

Modificación de un betún de Amposta por reacción de Friedel y Crafts con 4-metil-1,3-bencenodiisocianato (*)

Modification of an Amposta origin bitumen by using the Friedel and Crafts reaction with toluylene-2, 4-diisocyanate ()*

Dr. M. BLANCO
División de Materiales Orgánicos
Laboratorio Central de Estructuras y Materiales (CETA - CEDEX - MOPU)
Alfonso XII, 3 - 28014 MADRID

Fecha de recepción: 23-II-88

RESUMEN

En el presente trabajo se ha modificado un betún procedente de Amposta por reacción de Friedel y Crafts con 4-metil-1,3-bencenodiisocianato, en presencia de tricloruro de aluminio. Se han determinado las características del betún original así como las de los productos obtenidos en la modificación. Se han llevado a cabo ensayos de tipo tecnológico, envejecimiento en película delgada, propiedades reológicas, susceptibilidad térmica y análisis de componentes ().*

SUMMARY

In this works, we have modified a bitumen from Amposta by using the Friedel and Crafts reaction with toluylene-2, 4-diisocyanate in presence of aluminium trichloride, presenting as well as the characteristics of the original bitumen as the ones of the modification products. We have made technological test, aging of thin film, rheological test, thermal susceptibility and components analyses ().*

INTRODUCCION

El betún asfáltico, como material termoplástico, presenta una gran inercia química así como una durabilidad importante, pero tiene, asimismo, notorias desventajas, es muy sensible a los cambios de temperatura. En tiempo frío se hace duro y frágil, mientras que con el calor se vuelve blando y fluido. Por regla general, las diferentes técnicas que se han usado para solucionar estos problemas han creado a su vez otros nuevos. Por ejemplo, si se mezcla el betún con plastificantes para incrementar su resistencia a las bajas temperaturas, la mezcla resultante tiene menor resistencia a las altas temperaturas que el betún original. Por otro lado se observa un aumento de la fragilidad a bajas temperaturas causada por el uso de aditivos para mejorar su resistencia a altas temperaturas.

(*) Parte de este trabajo fue presentado en la XIX Reunión Bienal de Física y Química de Santander (España) y la otra parte en el Tercer Simposio Internacional "Testing of Hydrocarbon Binders and Materials" celebrado en Belgrado (Yugoslavia).

INTRODUCTION

The asphaltic bitumen, as thermoplastic material, presents a great chemical inertia as well as an important durability, but it also has noticeable disadvantages, it is very sensitive to temperature changes. It tends to make itself hard and brittle in cold weather, while in hot weather it becomes soft and fluid. Normally, the different techniques that have been used to solve these problems, have usually created new ones. For instance, by mixing the bitumen with plasticizers to increase its resistance to low temperatures, the resultant mix has less resistance to high temperatures than the original bitumen. Otherwise an increase of the brittleness at low temperatures is caused by the use of fillers to improve the high temperature resistance.

(*) A part of this work was presented at the XIX Reunion Bienal de Física y Química de Santander (Spain) and the other part to the Third International Symposium "Testing of Hydrocarbon Binders and Materials" held in Belgrade (Yugoslavia).

La susceptibilidad térmica de un betún asfáltico produce deformaciones permanentes en pavimentos flexibles que son causadas por tensiones estáticas en las zonas de aparcamiento así como por tensiones dinámicas causadas por los neumáticos de los camiones, especialmente en desniveles importantes y en tiempo muy caluroso. Estas deformaciones debidas a tensiones dinámicas son especialmente interesantes en España debido a sus características de tráfico: carga axial elevada, alta presión de neumáticos, una climatología y orografía muy especiales.

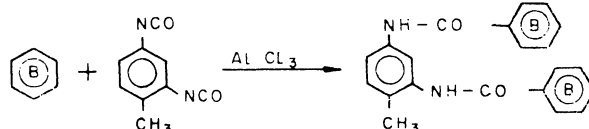
Los hechos anteriormente mencionados, son la prueba de la necesidad de una mejora en la calidad de los aglomerantes bituminosos que permita ampliar el marco de temperaturas en el que puedan ser aplicados, este es el objetivo principal de este trabajo. Esta modificación se ha hecho de diferentes maneras: incorporación de aditivos (azufre, copolímeros, cauchos, etc...), por reacción química y mediante la creación de una estructura polimérica en el betún por reacción de un sistema de dos componentes (1, 2, 3).

En este trabajo, hemos modificado un betún de Amposta, usando la reacción de Friedel y Crafts con 4-metil-1,3-benzenodisocianato en presencia de tricloruro de aluminio, presentando tanto las características del betún original como las del producto modificado. Hemos realizado pruebas tecnológicas, envejecimiento en película delgada, ensayos reológicos, susceptibilidad térmica y análisis de componentes (4, 5).

Trabajo experimental

a) La reacción

De una forma simple, la reacción entre el betún y el 4-metil-1,3-benzenodisocianato puede representarse esquemáticamente de la siguiente forma:



La incorporación del 4-metil-1,3-benzenodisocianato "TDI" al betún asfáltico, en presencia de tricloruro de aluminio, se hizo en un reactor a 160° C, en una atmósfera inerte durante 18 horas. La temperatura no excedió el valor mencionado para evitar la sublimación del catalizador que ocurre a los 180° C. Durante la reacción, la agitación fue constante para favorecer el ataque del reactivo a los hidrógenos aromáticos del betún.

Thermal susceptibility of an asphaltic bitumen produces permanent deformations in flexible pavements, which are due either to static stress parking areas or to dynamic ones caused by the wheels of trucks, mainly in important falls and in very hot weather. These deformations due to dynamic stresses are spacially interesting in Spain due to its traffic circumstances: elevation axle load, high tyre pressure, a very special climatology and orography.

The above mentioned facts are a proof of the necessity of an improvement of the quality of the bituminous binder that permits to widen the temperatures range in which it can be applied, that is the main aim of this work. This modification has been made in several ways: incorporation of additives (sulphur, copolymers, rubber, ...) chemical reaction and creating a polymeric structure in the bitumen by reaction of a two components system (1, 2, 3).

In this work, we have modified a bitumen from Amposta, placed in the Spanish Mediterranean Coast, by using the Friedel and Crafts reaction with toluylene-2,4-diisocyanate in presence of aluminium trichloride, presenting as well the characteristics of the original bitumen as the ones of the modification products. We have made technological test, ageing of thin film, rheological test, thermal susceptibility and components analyses (4, 5).

Experimental work

A) The reaction

In a very simplified way, the reaction between the bitumen and the toluylene-2,4-diisocyanate can be schematically represented in the following form:

The incorporation of toluylene-2,4-diisocyanate "TDI" to the asphaltic bitumen, in presence of aluminium thrichloride, was made in a reactor at 160° C, in an inert atmosphere during 18 hours. The temperature did not exceed the mentioned value to avoi the sublimation of the catalyst that occurs at 180° C. During the reaction, the stirring was constant to help the attack of the reactant to the aromatic hydrogens of the bitumen.

b) Resultados

Propiedades tecnológicas

Influencia del tiempo de reacción

Los gráficos 1 y 2 representan respectivamente, los valores de los puntos de reblandecimiento y la penetración en función del tiempo de reacción, para el betún modificado con TDI (1 %) y AlCl_3 (1 %) así como para la misma reacción añadiendo 1 cc de H_3PO_4 como cocatalizador. Puede observarse que la máxima variación tiene lugar alrededor de las 18 horas, que es causada por la dificultad del ataque del TDI a los hidrógenos aromáticos del betún, que tiene un fuerte impedimento estérico debido a las cadenas laterales del anillo y de otros núcleos aromáticos.

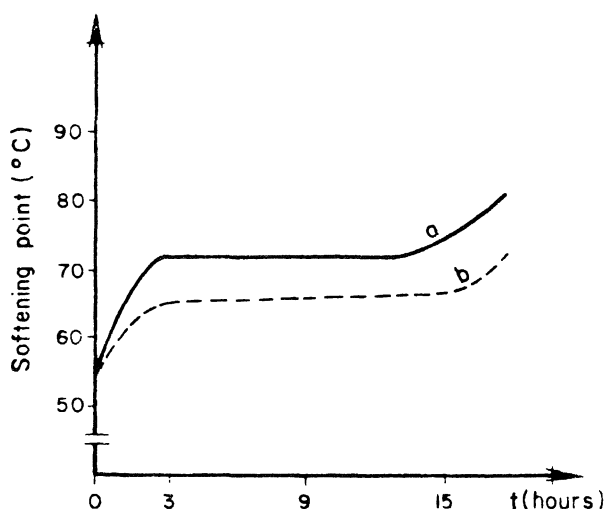


Fig. 1.—Variación del punto de reblandecimiento en función del tiempo de reacción para un betún modificado por:
a) TDI (1 %) + AlCl_3 (1 %); y
b) TDI (1 %) + AlCl_3 (1 %) + H_3PO_4 (1 cc).

Fig. 1.—Variation of softening point in function of reaction time for a modified bitumen by:
a) TDI (1 %) + AlCl_3 (1 %); and
b) TDI (1 %) + AlCl_3 (1 %) + H_3PO_4 (1 cc.).

Influencia de la cantidad de catalizador y del 4-metil-1,3-bencenodiiisocianato

Cuando se incrementa la proporción de tricloruro de aluminio, el punto de reblandecimiento (anillo y bola) aumenta, mientras que al mismo tiempo se reduce, notablemente, la penetración. Las mismas variaciones pueden apreciarse cuando se incrementa la cantidad de TDI, aunque no son tan apreciables como las producidas por el catalizador. (Tabla I).

B) Results

Technological properties

a) Reaction time influence

Drawings 1 and 2 represent, respectively, the values of the softening points and the penetration in function of reaction time, for the modified bitumen with TDI (1 %) and AlCl_3 (1 %) as well for the same reaction adding 1 cc of H_3PO_4 as cocatalyst. It can be observed that the maximum variation takes place at times near 18 hours, that is caused by the difficulty of the attack of the TDI to the aromatic hydrogens of the bitumen, that have a strong steric hindrance, due to lateral chains of the ring and by other aromatic nucleus.

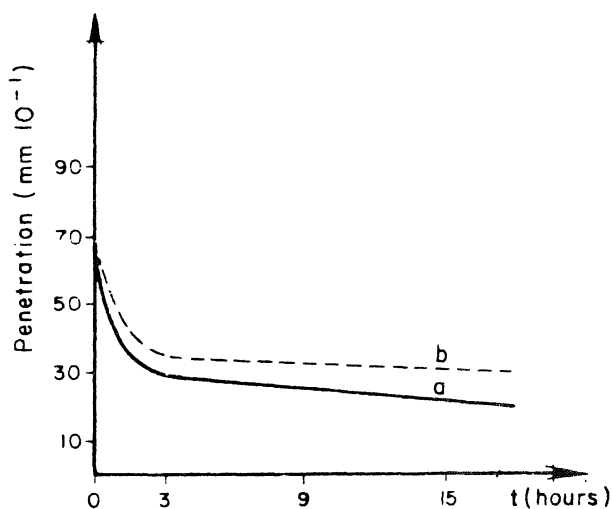


Fig. 2.—Variación de la penetración en función del tiempo de reacción para un betún modificado por:
a) TDI (1 %) + AlCl_3 (1 %); y
b) TDI (1 %) + AlCl_3 (1 %) + H_3PO_4 (1 cc).

Fig. 2.—Variation of penetration in function of reaction time for a modified bitumen by:
a) TDI (1 %) + AlCl_3 (1 %); and
b) TDI (1 %) + AlCl_3 (1 %) + H_3PO_4 (1 cc.).

b) Amount of catalyst and toluylene-2, 4-diisocyanate influence

When increasing the proportion of aluminium trichloride, the softening point (ring and ball) is increased, at the same time the penetration is reduced notably. The same variations can be seen by increasing the amount of TDI, although they are not so marked as the ones of catalyst (TABLE I).

TABLA I

Influencia de la cantidad de TDI y AlCl₃ sobre las propiedades tecnológicas de los nuevos productos

CHARACTERISTICS	RATE TDI AlCl ₃					
	0.0	1.1	3.1	5.1	1/3	1.5
Softening Point (Ring and Ball) °C	53	82	85	111	105	118
Penetration 10 ⁻¹ mm	70	24	21	16	13	8
Penetration Index	0.4	2.8	3.0	5.2	4.0	4.4

Envejecimiento en película delgada

Es bien conocido que un material asfáltico incrementa su consistencia durante la mezcla y continúa haciéndolo después de su manufactura. La experiencia demuestra que la medida del grado de endurecimiento después de los ensayos clásicos de penetración, puede conducir al mismo error conceptual que considerar la penetración como medida de consistencia. Por esta razón, los materiales bituminosos estudiados han estado sujetos a un ensayo de envejecimiento en película delgada de 3 mm, a alta temperatura —la de mezclado— durante un período de 5 horas; determinando otra vez las características, repitiendo los ensayos con materiales no envejecidos. Este método nos permite la evaluación de la consistencia del producto aplicado del material original sin calentamiento. Este resultado debe ser el presentado en la especificación.

Asimismo, el grado de alteración del material puede ser evaluado por este método de una forma aproximada usando *el índice de incremento de consistencia o de envejecimiento, I_e*, que podemos definir como el cociente de consistencia a 60° C entre el material envejecido n_e y el producto no envejecido n_i.

$$I_e = \frac{\eta_e}{\eta_i}$$

La medida del índice de envejecimiento que corresponde al betún de Amposta y a dos de sus productos modificados, se presenta en la Tabla II.

TABLA II

Índice de envejecimiento de los productos estudiados

Original Bitumen	Modified Bitumen by:	
	TDI (1%) + AlCl ₃ (1%)	TDI (1%) + AlCl ₃ (3%)
1.77	1.19	2.46

TABLE I

Influence of amount of TDI and AlCl₃ on technological properties of new products

CHARACTERISTICS	RATE TDI AlCl ₃					
	0.0	1.1	3.1	5.1	1/3	1.5
Softening Point (Ring and Ball) °C	53	82	85	111	105	118
Penetration 10 ⁻¹ mm	70	24	21	16	13	8
Penetration Index	0.4	2.8	3.0	5.2	4.0	4.4

Ageing in film test

It is well known that an asphaltic material increases its consistence during the mixing and continues increasing the same after its workmanship. The experience shows that the measurement of the hardening grade after that classical test of penetration, could lead to the same conceptual mistake as taking the penetration as consistence measurement. For this reason, the studied bituminous materials have been subjected to a test of ageing in thin film of 3 mm, at high temperature —the one of mixing— during a period of 5 hours; determining again the characteristics, repeating the tests that we make with the non-ageing materials. This method allow us the evaluation of the applied product consistence of the original material without any heating. This result should be the one presented in the specification.

Likewise, the alteration grade of the material can be evaluated by this method in a very approximate way, by using the increasing index of consistence or of ageing, I_e that we can define as the quotient of consistence at 60° C between the aged material, n_e and the non-aged product n_i;

The measuring index of ageing that corresponds to the Amposta bitumen and two of its modified products are presented in TABLE II.

TABLE II

Index of ageing of same studied products

Original Bitumen	Modified Bitumen by:	
	TDI (1%) + AlCl ₃ (1%)	TDI (1%) + AlCl ₃ (3%)
1.77	1.19	2.46

Propiedades reológicas

Siendo sistemas coloidales, los betunes asfálticos tienen propiedades reológicas que permiten su uso en una amplia gama de aplicaciones. El conocimiento de dichas propiedades permite una clasificación racional del mismo y proporciona un criterio para la elección del material idóneo para cada uso específico.

En general, su comportamiento puede definirse con los siguientes parámetros: temperatura, presión, tiempo, tensión y deformación. Si suponemos que las tres primeras son constantes, podemos obtener "diagramas de consistencia" que representan la velocidad de deformación en función del esfuerzo cortante que hace al material fluir a la mencionada velocidad de deformación (Fig. 3).

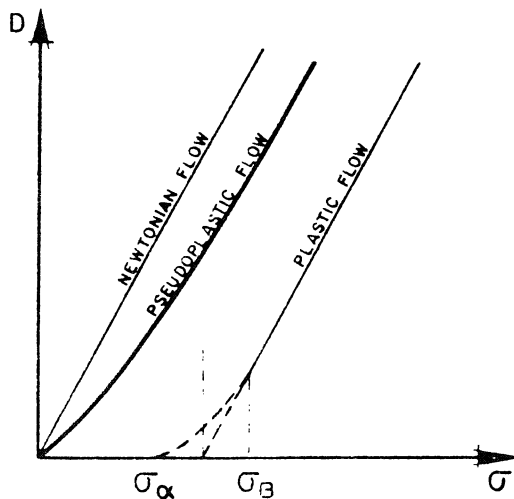


Fig. 3.—Diagrama de consistencia.

Fig. 3.—Consistence diagram.

En nuestra investigación y con el ánimo de obtener los diagramas reológicos más completos, hemos usado un reómetro capilar de gran exactitud (Fig. 4) que permiten una gran versatilidad de la velocidad de deformación entre 1,77 y 2.362 s⁻¹. Las pruebas se han realizado a temperaturas entre 50 y 80° C.

Las figuras 5, 6 y 7 muestran los diagramas reológicos concernientes al betún original, al sometido a envejecimiento en película delgada y al obtenido por la reacción del betún de Amposta con TDI (1 %) y AlCl₃ (1 %), respectivamente.

Rheological properties

Asphaltic bitumens, as they are colloidal systems, have special rheological properties which permit to use them in a wide range of applications. The knowledge of such properties allow a rational classification of the same and give a criterium for the election of the most suitable material for an specific use.

In general, its behaviour can be defined in function of the following parameters: temperature, pressure, time, shear stress and shear rate. If we suppose that the first three are constant, we can obtain "consistence diagrams" that represent the shear rate in function of the shear stress that make the material flow at the mentioned shear rate (Fig. 3).

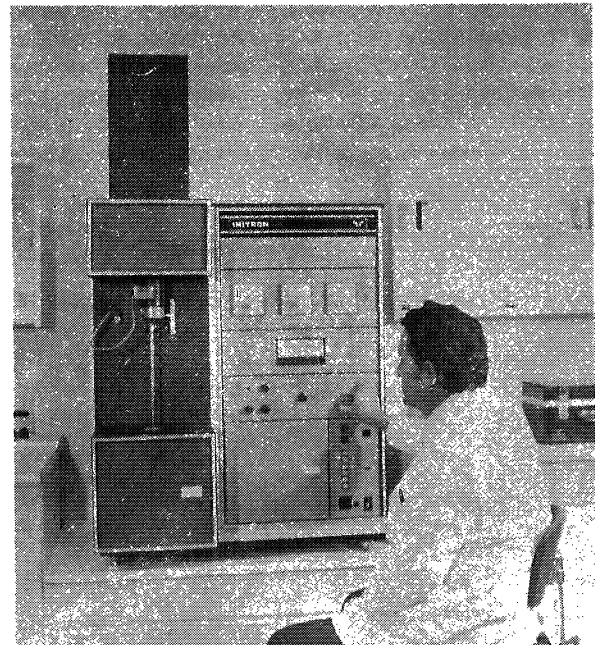


Fig. 4

In our research and with the aim of getting the whole rheological diagram we have used a capillary rheometer of great accuracy (Fig. 4) that permits a big versatility of shear rates between 1,77 and 2.362 s⁻¹. The tests have been made at temperatures between 50 and 80° C.

Drawings 5, 6 and 7 show the rheological diagrams concerning the original bitumen, the subjected to ageing in thin film process and to the one obtained in the reaction of the Amposta bitumen with TDI (1 %) and AlCl₃ (1 %).

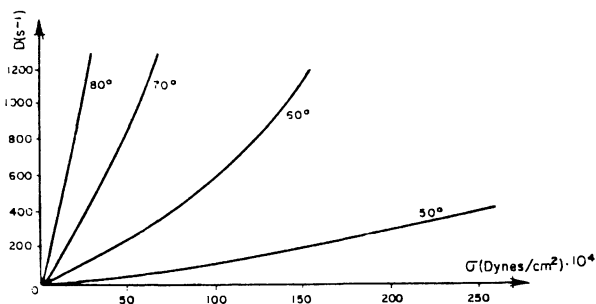


Fig. 5.—Diagrama reológico del betún de Amposta.
Fig. 5.—Rheological diagram of the Amposta Bitumen.

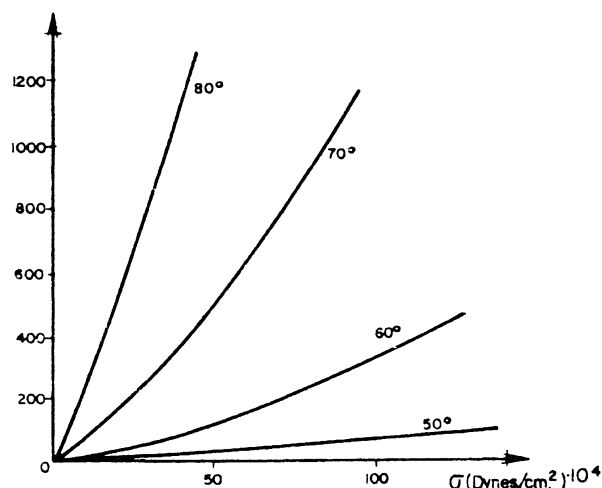


Fig. 6.—Diagrama reológico del betún de Amposta envejecido.
Fig. 6.—Rheological diagram of the aged Amposta bitumen.

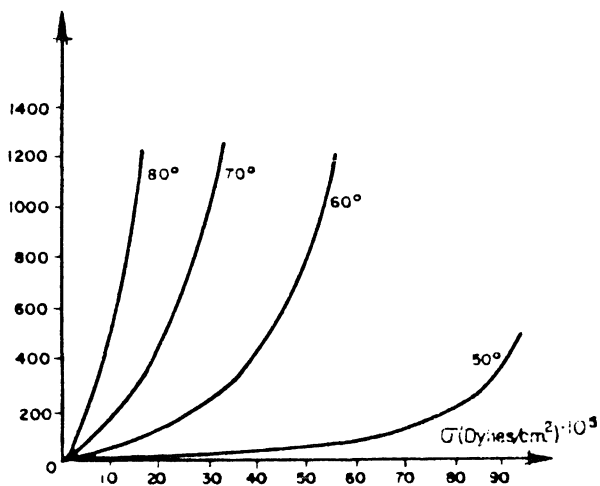


Fig. 7.—Diagrama reológico del betún de Amposta modificado por reacción de Friedel y Crafts con TDI (1 %) y $AlCl_3$ (1 %).
Fig. 7.—Rheological diagram of the Amposta bitumen, modified by Friedel and Crafts reaction, with TDI (1 %) and $AlCl_3$ (1 %).

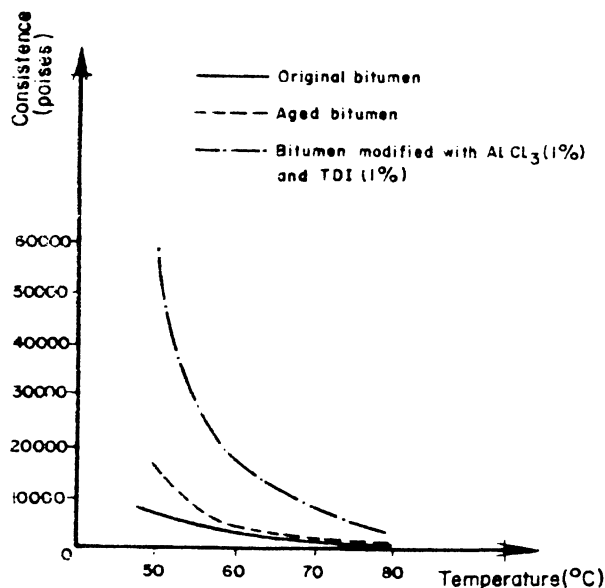


Fig. 8.—Diagrama consistencia (poises)-temperatura ($^{\circ}C$).
Fig. 8.—Consistence (poises) temperature ($^{\circ}C$) diagram.

La figura 8 muestra el diagrama de consistencia (en poises) —temperatura (en $^{\circ}C$)— del betún original, del mismo betún una vez sometido a pruebas de envejecimiento en película delgada y de los productos resultantes de esta modificación con TDI (1 %) y $AlCl_3$ (1 %). Podemos ver en esta figura que el proceso de envejecimiento ha incrementado ligeramente la consistencia y que esta característica crece considerablemente en los nuevos productos modificados. Los valores de consistencia se han calculado a una velocidad de deformación de 120 s^{-1} .

Drawing 8, shows that the consistence (in poises) —temperature (in $^{\circ}C$)— diagram for the original bitumen; for the same bitumen under ageing in film test and for the resultant products of its modification with TDI (1 %) and $AlCl_3$ (1 %). We may see in this drawing that the ageing process has slightly increased consistence and that this characteristic grows considerably in the new modification products. The consistence values show that they had been calculated at shear rate of 120 s^{-1} .

Susceptibilidad térmica

La relación consistencia/temperatura es el factor que gobierna la aplicación en caliente de un betún, y por tanto es evidente la importancia de conocer la temperatura. Para obtener el adecuado valor de consistencia para una operación en particular. El conocimiento de la susceptibilidad térmica de un betún es del mayor interés y el objetivo principal de este trabajo es mejorarla.

En esta evaluación hemos seguido dos métodos. El primero de ellos determinando el parámetro, *índice de penetración*, calculado siguiendo el monograma tradicional (Fig. 9) de diferencia de temperatura (en °C) entre el punto de reblandecimiento y el de penetración frente al valor de penetración expresada en décimas de milímetros.

El otro procedimiento seguido nos permite la evaluación de la susceptibilidad térmica para determinar el parámetro denominado "coeficiente logarítmico de temperatura" que es el valor de la pendiente de la curva obtenida por representación en escala logarítmica de la consistencia (en poises), frente a la temperatura (en °C).

Los resultados obtenidos en el reómetro capilar a diferentes temperaturas han permitido diseñar las líneas que aparecen en la figura 10.

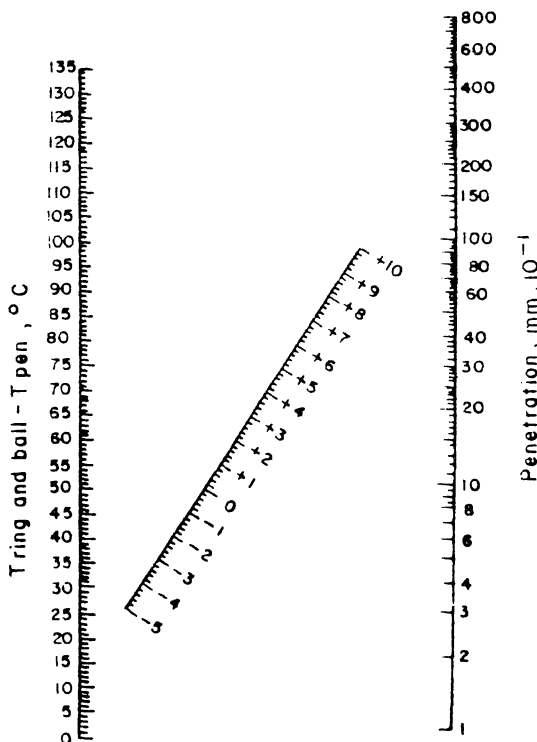


Fig. 9.—Nomograma para determinar el índice de penetración.

Fig. 9.—Nomogram for determining the penetration index.

Thermal susceptibility

Consistence/temperature ratio is the factor that governs the hot application of a bitumen, and so it is evident the importance of knowing the temperature to obtain the adequate consistence value for an operation in particular. The knowledge of the thermal susceptibility of a bitumen is of great interest and the main aim of this work was to improve it.

In this evaluation, we have followed two methods. The first of them by determining the penetration index parameter, calculated by the traditional monogram (Fig. 9) difference of temperature (in °C) between the softening point and the penetration one, opposite to the value of penetration expressed in tenth of mm.

The other followed process allow us thermal susceptibility evaluation to determine the parameter named "temperature logarithmic coefficient" that results from the value slope obtained by representing in logarithmic scale the consistence (in poises) regarding the temperature in (°C).

The obtained results from capillary rheometer at different temperatures have permitted to draw the lines that appear in draw 10.

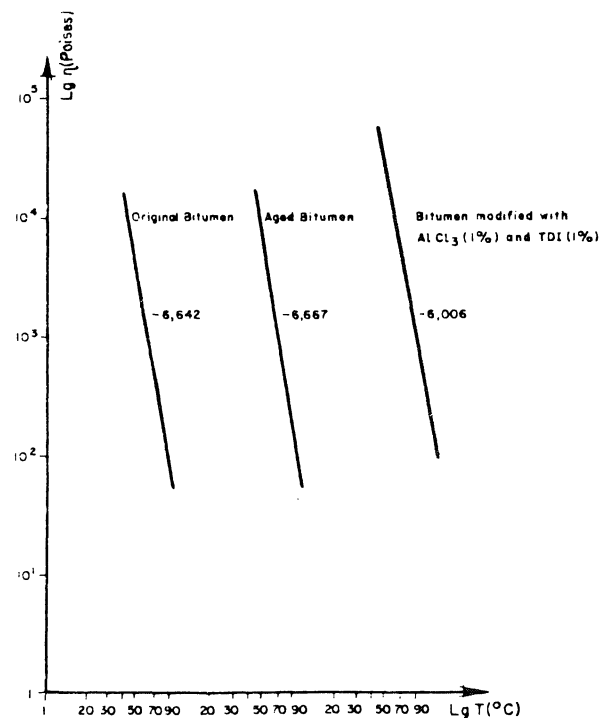


Fig. 10.—Valores del coeficiente logarítmico de temperatura.

Fig. 10.—Values of temperature logarithmic coefficient.

Al lado de la recta hay un número que muestra el valor de la pendiente de la misma, es decir el coeficiente logarítmico de temperatura. Se puede comprobar que en el proceso de envejecimiento en película delgada hay un incremento de la susceptibilidad térmica mientras que disminuye en los productos obtenidos después de la modificación.

Por tanto disminuye la susceptibilidad térmica en el material obtenido en la modificación de un betún y se incrementa en el proceso de envejecimiento en película delgada. También demostramos que un aumento de la cantidad de catalizador o de TDI mejora este valor.

Análisis de componentes

Un betún esta compuesto por una dispersión coloidal de moléculas altamente concentradas, los *asfaltenos*, en una fase oleosa con menor peso molecular llamada *maltenos* que puede ser dividida en dos: floculantes o *resinas* y peptizantes o *aceites*.

Una vez que se conoce el porcentaje de asfaltenos, aceites y resinas en un determinado producto bituminoso, podemos representar un punto en un diagrama triangular, como se muestra en la figura 11, donde corresponden a betún puro (punto 1) y a productos modificados con TDI (1 %) y AlCl_3 (1 %) (punto 2). Cuando más a la derecha esté localizado un punto, el betún tendrá un carácter más newtoniano; por el contrario cuanto más a la izquierda más alto será su carácter viscoelástico (ver fig. 11). El proceso de separación de los componentes está ampliamente descrito en la bibliografía (6).

On every line's side, there is a number that shows the value of this slope, that is to say, the temperature logarithmic coefficient. It can be checked that in thin film ageing process there is an increase of thermal susceptibility while such susceptibility decreases in the obtained products after modification.

Decreasing of thermal susceptibility in the obtained materials by modification of the original Amposta bitumen and their increase in the ageing in thin film process have been also shown by the amount of catalyst or of the TDI is increased there is an improvement of this value.

Components analysis

A bitumen is composed of a colloidal dispersion of strongly condensate molecules, the asphaltene, in an oily phase with a less molecular weight named maltene, that can be divided in two: flocculant or resins and peptizant component oils.

Once the percentage of asphaltene, oils and resins in a determinate bituminous product is know, we may represent a point in a triangular diagram, as shown in figure 11, where points correspond to pure bitumen (point 1) and to modified products with TDI (1 %) and AlCl_3 (1 %) (point 2). The more a bitumen point is located to the right the higher will be its newtonian character, on the contrary, the more to the left the higher will be its viscoelastic character (see fig. 11). The components separation process is widely described in the bibliography (6)

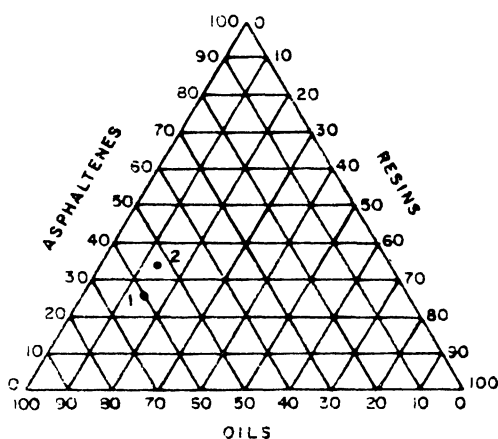


Fig. 11.—Composición de un material bituminoso en un diafragma triangular.

Fig. 11.—Composition of a bituminous material in a triangular diagram.

Para definir el parámetro llamado "coeficiente de inestabilidad coloidal" I_c puede ser útil

To define the parameter called "colloidal instability coefficient", I_c , it would be useful to

conocer el porcentaje de los tres componentes de un material bituminoso. Este coeficiente se define como el cociente entre el porcentaje de los asfaltenos y aceites y el de las resinas.

$$I_c = \frac{\text{asfaltenos} + \text{aceites}}{\text{resinas}}$$

El valor del coeficiente de inestabilidad coloidal del betún de Amposta es de 5,67 y 6,69 para el producto modificado con TDI (1 %) y AlCl_3 (1 %), lo cual sugiere que un incremento de dicho parámetro implica una disminución de la susceptibilidad térmica y un incremento del valor del punto de reblandecimiento.

En las mismas condiciones para un betún modificado con la clásica reacción de Friedel y Crafts, sólo con catalizador, sin TDI, se obtiene así mismo productos con mejor susceptibilidad térmica.

Los nuevos materiales pueden ser una consecuencia de la reacción de Friedel y Crafts en presencia de AlCl_3 , entre componentes aromáticos del betún y las partes no aromáticas de los mismos, estos últimos actuarían como agentes alquilantes. Las reacciones de desalquilación, desproporción e isomerización, que ocurren con hidrocarburos aromáticos sustituidos en presencia de un catalizador ácido de Lewis, pueden también contribuir a la formación de nuevos productos (7).

Hemos hecho otra clase de experimento que consiste en la adición de TDI al betún, en ausencia de catalizador, en las mismas condiciones de prueba, y hemos obtenido buenos resultados aunque no tan espectaculares como cuando el catalizador está presente. La diferencia principal es que en este caso, los productos resultantes son una mezcla y no nuevos materiales de una reacción de sustitución electrófila.

Se ha añadido 1 cc de ácido fosfórico (ácido de Brönsted) a la reacción clásica del betún, TDI (1 %) y AlCl_3 (1 %), obteniéndose buenos resultados pero sin una mejora notable de los obtenidos usando solo el catalizador de Lewis.

Finalmente y para comprobar el efecto de envejecimiento durante la reacción, se calentó el betún durante un período de 18 horas a la temperatura de la reacción, hallándose que su susceptibilidad térmica era peor que la de los productos obtenidos después de la modificación.

La Tabla III muestra el punto de reblandecimiento (anillo y bola), la penetración

know the percentage of the three components in a bituminous material. This coefficient defined as the quotient between the asphaltene and oils percentage and the one of resins:

$$I_c = \frac{\text{asphaltene} + \text{oils}}{\text{resins}}$$

The value of the colloidal instability coefficient for the Amposta bitumen is 5,67 and for the modified product with TDI (1 %) and AlCl_3 (1 %) 6,69 what suggests that an increase of such parameter implies a decreasing of thermal susceptibility and an increase in the value of the softening point.

In the same mentioned conditions for bitumen's modification by Friedel and Crafts classical reaction, it has been modified only with a catalyst, without TDI, therefore obtaining products of better thermal susceptibility. These new materials would be a consequence of Friedel and Crafts reaction in presence of AlCl_3 , among aromatic bitumen components and their non aromatic parts, the latter acting as alkylant agents. Dealkylation, disproportion and isomerization reactions which occur with aromatic hydrocarbons substituted in presence of Lewis acid catalyst would also contribute to formation of new products (7).

We have made another kind of experiment, consisting in adding TDI to bitumen, in the same testing conditions and we have obtained good results although not so spectacular as when catalyst is present. The main difference is that in this case, final product are a mix and not a new material from an electrophilic substitution reaction.

To classical bitumen reaction, TDI (1 %) and AlCl_3 (1 %), 1 cc of phosphoric acid (Brönsted acid) has been added obtaining good results but they did not improve remarkably those obtained when we only use a Lewis catalyst.

Finally, and in order to check the ageing effect, during the reaction bitumen was heated during a period of 18 hours at reaction's temperature finding that its thermal susceptibility was worse than the one of the products obtained after modification.

TABLE III shows the softening point (ring and ball), the penetration and the penetration index

y el índice de penetración del betún original así como el de los productos modificados. Se puede observar que cuando se usa el TDI (1 %) y el $AlCl_3$ (1 %), la susceptibilidad térmica es bastante buena, mejor que en todos los otros casos. Sin embargo, en muchos de ellos, estas características se mejoran excepto en el caso de el envejecimiento térmico, dado que allí no existe modificación del betún.

TABLA III
Características tecnológicas del betún de Amposta y productos modificados

Característica	Original Bitumen	Modified Bitumen, 18 hours at 120°				
		TDI 1%	$AlCl_3$ 1%	TDI 1% + $AlCl_3$ 1%	TDI 1% + H_3PO_4 (1 cc)	$AlCl_3$ 1% + H_3PO_4 1%
Softening Point (ring and ball), °C	57	58	69	69	73	81
Penetration, (10, mm)	70	38	25	32	26	14
Penetration Index	6,4	-0,2	1,0	1,4	1,7	2,8

CONCLUSIONES

1. La reacción de sustitución electrófila entre el betún de Amposta, el 4-metil-1, 3-benzenodisocianato y tricloruro de aluminio producen nuevos materiales con mayor punto de reblandecimiento y consistencia que el betún original. La mejora de esas cualidades dependen de la cantidad de catalizador o agente modificador usado.
2. Si la reacción se efectúa usando solo catalizador, las condiciones antes mencionadas mejorarán pero en menor grado que cuando se usa TDI, pues no hay reacción química. Un ácido de Brönsted usado como co-catalizador no mejora las características obtenidas usando solo un catalizador de Lewis.
3. Para evaluar las modificaciones fundamentales del betún objeto de este trabajo, aparte de las propiedades tecnológicas tradicionales (punto de reblandecimiento, penetración), se han llevado a cabo los siguientes tipos de ensayos:

for the original bitumen as well as the modification products. It can be seen in the Table that when TDI (1 %) and $AlCl_3$ (1 %) are used, the thermal susceptibility is rather good, better than in all other cases. However, in all of them such characteristics are improved except in the case of thermal ageing, since there is no modification in the bitumen.

TABLE III
Technological Characteristics of Amposta Bitumen and its Modified Products

Characteristic	Original Bitumen	Modified Bitumen, 18 hours at 120°				
		TDI 1%	$AlCl_3$ 1%	TDI 1% + $AlCl_3$ 1%	TDI 1% + H_3PO_4 (1 cc)	$AlCl_3$ 1% + H_3PO_4 1%
Softening Point (ring and ball), °C	57	58	69	69	73	81
Penetration, (10, mm)	70	38	25	32	26	14
Penetration Index	6,4	-0,2	1,0	1,4	1,7	2,8

CONCLUSIONS

In a brief way, we can mention that the most important conclusions reached today in our investigation about the modification of the bitumen coming from the Spanish Mediterranean Coast are the following:

1. The electrophilic substitution reaction among Amposta bitumen, toluylene-2, 4-diisocyanate and aluminium trichloride produces new materials with a greater softence than the original bitumen. So the thermal susceptibility is better. The improvemet of these qualities depend on the amount of catalyst or modifier agent used.
2. If the reaction is made by using only a catalyst, the above mentioned properties will be improved but, in a lower degree than when TDI mixes are used, where no valuable chemical reaction is appreciated. A Brönsted acid as co-catalyst does not improve the obtained characteristics by using only Lewis catalyst.
3. To evaluate the fundamental modifications in the bitumen studied in this paper, besides the traditional technological properties (softening point, penetration) the following types of tests have been carried out:

- Envejecimiento en película delgada para obtener las características más similares a las obtenidas "in-situ".
- Determinación de los diagramas reológicos que definen el comportamiento del material a diferentes tensiones y temperaturas.
- Medida de la susceptibilidad térmica usando dos métodos diferentes y,
- Análisis de los componentes y su representación en un diagrama triangular que pueda proporcionar una idea de las características de los materiales estudiados.

- *Ageing of thin film test to obtain the most similar characteristics to those obtained "in situ".*
- *Determination of rheological diagrams that define the behaviour of material at different shear rates and temperatures.*
- *Measurement of thermal susceptibility by using two different ways and*
- *Components analysis and its representation in a triangular diagram that can give an idea of the characteristics of the studied materials.*

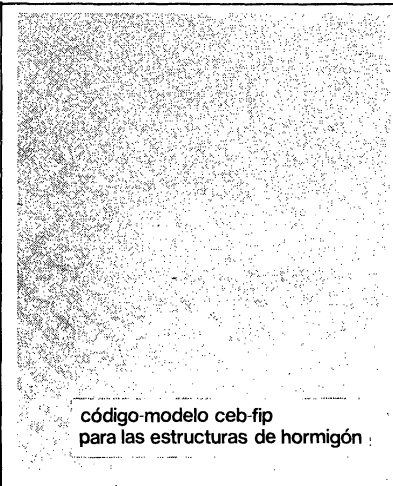
BIBLIOGRAFIA

- (1) ORTEGA, J. J.; BLANCO, M. Y CUEVAS, A.: "Modificación de los ligantes bituminosos para su empleo en pavimentos flexibles". Comunicación presentada en el Primer Congreso Latinoamericano del Asfalto y publicado en Trab. Tecn. Inst. Bras. Petróleo 696-716. Rio de Janeiro 1981.
- (2) BLANCO, M.; CUEVAS, A.; ORTEGA J. J.: "Modificación de betún Venezuela por reacción de Friedel y Crafts". Materiales de Construcción 205, 49-56. Madrid 1987.
- (3) EPINAT, M.: "Preparation de nouveaux liants à base de bitumes en vue d'applications routières" These doc-ing. Ing. Bordeaux 1975.
- (4) ORTEGA, J. J.; BLANCO, M y CUEVAS, A.: "Idoneidad de los actuales métodos de ensayo para evaluar las características de los ligantes bituminosos". Comunicación presentada al Primer Congreso Latinoamericano del Asfalto y publicado en Trab. Tecn.-Inst. Bras. Petróleo 526-42. Rio de Janeiro, Dic. 1981.
- (5) PINILLA, A.: Alemas, 54, 35-47. Madrid 1971.
- (6) ORTEGA, J. J.: "Contribución al estudio reológico de los betunes asfálticos". Pub. n.º 86 del Laboratorio Central de Estructuras y Materiales. Madrid 1955.
- (7) BLANCO, M.: "Ortofosfatos de aluminio, tipo kearby, como catalizadores de reacciones catiónicas orgánicas". Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid 1975.

BIBLIOGRAPHY

* * *

publicación del I.E.T.c.c.



**código-modelo ceb-fip
para las estructuras de hormigón**

El Instituto Eduardo Torroja, miembro activo tanto del Comité Eurointernacional del Hormigón (CEB), como de la Federación Internacional del Pretensado (FIP), ha tomado a su cargo la traducción y edición de esta importante normativa.

Aunque presentado con el título de «Código Modelo CEB/FIP 1978» este documento incorpora los dos primeros volúmenes de este «Sistema Unificado Internacional de Reglamentación Técnica de Ingeniería Civil». El primer volumen de este «Sistema Unificado» es el denominado «Reglas comunes Unificadas para los diferentes tipos de obras y materiales», donde se exponen los criterios y formatos de seguridad a que han de ajustarse los diferentes Códigos (estructuras de hormigón, estructuras metálicas, estructuras mixtas, estructuras de albañilería y estructuras de madera), que han de configurar la totalidad del antedicho sistema.

El segundo volumen es propiamente el Código Modelo para las Estructuras de Hormigón. Fruto de la colaboración de dos asociaciones del prestigio del CEB y la FIP, desde mediados de los 60, incorpora los avances científicos y tecnológicos producidos en los últimos años sin detrimento alguno de la claridad y operatividad que deben presidir un código que pretende ser, ante todo, un auxiliar práctico para los técnicos de la construcción.

El Código sigue en su estructura las reglas más o menos clásicas: una primera parte dedicada a los datos generales para el cálculo (propiedades de los materiales, datos relativos al pretensado, tolerancias); en segundo lugar se presentan las reglas de proyecto estructural (acciones, sollicitaciones, estados límites últimos y de utilización, reglas de detalle para el armado); y, por último, ejecución, mantenimiento y control de calidad.

También incluye reglas para estructuras con elementos prefabricados y estructuras de hormigón con áridos ligeros. Los Anejos del Código se refieren a: terminología, proyecto mediante la experimentación, resistencia al fuego, tecnología del hormigón, comportamiento en el tiempo del hormigón y fatiga.

Un volumen encuadernado en cartóné, de 21 x 30 cm, compuesto de 340 páginas, Madrid, mayo 1982.

Precios: España 2.500 ptas. Extranjero 50 \$USA