

00521
168



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LA MODIFICACION DE ASFALTO CON
MEZCLAS DE COPOLIMEROS DE ESTIRENO-BUTADIENO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
AIDA VIRIDIANA VARGAS ZAVALA



MEXICO D.F.

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2003



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Enrique Saldivar Guerra.
Vocal	Prof. Rafael Herrera Nájera.
Secretario	Prof. Martha Imelda Moreno Bravo.
1º Suplente	Prof. Minerva Estela Téllez Ortiz.
2º Suplente	Prof. Eduardo Vivaldo Lima.

Sitio donde se realizó el tema: Laboratorio 213, Polímeros. Conjunto E, Facultad de Química.

Asesor del Tema:



Dr. Rafael Herrera Nájera.

Sustentante:



Aida Viridiana Vargas Zavala.

Proceso. Genera la Biblioteca.
Enviar en formato electrónico e impreso
o de mi trabajo recepcional.
Vargas Zavala Aida
Viridiana
1º abril 2003

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Agradecimientos:

A México y su gente trabajadora por proporcionar los medios necesarios para que existan instituciones educativas de alto nivel.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la formación ética y profesional a la que me permitió acceder.

A la Facultad de Química y a todos sus profesores por la formación, conocimientos y experiencias transmitidos.

Al Dr. Enrico Martínez S. y a DYNADOL por proveer las materias primas que fueron utilizadas.

A la Química Marisela Gutiérrez del laboratorio de Espectroscopia de Infrarrojo de la USAI.

Al Dr. Enrique Chávez por su valiosa ayuda y por proporcionarme el tiempo necesario para aclarar mis dudas.

A Nidia por la ayuda y sugerencias brindadas cuando fue necesario.

A la I. Q. Abigail Martínez Estrada por su atenta guía y por el tiempo invertido durante el desarrollo experimental de este trabajo.

Al M. en C. José Alfredo Tenorio López por ayudarme a despejar las dudas que llegaron a aparecer, por la paciente supervisión y asesoría brindadas para plasmar en papel mis "ideas". Gracias por los sabios y estimulantes consejos que en su tiempo fueron necesarios para que llevara a feliz término mi trabajo.

A mi asesor de tesis Dr. Rafael Herrera Nájera por la atención, el tiempo y la dedicación brindados para la realización de este trabajo. ¡Mil gracias!

A todos ellos gracias.

A mis padres.

A mi hermana Olivia.

A mis amigos, a quienes siempre tendré presentes:

*Cristina, Isaac, Raúl, Jimbo, Su, Carlos V. P., Esteban, Mario, Santos,
Lore, Itzel, Alberto, Carlos Roth, Alfonso, Alfredo T., Toño, Nidia, Adán,
Carlos, Mónica S., David I., Hermes, Erika, Celina, Ulises, Katya.*

A mis hermanitos, en donde sea que estén:

Paola y René.

"La Energía no se crea ni se destruye, simplemente se transforma"

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS	3
ÍNDICE DE FIGURAS	4
RESUMEN	6
I. INTRODUCCIÓN.....	7
II. MARCO TEÓRICO.....	12
II. i. <i>Características del Asfalto.....</i>	12
II. ii. <i>Usos del Asfalto.....</i>	17
II. iii. <i>Modelos del asfalto.....</i>	18
1) <i>Modelo micelar</i>	18
2) <i>Modelo continuo.....</i>	19
II. iv. <i>Modificadores del asfalto.....</i>	21
II. v. <i>Asfalto Modificado.....</i>	22
II. vi. <i>Asfalto Modificado con elastómeros.....</i>	24
II. vii. <i>Vulcanización de Asfaltos Modificados.....</i>	27
III. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	30
Objetivo Principal.....	30
Objetivos Particulares.....	30
Hipótesis.....	31
IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	32
IV. i. i. <i>Características de los polímeros utilizados.....</i>	32
IV. i. ii. <i>Preparación de Asfalto Modificado.....</i>	33
IV. i. iii. <i>Preparación de Asfalto Modificado y Vulcanizado.....</i>	35
IV. ii. <i>Técnicas de caracterización.....</i>	36
IV. ii. i. <i>Temperatura de Ablandamiento (método de anillo y bañín, ASTM D36).....</i>	37
IV. ii. ii. <i>Penetración (ASTM D5).....</i>	39
IV. ii. iii. <i>Viscosidad Aparente (ASTM D4402).....</i>	40
IV. ii. iv. <i>Microscopía de fluorescencia.....</i>	42
IV. ii. v. <i>Espectroscopía de infrarrojo.....</i>	44
IV. ii. vi. <i>Determinación de la proporción Asfaltenos/Maltenos en el asfalto Ac-20.....</i>	47
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
V. i. <i>Temperatura de Ablandamiento, (ASTM D36).....</i>	48
V. ii. <i>Penetración, (ASTM D5).....</i>	63
V. iii. <i>Viscosidad Aparente, (ASTM D4402).....</i>	78
Modelo de Ostwald-de Waele (Ley de la Potencia).....	91
Variación de la Viscosidad con la temperatura.....	93
V. iv. <i>Microscopía de fluorescencia.....</i>	96
Discusión.....	102

VI. CONCLUSIONES	108
VII. BIBLIOGRAFÍA	110
<i>Anexo I. Espectros de Infrarrojo.....</i>	<i>114</i>
<i>Anexo II. Tipo de fluido.....</i>	<i>117</i>
<i>Anexo III. Ecuación de Arrhenius para la Viscosidad</i>	<i>127</i>
<i>Anexo IV. Análisis Estadístico.....</i>	<i>129</i>

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1:	Características de los Polímeros utilizados.....	32
Tabla 2:	Composición global de las muestras de Asfaltos Modificados.....	34
Tabla 3:	Composición de los Asfaltos Modificados y Vulcanizados.....	36
Tabla 4:	Propiedades del asfalto Ac-20.....	48
Tabla 5:	Temperatura de Ablandamiento del Asfalto Modificado con el par H1-H5.....	50
Tabla 6:	Temperatura de Ablandamiento del Asfalto Modificado y Vulcanizado G'5 y G'12.....	56
Tabla 7:	Temperatura de Ablandamiento del Asfalto Modificado con 5% en peso del par H1-H2.....	58
Tabla 8:	Temperatura de Ablandamiento del Asfalto Modificado con 5% en peso del par H4-H5.....	61
Tabla 9:	Penetración del Asfalto Modificado con 5% y 12% en peso del par H1-H5.....	65
Tabla 10:	Penetración del Asfalto Modificado con el par H1-H2.....	72
Tabla 11:	Penetración del Asfalto Modificado con 5% en peso del par H4-H5.....	75
Tabla 12:	Viscosidad Aparente del Ac-20 y del Asfalto Modificado con el par H1-H5 al 5% y 12% en peso.....	83
Tabla 13:	Viscosidad Aparente del Asfalto Modificado con el par H1-H5 y Vulcanizado con azufre.....	83
Tabla 14:	Viscosidad Aparente del Asfalto Modificado con el par H1-H2.....	86
Tabla 15:	Viscosidad Aparente del Asfalto Modificado con el par H4-H5 al 5% en peso.....	90
Tabla 16:	Valores obtenidos del parámetro n de la Ley de la Potencia.....	92
Tabla 17:	Energías de activación para la zona newtoniana y pseudoplástica de los Asfaltos Modificados.....	95
Tabla 18:	Microestructura de los polímeros H1, H2, H4 y H5.....	114
Tabla 19:	Obtención de los parámetros del Modelo de Ostwald-de Waele para los sistemas de Asfalto Modificado, a 135°C.....	124
Tabla 20:	Obtención de los parámetros del Modelo de Ostwald-de Waele para los sistemas de Asfalto Modificado, a 160°C.....	125
Tabla 21:	Obtención de los parámetros del Modelo de Ostwald-de Waele para los sistemas de Asfalto Modificado, a 177°C.....	126
Tabla 22:	Análisis estadístico de los datos de Temperatura de Ablandamiento de algunas muestras de Asfalto Modificado.....	129
Tabla 23:	Estadística descriptiva de los datos de Penetración de algunas muestras de Asfalto Modificado con 5 ó 12% en peso de polímero.....	130
Tabla 24:	Estadística descriptiva de la Viscosidad Aparente de algunas muestras de Asfalto Modificado.....	131

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Diagrama de obtención del asfalto.....	13
Figura 2.	Cadenas alifáticas del asfalto.....	16
Figura 3.	Modelo micelar del asfalto.....	19
Figura 4.	Dimensiones del anillo empleado para determinar la Temperatura de Ablandamiento del asfalto.....	38
Figura 5.	Soporte y aparato ensamblado para dos anillos.....	38
Figura 6.	Aguja para la prueba de Penetración.....	40
Figura 7.	Esquema del Viscosímetro de Brookfield y sus componentes.....	41
Figura 8.	Viscosímetro de Brookfield.....	42
Figura 9.	Temperatura de Ablandamiento del Asfalto Modificado con el par H1-H5 al 5%.....	49
Figura 10.	Temperatura de Ablandamiento del Asfalto Modificado con el par H1-H5 al 12%.....	53
Figura 11.	Temperatura de Ablandamiento del Asfalto Modificado con el par H1-H2 al 5% en peso.....	57
Figura 12.	Temperatura de Ablandamiento del Asfalto Modificado con el par H4-H5 al 5% en peso.....	60
Figura 13.	Penetración de los Asfaltos Modificados con el par H1-H5 al 5% en peso.....	64
Figura 14.	Penetración de los Asfaltos Modificados con el par H1-H5 al 12% en peso.....	68
Figura 15.	Penetración de los Asfaltos Modificados con el par H1-H2 al 5% en peso.....	71
Figura 16.	Penetraciones del Asfalto Modificado con el par H4-H5 al 5% en peso a t_0	75
Figura 17.	Viscosidad Aparente del Asfalto Modificado con el par H1-H5 al 5% en peso.....	79
Figura 18.	$\Delta\eta$ del Asfalto Modificado con el par H1-H5 al 5% en peso.....	80
Figura 19.	Viscosidad Aparente del Asfalto Modificado con el par H1-H5 al 12% en peso.....	81
Figura 20.	$\Delta\eta$ del Asfalto Modificado con el par H1-H5 al 12% en peso.....	82
Figura 21.	Viscosidad Aparente del Asfalto Modificado con el par H1-H2 al 5% en peso.....	85
Figura 22.	$\Delta\eta$ del Asfalto Modificado con el par H1-H2 al 5% en peso.....	87
Figura 23.	Viscosidad Aparente del Asfalto Modificado con el par H4-H5 al 5% en peso.....	88
Figura 24.	$\Delta\eta$ del Asfalto Modificado con el par H4-H5 al 5% en peso.....	90
Figura 25.	Fotografía del sistema A5.....	96
Figura 26.	Fotografía del sistema A5.....	96
Figura 27.	Fotografía del sistema A12 obtenida con el objetivo 20X.....	97
Figura 28.	Fotografía del sistema A12 obtenida con el objetivo 10X.....	97
Figura 29.	Fotografía del sistema D5.....	99
Figura 30.	Fotografía del sistema D12.....	99
Figura 31.	Fotografía del sistema G'5.....	100
Figura 32.	Fotografía del sistema G'12.....	100
Figura 33.	Fotografía del sistema I5.....	101
Figura 34.	Espectro de infrarrojo para el polímero H2.....	115

Figura 35.	Espectro de infrarrojo para el polímero H4.....	116
Figura 36.	Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \gamma$ de los sistemas modificados con 5% en peso del par H1-H5 a 135°C.....	117
Figura 37.	Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \gamma$ de los sistemas modificados con 5% en peso del par H1-H5 a 160°C.....	118
Figura 38.	Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \gamma$ de los sistemas modificados con 5% en peso del par H1-H5 a 177°C.....	118
Figura 39.	Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \gamma$ de los sistemas modificados con 12% en peso del par H1-H5 a 135°C.....	119
Figura 40.	Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \gamma$ de los sistemas modificados con 12% en peso del par H1-H5 a 160°C.....	119
Figura 41.	Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \gamma$ de los sistemas modificados con 12% en peso del par H1-H5 a 177°C.....	120
Figura 42.	Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \gamma$ de los sistemas modificados con 5% en peso del par H1-H2 a 135°C.....	120
Figura 43.	Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \gamma$ de los sistemas modificados con 5% en peso del par H1-H2 a 160°C.....	121
Figura 44.	Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \gamma$ de los sistemas modificados con 5% en peso del par H1-H2 a 177°C.....	121
Figura 45.	Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \gamma$ de los sistemas modificados con 5% en peso del par H4-H5 a 135°C.....	122
Figura 46.	Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \gamma$ de los sistemas modificados con 5% en peso del par H4-H5 a 160°C.....	122
Figura 47.	Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \gamma$ de los sistemas modificados con 5% en peso del par H4-H5 a 177°C.....	123
Figura 48.	Gráfica de $\ln \eta$ vs $1/T$ para determinar la Energía de Activación según la Ecuación de Arrhenius de los Asfaltos Modificados con 5% de los polímeros lineales H1 y H4.....	127
Figura 49.	Gráfica de $\ln \eta$ vs $1/T$ para determinar la Energía de Activación según la Ecuación de Arrhenius de los Asfaltos Modificados con 5% en peso de los polímeros estrella H2 y H5.....	128

RESUMEN

La modificación de asfalto con polímeros ha mejorados sus propiedades, pero todavía no se tiene un entendimiento preciso de su comportamiento. Por lo cual, esto dio motivo al estudio de la modificación de asfalto Ac-20 de Salamanca con polímeros estireno-butadieno-estireno de diferente peso molecular y estructura (lineal y estrella). En el presente trabajo se registran los resultados de las modificaciones realizadas en el asfalto.

Se prepararon mezclas de asfalto con los polímeros a 5 y 12 % en peso, y también se vulcanizaron dos muestras. Las muestras se prepararon a 180°C, y se caracterizaron por medio de técnicas tales como la Temperatura de Ablandamiento, la Penetración, la determinación de la Viscosidad Aparente y Microscopía de Fluorescencia.

Los resultados muestran que la modificación del asfalto con los polímeros permite una mayor Temperatura de Ablandamiento, un ascenso en la Viscosidad, y una disminución de la Penetración; con las muestras vulcanizadas se incrementan las propiedades en el mismo orden. Con la Microscopía de Fluorescencia se observa el cambio de fases entre los polímeros y el asfalto, y la estructuración de las redes de los polímeros. Se aplicaron los modelos de Ostwald-de Waele y Arrhenius, los que describen correctamente el comportamiento de la viscosidad de las mezclas.

El efecto del peso molecular es importante ya que a mayor peso molecular mayor viscosidad para ambos casos de estructura. Así también la estructura tiene influencia en la distribución del polímero en el asfalto, siendo la estructura lineal más fácil de distribuir que el tipo estrella, pero una mayor distribución del polímero no implica necesariamente reforzamiento de las redes.

ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN DE ASFALTO CON MEZCLAS DE POLÍMEROS DE ESTIRENO-BUTADIENO.

I. INTRODUCCIÓN.

El asfalto es un material que a temperatura ambiente es sólido, capaz de fluir a 40°C, que se considera una temperatura relativamente baja. Es uno de los productos de la destilación del petróleo; y químicamente está formado por C/H en un 89-90%; la fracción restante la componen el azufre, nitrógeno, oxígeno y trazas metálicas (Va y Ni) [1].

El asfalto es un sistema coloidal con componentes de alto peso molecular que constituyen la fase dispersa (micelas), la fase continua o intermicelar la comprenden los componentes de bajo peso molecular [2]. En función de su solubilidad en n-heptano, se considera que el asfalto está formado por dos componentes principales: asfaltenos y maltenos; los primeros son la fracción insoluble en n-heptano del asfalto; mientras que los maltenos son componentes aromáticos polares, aromáticos nafténicos y saturados solubles en dicho disolvente [1]. La viscosidad del asfalto depende de la cantidad de asfaltenos que contenga; mientras mayor sea el contenido de asfaltenos, mayor será la viscosidad [2].

Para explicar el comportamiento del asfalto, se ha considerado que las moléculas de mayor tamaño forman redes tridimensionales, las cuales determinan las propiedades mecánicas del asfalto. Si la red es muy rígida, el asfalto sufre deformaciones permanentes cuando se vence la resistencia de dicha red; en cambio, si la red es muy flexible, el asfalto tiende a fluir pero es difícil que mantenga su forma. Por lo tanto, con el propósito de mejorar las propiedades mecánicas del asfalto, se investiga la mejor manera de reforzarlo, y para ello se le mezcla con diferentes tipos de materiales, entre los que destacan los polímeros [1].

El primer material empleado como modificador de asfalto fue el hule natural [1- 4]. Actualmente, el desarrollo de diferentes tipos de materiales elastoméricos ha permitido modificar el asfalto de manera más efectiva. Se han realizado investigaciones referentes a la obtención de Asfaltos Modificados con polímeros tales como polipropileno atáctico (APP), polímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM's), polietileno (PE), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno (PS), copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) y polímeros de estireno-butadieno (SB) [1, 5, 6]. Estos materiales cuando son mezclados con asfalto, permiten obtener lo que se conoce como *Asfalto Modificado*, (AM), el cuál, en relación con el asfalto solo, tiene mejores propiedades mecánicas [1, 4, 7, 8, 9].

Investigaciones realizadas [8, 10] han puesto en evidencia la necesidad de alcanzar algún tipo de entrecruzamiento (físico y/o químico) en el elastómero embebido en el asfalto, para obtener en el Asfalto Modificado las propiedades mecánicas deseadas según su aplicación. Por ello es primordial conocer el efecto que pueda tener sobre las propiedades del Asfalto Modificado las características de los polímeros modificadores [1, 11].

Se ha reportado [6] que los polímeros de estireno-butadieno (SB) y los polímeros en bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS) son ampliamente usados como modificadores de asfalto, por ello reciben especial atención en los trabajos de investigación acerca de modificación de asfaltos. Cuando se adiciona un polímero SBS al asfalto caliente, aquel absorbe los maltenos del asfalto y se hincha hasta nueve veces su volumen inicial [6, 7]. A ciertas concentraciones de SBS (alrededor de 5-6% en peso) se puede formar una red polimérica continua en el seno del asfalto; la cual modifica significativamente las propiedades del asfalto tales como viscosidad y susceptibilidad a la temperatura. La naturaleza termoplástica de los polímeros SBS a temperaturas elevadas y su capacidad para formar una red continua a bajas temperaturas explica la preferencia que se tiene por este tipo de material para modificar asfalto [3, 6, 7].

Uno de los resultados más importante de la investigación en Asfalto Modificado es la demostración de que las propiedades de los asfaltos se mejoran cuando el polímero modificador crea una red ya sea por medio de interacciones moleculares o por reacciones químicas entre el asfalto y el polímero. Además, se ha podido establecer que el grado de modificación depende de la cantidad relativa de polímero en el asfalto, las características moleculares del polímero, y la composición del asfalto [3, 6].

Evidentemente, otra posibilidad de favorecer la formación de redes elastoméricas en la matriz de asfalto es el uso controlado de agentes que entrecruzan el polímero, como el azufre [12, 13, 14]. Se debe determinar cuidadosamente la cantidad de azufre que se debe adicionar al asfalto para producir la formación de redes elastoméricas por entrecruzamiento de cadenas lineales. Además, debe tenerse presente que la combinación de alta temperatura con tiempo de mezclado grandes favorecen el entrecruzamiento de los elastómeros, aún en ausencia de agentes de entrecruzamiento.

Es claro que el asfalto es una mezcla compleja con propiedades mecánicas interesantes, que para que sea más útil se le combina con polímeros y otros agentes, logrando así obtener materiales que tienen la ductibilidad del asfalto y son más resistentes a la deformación y desgaste, en un amplio intervalo de temperatura (-50°C a 100°C).

Finalmente, es pertinente enfatizar que debido a la complejidad del sistema asfalto-polímero y a pesar de los esfuerzos realizados, a la fecha persisten cuestiones por resolver, tales como la elucidación de cuáles deban ser características que debe reunir un polímero para ser buen modificador de asfalto. Atendiendo a lo antes expresado, se propuso el desarrollo del presente proyecto de investigación.

II. MARCO TEÓRICO

II. i. Características del Asfalto.

El asfalto tiene su origen en:

- **Asfaltos naturales.** Son depósitos geológicos, asfaltos en roca y arena. Son consistentes en sus propiedades.
- **Alquitrán.** El alquitrán es un residuo (tóxico) de la destilación del carbón, se le considera como material asfáltico, sin embargo, no se emplea en mezclas asfálticas debido a su toxicidad, variabilidad de sus propiedades, que se traduce en mal desempeño.
- **Asfaltos del petróleo.** Son derivados de la destilación de petróleo crudo, solubles en productos del petróleo.

La mayoría de los asfaltos hoy en día provienen de la destilación del petróleo. El crudo se calienta y se destila en fracciones a temperatura elevada 343°C , y atmósfera de vacío; el fondo de la torre son olefinas y asfalto [15]. Las propiedades del asfalto dependen tanto de las condiciones de operación en la refinería como de su composición química (origen).

La Figura 1 muestra de manera esquemática el proceso de refinación del petróleo, en el que se identifica que uno de los productos es el asfalto.

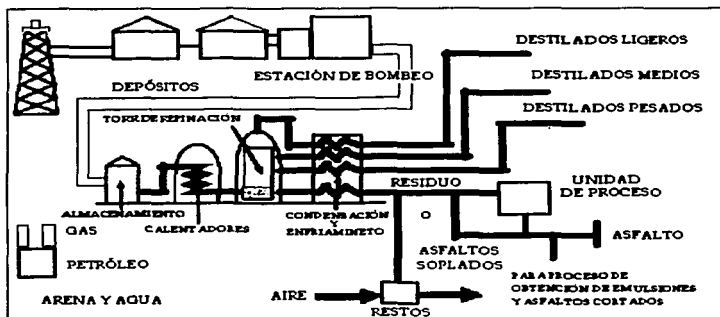


Figura 1. Diagrama de obtención del asfalto.

El asfalto consta de cadenas de 20 a 150 carbonos, tiene un peso molecular promedio de 50 a 2000 g/gmol. La composición química genérica del asfalto es la siguiente:

- ⇒ 80 - 85 % carbono
- ⇒ 10 % hidrógeno
- ⇒ 2 - 8 % oxígeno
- ⇒ 1 - 7 % sulfuros

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El asfalto tiene anillos aromáticos, anillos cíclicos (aromáticos nafténicos), alifáticos (alcanos), heteroátomos (O, N, S) y trazas de metales de Va, Ni, Fe.

En los anillos aromáticos se alternan enlaces de carbono simples y dobles y son moléculas con una alta polaridad. Son estructuras planas que pueden dar origen a estructuras tridimensionales. Su punto de ebullición es de 27°C y el punto de congelación es de -14°C [15].

Los anillos cíclicos (aromáticos nafténicos) no contienen dobles enlaces de carbono. Tienen una temperatura de ebullición de alrededor de 27°C y una temperatura de congelamiento de -14°C [2, 15].

Los alifáticos, también llamados "aceites", son cadenas de carbono saturadas, con una temperatura de ebullición de 20°C y una temperatura de congelamiento de -70°C [2, 15].

Los heteroátomos contienen N, O, S; estas moléculas forman asociaciones induciendo cierto grado de polaridad; Influencian en forma significativa el comportamiento mecánico del asfalto.

Los metales que contiene el asfalto, en una proporción menor al 1%, son el Va, Ni y principalmente Fe. Su influencia se ve reflejada al favorecer el envejecimiento del material. El contenido de azufre depende de la profundidad y la zona de extracción del petróleo.

De acuerdo al análisis de Corbett [2], basado en el tratamiento de asfalto con n-heptano, este compuesto por:

- Asfaltenos
- Aromáticos polares
- Aromáticos nafténicos
- Saturados

Los asfaltenos son las porciones que precipitan en forma de sólidos cuando el asfalto ha sido disuelto, son de color café oscuro o negro y son de alto peso molecular, están constituidos por aromáticos polares y aromáticos nafténicos. Son de alta polaridad y susceptibles a la oxidación. La mayoría de los aromáticos polares son de tipo bencénico con algunos anillos nafténicos; forman anillos tridimensionales, por medio de lazos de acoplamiento. Tienen alta polaridad debido a que poseen una gran concentración de enlaces de carbonos simples y dobles con varios grupos funcionales [2, 15].

Los aromáticos nafténicos son en su mayoría anillos nafténicos con pocos grupos funcionales.

Los saturados son cadenas alifáticas, como la que se encuentra representada en la Figura 2.

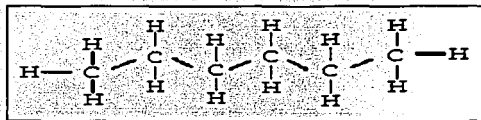


Figura 2. Cadenas alifáticas del asfalto.

En términos generales, se ha propuesto un modelo que permite explicar por qué a bajas temperaturas el asfalto se comporta como un sólido duro y quebradizo, y como un fluido newtoniano a temperaturas elevadas. Dicho modelo consiste en considerar al asfalto como una red de cadenas unidas entre sí e inmersas en un medio continuo [16, 17]. Esta red brinda al asfalto sus características elásticas, en tanto que las sustancias que constituyen el medio continuo son las responsables de sus características viscosas. El medio continuo está constituido por moléculas polares y no polares; la fracción polar contiene compuestos ácidos, básicos y anfotéricos, y entre todas determinan en gran medida propiedades importantes del asfalto tales como la resistencia mecánica,

envejecimiento, susceptibilidad al agua, adherencia y viscosidad. Estas moléculas se asocian a través de interacciones polares o puentes de hidrógeno, formando redes débiles que pueden disociarse cuando el asfalto es sometido a calentamiento y/o a esfuerzos mecánicos considerables.

Las moléculas no polares actúan como una matriz en la que se encuentra embebida la red de moléculas polares; a bajas temperaturas, esta matriz cristaliza y hace rígido al asfalto. Si la red es lo suficientemente fuerte, el asfalto será elástico y menos susceptible a la deformación permanente; pero si la red no es muy fuerte cederá ante esfuerzos mecánicos y se agrietará. Esta red también tiene que ver con la susceptibilidad del asfalto al agua, ya que las moléculas polares (responsables de la adherencia de los agregados en el asfalto) pueden ser extraídas por el agua, favoreciendo entonces el agrietamiento. Además, el envejecimiento del asfalto se ha asociado con su oxidación y con el tipo y calidad de moléculas polares presentes en él.

II. ii. Usos del Asfalto

Los Asfaltos Modificados se utilizan en la actualidad, según sus propiedades de flujo y características físicas en la pavimentación de carreteras, como impermeabilizantes de superficies, para sellar algunas uniones soldadas y como recubrimiento de algunas superficies para prevenir la corrosión.

II. iii. Modelos del asfalto.

El asfalto es un material viscoelástico, es decir, que presenta un comportamiento viscoso, elástico o una combinación de ambos, dependiendo de la temperatura y del tiempo de carga al que está sometido. A temperaturas suficientemente bajas y/o grandes esfuerzos, el asfalto se comporta esencialmente como un sólido elástico. Al incrementarse la temperatura y/o reducirse la carga, las propiedades viscosas del asfalto se hacen evidentes. A altas temperaturas y/o largos tiempos de carga, el asfalto es esencialmente un líquido viscoso.

Se han desarrollado dos modelos para describir la constitución del asfalto [1, 2]:

1) Modelo micelar

En este modelo Nellensteyn considera al asfalto constituido por grandes moléculas de asfaltenos rodeadas por aromáticos polares y no polares, todo ello suspendido en aceites saturados [2]. La Figura 3 muestra en forma esquemática el modelo micelar del asfalto; en ella se identifica a los asfaltenos como partículas negras pequeñas.

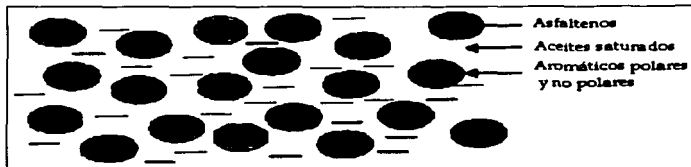


Figura 3. Modelo micelar del asfalto.

De acuerdo con este modelo los asfaltenos son partículas grasas pegajosas sólidas discretas, de alta viscosidad que proveen elasticidad resistencia y adhesión al asfalto. Los maltenos constituyen la fase continua del asfalto, son la fracción soluble en n-heptano, tienen color café oscuro, están formados por resinas aromáticas y aceites saturados. Las resinas (aromáticos) son partículas semisólidas o sólidas a temperatura ambiente, las cuales son fluidas cuando se calientan y frágiles cuando se enfrían; proveen ductilidad y viscoelasticidad. Los aceites saturados son líquidos incoloros solubles en la mayoría de los disolventes, aumentan la fluidez (plasticidad) y pueden contener ceras [2].

2) Modelo continuo

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En el modelo continuo esencialmente se consideran dos fases del asfalto: la fase polar y la fase no polar. Los componentes del asfalto en este modelo tienen la habilidad de

coexistir sin transformación de fase en el tiempo y sus características están influenciadas por el grado de aromaticidad [2].

Los grupos polares varían de acuerdo al número de grupos, al peso molecular de los grupos y al grado de aromaticidad (número de anillos del benceno). Los grupos no polares en el asfalto varían de acuerdo al peso molecular de los grupos y al grado de aromaticidad (número de anillos del benceno).

Cuando el asfalto pierde componentes volátiles por exposición a la atmósfera y elevadas temperaturas, éste se hace rígido; lo mismo ocurre durante el mezclado en planta a altas temperaturas, ya que se forman sulfóxidos. Los sulfóxidos aumentan la rigidez del asfalto. El asfalto reacciona con el oxígeno; la oxidación ocurre a lo largo de la vida útil del pavimento y es función de la cantidad de aromáticos, de la temperatura y de la permeabilidad de la mezcla. Durante la oxidación aumenta el tamaño y complejidad de las moléculas de los asfaltos y los aromáticos nafténicos se transforman en aromáticos polares y éstos en asfaltenos; todo lo cual se traduce en cambios importantes de las propiedades mecánicas del asfalto.

II. iv. Modificadores del asfalto

Para mejorar las propiedades termo-mecánicas del asfalto se utilizan diversos aditivos o modificadores; entre ellos se encuentran los polímeros. Los termoplásticos, elastómeros y termo-moldeables, pueden usarse como aditivos sólidos o líquidos de los asfaltos. Entre los termoplásticos que se usan para modificar el asfalto se encuentra el polietileno, polipropileno, látex polímeros de SB, EVA y otros materiales como la goma reciclada y fibras poliméricas. Los polímeros aumentan la resistencia del asfalto tanto a altas como a bajas temperaturas, disminuyen la susceptibilidad térmica (permiten el uso de asfaltos blandos reforzados para altas temperaturas); e incrementan la resiliencia del asfalto.

Aditivos de fibra

Los aditivos de fibras más utilizados son el poliéster, polipropileno, fibra de vidrio. Estos proveen algún refuerzo y un mayor grosor a la película de asfalto que recubre los agregados. Las fibras hacen posible la formación de una película más gruesa, mejoran la resistencia a la fractura.

II. v. Asfalto Modificado.

Como ya se mencionó, el Asfalto Modificado es un material que consiste de una mezcla de dos componentes principales; el asfalto y el polímero modificador y por lo tanto su comportamiento dependerá del grado de dispersión que se pueda alcanzar del polímero en el asfalto. Algunos de los principales factores que determinan el grado de dicha incorporación son las siguientes:

- 1) naturaleza química del asfalto;
- 2) características moleculares de el o los polímeros modificadores;
- 3) condiciones de producción del Asfalto Modificado (composición de la mezcla, tiempo, temperatura y velocidad de corte durante el mezclado);
- 4) condiciones de almacenamiento del Asfalto Modificado, y
- 5) condiciones de aplicación del Asfalto Modificado.

Por lo que se refiere a la naturaleza química del asfalto, es conveniente enfatizar que una parte del asfalto (los maltenos) va a interactuar con el polímero modificador, hinchándolo o disolviéndolo en ella, facilitando así su incorporación. Consecuentemente, la resistencia mecánica del Asfalto Modificado depende del grado de miscibilidad que se obtenga entre el polímero y los maltenos, debido a que de ello depende la formación de la red polimérica reforzante [5].

La cantidad de polímero que se agrega al asfalto es una variable importante en la producción del Asfalto Modificado con polímero, ya que se requiere de una cantidad mínima necesaria de polímero para obtener un AM con las propiedades deseadas; pero si se adiciona una cantidad excesiva de polímero, disminuye la compatibilidad entre ellos, resultando en una separación de fases que se traduce finalmente en la pérdida de las propiedades deseables [8, 10, 18]. En este sentido, la compatibilidad puede ser entendida como un estado de dispersión interactivo entre dos componentes: el asfalto y el polímero.

El comportamiento o propiedades del Asfalto Modificado cambian en función del valor de la relación elastómero/asfalto y, en términos generales, se pueden distinguir dos extremos: uno, el del asfalto no modificado; y el otro correspondiente al punto de inversión de fases, el cual se presenta cuando el contenido de elastómero es tal que éste llega a ser la fase continua y el asfalto la fase dispersa; normalmente esto implica un cambio substancial en las propiedades físicas de la mezcla, a tal grado que esta mezcla exhibe propiedades similares a las del elastómero.

A pesar de los esfuerzos realizados, hasta el momento no ha podido establecerse una correlación bien definida entre las propiedades macroscópicas del AM, (Temperatura de Ablandamiento, la Penetración y la Viscosidad Aparente, etc.) y las características

principales de los polímeros modificadores (peso molecular, composición global, distribución monomérica).

II. vi. Modificación del Asfalto con elastómeros

Como se ha dicho, ha sido necesario mezclar el asfalto con materiales elastoméricos para mejorar sus propiedades, tales como la resistencia a la deformación permanente, aumentar el tiempo de carga, la resistencia a la tensión y a la fatiga, así como a reducir su sensibilidad térmica, de tal modo que se incremente la resistencia a la formación de surcos en el asfalto, y a la ruptura a altas y bajas temperaturas [19].

Para que esto se cumpla es necesario que ocurra lo siguiente:

- i) Que los elastómeros se dispersen lo más homogéneamente posible en el asfalto; lo que es problemático, ya que la gran mayoría de los polímeros que modifican al asfalto son termodinámicamente incompatibles con él. En términos generales, se procura que el elastómero sea suficientemente compatible con el asfalto para que la mezcla resultante conserve las propiedades convencionales del asfalto: ductibilidad y adhesividad.
- ii) Que se formen redes de elastómeros con las características deseadas, de acuerdo a la aplicación que se vaya a dar al AM.

Otros dos factores que impactan en la dispersión de polímero en el asfalto son el peso molecular (promedio y distribución) del polímero y la solubilidad del polímero en el asfalto (en los maltenos, principalmente).

A continuación se mencionan algunos otros aspectos que se evalúan en la selección de polímero(s) como modificador(es) de asfaltos; se requiere que sea(n):

- Compatible (s) con el asfalto.
- Resistente (s) a la degradación a las temperaturas de mezclado del asfalto.
- Procesable (s) en el mezclado convencional y en la aplicación.
- Eleve (n) la viscosidad de la mezcla a temperaturas de aplicación normal.
- Mantenga (n) el grado de dispersión en el AM.
- Sea (n) económico (s).

Es claro que las características moleculares de un polímero determinan su comportamiento macroscópico. Hasta el momento se ha podido establecer que las siguientes características de los polímeros son importantes en su papel de modificador de asfalto:

- La dispersión de un SBS lineal es mucho mejor que la de uno ramificado, lo cual también indica que un SBS lineal es más fácil de incorporar en el asfalto que el SBS ramificado [3, 6, 7, 11, 19, 20].

- Las mezclas hechas con SBS lineales presentan una mayor estabilidad en el almacenamiento que las realizadas con SBS ramificado. La diferencia se le atribuye a la dispersión en el asfalto del SBS [19].
- La estabilidad durante el almacenamiento de los Asfaltos Modificados puede decrecer al incrementarse el contenido de polímero en la mezcla.
- Los polímeros SBS pueden cambiar la reología de los Asfaltos Modificados. La modificación con este tipo de polímeros incrementa la elasticidad de la mezcla a altas temperaturas y mejora la flexibilidad a temperaturas bajas porque se forman cadenas y/o redes poliméricas, las mezclas modificadas se tornan menos susceptibles a temperaturas de servicio por arriba del intervalo normal que los asfaltos base.
- Los SB son relativamente compatibles con el asfalto y mejoran sus propiedades en un amplio intervalo de temperatura. El comportamiento de esta mezcla involucra una marcada incompatibilidad entre las moléculas de poliestireno y polibutadieno, lo que produce una red elástica dentro del asfalto.
- Los polímeros SB tienen relativamente baja resistencia a temperaturas elevadas durante largos períodos de exposición.

II. vii. Vulcanización de Asfaltos Modificados.

El azufre fue el primer agente utilizado para vulcanizar el primer elastómero comercial (hule natural). Se dice que un conjunto de cadenas de un elastómero (lineales o ramificadas) son vulcanizadas cuando se unen física ó químicamente unas con otras a través de enlaces intermoleculares [1, 12, 14]. Los dobles enlaces carbono-carbono de las cadenas de PB en las moléculas de los SB se unen al azufre por el mecanismo de radicales libres, el cuál lleva a la formación de una estructura de cadena.

La adición de azufre en el asfalto provoca un aumento en la resistencia a la deformación. Hay un incremento en la viscosidad de la mezcla entre mayor sea el porcentaje de azufre en el asfalto; tanto que se puede presentar un comportamiento de fluido no newtoniano, dependiendo de la temperatura y la relación azufre/asfalto que se tenga [12]. Estos efectos se ven potenciados cuando se tiene en el asfalto tanto polímero como azufre. Las mejoras son obtenidas mediante una reacción entre el asfalto y el azufre, la cuál ocurre dentro de los centros aromáticos y nafténicos en las moléculas del asfalto. La vulcanización de los asfaltos depende en sumo grado de la temperatura. Las mezclas vulcanizan normalmente desde 140° a 210°C. A los 230°C ocurre la degradación o la descomposición de las mezclas [14].

Como ya se mencionó, las propiedades mecánicas se pueden mejorar con la adición de polímeros SBS. Este tipo de elastómeros tiene una conducta termoplástica que los hace más útiles en la producción de AM, ya que mejoran propiedades tales como la resistencia a la ruptura a altas temperaturas, la susceptibilidad a la temperatura del asfalto, así como una buena flexibilidad a bajas temperaturas. Sin embargo, a causa de la poca compatibilidad del asfalto con los SB, la estabilidad del AM es pobre a altas temperaturas. Existen reportes que indican que la estabilidad del AM con polímeros puede mejorar al adicionar azufre, frecuentemente en forma de azufre elemental. Después de mezclar suficientemente los polímeros con el asfalto, se agrega el agente vulcanizante; ocurriendo entonces la vulcanización. El azufre y las moléculas de polímero se acoplan a través de lazos de sulfuro y/o polisulfuro, lo que se conoce como proceso de vulcanización [14].

Las partículas finas de SBS son envueltas por algunos componentes aromáticos a través de uniones de sulfuro ó polisulfuro, principalmente para mejorar la compatibilidad con el asfalto [14]. Finalmente, las partículas de hule vulcanizadas, formadas por corte y rompimiento, se dispersan homogéneamente dentro de la fase plástica continua. La estructura del SBS y el nivel de azufre tienen efectos importantes en la vulcanización de las mezclas. Con el incremento del nivel de azufre, la

vulcanización de las mezclas se lleva a cabo rápidamente; el grado de unión entre el asfalto y el polímero aumenta además del grado de vulcanización.

III. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

Objetivo Principal.

El objetivo principal del presente trabajo consiste en investigar el efecto de la modificación de asfalto Ac-20 de Salamanca, México, con uno o dos polímeros de estireno y butadieno sobre sus propiedades mecánicas, utilizando como criterios de evaluación parámetros industriales: la Temperatura de Ablandamiento, (TA), la Penetración, (PE) y la Viscosidad Aparente, (η), complementados con microscopía de fluorescencia.

Objetivos Particulares.

- Determinación de la microestructura de los polímeros modificadores.
- Caracterización macroscópica del asfalto Ac-20 de Salamanca.
- Preparar varias series de Asfalto Modificado, AM, utilizando uno ó dos polímeros, de características moleculares diferentes.
- Caracterización típica de los Asfaltos Modificados en términos de: TA, PE y η .
- Preparación y caracterización de muestras de Asfalto Modificado y vulcanizado, utilizando los resultados de las etapas anteriores para definir las mezclas de interés.

Hipótesis

La hipótesis que sirvió de punto de partida para alcanzar el objetivo principal de este proyecto consistió en considerar que:

Las propiedades macroscópicas del Asfalto Modificado dependen de la cantidad de él o los polímeros que existan en la mezcla, así como de las características moleculares de el (los) polímero(s) modificador(es) y de la interacción que exista entre los diferentes componentes del Asfalto Modificado.

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

IV. i. i. Características de los polímeros utilizados

El peso molecular promedio másico, (M_w); peso molecular promedio numeral, (M_n); porcentaje de estireno total y porcentaje de estirenos en bloque de los polímeros comerciales utilizados en el presente trabajo, se muestran en la Tabla 1. Los pesos moleculares se expresan en g/gmol.

Tabla 1: Características de los Polímeros utilizados.

Estructura	Polímero			
	H1	H2	H4	H5
Lineal	Lineal	Estrella	Lineal	Estrella
M_w	112,000	346,000	352,000	215,000
M_n	106,000	278,700	318,000	188,889
Polidispersidad	1.06	1.24	1.11	1.14
% Estirenos Bloque	17.50	28	30	28
% Total Estireno	25.00	30	40	30
% Cis*	53.46	57.40	61.40	56.59
% Trans*	39.04	33.75	33.75	34.41
% Vinilos*	7.50	8.85	4.85	9.00

* Valores experimentales, ver Anexo 1.

Estos polímeros presentan una distribución monomérica en forma de tribloque de estireno-butadieno-estireno tienen una morfología de dos fases, mostrando dominios de poliestireno (PS) inmersos en una matriz de polibutadieno (PB).

IV. i. ii. Preparación de Asfalto Modificado

Para preparar Asfalto Modificado mediante el proceso en solución, se debe agregar el polímero previamente granulado al asfalto en fase líquida, en condiciones tales de temperatura (180°C), agitación y tiempo de mezclado que se obtenga una mezcla homogénea.

El procedimiento fue el siguiente:

- Una cantidad conocida de asfalto Ac-20 de Salamanca (200 g) se puso a calentar en un baño de aceite. Se inició la agitación (agitador tipo propela A-100) a 500 rpm poco después de que el asfalto puede fluir.
 - Cuando el asfalto tuvo una temperatura de 180°C (que es la temperatura de trabajo) se dejó que el sistema se estabilizara por 10 minutos.
 - El (los) polímero(s) fue(ron) agregado(s) al asfalto en un tiempo de 15 a 20 minutos. Después de adicionados se dio un tiempo de mezclado de 4 horas, (tiempo cero, t_0); como tiempo máximo de mezclado se establecieron 5 $\frac{1}{2}$ horas (90 minutos, t_{90}).
 - Se tomaron muestras en dos anillos de latón (descritos en la *sección IV. ii. i.*) para la prueba de Temperatura de Ablandamiento a t_0 y a t_{90} .
-

- En recipientes de aluminio de aproximadamente 1 cm de profundidad se tomaron muestras del AM a t_0 y t_{90} para la prueba de Viscosidad Aparente.
- Para la determinación de PE del AM fueron tomadas muestras a t_0 (4 horas de mezclado), t_5 , t_{15} , t_{30} , t_{60} , t_{90} (5 ½ de mezclado).

En la Tabla 2 se presentan las cantidades de asfalto y polímero (o polímeros) que se utilizaron para preparar las mezclas de AM.

Tabla 2: Composición global de las muestras de Asfaltos Modificados.

Muestra	Ac-20 (% peso)	Polímero (% peso)			
		H1	H2	H4	H5
Ac-20	100	0	0	0	0
Muestras de Ac-20 modificadas con 5% en peso de polímero					
A5	95	5	0	0	0
B5	"	0	5	0	0
C5	"	0	0	5	0
D5	"	0	0	0	5
E5	"	3.5	0	0	1.5
F5	"	2.5	0	0	2.5
G5	"	1.5	0	0	3.5
I5	"	3.5	1.5	0	0
J5	"	2.5	2.5	0	0
K5	"	1.5	3.5	0	0
L5	"	0	0	3.5	1.5
M5	"	0	0	1.5	3.5
Muestras de Ac-20 modificadas con 12% en peso de polímero					
A12	88	12	0	0	0
D12	"	0	0	0	12
E12	"	8.4	0	0	3.6
F12	"	6	0	0	6
G12	"	3.6	0	0	8.4

IV. i. iii. Preparación de Asfalto Modificado y Vulcanizado

Dos sistemas de Asfalto Modificado fueron seleccionados para ser vulcanizados con azufre. La preparación de las muestras vulcanizadas fue similar a las del AM; excepto que se agregó azufre a los 5 minutos después de haber adicionado el (los) polímero(s), de igual manera se toman muestras para las pruebas de TA, PE y Viscosidad Aparente.

Para la vulcanización de las mezclas seleccionadas se utilizó una parte de azufre, phr (por sus siglas en inglés) por cada 100 partes de polímero presente en el sistema G'12; en el sistema G'5 fueron utilizadas 3 partes de azufre por cada 100 de polímeros.

Cálculos:

La mezcla G12 contiene 28.24g de los polímeros y se desea vulcanizar con 1 phr, (G'12), entonces:

$$\begin{array}{ll} 100 \text{ partes de polímero} & \rightarrow 28.24\text{g} \\ 1 \text{ parte de azufre} & \rightarrow X \text{ g de azufre} \end{array}$$

Así, para vulcanizar con 1 phr a G12, es necesario agregar 0.28 g de azufre a la muestra. El mismo procedimiento fue empleado para el cálculo de la cantidad de azufre presente en G5, la cual se vulcanizó con 3 phr, (G'5).

En la Tabla 3 se muestran las cantidades de polímero y azufre utilizadas en la elaboración del Asfalto Modificado y Vulcanizado.

Tabla 3: Composición de los Asfaltos Modificados y Vulcanizados.

Muestra	Ac-20 (% peso)	Azufre (% peso)	(phr)	Polímero (% peso)*	
				H1	H5
G'5	94.85	0.15	3	1.5	3.5
G'12	87.89	0.11	1	3.6	8.4

*Valores aproximados.

IV. ii. Técnicas de caracterización

A nivel industrial, la caracterización de asfalto y Asfalto Modificado con polímeros se lleva a cabo mediante técnicas empíricas, tales como la Temperatura de Ablandamiento, (TA) la Penetración, (PE) y la Viscosidad Aparente, (η). Sin embargo, en trabajos de investigación cada vez es más frecuente el uso de técnicas científicas para el análisis de AM y de los polímeros modificadores, como el análisis reológico, el de cromatografía por permeación en gel, espectroscopía de infrarrojo y la microscopía de fluorescencia.

A continuación se presenta una breve explicación de las técnicas de caracterización utilizadas.

IV. ii. i. Temperatura de Ablandamiento (método de anillo y balín, ASTM D36)

El punto de ablandamiento de un asfalto es definido como aquella temperatura en la cual el asfalto mantiene un grado particular de suavidad bajo condiciones dadas de prueba [2].

El método consiste en llenar con el asfalto dos anillos de latón de dimensiones conocidas, los anillos se ponen en un soporte de aluminio sobre los cuales se pondrán dos balines de acero de una masa aproximada de 3.50 ± 0.05 g [21]. Este sistema se sumerge en un baño con una velocidad de calentamiento de 5°C por minuto. El baño es un vaso de vidrio con un diámetro interno no menor de 85 mm y cuyo fondo no debe ser menor a 120 mm. Como líquido para el baño se utiliza etilenglicol por tener las propiedades físicas adecuadas para esta prueba [21]. Se debe mantener una agitación constante de 60 rpm.

La temperatura del baño se eleva gradualmente (comenzando en 0°C) hasta que el balín atraviese el anillo y toque el fondo del soporte. La temperatura en la cual el balín toca la parte inferior del soporte es denominada *Temperatura de Ablandamiento*.

En las Figuras 4 y 5 se presenta esquematizado el equipo utilizado en la determinación de la Temperatura de Ablandamiento, así como las dimensiones de cada uno de sus componentes.

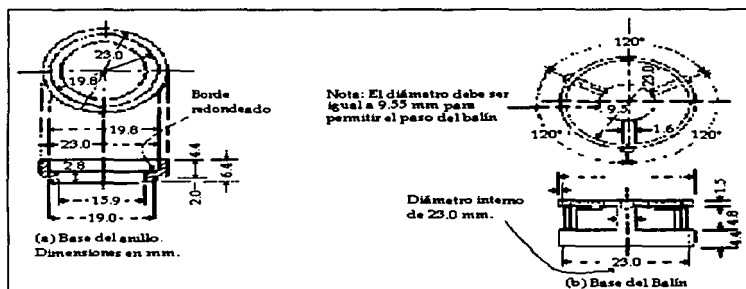


Figura 4. Dimensiones del anillo empleado para determinar la Temperatura de Ablandamiento del asfalto.

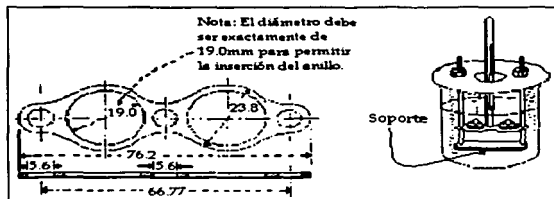


Figura 5. Soporte y aparato ensamblado para dos anillos

IV. ii. ii. Penetración (ASTM D5)

La Penetración es usada como una prueba de consistencia; mediante ella se determina la distancia que penetra una punta o aguja de dimensiones conocidas en una muestra de asfalto bajo condiciones específicas de temperatura, carga y tiempo [22].

El penetrómetro es un aparato que permite asir una aguja de acero de 50.8 mm de longitud total; el diámetro es de 1.00 a 1.02mm, aproximadamente 6.35 mm forman la punta que tiene un ángulo de inclinación de $8^{\circ}40'$ a $9^{\circ}40'$ y su diámetro va de 0.14 a 0.16 mm. En la Figura 6 se esquematiza la aguja utilizada en la prueba de Penetración cuyas dimensiones se muestran en la misma. Al soporte se le coloca un peso de 50 ± 0.05 g para realizar la prueba. [22]. La distancia que la aguja logra penetrar se reporta en décimas de milímetro (dmm); teniendo el aparato una capacidad de lectura de 0 a 400 (dmm).

La muestra de asfalto debe estar colocada en un recipiente plano de aproximadamente 1 centímetro de profundidad. Es necesario realizar esta prueba a temperatura constante, lo cual se logra sumergiendo la muestra en un baño de agua que se encuentre a 25°C . Se realizaron diez determinaciones por toda la superficie de la muestra sin llegar a una distancia cercana a los bordes de 1 centímetro. El tiempo de carga al que fue sometido el asfalto es de 5 segundos.

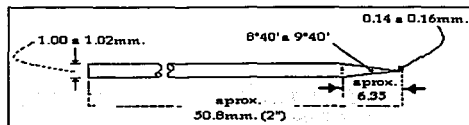


Figura 6. Aguja para la prueba de Penetración.

IV. ii. iii. Viscosidad Aparente (ASTM D4402)

El conocimiento del valor de la viscosidad es fundamental en la producción de asfaltos, ya que esta es una medida de la resistencia del material a fluir. La Viscosidad Aparente se determinó a tres temperaturas: 135°, 160° y 177°C; tales temperaturas están reportadas en la literatura como las de almacenamiento, aplicación y preparación, respectivamente [23].

Se empleó un Viscosímetro digital Brookfield Rheocall 2.2x, modelo RVDV3+; con controlador de Temperatura HIT-106; con una velocidad de rotación mínima de 0.01 rpm y una velocidad máxima 250 rpm. El husillo empleado fue el sc4-27. La cantidad de la muestra empleada fue de 10 g; el tiempo de medición fue de 2.30 minutos por cada velocidad de corte fijada [23].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Figura 7 se esquematiza el Viscosímetro de Brookfield y sus componentes.

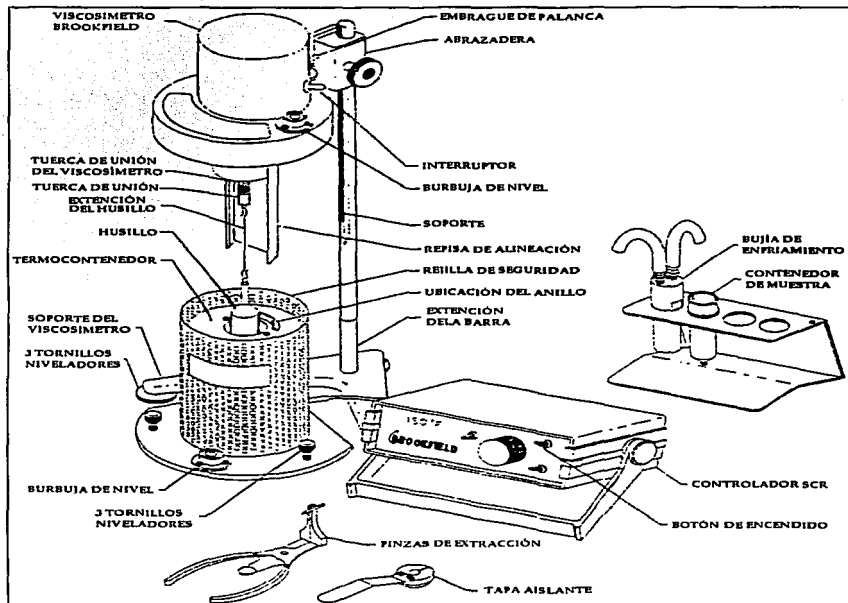


Figura 7. Esquema del Viscosímetro de Brookfield y sus componentes.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Figura 8 se muestra el equipo utilizado para la determinación de la Viscosidad Aparente en cp (η).



Figura 8. Viscosímetro de Brookfield.

IV. ii. iv. *Microscopía de fluorescencia*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Este método es usado para observar la compatibilidad y dispersión del modificador en el asfalto.

Entre las mezclas asfálticas, se hace una distinción entre: (i) mezclas cuya fase continua es una matriz polimérica en la cual glóbulos de asfalto se encuentran

dispersados, y (ii) mezclas en las que la fase continua es una matriz de asfalto en la que se encuentran dispersas las partículas de polímero.

En esta técnica la muestra es iluminada con luz de pequeña longitud de onda (e. g. ultravioleta o azul). Parte de esta luz es absorbida por la muestra y reemitida como fluorescencia. La longitud de onda de la luz reemitida es mayor que la de la luz de incidencia [24, 25].

Las características del Asfalto Modificado con polímeros, tales como la distribución del tamaño de partícula y la proporción en la que se hincha el polímero, pueden ser evaluadas por medio del análisis de la imagen [6]. Este método también se utiliza para observar los cambios en la micromorfología que ocurren por efectos térmicos [6].

Para esta prueba se utilizó un microscopio "Axiolab" de lámpara incorporada con diafragma de campo luminoso, bombilla de halógenos de 6V, 30W de luz reflejada, con platina giratoria de desplazamiento en cruz; alimentación eléctrica estabilizada de 100-200V CA, 50-60Hz y longitud de onda de 390-420nm.

Los objetivos utilizados fueron de 10X y 20X a temperatura ambiente. El tiempo de exposición de la muestra no excedió los 15 segundos debido a que el AM podría degradarse.

IV. ii. v. Espectroscopia de infrarrojo.

Para determinar la cantidad de los diferentes isómeros que constituyen al polibutadieno (1, 2-vinilo; 1, 4-trans y 1, 4-cis), es decir su microestructura, se recurrió a la espectroscopia en infrarrojo. El espectro de infrarrojo permite distinguir claramente las señales correspondientes a los isómeros 1, 2-vinilos, 1, 4-trans (el 1, 4-cis se determinó por diferencia).

El análisis de los polímeros en solución por espectroscopia de infrarrojo se realizó en un espectrómetro NICOLET 20SAXB. Los polímeros fueron disueltos en disulfuro de carbono, (SC_2); y se determinaron los porcentajes de transmitancia correspondientes a los enlaces vinílicos y trans con las señales características de ellos a 910 cm^{-1} y 966 cm^{-1} respectivamente.

Como estándar se utilizó un polímero comercial con microestructura conocida.

Preparación de las muestras:

1. En un matraz aforado de 10 mL se disolvieron con SC_2 0.115 g de polímero.

2. Esta solución se dejó reposar de 24 a 48 h con el fin de que las partículas de polímero se disolvieran perfectamente.
3. Se aforó la solución con SC_2 .

El procedimiento del cálculo de los isómeros se basa en los porcentajes de adsorbancia de las señales de interés de cada espectro.

Con los valores de absorbancia del polímero de referencia se calcularon los factores de corrección, F_c , para los isómeros trans y vinilos mediante la ecuación siguiente:

$$F_c = \frac{(\% \text{ isómero}) * m}{A}; \quad (1)$$

Donde:

F_c = Factor de corrección

% isómero = 49.0 trans; 10 vinilos (valor estándar)

m = masa (0.115g)

A = 0.74 trans; 0.20 vinilos (valor estándar)

Substituyendo los valores del polímero estándar, para el isómero trans $F_c = 7.61$; para los vinilos $F_c = 5.75$.

El contenido real de la porción trans o vinilos (% isómero) es calculado substituyendo el valor de F_c en la ecuación 2.

$$\% \text{isómero} = \frac{A \cdot (F_c)}{m}; \quad (2)$$

Donde:

A = Absorbancia del isómero

m = 0.115g (peso de la muestra)

F_c = Factor de corrección de la muestra

Al substituir el valor de F_c obtenido de la ecuación (1) de cada isómero, el porcentaje del isómero trans del polímero H1 determinado fue 39.04 y 7.5% para los vinilos.

El contenido del isómero cis se obtuvo por diferencia:

$$\% \text{ cis} = 100 - (\% \text{ trans} + \% \text{ vinilos}) \quad (3)$$

De los datos anteriores para H1, $\% \text{ cis} = 100 - (39.04 + 7.5) = 53.46$

IV. ii. vi. Determinación de la proporción Asfaltenos/Maltenos en el asfalto Ac-20.

Para conocer la proporción de asfaltenos/maltenos en el Ac-20 es necesario tratar el asfalto Ac-20 con n-heptano, para extraer los maltenos, que son solubles en dicho disolvente.

El procedimiento es el siguiente:

1. Disolver en 25 mL de n-heptano 1g de asfalto; agitar a 125 rpm.
2. Se calienta dicha solución durante 2 ½ horas a una temperatura constante de 82°C.
3. Dejar enfriar por 24 hrs.
4. Filtrar la solución lavando con n-heptano el matraz para recuperación total de sólidos.
5. Recuperar el n-heptano destilando las aguas madres a una temperatura de 92°C.
6. Secar el papel filtro y pesar para determinar la cantidad de asfaltenos y por ende la de maltenos presente en el asfalto.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En el presente trabajo se utilizó asfalto Ac-20 de Salamanca, cuyo contenido de asfaltenos es de 20% y 80% de maltenos, determinados por su solubilidad en n-heptano. En la Tabla 4 se presenta la Temperatura de Ablandamiento, la Penetración, y Viscosidad Aparente, determinadas al asfalto Ac-20 utilizado en el presente trabajo.

Tabla 4: Propiedades del asfalto Ac-20

Temperatura de Ablandamiento	Penetración (dmm)	Viscosidad Aparente a 135°C	Viscosidad Aparente a 160°C	Viscosidad Aparente a 177°C
47 °C	47.65	623.29x10 ¹ cp	191.79x10 ¹ cp	101.23x10 ¹ cp

V. i. Temperatura de Ablandamiento, (ASTM D36)

La TA, proporciona una idea de la resistencia termo-mecánica del asfalto. Como se explicó anteriormente de acuerdo con la norma ASTM D36, la prueba consiste básicamente en determinar la temperatura a la cual se reblandece la muestra de asfalto cuando se aplica una fuerza constante, ocasionada por el peso de un balín de dimensiones definidas [sección IV.ii.i.]. En este trabajo la TA de las muestras analizadas se expresan en grados Celsius.

Modificación con el par H1-H5, 5%.

En las Figuras 9 y 10, y en las Tablas 5 y 6 se muestran los resultados de la prueba de Temperatura de Ablandamiento efectuada al AM con los polímeros H1 (A) y H5 (D) y con ambos, en diferentes proporciones, tanto al 5% en peso (Figura 9) como al 12% en peso (Figura 10); ahí mismo se incluyen las TA del Ac-20 y de dos muestras vulcanizadas: G'5 y G'12. La composición de cada una de las muestras de AM se presentó en la Tabla 1.

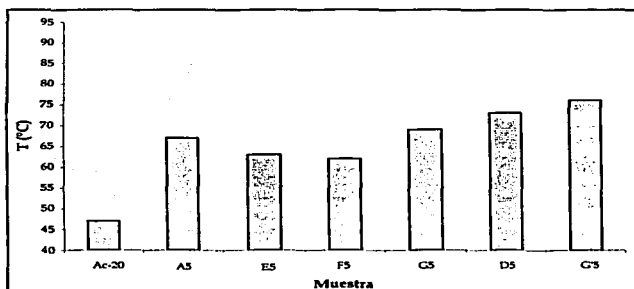


Figura 9. Temperatura de Ablandamiento del Asfalto Modificado con el par H1-H5 al 5%.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Tabla 5 se encuentran registradas las Temperaturas de Ablandamiento de todas las mezclas obtenidas con los polímeros H1 y H5; se incluyen también (3ª y 5ª columnas) los valores del cambio de la TA de las muestras en cuestión respecto de la TA del Ac-20, a la cuál se llamó incremento, (ΔTA), parámetro que tiene por objeto dar una idea del incremento de la TA de la mezcla provocado por la presencia del polímero.

Tabla 5: Temperatura de Ablandamiento del Asfalto Modificado con el par H1-H5.

Muestra	T (°C) ₀	ΔTA	T (°C) ₉₀	ΔTA
Ac-20	47	-	50.5	-
Muestras de Ac-20 modificadas con 5% en peso de polímero				
A5	67	1.42	68	1.35
E5	63	1.34	68	1.35
F5	62	1.32	65	1.29
G5	69	1.47	72	1.43
G'5	76	1.63	82	1.62
D5	73	1.55	67	1.33
Muestras de Ac-20 modificadas con 12% en peso de polímero				
A12	67	1.42	71	1.41
E12	82	1.75	83	1.64
F12	84	1.79	86	1.60
G12	85	1.81	86	1.70
G'12	93	1.98	96	1.90
D12	90	1.92	90	1.78

En la Figura 9 se observa que la mezcla A5, en la que se encuentra 100% del polímero lineal H1, exhibe un incremento de 1.42 veces en la TA respecto del Ac-20.

En la Figura 9 se encuentra graficada la TA de la mezcla D5 realizada con 100% del polímero con estructura estrella H5; la temperatura se ve incrementada 1.55 veces, respecto de la del Ac-20. La Temperatura de Ablandamiento de este sistema es mayor que la del sistema A5, incluso alcanza la mayor Temperatura de Ablandamiento de las modificaciones hechas con 5% en peso de este par de polímeros (H1 y H5).

En la Figura 9, se observa que al adicionar un 30% del polímero H5 (estrella), la Viscosidad Aparente del sistema E5 disminuye respecto de la del asfalto A5. Al disminuir H1 (lineal) al 70%, la TA de este sistema, respecto a la del Ac-20 aumentó 1.34 veces.

El valor de TA del sistema F5 es el menor de todas las modificaciones hechas con el par de polímeros H1 y H5; respecto al Ac-20 el incremento de la Temperatura de Ablandamiento es de 1.32 veces siendo cercana al de la mezcla E5.

En los datos de TA de la mezcla G5 (en la que H5 se encuentra en un 70%) se observa una tendencia a seguir el comportamiento del sistema D5 que contiene 100% del polímero H5 al 5% en peso. La Temperatura de Ablandamiento se ha incrementado 1.47 veces respecto de la TA que presenta el Ac-20. Es posible que este comportamiento sea debido a la estructuración que tienen ambos polímeros en el asfalto.

Es notable que la TA de las mezclas E5 y F5 son menores que la de A5; en cambio, al incrementar la cantidad de H5, como ocurre en la G5, la TA aumenta sin llegar a la del D5. Cabe señalar que de las modificaciones hechas con los dos polímeros (el par H1 y H5) G5 es el que presenta la mayor Temperatura de Ablandamiento.

Las temperaturas de ablandamiento que presentan los Asfaltos Modificados con el par H1 (lineal) - H5 (estrella), no corresponde a un comportamiento lineal entre los valores extremos, y además los valores de TA de las mezclas intermedias presenta un efecto sinérgico. Lo cual puede mostrar una competencia de los dos polímeros por lograr una adecuada dispersión, y esto impide lograr la estructuración como al estar solamente H1 o H5.

Modificación con el par H1-H5, 12%.

En la Figura 10 encontramos la TA de la mezcla A12, que al ser comparada con la del Ac-20 es 1.42 veces mayor. Tomando en cuenta al sistema A5, al incrementar la cantidad del polímero H1 (lineal) el valor de la TA no cambia.

La TA de la mezcla D12, superó a la del Ac-20 en 1.92 veces, incrementando la TA del AM en 17°C. Este sistema a diferencia del D5 eleva en mayor proporción dicha propiedad.

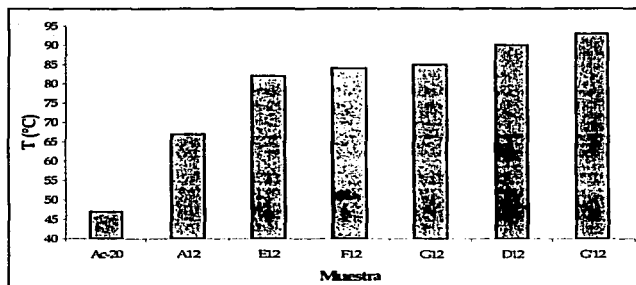


Figura 10. Temperatura de Ablandamiento del Asfalto Modificado con el par H1-H5 al 12%.

En el sistema E12, la TA se incrementa, como se puede ver en la Figura 10, 1.74 veces respecto de la temperatura que presenta el Ac-20. A diferencia de E5, la TA de E12 no disminuye. De las modificaciones hechas con este par de polímeros (H1 y H5), al 12% en peso, la mezcla E12 es la que presenta una menor Temperatura de Ablandamiento.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tenemos en la Figura 10 representado el dato de la mezcla F12 y observamos que el hecho de aumentar la cantidad de H5 (estrella) del 30% al 50% provoca la elevación de la TA en 2°C. Cuando los valores son comparados con los del Ac-20, el incremento es de 1.79 veces. La diferencia entre las TA's que presentan las mezclas E12 y F12 es mínima; la TA de F12 no disminuye como sucedió en las modificaciones con 5% en peso de polímeros.

La TA de la mezcla G12 es respecto de la de Ac-20 1.81 veces superior. El valor que presenta G12 es cercano al que tienen E12 y F12.

La influencia que ejerce H5 en las Temperaturas de Ablandamiento es notoria, debido a que los valores que presentan las mezclas intermedias son mas cercanos al valor de la muestra D12 que tiene 100 por ciento de H5 (estrella); así por ejemplo, una cantidad del 30% de H5 (E12), en este caso incrementa en 15°C la TA respecto de la que presenta A12 que contiene 100 por ciento del polímero lineal H1.

Las mayores TA's se alcanzan al modificar los asfaltos con 12% en peso de los polímeros H1 ó H5 y sus mezclas a diferentes proporciones. Al parecer H5 influye en el valor de las TA's de estos sistemas ya que al ir incrementando la cantidad del polímero estrella H5 la Temperatura de Ablandamiento también aumenta.

Estos resultados indican que:

- 1) Independientemente de la concentración y de el (o los) polímero(s) utilizado, la TA de las muestras de AM son mayores que la TA del Ac-20.
- 2) El polímero estrella H5 produce un mayor efecto en la TA que el polímero lineal H1 (al 5% H5 incrementa la temperatura del asfalto en un 55.3%, mientras que H1 lo hace en un 42%; al 12% H5 incrementa la TA 91.5% y H1 en 42%).
- 3) En todos los AM con H1 y H5, la TA alcanzada con 12% en peso de polímeros fue mayor que su similar al 5%, salvo en el caso de las muestras modificadas con H1 solamente (A5 y A12) en las cuales se observó una TA igual.

Asfaltos Modificados y Vulcanizados.

En la Figura 9 se encuentran graficadas las Temperaturas de Ablandamiento, determinadas a t_0 y t_{90} , de los Asfaltos Modificados y Vulcanizados G'5 y G'12, los cuales contienen 70% del polímero estrella H5 y 30% del polímero lineal H1.

La Tabla 6 registra el comportamiento de la TA de los Asfaltos Modificados G'5 y G'12 Vulcanizados con 3 y 1 phr de azufre respectivamente.

Tabla 6: Temperatura de Ablandamiento del Asfalto Modificado y Vulcanizado G'5 y G'12.

Muestra	T (°C) ₀	ΔTA	T (°C) ₉₀	ΔTA
Ac-20	47	-	50.5	-
G'5	76	1.63	82	1.62
G'12	93	1.98	96	1.90

La Temperatura de Ablandamiento de la mezcla G'5 se incrementó respecto de la TA del Ac-20 1.63 veces a t_0 y 1.62 veces a t_{90} . La adición de azufre ocasiona un incremento en la TA de 7°C respecto de la mezcla G5.

La TA de la mezcla G'12 (Figura 10) es 1.98 veces mayor que la del Ac-20. Esta mezcla es la que alcanza la mayor TA de todas las modificaciones realizadas con los polímeros H1 ó H5 y sus mezclas, al 5% y al 12% en peso. Es importante tener en cuenta que a G'12 se le agregó 1phr de azufre, aumentando así la Temperatura de Ablandamiento, respecto a G12, en 8°C.

Tanto al 5% como al 12% en peso de polímeros, las mezclas vulcanizadas alcanzaron una mayor TA respecto de los AM con las mismas proporciones (sin azufre) y por supuesto, del Ac-20.

Modificación con el par H1-H2, 5%.

En la Figura 11 se muestran los resultados de la prueba de TA efectuada al AM con los polímeros H1 (A) y H₂ (B) y sus mezclas a diferentes proporciones (I: 70% H1, 30% H2; J: 50% H1, 50% H2; K: 30% H1, 70% H2), al 5% en peso; se incluye la TA del asfalto Ac-20 como referencia.

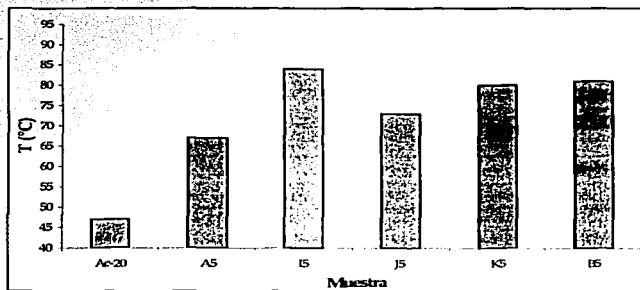


Figura 11. Temperatura de Ablandamiento del Asfalto Modificado con el par H1-H2 al 5% en peso.

Los cambios en la TA de las muestras A5, B5, I5, J5 y K5, tomando como referencia la Temperatura de Ablandamiento del Ac-20, se detallan en la Tabla 7. Así mismo se presentan los cambios porcentuales en la TA de las mezclas de H1 y H2 a t_0 y a t_{90} .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 7: Temperatura de Ablandamiento del Asfalto Modificado con 5% en peso del par H1-H2.

Mezcla	T (°C) ₁₀	ΔTA	T (°C) ₁₉₀	ΔTA
Ac-20	47	-	50.5	-
A5	67	1.42	68	1.35
I5	84	1.79	89	1.76
J5	73	1.55	75	1.49
K5	80	1.70	79	1.56
B5	81	1.72	86	1.70

Para la mezcla B5, la TA se incrementa 1.72 veces respecto de la del Ac-20. Es evidente que entre los Asfaltos Modificados A5 y B5 existe una gran diferencia; H2 (B5) elevó en aproximadamente un 70% la TA del asfalto y H1 (A5) en un 40%.

La mezcla I5 presenta el incremento más importante para el AM con este par de polímeros; así observamos en la Figura 11 que la mezcla I5 aumenta casi en 1.79 veces la TA del asfalto. La presencia de una cantidad de 30% del polímero H2 provoca esta elevación en la TA (que es de 37°C respecto de la TA del Ac-20). Esta mezcla es la que posee el mayor incremento en la TA, ya que sobrepasa la temperatura determinada para el Ac-20 modificado con H2 únicamente; es por ello que resulta difícil saber que polímero influye en el comportamiento de la mezcla en cuestión.

La Figura 11 muestra la Temperatura de Ablandamiento de la mezcla J5; la cuál es 1.55 veces mayor que la TA del Ac-20. A éstas proporciones de los polímeros H1 y H2

(se aumentó la cantidad de H2 de un 30% a un 50%), la TA no es la que se hubiera esperado si consideramos el valor de la mezcla I5. Al incrementar la cantidad de H2 de 30% al 50%, se provoca que la Temperatura de Ablandamiento de esta mezcla respecto de las otras realizadas con H1 y H2, sea menor.

La Temperatura de Ablandamiento para la mezcla K5 se ilustra en la Figura 11. Al tomar como referencia la Temperatura de Ablandamiento del Ac-20, se observa que la TA de K5 se incrementa 1.7 veces. A esta proporción resulta evidente que H2 es el polímero que influye en mayor grado en la Temperatura de Ablandamiento la cual difiere muy poco de la que se tiene en la mezcla B5.

Es necesario un estudio posterior para saber qué ocasiona la tendencia en los AM's con los polímeros H1 y H2, debido a los valores de TA de las muestras I5 y J5.

De lo anterior se tiene lo siguiente:

- 1) El polímero estrella H2 proporciona al Ac-20 una mayor Temperatura de Ablandamiento. Ello se hace evidente porque al incrementar la cantidad de H2 en el asfalto, se incrementa en un 72.3% la TA de éste.
- 2) Los sistemas J5 y K5 presentan valores intermedios entre los asfaltos A5 y B5, sin embargo el AM I5 sobrepasa en aproximadamente un 6% la TA de B5.

Modificación con el par H4-H5, 5%.

En la Figura 12 se muestran los resultados de la prueba de TA efectuada al AM con los polímeros H4, lineal, (C5) y H5, estrella, (D5) y sus mezclas a diferentes proporciones (L5: 70% H4, 30% H5; M5: 30% H4, 70% H5), al 5% en peso; se incluye la TA del Ac-20 como referencia.

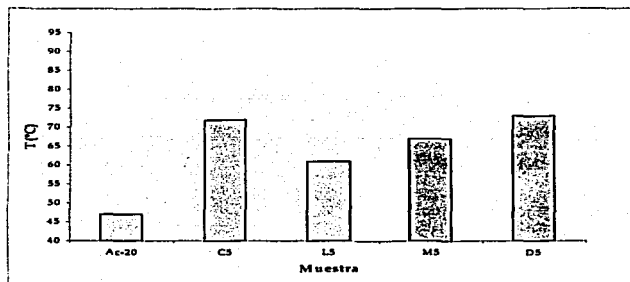


Figura 12. Temperatura de Ablandamiento del Asfalto Modificado con el par H4-H5 al 5% en peso.

Los incrementos entre la TA de los sistemas C5, D5, L5 y M5 tomando como referencia la Temperatura de Ablandamiento de Ac-20, se detallan en la Tabla 8. También se presentan los cambios porcentuales en la TA de las mezclas de H4 y H5 a t_0 y t_{90} .

Tabla 8: Temperatura de Ablandamiento del Asfalto Modificado con 5% en peso del par H4-H5.

Mezcla	T (°C) ₁₀	ΔTA	T (°C) ₁₉₀	ΔTA
Ac-20	47	-	50.5	-
C5	72	1.53	76	1.51
L5	61	1.30	65	1.29
M5	67	1.43	71	1.41
D5	73	1.55	67	1.33

En la Figura 12 se presentan los valores de la TA para la mezcla C5. Aquí el asfalto fue modificado con un polímero lineal (H4) de alto peso molecular. La TA se incrementa 1.53 veces referente a la del Ac-20. En este caso, C5 posee una Temperatura de Ablandamiento cercana (1°C) a la de la mezcla realizada con el polímero estrella D5.

El valor obtenido de la mezcla L5 se encuentra graficado en la Figura 12. Respecto a la TA del Ac-20, la proporción de polímeros de este sistema eleva la temperatura del asfalto 1.3 veces. Es de notar que al agregar 30% del polímero H5 (mezcla L5), la Temperatura de Ablandamiento que se tenía en el sistema C5 disminuye. La mezcla L5 es la que cuenta con la menor TA.

En la Figura 12 se grafica la TA del sistema M5, la cual es 1.42 veces superior a la del Ac-20. La proporción manejada en esta mezcla aproxima la TA a la de las mezclas C5 y

D5, presentando M5 un valor intermedio entre el comportamiento de estos dos sistemas, de esta manera se observa que hay sinergia entre estos polímeros.

De lo anterior se observa lo siguiente:

- 1) El incremento en la TA tanto de C5 como D5 es prácticamente el mismo.
- 2) Este par de polímeros presenta un efecto de sinergia debido a que al disminuir la cantidad de H5 en la mezcla disminuye la TA de los AM resultantes.

Con un estudio más profundo de los sistemas, podríamos establecer la participación de cada polímero en la modificación del asfalto.

V. ii. Penetración, (ASTM D5)

La prueba de Penetración da una idea de la resistencia mecánica del material. Básicamente, a todas las muestras de Ac-20 y AM se les midió la distancia que penetró una aguja al aplicarle una fuerza constante (equivalente al peso de $50 \pm 0.05\text{g}$) durante un tiempo fijo (5 segundos), cuando la muestra estaba a 25°C .

Para investigar el efecto que pudiera tener el tiempo de mezclado sobre las propiedades de estos materiales, algunos de ellos fueron caracterizados en términos de su PE a diferentes tiempos de mezclado. En las Figuras 13 a 16 se presentan los resultados correspondientes. La PE se encuentra expresada en décimas de milímetro (dmm).

Para facilitar la presentación de los resultados, sólo se mostrarán las medidas hechas a t_0 y a t_{90} ; sin embargo, en la Figura 16 se muestran todas las medidas de PE hechas a las mezclas asfálticas a los seis tiempos (t_0 , t_5 , t_{15} , t_{30} , t_{60} y t_{90}). El efecto que se espera tengan los polímeros en el Ac-20, es la disminución de la PE; de esta manera, un decremento en el valor de la Penetración significa una mayor dureza del AM. A la disminución en el valor de PE se le denomina ΔPE .

Modificación con el par H1-H5, 5%.

En la Figura 13 y la Tabla 9 se presenta la PE y el cambio porcentual de la PE (columnas 3 y 5 de la Tabla 9) de las muestras de AM con los polímeros H1 y H5 en diferentes proporciones. Con propósitos de comparación se incluyen los valores de PE del Ac-20, AM con H1 (A5, lineal) ó H5 (D5, estrella) y una muestra (G'5) de AM con 30% de H1, 70% de H5 y 3phr de azufre.

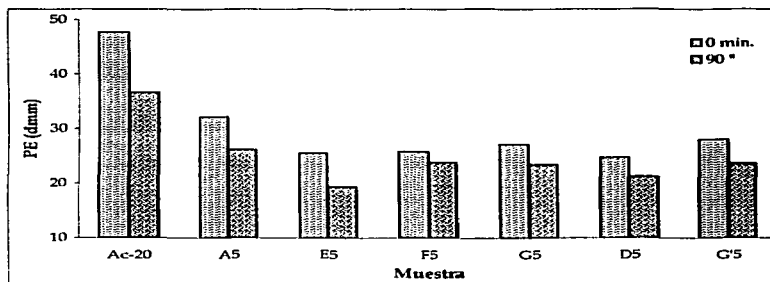


Figura 13. Penetración de los Asfaltos Modificados con el par H1-H5 al 5% en peso.

En la Tabla 9 se muestran los datos de PE de los sistemas A5, D5, E5, F5, G5, G'5; A12, D12, E12, F12, G12y G'12. Son comparados con las penetraciones de t_0 y t_{90} del Ac-20; se incluye el ΔPE .

Tabla 9: Penetración del Asfalto Modificado con 5% y 12% en peso del par H1-H5.

Muestra	PE ₀ (dmm)	-ΔPE	PE ₉₀ (dmm)	-ΔPE
Ac-20	47.65	-	36.6	-
Muestras de Ac-20 modificadas con 5% en peso de polímero				
A5	32.12	0.33	26.11	0.29
E5	25.57	0.46	19.33	0.47
F5	25.75	0.46	23.75	0.35
G5	27.10	0.43	23.40	0.36
G'5	28.00	0.41	23.62	0.35
D5	24.70	0.48	21.12	0.42
Muestras de Ac-20 modificadas con 12% en peso de polímero				
A12	44.00	0.08	42.17	0.15
E12	33.00	0.31	20.50	0.44
F12	29.00	0.40	20.25	0.45
G12	25.90	0.46	19.00	0.48
G'12	26.00	0.45	18.29	0.50
D12	21.00	0.56	14.67	0.60

La mezcla A5 disminuye 0.33 veces el valor de la PE para el t_0 y casi 0.3 veces a t_{90} respecto de los valores del Ac-20. En D5 la PE disminuye 0.48 veces a t_0 y 0.42 veces a t_{90} respecto de la del Ac-20.

En la mezcla E5 la PE disminuyó 0.46 veces a t_0 y 0.47 veces a t_{90} . La mezcla E5 presenta un valor de PE cercano al de D5, a pesar de encontrarse una cantidad de H5 de 30%. De las mezclas realizadas con el par H1-H5 al 5% en peso E5 es la de mayor dureza.

En el sistema F5 disminuye la PE respecto al Ac-20 0.46 veces a t_0 y 0.35 veces a t_{90} . Se observa que al aumentar la cantidad de H5 del 30% al 50% el comportamiento de la PE a t_0 y t_{90} es diferente, debido a que a t_0 la PE de ambos es casi igual y a t_{90} se incrementa el valor de PE.

En G5 se encuentra una cantidad de H1 de 30% y de H5 de 70%. Los datos de esta modificación se encuentran en la Figura 13 y se comparan para su estudio con los datos de PE del Ac-20. La PE del sistema G5 es menor 0.43 veces a t_0 y 0.36 veces a t_{90} que la del Ac-20. G5 incrementa el valor de PE respecto de la mezcla F5 a t_0 . El comportamiento de todas las mezclas realizadas con el par H1-H5 es parecido al que tiene el asfalto D5.

Encontramos en la Figura 13 al sistema G'5; la PE decrece 0.41 veces para t_0 y 0.35 veces para t_{90} respecto de las del Ac-20. Las PE's que presentan estos asfaltos son parecidas a las que tienen los AM con estas mismas proporciones de polímeros sin azufre.

De estos datos se observa lo siguiente:

- 1) La PE disminuyó al aumentar el tiempo de mezclado de 4 a 5 ½ horas (t_0 y t_{90} , respectivamente). Esto se puede explicar considerando que el mezclado se hizo en atmósfera de aire, lo cual puede favorecer el proceso de oxidación del asfalto.

- 2) La mezcla de Ac-20 con H1-H5 producen AM con menor PE, lo cuál indica que ambos polímeros mejoran la resistencia mecánica del Ac-20.
- 3) Comparando la PE del AM con H1 (A5, lineal) respecto de la modificación con H5 (D5, estrella), se ve que H5 proporciona una mayor resistencia a la mezcla.
- 4) Al aumentar la cantidad de H5 (reducción de H1) la PE del AM tiende al valor del AM con H5 (D5), con excepción de la muestra E5.

Modificación con el par H1-H5, 12%.

En la Figura 14 y la Tabla 9 se presenta la PE y ΔPE (columnas 3 y 5 de la Tabla 9) de las muestras de AM con los polímeros H1 (lineal) y H5 (estrella) en diferentes proporciones.

Con propósitos de comparación se incluyen los valores de PE del Ac-20, AM con el par H1-H5 y una muestra (G'12) de AM con 30% de H1, 70% de H5 y 1phr de azufre.

Observamos en la Figura 14 que el valor de la PE para la mezcla A12 disminuye sólo en 0.08 veces a t_0 , pero se incrementa, sobre el valor del Ac-20, 0.15 veces para t_{90} ; la dureza de la mezcla A12 disminuye, es decir, tiene una mayor Penetración.

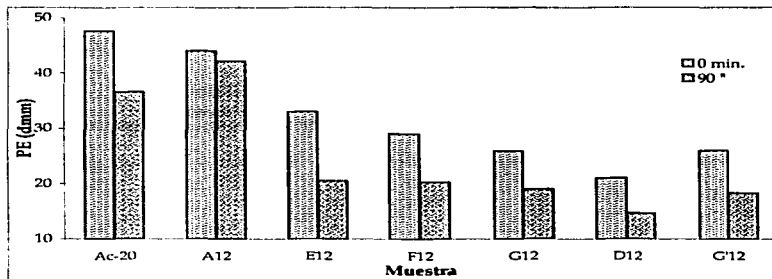


Figura 14. Penetración de los Asfaltos Modificados con el par H1-H5 al 12% en peso.

En la Figura 14 se presentan las penetraciones obtenidas del sistema D12. La Penetración es casi 0.56 veces menor a t_0 y a t_{90} la PE disminuye 0.60 veces respecto de los valores del Ac-20.

En la Figura 14 se observan las penetraciones de E12, éstas disminuyen 0.31 veces a t_0 y 0.44 a t_{90} . En F12 la Penetración a t_0 es 0.39 veces menor y a t_{90} es 0.45 veces más pequeña respecto a la del Ac-20.

Se encuentra una cantidad de H1 de 30% en G12; los datos obtenidos de esta modificación están graficados en la Figura 14 y fueron comparados para su estudio con

los datos de PE del Ac-20. La Penetración del AM disminuyó 0.46 veces a t_0 y 0.48 veces a t_{90} , respecto de las que presenta el Ac-20. Por lo anterior cabe señalar que si es cuestión de obtener una menor PE con ambos polímeros, G12 es la que presenta la menor PE.

Comparando a los asfaltos A5 y A12, la dureza del asfalto se ve disminuida al aumentar la cantidad del polímero H1 al 12% en peso, por ende tenemos una mayor dureza en el sistema A5.

De las modificaciones realizadas al Ac-20 con los polímeros H1 y H5 D12 presenta el menor valor de PE de todas.

Del análisis realizado a los casos anteriores se observa el hecho de que para lograr una mayor dureza en el asfalto, no es necesario realizar mezclas de los polímeros H1 y H5 ya que es evidente que H5 (D12, estrella) por sí sólo logra este objetivo. Habría que estudiar tanto las características que la mezcla de polímeros brinda al Ac-20 así como el uso final del Asfalto Modificado para recomendar el uso de H1 y H5 juntos.

En la Figura 14 se observa que el AM G'12 tiene una PE que es 0.45 veces menor a la del Ac-20 para t_0 y 0.5 veces a t_{90} .

En los AM, el hecho de agregar azufre no provoca cambios de importancia en la dureza de los asfaltos G5 y G12 y en ninguno de los sistemas modificados con 5% y 12% en peso de polímeros se tuvo la menor PE.

De estos datos se tiene:

- 1) La PE disminuyó al aumentar el tiempo de mezclado de 4 a 5 ½ h debido probablemente a que el proceso de oxidación del AM se vio favorecido en todos los sistemas al 12%, salvo en el AM A12.
- 2) Comparando la PE del AM con H1 respecto de la modificación con H5 (A12 y D12, respectivamente), se ve que H5 proporciona una mayor resistencia a la mezcla.
- 3) La mezcla de Ac-20 con H1 y H5 produce AM con menor PE, lo cual indica que ambos polímeros mejoran la resistencia mecánica del Ac-20.
- 4) Es claro que al aumentar la cantidad de H5 la PE del AM tiende al valor del AM con H5 (D12).

Modificación con el par H1-H2, 5%.

En la Figura 15 se presentan los datos de Penetración de los Asfaltos Modificados con 5% en peso con los polímeros H1 y H2, y sus mezclas a diferentes proporciones, que fueron obtenidos a t_0 y a t_{90} .

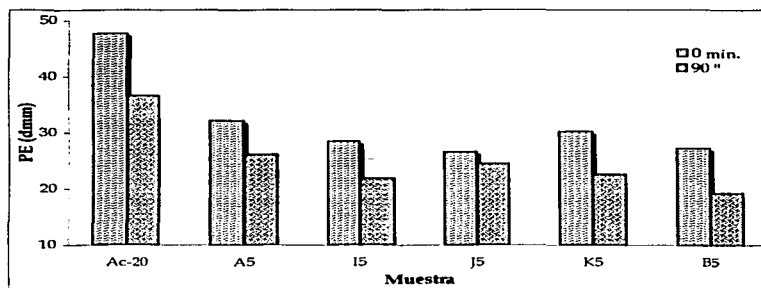


Figura 15. Penetración de los Asfaltos Modificados con el par H1-H2 al 5% en peso.

Los decrementos en las Penetraciones a t_0 y t_{90} de los Asfaltos Modificados A5, B5, I5, J5 y K5 con el par de polímeros H1 (lineal)-H2 (estrella) respecto del Ac-20 se presentan en la Tabla 10.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 10: Penetración del Asfalto Modificado con el par H1-H2.

Mezcla	PE ₀ (dmm)	-ΔPE	PE ₉₀ (dmm)	-ΔPE
Ac-20	47.65	-	36.60	-
A5	32.12	0.33	26.11	0.29
I5	28.44	0.40	21.83	0.40
J5	26.60	0.44	24.50	0.33
K5	30.22	0.37	22.57	0.38
B5	27.30	0.43	19.25	0.47

En la mezcla B5 la PE disminuye 0.43 veces a t_0 respecto de la del Ac-20, a t_{90} la PE se ve disminuyó 0.48 veces. Comparando con A5 hay un decremento con H2 de aproximadamente 5 dmm para t_0 y 7 dmm a t_{90} . De los asfaltos A5 y B5, éste último brinda resultados más satisfactorios y presenta mayor rigidez.

En la Figura 15 se encuentran los datos de Penetración obtenidos para la modificación I5. El incremento en la dureza del asfalto es de 0.40 veces en t_0 y de 0.40 veces respecto de la del Ac-20 a t_{90} . A pesar de que la cantidad de H2 presente en la mezcla I5 es de 30% la PE disminuye respecto de la de A5 de tal manera que los valores son cercanos a los que presenta el AM B5, aunque la dureza de la mezcla con los dos polímeros es menor.

En la Figura 15 se grafican los datos de PE de J5 y del Ac-20, los cuales son comparados entre ellos. La mezcla J5 posee una PE pequeña (al igual que I5). El

decremento de la Penetración, respecto de la del Ac-20 es de 0.44 veces a t_0 y 0.33 veces a t_{90} .

En K5 la PE de esta mezcla disminuye 0.36 veces a t_{90} y 0.38 veces a t_0 , los resultados se muestran en la Figura 15. Se observa que la rigidez del Asfalto Modificado K5 disminuye y tiene un comportamiento muy similar al de A5.

De acuerdo con los datos obtenidos de los Asfaltos Modificados con estos dos polímeros, en una proporción de 50:50 (en J5) tenemos la mayor dureza a t_0 . Hay valores muy cercanos de PE en las mezclas I5 y B5, lo que podría indicar la influencia de H2 en el comportamiento de estos asfaltos. La proporción de polímeros de las mezclas I5 y J5 brindan una mayor dureza al asfalto.

De estos datos se tiene lo siguiente:

- 1) La Penetración disminuyó al aumentar el tiempo de mezclado de 4 a 5 ½ h, posiblemente debido a que el proceso de oxidación se favorece en todos los sistemas, salvo en el asfalto J5.
- 2) La mezcla de Ac-20 con H1 y H2 produce un Asfalto Modificado con menor Penetración, lo cuál indica que ambos polímeros mejoran la resistencia mecánica del Ac-20.

- 3) Comparando la Penetración del Asfalto Modificado con H1 respecto de la modificación con H2 (muestras A5 y B5, respectivamente), se ve que el polímero H2 proporciona una mayor resistencia a la mezcla.
- 4) La mezcla J5 es la que posee la menor Penetración de todos los sistemas obtenidos con el par H1-H2.
- 5) Al aumentar la cantidad de H2 la PE de los AM no presentan una tendencia clara.

Modificación con el par H4-H5, 5%.

En la Figura 16 se grafican los valores de PE del AM con 5% en peso de los polímeros H4 (lineal) y H5 (estrella).

Para observar claramente la tendencia de la Penetración durante el tiempo de mezclado se muestran todas las mediciones hechas, es decir, tenemos las penetraciones que se realizaron a las muestras tomadas a los tiempos correspondientes de t_0 , t_5 , t_{15} , t_{30} , t_{60} y t_{90} .

En la Tabla 11 se registran los cambios porcentuales de los sistemas C5, D5, L5 y M5 tomando como referencia los valores de dureza del Ac-20 a t_0 y a t_{90} .

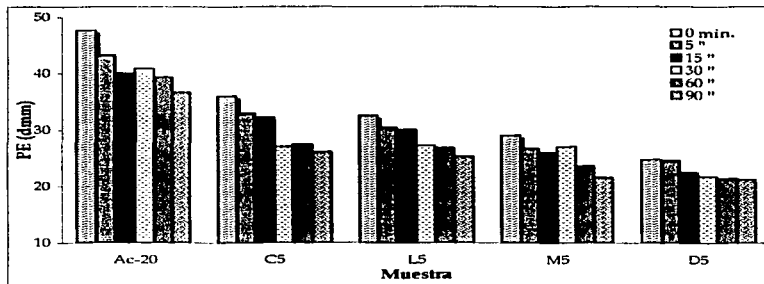


Figura 16. Penetraciones del Asfalto Modificado con el par H4-H5 al 5% en peso a t_0 - t_{90} .

Tabla 11: Penetración del Asfalto Modificado con 5% en peso del par H4-H5.

Mezcla	PE ₀ (dmm)	-ΔPE	PE ₉₀ (dmm)	-ΔPE
Ac-20	47.65	-	36.60	-
C5	36.00	0.24	26.00	0.29
L5	32.50	0.32	25.25	0.31
M5	29.00	0.39	21.50	0.41
D5	24.70	0.48	21.12	0.42

Se observa que las penetraciones van disminuyendo uniformemente conforme transcurre el tiempo de mezclado, teniendo la mayor Penetración a t_0 y la menor a t_{90} . Es evidente que a mayor cantidad del polímero H5 la PE de los AM es menor, ya que en la mezcla C5 (100% de H4) se presenta la mayor Penetración y al ir disminuyendo la

cantidad de H4 en el asfalto, la dureza de las muestras se incrementa hasta llegar a presentar valores cercanos a la mezcla D5.

En la Figura 16 están graficadas las penetraciones de la mezcla L5, estando el polímero H4 en mayor cantidad (70%), la PE decrece 0.32 veces a t_0 y 0.31 veces a t_{90} respecto de la PE del Ac-20.

Las penetraciones obtenidas del sistema M5 se presentan en la Figura 16. Las penetraciones disminuyen, respecto de las del Ac-20 en 0.39 veces t_0 y 0.41 veces t_{90} .

El sistema D5 tiene la mayor dureza de este par. Si tomamos en cuenta los datos de Penetración de todas las modificaciones hechas podemos observar que H4 (C5) es el polímero que disminuye en menor cantidad la Penetración del Ac-20.

Las penetraciones de los AM con los polímeros H4-H5 y sus mezclas disminuyen paulatinamente conforme la cantidad de H5 se incrementa en el asfalto. Los valores de PE determinados a t_{90} de C5 y L5 son muy cercanos entre sí; al igual que los de M5 y D5, estos últimos presentan las mayores durezas.

En general se observa que:

- 1) La Penetración disminuyó al aumentar el tiempo de mezclado de 4 a 5 ½ h lo cual puede ser atribuido al proceso de oxidación del AM en todos los Asfaltos Modificados con el par H4-H5, salvo en el AM D5.
- 2) La mezcla de Ac-20 con H4 y H5 produce un Asfalto Modificado con menor Penetración, lo cual indica que ambos polímeros mejoran la resistencia mecánica del Ac-20.
- 3) Es claro que al aumentar la cantidad del polímero H5 la Penetración del Asfalto Modificado tiende al valor del AM D5.
- 4) Comparando la Penetración del Asfalto Modificado únicamente con el polímero H4 (C5, lineal) respecto de la modificación hecha con H5 (D5, estrella), se ve que el polímero H5 proporciona una mayor resistencia a la mezcla.

V. iii. Viscosidad Aparente, (ASTM D4402)

La prueba de viscosidad se realizó en un viscosímetro Brookfield a tres diferentes temperaturas: 177°, 160° y 135°C, que son las que se recomiendan para caracterizar el asfalto en la norma ASTM D4402. Como se mencionó anteriormente (*sección IV. ii. iii.*), en este método se determina la Viscosidad Aparente, (η) expresada en centipoises, (cp). Con el fin de realizar comparaciones entre las diferentes mezclas, se tomó la viscosidad determinada a una velocidad de corte de 1.5 s⁻¹.

El incremento de la Viscosidad Aparente del Ac-20 al modificarse con los polímeros utilizados se encuentra representado por $\Delta\eta$. El cálculo de $\Delta\eta$ se realiza de acuerdo a la ecuación (4).

$$\Delta\eta = \eta_M / \eta_{Ac-20} \quad (4)$$

Donde:

η_M = Viscosidad Aparente de cada muestra.

η_{Ac-20} = Viscosidad Aparente del Ac-20.

Modificación con el par H1-H5.

El primer conjunto de datos que se presenta corresponde a las muestras de Asfaltos Modificados con el par de polímeros H1-H5, con un contenido de polímero del 5% y 12% en peso. Los resultados de las determinaciones de Viscosidad Aparente se encuentran en las Tablas 11 y 12 y en las Figuras 17 a 20.

En la Figura 17 se presentan los datos de η_M de las diferentes muestras de Asfaltos Modificados con el par H1-H5, constituyendo un total de 5% en peso de la mezcla de Ac-20 modificado.



Figura 17. Viscosidad Aparente del Asfalto Modificado con el par H1-H5 al 5% en peso.

En la Figura 18 se muestra el incremento de la Viscosidad Aparente del sistema estudiado respecto de la viscosidad del Ac-20, ($\Delta\eta$), de las diferentes muestras de Asfalto Modificado con el par H1-H5.

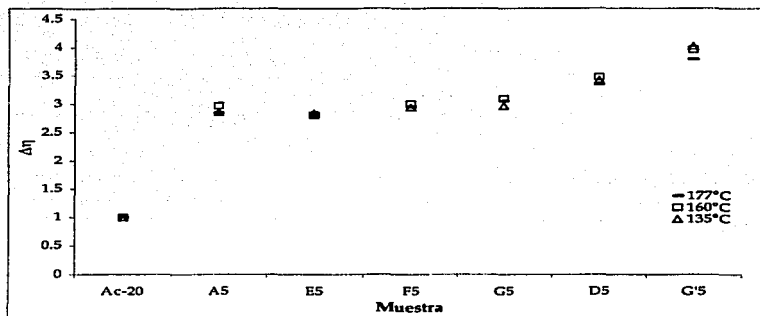


Figura 18. $\Delta\eta$ del Asfalto Modificado con el par H1-H5 al 5% en peso.

La Figura 19 muestra los datos de η_M de cada muestra de Asfalto Modificado con el par H1-H5, constituyendo un total de 12% en peso de la mezcla de Ac-20 modificado.

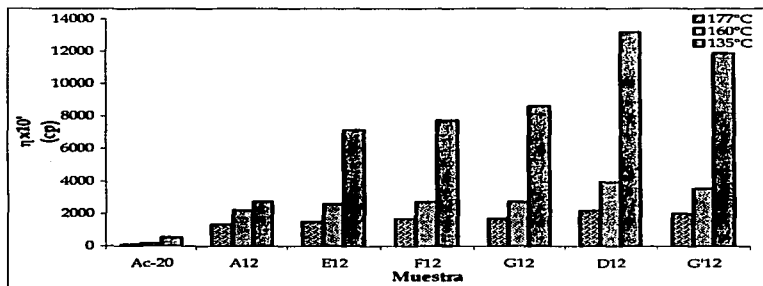


Figura 19. Viscosidad Aparente del Asfalto Modificado con el par H1-H5 al 12% en peso.

La Figura 20 presenta el incremento en la Viscosidad Aparente del sistema estudiado respecto a la viscosidad del Ac-20, ($\Delta\eta$), de las diferentes muestras de Asfalto Modificado con el par H1-H5.

La Viscosidad Aparente del Ac-20, de los Asfaltos Modificados con 5 y 12% de los polímeros H1, H5 y sus mezclas (A5-D5 y A12-D12) y el incremento en la Viscosidad Aparente, $\Delta\eta$, del Ac-20 al modificarse dicho asfalto con estos polímeros se presentan en las Tablas 12 y 13.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

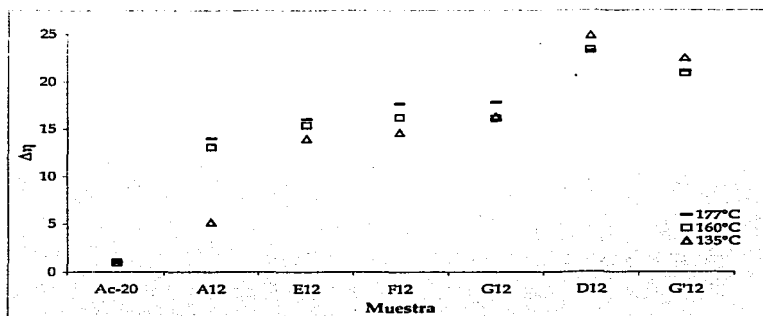


Figura 20. $\Delta\eta$ del Asfalto Modificado con el par H1-H5 al 12% en peso.

En la Tabla 12 se presentan los datos de Viscosidad Aparente del Ac-20, η_{Ac-20} , y de los Asfaltos Modificados con el par H1-H5, al 5% (de A5 a D5) y 12% en peso (de A12 a D12), representadas con η_M . El incremento que sufre la viscosidad de cada muestra, $\Delta\eta$, respecto del Ac-20 se encuentra en las columnas 3, 5 y 7 de la Tabla.

Los mismos parámetros determinados a las mezclas vulcanizadas G'5 y G'12, se presentan en la Tabla 13.

Tabla 12: Viscosidad Aparente del Ac-20 y del Asfalto Modificado con el par H1-H5 al 5% y 12% en peso.

Mezcla	$\eta \times 10^1$	$\Delta\eta_{177}$	$\eta \times 10^1$	$\Delta\eta_{160}$	$\eta \times 10^1$	$\Delta\eta_{135}$
	(cp) 177°C		(cp) 160°C		(cp) 135°C	
Ac-20	95.00	-	170.00	-	530.00	-
Muestras de Ac-20 modificadas con 5% en peso de polímero						
A5	270.00	2.84	502.10	2.97	1513.70	2.86
E5	267.50	2.82	490.00	2.88	1500.00	2.83
F5	280.00	2.95	510.00	3.00	1555.56	2.94
G5	290.00	3.05	525.00	3.09	1572.50	2.97
D5	317.50	3.34	590.00	3.47	1810.00	3.42
Muestras de Ac-20 modificadas con 12% en peso de polímero						
A12	1327.59	13.97	2220.22	13.06	2750.00	5.19
E12	1517.50	15.97	2612.50	15.37	7144.96	13.48
F12	1677.50	17.66	2750.00	16.18	7755.29	14.63
G12	1685.00	17.74	2724.50	16.03	8617.87	16.26
D12	2203.68	23.20	3961.84	23.30	13169.65	24.85

Tabla 13: Viscosidad Aparente del Asfalto Modificado con el par H1-H5 y Vulcanizado con azufre.

Mezcla	$\eta \times 10^1$	$\Delta\eta_{177}$	$\eta \times 10^1$	$\Delta\eta_{160}$	$\eta \times 10^1$	$\Delta\eta_{135}$
	(cp) 177°C		(cp) 160°C		(cp) 135°C	
Ac-20	95.00	-	170.00	-	530.00	-
G'5	360.00	3.79	672.50	3.96	2132.50	4.02
G'12	2000.00	21.05	3547.20	20.87	11887.53	22.43

Por lo que respecta a la modificación con los polímeros H1 y H5 al 12% en peso, en estas mezclas se presenta un incremento en la Viscosidad Aparente al aumentar la cantidad del polímero H5 en el Ac-20. Al aumentar la cantidad de los polímeros del 5%

al 12% se incrementó la Viscosidad Aparente independientemente de la cantidad presente de H1 y/o de H5.

En cuanto a los Asfaltos Modificados y Vulcanizados con 3phr y 1phr de azufre (G'5 y G'12, respectivamente) observamos que G'12 es el más viscoso.

Estos resultados permiten hacer las siguientes observaciones:

- 1) Independientemente del tipo y cantidad de polímeros, la Viscosidad Aparente de las muestras de AM, η_M , se incrementa al disminuir la temperatura.
 - 2) Independientemente de la temperatura, el AM con H1 (A5, lineal) exhibió menor Viscosidad Aparente que el que se modificó únicamente con el polímero H5 (D5, estrella).
 - 3) H5 es el polímero que presenta el mayor valor de Viscosidad Aparente.
 - 4) En general, todas las mezclas con diferentes proporciones de los polímeros H1 y H5 exhibieron una Viscosidad Aparente mayor que la modificada únicamente con H1 (A5) y una viscosidad menor que la muestra modificada con H5 (D5), lo cual indica que no hay un efecto de sinergia entre estos dos polímeros en cuanto a la modificación del Ac-20.
 - 5) La Viscosidad Aparente de las muestras vulcanizadas fueron mayores que las exhibidas por las muestras no vulcanizadas correspondientes, lo cual muestra el efecto que tiene la vulcanización del sistema.
-

Modificación con el par H1-H2, 5%.

En la Figura 21 y Tabla 14 se encuentran los resultados de las medidas de Viscosidad Aparente realizadas a los asfaltos A5, B5, I5, J5 y K5 modificados con el par H1-H2 determinadas a tres diferentes temperaturas 177°, 160° y 135°C. Se reporta el incremento, $\Delta\eta$, que sufre la η_{Ac-20} al modificarse dicho asfalto con estos polímeros.

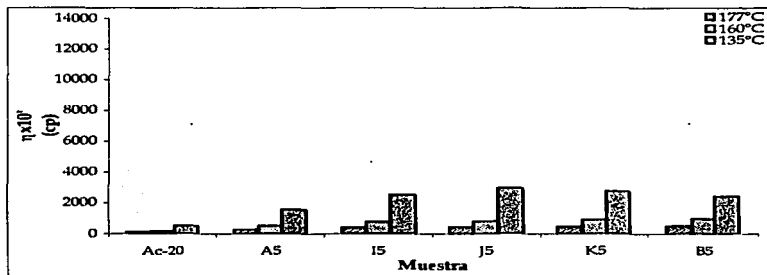


Figura 21. Viscosidad Aparente del Asfalto Modificado con el par H1-H2 al 5% en peso.

De los sistemas modificados únicamente con H1 (A5, lineal)-H2 (B5, estrella) se observa que el asfalto que tiene mayor viscosidad es B5.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La Viscosidad Aparente de I5 se incrementa respecto de la de A5. En esta mezcla se encuentra 70% del polímero H1 y 30% de H2.

El sistema J5 que contiene a los polímeros H1 y H2 en una proporción 50:50, presenta los mayores cambios en la viscosidad del Asfalto Modificado. La viscosidad de éste respecto a la del asfalto I5 aumenta.

En el sistema K5 las viscosidades determinadas son menores respecto de las de J5, sin embargo estos valores son mayores que los de B5.

Tabla 14: Viscosidad Aparente del Asfalto Modificado con el par H1-H2.

Mezcla	$\eta \times 10^1$ T ₁₇₇ °C	$\Delta\eta_{177}$	$\eta \times 10^1$ T ₁₆₀ °C	$\Delta\eta_{160}$	$\eta \times 10^1$ T ₁₃₅ °C	$\Delta\eta_{135}$
Ac-20	95.00	-	170.00	-	530.00	-
A5	270.00	2.84	502.10	2.97	1513.70	2.86
I5	412.50	4.34	767.50	4.52	2525.00	4.76
J5	437.50	4.61	820.00	4.82	2960.67	5.59
K5	475.00	5.00	920.00	5.41	2750.00	5.19
B5	513.36	5.40	976.64	5.75	2423.74	4.57

En la Figura 22 se grafica $\Delta\eta$ de los Asfaltos Modificados con 5% en peso de H1-H2 respecto de la Viscosidad Aparente del Ac-20, de las diferentes muestras de Asfaltos Modificados con los polímeros H1-H2.

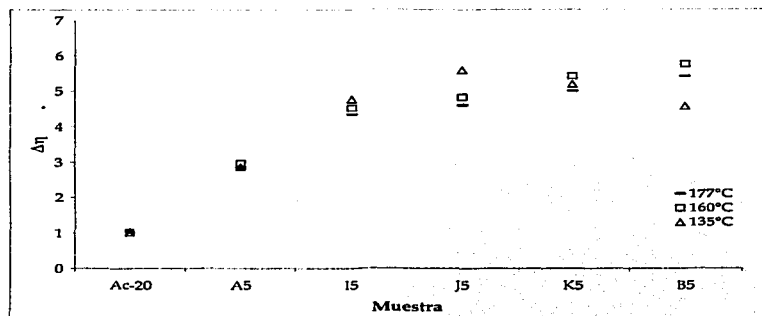


Figura 22. $\Delta\eta$ del Asfalto Modificado con el par H1-H2 al 5% en peso.

Modificación con el par H4-H5, 5%.

Los resultados de las determinaciones de Viscosidad Aparente para los sistemas modificados con el par H4-H5 se encuentran en la Tabla 15, y en la Figura 23.

En la Figura 23 se presentan los datos de η_M de las muestras de AM con el par H4-H5, constituyendo un 5% en peso del Ac-20; se reportan las η_M en centipoises (cp) a tres diferentes temperaturas: 177°, 160° y 135°C.

En el sistema L5 la Viscosidad Aparente se incrementa; esta proporción es importante en el asfalto, ya que este sistema presenta las mayores viscosidades.

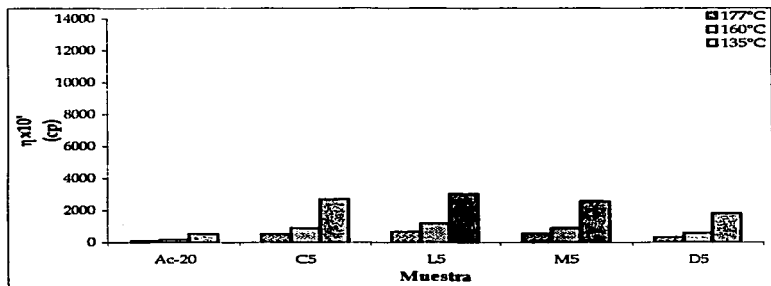


Figura 23. Viscosidad Aparente del Asfalto Modificado con el par H4-H5 al 5% en peso.

En la mezcla M5 se aumenta la cantidad de H4 al 70%, la viscosidad de este asfalto respecto a la del asfalto L5 disminuye al igual que respecto del asfalto C5; sin embargo presenta ligeramente un incremento respecto del sistema D5. Es conveniente señalar que las características de los polímeros son las que posiblemente provoquen dicho descenso en esta propiedad.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Este par de polímeros presenta efectos sinérgicos ya que se tienen viscosidades máximas en los Asfaltos Modificados con los dos polímeros (H4, lineal; H5, estrella).

En la Figura 23 se puede observar que:

- 1) El efecto de la temperatura sobre la η_M es el mismo que en los otros sistemas; al incrementar la temperatura se provoca un decremento en la Viscosidad Aparente. El polímero H5 (D5, estrella) tiene un menor efecto en la Viscosidad Aparente del Ac-20 que el H4 (C5, lineal).
- 2) Al aumentar la cantidad de H5, la η_M se incrementa hasta alcanzar un máximo en L5 (que contiene 70% de H4 y 30% de H5), después de lo cual disminuye hasta llegar al valor correspondiente al Asfalto Modificado con H5 únicamente. Este efecto se hizo evidente a las tres temperaturas (135°, 160° y 177°C); y parece ser un indicio de sinergia entre estos dos polímeros.
- 3) Las viscosidades de los asfaltos C5 y M5 son ligeramente cercanas.

En la Figura 24 se grafica la $\Delta\eta$ de las diferentes muestras de Asfaltos Modificados con H4-H5 respecto a la Viscosidad Aparente del Ac-20.

La Tabla 15 muestra las viscosidades de los sistemas obtenidos al modificar el asfalto con 5% en peso del par de polímeros H4-H5, y sus mezclas a diferentes proporciones. Se

toman como referencia las viscosidades del Ac-20 a las tres temperaturas del proceso de modificación de asfalto.

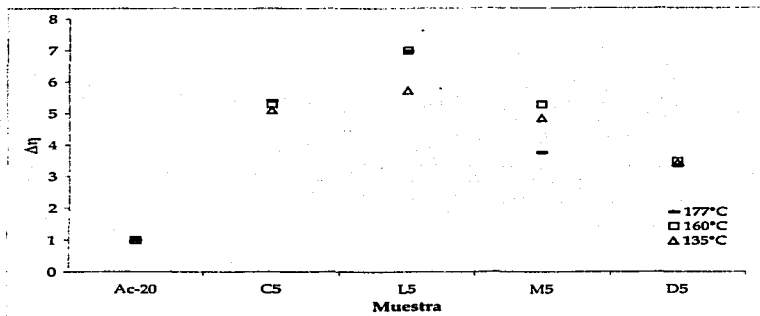


Figura 24. $\Delta\eta$ del Asfalto Modificado con el par H4-H5 al 5% en peso.

Tabla 15: Viscosidad Aparente del Asfalto Modificado con el par H4-H5 al 5% en peso.

Mezcla	$\eta \times 10^1$ $T_{177^\circ\text{C}}$	$\Delta\eta_{177}$	$\eta \times 10^1$ $T_{160^\circ\text{C}}$	$\Delta\eta_{160}$	$\eta \times 10^1$ $T_{135^\circ\text{C}}$	$\Delta\eta_{135}$
Ac-20	95.00	-	170.00	-	530.00	-
C5	512.50	5.40	900.00	5.29	2695.00	5.09
L5	662.50	6.97	1187.50	6.99	3030.33	5.72
M5	357.50	3.76	897.50	5.28	2570.00	4.85
D5	317.50	3.34	590.00	3.47	1810.00	3.42

Modelo de Ostwald-de Waele (Ley de la Potencia).

A las mezclas se les aplicó el modelo de Ostwald-de Waele también conocido como Ley de la Potencia, con el cual se puede determinar el tipo de fluido [26, 27, 28].

La ecuación que describe dicho modelo es la siguiente:

$$\eta = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (5)$$

Donde:

η = viscosidad

$\dot{\gamma}$ = velocidad de corte

k y n son parámetros determinados empíricamente

Para determinar los valores de las constantes m y n , se expresa la ecuación (5) en forma logarítmica:

$$\log \eta = \log k + (n-1) \log \dot{\gamma} \quad (6)$$

$m = n-1$ y m es la pendiente que resulta de graficar de $\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}$. Si el valor de n es igual a uno, el fluido es newtoniano; si el valor de n es mayor a 1, el fluido será de tipo dilatante; si el valor de n es menor a 1 se tiene un fluido pseudoplástico.

De las gráficas de $\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}$ para cada mezcla se obtuvieron las pendientes de las diferentes rectas con las cuales fue posible determinar a qué tipo de fluido correspondía cada muestra. Los resultados obtenidos mediante este análisis se registran en la Tabla 17, en ella se reportan los valores del parámetro n calculado para las tres temperaturas a las cuales se realizó la determinación de la Viscosidad de los Asfaltos Modificados.

Tabla 16: Valores obtenidos del parámetro n de la Ley de la Potencia.

Muestra	n 135°C	n 160°C	n 177°C	Fluido
Ac-20	0.9904	0.9777	0.9625	pseudoplástico*
A5	0.9548	0.9847	0.9625	pseudoplástico*
B5	0.6913	0.9964	0.9402	pseudoplástico*
C5	0.8952	0.9279	0.8913	pseudoplástico
D5	0.9561	0.9769	0.9578	pseudoplástico
E5	0.9405	0.9732	0.9776	pseudoplástico
F5	0.9685	0.9742	0.9376	pseudoplástico
G5	0.9515	0.9734	0.9795	pseudoplástico
G'5	0.9705	0.9432	0.9544	pseudoplástico
A12	0.9477	0.9398	0.8055	pseudoplástico
D12	0.9669	0.9562	0.9410	pseudoplástico
E12	0.9507	0.9653	0.9116	pseudoplástico
F12	0.9594	0.9285	0.9098	pseudoplástico
G12	1.0092	0.8921	0.9336	pseudoplástico*
G'12	0.9925	0.9203	0.9873	pseudoplástico*
I5	0.9456	0.9014	0.8375	pseudoplástico
J5	0.9709	0.9676	0.9552	pseudoplástico
K5	0.9273	0.9592	0.9571	pseudoplástico
L5	0.8238	0.8481	0.8452	pseudoplástico
M5	0.9236	0.9003	0.9286	pseudoplástico

*Estos fluidos se comportan como fluidos pseudoplásticos, pero existen valores de n en los que no se puede decir con exactitud el tipo de fluido.

Con base en los datos experimentales y los obtenidos mediante el Modelo de Ostwald-de Waele el ajuste predice con precisión la Viscosidad. El error del modelo es pequeño, por ejemplo el error máximo a 135°C es de 0.37%, a 160°C el error determinado es de 0.67% y a 177°C fue menor a 2% con excepción de la muestra G'12 en la cual el error fue de 4.78%. Las gráficas del ajuste y los valores de los parámetros de éste modelo se encuentran en el Anexo 4 y en las Tablas 19 a 21.

Variación de la Viscosidad con la temperatura.

El modelo de Arrhenius, [29, 30], se aplicó para conocer el cambio de la viscosidad en función de la temperatura, la deducción de esta ecuación se encuentra en el Anexo III, dicho modelo se representa mediante la siguiente ecuación:

$$\mu = ke^{E/RT} \quad (7)$$

μ = viscosidad

k = constante

E = Energía de Activación

R = constante de los gases

T = Temperatura [K]

Para el cálculo de la Energía de activación de los sistemas, se obtiene la ecuación 6 en forma logarítmica:

$$\ln \mu = \ln k + (E/RT) \quad (8)$$

Los valores de E y k se obtuvieron de graficar $\ln \mu$ vs $(1/T)$, dichas gráficas para cada sistema se encuentran en el Anexo 3.

En la Tabla 17 se encuentran las Energías de activación de los Asfaltos Modificados determinadas tanto para la zona de flujo newtoniano, (E_n), como para la zona de flujo pseudoplástico, (E_p). La Energía de activación se encuentra expresada en Joules por molécula por grado Kelvin, (J/mol K). A partir de los datos de E Las viscosidades determinadas a partir del modelo de Arrhenius son una buena aproximación a los que fueron obtenidos experimentalmente, ello es claro al conocer los valores del coeficiente de correlación de cada sistema, el cuál presentó valores de 0.99 a 1.

Tabla 17: Energías de activación para la zona newtoniana y pseudoplástica de los Asfaltos Modificados.

Muestra	E_n (J/mol K)	$k_n \times 10^{-4}$	E_p (J/mol K)	$k_p \times 10^{-4}$
Ac-20	61240.45	0.78	62939.10	45.9
A5	64100.64	1.05	63887.00	1.03
B5	73719.68	0.14	56163.62	0.16
C5	51112.56	87.5	60766.52	4.43
D5	65694.53	0.76	63558.53	1.32
E5	64632.77	0.88	63003.96	1.28
F5	60488.82	2.94	62677.20	1.46
G5	63965.94	1.11	61777.57	1.93
G'5	63677.43	1.55	65006.09	1.01
A12	66914.26	2.76	49039.75	271
D12	63475.39	10.03	65563.16	5.23
E12	52571.75	135.2	56621.75	40.1
F12	58791.83	29.02	56193.55	48.8
G12	56578.51	45.84	60125.48	16.83
G'12	60749.06	19.63	65429.30	4.90
I5	60719.13	4.41	66292.34	0.81
J5	69698.79	0.36	70117.01	0.31
K5	67754.86	0.70	63919.38	1.81
L5	52836.98	67.5	55278.95	25.6
M5	61595.48	3.70	57386.68	11.4

V. iv. Microscopía de fluorescencia.

Las Figuras 25 y 26 corresponden a las fotografías obtenidas de diferentes regiones del AM con 5% en peso del polímero H1 (A5, lineal). Ambas fotografías fueron tomadas con el objetivo 20X. Se observa en color oscuro al Ac-20 y en color claro el polímero. Es evidente la formación de partículas redondas de polímero dentro de la matriz de asfalto, las cuales no forman redes. En este sistema no existen regiones de Ac-20 libres de polímero.

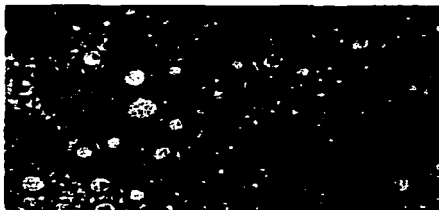


Figura 25. Fotografía del sistema A5



Figura 26. Fotografía del sistema A5

Las Figuras 27 y 28 corresponden a las fotografías obtenidas del Asfalto Modificado con 12% en peso del polímero H1 (A12, lineal). La Figura 27 es la fotografía tomada del

asfalto A12 con el objetivo 20X. En ella se puede observar la formación de redes de polímero.

Comparando ésta con las fotografías anteriores (Figuras 25 y 26) en las que la fase continua es el asfalto y la dispersa el polímero (sin que haya un contacto entre las partículas de polímero), es claro que en el asfalto A12 el polímero se encuentra mejor distribuido en donde ahora la fase continua es el polímero y la dispersa Ac-20.

La Figura 28 corresponde a la fotografía realizada con el objetivo 10X del Ac-20 modificado con 12% en peso del polímero H1 (A12). En ella se ve claramente la unión de partículas de hule, dando lugar a la formación de redes del polímero embebidas en el asfalto.

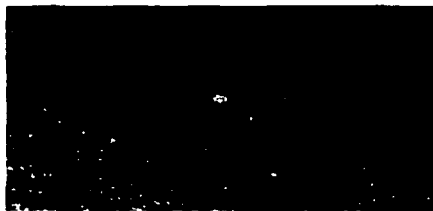


Figura 27. Fotografía del sistema A12 obtenida con el objetivo 20X.



Figura 28. Fotografía del sistema A12 obtenida con el objetivo 10X.

Las fotografías de los Asfaltos Modificados con 5% y 12% en peso del polímero H5 (D5y D12, estrella) corresponden a las Figuras 29 y 30 respectivamente. La Figura 29 es la fotografía obtenida con el objetivo 20X del asfalto D5 en donde se observan partículas de polímero de diversos tamaños separadas por el Ac-20. En comparación con el polímero H1 (muestra A5, Figuras 25 y 26), el polímero H5 está menos disperso en el asfalto debido a que tiene una menor afinidad con él [1, 4, 5, 9, 17].

La Figura 30 corresponde a la fotografía obtenida con el objetivo 20X del sistema D12, en ella es posible observar grandes zonas de Ac-20 sin H5. En la región de polímero se encuentran pequeñas cantidades de asfalto ocluidas. Esta distribución prueba que H5 es menos compatible con el asfalto.

Si el polímero H5 se encuentra presente en el asfalto en un 12% en peso, éste será capaz de formar una red en el Ac-20, haciendo evidente que al incrementar la cantidad del polímero aumenta la resistencia mecánica del asfalto.

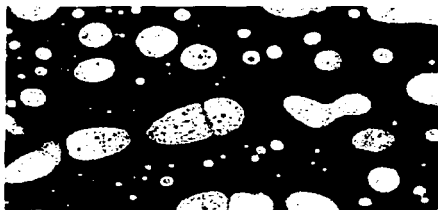


Figura 29. Fotografía del sistema D5.



Figura 30. Fotografía del sistema D12.

Las Figuras 31 y 32 corresponden a los Asfaltos Modificados y vulcanizados, G'5 y G'12, respectivamente. La Figura 31 muestra la fotografía obtenida con el objetivo 20X del sistema G'5, el cual contiene 5% en peso de los polímeros H1 y H5, en una proporción 30:70 y 3phr de azufre, nótese la formación de redes de polímero.

La Figura 32 corresponde a la fotografía obtenida con el objetivo 20X del asfalto G'12. Éste contiene 12% en peso de los modificadores H1 y H5 cuya cantidad es 30:70; se agregó también un 1phr de azufre. La fotografía muestra las redes que forman los polímeros dentro del asfalto.

En ambos casos se formaron redes de polímero, cuya densidad es mayor cuando se tiene más polímero (sistema G'12, Figura 32) como era de esperarse; lo cual explica que

en G'12 haya reducción de las porciones del Ac-20 dentro de la red polimérica (Figura 31).

Los resultados anteriores demuestran la importancia de la vulcanización, ya que la afinidad con el asfalto (formación de las redes) no puede deberse únicamente al efecto del polímero H1, porque está en menor proporción (30:70) respecto al polímero H5, el cual demostró distribuirse con mayor dificultad en el asfalto que H1. En la muestra G'12 existe un mayor efecto reticulador.

Estas fotografías sustentan el hecho de que el azufre dispersado por todo el asfalto actúa como un agente reforzante [10, 12]. Las muestras vulcanizadas muestra entonces una mayor viscosidad que el asfalto solo. Al parecer, en las condiciones exploradas, la vulcanización favorece la estructuración del material.



Figura 31. Fotografía del sistema G'5.

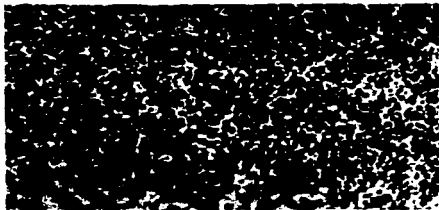


Figura 32. Fotografía del sistema G'12

La Figura 33 corresponde a la fotografía obtenida del AM 15, el cual contiene 5% en peso de la mezcla de los polímeros H1 (lineal) y H2 (estrella), donde se encuentra una cantidad de H1 de 70% y 30% de H2. Dentro del asfalto hay conglomerados de polímeros de diferentes tamaños; pequeñas partículas de polímeros se encuentran dispersas en éste. Se puede observar que existe una distribución deficiente del polímero, comparado con el AM solamente con de H1. Ésto se puede interpretar considerando que las partículas pequeñas pueden ser de H1 y las mayores de H2, preferentemente.

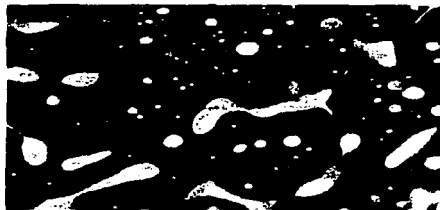


Figura 33. Fotografía del sistema 15

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Discusión

Los resultados de la modificación del asfalto Ac-20 con diferentes polímeros muestran que propiedades tales como el peso molecular y estructura son factores importantes en los cambios de las propiedades que se midieron al AM. Pero no solamente estos parámetros afectan como se demostró, también son importantes la cantidad de polímero y el tiempo de mezclado, lo cual se puede apreciar en el cambio que existe en las propiedades determinadas a t_0 y a t_{90} .

Por microscopía de fluorescencia las muestras de AM con 12% en peso de polímeros mostraron el cambio de fase probable consecuencia del incremento del tamaño de los polímeros, que se reporta en la literatura [6], llegan a incrementar su tamaño hasta nueve veces, pero como no se realizó un estudio minucioso sobre la inversión de fase que se lleva a cabo no es posible establecer con exactitud si al 12% en peso ocurre el cambio; otros autores han realizado este estudio y determinaron que esto ocurre cuando los polímeros modificadores se encuentran en una cantidad del 5 y 6% en peso [6] formándose una cadena continua de polímero a través del asfalto.

La comparación entre las fotos de microscopía de fluorescencia de los AM con polímeros lineales y estrella muestran que los primeros tienen una mejor distribución

que los estrella. Al 5% por ciento en peso de polímero, se tiene como fase continua al asfalto y entonces la fase dispersa es el polímero. La dispersión de los distintos polímeros (lineal, estrella) es diferente (Figuras 25-30), para el caso de los polímeros lineales se tienen agrupaciones de polímeros con diferentes tamaños (Figuras 25-28), para el polímero estrella se tienen dominios mas grandes pero esto implica una menor dispersión (Figuras 29y 30).

Los AM con 12% peso de polímero muestran la formación de redes para todos los tipos de polímeros, pero estas redes son claramente diferentes para los polímeros lineales y estrella. Donde para los polímeros lineales se tiene una red tipo malla y para los polímeros estrella se observa la formación de redes de mayor tamaño y más gruesas pero de diferente forma a los lineales. Esta formación de redes aumenta al vulcanizar las muestras (Figuras 31 y 32). En las fotos de las muestras vulcanizadas se observa que la cantidad de azufre es importante para la formación de una mayor presencia de redes.

La consecuencia de la presencia de redes en el asfalto y el cambio de fases se muestra por los resultados de TA, PE, n; pero también debe tomarse en cuenta para explicar estos resultados principalmente el peso molecular y las interacciones de los diferentes polímeros debido a que se prepararon mezclas con dos diferentes polímeros, lineal y estrella, además consideramos que la microestructura es la misma.

Cuando se realiza la mezcla con 5% en peso de un polímero lineal de bajo peso molecular, (H1), con un polímero estrella del doble de peso molecular, (H5), la tendencia de los valores de la PE (Figura 13) y de la Viscosidad Aparente (Figura 17) está influenciada por el polímero estrella (H5) ya que los valores obtenidos de PE para las diferentes mezclas son cercanos a los valores que se reportaron para el polímero H5; en la Viscosidad Aparente se observa un incremento de ésta al aumentar la cantidad del polímero H5 en los sistemas; sin embargo, en la TA (Figura 9) se hace evidente la influencia de ambos polímeros ya que estando en proporciones iguales se tiene la menor TA y basta un incremento en la cantidad de cualquiera de los dos en el asfalto para que incremente su valor de TA pero no al grado de sobrepasar los valores de los AM's con sólo H1 ó H5 (sinergia).

El incremento de la cantidad total del par de polímeros H1-H5 (del 5 al 12%) se ve reflejado en un incremento en los valores de TA (Figura 10) y Viscosidad Aparente (Figura 19) y decrementos en la PE (Figura 14) conforme se aumenta la cantidad de H5. Se observa una tendencia lineal en las tres pruebas. Con esta cantidad de polímeros en el asfalto se tiene una inversión de fase con lo que se podría explicar el comportamiento que se tiene; es decir, una mayor cantidad de H5 en el asfalto implica que los valores de las mezclas tiendan a los valores de H5.

En la modificación hecha con el par H1 (lineal, $M_n = 106,000$ g/gmol) - H2 (estrella, $M_n = 278,700$ g/gmol), el peso molecular del polímero estrella es tres veces mayor que el polímero lineal. Las TA's (Figura 11) de las mezclas son cercanas a la TA de la mezcla con el polímero estrella H2, (B5); sin embargo en la proporción 50:50 (Figura 11, muestra J5) existe un decremento en el valor posiblemente a causa de la distribución de los polímeros en el asfalto lo que no se ve en las otras proporciones. En PE (Figura 15) nuevamente se nota la influencia del polímero H2 y al igual que en la TA a la proporción 50:50 (Figura 15, muestra J5) se tiene un mínimo aunque los valores son cercanos entre sí, ello tal vez debido a que al hacer esta prueba se determinaron los valores de los dos diferentes dominios de los polímeros (pequeñas aglomeraciones - delgadas cadenas del polímero H1 en el asfalto y grandes porciones de H2, como se ve en la Figura 33) Una prueba más de la influencia entre ambos polímeros es el hecho de que la Viscosidad Aparente máxima (Figura 21) se tiene en la mezcla J5 aumentando los valores al incrementarse la cantidad de H2 (de mayor peso molecular). En otras palabras, las propiedades del asfalto al modificarse con este par de polímeros no son aditivas.

En el par H4 (lineal, $M_n = 318,000$ g/gmol)-H5 (estrella, $M_n = 188,889$ g/gmol); en la TA (Figura 12) es difícil ver la influencia de los polímeros; sin embargo podría decirse que H4 permite al asfalto tener menor TA, ya que conforme disminuye la cantidad de

H4 en la mezcla, la TA es menor. Este comportamiento podría haberse explicado si se contaran con datos de una mezcla hecha con la proporción 50:50 de ambos polímeros, la cual no se realizó. En la PE (Figura 16) es más clara la tendencia lineal del par H4-H5, pero a diferencia de la TA, en la PE es difícil explicar la tendencia lineal de los valores, debido a que no se pueden separar los efectos de peso molecular y tipo de polímero. Los valores de Viscosidad Aparente (Figura 23) determinados en los AM's con el par H4-H5 (parecen) estar determinados por la sinergia que existe entre este par de polímeros.

El Modelo de Ostwald-de Waele o Ley de la Potencia aplicado a los resultados de Viscosidad de los diferentes AM's muestra que no existe una gran diferencia entre los valores experimentales y los obtenidos con el modelo ya que el error entre éstos es de aproximadamente 2%, lo cual indica que predice correctamente la Viscosidad de todos los sistemas realizados.

Con las gráficas elaboradas a partir de los datos de Viscosidad Aparente fue posible observar la existencia de dos tipos de flujo; la zona newtoniana del AM que correspondió en promedio a velocidades de corte pequeñas hasta 1.5 s^{-1} ; a velocidades de corte mayores a 1.5 s^{-1} se presenta la zona pseudoplástica. Si se incrementa la temperatura, la zona newtoniana que presenta cada sistema se incrementa [3]. El tipo de flujo pseudaplástico (la viscosidad decrece al incrementar la velocidad de corte) se

observa mas claramente en los AM's con 12% en peso de polímeros y también se puede decir esto por los valores obtenidos de n del modelo de Ostwald-de Waele.

La funcionalidad de la viscosidad con la temperatura se expresó por medio de la ecuación de Arrhenius. La Energía de Activación se determinó para la zona newtoniana y pseudoplástica (Tabla 17), donde los parámetros calculados de esta ecuación están de acuerdo a los reportados en la literatura. La ecuación de Arrhenius predice correctamente los valores experimentales, indicando que la viscosidad disminuye exponencialmente con la temperatura. Las muestras con Energías de Activación grandes son más sensibles a la temperatura mostrándose cambios en la Viscosidad. El error determinado para el ajuste fue menor al 1%.

Los asfaltos modificados con polímeros, ya sea de estructura lineal o estrella, presentan cambios importantes en sus propiedades que deben ser considerados para recomendar su uso debido a que los polímeros utilizados influyen de manera diferente en las propiedades determinadas dándole al asfalto diferentes características como son la resistencia a altas temperaturas, la dureza, la Viscosidad y la estructuración del material. De esta manera se tendrán bases para elegir el destino final de los AM's [15].

VI. CONCLUSIONES

- El asfalto modificado con los polímeros y sus mezclas, presenta variaciones significativas en sus propiedades que dependen de la cantidad y propiedades tales como el peso molecular y estructura así como el tiempo de mezclado, lo cual se puede apreciar en el cambio que existe en las propiedades determinadas a t_0 y a t_{90} .
- En los AM con 5% en peso, los polímeros lineales tienen agrupaciones de polímeros con diferentes tamaños y en los polímeros estrella se tienen dominios más grandes lo cual implica una menor dispersión.
- Las muestras de Asfalto Modificado con 12% en peso de polímeros mostraron cambio de fase y la formación de redes para todos los tipos de polímeros.
- Los polímeros lineales forman una red tipo malla en el asfalto cuando se encuentran en éste al 12% en peso y tienen una mejor distribución que los estrella.
- Los polímeros estrella (H2 y H5) forman redes de mayor tamaño y más gruesas que los polímeros lineales presentando grandes dominios en el asfalto que provocan mayor dureza en el material

- Al 5% en peso de polímero, se tiene como fase continua al asfalto y entonces la fase dispersa es el polímero. En estos asfaltos se presentan efectos sinérgicos en las pruebas de TA y Viscosidad.
- La vulcanización favorece la estructuración del material, obteniéndose redes de polímeros.
- Todos los Asfaltos Modificados presentaron flujo newtoniano a velocidades de corte menores a 1.5 s^{-1} y flujo pseudoplástico a velocidades de corte mayores a 1.5 s^{-1} .

VII. BIBLIOGRAFÍA

1. Martínez Estrada Abigail, *Estudio del efecto de las características de las redes de elastómero sobre las propiedades mecánicas del Asfalto Modificado con polibutadieno. Protocolo de investigación.* Agosto, 1999.
2. *The Properties of Asphaltic Bitumen.* Elsevier Publishing Company, INC. 1950.
3. Isacson, U. y Lu, X.; *A compilation of the test methods and specifications of polymer modified bitumens for road applications.* Royal Institute of Technology, Department of Highway Engineering. pp. 1-43, 1995.
4. Phillips Chemical Company. *Asphalt Modification. Asphalt Modification with Solprene elastomers and plastomers ... improve both high and low temperature performance.* A division of Phillips Petroleum Company. Rubber Chemicals. Boletín 306, pp. 1-21. 1991.
5. Grünfelder, A. Adedeji; Bates, F. S.; Macosko, C. W.; Stroup-Gardiner, M y Newcomb D. E. *Asphalt Modified by SBS Triblock Copolymer: Structures and Properties.* Polymer Engineering and Science. Vol. 36. No. 12, pps. 1707-1723, 1996.
6. Isacson, U. y Lu, X.; *Testing and appraisal of polymer modified road bitumens – state of the art.* Materials and Structures. Vol. 28, pp. 139-159, 1995.
7. Isacson, U. y Lu, X.; *Compatibility and storage stability of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens.* Materials and Structures. Vol. 30, pp. 1-9, 1997.

8. Kraus, G. *Modification of asphalt by block copolymers of butadiene and styrene*. Rubber chemistry and technology. Vol. 55, pp. 1389-1402., 1982.
9. Mohseen, S. M. y Beatty, C. L. *Rheological Properties of Scrap Plastic Modified Asphalt*. ANTEC, pp. 2457-2461. 1992.
10. Kraus, G. y Rollmann, K. W. *Morphology and mechanical behavior of bitumens modified with butadiene-styrene block copolymers.*, Research and Development Report 8672-80, July 8 1980.
11. Isacson, U. y Lu, X.; *Characterization of Styrene-Butadiene-Styrene Polymer Modified Bitumens - Comparison of Conventional Methods and Dynamic Mechanical Analyses*. Journal of Testing and Evaluation, JTEVA. Vol. 25, No. 4, pp. 383-390, 1997.
12. Courval, G. J. y Akili, Waddah. *Sulphur-Asphalt Binder Properties Determined by the Sliding Plate Rheometer*. Proceedings Association of Asphalt Paving Technologists. Vol. 51, pp. 222-239, 1982.
13. Lesueur, D.; Gérard, Jean-Francois; Claudy, P.; Létoffé, Jean-Marie; Martin, D. Y Planche, Jean-Pascal. *Polymer modified asphalts as viscoelastic emulsions*. The Society of Rheology. pp. 1059-1074, 1998.
14. Wen, Guian; Zhang, Yong; Zhang, Yinxi; Sun, Kang y Chen, Zhiyong. *Vulcanization Characteristics of Asphalt/SBS Blends in the Presence of Sulfur*. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 82, 989-996, 2001.
15. *The Petroleum Handbook*. Sixth edition. Elsevier Science Publishers BV, 1983.

16. Grünfelder, A. Adedeji; Bates, F. S.; Macosko, C. W.; Stroup-Gardenier, M y Newcomb, D. E. *Asphalt Modified by sbs Triblock Copolymer: structure and Properties*. Polymer Engineering and Science. Vol. 36. No. 12, pp. 1707-1723, 1996.
17. Jones, D. R. IV, SEP Asphalt research program technical memorandum #4.
18. Kraus, G. *Modification of bitumen by butadiene-styrene block polymers*. Roofs and Roofing pp. 19-30, 1981.
19. Isacsson, U. y Lu, X.; *Rheological characterization of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens*. Construction and Building Materials. Vol. 11, pp. 23-32, 1997.
20. Pine, Stanley H. "Química Orgánica". McGraw-Hill. 1982.
21. The American Society for Testing and Materials. "Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring and Ball Apparatus)". ASTM D36, 1986.
22. The American Society for Testing and Materials. "Standard Test Method for Softening Point of Bituminous Materials". ASTM D5, 1986.
23. The American Society for Testing and Materials. "Standard Test Method for Viscosity Determinations of Unfilled Asphalts Using the Brookfield Thermosel Apparatus". ASTM D4402, 1987.
24. Rost, F. W. D. *Fluorescence microscopy*. Volume I. Cambridge University Press. 1992.
25. Herman, B. *Fluorescence Microscopy*. Second edition. BIOS Scientific Publishers Limited, 1998.
26. John C. Slattery. "Momentum, Energy and Mass Transfer in Continuo". Mc Graw-Hill, 1972.

27. H. A. Barnés, J. F. Hatton and K. Wates. *"An introduction to Rheology"*. Elsevier Science B. V., 1989.
28. Bird, R. Byron; Stewart, Warren E.; Lightfoot, Edwin N. *"Fenómenos de Transporte"*. Editorial Reverté. Tercera reimpresión, 1996.
29. Benson, Sydney W. *"Cálculos químicos"*. Editorial LIMUSA, 1983.
30. Hawes, B. W. V.; Davies, N. H. *"Los cálculos en Química Física"*. Editorial Acribia, 1963.

Anexo I. Espectros de Infrarrojo.

Con base en los datos del análisis del espectro de infrarrojo realizado a los polímeros utilizados en el presente trabajo, se obtuvieron los datos que a continuación se presentan en la Tabla 18 sobre su microestructura.

Tabla 18: Microestructura de los polímeros H1, H2, H4 y H5.

Polímero	A_{prom.}	% Trans	A_{prom.}	% Vinilos	% Cis
H1	0.58	39.04	0.14	7.50	53.46
H2	0.51	33.75	0.18	8.85	57.40
H4	0.44	33.75	0.10	4.85	61.40
H5	0.52	34.41	0.18	9.00	56.59

A = absorbancia.

En las Figuras 34 y 35 se presentan los Espectros de Infrarrojo obtenidos del análisis de los polímeros H2 y H4 respectivamente. La longitud de onda para la señal trans se encuentra a los 965.43 cm^{-1} ; $A = 0.51$. La señal de vinilos se encuentra a una longitud de onda de 910.31 cm^{-1} ; $A = 0.177$.

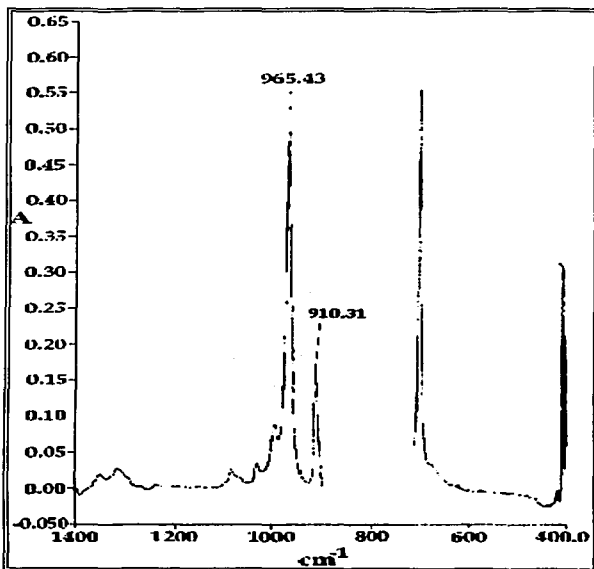


Figura 34. Espectro de infrarrojo para el polímero H2.

De la Figura 34, que corresponde al espectro de infrarrojo del polímero H2, se determinó para la fracción trans $\lambda = 965.45 \text{ cm}^{-1}$, $A = 0.437$; para la porción cis $A = 0.097$, $\lambda = 910.31$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

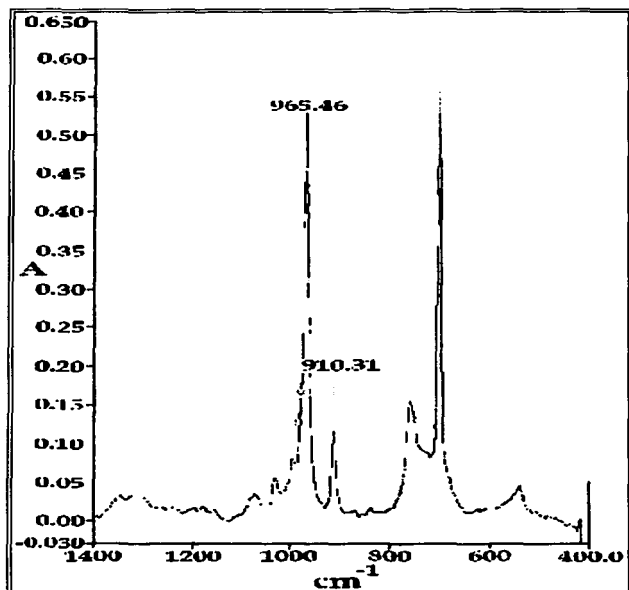


Figura 35. Espectro de infrarrojo para el polímero H4.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Anexo II. Tipo de fluido

Para determinar los parámetros k y m del Modelo de Ostwald-de Waele se elaboraron gráficas de $\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}$ de los datos experimentales. La viscosidad que se toma para comparar fue a una velocidad de corte de 1.5 s^{-1} .

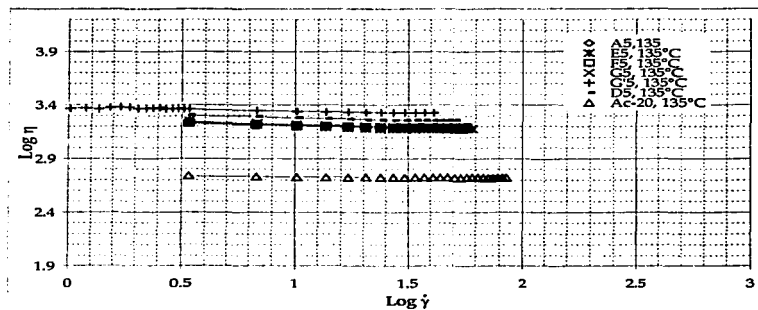


Figura 36. Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}$ de los sistemas modificados con 5% en peso del par H1-H5 a 135°C .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

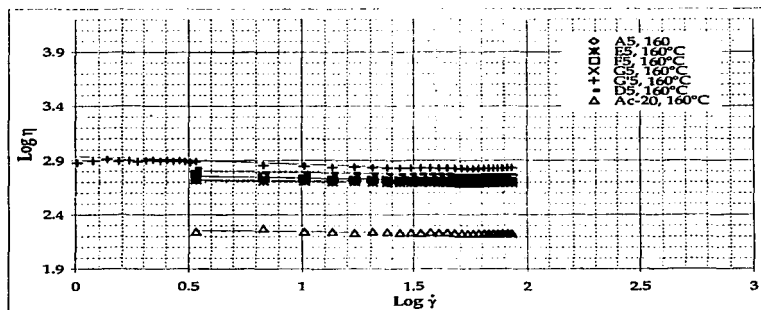


Figura 37. Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}$ de los sistemas modificados con 5% en peso del par H1-H5 a 160°C .

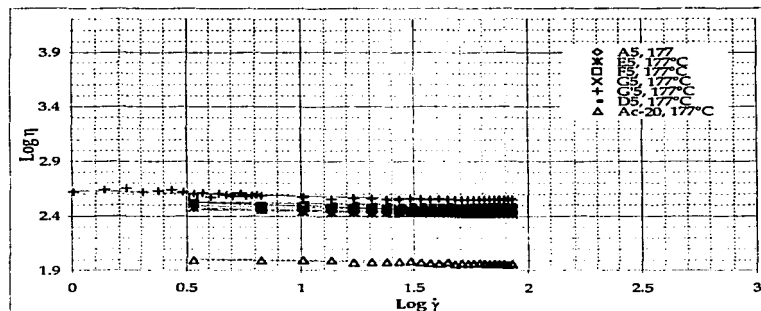


Figura 38. Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}$ de los sistemas modificados con 5% en peso del par H1-H5 a 177°C .

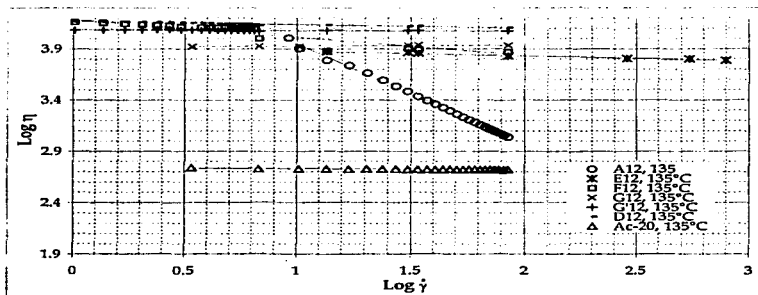


Figura 39. Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}$ de los sistemas modificados con 12% en peso del par H1-H5 a 135°C.

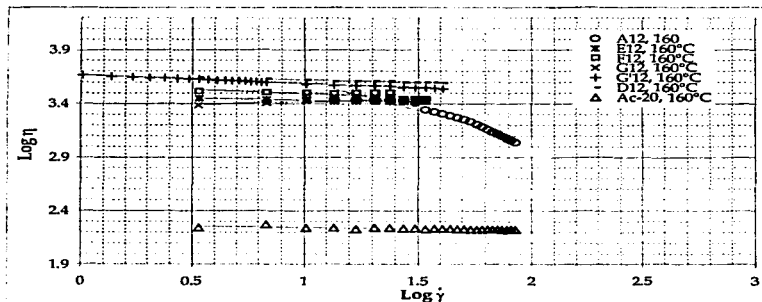


Figura 40. Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}$ de los sistemas modificados con 12% en peso del par H1-H5 a 160°C.

TRAMITE
FALLA DE ORIGEN

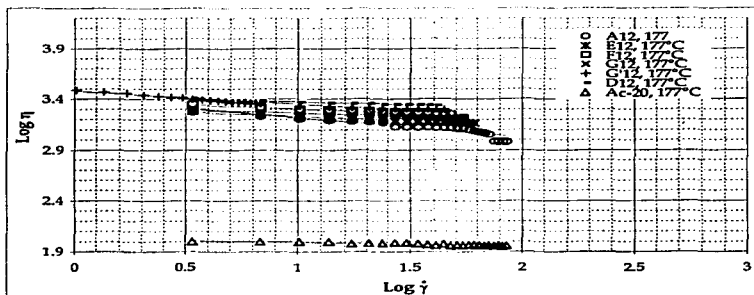


Figura 41. Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}$ de los sistemas modificados con 12% en peso del par H1-H5 a 177°C.

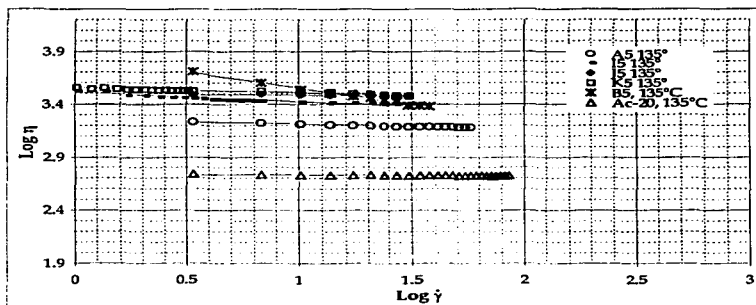


Figura 42. Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}$ de los sistemas modificados con 5% en peso del par H1-H2 a 135°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

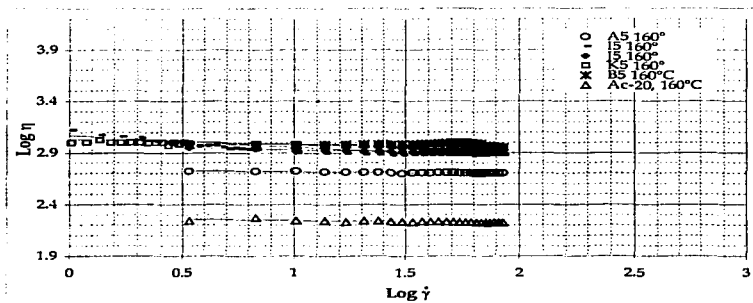


Figura 43. Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}$ de los sistemas modificados con 5% en peso del par H1-H2 a 160°C.

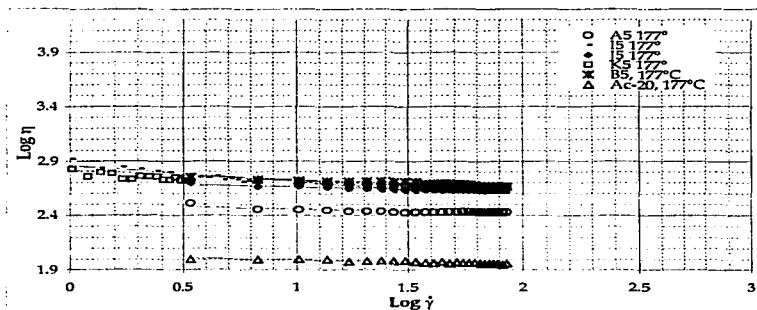


Figura 44. Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}$ de los sistemas modificados con 5% en peso del par H1-H2 a 177°C.

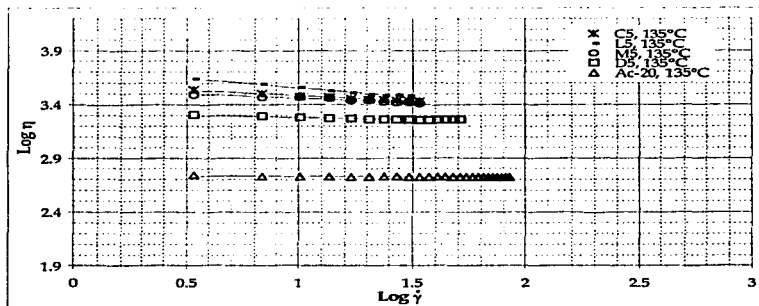


Figura 45. Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}$ de los sistemas modificados con 5% en peso del par H4-H5 a 135°C.

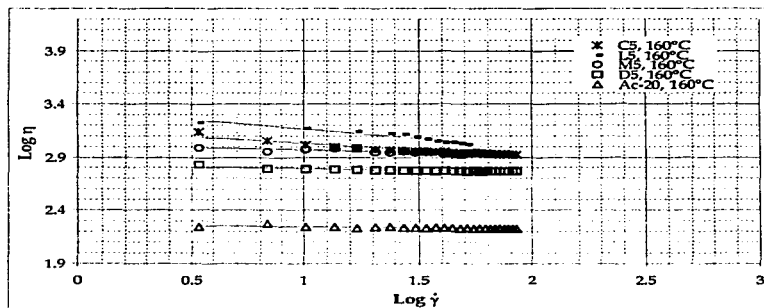


Figura 46. Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}$ de los sistemas modificados con 5% en peso del par H4-H5 a 160°C.

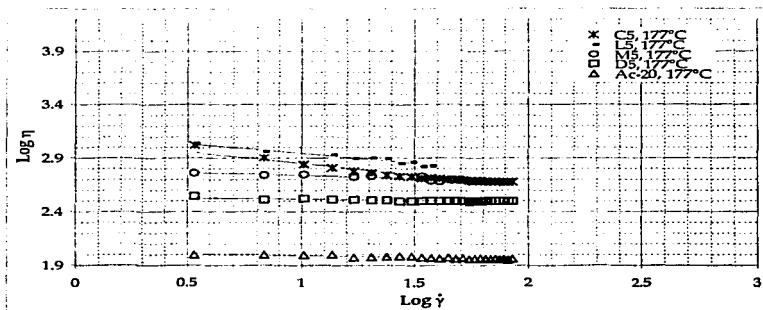


Figura 47. Gráfica de $\log \eta$ vs $\log \dot{\gamma}$ de los sistemas modificados con 5% en peso del par H4-H5 a 177°C.

Tabla 19: Obtención de los parámetros del Modelo de Ostwald-de Waele para los sistemas de Asfalto Modificado, a 135°C.

Muestra	k	m	n	$\eta_{exp.}$	$\eta_{teo.}$	%error
Ac-20	2.74	-0.0096	0.9904	2.7243	2.7281	0.14
A5	3.26	-0.0452	0.9548	3.1917	3.1989	0.23
B5	3.86	-0.3087	0.6913	3.3845	3.3824	0.06
C5	3.59	-0.1048	0.8952	3.4306	3.4317	0.03
D5	3.33	-0.0439	0.9561	3.2577	3.2649	0.22
E5	3.27	-0.0595	0.9405	3.1761	3.1878	0.37
F5	3.24	-0.0315	0.9685	3.1917	3.1976	0.18
G5	3.27	-0.0485	0.9515	3.1966	3.2061	0.30
G'5	3.37	-0.0295	0.9705	3.3289	3.3302	0.04
A12	4.92	-0.9704	0.9477	3.7089	3.7099	0.02
D12	4.17	-0.0331	0.9669	4.1196	4.1111	0.21
E12	3.93	-0.0493	0.9507	3.8540	3.8475	0.17
F12	3.95	-0.0406	0.9594	3.8896	3.8797	0.26
G12	3.92	0.0092	1.0092	3.9354	3.9346	0.02
G'12	4.09	-0.0075	0.9925	4.0751	4.0730	0.05
I5	3.48	-0.0544	0.9456	3.4023	3.3987	0.11
J5	3.52	-0.0291	0.9709	3.4723	3.4758	0.10
K5	3.56	-0.0727	0.9273	3.4393	3.4538	0.04
L5	3.73	-0.1762	0.8238	3.4819	3.4804	0.04
M5	3.53	-0.0764	0.9236	3.4099	3.4193	0.26

Tabla 20: Obtención de los parámetros del Modelo de Ostwald-de Waele para los sistemas de Asfalto Modificado, a 160°C.

Muestra	k	m	n	$\eta_{exp.C}$	$\eta_{tes.}$	%error
Ac-20	2.27	-0.0223	0.9777	2.2405	2.2470	0.60
A5	2.73	-0.0153	0.9847	2.7054	2.7126	0.27
B5	2.99	-0.0036	0.9964	2.9897	2.9845	0.17
C5	3.07	-0.0721	0.9279	2.9542	2.9721	0.60
D5	2.81	-0.0231	0.9769	2.7709	2.7806	0.35
E5	2.73	-0.0268	0.9732	2.6902	2.7012	0.41
F5	2.75	0.0258	0.9742	2.7076	2.7203	0.47
G5	2.76	-0.0266	0.9734	2.7202	2.7292	0.33
G'5	2.91	-0.0568	0.9432	2.8277	2.8438	0.57
A12	3.36	-0.0602	0.9398	3.2535	3.2610	0.23
D12	3.67	-0.0438	0.9562	3.5979	3.5977	0.01
E12	3.47	-0.0347	0.9653	3.4171	3.4192	0.06
F12	3.57	-0.0715	0.9285	3.4393	3.4616	0.65
G12	3.63	-0.1079	0.8921	3.4381	3.4599	0.63
G'12	3.67	-0.0797	0.9203	3.5499	3.5462	0.10
I5	3.03	-0.0986	0.9014	2.8851	2.9044	0.67
J5	2.97	-0.0324	0.9676	2.9138	2.9240	0.35
K5	3.03	-0.0408	0.9592	2.9638	2.9746	0.36
L5	3.30	-0.1519	0.8481	3.0746	3.0948	0.66
M5	3.10	-0.0997	0.9003	2.9530	2.9726	0.66

Tabla 21: Obtención de los parámetros del Modelo de Ostwald-de Waele para los sistemas de Asfalto Modificado, a 177°C.

Muestra	k	m	n	η_{sp}	η_{sp}	%error
Ac-20	2.30	-0.0375	0.9625	1.9777	1.9994	1.10
A5	2.50	-0.0375	0.9625	2.4314	2.4570	1.10
B5	2.79	-0.0598	0.9402	2.7120	2.7191	0.26
C5	2.88	-0.1087	0.8913	2.7097	2.7510	1.50
D5	2.56	-0.0422	0.9578	2.5017	2.5186	0.67
E5	2.46	-0.0224	0.9776	2.4273	2.4374	0.42
F5	2.55	-0.0624	0.9376	2.4472	2.4782	1.27
G5	2.50	-0.0205	0.9795	2.4624	2.4731	0.44
G'5	2.60	-0.0456	0.9544	2.5563	2.5843	1.10
A12	3.41	-0.1945	0.8055	3.1231	3.1410	0.57
D12	3.43	-0.0590	0.9410	3.3431	3.3519	0.27
E12	3.32	-0.0884	0.9116	3.1811	3.1946	0.43
F12	3.39	-0.0902	0.9098	3.2601	3.2635	0.10
G12	3.39	-0.0664	0.9336	3.2913	3.2981	0.21
G'12	3.48	-0.0127	0.9873	3.3010	3.4587	4.78
I5	2.86	-0.1625	0.8375	2.6154	2.6643	1.87
J5	2.71	-0.0448	0.9552	2.6410	2.6599	0.72
K5	2.75	-0.0429	0.9571	2.6767	2.6979	0.79
L5	3.09	-0.1548	0.8452	2.8119	2.8942	2.93
M5	2.81	-0.0714	0.9286	2.6890	2.7222	1.24

Anexo III. Ecuación de Arrhenius para la Viscosidad

Ecuación de velocidad [28]:

$$k = \frac{KT}{h} e^{-\Delta G/RT} \quad (9)$$

Ley de Newton de la viscosidad:

$$\mu = \frac{\delta}{a} \frac{Nh}{V} e^{-\Delta G/RT} \quad (10)$$

Si $\Delta G \approx$ Energía de Activación, entonces:

$$\mu = ke^{E/RT} \quad (7)$$

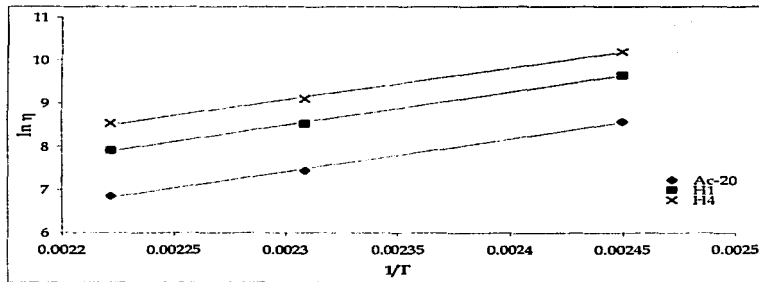


Figura 48. Gráfica de $\ln \eta$ vs $1/T$ para determinar la Energía de Activación según la Ecuación de Arrhenius de los Asfaltos Modificados con 5% de los polímeros lineales H1 y H4.

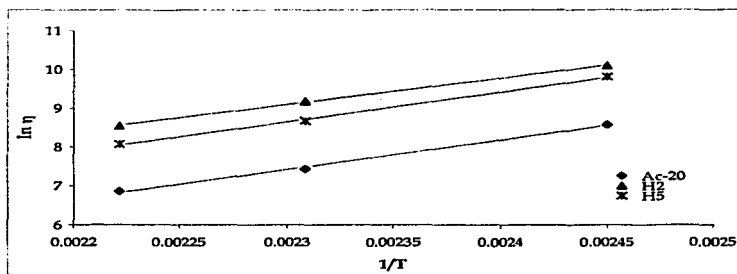


Figura 49. Gráfica de $\ln \eta$ vs $1/T$ para determinar la Energía de Activación según la Ecuación de Arrhenius de los Asfaltos Modificados con 5% en peso de los polímeros estrella H2 y H5.

Anexo IV. Análisis Estadístico.

En las Tablas 18, 19 y 20 se muestra el análisis estadístico de las pruebas de Temperatura de Ablandamiento, (TA), Penetración, (PE) y Viscosidad Aparente, (η) realizado a algunas muestras representativas que se obtuvieron durante la realización del presente trabajo. Se incluye al Ac-20.

La Tabla 18 presenta los datos de promedio, desviación estándar, (Desv. Est.), media y coeficiente de variabilidad, (c.v.) de los datos de TA medida a los tiempos de mezclado de cero y noventa minutos.

Tabla 22: Análisis estadístico de los datos de Temperatura de Ablandamiento de algunas muestras de Asfalto Modificado.

	Promedio	Desv. Est.	Media	c.v.
Ac-20 ₀	48.00	1.41	47.99	1.00021
Ac-20 ₉₀	51.25	1.06	51.24	1.00011
B5 ₀	83.00	2.83	82.98	1.00029
B5 ₉₀	85.00	1.41	84.99	1.00006
A12 ₀	70.50	9.19	70.20	1.00428
A12 ₉₀	75.50	6.36	75.37	1.00178
D12 ₀	91.00	1.73	90.99	1.00012
D12 ₉₀	90.67	2.08	90.65	1.00017
E12 ₀	86.00	1.41	85.99	1.00006
E12 ₉₀	86.50	0.71	85.50	1.00012
F12 ₀	83.50	0.71	83.50	1.00018
F12 ₉₀	85.00	1.41	84.99	1.00007

El promedio, desviación estándar, (Desv. Est.), media y coeficiente de variabilidad, (c.v.) de los datos de Penetración, (PE) del Ac-20 y de algunas muestras de Asfalto Modificado se encuentran en la Tabla 19. La Penetración (PE) fue determinada a los 0, 5, 15, 30, 60 y 90 minutos de mezclado.

Tabla 23: Estadística descriptiva de los datos de Penetración de algunas muestras de Asfalto Modificado con 5 ó 12% en peso de polímero.

		Muestra								
		A5	B5	F5	J5	A12	D12	F12	G12	
PE ₀	Promedio	33.15	25.82	26.13	25.25	45.79	21.71	31.00	24.20	
	Desv est.	1.45	2.10	0.53	1.91	2.52	0.88	2.83	2.40	
	Media	33.13	25.77	26.12	25.21	45.75	21.70	30.94	24.14	
PE ₅	cv	1.001	1.002	1.000	1.001	1.001	1.001	1.002	1.003	
	Promedio	32.09	26.40	24.06	22.83	44.29	18.61	29.26	22.22	
	Desv est.	2.24	-	1.15	0.60	2.28	1.97	1.22	1.72	
PE ₁₅	Media	32.05	26.40	24.05	22.82	44.26	18.56	29.25	22.18	
	cv	1.001	1.000	1.001	1.000	1.001	1.003	1.000	1.002	
	Promedio	30.92	23.75	24.13	24.03	43.18	18.21	28.03	20.04	
PE ₃₀	Desv est.	2.71	-	0.53	2.44	0.11	1.36	0.36	3.83	
	Media	30.86	23.75	24.12	23.96	43.18	18.19	28.03	19.86	
	cv	1.002	1.000	1.000	1.003	1.000	1.001	1.000	1.009	
PE ₆₀	Promedio	29.40	23.00	23.35	24.06	43.50	17.05	25.84	19.96	
	Desv est.	3.68	-	2.62	4.17	1.41	1.34	0.58	1.73	
	Media	29.29	23.00	23.28	23.87	43.49	17.02	25.84	19.94	
PE ₉₀	cv	1.004	1.000	1.003	1.008	1.000	1.002	1.000	1.002	
	Promedio	29.51	20.60	23.03	22.43	41.95	17.15	24.39	19.25	
	Desv est.	4.54	-	1.73	3.92	1.03	0.50	1.25	2.48	
PE ₀	Media	29.33	20.60	22.99	22.26	41.94	17.15	24.37	19.17	
	cv	1.006	1.000	1.001	1.009	1.000	1.000	1.001	1.004	
	Promedio	29.29	23.00	23.28	23.87	43.49	15.17	25.84	19.94	
PE ₀	Desv est.	5.08	1.03	0.65	3.75	1.25	0.45	1.08	1.98	
	Media	29.48	19.96	24.21	21.69	41.28	15.169	21.007	17.54	
	cv	0.993	1.152	0.962	1.101	1.054	1.000	1.231	1.136	

La Viscosidad Aparente se determinó a tres diferentes temperaturas: 177°C, 160°C y 135°C. El promedio, desviación estándar, (Desv. Est.), media y coeficiente de variabilidad, (c.v.) de los datos de Viscosidad Aparente, (η) de algunas muestras de Asfalto Modificado se presentan en la Tabla 20. El análisis estadístico de la η del Ac-20 también se muestra.

Tabla 24: Estadística descriptiva de la Viscosidad Aparente de algunas muestras de Asfalto Modificado.

		Ac-20	A5	B5	A12	E12	F12
η_{177}	Promedio	105.89	270.27	494.54	2140.27	1898.05	1756.55
	Desv est.	6.58	1.110158	46.52	36.35	429.43	197.07
	Media	105.78	270.26	493.12	2140.06	1873.6	1751.01
	cv	1.001	1.000004	1.003	1.0001	1.0131	1.0032
η_{160}	Promedio	203.09	503.65	985.28	3982.17	3410.3	3209.4
	Desv est.	15.97	2.19	99.01	33.57	864.23	587.75
	Media	202.77	503.65	982.08	3982.07	3355.1	3182.38
	cv	1.002	1.000004	1.0033	1.00002	1.0165	1.0085
η_{135}	Promedio	671.44	1529.15	2279.73	13684.7	10965.8	9901.25
	Desv est.	68.09	21.85	129.45	226.47	3575.50	3130.72
	Media	669.71	1529.07	2277.33	13683.42	10670.3	9650.60
	cv	1.003	1.00005	1.0011	1.00009	1.0277	1.026