existe una clara influencia en las propiedades mecánicas de factores como: las características del disolvente (Arnold y col., 1970; Beecher y col., 1969; Inoue y col., 1971; McIntyre y col., 1971), solubilidad (Pedemonte y col., 1967) e interacciones entre polímero-disolvente (Nemoto y col., 1973; Chung y col., 1976). La separación de fases en los copolímeros de SBS depende también de las condiciones de procesado (Pedemonte y col., 1973), historia térmica de la muestra (Pedemonte y col., 1975; Yeh y col., 1976) y solubilidad de cada homopolímero (Holden y col., 1973). Así mismo, la longitud de los bloques y peso molecular tienen una marcada influencia en el comportamiento reológico y separación de fases (Morton, 1970; Riess y col., 1967; Kraus y col., 1976).

Cuando se mezcla el betún con el SBS, se produce una competencia entre el betún y el polímero por los aceites malténicos. Así, los betunes modificados con SBS pueden ser considerados como sistemas multifásicos (Kraus, 1985) con una fase rica en betún, cuya composición es diferente de la del betún inicial, y otra rica en SBS, con el polímero hinchado con diversos componentes, que son compatibles, al menos, con uno de los dos segmentos del polímero (Wloczyiak y col., 1997). De esta forma, la fase de SBS está compuesta realmente de otras dos fases: polibutadieno hinchado y poliestireno hinchado. Por consiguiente, estos ligantes son sistemas de tres fases.

Para una óptima puesta en servicio, se requiere la formación de una red continua de polímero (Ho y col., 1997), con la correspondiente mejora de propiedades elásticas (Kraus, 1982). Sin embargo, por razones económicas, la concentración de SBS varía entre el 2-6%p/p, pero incluso a estas concentración tan bajas puede obtenerse una red tridimensional de SBS hinchado por ciertos componentes del betún (Adedeji y col., 1996). Esto hace que el SBS sea ampliamente utili-

zado en la modificación de betunes, ya que añadiendo una pequeña cantidad de polímero se obtienen cambios estructurales significativos, que producen una mejora de las propiedades del betún.

Otro copolímero usado ampliamente en la modificación de betunes es el SEBS (Gahvari, 1997). El SEBS es un copolímero formado por bloques centrales de etileno-co-butileno y bloques terminales de estireno. La estructura del SEBS es similar a la del SBS, ya que los bloques centrales de EB son incompatibles con los de S. De esta forma, se obtiene una estructura tridimensional en la que los bloques de estireno forman dominios rígidos, enlazados por una matriz elástica de etileno-butileno. Cuando se mezcla con el betún se obtiene, al igual que para el SBS, una fase rica en betún y otra rica en SEBS. En el interior de la fase polimérica, se producen interacciones entre el EB y el S, que dependerán, entre otros factores, de la concentración de la mezcla. Los aceites malténicos hinchan preferentemente a los segmentos de etileno-co-butileno, a bajas concentraciones de polímero, mientras que, a altas concentraciones, hinchan también los dominios de estireno. Esto produce cambios morfológicos en el interior de la fase de SEBS, dando lugar a diferentes formas espaciales en función de la concentración: cilindros hexagonales, estructuras en capas paralelas, capas perforadas, láminas (Ho y col., 1997; Martínez-Estrada y col., 2010; Zhang y Yu, 2010).

#### **2.3.4.2 Modificación de betunes con polímeros activos o reactivos**

Un paso adelante en la modificación de betunes con polímeros consiste en la modificación con polímeros reactivos. El objetivo que se persigue en la modificación con reactivos es una mejora de la estabilidad del modificante en la matriz bituminosa, la cual se consi-

gue mediante la unión química de éste a la fracción pesada de betún (resinas y asfaltenos), con objeto de impedir la separación de fases y la consiguiente pérdida de propiedades mecánicas.

Existen varios métodos de modificación reactiva de betunes desde los que utilizan reactivos de bajo peso molecular, los que utilizan la reticulación dinámica de elastómeros y los que utilizan polímeros funcionalizados que se activan dentro de la matriz bituminosa.

### ■ **Modificación con resinas epoxi**

La modificación de betunes con resinas termoestables implica la reacción química entre grupos funcionales presentes en el betún, tales como grupos OH, NH y SH, y grupos similares presentes en el esqueleto de las resinas (Alabaster y Herrington, 2008). La reacción química entre los componentes del betún y el modificante da lugar a un producto altamente estable, con propiedades mecánicas muy mejoradas, las cuales se conservan en el tiempo, alargando la vida útil del pavimento (Chen, 2009).

Las resinas epoxi dan lugar a una importante mejora de las propiedades mecánicas del asfalto, que se traduce en un aumento de la adhesividad con los áridos y una gran resistencia a la fatiga del pavimento (Xiao y col., 2011; Cong y col., 2010; Çubuk y col., 2009).

Las resinas epoxi se incorporan al betún directamente o mediante su disolución previa en aditivos de naturaleza aromática o alifática que se utilizan comúnmente en la modificación y ajuste de propiedades de los betunes, parafinas, ceras, resinas de petróleo y polímeros.

Uno de los problemas más comunes en la modificación de betunes con compuestos epoxi es la compatibilidad, la cual depende de la naturaleza del betún y de los grupos químicos presentes en la cadena de resina. Así, las resinas epoxi con cadena de polibutadieno

puede ser incorporadas directamente al betún dando lugar a una mejora de la cohesión del ligante y de las propiedades a alta temperatura (Yu y col., 2009; Elliott, 2008; Dubowik y Ross, 2001).

En betunes con baja aromaticidad, se pueden utilizar resinas epoxi de cadena alifática, o bien dispersarlas previamente en modificantes de betunes de naturaleza química similar a la resina. Esta dispersión en aditivos modificantes de betunes pueden ser incorporados al betún de tal forma que se evitan los problemas de incompatibilidad entre los modificantes epóxidos aromáticos y el betún, en los casos de baja aromaticidad de éste.

Por otra parte, pueden conseguirse ligantes termoendurecibles añadiendo al betún líquidos epóxidos y fomentando una reacción de curado a alta temperatura que conlleva un entrecruzamiento químico con carácter irreversible. Los betunes así modificados son materiales muy resistentes al ataque químico y a disolventes orgánicos, presentan una baja susceptibilidad a la temperatura, manteniendo las propiedades de resistencia con el aumento de ésta, y mantienen una alta flexibilidad en sus mezclas con áridos (Dignen, 1981; Engber y col., 1996).

### ■ Reticulación dinámica de elastómeros

Uno de los métodos de modificación de betunes con polímeros reactivos consiste en el uso de elastómeros que poseen dobles enlaces y, por tanto, son reticulables mediante reacción en caliente con diversos compuestos entre los que cabe destacar el azufre (Bellomy y McGinnis1994).

La reticulación con azufre de betunes modificados mejora sus propiedades. Así, Welborn and Babashak han mostrado que adición de azufre a betunes modificados con gomas naturales o sintéticas

produce un aumento de la estabilidad al almacenamiento y una mejora de las propiedades tecnológicas (Welborn y Babashak, 1958). Maldonado propuso un método de reticulación de betunes modificados con SBS con azufre, obteniendo productos que podían gelificar dependiendo del contenido en SBS y del grado de reticulación (Maldonado y col., 1979).

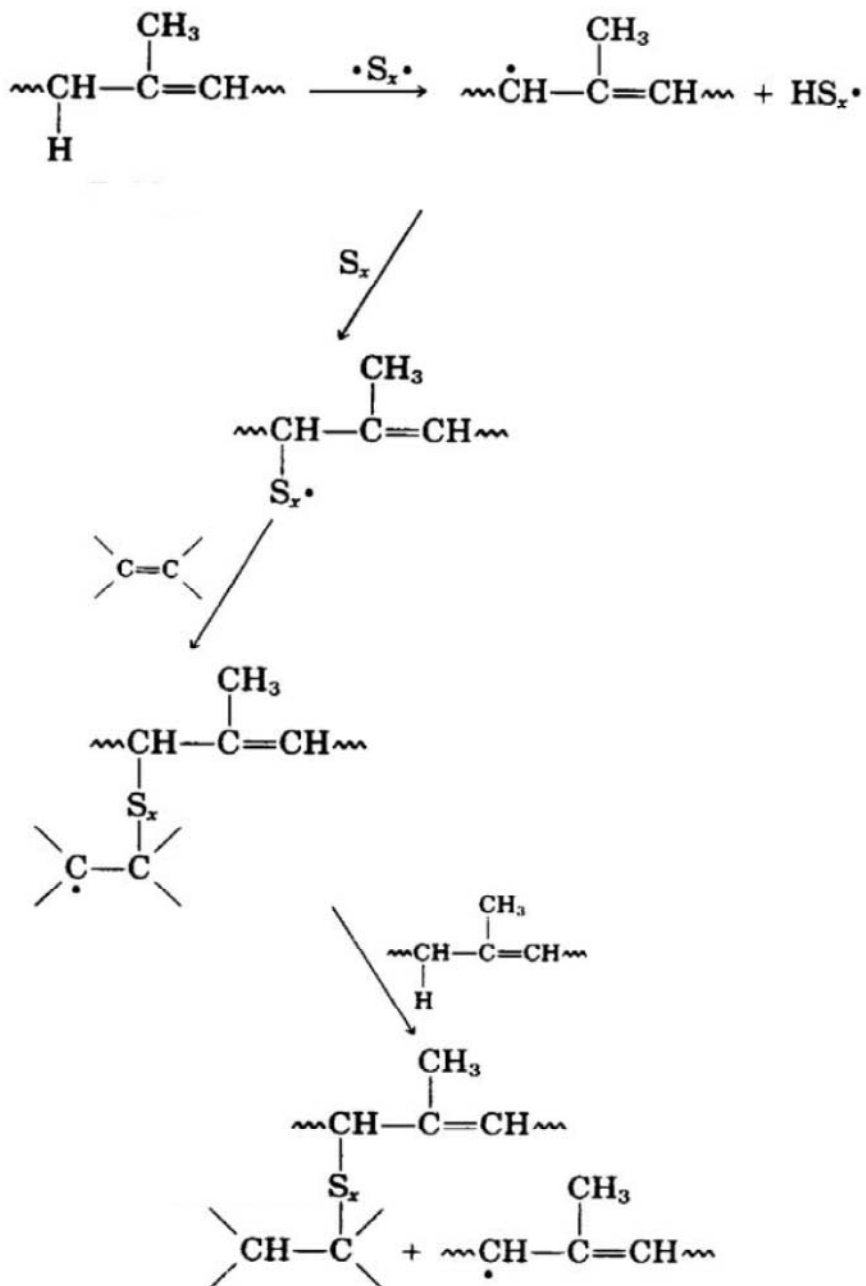


Figura 2.29. Reticulación de SIS mediante puentes de azufre.

Posteriormente, la reticulación con azufre ha sido mejorada y puesta a punto en procesos industriales como recogen varias patentes (Moran, 1991; Bellomy y McGinnis, 1994; William y Baton, 1997; Ahmedzade, 2013).

Es bien conocido que un contenido alto en azufre 3-5% fomenta la reacción de éste con la fracción malténica del betún (Petrossi y col., 1972). No obstante, cuando se añade azufre en pequeña cantidad a un betún modificado con un polímero que posee dobles enlaces, la reacción del azufre con los componentes del betún es prácticamente imposible, siendo favorecida la reticulación in situ del modificante (Guian y col., 2001; Hailong y col., 2002). La reticulación dinámica se lleva a cabo tras la dispersión del polímero en la matriz bituminosa a temperaturas normales de proceso de 150-170°C, en presencia de catalizadores de vulcanización típicos, produciéndose, por una parte, un entrecruzamiento químico de las cadenas de polímero mediante la unión por puentes polisulfuro, y por otra, la unión de cadenas a las fracciones activas del betún.

Como resultado de las reacciones de reticulación dinámica se producen una mejora respecto a las propiedades del betún modificado tales como un sustancial aumento del módulo elástico, aumento de la estabilidad al almacenamiento y una reducción de la susceptibilidad térmica del betún (Guian y col., 2002).

### ▣ **Modificación con polímeros funcionalizados**

Últimamente se están utilizando una serie de polímeros funcionalizados con grupos reactivos que pueden anclarse a distintos componentes del betún. Un ejemplo de ellos son polímeros termoplásticos funcionalizados con anhídrido maléico, polietilenos funcionalizados con diglicidil metacrilato y metil, etil o butilacrilato, formado triblo-

ques al azar (GMA-g-HDPE), polímeros termoplásticos que poseen grupos epoxi terminales o simplemente resinas epoxi de cadena larga (Rojas y col., 2010).

El papel del polímero reactivo o funcionalizado es doble, por una parte puede modificar las propiedades mecánicas del betún y, por otra, puede compatibilizar polímeros pasivos dentro de la matriz bituminosa (Dawans, 1991; Van Der Werff y Nguyen, 1996; Labib y col., 2002). El procesado de estos polímeros se lleva a cabo en dos fases, la primera es la dispersión del polímero en el medio bituminoso, en condiciones similares a la modificación con polímeros pasivos. En una segunda fase de curado, el grupo epoxi reactivo se activa, normalmente con ácidos, dando lugar a reacciones con los grupos carboxílicos de los componentes del betún o consigo mismo, produciendo un enlace éster. Así mismo, también es posible la reacción con grupos hidroxilo o amina dando lugar a enlaces tipo éter. Las cantidades de estos polímeros empleadas para modificación de betunes oscilan entre 1-3% en peso, ya que un exceso de polímero conduce a una gelificación del sistema con la consiguiente separación de fases.

La modificación con polímeros reactivos produce betunes modificados con mejores propiedades de cara a la estabilidad al almacenamiento fundamentalmente debido a la formación de "microfases". Estas microfases están fomentadas por la mayor polaridad del modificante, la menor cantidad usada para modificar y el anclaje químico a los componentes del betún.

Adicionalmente a la mejora de la estabilidad al almacenamiento, la modificación de betunes con polímeros conduce a un aumento sustancial de la viscosidad después de la fase de curado, un incremento del módulo complejo y un descenso de la tangente de pérdi-

das (Polacco y col., 2004a; Engel y col., 1991; Pérez-Lepe y col., 2006; Selvavathi y col., 2002).

### **2.3.5 PROCESADO DE BETUNES MODIFICADOS**

La fabricación de ligantes modificados con polímeros es un proceso complejo que depende de la naturaleza del betún, del tipo y cantidad de polímero y, sobre todo, de las condiciones de procesado de la mezcla como cizalla, temperatura y tiempo de mezclado, las cuales deben permitir la dispersión del polímero en el seno del betún, de forma que se obtenga un ligante macroscópicamente estable en el tiempo (Brule, 1996; Navarro y col., 2001; Pérez-Lepe y col., 2003).

Las instalaciones empleadas en la fabricación de betunes modificados deben adaptarse al tipo de polímero (termoplástico, elastómero, etc.) y a su forma de presentación comercial (balas, granza, polvo, etc.), por lo que, generalmente, están diseñadas para obtener un tipo o bien varios tipos de ligante con polímeros afines en cuanto a su naturaleza y forma de presentación (Bull y Vonk, 1984).

#### **2.3.5.1 Fabricación de betunes modificados con polímeros termoplásticos**

La presentación comercial de estos polímeros es, generalmente, en forma de granza o de polvo. Al ser materiales termoplásticos se reblandecen por el calor, por lo que se añaden directamente sobre el betún caliente, consiguiéndose su dispersión mediante un sistema de agitación (García-Morales y col. 2006b; García-Morales y col., 2007; Fuentes-Audén y col., 2008; Singh y col., 2013).

Los factores principales que influyen en la dispersión del polímero son:

- ∴ Tamaño de las partículas de polímero. Cuanto más pequeño es su tamaño, mayor es la superficie de contacto, y más fácil resulta su dispersión.
- ∴ Temperatura de mezclado. La temperatura de mezcla debe ser superior a la temperatura de fusión del polímero, con objeto de que disminuya su viscosidad y se pueda conseguir más fácilmente su dispersión. Además, el aumento de temperatura favorece la difusión de los aceites malténicos en el polímero, con el consiguiente hinchamiento, que favorece la dispersión del mismo. Sin embargo, hay que tener en cuenta que una temperatura demasiado elevada puede provocar la degradación del polímero o su completa disolución molecular, con la consiguiente pérdida de propiedades. También, en el caso de que el proceso no se realice en atmósfera inerte, se pueden favorecer las posibles reacciones de oxidación. La temperatura debe fijarse en función del tipo de polímero, siendo la máxima posible sin que se produzcan procesos de degradación u oxidación, que alteran de forma significativa sus propiedades.
- ∴ Sistema de mezclado. Es necesario un sistema de agitación que produzca fuerzas de cizalla suficientes para reducir el tamaño de las partículas de polímero hasta conseguir dispersiones estables. Cuando se utilizan agitadores de inmersión, es necesario estudiar cuidadosamente la geometría, de manera que se reduzcan las zonas muertas al mínimo. De esta forma, serán variables a considerar: el tipo de agitador (clase, dimensiones etc.), la geometría del sistema de agitación, velocidad de agitación, etc.
- ∴ Tiempo de agitación. Es función del tipo de polímero y de los tres factores anteriormente citados.

### **2.3.5.2 Fabricación de betunes modificados con cauchos naturales y sintéticos**

Los cauchos naturales y sintéticos se presentan en una gran variedad de formas comerciales, lo que condiciona el método de incorporación. Estos materiales son polímeros lineales y amorfos que se reblandecen también por el calor, aunque en menor grado que los termoplásticos. Cuando se incorporan al betún caliente, su dispersión está afectada por los mismos parámetros señalados para los polímeros termoplásticos. Debido a su mayor viscosidad a la temperatura de mezcla, el sistema de agitación debe ser más eficaz y aprovechar el efecto de hinchamiento producido por los aceites malténicos para dispersarlos totalmente (Bull y Vonk, 1984; Whiteoak, 1990; Zhang y col., 2009; Min y Jeong, 2013).

A continuación se exponen las peculiaridades de cada una de las formas de presentación:

- ∴ **Balas.** Para incorporar estas balas, de gran tamaño, primeramente se mastica el caucho en un mezclador de cilindros internos (Bambury) con el fin de reducir su viscosidad, y posteriormente en un mezclador en sigma (Baer-Perkins). Se puede preparar, de esta forma, una premezcla del caucho con el betún, de forma que al añadirlo al ligante en la proporción adecuada se favorezca la dispersión del polímero y se obtenga la concentración deseada.
- ∴ **Gránulos.** Éstos se incorporan al betún con sistemas similares a los empleados con los polímeros termoplásticos. Con este procedimiento, es necesario un tiempo prolongado de mezcla, con objeto de que el polímero se hinche y se pueda dispersar hasta conseguir una mezcla homogénea.

- ∴ Polvos. Se incorporan por medio del mismo procedimiento anterior, pero, al tener una mayor superficie específica, el tiempo de mezcla es mucho menor. A pesar de que el polvo presenta mejores cualidades de dispersión, se siguen usando granos, ya que el polvo tiene un precio más elevado y en muchas ocasiones no es rentable su empleo.
- ∴ Látex. Los látex son emulsiones estables de polímero en agua. Se incorporan al betún a temperaturas por encima del punto de ebullición del agua. El procedimiento general consiste en añadir lentamente el látex finamente pulverizado sobre el betún caliente. Este método presenta el inconveniente de la formación de espumas, pero esto puede ser corregido con la adición de antiespumante.

### **2.3.5.3 Fabricación de betunes modificados con polímeros reactivos**

Las técnicas de procesado empleadas en la modificación de betunes con polímeros reactivos son similares a las técnicas de procesado descritas y aplicables a plástomeros y elastómeros, ya que los polímeros reactivos, además de tener sitios activos, poseen una cadena hidrocarbonada que, en primer lugar, tiene que hincharse y, posteriormente, dispersarse en el medio bituminoso.

Así pues, las condiciones generales de cizalla, temperatura y tiempo dependen de la naturaleza de la cadena y de las propiedades físicas de cada polímero (Elliott, 2008; Cubuk y col., 2009; Navarro y col., 2009).

En la modificación con polímeros reactivos que poseen grupos reactivos terminales de tipo epóxido (GMA-g-HDPE), normalmente, es necesaria una segunda fase de activación y reacción, posterior a la

fase de dispersión del polímero en el medio bituminoso (Jun y col., 2008). En esta fase, se añaden agente activantes de la reactividad o catalizadores, llevándose a cabo a alta temperatura con agitación convencional. Esta fase de reacción-curado también es crítica en el caso de reticulación reactiva de poliolefinas con azufre, donde se añade el reactivo y los correspondientes catalizadores, llevándose a cabo en tanques con agitación convencional a la temperatura de almacenamiento del ligante (González y col., 2010; González y col., 2012).

En el caso de la modificación con isocianatos se deben estudiar las condiciones óptimas de procesado desde un punto de vista más amplio, referentes a tipo de agitación, temperatura, tiempo y atmósfera, tanto de la fase de disolución-dispersión de los prepolímeros como de la fase de reacción-curado, objetivos de estudio de esta Tesis (Carrera y col., 2010a, 2010b; Izquierdo y col., 2011, 2012, 2013).

## **2.4 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES BITUMINOSOS**

### **2.4.1 INTRODUCCIÓN**

Los betunes son materiales complejos, tanto desde el punto de vista químico como desde el punto de vista estructural y mecánico. Así, para una caracterización eficaz de los materiales bituminosos, que permita relacionar las propiedades mecánicas e ingenieriles con su estructura y composición química, es necesario hacer uso de técni-

cas reológicas avanzadas, de ensayos tecnológicos muy difundidos en la industria y de ensayos microestructurales.

## 2.4.2 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

El término Reología (Macosko, 1994) fue acuñado por E. Bingham en 1920 para designar de forma más precisa la mecánica de los cuerpos deformables, restringida hasta entonces a la elasticidad clásica y la mecánica de fluidos. La Reología estudia (van Wazer y col., 1963) la relación existente entre las fuerzas externas que actúan sobre un cuerpo y la deformación que éstas producen.

Así, sobre un cuerpo pueden aplicarse, de forma instantánea o dependiente del tiempo, esfuerzos o deformaciones controladas, las cuales producen por parte del material una respuesta medible en forma de deformaciones o esfuerzos respectivamente. Así, dependiendo de la naturaleza del material y sus efectos de memoria, se obtendrán una serie de respuestas comprendidas entre dos límites, el sólido elástico y el líquido viscoso.

Los efectos de memoria de los materiales se manifiestan fundamentalmente en experimentos en los que el fluido se somete a tensiones dependientes del tiempo. El estudio de estos efectos de memoria, cuyo comportamiento es intermedio entre sólidos y líquidos, se conoce como viscoelasticidad. El término viscoelasticidad describe situaciones comprendidas entre los límites clásicos de la respuesta elástica hookeana y el comportamiento viscoso newtoniano.

En la Figura 2.30 pueden observarse comparativamente las respuestas características de los materiales viscosos (de Newton), elásticos puros (de Hooke) y viscoelásticos, (con propiedades viscosas y elásti-

cas) a diversos ensayos típicos, fluencia y recuperación, relajación del esfuerzo y oscilación.

Si la tensión ( $\sigma$ ) o deformación ( $\epsilon$ ) aplicada a un material es lo suficientemente pequeña, para considerar la respuesta independiente de la magnitud de la excitación, se tiene una respuesta viscoelástica en rango lineal. Esta respuesta proporciona información del comportamiento mecánico del material en un estado donde su estructura permanece prácticamente inalterada. Cuando el esfuerzo y la deformación son infinitesimales, las relaciones entre ambas magnitudes, a lo largo del tiempo, se pueden describir mediante ecuaciones diferenciales lineales de coeficientes constantes (Dealy, 1982).

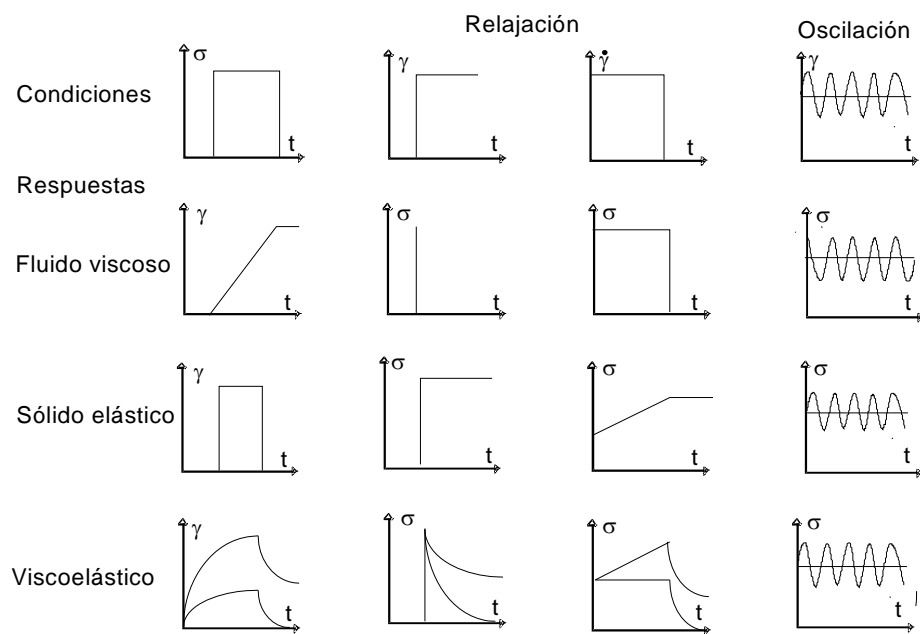


Figura 2.30 Excitación y respuesta de los de materiales.

### 2.4.2.1 Ensayos dinámicos de cizalla oscilatoria

Los ensayos dinámicos en cizalla oscilatoria consisten en la aplicación de un esfuerzo o de una deformación por cizalla sinusoidal, representada por una función seno o coseno:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos \omega t \quad (2.3)$$

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \cos (\omega t + \delta) \quad (2.4)$$

Donde  $\sigma$  es el esfuerzo de cizalla,  $\gamma$  es la deformación,  $\omega$  es la frecuencia,  $t$  el tiempo y  $\delta$  en ángulo de fase entre las señales de esfuerzo y deformación. Así, se define el módulo de cizalla complejo,  $G^*$ , relación entre el esfuerzo y la deformación, y los módulos de almacenamiento,  $G'$ , y pérdidas,  $G''$  (Ferry, 1980).

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (2.5)$$

$$|G^*| = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad (2.6)$$

$$G'(\omega) = |G^*| \cdot \cos(\delta) \quad (2.7)$$

$$G''(\omega) = |G^*| \cdot \sin(\delta) \quad (2.8)$$

Esta respuesta se desfasa respecto a la excitación  $\pi/2$  rad, en el caso de líquidos viscosos, no existiendo desfase para sólidos elásticos. Los materiales viscoelásticos dan respuestas intermedias entre estos límites. La componente en fase, módulo de almacenamiento  $G'$ , representa el carácter elástico del material. La componente desfasada, módulo de pérdidas  $G''$ , representa el carácter viscoso. La tangente del ángulo de desfase  $\delta$  es llamada, a veces, tangente de pérdidas, y es una medida de la razón de energía almacenada y disipada por ciclo. Su relación con el módulo es:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.9)$$

Otra función viscoelástica muy utilizada es la viscosidad compleja  $\eta^*(\omega)$ , que viene definida en términos de esfuerzo y velocidad de deformación:

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) + i\eta''(\omega) \quad (2.10)$$

Donde  $\eta'$  es la componente en fase con esfuerzo o deformación y  $\eta''$  es la componente desfasada  $90^\circ$ .

Puesto que las funciones resultantes de los ensayos de relajación del esfuerzo, fluencia y oscilatorio, son medidas diferentes de las mismas propiedades, no son independientes, sino que están interrelacionadas como sigue:

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (2.11)$$

$$J' = \frac{G'}{G'^2 + G''^2} = \frac{G'}{|G^*|^2} \quad (2.12)$$

$$J'' = \frac{G''}{G'^2 + G''^2} = \frac{G''}{|G^*|^2} \quad (2.13)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad (2.14)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad (2.15)$$

Los ensayos en cizalla oscilatoria pueden realizarse en función de la frecuencia, a temperatura constante, en función del tiempo, a temperatura y frecuencia constante y en función de la temperatura, a frecuencia y tiempo constante. Mediante la combinación de estos

ensayos se tiene una visión completa del espectro mecánico del material y, consecuentemente, de las propiedades ingenieriles de éste.

#### 2.4.2.2 Principio de superposición tiempo-temperatura

Las funciones viscoelástica lineales dependen del tiempo y de la temperatura. Si esta dependencia es equivalente el material se denomina termorreológicamente simple. En estos casos se puede generalizar el comportamiento de una función viscoelástica lineal en la escala tiempo-temperatura, aplicando el principio de superposición tiempo-temperatura. Según este principio, cualquier función viscoelástica lineal medida en función de la frecuencia, a una temperatura  $T$ , difiere de la misma función, a la temperatura  $T_0$  de referencia, en un factor constante en la escala de frecuencia.

Dicho factor, representado como  $a_T$ , se denomina factor de superposición, se obtiene mediante desplazamiento a lo largo del eje de frecuencias para que todas las funciones viscoelásticas se superpongan en una curva maestra. El parámetro  $a_T$  se iguala a la unidad a la temperatura de referencia, y es función únicamente de la temperatura. La dependencia con la temperatura se expresan mediante la ecuación WLF o la ecuación de Arrhenius:

**Ecuación WLF** ( $T_g < T < T_g + 100$ ,  $T_g$  es la temperatura de transición vítrea):

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (2.16)$$

Donde  $C_1$ ,  $C_2$  son constantes y  $T_0$  es la temperatura de referencia elegida.

**Ecuación Arrhenius ( $T > T_g + 100$ ):**

$$\ln a_T = \ln A + \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (2.17)$$

Donde A es una constante,  $E_a$  es la energía de activación y R es la constante de los gases.

Los materiales bituminosos presentan propiedades viscoelásticas en la región de temperatura de servicio, por debajo de 70°C y propiedades eminentemente viscosas en la región de temperaturas de proceso, por encima de 80°C. Dependiendo de su estructura y grado de modificación se comportan como materiales termo-rreológicamente simples, descritos por la ecuación WLF o Arrhenius.

#### **2.4.2.3 Ensayos de flujo en estado estacionario**

La respuesta de los materiales al flujo rotacional en estado estacionario, se resume en la Figura 2.31, puede ser de dos tipos, independiente de la velocidad de cizalla, como en el caso de los fluidos simples o newtonianos (Figura 2.31 [1]), o dependiente de la velocidad de cizalla como es el caso de los fluidos no newtonianos. Los materiales que presentan un comportamiento no newtoniano pueden ser clasificados en función de la evolución del esfuerzo varía con la velocidad de cizalla, o en términos de variación de la viscosidad aparente con el esfuerzo o con la velocidad de cizalla.

Así, el comportamiento pseudoplástico (Figura 2.31 [2]), se caracteriza por un descenso de su viscosidad aparente al aumentar la velocidad de cizalla. Adicionalmente, en los fluidos denominados estructurales puede presentarse una región de viscosidad constante,

$\eta_0$ , a bajas velocidades de cizalla, seguida de una caída de la viscosidad a velocidades intermedias, y finalmente, a altas velocidades de cizalla, nuevamente una zona de viscosidad constante,  $\eta_\infty$ . La aparición de estas regiones se relaciona con cambios de estructura del material debidos al efecto de la velocidad de cizalla, de ahí el término fluido estructural.

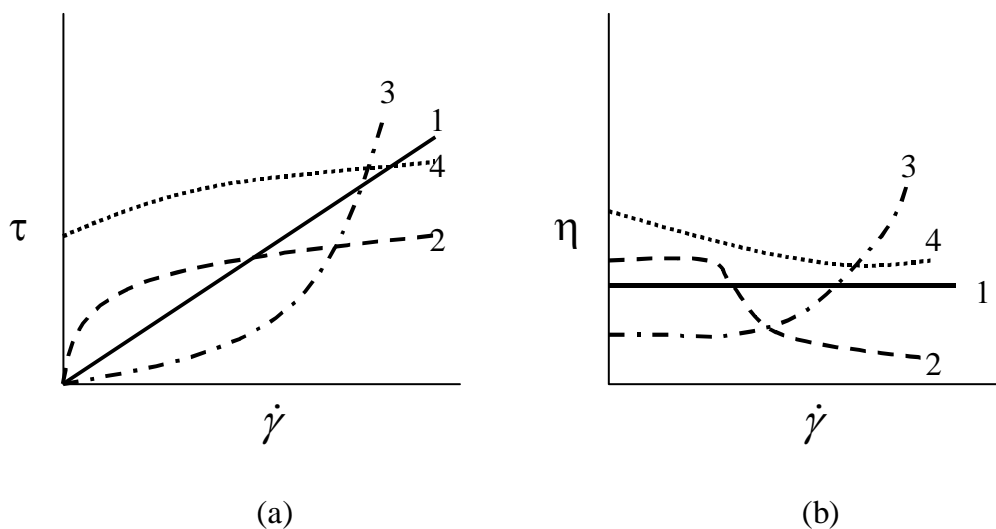


Figura 2.31 Curvas de flujo (a) y viscosidad (b) para fluidos: [1] newtoniano, [2] pseudoplástico, [3] dilatante, [4] fluido viscoplástico.

El comportamiento dilatante, (Figura 2.31 [3]), se caracteriza por un aumento de la viscosidad aparente al aumentar la velocidad de cizalla. Este comportamiento es mucho menos común que el pseudoplástico, encontrándose en algunas suspensiones concentradas de sólidos, proteínas y ciertas disoluciones de polímeros y detergentes.

El comportamiento viscoplastico es un fenómeno mostrado por algunos materiales que se comportan como sólidos elásticos, almacenando cierta cantidad de esfuerzo cuando se someten a una esfuerzo cortante por debajo de cierto valor umbral,  $\tau_0$ , (Figura 2.31 [4]). Para

esfuerzos superiores al umbral el material se deforma continuamente como un fluido normalmente pseudoplástico. Aunque el esfuerzo umbral es un concepto plenamente admitido y manejado a nivel industrial, hay autores que defiende la inexistencia de esfuerzo umbral (Barnes y Walters, 1985), considerando que la aparición del mismo es un fenómeno de limitación experimental.

Se han propuesto varios modelos para cuantificar la evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla en los materiales que presentan comportamiento no newtoniano. Entre ellos se pueden citar:

#### ▣ Modelo de Ostwald-De Waele o Ley Potencial

$$\tau = k' \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.18)$$

Es un modelo de dos parámetros en el que  $k'$  y  $n$  son los índices de consistencia y flujo, respectivamente. Para  $n=1$ , representa el comportamiento newtoniano, donde  $k'=\eta$ . Para  $n<1$ , representa un comportamiento pseudoplástico y, para  $n>1$ , dilatante.

#### ▣ El modelo de Carreau

Está muy extendido en materiales estructurados (o alguna de sus modificaciones):

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{\left[1 + (\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c)^2\right]^s} \quad (2.19)$$

Cuando  $\dot{\gamma}$  tiende a 0,  $\eta$  lo hace a un valor límite  $\eta_0$ , es decir, prevé un comportamiento newtoniano hasta una  $\dot{\gamma}$  crítica ( $\dot{\gamma}_c$ ). El parámetro  $s$  está relacionado con la pendiente de la región pseudoplástica.

### ■ El modelo de Cross

Considera la existencia de valores límites a baja y alta velocidad de cizalla (Cross, 1970):

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^p} \quad (2.20)$$

Este modelo tiene cuatro parámetros:  $\eta_0$  y  $\eta_{\infty}$  son las viscosidades en las zonas de baja y alta velocidad de cizalla,  $\lambda$  es una constante de tiempo característico igual al recíproco del valor de  $\dot{\gamma}$  para el que  $\eta = (\eta_0 + \eta_{\infty})/2$ , y  $p$  es un parámetro de ajuste adimensional.

Desde un punto de vista reológico, se puede decir que los betunes son materiales viscoelásticos, y que su comportamiento varía desde el puramente viscoso hasta el elástico, dependiendo de la temperatura y la carga a la que esté sometido. Durante la formación y aplicación de las mezclas bituminosas, a altas temperaturas, los betunes manifiestan un comportamiento viscoso, pero en las condiciones de servicio más frecuentes, se comportan como materiales viscoelásticos. Por tanto, la caracterización reológica de los materiales bituminosos tiene una gran importancia a la hora de establecer los parámetros de calidad de los materiales bituminosos. La caracterización reológica de los betunes normalmente se centra en dos tipos de ensayos reológicos. Por una parte, los ensayos de flujo viscoso, ya sean en estado estacionario, a temperatura constante, o en rampa mediante la determinación de la curva de viscosidad en función de la temperatura y, por otra parte, son esenciales los ensayos dinámicos en rango viscoelástico lineal, de los cuales los más usados son el barrido de frecuencias, a temperatura constante, y el barrido de temperatura, a frecuencia de 10 rad/s.

### **2.4.3 CARACTERIZACIÓN TECNOLÓGICA**

Se ha investigado la relación existente entre las propiedades del betún y los resultados de los tests de laboratorio con el comportamiento de los asfaltos en carretera y la durabilidad de éstos. Este estudio es esencial para predecir el comportamiento de las mezclas bituminosas. Aunque el betún es un componente minoritario en la mezcla, de sus propiedades depende el comportamiento y la eficacia de ésta. Se llega a la conclusión de que el papel fundamental del betún es el de conferirle propiedades viscoelásticas (Whiteoak, 1990).

Los betunes utilizados en pavimentación, recubrimientos e impermeabilización también se caracterizan de acuerdo a una serie de parámetros tecnológicos, que representan la medida de las propiedades mecánicas y adhesivas de los mismos. Estos parámetros tecnológicos se miden por medio de tests normalizados. Las propiedades fundamentales que caracterizan el comportamiento de la mezcla bituminosa, tanto para uso en pavimentación como para recubrimientos, consistencia, cohesión/adhesión, resistencia a la fluencia y durabilidad. La norma ASTM3105 recoge un compendio de test normalizados dedicados a medir todas las características tecnológicas de los materiales dedicados a impermeabilización y recubrimientos. En esta memoria se indicarán los test más representativos que miden las características más importantes de los materiales bituminosos.

#### **2.4.3.1 Consistencia**

Como se ha expuesto en la sección 2.1.3.2, los betunes son materiales complejos, tanto desde el punto de vista químico como el

estructural. Por tanto, no tienen un punto de fusión definido, sino un intervalo de fusión caracterizado por la temperatura de reblandecimiento. Esta temperatura, denominada punto de reblandecimiento anillo-bola, se determina mediante los test normalizados ASTM D36 o ASTM D3461.

La consistencia de los materiales bituminosos en construcción también se mide mediante la penetración, la cual se expresa como la profundidad, en décimas de milímetro, que alcanza una aguja en condiciones de carga, temperatura y tiempo normalizadas por ASTM D5.

La penetración y punto de reblandecimiento anillo-bola pueden considerarse una caracterización mecánica del betún desde el punto de vista tecnológico (de Bats y col., 1989). Estudiando la correlación entre las propiedades del betún y su comportamiento en carretera, Shell ha puesto a punto un grupo de ensayos tecnológicos (van Gooswilligen y col., 1989) que caracterizan mecánicamente el betún.

#### **2.4.3.2 Cohesión**

La cohesión de los materiales bituminosos se caracteriza de acuerdo a sus propiedades cuando se les somete a tensión en condiciones normalizadas. Así, la cohesión se representa mediante la medida de la ductilidad a baja temperatura por el test normalizado ASTM D113. En el caso de mezclas bituminosas que contienen agregados minerales, la cohesión/adhesión de la mezcla se determina junto con la resistencia a la deformación según describe el test ASTM D1560.

La adhesión de los materiales bituminosos a sustratos minerales para recubrimientos e impermeabilización es más extensa, ya que los productos fabricados con base bituminosa contienen cargas minerales, tejidos, metales y diversos tipos de polímeros. Así, la

adhesividad de las membranas bituminosas autoadhesivas se determina de acuerdo a la norma ASTM1970. La adhesividad de los agregados al betún caliente se determina de acuerdo a la norma ASTM5100. Por su parte la adhesividad de betunes modificados para recubrimientos la regula la norma ASTM510. La adhesividad en presencia de agua se determina mediante el test D3409 y la adhesividad a gránulos mediante el test D4977.

### **2.4.3.3 Resistencia a la fluencia y estabilidad**

La estabilidad y fluencia plástica de las mezclas bituminosas para pavimentación se determina por el test de retención Marshall, ASTM D6927. La mezcla asfáltica se formula a partir de unas determinadas especificaciones de árido y contenido en betún. Se preparan ocho muestras, que se dividen en dos grupos de cuatro con el mismo contenido medio de espacios vacíos para cada grupo. A un grupo se le realiza un ensayo Marshall estándar, mientras que el otro se somete a vacío bajo agua a la temperatura de 0 -1°C para saturar lo más posible los poros con agua. Las muestras se guardan inmersas en agua a 60°C durante 48 horas y después se someten al mismo ensayo que las anteriores. La relación entre la estabilidad de estas muestras y las primeras se define como la retención de estabilidad Marshall. Los resultados del ensayo se ven influenciados por la homogeneidad química de la muestra.

Por otra parte, en el caso de materiales bituminosos dedicados a recubrimientos e impermeabilización, la resistencia al impacto se determina mediante la aplicación de las condiciones descritas en la norma ASTM D3746, la resistencia al desplazamiento de juntas se regula en la norma ASTM D5849, mientras que la resistencia a la tensión se realiza de acuerdo a la norma ASTM D4073.

#### **2.4.3.4 Durabilidad**

La durabilidad se define como la capacidad de mantener las adecuadas propiedades mecánicas de cohesión y adhesión durante largo tiempo en la puesta en servicio. Uno de los factores que más influye en la durabilidad es el endurecimiento por evaporación y oxidación.

La oxidación con el tiempo es la causa principal del envejecimiento de los betunes, aunque en algunos casos la pérdida de volátiles puede ser importante.

El test de extensión en capa fina, ASTM D2872, EN12697, mide el endurecimiento por oxidación y por pérdida de volátiles y simula el envejecimiento de los materiales bituminosos durante la preparación de la mezcla y la puesta en servicio (Lavin, 2003). En este test, el betún se somete a una rotación continua sobre una superficie de vidrio, aplicándole calor. Posteriormente, se observa el incremento en el punto de reblandecimiento y la penetración. El envejecimiento durante la puesta en servicio se determina mediante el sistema de envejecimiento acelerado a presión, recogido en la norma AASHTO PP1, ASTM6521 o UNE-EN14769 (ASTM Standard, AASHTO Standard).

Para la determinación de la estabilidad, también se realizan tests de penetración y punto de reblandecimiento a betunes sometidos a procesos de mezcla con el árido y almacenados en condiciones parecidas a la realidad.

Los productos destinados al mercado de recubrimientos se someten a ensayos de envejecimiento acelerado que pretenden simular la resistencia del material a largo plazo. Estos ensayos están regulados por las normas D1669, D1670 en la preparación de muestras y por la normas D4798, D4799-03 en el envejecimiento acelerado.

## **2.4.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL**

La caracterización microestructural de los materiales bituminosos se lleva a cabo mediante un conjunto de técnicas de diversa índole entre las que se pueden destacar:

### **2.4.4.1 Cromatografía en capa fina**

La técnica de cromatografía de capa fina soportada con detector de ionización de llama (TLC-FID) permite la determinación de los componentes de una mezcla que se han separado previamente sobre una superficie polar (Chromarod) con disolventes de menor polaridad que ésta.

Las fracciones SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) pueden ser separadas a distintas alturas en la superficie del Chromarod, usando distintos disolventes. Inicialmente, la muestra se disuelve en tolueno y se inyecta en el Chromarod. A continuación, con la ayuda de una microjeringa, la mezcla es eluida sucesivamente en hexano, tolueno y una disolución 95/5 diclorometano/metanol. Finalmente, estas fracciones son detectadas cuantitativamente mediante el detector de ionización de llama.

Para la separación, esta técnica combina las propiedades de solubilidad de las distintas fracciones SARA en disolventes orgánicos y su polaridad. Así, los asfaltenos son insolubles en n-heptano, las demás fracciones pueden ser clasificadas como solubles en n-heptano y fácilmente eluibles con disolventes polares. Así, las resinas pueden ser clasificadas como insolubles en pentano y como fracción eluible con como tolueno o metanol. Los saturados son eluibles con disolvente parafínicos como pentano o heptano, mientras que los

aromáticos se eluyen con disolventes levemente polares como tolueno.

La técnica es útil para materiales bituminosas ya que permite realizar el análisis SARA de una manera rápida y reproducible.

#### 2.4.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido, comúnmente conocida como DSC, es la técnica experimental más directa y precisa para sistemas moleculares bien definidos, cuyas estructuras están estabilizadas por numerosas fuerzas débiles (Balart, 2004). Estos materiales son susceptibles de experimentar transiciones conformacionales y/o cambios de fase al aportarle o retirarle calor.

Esta técnica mide la diferencia de calor suministrado por un horno, flujo de calor, necesario para aumentar la temperatura de una muestra con respecto a una referencia. A partir del flujo de calor es posible, si el sistema macromolecular está bien definido, la determinación de los parámetros termodinámicos asociados tales como cambios de entalpía,  $\Delta H$ , y de capacidad calorífica  $\Delta C_p$ .

El flujo de calor, a una temperatura dada, se expresa en unidades de calor  $q$ , suministrado por unidad de tiempo,  $t$ . La velocidad de calentamiento es el incremento de temperatura  $T$ , por unidad de tiempo,  $t$ .

$$\frac{\text{Calor}}{\text{Tiempo}} = \frac{q}{t} = \text{Flujo de calor} \quad (2.21)$$

$$\frac{\text{Incremento Temperatura}}{\text{Tiempo}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{Velocidad calentamiento} \quad (2.22)$$

Así, la capacidad calórica o calorífica, calor suministrado dividido por el incremento de temperatura, se obtiene como:

$$\frac{\frac{q}{t}}{\Delta T} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacidad calorífica} \quad (2.23)$$

Los cambios en la evolución del flujo de calor, o capacidad calórica, en función de la temperatura pueden utilizarse para determinar las transiciones de las sustancias, como transición vítrea, fusión y cristalización.

La transición vítrea se caracteriza como un escalón en la curva de flujo de calor. Este escalón aparece como consecuencia de un cambio de capacidad calórica al ser esta propiedad distinta para el estado vítreo y el estado amorfo dónde el movimiento molecular no esté restringido. El cambio al estado vítreo no ocurre repentinamente, sino que tiene lugar a lo largo de un intervalo de temperaturas, más amplio cuanto más complejo es el material desde el punto de vista estructural, no pudiéndose hablar de una  $T_g$  discreta, sino más bien de un intervalo de transición vítrea.

Por encima de la transición vítrea, para materiales con cierto grado de ordenación estructural se producen los eventos de fusión, proceso endotérmico. Cuando se alcanza la temperatura de fusión,  $T_m$ , las zonas cristalinas comenzarán a separarse, las cadenas abandonan sus disposiciones ordenadas y comienzan a moverse libremente. Cuando los cristales funden, absorben calor y, por tanto, el flujo de calor hacia la muestra aumenta con respecto a la referencia para mantener la velocidad de calentamiento de ambas constante. Este calor extra durante la fusión aparece como una gran depresión en la curva de flujo de calor con respecto a temperatura. Se puede medir

el calor latente de fusión cuantificando el área de este pico. Para ello, se considera la temperatura en el mínimo del pico como la temperatura de fusión de la sustancia,  $T_m$ .

Así, cuando una sustancia fundida es enfriada se puede producir una cristalización, proceso exotérmico. En este caso, el flujo de calor retirado de la muestra es mayor que el flujo de calor retirado de la referencia para mantener la velocidad de enfriamiento de ambas. Esta caída en el flujo de calor puede verse como un gran aumento en la curva de flujo de calor frente a temperatura. La temperatura en el punto más alto de la misma, se considera generalmente como la temperatura de cristalización de la sustancia, o  $T_c$ . También se puede medir el área de éste pico, lo cual dará la energía latente de cristalización de la sustancia (Figura 2.32).

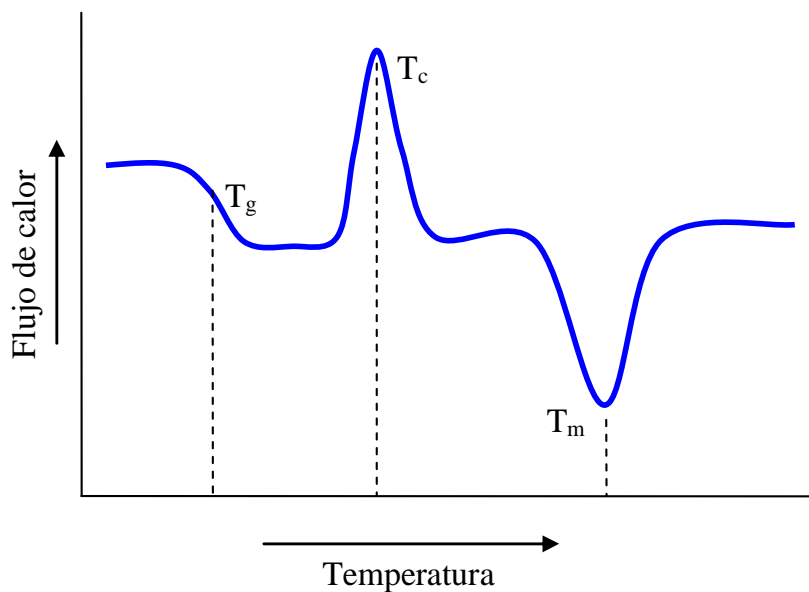


Figura 2.32 Curva de DSC.

La transición vítrea se conoce como *transición de segundo orden* ya que no hay cambio de calor latente, pero, sí de capacidad calorífica. Las transiciones como la fusión y la cristalización, que sí involucran

cambios en calores latentes, son denominadas *transiciones de primer orden*.

En la técnica de DSC convencional se aplican perfiles lineales de temperatura ya bien sea en calentamiento o en enfriamiento. La técnica de calorimetría diferencial de barrido modulado, MDSC, aplica perfiles ondulatorios de temperatura, lo cual supone un gran avance a la hora de separar eventos térmicos superpuestos en mezclas complejas de sustancias.

En MDSC la señal de flujo de calor se descompone en dos componentes: una componente que representan los procesos reversibles, aquellos relacionados con la capacidad calorífica de la muestra y que depende de la velocidad de calentamiento, y, una componente irreversible, que representa los procesos cinéticos. La técnica DSC con modulación permite la identificación de transiciones que ocurren en el mismo rango de temperatura y que mediante DSC estándar, surgirían solapadas en la curva de flujo de calor total.

#### **2.4.4.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica empleada para determinar la estabilidad térmica de un material y su fracción de componentes volátiles, monitorizando la variación de peso que se produce cuando se somete a un programa de calentamiento en atmósfera controlada.

Se pueden distinguir diferentes formas de trabajo según el programa térmico aplicado, isotérmico, cuasi-isotérmico o dinámico. La termogravimetría dinámica, en la cual la muestra se calienta normalmente con velocidad lineal, es el caso más habitual en los estudios de análisis térmico.

La medida se lleva a cabo en atmósfera inerte, como Helio, Argón o Nitrógeno, o en atmósfera oxidante, aire sintético o aire enriquecido, las cuales se pueden combinar dentro del mismo experimento, registrándose el peso en función del incremento de la temperatura. Las velocidades típicas de calentamiento suelen estar comprendidas entre 5 y 20°C/min.

Las curvas de pérdida de peso con respecto a la temperatura se pueden interpretar directamente o representando la derivada del peso con respecto a la temperatura. A partir de la derivada se puede realizar un análisis de picos característicos, desplazamiento de los mismos y solapamiento en caso de mezclas (Benbouzid y Hafsi, 2008).

#### **2.4.4.4 Espectroscopía Infrarroja**

La espectroscopía infrarroja de transmisión es una técnica útil para la caracterización química de los reactivos, de los quasi-prepolímeros y los betunes modificados con éstos (Chalmers y Griffiths, 2001; Lamontagne, 2001).

La técnica de espectroscopía infrarroja se basa en las interacciones moleculares con la radiación infrarroja. Ésta última ocupa la porción del espectro electromagnético comprendida entre el visible y la zona de microondas (14000-20  $\text{cm}^{-1}$ ). Ha de tenerse en cuenta que el rango espectral que se utiliza en el estudio de los compuestos orgánicos abarca el infrarrojo medio (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

La interacción de la radiación infrarroja con las moléculas da lugar a distintos modos de vibración de los átomos: tensión y deformación (flexión o tijera, balanceo, aleteo y torsión). De las varias vibraciones posibles, son activas en el infrarrojo las que conllevan un cambio del momento dipolar de las moléculas, llevando asociado cada grupo

funcional un intervalo de frecuencias de absorción, lo que permite su identificación.

#### **2.4.4.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)**

La microscopía de fuerza atómica (Krummenacker y Lewis, 1995; Chow, 2000; Kleman y Lavrentovich, 2003) es una técnica que permite la obtención de imágenes topográficas de un material, conductor o aislante, sólido o fluido, con una alta resolución. La técnica consiste en muestrear la superficie de un material mediante una punta muy pequeña, de diámetro de unos diez nanómetros. Esta punta está adherida a una barra flexible o cantiléver, la cual se flexiona cuando la punta hace contacto con la muestra debido a la fuerza atómica de sus constituyentes, principalmente fuerzas de Van der Waals. La flexión del cantiléver se mide a través de un detector, al mismo tiempo que se efectúa un barrido sobre la superficie de la muestra. La deflexión del cantiléver, en cada punto, se registra generándose un mapa del relieve de la muestra.

Las fuerzas que actúan sobre el cantiléver pueden ser de atracción o de repulsión, dependiendo de la distancia entre los átomos, pudiéndose usar dos modos de operación, el modo con contacto y modo sin contacto.

En el modo con contacto, el cantiléver se sitúa a unos pocos angstroms de la superficie y la fuerza interatómica es de repulsión. En el modo sin contacto, la punta se mantiene a decenas o cientos de angstroms de la superficie y las fuerzas son de atracción.

La mayoría de los equipos comerciales detectan la posición del cantiléver con métodos ópticos, uno de los sistemas más comunes es usar un rayo láser que se refleja en la punta del cantiléver y luego actúa sobre un fotodetector. El detector contiene particiones que

permiten detectar cambios pequeños en la posición del haz incidente, incluso de unos pocos angstrom. Una vez que se detecta la flexión del cantiléver se puede generar un mapa del relieve de la muestra. Esta operación puede hacerse en dos modos: altura constante o fuerza constante.

Existen dos modos de operación en microscopía de fuerza atómica: El modo de contacto, el modo sin contacto o el modo intermitente o "tapping". El modo de contacto es uno de los más empleados. Normalmente se utilizan puntas de nitruro de silicio, llegándose a alcanzar la resolución atómica o molecular. En este modo se puede también obtener la imagen correspondiente, y simultáneamente, de fricción. También se tiene la posibilidad de efectuar medidas de modulación de fuerzas que pueden dar información sobre diferencias de las propiedades elásticas. Todos estos análisis se pueden llevar a cabo tanto en condiciones en medio líquido o semisólido.

En el modo sin contacto se tienen que medir fuerzas pequeñas, usando cantilevers más rígidos, ya que si son muy flexibles pueden ser atraídos hacia la muestra y así entrar en el régimen de contacto. El sistema se hace vibrar cerca de la frecuencia de resonancia del cantiléver, unos 100 a 400 ciclos por segundo. Los cambios en la frecuencia o amplitud de la vibración se miden a medida que la punta se acerca a la superficie.

No obstante, para muestras rígidas, las imágenes obtenidas en el modo contacto y sin contacto son similares, en cambio si hay líquidos sobre la superficie de la muestra las imágenes pueden ser diferentes. En modo de contacto la punta penetra la capa líquida y genera una imagen de la superficie sumergida, el modo tapping, por otro lado, genera una imagen de la superficie del líquido.

En el modo de contacto intermitente o tapping, se aplica a materiales que por su naturaleza son difíciles de estudiar en el modo de contacto. Normalmente se emplean puntas de silicio. En este modo la punta no está en contacto continuo con la superficie de la muestra sino en contacto intermitente o discreto. En esta modalidad la punta sube y baja y toca la muestra durante un tiempo breve entre salto y salto y esto reduce la posibilidad de dañar el material ya que elimina las fuerzas laterales de fricción entre la punta y el material, es el modo más comúnmente aplicado a los materiales bituminosos.

## 2.5 BIBLIOGRAFÍA

**Abraham H., (1945).** “Asphalts and allied substances, their concurrence, modes of production, uses in the art and methods of testing”, 5<sup>th</sup> Edition, vol.1, D van Nostrand Company.

**Adedeji, A., Grunfelder, T., Bates, F.S., Macosko, C.W., Stroup-Gardiner, M., Newcomb, D.E., (1996)** *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1707.

**Ahmedzade, P. (2013)** *Constr. Build. Mater.*, 38, 285-291.

**Airey, G.D., Rahman, M.M., Collop, A.C.A., (2003)** *Int J of Pav Eng*, 4 (2), pp. 105-119.

**Airey, G.D., Singleton, T.M., Collop, A.C., (2002)** *J of Mat in Civil Eng*, 14 (4), pp. 344-354.

**Ait-Kadi, A., Brahimi, H. y Bousmina, M., (1996).** *Polym Eng Sci* 36: 1724.

**Akmal, N. y Usmani, A.M., (1999).** *Polymer News* 24: 136.

**Alabaster, D, Herrington, P. (2008)** *Epoxy modified open graded porous asphalt. Road Mater Pavement Des* 9(3), 481.

**Allport, D.C., Gilbert, D.S., Outterside, S.M. (1998)** *MDI and TDI: Safety, Health & Environment, A Source Book and Practical Guide*, Eds., Wiley Publishers, Chichester, UK.

**Alonso, S., Medina-Torres, L., Zitzumbo, R., Avalos, F. (2010)** *J. Mater. Sci.*, 45(10), 2591-2597.

**Apeagyei, A.K. (2011)** *Constr. Build. Mater.*, 25(1), 47-53.

**Arce, M., (1999)** 10° Congreso Ibero-Americano del Asfalto, 3, 2045.

**Arnold, K.R., Meier, D.J., (1970)** *J. Appl. Polym. Sci.*, 14, 427.

**Artamendi, I., Khalid, H.A., Page, G.C., Redelius, P.G., Ebels, L.-J., Negulescu, I., Kennepohl, G., (2006)** *Assoc of Asphalt Paving Tech-Proceedings of the Technical Sessions*, 75, pp. 133-164.

**Asphalt Institute, SUPERPAVE™ (1995).** *Performance Graded Asphalt Binder Specification and Testing*. Asphalt Institute, Lexington, Kentucky.

**ASTM D4274 (2005)** “Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials, Determination of Hydroxyl Numbers in Polyols” Vol 08.02.

**ASTM E1899 (2002)** "Standard Test Method for Hydroxyl Groups Using Reaction with *p*-Toluenesulfonyl Isocyanate (TSI) and potentiometric titration with Tetrabutylammonium Hydroxide". Vol 15.05.

**ASTM E222 (2000)** "Standard Test Methods for Hydroxyl Groups Using Acetic Anhydride Acetylation". Vol 15.05

**ASTM Special Publication (1960)** "The influence of asphalt composition on rheology", 294.

**ASTM Standard (1995)** Vol 04.02-04.04, 05.01-05.05, 14.02-14.04.

**Attwood, A.W., y Broome, D.C., (1962)** *Trinidad Lake Asphalt*. 3<sup>rd</sup> Edition, The Baynard Press, London.

**Balart Gimeno, R., López Martínez, J., García Sanoguera, D., Parres García, F. (2004)** "Técnicas Experimentales de Análisis Térmico de Polímeros", Universidad Politécnica de Valencia.

**Bardesi, A., Pérez, I., (2007)** *Carreteras*, 4 (155), pp. 14-26.

**Barnes, H.A., Walters, K. (1985)** *Rheol. Acta*, 24, 323.

**Barral, M., Santamaría, A., Peña, J.J., Muñoz, M.E. (2003)** *Macrom Mats and Eng*, 288 (12), pp. 951-956.

**Bauer, S.E. (1997)** M.S. Thesis, Texas A&M Niversity, College Station, Texas.

**Beecher, J.F., Marker, L., Bradford, R.D., Aggarwal, S.L., (1969)** *J. Polym. Sci. (C)*, 26, 117.

**Bellomy, R.C., McGinnis, E. L. (1994)** "Bitumen composition containing bitumen, polymer and sulfur" US Patent 5371121.

**Benbouzid, M., Hafsi, S.(2008)** *Fuel* 87 (8-9) , 1585.

**Billiter, T.C., Chung, J.S., Davison R.R., Glover, C.J., Bullin, J. (1996)** *Prep. Paper, Am. Che. Soc. Div. Fuel Chem.*, 41, 4, 1227.

**Billiter, T.C., Chung, J.S., Davison, R.R., Glover, C.J. (1997)** *Bullin, In., Petroleum Sci., and Technol.*, 15, 445.

**Blank, W.J.; He, Z.A.; Hessel, E.T. (1999)** "Catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction by non-tin catalysts", *Prog Org Coat* 35 (1-4), 19-29.

**Boulding, M.G., Collins, J.H., Berker A. (1991)** *Rubber Chem Tech* 64: 577.

**Brandrup, G., Immergut, E. H. (1963)** "Polymer Handbook," Interscience, New York.

**Braslaw, J. (1991)** *Thermochimica Acta*, 196.

**British Standard 3690 (1989) Part 1.**

**Bruins , P.F. (1969) *Polyurethane Technology*, Ed., , Interscience Publishers, London, UK.**

**Brule, B. (1996) "Polymer Modified Asphalt Cements Used in the Road Construction Industry: Basic Principles". TRB Preprint 960167, 75<sup>th</sup> Annual Meeting.**

**Brule, B., Brion, Y., Tanguy, A. (1988) AAPT 57: 41.**

**Buist, J.M., Gudgeon, H.A. (1968) *Advances in Polyurethane Technology*, Eds., Maclaren and Sons, London, UK.**

**Bull, A.L., Vonk, W.C. (1984) "Thermoplastic rubber/bitumen blends for roof and road". Shell Chemicals Technical Manual TR 8.15.**

**Butler, J.R., et al. (2001) US Pat: 6310122, para Fina Tech. Inc. EEUU.**

**Carey, M.A., Wellons, S.L., Elder, D.K. (1984) *Journal of Cellular Plastics*, 20, 1, 42.**

**Carr, R.H., Hernalsteen, J., Devos (1994) *J. Journal of Applied Polymer Science*, 52, 8, 1015.**

**Carrera, V., Garcia-Morales, M., Partal, P., Gallegos, C. (2010a) *Rheol. Acta*, 49(6), 563-572.**

**Carrera, V., Partal, P., García-Morales, M., Gallegos, C., Pérez-Lepe, A. (2010b) *Fuel-Process. Technol.*, 91(9), 1139-1145.**

**Chalmers, J.M. and Griffiths, P. (Editors), (2001) *Handbook of Vibrational Spectroscopy Vols. 1-5*, John Willey and sons.**

**Chen, X. (2009) "On the fracture properties of epoxy asphalt mixture with SCB test". Taylor & Francis Group, London.**

**Chipperfield, E.H., Duthie, J.L. (1970) *Proc. Assn. Asph. Pav. Tech.*, 39, 575.**

**Chipperfield. E.H., Duthie, J.L., Girdler, R.B. (1968) *J. Ins. Mun. Eng.*, 216.**

**Chow, T.S. (2000) "Mesoscopic physics of complex materials", Springer Verlag, New York.**

**Chun, J.S., (1995) M.S. Thesis, Texas A&M Niversity, College Station, Texas.**

**Chung, C.I., Gale, J.C. (1976) *J. Polym. Sci. (Phys)*, 14, 1149.**

**Claudy, P., Letoffe, J.M., King, G.N., Brule, B., Planche, J.P. (1990). *Bull Liaison Labo P et Ch* 165: 85.**

**Claudy, P., Letoffe, J.M., King, G.N., Brule, B. y Planche, J.P. (1991). *Fuel Sci Tech Int* 9(1): 71.**

**Cong, P., Yu, J., Chen, S. (2010) *J. Appl. Polym. Sci.*, 118(6), 3678-3684.**

**Cooper, K.E., Brown, S.F. (1987a) "Comparative testing to establish the effect of Chemcrete on basecourse and roadbase materials used on a full scale trial", The University of Nottingham.**

**Cooper, K.E., Brown, S.F. (1987b) "Early life tests on rolled asphalt wearing course the effect of Chemcrete", The University of Nottingham.**

**Corbell, L.W., Svarbrick, R.E. (1958) *Proc. Assn. Asph. Pav. Tech.*, 27, 107.**

**Crockford, W.W., Makunike, D., Davison, R.R., Scullin, T., Billiter, T.C. (1995). "Recycling Crumb Rubber Modified Asphalt Pavements". Texas Department of Transportation Report # 1333-1F, written by the Texas Transportation Institut, Texas A&M University, College Station, Texas.**

**Çubuk, M., Gürü, M., Çubuk, M.K. (2009) *Fuel*, 88 (7) 1324.**

**Daly, W.H., Z Qui (Chiu), Negelescu, I. (1993). *Trans Res Rec* 1391: 56.**

**Daniels, L. (1998) "Curing polyurethane problems" *Adhesive Technology*, 22-23.**

**Dawans, F. (1991) *EP patent* 0,448,425.**

**De Bats, F.Th., van Gooswilligen, G. (1989) *Proceedings on the fourth Eurobitume symposium*, 304, Madrid.**

**Dealy, J.M. (1982) "Rheometers for molten plastics". Van Nostrand, NY.**

**Deme, I. (1981a) *International Road Federation symposium on sulphur-asphalt in road construction*, Bordeaux.**

**Deme, I. (1981b) *Shell Bitumen Review* 59, 1.**

**Denning, J.H., Carswell, J., (1981a) *Tran. Road Res. Lab.*, Report LR 963.**

**Denning, J.H., Carswell, J., (1981b) *Tran. Road Res. Lab.*, Report LR 989.**

**Dignen, A. (1981a) *Shell Bitumen Review*, 59, 7, 11.**

**Dillingham, R.G.; Moriarty, C. (2003) *J Adhesion* 79, 269-285.**

- Doyle, E.N. (1971) *"The Development and Use of Polyurethane Products"* McGraw-Hill Book Company, 249.
- Dubowik, D.A., Ross, G.C. (2001) *2000 international waterborne high-solids and powder coatings symposium*, New Orleans, USA.
- Dutta, U.J. (1998) *Mater. in Civil Engineering*, 10, 1, 40.
- Eaton, R.A., Roberts, R.J., Blackburn, R.R., *Special Report 91-27*, (1991) U. S. Army Corps Engineers.
- Elliott, R. (2008) *Epoxy asphalt: concept and properties*. Workshop of TRA2008, Ljubljana.
- Engber, S.L., Reinke, G.H. (1996). *European Pat: WO 9628513*, para Mathy CC. EEUU.
- Engel, R., Vidal, A., Papirer, E., Grosmanin, J. (1991) *Journal of Applied Polymer Science*; 3(2):227-236.
- Entelis, S.G. Evreinov V.V. and Kuzaev A.I. (1998) *Reactive Oligomers*, Brill Publishers, Moscow.
- Entelis, S.G., Evreinov ., V.V., Kuzaev, A.I. (1988) *Reactive Oligomers*, Brill Publishers, Moscow, Russia.
- Erhardt, P.F., O'Malley, J.J., Crystal, R.G. (1970) *"Block Copolymers"*, S. L. Aggarwal, Lenum, New York.
- Evans, R. M.; Litt, M. H. (1988) *"The effect of NCO:OH ratio and diol:triol ratio of urethane prepolymers on free monomer and molecular weight of the final product"* Universidad de Detroit, USA, Technomic Publishing Co. Inc., 104-122.
- Evans, R.M. (1993) *"Polyurethane Sealants - Technology and Applications"* Technomic Publishing Company Incorporated.
- Fawcett, A.H. (1992) *Lor S-K.*, *Polymer*, 29, 2003.
- Fawcett, A.H., McNally, T., McNally, G.M., Andrews, F., Clarke, J. (1999) *Polymer* 40: 6337.
- Feng, Z., Xu, S., Sun, Y., Yu, J. (2012) *J. Test. Eva.*, 40(5)
- Fent, K. (1996) *Sci. Total Environ* 185 (1-3), 151-159.
- Ferry, J.D. (1980) *"Viscoelastic properties of polymers"* John Willey & Sons Inc., New York.
- Flory P.J. (1983) *"Principles of Polymer Chemistry"* Cornell University Press, Ithaca, NY, USA.
- Frantzis, P. (2003) *J of Mat in Civil Eng*, 15 (5), pp. 419-426.

- Frantzis, P. (2004) *J of Mat in Civil Eng*, 16 (4), pp. 387-390.
- Frazier, C.E.; Ni, J. (1998) *Int J Adhes Adhes* 18 (2), 81-87.
- Frisch, K.C.; Klemperer, D. (1989) "Comprehensive Polymer Science" vol. 5, 1ª ed., Pergamon Press, Nueva York, 416.
- Fuentes-Audén, C., Sandoval, J.A., Jerez, A., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F.J., Partal, P., Gallegos, C. (2008) *Polymer Test.*, 27(8), 1005-1012.
- Gahvari, F. (1997) *J. Mater. Civil Eng.*, 9, 3, 112.
- Gallagher, K.P., Bahia, H.U., Guerra, J.D., Keating, J. (1996) *Transp. Res. Rec.*, 1535, 29.
- Gallagher, K.P., Vermillion, D.R. (1997) U.S. patent 5,604,274.
- Gallego, J. y Tomás, R. (2002) *Carreteras* 121: 17.
- García-Morales, M., Partal, P., Navarro, F.J., Gallegos, C. (2006a) *Fuel*, 85 (7-8), pp. 936-943.
- García-Morales, M., Partal, P., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2006b) *Rheologica Acta*, 45 (4), pp. 513-524.
- García-Morales, M., Partal, P., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F., Mackley, M.R., Gallegos, C. (2004a) *Rheologica Acta*, 43 (5), pp. 482-490.
- García-Morales, M., Partal, P., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F., Gallegos, C. (2004b) *Energy and Fuels*, 18 (2), pp. 357-364.
- García-Morales, M., Partal, P., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F., Gallegos, C. (2007) *Polym. Eng. Sci.*, 47:181.
- Giavarini, C.M., De Filippis, L., Scarsella, M. (1996) *Fuel* 75: 681.
- Ging-Ho, H., Mu-Yuan, M.M. (1984) *Polymer*, 25, 882.
- Girdler, R.B. (1965) *Proc. Assn. Asph. Pav. Tech.*, 34, 45.
- Glaoui, B., Merbouh, M., Van De Ven, M., Chailleux, E., Youcefi, A. (2012) *J. Therm. Comp. Mat.*, 25(4), 469-478.
- Goethals, E.J. (1989) "Telechelic Polymers, Synthesis and Applications" Ed., E.J. Goethals, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, p.203.
- González, V., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C., Pérez-Lepe, A., Páez, A. (2012) *Fuel Process. Tech.* 95 137.
- González, V., Martínez-Boza, F.J., Navarro, F.J., Gallegos, C., Pérez-Lepe, A., Páez, A. (2010) *Fuel Process. Techn.*, 91 (9), 1033.
- Goodwin, J.W. (2004) *Colloids and Interfaces, with Surfactants and Polymers: An Introduction*. Wiley, New York.

- Gorbaty, M.L. et al. (1994) *European Pat: EP 0618275*, para Exxon RE Co. EEUU.
- Goulias, D.G., Ali, A.H. (1998) *J. of Testing and Evaluation*, 36, 4, 306.
- Griffin, R.L. (1959) *J. Chem. Eng. Data*, 4, 4.
- Griffin, R.L., Miles, T.K. (1961) *J. Chem. Eng. Data*, 6.
- Griffith, A.A. (1920) *Phil. Trans Roy Soc*, A221, 163.
- Grubba, W.E. et al. (1998) *European Pat: US 5773496*, para Koch Ind. Inc. EEUU.
- Guian Wen , Yong Zhang, Yinxi Zhang, Kang Sun, Yongzhong Fan (2002) *Polymer Testing* 21, 295–302.
- Guian Wen, Yong Zhang, Yinxi Zhang, Kang Sun, Zhiyong Chen (2001) *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82, 989–996.
- Gum, W.F., Riese, W., Ulrich, H. (1992) "Reaction Polymers" Hanser Publishers, Nueva York, 720.
- Hailong Jin, Guangtao Gao, Yong Zhang, Yinxi Zhang, Kang Sun, Yongzhong Fan (2002) *Polymer Testing* 21 633–640.
- Hanson, M.D., Duncan, G.M. (1995) *Transp. Res. Rec.*, 1488, 21.
- Harrison, R.P., Scarpati, M., Narayan, T., Zagata, B.J. (1994) *Patente Estadounidense* 5 284 880.
- Heitzman, M. (1992) *Transp. Res. Rec.*, 1339, 8.
- Hepburn, C. (1992) "Polyurethane Elastomers" Elsevier Applied Science, Londres, 2<sup>a</sup> ed., cap. 1.
- Hesp, S.A., Woodhams, R.T., (1992) *Polymer Modified Asphalt Binders*. ASTM STP 1108, Kenneth R. Wardlaw and Scott Shuler, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- Hess, F. Matull, G. (1972) "Bitumen Emulsions" *Ger. Offen. DE 2105938*.
- Hinislioglu, S., Agar, E. (2004) *Materials Letters*, 58 (3-4), pp. 267-271.
- Ho, R., Adedeji, A., Giles, D.W., Hajduk, D.A., Macosko, C.W., Bates, F.S. (1997) *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 35, 2857.
- Hoban, T.W.S. (1987) *Highways 1926*: 13.
- Holden, G. (1973) "Block and Graft Copolymerization", Ed R. J. Ceresa, Wiley-Interscience, 1.

Humbert, H.H.; Zimmerman, R.L.; Walker, M. (1997) "Low-odour amine blowing catalysis in flexible polyurethane foam", Ponencias del Seminario Catalysis in Polyurethane Foams, Shrewsbury, Inglaterra, Rapra Technology Limited, 4/1-4/7.

Inoue, T., Moritani, M., Hashimoto, T., Kawai, H. (1971) *Macromolecules*, 4, 500.

*Institute of Petroleum. Part 11 (1990) "Bitumens Safety Code"*.

Isayev, A.I. (1993) U. S. Patent 5258413.

Isayev, A.I., Tukachinski, A. (1995) *Rubber Chem. Tech.* 68, 267.

Isayev, A.I., Yushanow, S.P. (1996a) Chen, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 815.

Isayev, A.I., Yushanow, S.P., Kim, S. H., Levin, V.Y. (1996b) *Rheol. Acta*, 35, 616.

Izquierdo, M.A., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2012) *Constr. Build. Mater.*, 30, 706-713.

Izquierdo, M.A., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2013) *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 704-711.

Izquierdo, M.A., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2011) *Fuel*, 90(2), 681-688.

Jacobs, F.A. (1981) *Tran Road Res Lab Rep*, LR 1003.

Jahromi, S.G., Khodaii, A. (2009) *Constr. Build. Mater.*, 23(8), 2894-2904.

Jasso, M., Bakos, D., MacLeod, D., Zanzotto, L. (2013) *Constr. Build. Mater.*, 38, 759-765.

Jiménez, R.A. (1982) *Transp. Res. Rec.*, 843, 4.

Jody, D.H., Daniels, E.J., Haz, J., *Waste (1991) Mat.*, 8, 3.

Jun, L., Yuxia, Z., Yuzhen, Z. (2008) *Const. and Building Materials*, 22 (6), pp. 1067.

Karoly, G., Aggarwal, S.L. (1970) "Block Copolymers" Ed. Plenum, New York.

Kauffman, W.J. (1977) "Novel Catalyst System for Trimerization Organic Isocyanates", U. S. Patent 4 025 469.

King, G.N., King, H.W., Harders, O., Chaverot, P., Planche, J.P. (1992). *J. Am Assoc Paving Technol* 61: 1.

- Kleman, M., Lavrentovich, O. (2003) "Soft matter physics", Springer Verlag, New York.**
- Klempner, D., Frisch, K.C. (1991) "Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology" Eds., Hanser, Munich, Germany.**
- Kök, B.V., Çolak, H. (2011) Constr. Build. Mater., 25(8), 3204-3212.**
- Kök, B.V., Yilmaz, M., Guler, M. (2011) Fuel, 90(10), 3093-3099.**
- Kraus, G. (1982) Rubber Chem. Tech., 55, 1389.**
- Kraus, G. (1985) Rubber Chem. Tech., 58, 1389.**
- Kraus, G. Rollmann, K.W. (1976) J. Polym. Sci. (Phys), 14, 1133.**
- Krummenacker, M., Lewis, J. (1995) "Prospects in nanotechnology", Wiley, New York.**
- Kuznetsova, O.P., Prut, E.V. (2005) Polymer Science - Series A, 47 (12), pp. 1245-1253.**
- Labib, M.E., Chollar, B.H., Mohammed, G.M. (2002) U.S. patent 6,478,951.**
- Lalwani, S., Abushihada, A., Halasa, A. (1982) Association of Asphalt Paving Technologies, 51, 562.**
- Lamontagne, J.; Dumas, P.; Mouillet, V.; Kister, J. (2001) Fuel, 80, 483.**
- Lavin, P.G. (2003) Asphalt pavements. Taylor & Francis, New York.**
- Lee, D.Y. (1975) Ind. Ing. Chem. Prod. Res. Develop., 14, 171.**
- Lenoble, C. (1990) ACS Preprints 35(3): 541.**
- Lepene, B.S., Long T.E., Meyer, A., Kranbuehl, D.E. (2002) J. Adhesion 78, 297-312.**
- Lesueur, D. (2009) Adv. Colloid Interface Sci., 145(1-2), 42-82.**
- Lu, X., Isacsson, U. (1997) Fuel 76(14/15): 1353.**
- Lu, X., Isacsson, U. (2001) Polymer Testing 20: 77.**
- Lutter, H.D., Brunchmann, B., Spang, C., Minges, R., Scherzer, D., Lugmayr, M., Zschiesche, R. (1993) Patente Alemana 4 203 918.**
- Macosko, C.W. (1994) "Rheology: principles, measurements and applications". VCH Publishers Inc., NY.**
- Makarov, V.M., Drozdovski, V.F., Ellis Horwood, New York (1991).**
- Maldonado, P., Mas, J., Phung, T.K. (1979) U.S. Patent 4145322.**

Martínez-Boza, F., Partal, P., Navarro, F.J., Gallegos, C. (2001) *Rheol Acta* 40: 135.

Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2000) *II Congreso Andaluz de Carreteras, área II*, pp 867.

Martínez-Boza, F.J., Partal, P., Conde, B., Gallegos, C. (2000) *Energy and Fuel*, 14, 131.

Martínez-Estrada, A., Chávez-Castellanos, A.E., Herrera-Alonso, M., Herrera-Nájera, R. (2010) *J. Appl. Polym. Sci.*, 115(6), 3409-3422.

Matzner, M., Noshay, A. (1977) *Trans. Soc. Rheol.*, 21, 2, 273.

McIntyre, D., Campos-Lopez, E. (1971) "Block Copolymers", Ed. S. L. Aggarwal, Plenum Press, New York.

Melik, D.H., Fogler, H.S. (1988) *Encyclopedia of Emulsion Technology*, vol.3, chapter 1, P. Becher Ed., Marcel Dekker, New York.

Mercando, L.A.; Listemann, M.L.; Kimock, M.J. (2001) *U.S. Patent* 6 232 356.

Michalica, P., Kazatchkov, I.B., Stastna, J., Zanzotto, L. (2008) *Fuel*, 87(15-16), 3247-3253.

Middleton, W.R. (1958) *Am. Chem. Soc. Sym.*, 3, A-45.

Min, K.E., Jeong, H.M. (2013) *J. Ind. Eng. Chem.*, 19(2), 645-649.

Moran, L.E. (1991) "Method for improving the storage stability of polymer modified asphalt" *U.S. Patent*.

Morton, M., (1970) "Block Copolymers", Ed. S.L. Aggarwal, Plenum Press, New York.

Mullender, C.S. (1997) *Ponencias del Seminario Catalysis in Polyurethane Foams*, Shrewsbury, Inglaterra, Rapra Technology Limited, 8/1-8/4.

Murphy, M., O'Mahony, M., Lycett, C., Jamieson, I. (2001) *J of Mat in Civil Eng*, 13 (4), pp. 306-315.

Navarro FJ, Partal P, Garcia-Morales M, Martín-Alfonso MJ, Martínez-Boza F, Gallegos JC, et al(2009) *Ind Eng Chem* 2009;15(4):458.

Navarro, F.J., Partal, P., Martínez-Boza, F., Gallegos, C. (2004) *Fuel*, 83 (14-15) pp. 2041-2049.

Navarro, F.J., Partal, P., Martínez-Boza, F., Gallegos, C. (2005) *Energy and Fuels*, 19 (5), pp. 1984-1990.

Navarro, F.J., Partal, P., Martínez-Boza, F., Valencia, C., Gallegos, C. (2002) *Chem Eng J*, 89 (1-3), pp. 53-61.

Navarro, F.J., Partal, P., Martínez-Boza, F., Valencia, C., Gallegos, C. (2002) *Chemical Eng J* 89(1-3): 53-61.

Navarro, F.J., Partal, P., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2007) *J of App Polym Sci*, 104 (3), pp. 1683-1691.

NCAT (1989) Auburn University, Auburn, Alabama.

Nemoto, N., Okawa, K., Odani, H. (1973) *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 51, 118.

Newman, J.K. (1998). *J of Elastomers and Plastics* 30: 245-263.

Oertel, G. (1985) *Polyurethane Handbook*, Ed., Hanser Verlag, Munich, Germany.

Oertel, G. (1990) *Polyurethane Handbook*, Hanser Publishers, Nueva York, 1<sup>a</sup> ed., cap. 2.3.

Oliver, W.H. (1981) *Transp. Res. Board, Washington D.C.*, TTR 821, 37.

Ouchi, K. (1969) *Japan Pat. Appl. JP 79.886*.

Palade, L.-I., Attané, P., Camaro, S. (2000) *Rheol Acta* 39: 180.

Pedemonte, E., Dondero, G., Alfonso, G. C. (1975) *Polymer*, 16, 531.

Pedemonte, E., Dondero, G., Candia, F., Romano, G. (1967) *Polymer*, 17, 72.

Pedemonte, E., Turturro, A., Bianchi, U. Deretta, P. (1973) *Polymer*, 14, 145.

Pérez-Jiménez, F., Miró Recasens, R., Martínez, A., Laínez, C.M., Dueñas, A.P. (2006) *Materiales de Construcción*, 56 (284), 43.

Pérez-Lepe A., Navarro, J., Martínez-Boza, F., Gallegos, C. (2001) *Ingeniería Química* 77: 137.

Pérez-Lepe, A., Martínez-Boza, F., Gallegos, C. (2005a) *Carreteras*, 4 (142), pp. 55-63.

Pérez-Lepe, A., Martínez-Boza, F.J., Attané, P., Gallegos, C. (2006) *J of App Polym Sci*, 100 (1), 260.

Pérez-Lepe, A., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2005b) *Energy and Fuels*, 19 (3), pp. 1148-1152.

Pérez-Lepe, A., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C., González, O., Muñoz, M.E., Santamaría, A. (2003) *Fuel*, 82 (11), pp. 1339-1348.

Pérez-Lepe, A., Páez Dueñas, A. (2007) *Carreteras*, 4 (151), pp. 45-52.

- Petersen, J.C. (1984) *Transp. Res. Rec.*, 13, 999.**
- Petersen, J.C., Branthaver, J.F., Robertson, R.E., Harnsberger, P.M., Duvall, J.J., Ensley, E.K. (1993) *Proceedings 72<sup>nd</sup> Trans. Res. Board Meeting, Paper n° 930935, Washinton D. C.***
- Petrossi, U., Bocca, P.L., Pacor, P. (1972) *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 11, 214.**
- Petrossi, U., Luigi Bocca, P., Pacor, P. (1972) *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, Vol. 1 1, No. 2.**
- Pfeiffer, J.H., Saal, R.N.J. (1939) *J Phys Chem* 43: 139-149.**
- Piggott, M.R., George, J.D., Woodhams, R.T. (1980) *Asphalt-Rubber User-Producer Workshop.***
- Polacco, G., Kříž, P., Filippi, S., Stastna, J., Biondi, D., Zanzotto, L. (2008) *Eur. Polym. J.*, 44(11), 3512-3521.**
- Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D., Antonelli, F., Vlachovicova, Z., Zanzotto, L. (2004b) *Journal of Colloid and Interface Science*; 280(2): 366-373.**
- Polacco, G., Stastna, J., Vlachovicova, Z., Biondi, D., Zanzotto, L. (2004a) *Polymer Engineering and Science*; 44 (12): 2185-2193.**
- Potti, J.J. (2005) *Carreteras*, 4 (138), pp. 20-44.**
- Puzirnauskas, V.P., Corbell, L. W. (1978) *The Asphalt Ins. Res. Report* 78-1.**
- Reading, M., Elliott, D., Hill, V., (1992) *Ponencias de Seminario 21st North American Thermal Analytical Society*, 145-150.**
- Reading, M.; Elliott, D.; Hill, V.(1992) *Ponencias de Seminario 21st North American Thermal Analytical Society*, 145.**
- Rebala, S.R., Estakhri, C.K. (1995) *Transp. Res. Rec.*, 1515, 1.**
- Rebala, S.R., Estakhri, C.K., Gownder, M., Little, D. (1994) *Texas Department of Transp. Report* 1332-2F.**
- Reddy, S.R., Fogler, H.S. (1981) *J of Colloid and Interface Science* 79(1): 105-113.**
- Reerink, H. (1973) *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Deve.*, 12, No 1.**
- Refined Bitumen Association (1981) *Thech. Bulletin* No 5.**
- Reyes, F., Reyes, O.J. (1999) *10° Congreso Ibero-Americano del Asfalto*, 3, 2005.**

- Riess, V.G., Kohler, J., Journut, C., Banderet, A. (1967) *Die Makromol Chemie*, 101, 58.
- Roberts, F.L., Kandhal, P.S., Brown, E.R., Dunning, R.L. (1989) *NCAT Report*, N°89.
- Rojas, J.M., Hernández, N.A., Manero, O., Revilla, J. (2010) *J. Appl. Polym. Sci.*, 115(1), 15-25.
- Rostler, F. (1973), *US Patent US 3769246*.
- Rubio, B., Potti, J.J., Colás, M.M., Mejías, J.S. (1995) *Carreteras*, 76, 56.
- Saal, R.N.J., Labout, J.W.A. (1940) *J Phys Chem* 44: 149-165.
- Sandijarevic, V. (1997) *SAE Tech. Ser.* 970663.
- Sawatzky, H., Farnand, B., Houde, J. Jr., Clelland, I. (1992) *Proceedings ACS Symposium on Chemistry of Asphalt and Asphalt-Aggregate Mixes*, Washington DC, pp.1427-1436.
- Schweyer, H.E., Chelton, H., Brenner, H.H. (1955) *Proc. Assn. Asph. Pav. Tech.*, 24, 3.
- Selvavathi, V., Sekar, V.A., Sriram, V., Sairam, B. (2002) *Petroleum Science and Technology*; 20(5-6):535-547.
- Sharma, V., Goyal, S. (2006) *Canadian J of Civil Eng*, 33 (2), pp. 134-139.
- Shuler, T.S. (1985) *PhD. Dissertation, Graduate School, Texas A&M University, College Station, TX*.
- Sikorski, M., Buchholz, T. (1997) *Ponencias del Seminario Catalysis in Polyurethane Foams*, Shrewsbury, Inglaterra, Rapra Technology Limited, 3/1-3/7.
- Singh, B., Kumar, L., Gupta, M., Chauhan, G.S. (2013) *J. Appl. Polym. Sci.*, 127(1), 67-78.
- Singh, B., Tarannum, H. (2003) *J of App Polym Sci*, 90 (5), pp. 1347-1356.
- Singh, B., Tarannum, H., Gupta, M.(2003) *J of App Polym Science*, 90 (5), pp. 1365-1377.
- Somani, K.P., Kansara, S.S.; Patel, N.K.; Rakshit, A K. (2003) *Int J Adhes Adhes* 23, 269-275.
- Stroup-Gardiner, M., Newcomb, D.E., Tanquist, B. (1993) *Transp. Res. Rec.*, 1417, 99.

Szycher, M. (1999) *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA.

Takallou, H.B., Hicks, R.G., Esch, D.C. (1986) *Transp. Res. Rec.*, 1096, 68.

Takallou, H.B., Sainton, A. (1992) *Transp. Res. Rec.*, 1339, 23.

Takallou, H.B., Takallou, M.B. (1991) *Transp. Res. Rec.*, 123,7, 19.

Tappeiner, W., Male A. G. (1993) ANTEC.

Thiele, L., Becker, R., Frommelt, H. (1977) *Faserforschung und Textiltechnik* 28 (8), 405-408.

Torges, K-F.; Humbert, H.; Klockemann, W. (1990) *Ponencias del Congreso UTECH 90, The Hague, The Netherlands*, 230-232.

Trakarnpruk, W., Chanathup, R. (2005) *J. Met. Mater. Miner.* 15, 1.

Traxler, R.N., Coombs, C.E. (1936) *Thirteenth colloid symposium, St Louis, Missouri*.

Turley, P.A., Pietrantonio, A. (1984) *Journal of Cellular Plastics*, 20, 4, 274.

Van Der Werff, J.C., S.M. Nguyen (1996) U.S. patent 5,519,073.

Van Essen, W.J. (1951) *Rubber Chem. Tech.*, 24, 460.

van Gooswilligen, G., de Bats F.Th., Harrison, T. (1989) *Proceedings of the fourth Eurobitumen symposium*, 290, Madrid.

Van Lent, B. (1989) *Ph.D. Thesis, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands*, chapter 3, pp.33-60.

van Leuwen, B.G., Powell, D.G., Puig, J.E., Natoli, F.S. (1973) "Advances in Urethane Science and Technology" Volume 2, Eds., K.C. Frisch and S.L. Reegen, Technomic Publishers, Westport, CT, USA, p.173.

van Wazer, J.R., Lyons, J.N., Colwel, R.E. (1963) "Viscosity and flow measurements". Interscience Publishers, NY.

Vazquez-Duhalt, R. (1989) *The Science of the Total Environment*. 79: 1-23.

Vilar, W.D. (2002) "Química e Tecnología de Poliuretanos" Vilar Consultoría, 3ª ed., cap. 1.

Welborn, J.T., Babashak, J.F. (1958) *Journal of Highway Division, Proceedings of American Society of Civil Engineering*, 1651.

- Whiteoak, C.D., Shell Cariphalte, D.M. (1989) *Shell Bitumen Review* 64, 2.
- Whiteoak, D. (1990) *Shell Bitumen Handbook; Shell Bitumen UK, Chertsey*.
- William, A.G., Baton, L.R. (1997) U.S. Patent 5672642.
- Wloczysiak, F., Vidal, A., Papirer, E., Gaudin, P. (1997) *J. Appl. Polym. Sci*, 65, 1595.
- Woodruff, G.N. (1967), US Pat. US 3651000.
- Woods, G. (1990) "The ICI Polyurethanes Book" 2<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, Nueva York, p. 34.
- Woods, G. (1990) Ed., G. Woods, John Wiley & Sons, Chicester, UK.
- Wu, S., Ye, Q., Li, N. (2008) *Constr. Build. Mater.*, 22(10), 2111-2115.
- Xiao, Y., Van De Ven, M.F.C., Molenaar, A.A.A., Su, Z., Zandvoort, F. (2011) *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 44 (3), 611.
- Ye, Z., Zhang, Y., Kong, X. (2005) *J Wuhan University of Tech, Mat Sci Edition*, 20 (1), pp. 95-97.
- Yeh, G.S.Y., Hosemann, R., Loboda Cackovic, J., Cackovic, H. (1976) *Polymer*, 17, 30.
- Yousefi, A.A., Ait-Kadi, A., Roy, C. (2000) *Fuel* 79: 975.
- Yu, J., Cong, P., Wu, S. (2009) *J. of App. Polym. Sci.*, 113 (6), 3557.
- Zanzotto, L., Kennepohl, G. (1996) *J., Transp. Res. Rec.*, 1530, 51.
- Zanzotto, L., Stastna, J., Ho, K. (1996) *J. Appl. Polym. Sci.* 59, 1987.
- Zhang, B., Xi, M., Zhang, D., Zhang, H., Zhang, B. (2009) *Constr. Build. Mater.*, 23(10), 3112-3117.
- Zhang, F., Yu, J. (2010) *Constr. Build. Mater.*, 24(3), 410-418.
- Zimmerman, R.L. (1996) European Patent, 735 067.

---

**BITUMEN MODIFICATION BY REACTIVE  
AND NON-REACTIVE POLYMERS**



---

## **3 BITUMEN MODIFICATION BY REACTIVE AND NON-REACTIVE POLYMER**

### **3.1 INTRODUCTION**

Bitumen presents a large set of interesting properties: impermeability, ductility, adhesivity, resistance to the effect of weathering and chemicals, etc. They all have favoured the development of a wide field of applications that range from the construction of road pavements to more specialized purposes, such as waterproof membranes for the roofing industry (Fawcett and Lor, 1992).

However, the performance of asphaltic bitumens has been lately questioned, given that they are brittle and stiff in cold environments and soft in hot environments (Singh et al., 2003). In addition, in the case of road applications the current traffic loads and volume of vehicles considerably reduce the lifetime of pavements. The most common distresses, directly associated to binder phase in road, are rutting (permanent deformation of the pavement in the form of ruts or corrugations) (Kandhal and Cooley, 2003), and thermal cracking (fracture of the pavement due to the lack of flexibility at low temperatures) (Lu et al., 2003).

Traditionally, the performance of bitumen has been improved through the utilisation of additives such as virgin polymers (SBS, SBR,

EVA, etc), and waste polymers (plastic from agriculture, crumb tyre rubber, etc.). However, the mixing process may have a significant effect on the technical properties of the resulting blend, as well as on the costs of the whole operation (Lu and Isacsson, 2002; Garcia-Morales et al., 2007). Thus, due to the high mixing temperatures involved ( $\sim 180^{\circ}\text{C}$ ), the resulting binder may undergo “primary” ageing during processing, due mainly to the oxidation of maltene compounds, and polymer degradation (Lu and Isacsson, 2002; Fawcett and McNally, 2001; Airey, 2004). In addition, polymer modified bitumen is usually thermodynamically unstable, and phase separation readily occurs during their storage at high temperatures, giving rise to transportation problems (Garcia-Morales et al., 2004; Navarro et al., 2004; Navarro et al., 2007; Pérez-Lepe et al., 2006).

Recently (Cong et al., 2010; Rojas et al., 2010; Ahmedzade, 2013; Min and Jeong, 2013; Carrera et al., 2010a, 2010b; Izquierdo et al 2011, 2012, 2013), reactive polymers are being considered as novel bitumen modifiers, aimed to improve bitumen-polymer compatibility, and reducing the quantity of additives required. Reactive polymers are capable of forming chemical bonds with some bitumen molecules, improving the mechanical behaviour, storage stability and temperature susceptibility of the resulting binder (Tarannum et al., 2003; Navarro et al., 2007; Pérez-Lepe et al., 2006; Polacco et al., 2004a; Polacco et al., 2004b; Sekar et al., 2002; Singh et al., 2004).

The main objective of this chapter is to compare the modification capability of two different types of bitumen modifiers: non-reactive plastomers and elastomers, and reactive polymers. The group of non-reactive polymers included a block copolymer (SBS), recycled thermoplastic polymers (EVA/LDPE blends), and crumb tyre rubber, which were mixed with bitumen at a processing temperature of

180°C. In the second group, a reactive MDI-PEG prepolymer, a low processing temperature modifier (90°C), was considered. In this chapter, the comparison is limited to road paving application, i.e. low polymer concentrations are considered.

The study mainly focused on the characterization of the thermorheological behaviour of selected modified bitumen samples. In addition, the thermal behaviour (by modulated DSC), and morphology (by optical microscopy) of these modified bitumen samples were also evaluated.

## **3.2 EXPERIMENTAL**

### **3.2.1 MATERIALS**

Bitumen with a penetration grade of 60/70, supplied by Construciones Morales, S.A. (Spain), has been used. Different non-reactive plastomers and elastomers were added as modifying agents: a styrene-butadiene-styrene triblock copolymer (SBS), Kraton D-1101CS, provided by Shell Chemical Company (U.K.), ground tyre rubber M35 (D<sub>32</sub>=211 μm), donated by Alfredo Mesalles, S.A. (Spain), recycled ethylene-vinyl-acetate (EVA) and ethylene-vinyl-acetate/low-density polyethylene (EVA/LDPE) blends coming from waste plastic treatment plants, and provided by Egmasa (Spain). Finally, a reactive polymer, hereafter MDI-PEG prepolymer, obtained by reaction of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI, MW=342 g/mol) with a polyethylene glycol (PEG, MW=350 g/mol) has also been used.

Further physical and technological details of bitumen and modifiers are given in Table 3.1.

Table 3.1 Some physical and technological characteristics of bitumen and polymers used.

	$\eta^{90^\circ\text{C}}$ [Pas]	Penetration [1/10 mm]	R&B soft.point [°C]
Bitumen	11.2	60	53.5

Polymer	$M_w$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_w/M_n$	Observations
MDI-PEG	784	1.79	$\eta^{25^\circ\text{C}} = 0.182$ Pa·s
EVA			5.4 %wt. acetate content, 1% Carbon black
EVA/LDPE	$1.23 \cdot 10^5$	11.7	2 %wt. acetate content, EVA/LDPE ratio = 2
SBS	$1.5 \cdot 10^5$	1.67	31%wt. styrene content

### 3.2.2 MODIFIED BITUMEN PROCESSING

Modified binders were prepared by blending bitumen and polymer, in an open low-shear batch mixer, with a four-blade impeller at a rotating speed of 1200 rpm. After processing, samples were poured over aluminium foil in the form of thin layers. Additional details on concentrations and processing parameters are given in Table 3.2. MDI-PEG modified bitumens were subjected to curing at room temperature to determine long-term bitumen modification.

### 3.2.3 TESTS AND MEASUREMENTS

Dynamic frequency tests (ranging from -20 to 75°C), in the linear viscoelastic range (strain amplitude  $\leq 5\%$ ), and viscous flow measurements (at 50 and 135°C) were performed in a controlled-stress rheometer (Haake RS150, Germany), using profiled parallel plate geometries (10, 20 and 35 mm diameter, 1-2 mm gap). Special

attention has been given to ensure a good contact between sample and the surface of the plates when the measurements were performed at low temperatures.

Table 3.2 Polymer concentrations and processing conditions of the modified bitumen samples studied.

Polymer	Concent. (%wt.)	Process. T (°C)	Process. time (h)
EVA	5	180	6
EVA/LDPE	5	180	6
SBS	3	180	6
Crumb rubber	9	180	1.5
MDI-PEG	0.5	90	0.5
MDI-PEG	1	90	0.5
MDI-PEG	1.5	90	0.5

Storage stability tests on modified bitumen samples were carried out in toothpaste tubes, at 163°C, according the procedure outlined in AASHTO PP5.

Modulated DSC measurements were carried out with a TA Instruments Q100 (USA), using 5-10 mg of sample in hermetic aluminium pans, an oscillation period of 60 s, amplitude of  $\pm 0.50^\circ\text{C}$  and a heating rate of  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . The sample was purged with nitrogen at a flow rate of  $50\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ .

Optical microscopy was used to study the morphology of the modified bitumens. A LTS-350 Heating-Freezing Stage, manufactured by Linkam Scientific Instruments (UK), coupled with a standard Olympus BX51 microscope (Olympus Optical, Japan), was employed with that

purpose. Samples were prepared by using standard microscope slides (76×26mm).

## **3.3 RESULTS AND DISCUSSION**

### **3.3.1 HIGH-TEMP. PROCESSING: RHEOLOGICAL PROPERTIES OF NON-REACTIVE POLYMER-MODIFIED BITUMEN**

The manufacture of polymer-modified bitumen normally requires using high processing temperatures, which reduce the viscosity difference between bitumen and the modified agent, fact that improves the performance of the mixing process. In order to study the effect of the selected processing conditions (see Table 3.2 for different polymer-modified bitumen samples) on bitumen oxidation, neat bitumen samples have been submitted to the same processing procedure (180°C, 1.5-6 hours). Figure 3.1 shows that processing at 180°C does not change the shape of the linear viscoelastic moduli vs. frequency curves for unmodified bitumen at the testing temperatures selected. However, as expected, both the storage and loss moduli progressively increase with processing time. This increase in the linear viscoelastic moduli, as a consequence of the so called “primary ageing”, has been extensively studied, and may be attributed to the oxidation of the maltene fraction during processing, whilst bitumen “secondary ageing” takes place during binder life-time (Navarro et al., 2007; Isacsson and Lu, 2000; Wu, 2012; Banerjee et al., 2012).

Bitumen ageing is known to be one of the main factors causing the deterioration of asphalt road pavements at low in-service temperatures, yielding different types of failure events such as thermally induced cracking and ravelling (Lu and Isacsson, 2002).

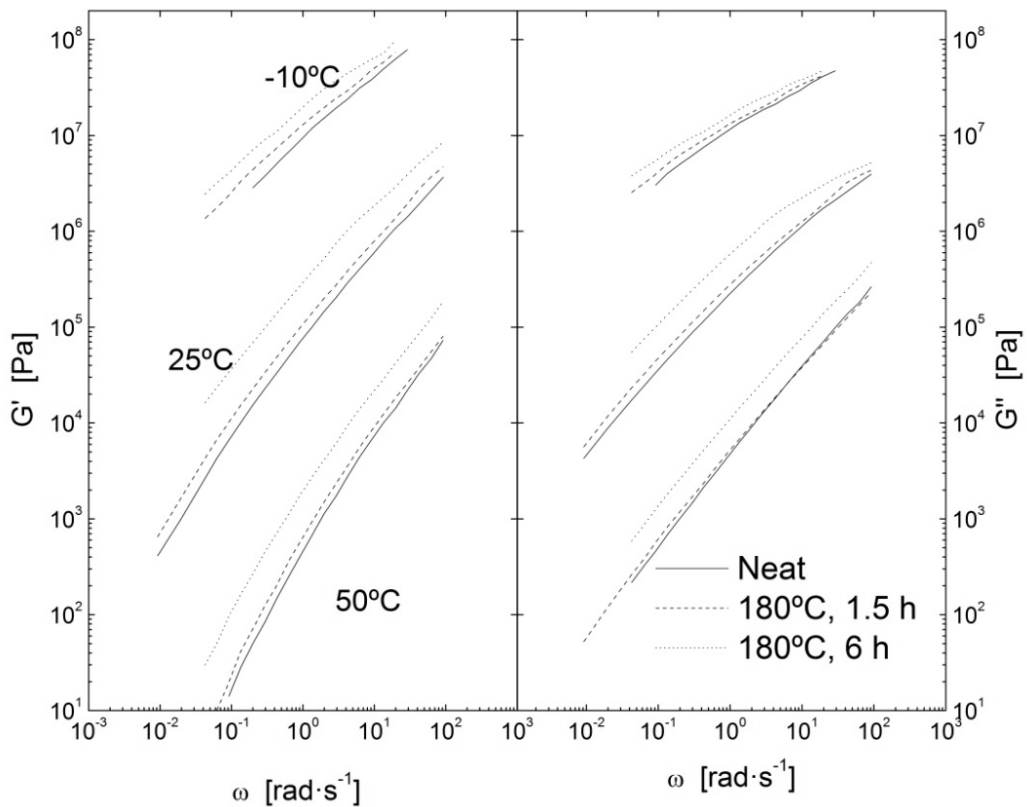


Figure 3.1 Frequency dependence of the linear viscoelasticity functions, at temperatures ranging from -10 to 50 °C, for neat bitumen and after its processing at 180°C.

The effect of polymer modification on the linear viscoelastic functions,  $G'$  and  $G''$ , depends on polymer nature and concentration, and testing temperature (Figure 3.2). At -20°C, thermoplastic polymer-modified bitumen samples (EVA/LDPE, EVA and SBS) undergo remarkable increases in the linear viscoelastic moduli, beyond the values due exclusively to the oxidation of bitumen during the mixing process. However, crumb tyre rubber-modified bitumen behaves in a different way, since a reduction in  $G'$  and  $G''$  values is clearly noticed at -20°C, yielding even lower values than those corresponding to neat bitumen. Such a reduction has positive effects on binder performance at low in-service temperatures, because binder stiffness is reduced.

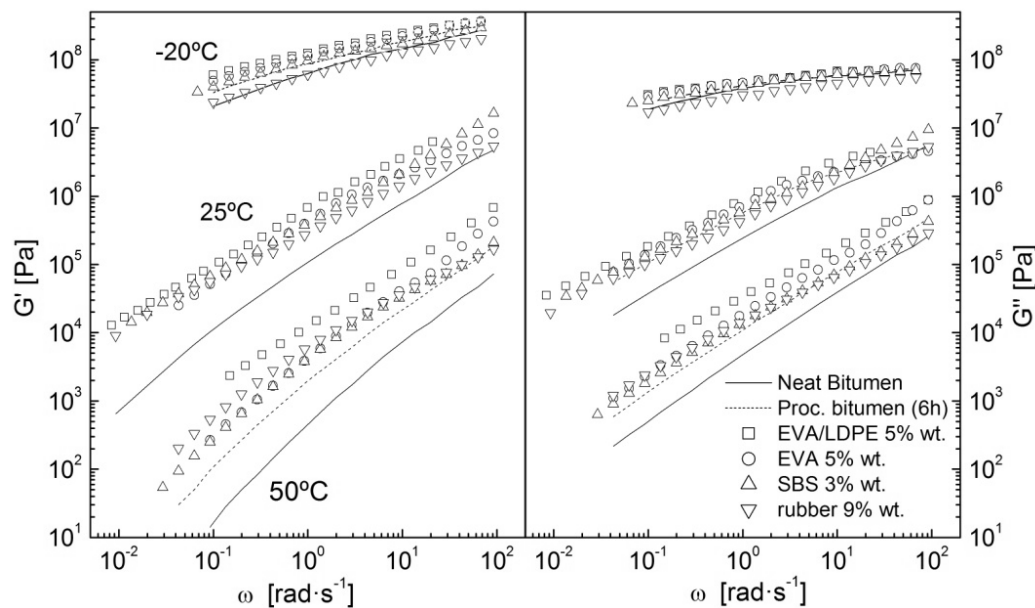


Figure 3.2 Frequency dependence of the linear viscoelasticity functions, at temperatures ranging from -20 to 50 °C, for bitumen samples modified with different plastomers and elastomers.

At higher temperatures, e.g. 25 and 50°C, non-reactive polymer addition leads to an increase in both storage and viscous moduli, more apparent at low frequencies and high temperature. However, this increase in the linear viscoelastic moduli cannot be entirely attributed to polymer modification, but also to bitumen ageing during processing, as may be deduced from Figure 3.1. In addition, the above-mentioned increase, at 50°C, may have a positive effect on asphalt performance, improving the rutting resistance of the resulting pavement (Ait-Kadi et al., 1996). On the other hand, bitumen modification with 5% wt. EVA/LDPE yields the largest values of both moduli in the whole temperature range tested.

Figure 3.3 shows the evolution of the loss tangent with temperature, at a constant frequency of 10 rad/s, in a temperature range comprised between 20 and 85°C. For unmodified bitumen, a continuous and marked increase in  $\tan\delta$  is noticed. A plateau region

is not found which points out a direct transition from solid-like to liquid-like behaviour by increasing temperature (Partal et al., 1999).

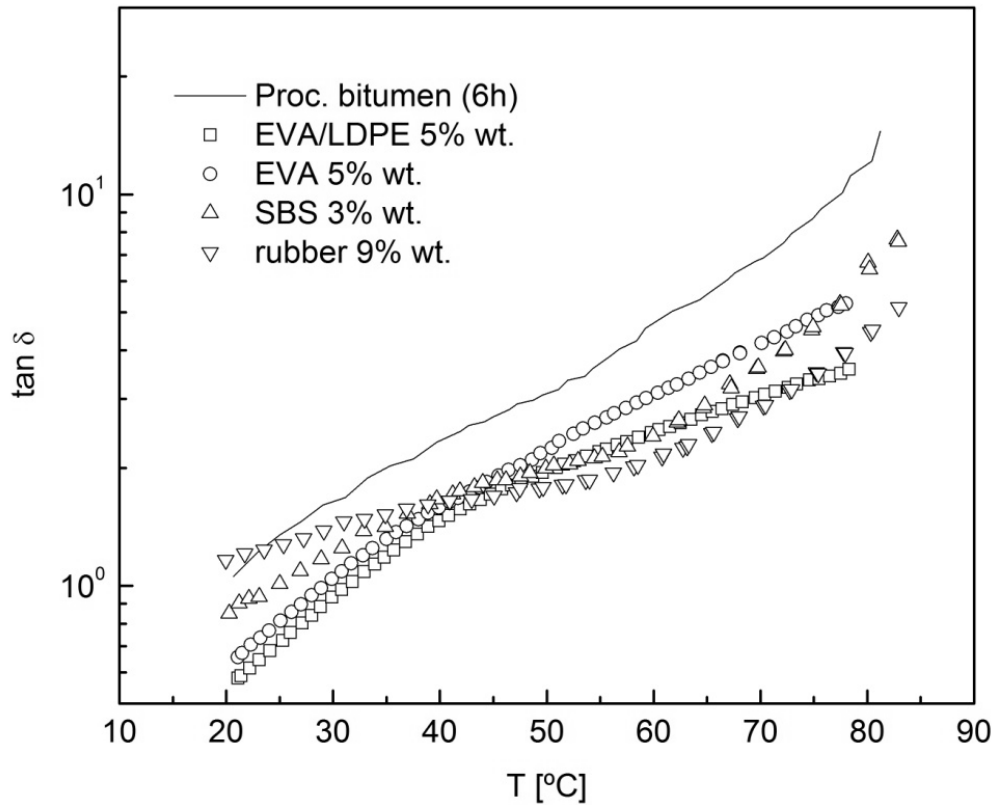


Figure 3.3 Evolution of the loss tangent with temperature, at 10 rad/s for different non-reactive polymer modified bitumen samples.

On the other hand, all the non-reactive polymer-modified bitumen samples display lower loss tangent values in the whole temperature window tested. Because  $\tan \delta$  is inversely proportional to the stored (elastic) energy, it can be deduced that modified bitumen should display enhanced in-service properties in the above-mentioned temperature range and at 10 rad/s (González et al., 2004). Additionally, a flattening in  $\tan \delta$  curves for SBS and crumb tyre rubber-modified bitumen may be observed in a relatively wide range of intermediate temperatures. This fact indicates a reduction in binder temperature susceptibility and better thermal resistance (González et al., 2006; Da Silva et al., 2004; Polacco et al., 2008;

Alonso et al., 2010; Kök and Çolak, 2011; Kök, et al., 2011; Feng et al., 2012; Jasso et al., 2013).

In addition, measurements of binder viscosity at 135°C are of a particular interest, because they can give some insight in the modified bitumen behaviour at handling, lay-down and compaction temperatures (Crockford et al., 1995). Figure 3.4 shows the effect of polymer addition on binder viscous behaviour at 135°C.

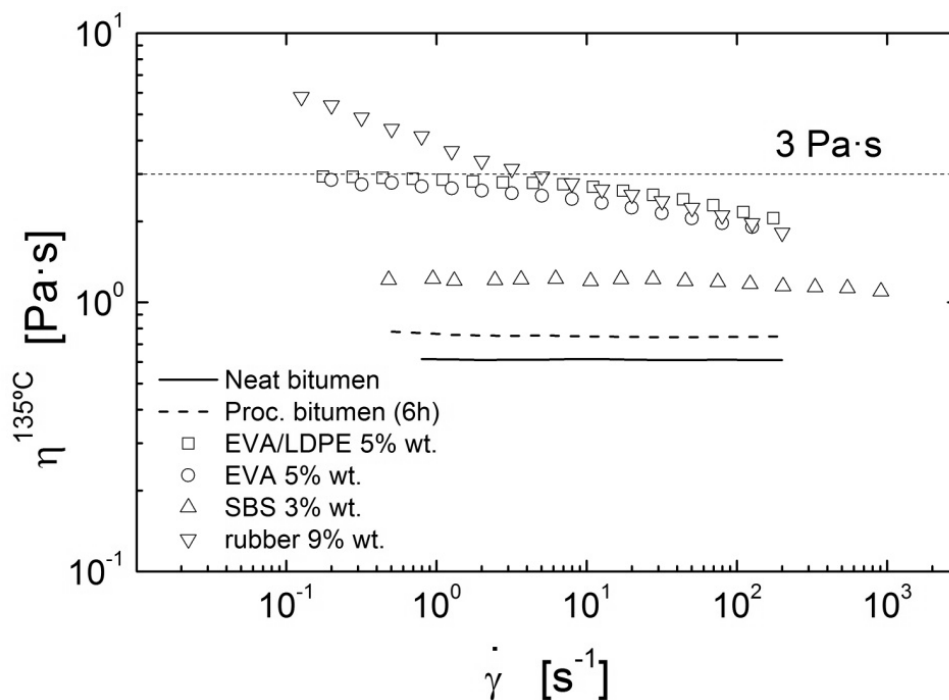


Figure 3.4 Viscous flow curves, at 135°C, for different non-reactive polymer modified bitumen samples.

Neat, processed and SBS modified bitumen show a predominant Newtonian behaviour in the whole range of shear rate tested. EVA and LDPE/EVA-modified bitumen samples exhibit Newtonian behaviour at low shear rates, and then a shear-thinning region. Finally, crumb tyre rubber modified bitumen (CTRMB) shows a shear-thinning behaviour in the whole shear rate range studied. Viscosity at 135°C has been considered as a reference criterion for bitumen workability in mixing and compaction operations. In that sense,

AASHTO MP1 specification limits to 3 Pa-s the maximum viscosity to avoid problems during road pavement construction (McGennis, 1995). Although polymer addition gives always rise to larger viscosities, all values stand below this critical limiting value, with the exception of the sample containing tyre rubber. Nevertheless, CTRMB satisfies the previous criterion at shear rates of around 3-4 s<sup>-1</sup>.

High temperature storage stability (163°C) is a basic requirement for polymer modified bitumen manufacture, since its improvement would yield an important industrial cost saving. In this work, a storage stability index, calculated from the ratio between apparent viscosities, at 0.01 s<sup>-1</sup> and 50°C, of samples taken from the top and the bottom parts of a test tube where the modified bitumen is stored, has been used (see Table 3.3).

Table 3.3 High temperature storage stability indexes for the modified bitumen samples studied.

Sample	Stability index
Rubber 9%wt.	0.098
EVA/LDPE 5%wt.	220
EVA 5%wt.	185
SBS 3%wt.	7.05
MDI-PEG 0.5%wt.	1.00
MDI-PEG 1%wt.	1.02
MDI-PEG 1.5 %wt.	1.11

Storage stability index values close to 1 indicate more stable samples. The results shown demonstrate that the non-reactive polymer-modified bitumen samples studied are largely unstable.

Values higher than unity indicate that the viscosity of the top section of the tube is larger, due to a more (EVA and EVA/LDPE) or less (SBS) important polymer migration up to the top part of the tube (García-Morales et al., 2007; González et al., 2006). By contrast, values lower than 1, as that found for crumb tyre rubber modified bitumen, point out the precipitation of non-dissolved rubber particles, that increases crumb rubber concentration at the bottom of the test tube. Settling of rubber particles and creaming of polymers in modified bitumen samples are common problems mentioned in several studies (Navarro et al., 2004; Navarro et al., 2007; Zanzotto and Kennepohl, 1996; Bahia and Zhai, 1998).

### **3.3.2 LOW-TEMPERATURE PROCESSING: RHEOLOGICAL PROPERTIES OF REACTIVE POLYMER-MODIFIED BITUMEN**

MDI-PEG modified bitumen samples were manufactured at lower temperature (90°C) and during shorter processing time (30 min) than non-reactive polymer modified bitumen (see Table 3.2). The low viscosity of this liquid modifying agent enabled a uniform binder mixing at these processing conditions. Blank samples (without MDI-PEG) were submitted to the same experimental conditions that MDI-PEG modified bitumen. The results (data not shown) evidence no evolution of viscosity, and, consequently, primary ageing can be discarded. Thus, the manufacturing conditions of MDI-PEG modified bitumen would prevent this polymer modified bitumen from oxidation hardening due to high processing temperature.

However, MDI-PEG modified bitumen shows an important evolution of its rheological properties with curing time at ambient conditions, as can be seen in Figure 3.5. Thus, both linear viscoelastic moduli undergo an increase with curing time, more apparent at intermediate

temperatures (i.e. 50°C) and low frequencies. Furthermore, a flattening of the slope with curing time is observed at low frequencies indicative of higher degree of structuring (Kim et al., 2003; Hyun et al., 2001).

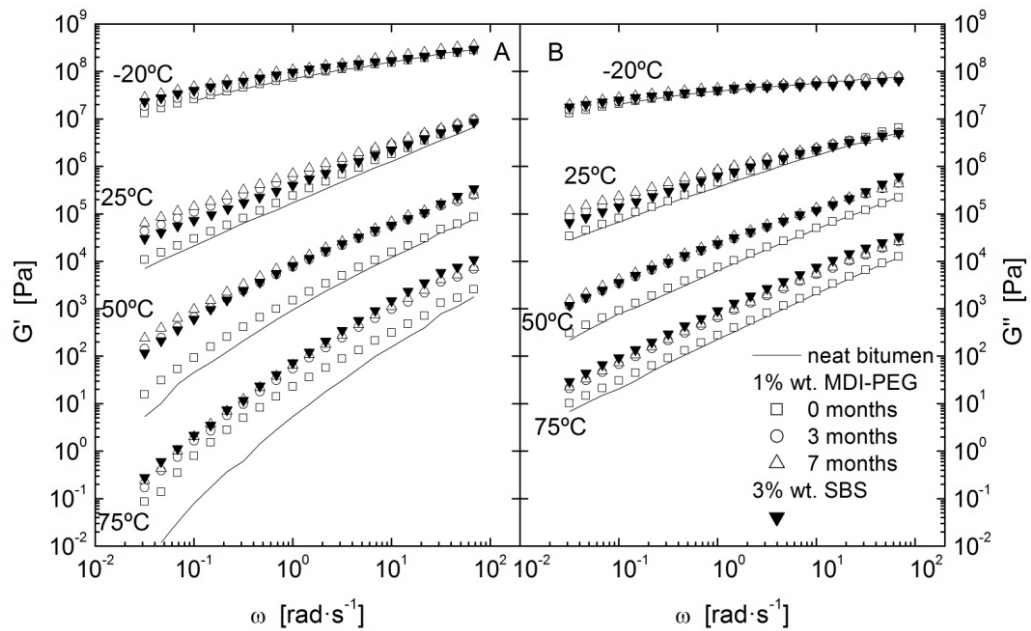


Figure 3.5 Frequency dependence of the linear viscoelasticity functions, at temperatures ranging from -20 to 75 °C, for 3% SBS and 1% MDI-PEG-modified bitumen samples as a function of curing time.

After 3 months curing, 1% wt. MDI-PEG modified bitumen presents similar linear viscoelastic behaviour to that found for 3% wt. SBS modified bitumen, concentration frequently used for road paving.

Viscosity, at 50°C, shows a similar evolution with curing time. As can be observed in Figure 3.6A, the most important increase is noticed after seven days of curing. Nevertheless, the viscous behaviour of all the samples tested is qualitatively similar, characterized by a Newtonian region at low shear rates and a shear-thinning region after a critical shear rate which shifts to lower values as curing time increases, fact that can also be related to a more notable microstructural complexity (Lim et al., 2003).

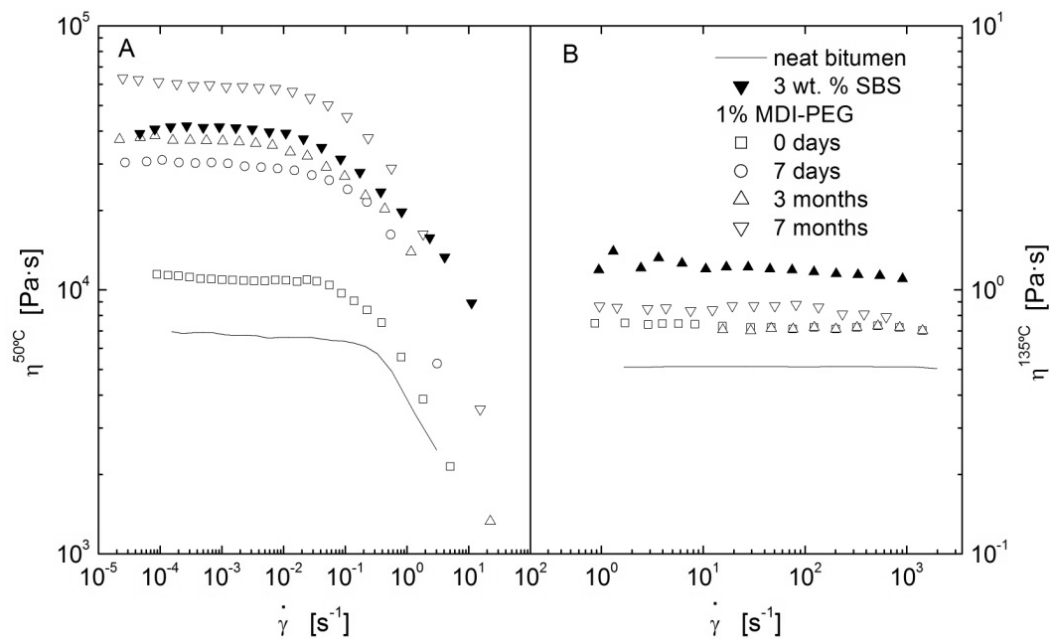


Figure 3.6 Viscous flow curves, at 50° and 135°C, for 3% SBS and 1% MDI-PEG modified bitumen samples as a function of curing time.

At 135°C, MDI-PEG modified bitumen viscosity also increases with curing time. At this temperature, a Newtonian behaviour in the whole experimental shear rate window studied is always noticed, the sample containing SBS being the most viscous one. According to AASHTO MP1 specifications, all samples are acceptable for paving applications.

In relation to the kinetics of MDI-PEG-modified bitumen curing process (at room temperature), Figure 3.7 shows the evolution of the linear viscoelastic functions,  $G'$  and  $G''$ , at a constant frequency of 0.1 rad/s and temperatures ranging from -20 to 75°C, for modified bitumen samples containing 0.5, 1.0 and 1.5 wt. % MDI-PEG. Regardless of polymer concentration, samples generally undergo a continuous increase in both moduli with curing time, mainly during the first three months. Such an increase becomes more pronounced as polymer concentration and testing temperature increase.

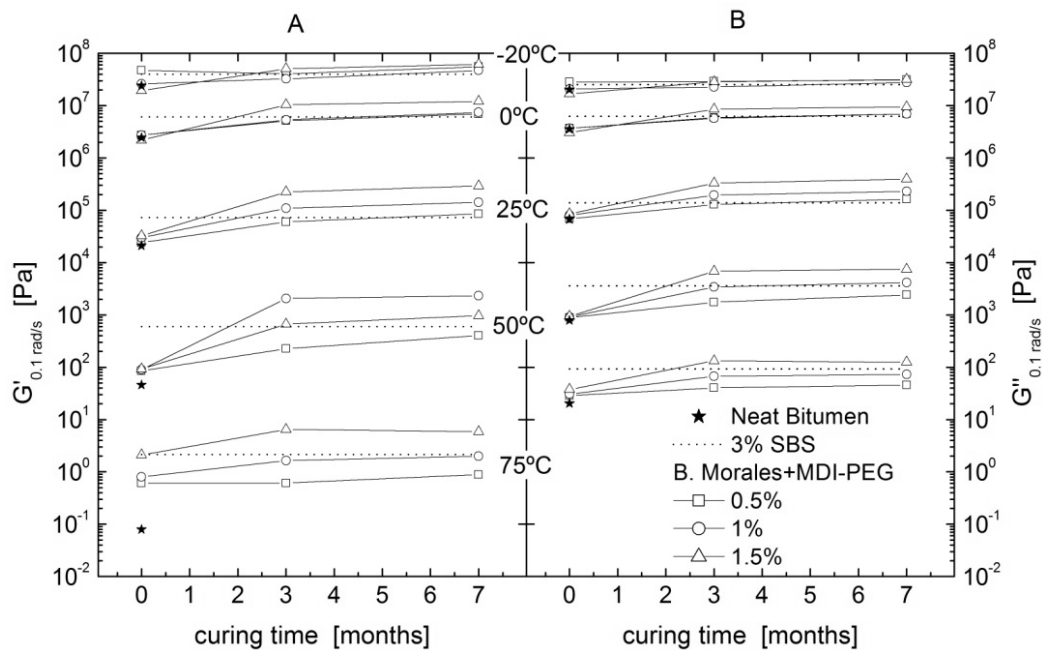


Figure 3.7 Evolution of the storage and loss moduli for 3% SBS and 1% MDI-PEG modified bitumen samples with curing time, at 0.1 rad/s and temperatures ranging from -20 to 75°C.

It is important to underline that MDI-PEG modification generally leads to higher values of the linear viscoelastic moduli than 3 wt. % SBS after 3 months of curing. However, either longer curing time or large MDI-PEG concentration should be employed to exceed SBS values as testing temperature increases. A similar evolution for other reactive polymer-modified bitumen samples has been reported elsewhere (Polacco et al., 2003; Yildirim, 2007; Çubuk et al., 2009; Cong et al., 2010; Rojas et al., 2010; Ahmedzade, 2013). Consequently, high in-service temperature performance should be improved with curing time after road paving.

These results seem to indicate continuous chemical changes in the modified bitumen during curing, due to an incomplete reaction during the mixing process, and resulting from the reaction between -NCO groups of the MDI-PEG prepolymer and some bitumen compounds, as will be discussed in section 3.4.

Finally, it is important to remark that, oppositely to the results found for non-reactive polymer-modified bitumen, MDI-PEG modification leads to highly stable binders when stored at 163°C, as shown in Table 3.3 (stability indexes very close to 1).

### 3.3.3 HIGH-TEMPERATURE PROCESSING: MICROSTRUCTURE OF NON-REACTIVE POLYMER-MODIFIED BITUMEN

As was previously mentioned, the addition of EVA, LDPE/EVA, SBS and crumb rubber to bitumen have a large influence on the mechanical properties of the resulting modified bitumen. Bitumen modification by these non-reactive polymers is based on the formation of a, at least, biphasic system containing a polymer-rich phase and an asphaltene-rich phase (Garcia-Morales et al., 2007; Ho et al., 1997), as can be observed in the micrographs presented in Figure 3.8.

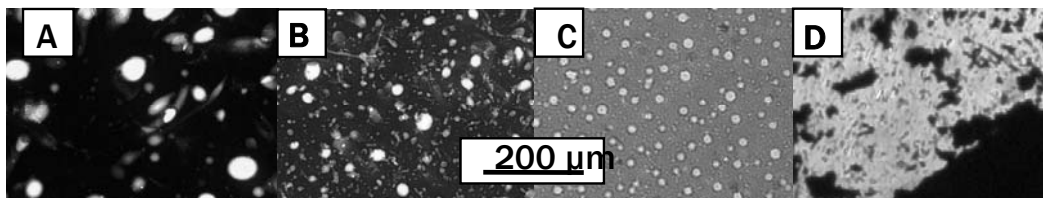


Figure 3.8 Optical images of (A) 5% EVA; (B) 5% EVA/LDPE; (C) 3% SBS; and (D) 9% crumb tyre rubber modified bitumen samples.

In this sense, and taking into account the relatively low polymer concentrations used, dispersed lightly-toned polymer regions are found in a continuous bitumen dark phase. On the other hand, image analysis carried out on optical observations presented in Figures 3.8A, 3.8B and 3.8C led to polymer phase fractions of 18.2, 19.0 and 7.5 for EVA, LDPE/EVA and SBS respectively, clearly higher than the proportion of polymer added for bitumen modification. Since bitumen

and polymer present not very different density values ( $1.0 \pm 0.1$  g/cm<sup>3</sup>), this fact is indicative of the swelling process of the polymer-rich phase by some bitumen compounds, and the resulting artificially asphaltene-enriched phase (the so-called “physical distillation”).

Hence, interactions between swollen polymer-rich domains give rise to enhanced viscoelastic properties of the modified bitumen at high temperatures. In contrast, the non-dissolved rubber particles (see Figure 3.8D) act as an elastic additive in crumb tyre rubber-modified bitumen, conferring the bitumen lower stiffness at low in-service temperatures (Garcia-Morales et al., 2006).

### **3.3.4 LOW-TEMPERATURE PROCESSING: MICROSTRUCTURE OF REACTIVE POLYMER-MODIFIED BITUMEN**

The rheological changes in the MDI-PEG modified bitumen studied are a consequence of the reaction between polymer isocyanate groups and the most polar groups (-OH; -NH) of some bitumen compounds (Tarannum et al., 2003; Singh et al., 2004; Navarro et al., 2006 and 2007; Carrera et al., 2010a, 2010b; Izquierdo et al., 2011, 2012, 2013). Thus, the analysis, by TLC-FID, of the evolution of the concentration of the different bitumen fractions, after 7 months ageing, in the modified bitumen, as a function of MDI-PEG concentration, evidence noticeable chemical changes in binder composition (see Figure 3.9). Thus, it can be observed that MDI-PEG mainly reacts with the resin fraction. On the other hand, both the asphaltene and aromatic fractions increase beyond the quantity of MDI-PEG added (since the unreacted polymer can be eluded by the same mobile phase). Therefore, this result suggests that the reaction of polar resins and asphaltenes with MDI-PEG increases the

molecular weight of the resulting compounds (Navarro et al., 2006; Navarro et al., 2007; Carrera et al., 2010a, Izquierdo et al., 2013).

These modifications in binder chemical composition also induce some microstructural changes, as shown by the non-reversing component of the heat flow curve obtained by modulated DSC (Figure 3.10), a technique that allows separating glass transitions from order-disorder transitions and has been widely used to identify time-dependent structures developed in bitumen (Tarannum et al., 2003; Singh et al., 2004; Masson and Polomark, 2001).

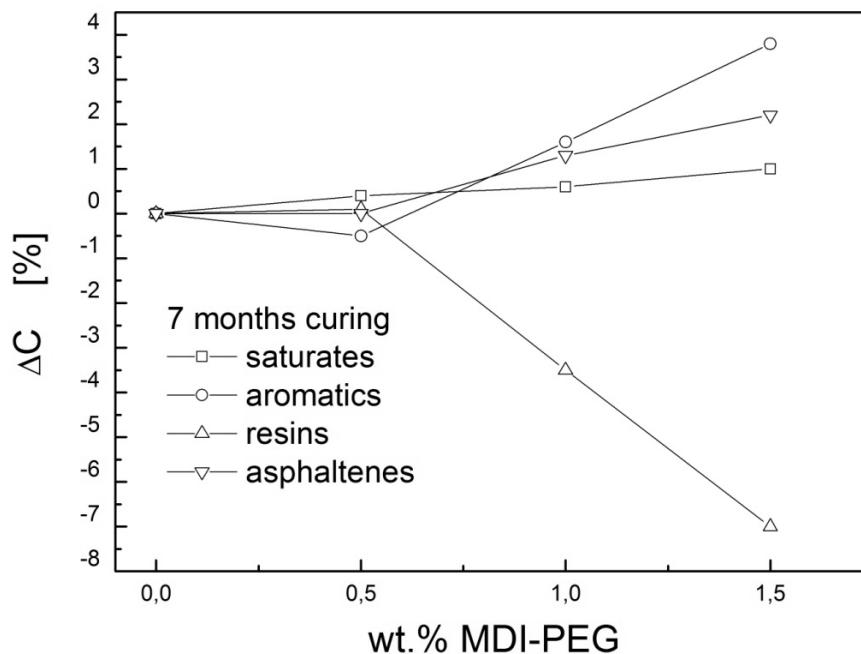


Figure 3.9 Saturates, aromatics, resins and asphaltenes concentration changes in the modified binder, after 7 months curing, as a function of MDI-PEG concentration.

Figure 3.10 shows the non-reversing thermograms for neat and 1% MDI-PEG modified bitumen corresponding to the first and the second heating scans. Taking into account that samples have been stored at ambient conditions for several weeks, the first scan would provide information on bitumen microstructure when it is in a stable thermodynamic state. Furthermore, the second one, upon cooling

from the melt, gives information about its microstructure before it starts evolving towards such a state over time (Masson and Polomark, 2001; Masson et al., 2002).

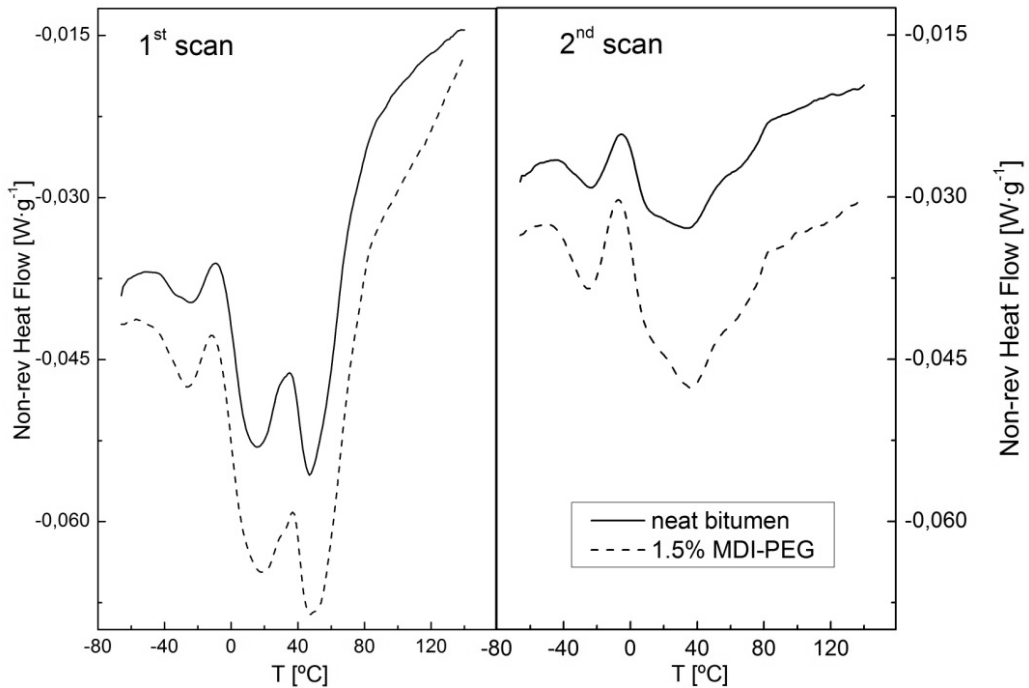


Figure 3.10 Non-reversing heat flow curves for neat and 1%MDI-PEG modified bitumen after 7 months curing.

As Masson et al. (Masson and Polomark, 2001) have previously reported saturates are semicrystalline, aromatics are amorphous, resins, and asphaltenes are mesophasic, and they order in four stages upon cooling from the melt, yielding four specific events in the non-reversing curve. These events that have different extents depending on the thermal history of the sample are: a broad endothermic background approximately from  $-40$  to  $80^{\circ}\text{C}$  (first event), two exotherms located at about  $-10$  and  $35^{\circ}\text{C}$  (second and third event) and, finally an endothermic peak around  $50^{\circ}\text{C}$  (fourth event).

Hence, with relation to the second and third thermal events, caused by a time-dependent crystallization of low and high molecular weight

saturated segments upon cooling, respectively, the height of the exotherm found at  $-10^{\circ}\text{C}$  is inversely proportional to the previous ordering of the above-mentioned compounds, that is, maximum for non-aged samples (second scan) and minimum for samples stored during several weeks (first scan), as can be observed in Figure 3.10.

The fourth stage (endotherm located around  $50^{\circ}\text{C}$ ), on the other hand, arises from the disordering upon heating of the resins and asphaltenes structures that order into a mesophase when annealed (stored during several weeks). This event becomes clearly visible in the first scan since bitumen had sufficient time to properly reorganise, but strongly reduced in the second one (Figure 3.10), pointing out the time-dependent ordering process of the highest molecular weight molecules in bitumen.

On the other hand, when MDSC curves of samples having the same thermal history are analysed important microstructural information can be revealed. As it has been previously mentioned, MDI-PEG addition leads to chemical changes in bitumen since  $-\text{NCO}$  groups react with bitumen polar molecules or even with ambient water forming new urethane/urea bituminous compounds with relatively higher molecular weights (Tarannum et al., 2003; Singh et al., 2004; Navarro et al., 2006 and 2007). Peak analysis of thermal events, shown in Table 3.4, supports this idea, since the area of the fourth endothermic event, directly related to high molecular weight compounds, increases after MDI-PEG addition. By contrast, the area corresponding to the second event, related to low molecular weight saturated segments remains invariable after MDI-PEG addition, because these molecules do not react with the polymer, and so, are not affected by the presence of larger structures.

Table 3.4 Peak areas of 2<sup>nd</sup> and 4<sup>th</sup> thermal events in the non-reversing heat flow.

Sample	scan	$\Delta H$ , 2 <sup>nd</sup> event (J/g)	$\Delta H$ , 4 <sup>th</sup> event (J/g)
Neat bitumen	1 <sup>st</sup>	2.26	4.37
	2 <sup>nd</sup>	1.59	0.08
1% MDI-PEG	1 <sup>st</sup>	2.28	4.82
	2 <sup>nd</sup>	1.60	0.10

### 3.4 CONCLUSIONS

From the experimental results obtained, it can be concluded that a standard bitumen modifier (SBS) or different recycled polymers (EVA, LDPE/EVA blends and crumb rubber) are able to improve binder rheological properties, mainly at high in-service temperatures. In this sense, bitumen modification with 5% wt. EVA/LDPE yields the largest values of the linear viscoelasticity moduli in the whole temperature range tested. At low temperature, thermoplastic polymer-modified bitumen samples (EVA/LDPE, EVA and SBS) undergo remarkable increases in the linear viscoelastic moduli. Crumb tyre rubber-modified bitumen behaves in an opposite way since binder stiffness is reduced. However, the results obtained demonstrate that all the non-reactive polymer-modified bitumen samples studied are largely unstable during storage at high temperature.

On the other hand, the relatively low temperature involved in MDI-PEG modified bitumen processing avoids significant binder oxidation. Although this reactive polymer does not induce a marked modification on the resulting binder just after processing, the linear viscoelastic moduli, as well as viscosity, increased significantly when the binder was cured at ambient conditions. This increase was more

apparent at intermediate temperatures (i.e. 50°C). The enhancement of binder properties caused by MDI-PEG is a consequence of chemical reactions between -NCO groups of the reactive polymer with polar groups of bitumen compounds and, probably, also with air water. Hence, the chemical composition of the binder changes and larger molecules are formed.

In addition, MDI-PEG modified bitumen remains homogeneous when stored at 163°C, in contrast to the samples containing non-reactive polymer, which undergo polymer phase separation (EVA, EVA/LDPE and SBS) or rubber settling problems.

Consequently the use of MDI-PEG reactive polymer is a promising and effective alternative to standard bitumen modifiers for road applications.

In the case of roofing applications, where larger amounts of polymers are used, MDI-PEG could be also very suitable.

### 3.5 REFERENCES

- Ahmedzade, P. (2013) *Constr. Build. Mater.*, **38**, 285-291.
- Airey, G.D. (2004) *J. Mat. Sci.* **39**, 951-959.
- Ait-Kadi, A., Brahim, H., Bousmina, M. (1996) *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1724.
- Alonso, S., Medina-Torres, L., Zitzumbo, R., Avalos, F. (2010) *J. Mater. Sci.*, **45**(10), 2591-2597.
- Bahia, H.U., Zhai, H. (1998) *Prep. Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem.* **43**, 1041-1045.
- Banerjee, A., De Fortier Smit, A., Prozzi, J.A. (2012) *Fuel*, **97**, 603-611.
- Carrera, V., Garcia-Morales, M., Partal, P., Gallegos, C. (2010a) *Rheol. Acta*, **49**(6), 563-572.
- Carrera, V., Partal, P., García-Morales, M., Gallegos, C., Pérez-Lepe, A. (2010b) *Fuel-Process. Technol.*, **91**(9), 1139-1145.
- Cong, P., Yu, J., Chen, S. (2010) *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**(6), 3678-3684.
- Crockford, W.W., Makunike, D., Davison, R.R., Scullin, T., Billiter, T.C. (1995) *Texas Department of Transportation Report 1333-1F*, Texas Transportation Institut, Texas A&M University, College Station, Texas.
- Çubuk, M., Gürü, M., Çubuk, M.K. (2009) *Fuel*, **88**(7), 1324-1328.
- Da Silva, L.S., De Camargo-Forte, M.M., De Alencastro Vignol, L., Cardozo, N.S. (2004) *J. Mat. Sci.* **39**, 539-546.
- Fawcett, A.H., Lor, S-K. (1992) *Polymer*, **33**, 2003.
- Fawcett, A.H., McNally, T. (2001) *Polym. Eng. Sci.* **41**, 1251-1264.
- Feng, Z., Xu, S., Sun, Y., Yu, J. (2012) *J. Test. Eva.*, **40**(5).
- García-Morales, M., Partal, P., Navarro, F.J., Gallegos, C. (2006) *Fuel*, **85** (7-8), pp. 936-943.
- Garcia-Morales, M., Partal, P., Navarro, F.J., Martinez-Boza, F., Gallegos, C. (2007) *Polym. Eng. Sci.* **47**, 181-191.
- Garcia-Morales, M., Partal, P., Navarro, F.J., Martinez-Boza, F., Gallegos, C. (2004) *Energy&Fuels* **18**, 357-364.

García-Morales, M., Partal, P., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F., Gallegos, C. (2007) *Polym. Eng. Sci.* 47, 181-191.

González, O., Munoz, M.E., Santamaria, A. (2006) *Rheol. Acta* 45, 603-610.

González, O., Munoz, M.E., Santamaria, A., Garcia-Morales, M., Navarro, F.J., Partal, P. (2004) *Eur. Polym. J.* 40, 2365-2372.

Ho, R., Adedeji, A., Giles, D.W., Hajduk, D.A., Macosko, C.W., Bates, F.S. (1997) *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 35, 2857.

Hyun, Y.H., Lim, S.T., Choi, H.J., Jhon, M.S. (2001) *Macromolecules* 34, 8084-8093.

Isacsson, U., Lu, X. (2000) *J. Appl. Pol. Sci.* 76, 1811.

Izquierdo, M.A., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2012) *Constr. Build. Mater.*, 30, 706-713.

Izquierdo, M.A., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2013) *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 704-711.

Izquierdo, M.A., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2011) *Fuel*, 90(2), 681-688.

Jasso, M., Bakos, D., MacLeod, D., Zanzotto, L. (2013) *Constr. Build. Mater.*, 38, 759-765.

Kandhal, P.S., Cooley, L.A. (2003) *Transport Res Board. National Cooperative Highway Research, Program Report 508.*

Kim, T.H., Lim, S.T., Lee, C.H., Choi, H.J., Jhon, M.S. (2003) *J. Appl. Polym. Sci.* 87, 2106.

Kök, B.V., Çolak, H. (2011) *Constr. Build. Mater.*, 25(8), 3204-3212.

Kök, B.V., Yilmaz, M., Guler, M. (2011) *Fuel*, 90(10), 3093-3099.

Lim, S.T., Lee, C.H., Choi, H.J., Jhon, M.S. (2003) *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* 41, 2052-2061.

Lu, X., Isacsson, U. (2002) *Constr. Build. Mater.* 16, 15-22.

Lu, X., Isacsson, U., Ekblad, J. (2003) *Mater. Struct.* 36, 652-656.

Masson, J.-F., Polomark, G.M. (2001) *Thermochim Acta*, 374 105-114.

Masson, J.-F., Polomark, G.M., Collins, P. (2002) *Energy Fuel*, 16 470-476.

McGennis, R.B. (1995) *Transport Res Rec* 1488, 62-71.

Min, K.E., Jeong, H.M. (2013) *J. Ind. Eng. Chem.*, 19(2), 645-649.

Navarro, F.J., Partal, P., Martínez-Boza, F., Gallegos, C. (2004) *Fuel*, 83 (14-15) pp. 2041-2049.

Navarro, F.J., Partal, P., Martínez-Boza, F., Gallegos, C. (2007) *Fuel* 86(15), 2291-2299.

Navarro, F.J., Partal, P., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2007) *J of App Polym Sci*, 104 (3), pp. 1683-1691.

Navarro, F.J., Partal, P., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C., Bordado, J.C.M., Diogo, A.C. (2006) *Mech. Time Dependent Mater.* 10, 347-359.

Partal, P., Martínez-Boza, F.J., Conde, B., Gallegos, C. (1999) *Fuel* 78, 1-10.

Pérez-Lepe, A., Martínez-Boza, F.J., Attané, P., Gallegos, C. (2006) *J. Appl. Polym. Sci.* 100, 260-267.

Polacco, G., Kříž, P., Filippi, S., Stastna, J., Biondi, D., Zanzotto, L. (2008) *Eur. Polym. J.*, 44(11), 3512-3521.

Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D., Antonelli, F., Vlachovicova, Z., Zanzotto, L. (2004) *Journal of Colloid and Interface Science*; 280(2): 366-373.

Polacco, G., Stastna, J., Vlachovicova, Z., Biondi, D., Zanzotto, L. (2004b) *Polym. Eng. Sci.* 44, 2185-2193.

Rojas, J.M., Hernández, N.A., Manero, O., Revilla, J. (2010) *J. Appl. Polym. Sci.*, 115(1), 15-25.

Sekar, V., Selvavathi, V. Sriram, V., Sairam, B. (2002) *J. Pet. Sci. Technol.* 20, 535-547.

Singh, B., Tarannum, H., Gupta, M. (2003) *J. Appl. Polym. Sci.* 90, 1365.

Singh, B., Tarannum, H., Gupta, M. (2004) *Constr. Build. Mater.* 18, 591-601.

Singh, B., Tarannum, H., Gupta, M. (2004) *Constr. Build. Mater.* 18, 591-601.

Tarannum, H., Singh, B., Gupta, M. (2003) *J. Appl. Polym. Sci.* 90, 1365-1377.

Wu, S., Han, J., Pang, L., Yu, M., Wang, T. (2012) *Constr. Build. Mater.*, 33, 133-138.

Yildirim, Y. (2007) *Constr. Build. Mater.* 21, 66-72.

Zanzotto, L., Kennepohl, G.J. (1996) *Transport. Res. Rec.* 1530, 51-58.



---

**EFFECT OF FORMULATION ON MDI-  
PEG MODIFIED BITUMEN**



---

## **4 EFFECT OF FORMULATION ON MDI-PEG MODIFIED BITUMEN**

### **4.1 INTRODUCTION**

According to the results presented in Chapter 3, MDI-PEG reactive polymer offers an interesting alternative for traditional polymers to modify bitumen. However, this preliminary study focused on evaluating the modification ability, at low concentration, for road paving applications. In order to explore other alternatives uses, formulations with larger MDI-PEG concentrations have been studied in the present Chapter.

In this chapter, the suitability of a reactive polymer, synthesized by reaction of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) with a low molecular weight polyethylene-glycol (PEG), as a modifying agent for the manufacture of bitumen-based waterproof membranes, is evaluated.

The main goal of this Chapter is to analyse the effect of polymer concentration on the thermorheological behaviour of the resulting membranes. In addition, taking into account that ambient curing time can greatly affect the mechanical properties, this effect has been carefully studied for all the studied formulations.

## 4.2 EXPERIMENTAL

### 4.2.1 MATERIALS

Bitumen with a penetration grade of 150/200, provided by Cepsa (Spain), was used as base material for polymer modification. The results of selected technological tests carried out on bitumen samples, and the ASTM standards used are presented in Table 4.1.

Table 4.1 Physico-chemical characteristics of the bitumen studied.

	ASTM standard	Value
Penetration grade [dmm]	D5	200
Asphaltene content [wt.%]	D3279	22.3
R&B softening temp [°C]	D36	46
Ductility @ 25°C [cm]	D133	100

Two different types of polymers have been used as modifying agents: the first one, belonging to the category of the so-called ‘reactive polymers’, because of the presence of isocyanate groups, was a polyethylene-glycol functionalized by polymeric MDI (4,4'-diphenylmethane diisocyanate), henceforth MDI-PEG, with an average  $M_w$  of 784 g·mol<sup>-1</sup>, polydispersity ( $M_w/M_n$ ) of 1.8 and an average functionality of 2.8. This polymer was synthesized by reaction of PEG (donated by Repsol YPF, Spain) and polymeric MDI (supplied by T.H. TECNIC, S.L., Spain), selecting a molar ratio PEG/MDI of 1:5, in N<sub>2</sub> atmosphere, at a temperature comprised between 30-40°C, for 48 hours and under agitation. The resulting polymer was in liquid form

with light brownish colour (Newtonian viscosity of 182 mPas at 25°C and 10.9 mPas at 90°C). The second one was a styrene–butadiene–styrene (SBS) triblock copolymer, Kraton D-1101, provided by Shell Chemical Company (UK) (31 wt.% styrene content,  $M_w=1.5\cdot 10^5$  g/mol, and  $M_n=8.98\cdot 10^4$  g/mol).

#### **4.2.2 MODIFIED BITUMEN PROCESSING**

Blends of bitumen and polymer (with a concentration ranging from 2 to 10 wt.%) were prepared in an open tank, using an IKA RW-20 mixer (Germany) equipped with a four-blade propeller. Samples were processed for 1 hour, at 90 °C, and a rotating speed of 1200 rpm. The specific effects of temperature and agitation on neat bitumen were assessed by processing bitumen under the above described conditions, which will be referred to as ‘processed bitumen’ hereafter. With regards to polymer modification, a blend of SBS-bitumen containing 12 wt.% of polymer, a formulation commonly used in the roofing industry, was prepared for the sake of comparison. That blend was processed for 4 hours, at 180°C and 1200 rpm, using the mixing device previously detailed.

#### **4.2.3 TESTS AND MEASUREMENTS**

Oscillatory shear tests, from 0.01 to 100 rad/s, at -20°C, within the linear viscoelasticity region, were conducted in a controlled-stress rheometer RS-150 from Haake (Germany), using a plate-and-plate geometry (10 mm diameter, 1 mm gap). Viscous flow measurements, at 60°C, were carried out with the same RS-150 rheometer, using a plate-and-plate geometry (35 mm diameter, 1 mm gap). At least two replicates of each test were done.

Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) tests were developed with a calorimeter Q-100 (TA Instruments, USA). Samples of 5-10 mg were pressed into hermetic aluminium pans and subjected to the same testing procedure: heated from room temperature up to 120°C, equilibrated at that temperature for 15 minutes, cooled from the melt down to -80°C, and subsequently subjected to a modulated heating ramp up to 120°C. A heating rate of 5°C/min, amplitude of modulation of  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ , and a period of 100 s were used for all the samples tested. Nitrogen was used as purge gas, with a flow rate of 50 mL/min.

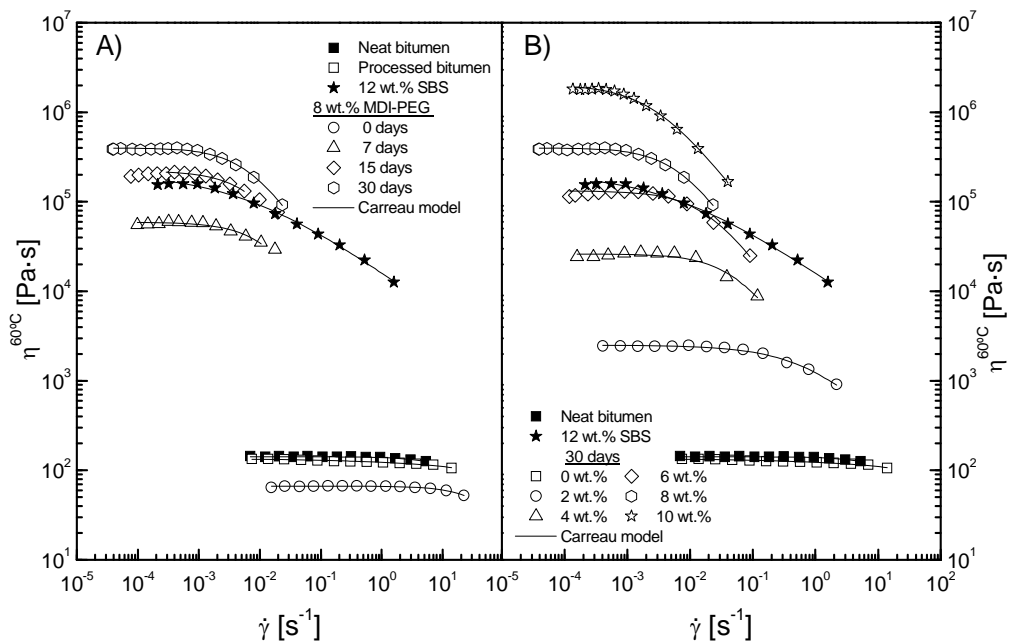
The microstructural characterization of the samples was carried out by means of Atomic Force Microscopy (AFM), with a Multimode AFM connected to a Nanoscope IV scanning probe microscope controller (Digital Instruments, Veeco Metrology Group Inc., Santa Barbara, USA). All the images were acquired in tapping mode at 50 °C. The samples were prepared by heat-casting, a method that causes a negligible effect on the material morphology if compared to solvent-casting.

## **4.3 RESULTS AND DISCUSSIONS**

### **4.3.1 VISCOUS BEHAVIOUR AT HIGH IN SERVICE TEMPERATURES**

The flow curves of neat, processed and modified bitumen samples, at 60° C, are shown in Figure 4.1. Particularly, Figure 4.1A shows the viscous flow curves for a modified bitumen having 8 wt.% MDI-PEG, as a function of curing time, ranging from 0 (just after processing and, therefore, non-cured sample) up to 30 days. On the other hand, viscosity curves of modified bitumen after a curing period of 30 days,

as a function of polymer concentration (2-10 wt.%), are presented in Figure 4.1B. Curves corresponding to neat and processed bitumen samples have been also included in both figures for the sake of comparison. As can be observed in Figure 4.1A, the addition of 8 wt.% MDI-PEG to bitumen seems to produce a different effect on cured and non-cured binder viscosities. Thus, the viscosity values corresponding to the non-cured modified bitumen are clearly lower than those for neat bitumen, due to a plasticizing effect as a consequence of the addition of a high concentration of a liquid prepolymer with low viscosity.



**Figure 4.1** Viscous flow curves, at 60°C, for 8 wt.% MDI-PEG modified bitumen, as a function of curing time (A), and for MDI-PEG modified bitumen samples after a curing period of 30 days, as a function of the polymer concentration (B).

The scarce polymer-bitumen bonds formed during mixing, which would lead to an enhancement of the bitumen viscosity at 60°C, are not significant enough so that they mitigate the above mentioned plasticizing effect. However, a dramatic increase in the viscosity values of this modified bitumen is noticed after the first week of

curing and continues, although at a smaller extent, after 15 and 30 days of curing. In addition, viscosity increases as MDI-PEG concentration does (Figure 4.1B), being higher for all the concentrations tested, after 30 days of curing, than that corresponding to neat bitumen at the same shear rate.

Aiming to compare the rheological behaviour shown by the MDI-PEG modified bitumen studied with that for a bitumen modified with a conventional polymer, a 12 wt.% SBS-modified bitumen (typical concentration used in the manufacture of roofing membranes (Kluttz, 2001) was prepared. Viscous flow tests were carried out at 60°C, and the results included in Figure 4.1. As can be observed, 8 wt.% MDI-PEG modified bitumen shows, after only 15 days of curing, slightly higher viscosity values than the model bitumen-SBS formulation (Fig. 4.1A). In addition, 6 wt.% MDI-PEG modified bitumen, after 30 days of curing, reaches similar viscosity values to those obtained with the model modified bitumen (Fig. 4.1B). Hence, the use of this isocyanate-based polymer would reduce the amount of polymer necessary to achieve suitable bitumen viscosities at high in-service temperatures.

Regarding the effect of processing, the neat bitumen studied did not undergo any significant oxidation under the same experimental conditions used for bitumen modification with MDI-PEG. Oxidation, which is characterized by a transformation of aromatics into resins and these into asphaltenes, leads to a remarkable bitumen hardening during processing, the so-called primary aging (Wegan and Nielsen, 2001; Pérez-Lepe et al., 2003; Cong et al., 2010). Thus, both the processed bitumen and the as-received bitumen (neat bitumen) samples display approximately the same viscosity values at 60°C. On the other hand, no significant differences were found between their

asphaltene contents, 22.7 wt.% and 22.3 wt.%, respectively (see Tables 4.1 and 4.2).

Table 4.2 Evolution of n-heptane insoluble concentration (asphaltene content) with curing time for 8 wt.% MDI-PEG modified bitumen.

Curing time [days]	Content [wt.%]
0	24.9
15	26.8
30	30.8
Neat bitumen*	22.3
Processed bitumen*	22.7
* Value included for the sake of comparison	

These values should not be surprising, taking into account the mild processing conditions necessary to disperse the reactive polymer into the bitumen (90°C and 1 hour). As a consequence, binder viscosity enhancement can be entirely attributed to polymer modification, and not to oxidation, a phenomenon that leads to a worse performance of bitumen at low temperature (Pérez-Lepe et al., 2003).

As shown in Figure 4.1, unmodified bitumen samples exhibit a predominant Newtonian behaviour in the whole range of shear rates tested. As reported by Sawatzky et al. (1992), bitumen behaves as a Newtonian fluid at moderate and high temperatures. On the contrary, MDI-PEG modified bitumen always presents a Newtonian region at low shear rates followed by a shear-thinning behaviour above a 'critical' shear-rate value. The Carreau model fits this flow behaviour fairly well:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{[1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^2]^s} \quad (4.1)$$

where  $\eta_0$  [Pa·s] is the zero-shear-rate-limiting viscosity,  $\lambda$  [s] is a time constant whose inverse approximately matches the value of shear rate corresponding to the onset of the shear-thinning region, and 's' is a parameter related to the slope in that region.

The evolution of  $\eta_0$ , at 60°C, with curing time for the modified bitumen samples studied are presented in Figure 4.2, as a function of MDI-PEG concentration.

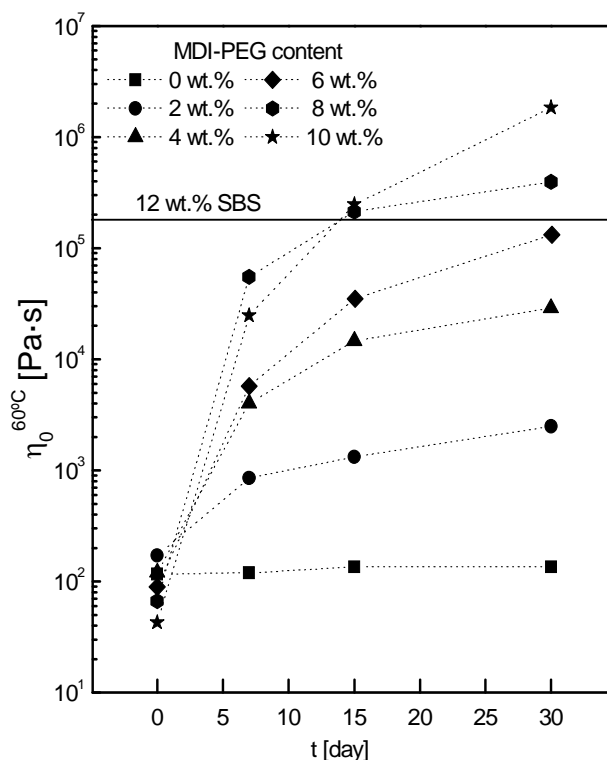


Figure 4.2 Evolution of the Newtonian viscosity  $\eta_0$  with curing time, as a function of MDI-PEG concentration.

The values of the fitting parameters, 's' and  $\lambda$ , corresponding to samples after 30 days curing, are gathered in Table 4.3. Figure 4.2

shows that a concentration of MDI-PEG above 4 wt% leads to a remarkable decrease in non-cured modified bitumen viscosities (0 days of curing) with respect to the neat bitumen, as a consequence of the above mentioned plasticizing effect of the reactive polymer.

Table 4.3 Evolution of the Carreau model parameters, 's' and  $\lambda$ , at 60°C, as a function of MDI-PEG concentration, after 30 days curing.

Polymer content [wt.%]	's'	$\lambda$ [s]
2	0.155	10
4	0.261	67
6	0.332	122
8	0.316	408
10	0.345	742
12 wt% SBS*	0.173	502
* Value included for the sake of comparison		

However, a concentration of 2 wt.% MDI-PEG produces a viscosity enhancement, even if the sample is tested just after processing (non-cured sample), an effect already reported (Navarro et al., 2007) in Chapter 3. Thus, non-cured sample viscosities seem to be the result of a balance between the viscosity enhancement caused by reactions occurring during processing and the decrease due to the plasticizing effect, and depends upon polymer concentration (Carrera et al., 2010). Moreover, polymer addition has always a positive effect on the bitumen viscosity after 1 week or longer periods of curing, more important as curing time increases. Contrary to MDI-PEG modified bitumen, a significant increase of viscosity with time is not observed for processed bitumen and SBS modified bitumen.

In the same way, as may be deduced from the increasing values of the parameter 's' and the time constant  $\lambda$  (see Table 4.3), a more pronounced shear-thinning behaviour results from an increase in MDI-PEG concentration. Given the existing relation among the parameter 's' and the time constant  $\lambda$ , and the material behaviour, it can be concluded that the 'critical' shear rate for the onset of the shear thinning region decreases and the slope of that region increases as polymer concentration increases, because a more complex microstructure develops throughout the resulting material. As a result, higher MDI-PEG concentration and longer curing time give rise to a new bitumen-polymer composite which becomes more sensitive to shear.

In relation to the behaviour of the modified bitumen at high in-service temperatures, Ring and Ball (R&B) softening tests (ASTM D36) were also carried out (Figure 4.3). At every selected MDI-PEG concentration, an increase in curing time yields an increase in the softening point, much more significant for the highest polymer concentrations. Moreover, R&B softening temperatures of the cured samples (15 and 30 days) increase with respect to that of neat bitumen as MDI-PEG content does. On the contrary, the softening point has been found to decrease below the value corresponding to the neat bitumen in the case of non-cured samples, a fact related to the already commented plasticizing effect which makes the blends become softer.

As can be seen, the bitumen used presents the same softening point value before (neat bitumen) and after processing (0 wt.% MDI-PEG), a fact that, once again, points out a lack of primary ageing (Figure 4.3). Furthermore, this R&B softening test has been carried out on a 12 wt.% SBS modified bitumen sample, and the result has been

included in Figure 4.3. A much higher softening point value is observed for this last modified bitumen, an effect that can be explained if the rheological behaviours of the different PMBs are compared.

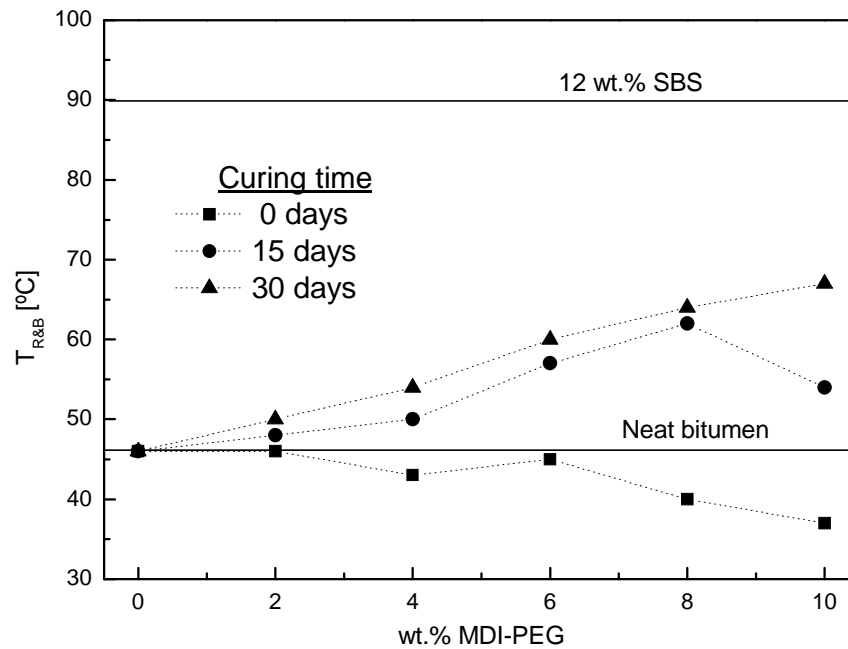


Figure 4.3 Evolution of R&B softening temperature with MDI-PEG concentration, as a function of curing time.

Thus, the results presented in Table 4.3 (parameter 's' and time constant  $\lambda$ ) indicate that a microstructure very susceptible to shear appears after bitumen is modified with a high concentration of MDI-PEG after a long period of curing, and, consequently, a very pronounced decrease in viscosity would occur if the sample is subjected to a large strain. In that sense, it should be noted that the R&B softening point is the temperature at which softened bitumen contained in a ring and under the weight of a steel ball touches a plate set below the ring, that is, a test involving significant strains. As a result, the bitumen modified with the reactive polymer studied

seems to exhibit a higher susceptibility to the combined application of static loads and high temperatures, than that containing an elastomer (SBS). Thus, and considering the actual values required for roofing membranes, the results corresponding to this test should be somehow improved, in order to guarantee the absence of viscous flow and permanent deformation.

### **4.3.2 THERMAL AND VISCOELASTIC BEHAVIOURS AT LOW IN-SERVICE TEMPERATURE**

The evaluation of the rheological behaviour, at low in-service temperatures, of the MDI-PEG modified bitumen and the reference blend containing SBS has also been considered in the present study.

Figure 4.4 shows the frequency dependence of the storage and loss moduli, as a function of curing time, for the bitumen-polymer blends having 8 wt.% MDI-PEG or 12 wt.% SBS, respectively, at -20 °C. The linear viscoelastic functions for the neat bitumen have also been included.

As Figure 4.4 clearly displays, both  $G'$  and  $G''$ , which monotonously increase with frequency, become higher as curing time does, being this relative increase more important in the lowest frequency range. Nevertheless,  $G'$  and  $G''$  curves corresponding to the bitumen modified with MDI-PEG always remain below those for neat bitumen, even in the case of a sample which was cured for 30 days. This fact seems to indicate that the mechanical properties of this new composite are also affected, at low temperature, by the previously mentioned plasticizing effect, even in a higher extent than at 60°C (Figure 4.1A). A different rheological response is obtained when 12 wt.% SBS is added to bitumen. In this case, an important decrease in

the values of  $G'$  and  $G''$ , in relation to neat bitumen, is observed in the high frequency region, causing a delay in the value of frequency (or temperature) at which glass transition appears.

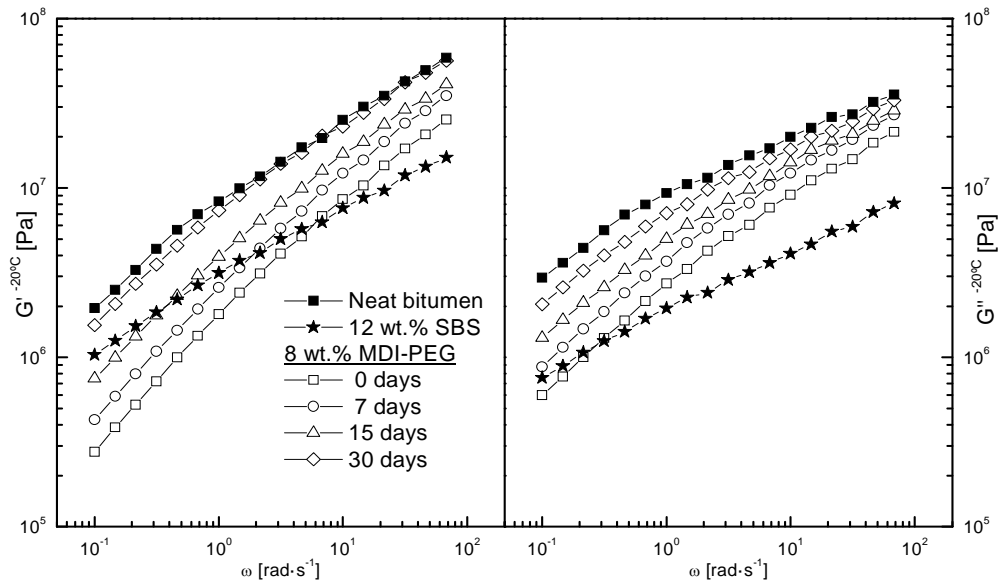


Figure 4.4 Frequency dependence, at  $-20^{\circ}\text{C}$ , of the storage and loss moduli, as a function of curing time, for a selected PMB containing 8 wt.% MDI-PEG.

The elastic nature of SBS yields a decrease in the high values of stiffness arising in bitumen upon the application of loads at very high frequency, as well as in its thermal susceptibility, two facts that make it become one of the most appropriate polymers for bitumen modification at low temperatures (Kök et al., 2011; Larsen et al., 2009; Navarro et al., 2005; Becker et al., 2001). In that sense, Yildirim reported that elastomers show a better performance than neat bitumen or bitumen modified with chemically reactive polymers when tested in the low temperatures range (Yildirim, 2007; Ahmedzade, 2013).

In addition, the thermal behaviour of the neat and different MDI-PEG modified bitumen samples have been analysed by means of

Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC), a technique which allows the separation of reversing and non-reversing thermal events (Masson and Polomark, 2001; Masson et al., 2002), providing important information on bitumen composition and microstructure.

Figure 4.5 presents curves corresponding to the reversing events for neat bitumen, as well as for selected MDI-PEG modified bitumen samples containing different polymer concentrations, after 30 days of curing.

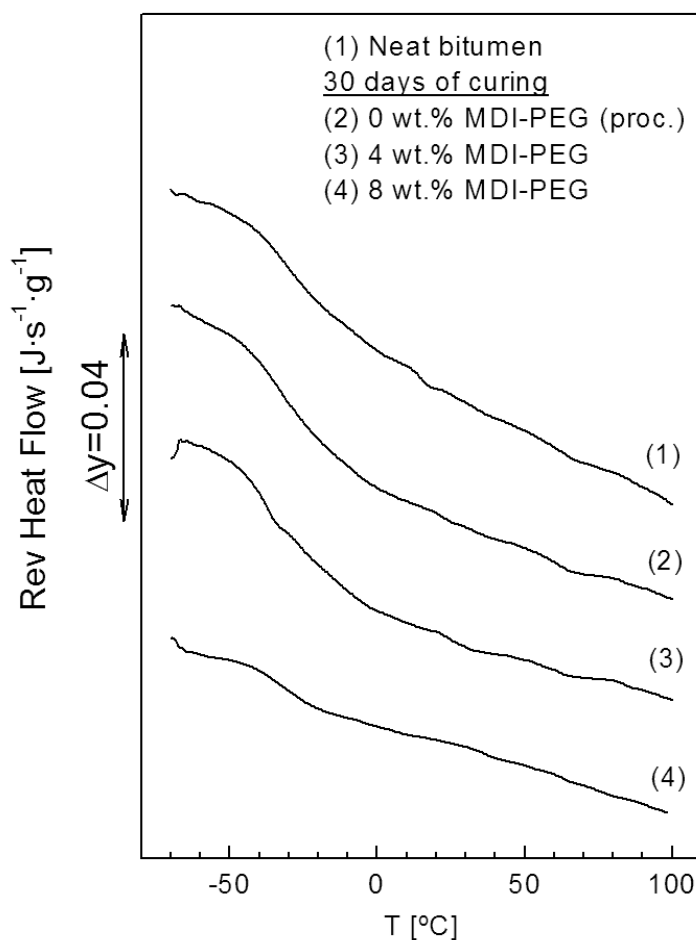


Figure 4.5 Reversing heat flow curves for selected MDI-PEG modified bitumen samples after a curing period of 30 days, as a function of polymer concentration.

As reported by Masson and Polomark (2001), a glass transition at very low temperature, resulting from the overlapping of two glass

transitions corresponding to saturates and aromatics in the maltenic fraction and largely influenced by bitumen composition, is observed in the reversing heat flow curve. Thus, the neat bitumen employed in this work presents a glass transition at about  $-32.3^{\circ}\text{C}$  (Table 4.4). This transition shifts to lower temperatures after the addition of increasing quantities (4 and 8 wt.%) of the reactive polymer, reaching  $-35.1$  and  $-36.4^{\circ}\text{C}$ , respectively (Table 4.4). Compounds having a plasticizing effect when mixed with other materials have been reported to reduce the glass transition temperature of the matrix (Starck and Löfgren, 2007).

It is worth pointing out that after 30 days of curing, with the consequent reactions between the non-reacted MDI-PEG and the polar compounds in the bitumen, the value of  $T_g$  corresponding to the modified bitumen with the highest polymer content is still lower than that for neat bitumen, a fact that supports the behaviour already detected from oscillatory shear tests at low temperature (see Figure 4.4).

In addition, no significant differences between the values of  $T_g$  corresponding to neat and processed bitumen were found, an issue related to the mild processing conditions required.

Table 4.4 Evolution, with MDI-PEG concentration, of the glass transition temperature and  $\Delta H$  corresponding to the endotherm located at  $60^{\circ}\text{C}$ , for selected PMBs, after 30 days of curing (see Figures 4.5 and 4.6).

	$T_g$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$\Delta H$ [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
Neat bitumen	-32.3	0.23
0 wt.% MDI-PEG	-33.0	0.25
4 wt.% MDI-PEG	-35.1	0.33
8 wt.% MDI-PEG	-36.4	0.74

### 4.3.3 BITUMEN MODIFICATION AND MICROSTRUCTURE

Bitumen is known to be a multiphase system mainly composed of two fractions: maltenes (this one containing three different types of compounds: saturates, aromatics and resins) and asphaltenes. The above described bitumen modification by MDI-PEG seems to be the result of chemical reactions, occurring during curing, between  $-NCO$  groups in the reactive polymer with hydroxyl ( $-OH$ ) and amine ( $>NH$ ) groups of polar compounds present in bitumen (Polacco et al., 2004a and 2004b; Navarro et al., 2007; Izquierdo et al., 2012).

The analysis of the n-heptane insoluble fraction of a selected 8 wt.% MDI-PEG modified bitumen, subjected to curing times of 0, 15 and 30 days (see Table 4.2), might shed some light on that issue. The content of the above mentioned insoluble fraction was seen to increase from 22.7 wt.% for the processed unmodified bitumen up to 24.9 wt.% for the non-cured modified bitumen, and then up to 30.8 wt.% after 30 days of curing. Given that the non-reacted MDI-PEG is supposed to be removed when the insoluble fraction is washed with n-C<sub>7</sub> during the filtration (ASTM D3279), the reported results would suggest the appearance of compounds with a higher molecular weight, formed by the interaction between the reactive polymer and polar compounds in bitumen, with the consequent increase in the insoluble fraction, most of it occurring during the curing period after processing.

In this sense, Figure 4.6 displays non-reversing heat flow thermograms for the same systems selected in Figure 4.5, which can be used to differentiate time-dependent structures developed in bitumen. They clearly show the four-stage development of bitumen microstructure reported by Masson et al. (2002), instead of the three

stages originally indicated by Masson and Polomark (2001): an endothermic background approximately from  $-40$  to  $80^{\circ}\text{C}$ , two exotherms located at about  $-10$  and  $35^{\circ}\text{C}$ , and finally an endothermic peak around  $50^{\circ}\text{C}$ , this one being related to the diffusion of relatively large and high molecular weight structures, as those found in resins and asphaltenes, to form independent domains. Once again, the formation of higher molecular weight compounds by reaction of MDI-PEG and bitumen molecules containing polar groups is evidenced, as the significant increase with concentration undergone by the endothermic peak at  $50^{\circ}\text{C}$  makes clear (Figure 4.6 and Table 4.4).

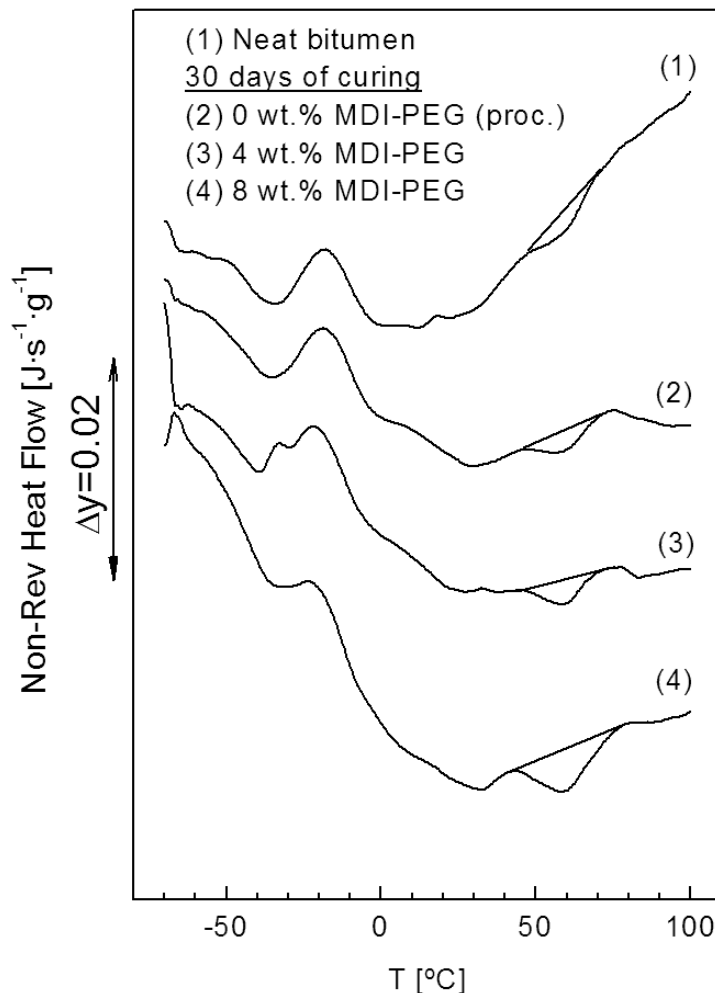


Figure 4.6 Non-reversing heat flow curves for selected MDI-PEG modified bitumen samples after a curing period of 30 days, as a function of polymer concentration.

Some of the rheological and technological results so far reported may be supported by means of Atomic Force Microscopy (AFM) observations in tapping mode. Phase imaging provides images by monitoring the difference between the oscillation signal sent to the instrument cantilever and its actual oscillation as affected by tip-sample interactions. The phase lag ( $\delta$ ) is analogous to that obtained during rheological measurements where  $\tan(\delta) = \text{loss modulus} / \text{storage modulus}$  (Ferry, 1980). Hence, this technique provides for the mapping of domains with various rheological or adhesive properties (Masson et al., 2006).

Figure 4.7 shows AFM micrographs corresponding to the neat bitumen and three MDI-PEG modified bitumen samples containing 2, 8 and 10 wt.% polymer, respectively, and cured for a period of 11 months, at room temperature, and analysed by AFM at 50°C. Figure 4.7A presents the AFM image for the neat bitumen employed in this investigation. Two regions, with two different tones of grey (dark and light), can be clearly distinguished. Each of them, according to the bitumen colloidal model (Redelius, 2000; Lesueur et al., 1996), would correspond to the maltenic and asphaltenic phases respectively, showing different surface mechanical properties. Thus, solid particles of asphaltenes covered by a solid shell of resins (light area) present a higher level of elasticity than that for the dark area, corresponding to the maltenic matrix in which asphaltenes are dispersed. This explanation is also in good agreement with Environmental Scanning Electron Microscopy (Michon, 1998) and AFM (Masson et al., 2006) observations previously reported.

It is interesting to note that an increase in the dark region surface area would have been observed with increasing temperature because, as stated by the colloidal model, a larger quantity of the

resins around the asphaltenes micelles would remain dissolved (Navarro, 2007).

Figures 4.7B to 4.7D show the AFM images for samples of polymer modified bitumen with 2, 8 and 10 wt.% of MDI-PEG, respectively, at the same testing temperature of 50°C.

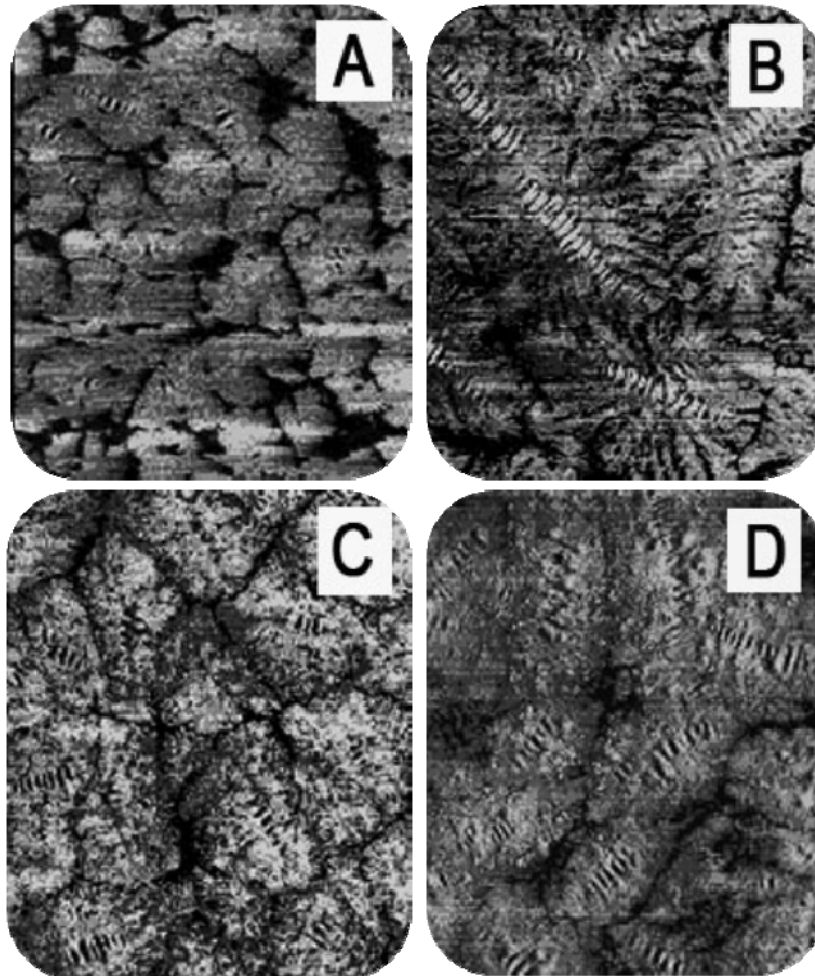


Figure 4.7 AFM micrographs, at 50°C, for the neat bitumen (A), as well as for modified bitumen samples containing 2 (B), 8 (C) and 10 (D) wt.% of MDI-PEG, after a period of curing of 11 months (micrograph dimensions: 50×50  $\mu\text{m}^2$ ).

As can be noticed, a higher concentration of the reactive polymer used gives rise to more compact asphaltenic regions, and a decreasing number of streaks of the softest phase (the dark one). Polymer addition contributes to the development of a new microstructure which has been proved to present a more satisfactory

performance at increased temperatures, due most probably to the above reported formation of chemical bonds between polymer and polar compounds within bitumen.

In addition, AFM observations seems to support the results obtained from the viscous flow experiments carried out on the MDI-PEG modified bitumen samples, at 60°C, and displayed in Figure 4.1B. In that sense, the addition of increasing quantities of polymer yields bitumen-based composites with higher low-shear-rate viscosities and lower values of the ‘critical’ shear rate, a rheological response typical of more structured materials. Likewise, such a microstructure decreased material susceptibility to temperature, as seen in Figure 4.3, in which the R&B softening points measured increase as polymer concentration does.

## 4.4 CONCLUSIONS

The results obtained seem to support the use of a reactive polymer, synthesized by reaction of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) with a low molecular weight polyethylene-glycol (PEG), as a modifying agent in the preparation of bitumen-based coating materials.

The selected low molecular weight reactive MDI-PEG enables easier processing conditions because of its liquid characteristics and low viscosity, which allow it to be properly dispersed into bitumen to form a homogeneous material.

Polymer addition, at any selected concentration (2-10%), leads to a positive effect on bitumen viscosity after periods of curing above 1 week. This fact may be due to further reactions between bitumen compounds containing polar groups and -NCO groups that did not

react during processing. However, concentrations of MDI-PEG equal to or below 2 wt.% produced a viscosity enhancement even in the absence of curing. Moreover, the use of this isocyanate-based modifier seems to reduce the concentration of polymer needed to achieve modified bitumen with suitable viscosity at high in-service temperatures.

An increase in the binder viscosity after polymer addition would lead to a reduction in viscous flow and permanent deformation at high in-service temperatures, a point that might be of particular interest in hot climate locations.

On the other hand, the linear viscoelastic functions, at low temperature, corresponding to the MDI-PEG/bitumen blends studied are also affected by the above reported plasticizing effect, showing  $G'$  and  $G''$  an important decrease in relation to the neat bitumen, leading to a decrease in the glass transition temperature of the material.

AFM observations proved that, after curing, increasing concentrations of the reactive polymer used give rise to more compact asphaltenic regions, and, consequently, contribute to the development of new microstructures which yield more satisfactory performance at increased temperatures. However, such microstructures seem to be strongly affected by temperature and shear stress.

## 4.5 REFERENCES

- Ahmedzade, P. (2013) *Constr. Build. Mater.*, 38, 285-291.
- Becker, Y., Méndez, M.P., Rodríguez, Y. (2001) *Visión Tecnológica*;9:39-50.
- Carrera, V., García-Morales, M., Partal, P., Gallegos, C. (2010) *Rheol. Acta*, 49(6), 563-572.
- Cong, P., Chen, S., Yu, J., Wu, S. (2010) *Constr. Build. Mater.*, 24(12), 2554-2558.
- Ferry, J.D. (1980) *Viscoelastic Properties of polymers*. New York: John Willey and Sons.
- Izquierdo, M.A., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2012) *Constr. Build. Mater.*, 30, 706-713.
- Kluttz, R.Q. (2001) *Constr Specifier*, 54 41-47.
- Kök, B.V., Yilmaz, M., Guler, M. (2011) *Fuel*, 90(10), 3093-3099.
- Larsen, D.O., Alessandrini, J.L., Bosch, A., Cortizo, M.S. (2009) *Constr. Build. Mater.*, 23(8), 2769-2774.
- Lesueur, D., Gerard, J.-F., Claudy, P., Létoffé, J.-M., Planche, J.-P., Martin, D. (1996) *J Rheol*;40:813-836.
- Masson, J.-F., Leblond, V., Margeson, J. (2006) *J Microsc*;221:17-29.
- Masson, J.-F., Polomark, G.M. (2001) *Thermochim Acta*;374:105-114.
- Masson, J.-F., Polomark, G.M., Collins, P. (2002) *Energy Fuel*;16:470-476.
- Michon, L.C., Williams, T.M., Miknis, F.P., Planche, J.-P., Martin, D. (1998) *Petrol Sci Technol*; 16:797-809.
- Navarro, F.J., Partal, P., García-Morales, M., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2007) doi: 10.1016, *J. Fuel*. 01.023.
- Navarro, F.J., Partal, P., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2005) *Europ Polym J*; 41:1429-1438.
- Pérez-Lepe, A., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C., González, O., Muñoz, M.E., Santamaría, A. (2003) *Fuel*; 82:1339-1348.
- Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D., Antonelli, F., Vlachovicova, Z., Zanzotto, L. (2004a) *J Colloid Interf Sci*; 280:366-373.

*Polacco, G., Stastna, J., Vlachovicova, Z., Biondi, D., Zanzotto, L. (2004b) J Polym Eng Sci; 44:2185-2193.*

*Redelius, P.G.(2000) Fuel;79:27-35.*

*Sawatzky, H.B., Farnand, J., Houde, Jr., Clelland, I. (1992) Symposium on Chemistry of Asphalt and Asphalt-Aggregates Mixes. Washington, DC: American Chemical Society. p. 1427-1436.*

*Shell-Bitumen UK (1990) The Shell Bitumen Handbook. Chertsey: Shell Bitumen UK.*

*Starck, P., Löfgren, B. (2007) J Mater Sci;42:676-685.*

*Wegan, V., Nielsen, B.C. (2001) Report Number 87-90145-85-8. Roskilde (Denmark); Danish Road Directorate.*

*Yildirim, Y. (2007) Constr Build Mater; 21:66-72.*



---

**EFFECT OF PROCESSING TEMPERATURE  
ON BITUMEN/MDI-PEG REACTIVITY**



---

## **5 EFFECT OF PROCESSING TEMPERATURE ON BITUMEN/MDI-PEG REACTIVITY**

### **5.1 INTRODUCTION**

Previous Chapters have pointed out that MDI-PEG seems to be a promising alternative to traditional polymers to modify bitumen for both road paving and roofing applications.

However it is worth noting that modification with reactive polymers strongly depends on bitumen composition and chemical nature. Thus, a different degree of modification should be expected for bitumen coming from other sources.

Hence, this Chapter studies the effect of MDI-PEG reactivity on two bitumens of different penetrations and chemical compositions. Additionally, the previous formulation studied has been performed under the same processing conditions at temperature of 90°C.

In this sense, this Chapter also analyses the effect of processing temperature and mixing time on bitumen-MDI reactivity. Thus the rheological behaviour and thermal stability have been studied at different processing temperatures and mixing times. Moreover, the effect of the processing temperature on the short-term (during processing) and long-term (during curing) modification of bitumen with an isocyanate-based reactive polymer has been evaluated.

## 5.2 EXPERIMENTAL

### 5.2.1 MATERIALS

Two different types of bitumen, with penetrations within the intervals 60/70 and 150/200, respectively, were used as base material for polymer modification. The results of selected technological tests and the SARA fractions corresponding to each of them are presented in Table 5.1.

Table 5.1 Selected features of the bitumens used: penetration, softening temperature and SARA fractions.

	Standards	150/200	60/70
Penetration [1/10mm]	ASTM D5	200	56
R&B softening point [°C]	ASTM D36	46	53.5
Saturates [wt.%]	latroscan	5.32	6.17
Aromatics [wt.%]	latroscan	35.05	32.60
Resins [wt.%]	latroscan	34.48	39.20
Asphaltenes [wt.%]	latroscan	25.15	22.03
Colloidal Index <sup>a</sup>	latroscan	0.44	0.39
<sup>a</sup> Colloidal Index=(asphaltenenes+saturates)/(resins+aromatics)			

Polyethylene-glycol (PEG) functionalised with polymeric MDI (4,4'-diphenylmethane diisocyanate), henceforth MDI-PEG, with an average  $M_w$  of 784 g·mol<sup>-1</sup>, polydispersity ( $M_w/M_n$ ) of 1.8, and an average functionality of 2.8, was used as the modifying agent. The resulting 'reactive polymer', a light-brown low viscosity liquid, was synthesized by reaction of PEG (donated by Repsol YPF, Spain) and

polymeric MDI (supplied by T.H. TECNIC, S.L., Spain), selecting a molar ratio of 1:5, in N<sub>2</sub> atmosphere, at 40°C for 48 hours and under agitation.

### **5.2.2 MODIFIED BITUMEN PROCESSING**

The kinetics of mixing was studied by means of a experimental set-up consisting of a cup (40 mm diameter, 48 mm height) coupled with the motor of a controlled-strain rheometer ARES (Rheometric Scientific, USA), and a stirring device (anchor with 38 mm of diameter) coupled with the transducer of the same rheometer. This tool, successfully used in many mixing applications (Lacoste et al., 2005; Tyrode et al., 2005), allows for monitoring the evolution of torque with time. Blends of MDI-PEG (2 wt.%) and bitumen were prepared at different temperatures ranging from 60 to 180°C. About 40 g of hot bitumen was poured into the cup and the anchor placed at 1 mm above the cup bottom. After 30 min of thermal conditioning of bitumen with agitation of 60 rpm, 2 wt.% MDI-PEG was added with a micropipette, and the resulting blend allowed to evolve for 7 hours under the processing conditions previously set.

### **5.2.3 TESTS AND MEASUREMENTS**

Viscous flow measurements at 60°C were carried out with the controlled-stress rheometer Rheo-Stress 150 (Haake, Germany), using plate-and-plate geometry (20 mm diameter and 1 mm gap).

SARA fractions were determined by thin layer chromatography coupled with a flame ionization detector (TLC/FID), using an Iatroscan MK-6 analyser (Iatron Corporation Inc., Japan). Elutions were performed in hexane, toluene and dichloromethane/methanol

(95/5 v/v), following the procedure outlined elsewhere (Eckert, 2001).

The microstructural characterization of the samples was carried out by means of Atomic Force Microscopy (AFM), with a Multimode AFM connected to a Nanoscope IV scanning probe microscope controller (Digital Instruments, Veeco Metrology Group Inc., Santa Barbara, USA). Images were acquired in tapping mode at 30, 50 and 75°C. The samples were prepared by heat-casting, a method that causes a negligible effect on the material morphology if compared to solvent-casting.

Thermogravimetric analysis (TGA) both in T-ramp (10°C·min<sup>-1</sup>; between 40 and 600°C) and isothermal (120, 150 and 180°C; 120 min) modes were carried out on 5-10 mg samples of PEG, polymeric MDI and MDI-PEG under air atmosphere.

## **5.3 RESULTS AND DISCUSSION**

### **5.3.1 SHORT-TERM BITUMEN MODIFICATION**

Experiments corresponding to the manufacture of 2 wt.% MDI-PEG modified bitumens, at different mixing temperatures ranging from 60 to 180°C and from 120 to 180°C for the softest (pen.:150/200) and toughest (pen.: 60/70) bitumens respectively, were carried out (Figure 5.1). Processing at 60 and 90°C using the 60/70 bitumen gives rise to so high viscosity values that the transducer of the ARES rheometer is overloaded. Thus, results have not been included. Polymer-bitumen blends were prepared by means of an anchor-type stirrer, at a constant agitation rate of 60 rpm. Prior to the bitumen-polymer blends, blanks of unmodified bitumen at different

temperatures were seen to experience a torque increase during processing in no case higher than 5% (not even for the highest processing temperature). Consequently, a constant  $M_0$  value for neat bitumen at every temperature has been used to normalize the curves. For the sake of clarity, only the blank at 180°C has been presented. Thus Figure 5.1, that presents the evolution with time of the normalized torque during processing ( $M/M_0$ ), only gives information about the polymer effects. A first region (with a constant value of the ratio  $M/M_0$  of 1) can be observed where the base bitumen was stirred for 30 minutes to ensure that a constant temperature is reached. Polymer addition, carried out after the previous equilibration period, gives rise to a sharp drop in the value of the normalized torque for a very brief time interval followed by a continuous increase of it up to the end of the experiment. It is worth pointing out that the decrease in the values of the normalized torque is a consequence of the plasticizing effect provoked by the addition of a liquid polymer having a much lower viscosity than neat bitumen (10.9 mPas at 90°C). On the other hand, the subsequent increase should be attributed to the reaction between the -NCO groups in the reactive polymer and groups containing 'active' hydrogen atoms in the bitumen (-OH; >NH; -SH; -COOH), leading to the formation of higher molecular weight compounds and so, to a more viscous bituminous product (Singh et al., 2006; Diogo et al., 2002). This result gives an insight into the short-term bitumen modification (occurring during the processing). As shown in Figure 5.1, low processing temperatures (i.e. 60°C) lead to remarkable normalized torque increases and slow modification kinetics (torque continues to increase significantly after 7 hours of processing). On the contrary, higher mixing temperatures (i.e. 180°C) lead to a faster modification with a low increase of torque (values

quite steady after 7 hours). In other words, high temperature seems to shorten reaction times.

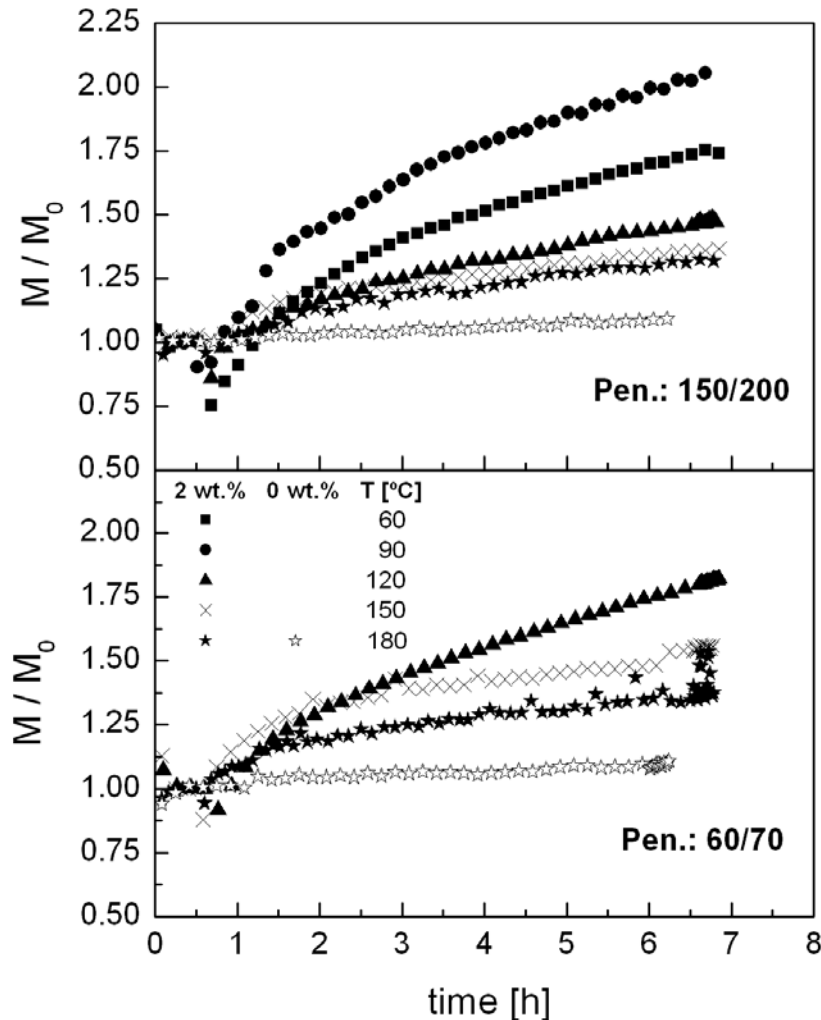


Figure 5.1 Evolution of  $M/M_0$  (normalized torque) with time during the preparation of 2 wt.% MDI-PEG modified bitumens at different temperatures between 60 and 180°C, from bitumen with 2 different penetration grades.

For a good understanding of that, different effects should be taken into consideration, since evolution of  $M/M_0$  at every processing temperature tested in Figure 5.1 results from: 1) microstructural availability for the formation of a bitumen-polymer network, which would lead to highly structured materials at low processing temperatures; and 2) reaction ability which increases as temperature does. The first one can be successfully explained by the colloidal

model of bitumen (Lesueur et al., 1996; Lesueur, 2009). In fact, asphaltenes (compounds with the highest molecular weight in the bitumen) are covered by a resin shell whose thickness becomes higher as temperature decreases. The remaining resin molecules are dissolved into the maltene fraction. AFM observations in tapping mode really support this model and consequently help explain this point.

Pictures in Figure 5.2 were taken at 30, 50 and 75°C on samples of both base bitumens (A: 150/200; B: 60/70) used in the present work. Two regions, dark and light, can be clearly distinguished. Each of them, which present very different mechanical response, would correspond to the maltenic and asphaltenic phases, respectively.

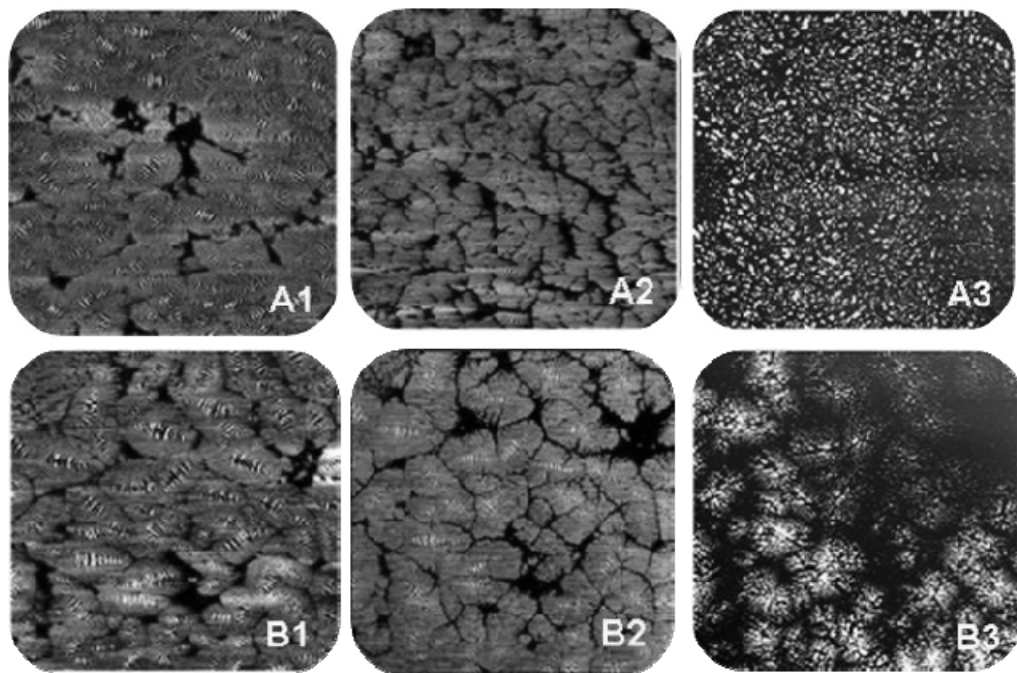


Figure 5.2 AFM pictures corresponding to non-modified bitumens with 2 different penetration grades (A: 150/200, B: 60/70), at 3 selected temperatures (1: 30°C, 2: 50°C, 3: 75°C). Window size: 50  $\mu\text{m}$   $\times$  50  $\mu\text{m}$ .

Asphaltene-resin micelles (light area) present a higher level of elasticity than the maltenic matrix, where micelles are dispersed

(dark area). It can be observed that an increase in the testing temperature leads to an increase in the dark area because, as stated by the colloidal model, a larger quantity of the resins covering the asphaltene micelles would remain dissolved. As a consequence, larger asphaltene-resin particles (which enable the further formation of more complex networks due to polymer reactions) would interact with other neighbouring domains, significantly increasing the medium viscosity and, therefore, mixing torque as processing temperature decreases. On the other hand, reaction rate is well known to become higher as temperature does, due not only to an increase in the value of the kinetic coefficient but also a much lower viscosity which favours the transport of the polymer chains all over the bulk reaction.

In fact, Figure 5.1 shows that, after the initial drop, the normalized torque starts increasing clearly later at 60°C (for the softest bitumen) and at 120°C (for the toughest bitumen) than at any other temperature. Both facts would explain the fast modification kinetics and the low torque increase and would recommend high processing temperatures. However, considering the final viscosity of the binder just after its processing (Figure 5.3) a different conclusion may be reached.

Flow curves at 60°C were performed on non-cured samples of the different modified bitumen obtained (Figure 5.3). A nearly Newtonian behaviour in a wide range of the shear rates tested followed by a slight shear-thinning drop at the highest shear rates is shown by most of the bitumens studied.

Figure 5.3 also shows that polymer addition gives rise to an important increase (respect to neat bitumen) in the viscosity of the resulting modified binders when tested at 60°C.

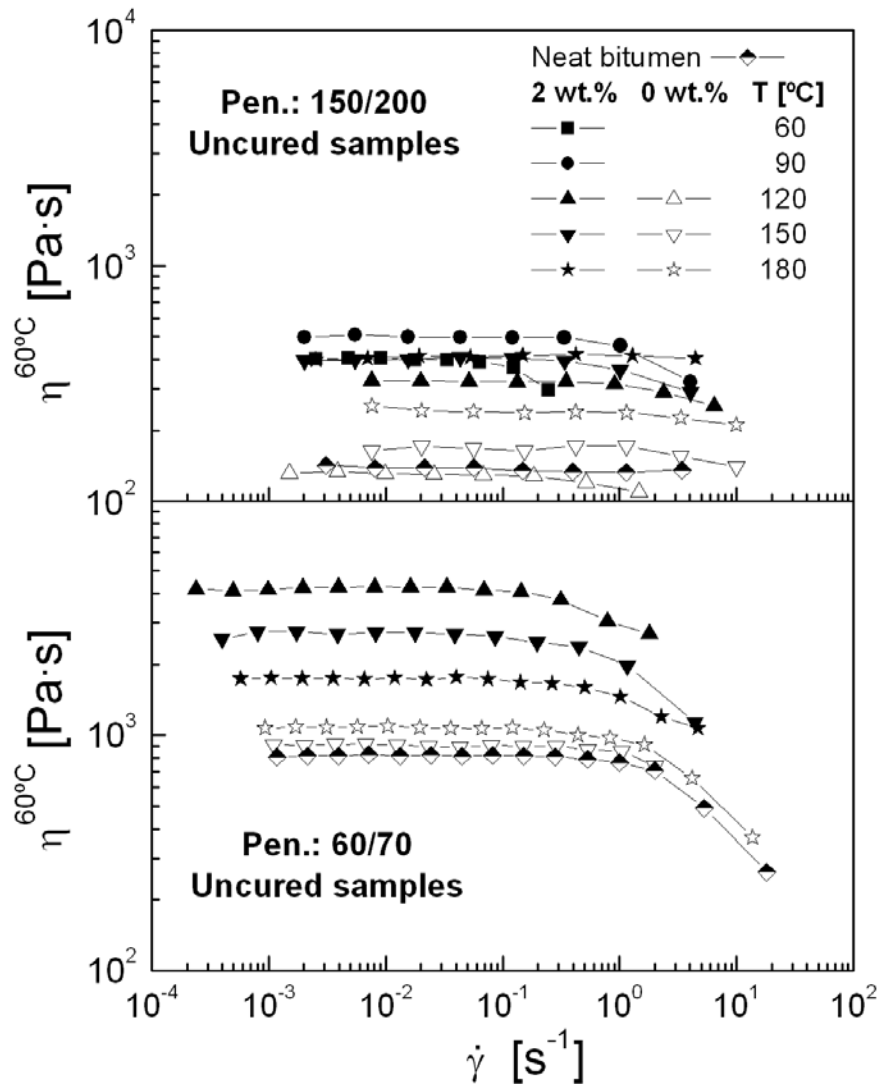


Figure 5.3 Flow curves at 60°C for uncured samples of 2 wt.% MDI-PEG modified bitumen at temperatures between 60 and 180°C and their corresponding blanks.

Reactions taking place during processing would form complex structures involving asphaltene micelles which lead to a higher flow resistance. Thus, the Newtonian viscosity of the 150/200 neat bitumen increases from 140 to 500 Pa·s if processed at 90°C, and the 60/70 neat bitumen from 820 to 4300 Pa·s at 120°C. Processing temperatures different from 90°C for the softest bitumen and 120°C for the toughest bitumen lead to less important modification. For both bitumens, processing temperatures equal to or above 150°C

provoke bitumen ageing, shown by an increase in the viscosity of the unmodified bitumen (0 wt.% polymer).

In that sense, the viscosity increase obtained at those processing temperatures should not be only associated to polymer reactions but also influenced by bitumen ageing, mainly for the 150/200 bitumen which appears to be affected to a higher extent.

On the other hand, the low values of viscosity corresponding to blends processed at temperatures above 120°C, if compared to those processed at lower temperatures, may be related to the thermal modification of the low molecular weight reactive polymer, which also increases with temperature. TG analysis can shed a light on the degradation undergone by the reactive polymer used in the present work at the temperatures involved in the manufacture of modified bitumen. In that sense, TG tests in a temperature range comprised between 30 and 600°C, at the heating rate of 10 °C·min<sup>-1</sup>, were carried out on samples of PEG, polymeric MDI and MDI-PEG (Figure 5.4). Since bitumen was processed in an open mixing tank, air (instead of N<sub>2</sub>) was introduced into the thermobalance chamber in order to simulate the processing conditions. None of the species tested were proved to exhibit significant weight loss (less than 2%) at 180°C, the highest processing temperature used. Higher temperatures are required in order to register a substantial reduction in weight.

However, a temperature ramp can hardly simulate the conditions found during 7 hours of processing. Consequently, Figure 5.5 shows isothermal TG experiments carried out on samples of MDI-PEG at 120, 150 and 180°C, as well as on PEG and polymeric MDI at 180°C, during 2 hours. PEG is found to show a very significant weight loss

when tested at 180°C during a prolonged period of time (initial mass goes down to 10% after 60 min).

A number of authors have reported that, under air atmosphere, PEG undergoes marked thermooxidative degradation leading to the formation of low molecular weight oxygenated products (Marks and Metcalfe, 1996), even at much lower temperatures.

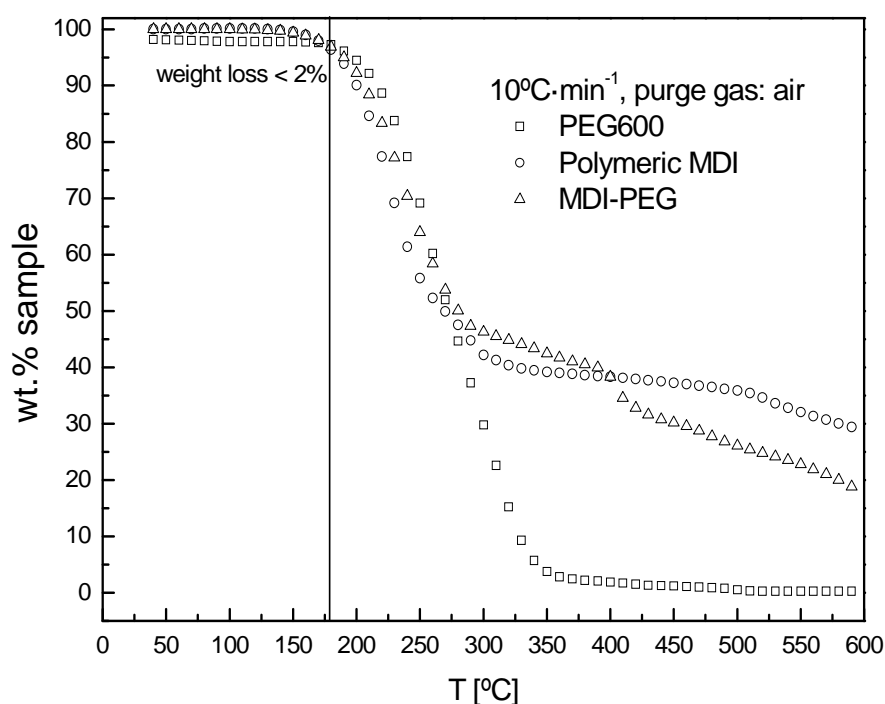


Figure 5.4 Weight loss at 10°C·min<sup>-1</sup> between 40 and 600°C, for PEG, polymeric MDI and MDI-PEG, under air atmosphere.

A very important (about 50%) weight loss in the polymeric MDI at 180°C can also be observed. Little work have been done on the degradation of aromatic diisocyanates, as TDI (2,4-toluene diisocyanate) and MDI (4,4'-diphenyl methane diisocyanate), but it is known that their degradation yields aromatic nitriles and other products, which further decompose to hydrogen cyanide (Han et al., 1995).

A combination of the above schemes for PEG and MDI, joined to the thermal degradation of polyurethane to polyol and diisocyanate should be expected in MDI-PEG samples (Marks and Metcalfe, 1996; Han et al., 1995). The result is a weight loss evolution very similar to the polymeric MDI, a fact due most probably to the large excess of polymeric MDI (5:1 respect to PEG) used in the synthesis of MDI-PEG. However, a weight loss less than 5% occurs at temperatures below 120°C, and consequently, weight loss should not be considered as a handicap for modification.

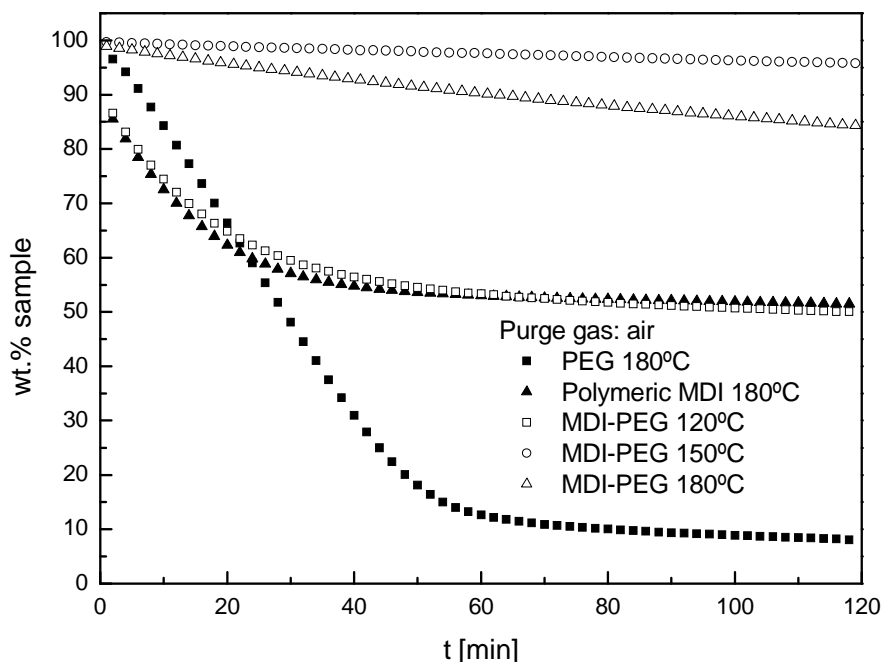


Figure 5.5 Isothermal weight loss at 120, 150 and 180°C for MDI-PEG, and at 180°C for PEG and polymeric MDI, under air atmosphere.

To sum up, a combination of the effects described above suggests that 90°C (for the softest bitumen) and 120°C (for the toughest bitumen) would lead to the highest short-term modification. However, temperature taken as optimum for the latter bitumen falls at the

lower limit of the temperature interval tested and therefore should be taken with caution (Carrera et al., 2010).

### **5.3.2 LONG-TERM BITUMEN MODIFICATION**

Upon processing, samples were poured on aluminium foil, forming a thin layer, and let cure for 50 days at ambient conditions. Figure 5.6 shows a much higher increase in viscosity at 60°C obtained after curing (compared to non-cured samples).

As already described elsewhere (Polacco et al., 2004a and 2004b; Navarro et al., 2006; Izquierdo et al., 2011) long-term modification (that is, occurring during curing) seems to be related to the reaction between -NCO groups yet to react after the processing period and bitumen, but influenced by the environmental conditions. When in contact with the environment, a modified bitumen undergoes a more complex curing process where air moisture help promote polymer intermolecular reactions.

As can be noticed from AFM pictures in Figure 5.7, polymer modification and curing involves the development of highly structured asphaltenic regions which clearly remain at 50°C (bitumen 150/200 modified with 2 wt.% MDI-PEG at 120°C and cured for 50 days, see Figure 5.7B) if compared to a less compact microstructure corresponding to neat bitumen at the same temperature (Figure 5.7A). Polymer addition leads to a new microstructure which has been proved to present a more satisfactory performance at increased temperatures, due most probably to the above reported formation of chemical bonds between polymer and polar compounds within bitumen.

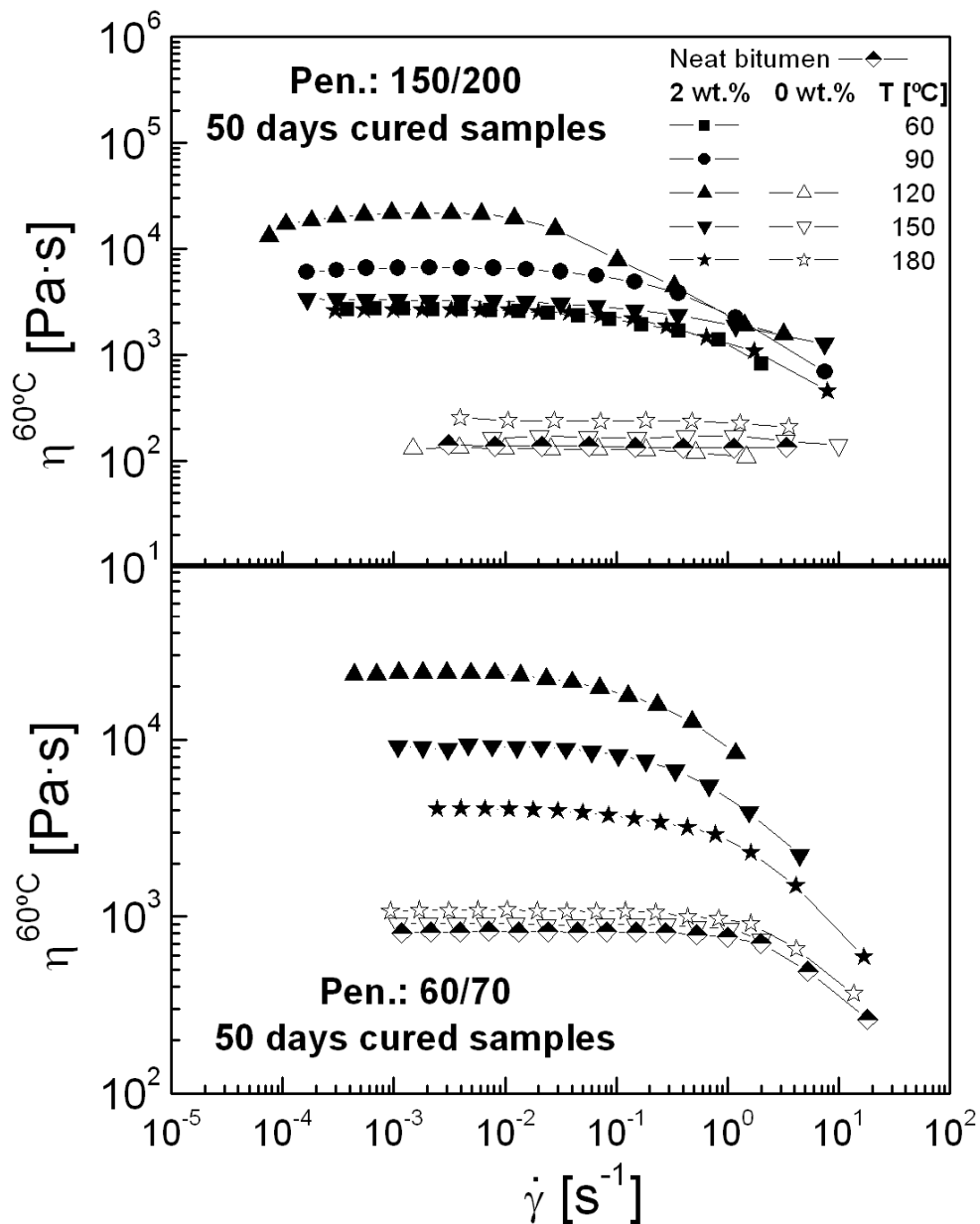


Figure 5.6 Flow curves at 60°C for 50 days cured samples of 2 wt.% MDI-PEG modified bitumen at temperatures between 60 and 180°C and their corresponding blanks.

In addition, AFM observations seem to support the results obtained from the viscous flow experiments carried out on the MDI-PEG modified bitumen samples, at 60°C, and displayed in Figure 5.6. In that sense, the addition of a small quantity of polymer yields bitumen-based composites with higher low-shear-rate viscosities and

lower values of the 'critical' shear rate, a rheological response typical of more structured materials.

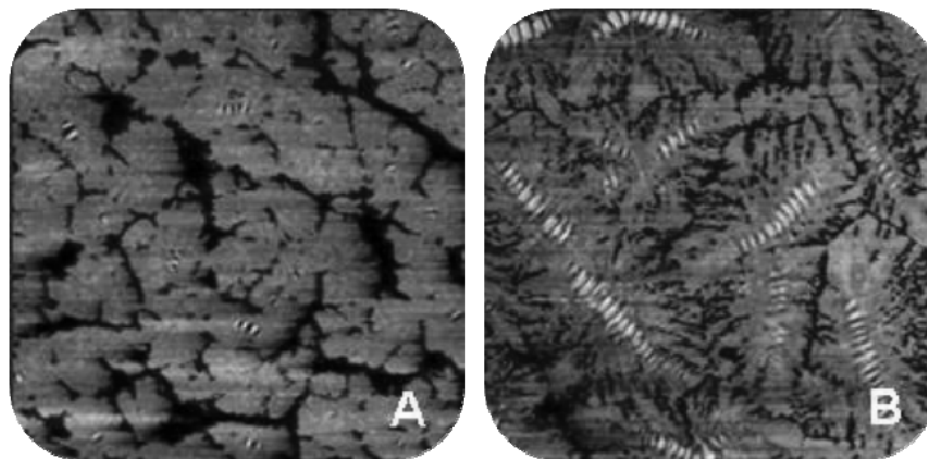


Figure 5.7 AFM pictures at 50°C corresponding to 150/ 200 non-modified bitumen (A), and a sample of the same base bitumen modified at 120°C with 2 wt.% MDI-PEG and cured for 50 days (B). Window size: 30  $\mu\text{m}$   $\times$  30  $\mu\text{m}$ .

In addition, curing has produced a change in the optimum processing temperature (taken as that which produces the highest viscosity enhancement at 60°C) in the softest bitumen used (from 90 to 120°C). Thus, Newtonian viscosity increases more than two decades for the 150/200 bitumen at 120°C (from 140 to  $2.2 \cdot 10^4$  Pas), and a decade and a half for the 60/70 bitumen at the same processing temperature (from 820 to  $2.4 \cdot 10^4$  Pas). It should also be noted that the 150/200 bitumen used in this work seems to exhibit a better ability for the modification with MDI-PEG, since a modified bitumen having a viscosity at 60°C quite similar to that coming from the 60/70 bitumen (much tougher base bitumen) is obtained when both of them are modified using the same polymer content (2 wt.%) and processing temperature (120°C).

Modification degree can be more easily appreciated if data are presented as a modification index (at 60°C), MI, defined as the ratio

of the viscosity increase as a consequence of polymer addition to the viscosity of the neat bitumen, as follows:

$$MI = \frac{\eta_{0,\text{mod}} - \eta_{0,\text{aged}}}{\eta_{0,\text{neat}}} \quad (5.1)$$

where  $\eta_{0,\text{mod}}$  is the zero-shear-rate-limiting viscosity of the modified bitumen,  $\eta_{0,\text{aged}}$  is the zero-shear-rate-limiting viscosity of the neat bitumen after processing at the same mixing temperature and  $\eta_{0,\text{neat}}$  is the zero-shear-rate-limiting viscosity of the neat bitumen.

Hence, the enhancement due to polymer addition should be understood as the difference between the viscosity of the modified binder and that when the bitumen is processed at the same temperature without polymer. That is, the viscosity increase due to bitumen ageing should not be taken into account, as it is not a consequence of the formation of a bitumen-polymer network. Figure 5.8 displays the evolution with processing temperature of the modification index, as a function of the curing time, for both of the bitumens used in the present work. Once again, the existence of an optimum processing temperature (120°C for both bitumens) which becomes much more obvious as the curing time increases is evident. In addition, modification is found to be much more effective when the softest bitumen is used, a phenomenon already mentioned.

In that sense, after 50 days curing the modification index goes up to 150 at the optimum processing temperature for the 150/200 bitumen, whilst the 60/70 bitumen only gets to a maximum value of 25, nearly the same modification degree that the former bitumen reaches just after 7 days curing. It should be reminded that processing at 60 and 90°C could not be carried out on the 60/70

bitumen due to technical limitations and so, results have not been included.

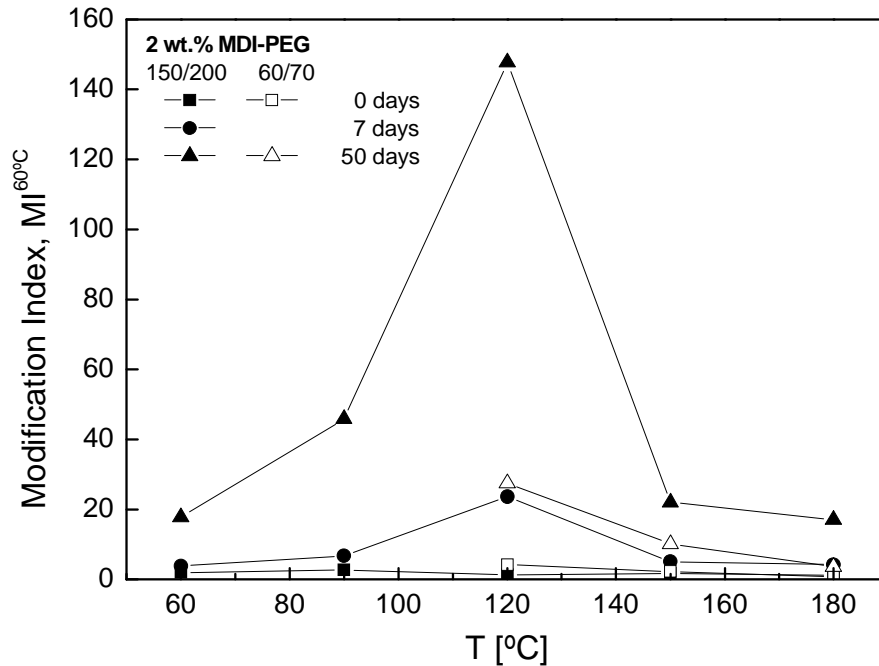


Figure 5.8 Evolution of modification index (defined in eq. 1) with processing temperature as a function of curing time, for 2 wt.% MDI-PEG modified bitumens.

As a result, bitumen modification is thought to be related mainly to the colloidal structure of bitumen as well as to polymer reactivity with functional groups containing active hydrogen atoms (-OH; -SH; >NH; -COOH). However, further studies need to be performed in order to clarify the role of bitumen in this reactive modification.

## 5.4 CONCLUSIONS

The effect of the processing temperature on the short-term (during processing) and long-term (during curing) modification of bitumen with a isocyanate-based reactive polymer has been evaluated.

Results suggest the existence of an optimum processing temperature (for which modification, defined by a modification index, becomes higher) being the combination of positive (1 and 2) and negative (3) factors: 1) microstructural availability for the formation of a three-dimensional polymer-bitumen network, which increases as temperature becomes lower; 2) reaction ability, which increases with temperature; 3) polymer degradation, that also increases as temperature does. Apart from this, the strong differences observed on the evolution of the modification index suggest that bitumen reactivity plays an important role in the degree of modification obtained. However, factors affecting bitumen reactivity with isocyanate-based polymers are yet to be confirmed.

## 5.5 REFERENCES

Carrera, V., Partal, P., García-Morales, M., Gallegos, C., Pérez-Lepe, A. (2010) *Fuel-Process. Technol.*, 91(9), 1139-1145.

Diogo, A.C., Barbosa, T.; Bordado, J. (2002) *Bearing Capacity of Roads, Railways and Airfields*, in: A.G. Correia, F. Branco (Eds), Vol. 2, A.A. Balkema Publishers, Lisse, The Netherlands, pp. 831-838.

Eckert, A. (2001) *Petrol. Coal*, 43 51-53.

Han, S., Kim, C., Kwon, D. (1995) *Polym Degrad Stabil* 47 203-208.

Izquierdo, M.A., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2011) *Fuel*, 90(2), 681-688.

Lacoste, C., Choplin, L., Cassagnau, P., Michel, A. (2005) *Appl. Rheol.* 15, 314-325.

Lesueur, D. (2009) *Adv. Colloid Interface Sci.*, 145(1-2), 42-82.

Lesueur, D., Gerard, J.-F., Claudy, P., Létoffé, J.-M., Planche, J.-P., Martin, D. (1996) *J Rheol*; 40:813-836.

Marks, S.T., Metcalfe, E. (1996) *Combust Flame* 107, 260-270.

Navarro, F.J., Partal, P., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C., Bordado, J.C.M., Diogo, A.C. (2006) *Mater.* 10, 347-359.

Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D., Antonelli, F., Vlachovicova, Z., Zanzotto, L. (2004a) *J Colloid Interf Sci*;280:366-373.

Polacco, G., Stastna, J., Vlachovicova, Z., Biondi, D., Zanzotto, L. (2004b) *J Polym Eng Sci*;44:2185-2193.

Singh, B., Gupta, M., Kumar, L. (2006) *J. Appl. Polym. Sci.* 101, 217-226.

Tyrode, E., Allouche, J., Choplin, L., Salagar, J.-L. (2005) *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 67-74.



---

**DEVELOPMENT OF NEW ISOCYANATE  
BITUMINOUS PRODUCTS**



---

## **6 DEVELOPMENT OF NEW ISOCYANATE BITUMINOUS PRODUCTS**

### **6.1 INTRODUCTION**

Chapters 4 and 5 have been devoted to studying the formulation and processing conditions of MDI-PEG modified bitumen for both road paving and roofing applications. In that sense, these bitumen-based composites have been formulated by the addition of a MDI-PEG reactive polymer, synthesized by the reaction of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate with a low molecular weight polyethylene glycol.

These new reactive polymers have been compared with the use of traditional thermoplastics and elastomers for bitumen modification. Thus, different aspects have been analyzed: MDI-PEG concentration, bitumen penetration, mixing time, processing temperature and MDI-PEG thermal stability.

According to the previous results, a short-term modification, taking place during mixing, and a long-term bitumen modification, which develops for a long period of curing (up to several months), have been identified. Both of them result from chemical reactions between -NCO groups in the MDI-PEG and some of the bitumen compounds.

However, both modification routes are caused by different chemical pathways. Thus, long-term bitumen modification seems to be related to the polymer-bitumen reactions but influenced by the environmental conditions (probably due to air moisture) whereas short-term modification is not influenced by the ambient.

In the present Chapter, aiming to gain further insight in the factors that affect the development of these new isocyanate bituminous products, the chemical origin of both short and long term modifications have been extensively analyzed. More precisely, the role of water in the bitumen modification by MDI-PEG polymers has been studied.

## 6.2 EXPERIMENTAL

### 6.2.1 MATERIALS

Bitumen with a penetration grade of 150/200, provided by Cepsa (Spain), was used as base material for polymer modification. The results of selected technological tests carried out on samples of base bitumen, and the ASTM standards used, are presented in Table 6.1.

Two different types of polymers have been used as modifying agents. The first one, belonging to the category of the so-called 'reactive polymers', because of the presence of isocyanate groups, was a polyethylene-glycol (PEG) functionalized with polymeric MDI (4,4'-diphenylmethane diisocyanate), henceforth MDI-PEG, with an average  $M_w$  of  $784 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , polydispersity ( $M_w/M_n$ ) of 1.8, and an average functionality of 2.8. This polymer was synthesized by reaction of PEG (donated by Repsol YPF, Spain) and polymeric MDI (supplied by T.H. TECNIC, S.L., Spain), selecting a molar ratio of 1:5, in

$N_2$  atmosphere, at 40°C for 48 hours and under agitation. The resulting polymer was in liquid form with light brownish colour. The second one was a styrene–butadiene–styrene (SBS) triblock copolymer, Kraton D-1101, provided by Shell Chemical Company (United Kingdom) (31 wt.% styrene content,  $M_w=1.5\cdot 10^5$  g·mol<sup>-1</sup> and  $M_n=8.98\cdot 10^4$  g·mol<sup>-1</sup>).

Table 6.1 Some physico-chemical characteristics of the bitumen studied.

	ASTM standard	Value
Penetration grade [dmm]	D5	200
Asphaltene content [wt.%]	D3279	22.3
R&B softening point [°C]	D36	46
Ductility at 25°C [cm]	D133	100

### 6.2.2 MODIFIED BITUMEN PROCESSING

The kinetics of the mixing process was studied in an open batch mixer, which consists of a cylindrical vessel (40 mm diameter, 48 mm height) coupled with the motor of a controlled-strain ARES rheometer (Rheometric Scientific, USA). This vessel is equipped with a helical ribbon impeller (38 mm diameter) coupled with the transducer of the rheometer. This tool allows for monitoring the evolution of torque with time. Blends of MDI-PEG (2 wt.%) and bitumen were prepared at 90°C. About 40g of neat bitumen were stirred for 30 minutes at 60 rpm with the helical ribbon impeller placed at 1 mm above the bottom of the cylindrical vessel; the polymer was further added and the blend stirred for 7 hours. Water addition, at a concentration of 2 wt.%, was carried out after 1, 3 and 6 hours of processing.

On the other hand, blends of MDI-PEG (with a concentration ranging from 2 to 10 wt.%) and bitumen were prepared in an open tank, using an IKA RW-20 mixer (Germany) equipped with a four-blade propeller. Samples were processed for 1 hour, at 90 °C and a rotating speed of 1200 rpm. With regards to standard polymer modification, a blend of SBS-bitumen containing 12 wt.% of polymer, a formulation commonly used in the roofing industry, was prepared for the sake of comparison. That blend was processed for 4 hours, at 180°C and 1200 rpm.

### **6.2.3 TESTS AND MEASUREMENTS**

Viscous flow measurements, at 60°C, and frequency sweep tests, between -20 and 120°C, within the linear viscoelasticity region, were carried out with the controlled-stress rheometer Haake RS150 (Germany), using plate-and-plate geometries (10, 20 and 35 mm diameter; 1 mm gap).

Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) tests were developed with a calorimeter Q-100 (TA Instruments, USA). Samples of 5-10 mg were pressed into hermetic aluminium pans and subjected to the same testing procedure: heated from room temperature up to 120°C, equilibrated at that temperature for 15 minutes, cooled from the melt down to -80°C, and subsequently subjected to a modulated heating ramp up to 120°C. A heating rate of 5°C/min, amplitude of modulation of  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ , and a period of 60 s were used for all the samples tested. Nitrogen was used as purge gas, with a flow rate of 50 mL/min.

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) tests were conducted with a Digilab FTS3500ARX Spectrometer (Varian Inc., USA), by

dissolving 5 mg of selected PMBs in 5 mL of toluene, a common practice in the preparation of FTIR samples for the study of PMBs (Singh et al., 2006; Singh et al., 2004; Masson et al., 2001). This solvent was chosen because of its lack of absorbance in the region of interest, that is, about  $2273\text{ cm}^{-1}$ , lack of reactivity with the PMBs, and ability to dissolve it. Every FTIR measurement was done with samples containing the same PMB concentration, so that evolution of the free -NCO reaction with time could be followed (Stuart, 2004).

Bitumen fractions were determined by thin layer chromatography coupled with a flame ionization detector (TLC/FID), using an Iatroscan MK-6 analyzer (Iatron Corporation Inc., Japan). Elutions were performed in hexane, toluene and dichloromethane/methanol (95/5), following the procedure outlined elsewhere (Eckert, 2001).

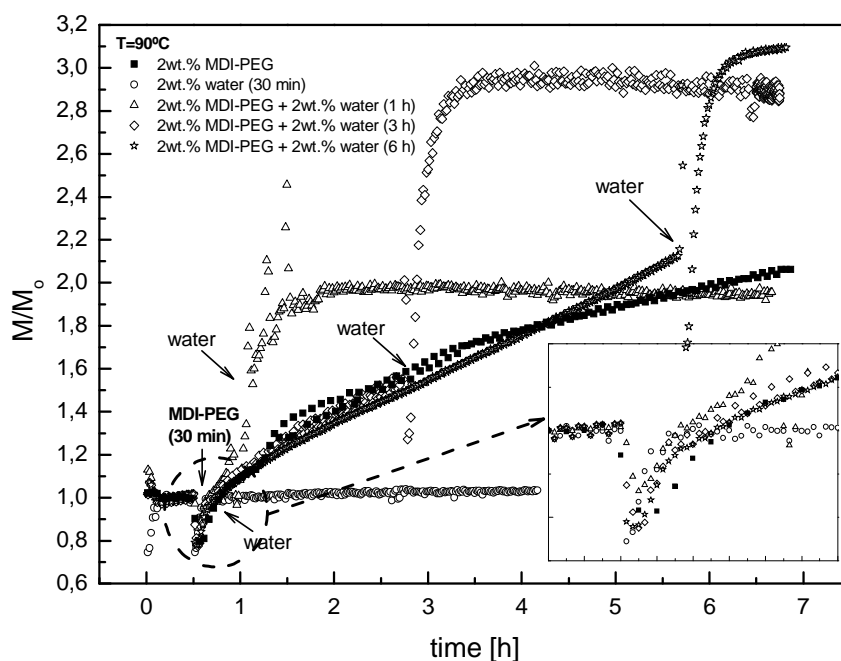
## 6.3 RESULTS AND DISCUSSION

### 6.3.1 SHORT-TERM BITUMEN MODIFICATION

Figure 6.1 shows the evolution of normalized torque ( $M/M_0$ ), monitored for 7 hours, during processing of a selected polymer-modified bitumen (PMB) at  $90^\circ\text{C}$ , 2 wt.% MDI-PEG concentration and without added water (filled square symbols in Figure 6.1). Previously, a blank sample of unmodified bitumen experienced negligible evolution of torque for 30 min mixing time and, consequently, a constant  $M_0$  value for neat bitumen is apparent. The torque evolution of the PMB containing only MDI-PEG shows a first region with a constant value of the normalized torque (equal to 1), in which the neat bitumen is stirred for 30 minutes to ensure constant temperature in the sample. Then, 2 wt.% MDI-PEG is added and a

pronounced decrease in ( $M/M_0$ ) is produced, due to the plasticizing effect provoked by the addition of a liquid with low viscosity (10.9 mPa·s at 90°C).

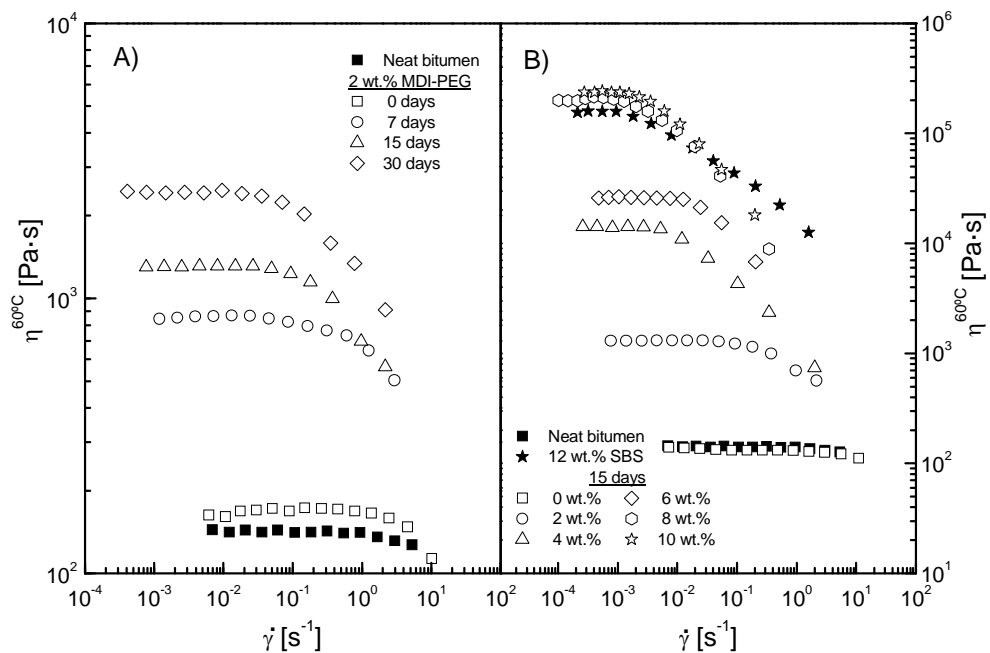
Immediately, the polymer starts interacting with the bitumen, and an important and monotonous increase in torque is noticed with no trend to a constant value. This whole behaviour is attributed to the high number of  $-NCO$  groups in the reactive polymer ready to react, and gives an insight into the short-term modification, i. e. occurring during processing. Torque increase results from chemical reactions of  $-NCO$  groups in the MDI-PEG with bitumen hydroxyl and amine groups, which lead to the formation of higher molecular weight compounds (Singh et al., 2003; Singh et al., 2006; Singh et al., 2004) and, therefore, to a more viscous bituminous product with enhanced resistance at high temperature.



*Figure 6.1 Evolution of the normalized torque ( $M/M_0$ ) with time during processing of different bitumen/MDI-PEG/water blends, at 90°C and 60 rpm.*

### 6.3.2 LONG-TERM BITUMEN MODIFICATION

In addition to short-term modification, long-term modification (due to a slow curing process) plays an important role in these PMBs. In that sense, Figure 6.2A presents the steady shear viscosity curves, at 60°C, for a modified bitumen having a MDI-PEG concentration of 2 wt.%, as a function of the curing time, ranging from 0 (non-cured sample and obtained just after processing) to 30 days. A nearly Newtonian behaviour in the whole range of shear rates tested is shown by the unmodified bitumen and non-cured PMBs. On the contrary, cured 2 wt.% MDI-PEG modified bitumens present constant viscosity in the low shear rate region followed by a shear-thinning behaviour once a ‘critical’ shear-rate value is reached.



*Figure 6.2 Viscous flow curves, at 60°C, for a selected 2 wt.% MDI-PEG modified bitumen, as a function of curing time (A), and for samples with different MDI-PEG concentrations after a curing period of 15 days (B).*

As can be observed in Figure 6.2A, the addition of such a quantity of MDI-PEG to bitumen produces a slight increase in the viscosity of the resulting non-cured binder (related to the above commented short-term bitumen modification). However, a dramatic increase in viscosity is apparent after the first week of curing, and continues at a smaller extent after 15 and 30 days of curing, achieving more than one order of magnitude above the initial neat bitumen viscosity. This increase in viscosity, also reported by different authors (Polacco et al., 2004a and 2004b; Navarro et al., 2006 and 2007; Carrera et al., 2010; Izquierdo et al., 2011) seems to be the result of the chemical reactions previously mentioned.

On the other hand, flow curves after a curing period of 15 days, present a very significant increase in viscosity, depending on polymer concentration (Figure 6.2B). Thus, larger concentrations and longer curing times give rise to enhanced viscosities at 60°C, fact that could be related to more structured systems, since 'critical' shear rates corresponding to the onset of the shear-thinning region shift to lower shear rates.

With the aim of comparing MDI-PEG modified bitumens with commercial roofing membranes, a blend containing 12 wt.% SBS was prepared (Kluttz, 2001). As can be observed on Figure 6.2B, 8 wt.% MDI-PEG modified bitumen presents, after only 15 days of curing, a higher value of viscosity than that corresponding to 12 wt.% SBS modified bitumen. Thus, using this isocyanate functionalized polymer may reduce the quantity of modifier needed for the bitumen to achieve suitable properties at high in-service temperatures. In the same way, previous results pointed out that bitumen (with a penetration grade of 60/70) modified by 1.5 wt.% MDI-PEG shows higher viscosity than the same bitumen containing 3 wt.% SBS

(Navarro et al., 2007), a typical concentration used in road construction.

As is well known, bitumen is a multiphase system mainly composed of two fractions: maltenes (which include three different types of compounds: saturates, aromatics and resins) and asphaltenes (Claudy et al., 1990; Claudy et al., 1990). The thermal behaviour of neat and MDI-PEG modified bitumens have been analyzed by means of Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC), a technique which allows for the separation of reversing and non-reversing thermal events (Masson and Polomark, 2001), providing important information on bitumen microstructure (Figure 6.3).

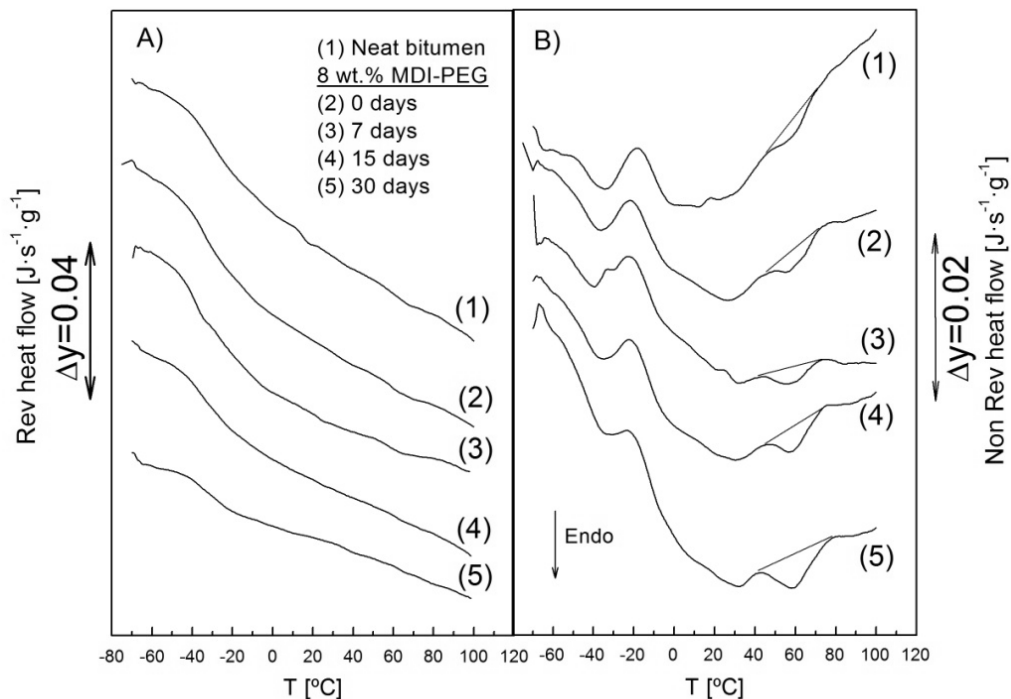


Figure 6.3 Reversing (A) and non-reversing (B) heat flow thermograms, as a function of curing time, for a selected polymer modified bitumen (8 wt.% MDI-PEG).

With this aim, Figure 6.3 presents MDSC curves corresponding to neat bitumen and PMBs containing 8 wt.% MDI-PEG, after different curing times. As reported by Masson and Polomark (Masson and

Polomark, 2001), a glass transition at very low temperature, resulting from the overlapping of, at least, two glass transitions corresponding to saturates and aromatics in the maltenic fraction, and largely influenced by bitumen composition, is observed in the reversing heat flow curve (Figure 6.3A). In this sense, the neat bitumen used in this work presents a major glass transition at about  $-32.3^{\circ}\text{C}$  (Table 6.2).

Table 6.2 Evolution of the glass transition temperature and  $\Delta H$ , energy associated to the endotherm located at  $50^{\circ}\text{C}$ , with curing time for a selected PMB (8 wt.% MDI-PEG).

	$T_g$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$\Delta H$ [ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
Neat bitumen	-32.3	0.23
0 days	-33.6	0.29
7 days	-38.0	0.32
15 days	-37.0	0.44
30 days	-36.4	0.74

Moreover, this transition shifts to lower temperatures (Table 6.2) after the addition of a rather large amount of low viscosity reactive polymer (8 wt.% in this case). Compounds showing a plasticizing effect when mixed with other materials are known to reduce the glass transition temperature of the matrix (Starck and Löfgren, 2007). It is noteworthy that  $T_g$  starts increasing after several days of curing (Table 6.2), as a consequence of the reaction between polymer reactive groups and the bitumen, which reduces polymer content. However, after 30 days curing, the value of  $T_g$  for the modified bitumen is about  $4^{\circ}\text{C}$  below that corresponding to neat bitumen.

On the other hand, Figure 6.3B displays non-reversing heat flow thermograms for the same systems, which can be used to

differentiate time-dependent structures developed in bitumen (Masson et al., 2002). They clearly show the four-stage development of bitumen microstructure reported by Masson et al. (Masson et al., 2002): an endothermic background, approximately from  $-40$  to  $80^{\circ}\text{C}$ , two exotherms located at about  $-10$  and  $35^{\circ}\text{C}$ , and, finally, an endothermic peak around  $50^{\circ}\text{C}$ , this one being related to the diffusion of relatively large and high molecular weight structures, as those found in resins and asphaltenes, to form independent domains.

Temperatures referenced correspond to approximate values, and, of course, they depend on bitumen composition (Masson and Polomark, 2001; Masson et al., 2002). As can be clearly observed, the area taken up by that endothermic peak located at ca.  $50^{\circ}\text{C}$  and thus, its associated energy, increase with curing time (Figure 6.3B and Table 6.2), suggesting the rearrangement of the largest molecular weight structures, between  $40$  and  $80^{\circ}\text{C}$  (Navarro et al., 2006). Such large molecules are the result of further reactions during the curing period, as may be deduced from the FTIR spectra presented in Figure 6.4.

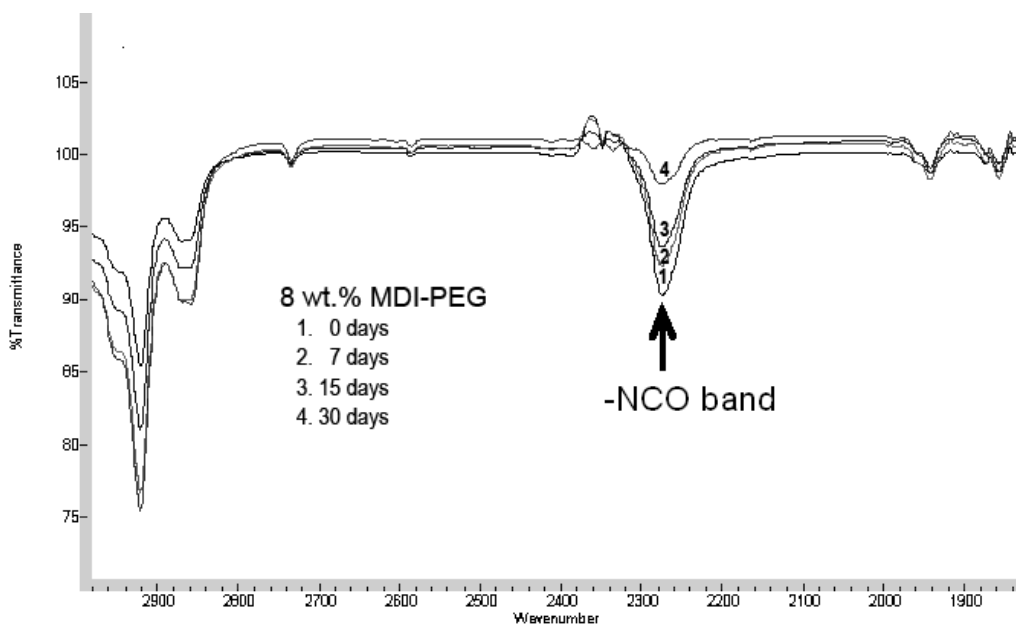


Figure 6.4 Evolution of the  $-\text{NCO}$  band, obtained by FTIR at  $2273 \text{ cm}^{-1}$ , with curing time for a selected 8 wt.% MDI-PEG modified bitumen.

Thus, free  $-NCO$  groups give rise to a characteristic peak (Moreno et al., 2006) at  $2273\text{ cm}^{-1}$  that progressively decreases with curing time.

The asphaltene fraction has been very often considered to be the bitumen fraction that mainly reacts with the functional groups of reactive polymers (Polacco et al., 2004a and 2004b; Çubuk et al., 2009; Cong et al., 2010) With the aim of corroborating such a statement, Figure 6.5 presents the evolution with curing time of the different SARAs fractions, obtained by TLC-FID (see experimental section) for a selected 8 wt.% MDI-PEG modified bitumen.

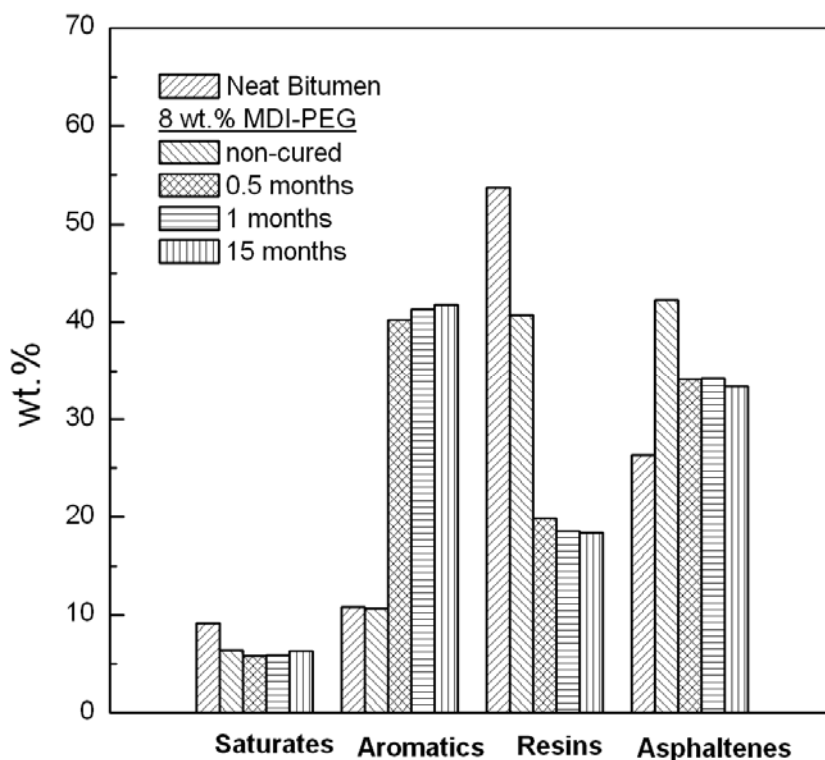


Figure 6.5 Evolution of the SARAs fractions with curing time for a selected 8 wt.% MDI-PEG modified bitumen.

As can be observed, the resin fraction decreases after binder processing (non-cured sample) and, above all, during the first 15 days ageing, a fact which suggests that the  $-NCO$  groups of the reactive polymer mainly react with resins. Moreover, this fact is in good

agreement with the bitumen colloidal model (Lesueur et al., 1996 and 2009). Thus, MDI-PEG molecules can easily access to the active sites of dissolved resins (within maltenes) and those covering asphaltene micelles, as compared to the access to sterically hindered asphaltenes.

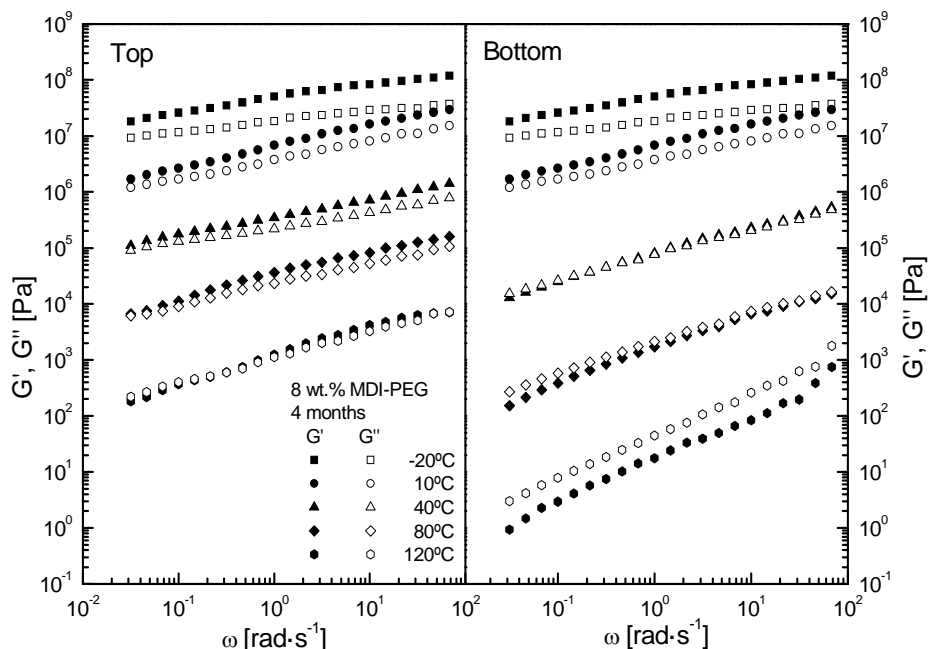
On the other hand, the asphaltene fraction of a non-cured sample of the same PMB shows a remarkable increase in relation to that for neat bitumen, due probably to the non-reacted polymer, which cannot be eluted by any of the solvents used in the chromatographic method and, consequently, remaining with this fraction. However, after 15 days, the polymer content decreases as a consequence of its consumption in further curing reactions, giving rise to species that, according to the results, might be easily eluted by toluene, leading to a large increase in aromatics.

### **6.3.3 LONG-TERM BITUMEN MODIFICATION AND WATER**

As seen, long-term bitumen modification by MDI-based prepolymers seems to be a more complex process. The above-commented curing experiments were carried out on samples forming a thin layer of modified bitumen, which was exposed to the environmental conditions. In addition to them, complementary experiments were performed on MDI-PEG modified bitumen stored in open container, by taking samples from the top (exposed to air) and from the bottom (not exposed to air) of the container.

Figure 6.6 shows the frequency dependence of the linear viscoelastic functions ( $G'$  and  $G''$ ) at selected temperatures, ranging from  $-20$  to  $120^{\circ}\text{C}$ , for PMB samples containing 8 wt.% MDI-PEG taken from the top and bottom of the container where it was stored for 4 months.

Hereinafter these samples will be referred to as ‘top’ and ‘bottom’ samples, respectively.



*Figure 6.6 Frequency dependence of the storage and loss moduli, at temperatures comprised between -20 and 120°C, for 8 wt.% MDI-PEG modified bitumen samples taken from the top and bottom of the container, after 4 months storage.*

For every temperature tested,  $G'$  and  $G''$  curves corresponding to ‘top’ samples exhibit higher values of the viscoelastic functions than those of ‘bottom’ samples. However, differences become smaller as temperature decreases, that is, nearby the glassy region. Furthermore,  $G'$  is higher than  $G''$  in the whole range of temperatures studied for the ‘top’ samples. ‘Bottom’ samples show higher values of the elastic modulus at temperatures below 10°C, with the viscous behaviour being predominant above 80°C. However, the terminal region, with  $G'$  and  $G''$  being proportional to  $\omega$  and  $\omega^2$  in a double-log plot, was not found in any case, not even at temperatures as high as 120°C. On the contrary, ‘top’ sample shows improved elastic

characteristics ( $G' > G''$ ) in the whole temperature range studied, with a typical gel-like behaviour at 120°C (Pérez-Lepe, 2006).

Moreover, Black diagrams (i. e. phase angle,  $\delta$ , versus complex modulus,  $|G^*|$ ) lead to time-independent curves very sensitive to morphology changes. Thus, Figure 6.7 shows a more complex rheological behaviour for cured samples, especially for the 'top' one. Most of the points corresponding to the unmodified bitumen fall over a straight line set at 45°, reaching the phase angle 90° at high temperature (lowest values of  $|G^*|$ ), making clear its essentially viscous behaviour in the range of temperatures tested. On the contrary, much lower values of the phase angle are obtained for both PMBs, especially the 'top' one. As a result, polymer addition and curing process lead to more complex materials with enhanced elastic behaviour and lower temperature susceptibility.

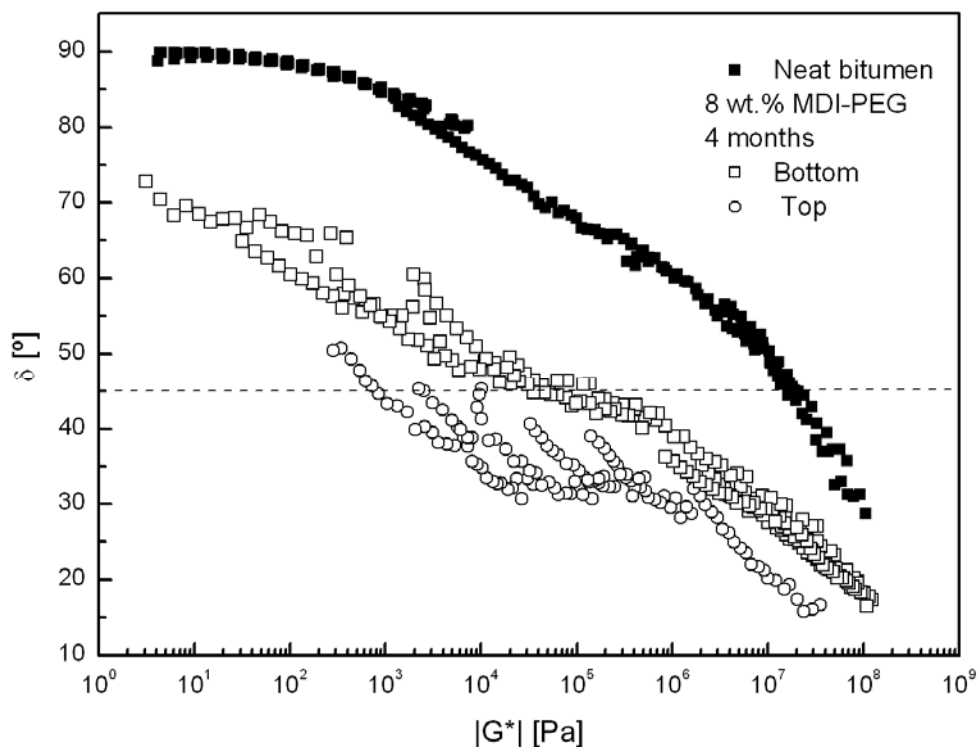


Figure 6.7 Black diagrams for the same samples as Figure 6.6.

Further proofs on the differences in microstructure between 'top' and 'bottom' samples are shown in Figure 6.8, which present non-reversing heat flow thermograms for selected 10 wt.% MDI-PEG modified bitumen samples taken from the top and bottom of the container where this PMB was stored for 6 months. It is clear that exposure to the environment for a prolonged period of time leads to an increase in the enthalpy corresponding to the endothermic peak related to high molecular weight structures, which is in good agreement with the above rheological data.

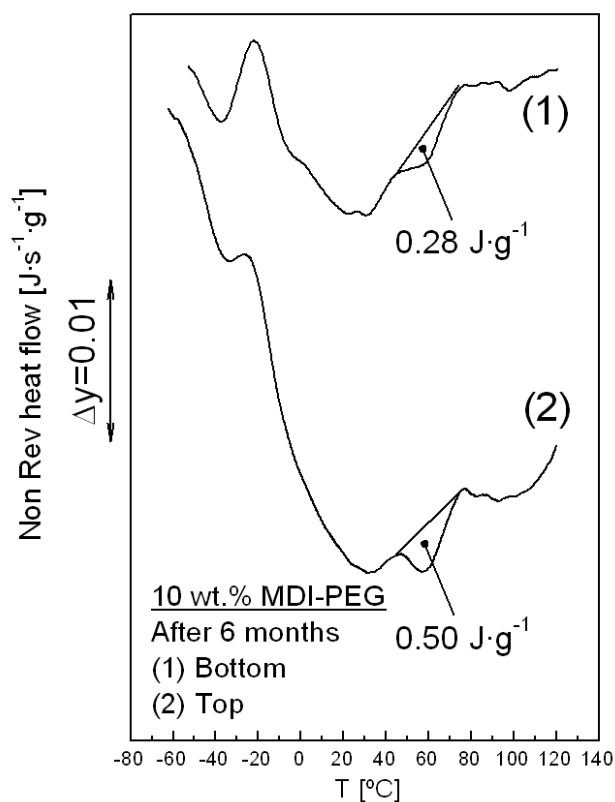


Figure 6.8 Non-reversing heat flow thermograms for 10 wt.% MDI-PEG modified bitumen samples taken from the top and bottom of the container, after 6 months storage.

Hence, the modified bitumen in contact with the environment undergoes notable differences in its rheological response in relation to that of the bottom of the container, due most probably to a

different curing process. Air moisture (and bitumen oxidation) seems to promote polymer intermolecular reactions, which would considerably increase the molecular weight of bitumen polar compounds, leading to an increase in the viscoelastic moduli.

This issue has also been suggested elsewhere for a SEBS functionalised with maleic anhydride (Becker et al., 2003). In that way, long-term bitumen modification seems to be related to the reaction between reactive polymer and bitumen compounds and to the environmental conditions (probably due to air moisture). Thus, water can slowly diffuse into the bitumen and react with the remaining free -NCO groups, giving rise to an increase in the molecular weight of the polymer-bitumen molecules. It is well known, that there are two types of chemical reactions that occur during reaction between -NCO functionalized molecules and water. One is the reaction of isocyanate with water leading to an unstable carbamic acid, which decomposes to an amine and carbon dioxide. The other type of reaction leads to network formation, and results from the reaction between isocyanate groups with the amine that was generated during the decomposition of carbamic acid, forming a disubstituted urea. Both types of reactions are exothermic and lead to an increase in the viscosity of the medium, due to the development of a polymer-bitumen network (Zeng, 2002).

#### **6.3.4 EFFECT OF WATER ADDITION DURING MIXING**

The results previously shown may be used to improve the manufacture of these materials and, therefore, product development. Thus, Figures 6.2 to 6.5 pointed out that curing is a slow process, ongoing up to several months. Furthermore, Figures 6.6 to 6.8 demonstrated different rheological behaviours, depending on the

surroundings of the sample studied. This is thought to be the result of further interactions between the non-reacted  $-NCO$  groups and the air moisture, for sample fractions in contact with air. With the aim of corroborating this phenomenon and to increase the rate of bitumen modification, water, in a concentration of 2 wt.%, was added at different stages (1, 3 and 6 hours) during processing of 2 wt.% MDI-PEG modified bitumen (Figure 6.1). For the sake of comparison, a similar water amount was also added to neat bitumen.

As may be observed, all the modified bitumen samples evolve in the same way until water is added (Figure 6.1), when a very pronounced increase in torque, for a short period of time, occurs. It is worth noting that the degree of modification depends on the stage at which water is added, being considerably more important for late additions. Further on, torque remains constant up to the end of the manufacture process, due most probably to a massive reduction in non-reacted  $-NCO$  groups. On the contrary, only a slight increase in torque can be observed for the neat bitumen-water sample (open circles, Figure 6.1), probably due to bitumen oxidation after 7 hours of mixing. As a result, water addition seems to provoke an enhancement of the degree of short-term modification, above all if water is added at any point close to the end of the manufacture process (Izquierdo et al., 2012 and 2013).

As previously commented,  $-NCO$  groups in the polymer are known to react with bitumen compounds containing active hydrogen atoms, namely hydroxyl and amine groups, leading to the formation of urethane and urea linkages, respectively (Singh, 2006; Zeng, 2002). Water addition seems to give rise to intermolecular polymer crosslinking, by the reaction of a first isocyanate group with water, and formation of an amine, and further reaction of that with a second

isocyanate group, which yields a urea bond (Zeng, 2002), not necessarily involving asphalt molecules. This set of reactions, taking place in a relatively short time-scale if compared to those in absence of water during processing, would lead to a fast increase in the molecular weight of the polymer chains dispersed in a continuous bituminous phase (if an early addition is carried out), and also of the polymer chains previously linked to bitumen (for late water additions), being the latter much more interesting than the former as far as the short-term modification is concerned (in Figure 6.1).

In addition, long-term modification is strongly affected by water addition during mixing. Figure 6.9 shows steady shear viscosity curves, at 60°C, for all the systems shown in Figure 6.1, both for non-cured samples and after 50 days curing at room temperature.

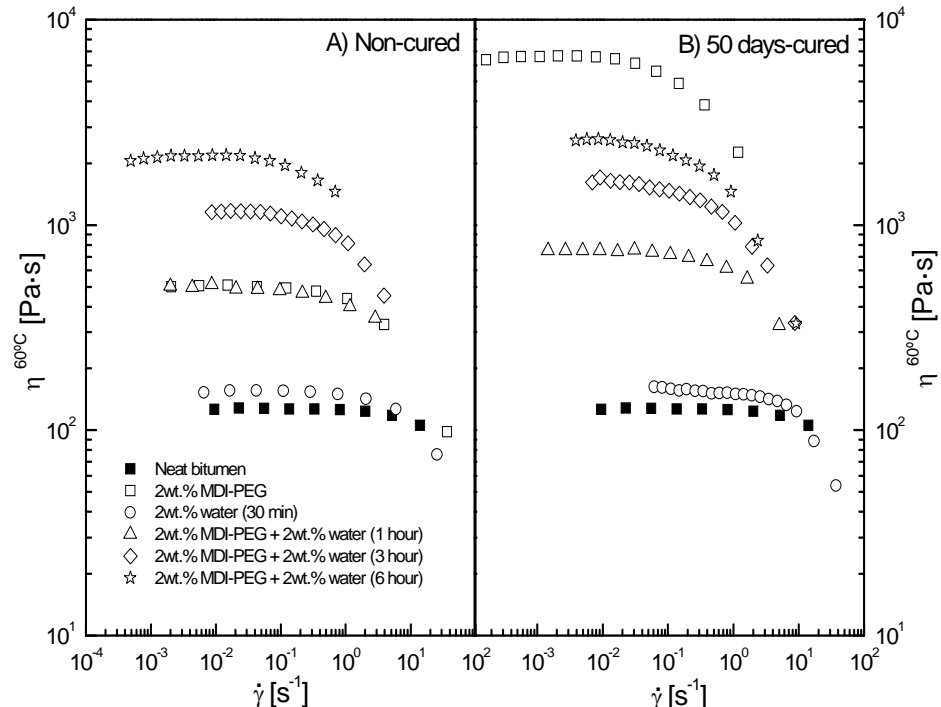


Figure 6.9 Viscous flow curves, at 60°C, for the same systems showed in Figure 6.1, after 0 days (A) and 50 days (B) curing.

As can be observed, non-cured samples present values of Newtonian viscosity which increase in the same order as the final torque in Figure 6.1. From the comparison between Figures 6.9A and 6.9B, it is apparent that all MDI-PEG modified bitumen samples studied show a slight increase in viscosity after the curing period, but lower than those previously observed for systems without added water during mixing.

As already said, the PMB sample without added water presents, at the end of the 7-hours-lasting manufacture process, an important quantity of  $-NCO$  groups yet to react, which will give rise to further reactions of linkage during the curing period, and so, an important quantity of polar bitumen compounds with increased molecular weight. On the contrary, PMBs with early, middle-time and late water addition show a lower increase in viscosity with curing time, because water molecules interact (during the manufacture) with  $-NCO$  groups that, until the water addition, have not reacted with resins and asphaltenes.

## 6.4 CONCLUSIONS

MDI-PEG modified bitumen exhibits enhanced properties, with improved viscous and elastic moduli values, and a lower glass transition temperature in relation to neat bitumen. Furthermore, using this isocyanate functionalized polymer may reduce the quantity of modifier needed to achieve suitable properties at high in-service temperatures. Thus, 8 wt.% MDI-PEG/bitumen blend presents, after only 15 days of curing, a higher value of viscosity than that corresponding to 12 wt.% SBS modified bitumen.

A short-term modification, taking place during mixing, and a long-term bitumen modification, which develops for a long period of curing (up to several months), have been identified. Both of them result from chemical reactions of -NCO groups in the MDI-PEG with hydroxyl and amine groups of bitumen, leading to the formation of higher molecular weight compounds. Precisely, TLC/FID and FTIR experiments suggest that -NCO groups of the reactive polymer mainly react with the resin fraction of the bitumen.

However, long-term bitumen modification by MDI-based prepolymers seems to be a more complex process. Thus, long-term bitumen modification seems to be related to both the reaction between reactive polymer and bitumen compounds and to the environmental conditions (probably due to air moisture). Thus, water can slowly diffuse into the bitumen and react with free remaining -NCO groups giving rise to an increase in the molecular weight of the polymer-bitumen molecules.

This fact may be used to increase bitumen modification rate and, therefore, to prevent long-term bitumen modification. Thus, water addition during processing seems to provoke an enhancement of the modification during processing (short-term modification), above all if water is added close to the end of the manufacturing process. In that sense, water would give rise to a set of reactions, not involving asphalt molecules (in early additions) and taking place in a relatively short time-scale, that would lead to a fast increase in the molecular weight of the polymer chains dispersed in the bitumen phase, and more interestingly of the polymer chains previously linked to bitumen (in late additions).

## 6.5 REFERENCES

- Becker, Y., Müller, A.J.; Rodríguez, Y. (2003) *J. Appl. Polym. Sci.*, 90, 1772.
- Carrera, V., Garcia-Morales, M., Partal, P., Gallegos, C. (2010) *Rheol. Acta*, 49(6), 563-572.
- Claudy, P., Letoffe, J.M., King, G.N., Brule, B., Planche, J.P. (1990). *Bull Liaison Labo P et Ch* 165: 85.
- Claudy, P., Letoffe, J.M., King, G.N., Brule, B. y Planche, J.P. (1991). *Fuel Sci Tech Int* 9(1): 71.
- Cong, P., Yu, J., Chen, S. (2010) *J. Appl. Polym. Sci.*, 118(6), 3678-3684.
- Çubuk, M., Gürü, M., Çubuk, M.K. (2009) *Fuel*, 88(7), 1324-1328.
- Eckert, A. (2001) *Petrol. Coal*, 43 51-53.
- Izquierdo, M.A., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2012) *Constr. Build. Mater.*, 30, 706-713.
- Izquierdo, M.A., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2013) *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 704-711.
- Izquierdo, M.A., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2011) *Fuel*, 90(2), 681-688.
- Kluttz, R.Q. (2001) *Constr Specifier*, 54 41-47.
- Lesueur, D. (2009) *Adv. Colloid Interface Sci.*, 145(1-2), 42-82.
- Lesueur, D., Gerard, J.-F., Claudy, P., Létoffé, J.-M., Planche, J.-P., Martin, D. (1996) *J Rheol*, 40 813-836.
- Masson, J.-F., Pelletier, L., Collins, P. (2001) *J. App. Polym. Sci.*, 79, 1034.
- Masson, J.-F., Polomark, G.M. (2001) *Thermochim Acta*, 374 105-114.
- Masson, J.-F., Polomark, G.M., Collins, P. (2002) *Energy Fuel*, 16 470-476.
- Moreno, G., Valencia, C., De Paz, M.V., Franco, J.M., Gallegos, C. (2006) *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 4001.

Navarro, F.J., Partal, P., García-Morales, M., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. (2007) doi: 10.1016, *J. Fuel.* 01.023.

Navarro, F.J., Partal, P., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C., Bordado, J.C.M., Diogo, A.C. (2006) *Time-Depend. Mater.* 10, 347-359.

Pérez-Lepe, A., Martínez-Boza, F.J., Attané, P., Gallegos, C. (2006) *J of App Polym Sci*, 100 (1), pp. 260-267.

Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D., Antonelli, F., Vlachovicova, Z., Zanzotto, L. (2004a) *J Colloid Interf Sci.* 280, 366-373.

Polacco, G., Stastna, J., Vlachovicova, Z., Biondi, D., Zanzotto, L. (2004b) *J Polym Eng Sci.* 44. 2185-2193.

Singh, B., Gupta, M., Kumar, L. (2006) *J. Appl. Polym. Sci.* 101, 217-226.

Singh, B., Gupta, M., Tarannum, H. (2004) *Constr. Build. Mater.*, 18, 591.

Singh, B., Tarannum, H., Gupta, M. (2003) *J of App Polym Science*, 90 (5), 1365-1377.

Starck, P., Löfgren, B. (2007) *J Mater Sci.*, 42, 676-685.

Stuart, B. (2004) *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*; John Willey and Sons, New Jersey.

Tyrode, E., Allouche, J., Choplin, L., Salagar, J.-L. (2005) *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 67-74.

Zeng, J. (2002) *Studies of PF Resole/Isocyanate Hybrid Adhesives*, PhD Thesis; State Virginia State University: Petersburg VA.



---

# **FINAL CONCLUSIONS**



---

## 7 FINAL CONCLUSIONS

### 7.1 CONCLUSIONS

**1.** Polymer modified bitumens prepared by physical modification with plastomer, elastomer and recycled rubbers have shown improved rheological properties, mainly at high in-service temperatures. However, such binders have turned out to be largely unstable during their storage at high temperature.

**2.** MDI-PEG modified bitumens exhibit enhanced mechanical properties, which arise from the chemical reactions between MDI (involving  $-NCO$  groups), polar bitumen compounds and water. Initially, the reactive modification by isocyanate prepolymers leads to small changes in the mechanical properties just after a processing time of 1 hour (short-term modification). Nonetheless, significant enhancements in viscous and viscoelastic properties have been found after a curing process (long-term modification).

**3.** The enhancement of the mechanical properties increases with both curing time and polymer concentration. The increase in curing time extends the reactions between bitumen compounds containing polar groups, non-reacted  $-NCO$  groups after processing and water from the environment. The increase in reactive polymer

concentration gives rise to more compact asphaltenic regions, and, consequently, contributes to the development of new microstructures which yield more satisfactory mechanical properties.

**4.** The selected low molecular weight reactive MDI-PEG enables easier processing because of its liquid characteristics and low viscosity, which allow a fine dispersion into bitumen at low temperature, avoiding significant binder oxidation. Moreover, reactive modification leads to homogeneous binders with high hot-storage stability, in contrast to binders containing non-reactive polymer, which underwent polymer phase separation or particle settling problems.

**5.** The optimum processing temperature for isocyanate-based reactive modification, between 90 and 120°C, is the combination of positive (1 and 2) and negative (3) factors:

- 1) Microstructural availability for the formation of a three-dimensional polymer-bitumen network, which increases as temperature becomes lower.
- 2) Reaction ability, which increases with temperature.
- 3) Polymer degradation, that also increases as temperature does.

**6.** MDI-PEG modification takes place in two time scales, a short-term modification, during processing, and a long-term modification, during curing, storage and in-service (up to several months). Short-term modification may result from chemical reactions of -NCO groups in the MDI-PEG with hydroxyl and amine groups. Long-term

modification is related to the reaction between reactive polymer and bitumen compounds and to the environmental conditions (air moisture). Water slowly diffuses into the binder and reacts with free remaining -NCO groups giving rise to an increase in the molecular weight of the polymer-bitumen molecules.

**7.** The reactive ability of MDI-PEG modified bitumen with water opens a new field in the design of bituminous product for the construction industry. Water addition during processing enhances the modification in a relatively short time-scale (short-term modification) leading to foaming and polymerization processes. Water gives rise to a set of reactions, not involving bitumen molecules (in early additions), that would lead to a fast increase in the molecular weight of the polymer chains dispersed in the bitumen phase, and more interestingly, of the polymer chains previously linked to bitumen (in late additions).

**8.** The use of MDI-PEG reactive polymer is a promising and effective alternative to traditional bitumen modifiers for both road and roofing applications. In addition, isocyanate functionalized polymers may reduce the quantity of modifier needed to achieve suitable properties at high in-service temperatures. Thus, a MDI-PEG concentration of 1 wt.%, after 7 months, leads to modified binders more viscous than those obtained with a 3 wt.% SBS, concentration commonly used in pavements. Similarly, the 8 wt.% MDI-PEG/bitumen blend presents, after only 15 days of curing, a higher viscosity than that corresponding to the 12 wt.% SBS modified bitumen.

## 7.2 CONCLUSIONES

**1.** Los ligantes bituminosos preparados mediante modificación física usando plastómeros, elastómeros y goma de neumático reciclada muestran propiedades reológicas mejoradas, principalmente a altas temperaturas de servicio. No obstante, estas mezclas presentan una acusada inestabilidad durante su almacenamiento a alta temperatura.

**2.** Los betunes modificados con MDI-PEG presentan propiedades mecánicas mejoradas debido a las reacciones químicas que se producen entre el MDI (grupos -NCO), los compuestos polares del betún y el agua. Inicialmente, la modificación reactiva con prepolímeros de isocianato produce pequeños cambios en las propiedades mecánicas después de un tiempo de procesado de 1 hora (modificación a corto plazo). No obstante, se han encontrado mejoras significativas en las propiedades viscosas y viscoelásticas de los ligantes transcurrido un periodo de curado (modificación a largo plazo).

**3.** Las propiedades mecánicas mejoran con el aumento del tiempo de curado y la concentración de polímero. A medida que aumenta el tiempo de curado, también lo hace la extensión de las reacciones entre los grupos más polares del betún, los grupos -NCO no reaccionados tras el procesado y el agua procedente de la humedad ambiental. El aumento en la concentración de polímero reactivo da lugar a regiones asfálticas más compactas y, en

consecuencia, contribuye al desarrollo de nuevas microestructuras con propiedades mecánicas mejoradas.

**4.** El polímero reactivo MDI-PEG seleccionado, de bajo peso molecular, posibilita un procesado más fácil debido a su estado líquido y su baja viscosidad, lo cual permite una dispersión homogénea en el seno del betún a baja temperatura, evitando una oxidación significativa de éste. Además, la modificación reactiva conduce a ligantes homogéneos con alta estabilidad al almacenamiento en caliente, en contraste con ligantes que contienen polímero no reactivo, que presentan separación de fases o problemas de sedimentación de partículas.

**5.** La temperatura de procesado óptima para la modificación reactiva de betunes con isocianato, comprendida entre 90 y 120°C, resulta de un balance entre diversos factores positivos (1 y 2) y negativos (3):

- 1) La disponibilidad microestructural para la formación de una red tridimensional de polímero y betún, que aumenta con la disminución de temperatura.
- 2) Capacidad reactiva, que aumenta con la temperatura.
- 3) Degradación del polímero, que aumenta a medida que lo hace temperatura.

**6.** La modificación de betunes con MDI-PEG tiene lugar en dos escalas de tiempo, una modificación a corto plazo; durante el procesado, y una modificación a largo plazo; durante el curado, el almacenamiento y puesta en servicio (que puede durar hasta varios

meses). La modificación a corto plazo resultaría de las reacciones químicas de los grupos -NCO del MDI-PEG con grupos hidroxilo y amino. La modificación a largo plazo está relacionada con la reacción entre el polímero reactivo y los compuestos de betún y con las condiciones ambientales (humedad del aire). El agua se difunde lentamente en el ligante y reacciona con los grupos -NCO libres restantes dando lugar a un aumento en el peso molecular del ligante betún-polímero.

**7.** La capacidad de los ligantes bituminosos modificados con MDI-PEG para reaccionar con agua abre un nuevo campo en el diseño de productos para la industria de la construcción. La adición de agua durante el procesado mejora la modificación de propiedades en una escala de tiempo relativamente corta (modificación a corto plazo), conduciendo a procesos de espumación y polimerización. El agua da lugar a un conjunto de reacciones, en las que no intervienen las moléculas de betún (en adiciones tempranas) y que conducirían a un aumento rápido del peso molecular de las cadenas del polímero disperso en la fase de betún y más convenientemente, de cadenas de polímero ya enlazadas al betún (en adiciones tardías).

**8.** El uso de polímero reactivo MDI-PEG es una prometedora y efectiva alternativa a los modificantes tradicionales de betunes, tanto para la industria de pavimentación como para la de impermeabilización. Además, los polímeros funcionalizados con isocianato pueden reducir la cantidad de aditivo necesaria para lograr las propiedades adecuadas para los usos a altas temperaturas de servicio. Así, por ejemplo, una concentración de MDI-PEG del 1% en peso, después de 7 meses, conduce a ligantes modificados más

viscosos que los obtenidos con un 3% en peso de SBS (concentración comúnmente utilizada en pavimentación). Del mismo modo, un betún modificado con un 8% en peso de MDI-PEG, después de sólo 15 días de curado, presenta una viscosidad más alta que la correspondiente a otro modificado con 12% en peso de SBS (concentración comúnmente utilizada en impermeabilización).