



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – PROCESOS

**MODELADO VISCOELÁSTICO LINEAL EN MEZCLAS DE MALTENOS CON UN
COPOLÍMERO TRIBLOQUE ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
JOSÉ EDUARDO MARTÍNEZ LIMA

TUTOR PRINCIPAL
RAFAEL, HERRERA, NÁJERA, FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, D. F. NOVIEMBRE 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: DR. ÁNGEL ENRIQUE CHÁVEZ CATELLANOS
Secretario: DR. EMILIO BUCIO CARRILLO
Vocal: DR. LUIS MEDINA TORRES
1^{er}. Suplente: M. C. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO
2^{d o}. Suplente: DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA

Lugar donde se realizó la tesis:

LABORATORIO 213, EDIFICIO E, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a:

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Ingeniería Química por permitirme formar parte de esta gran institución y realizar mis estudios de maestría.

Al Dr. Rafael Herrera Nájera por su apoyo y sabia guía en la realización de este trabajo.

Al doctor Luis Medina por su apoyo a lo largo de este proceso.

Al CONACyT por la beca otorgada con el número 303691 para la realización de este proyecto.

A los integrantes del jurado por su cuidadosa revisión y valiosas aportaciones.

Y a todas las personas que en estos tres años fueron importantes para poder culminar este proyecto tan importante en mi vida.

Dedicatoria

A Carlos Barrón porque además de ser mi familia ha sido mi guía, consejero, médico de cabecera y amigo. Muchas gracias por todos estos años.

TABLA DE CONTENIDOS

INTRODUCCIÓN	6
OBJETIVOS	7
Objetivo General	7
Objetivos Particulares	7
ANTECEDENTES	9
Asfalto	9
Composición del Asfalto	9
Modificación de Asfaltos con Polímeros	11
Características del Polímero SBS	13
Interacción Polímeros/Maltenos	14
Reología y Viscoelasticidad Lineal	14
Modelos Reológicos	20
Modelo Multimodal de Maxwell	20
Modelo Fraccional de Stastna y Zanzotto	22
DESARROLLO EXPERIMENTAL	24
Preparación de las Mezclas Maltenos/SBS y Caracterización Reológica	24
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
Modelado Modelo Multimodal de Maxwell	30
Modelado Modelo Fraccional de Stastna y Zanzotto	40
CONCLUSIONES	49
APÉNDICES	52
A. Figuras Modelado con Modelo Multimodal de Maxwell	52
B. Figuras Modelado con Modelo Fraccional de Stastna y Zanzotto	59
REFERENCIAS	66

INTRODUCCIÓN

De acuerdo al modelo de emulsión, los asfaltos modificados con polímeros, AMP, están compuestos por una fase rica en polímero y una fase rica en asfaltenos; la primera es una fase donde el polímero es hinchado parcialmente y disuelto por los maltenos y la segunda está constituida por micelas de asfaltenos estabilizada por las resinas que forman parte de los maltenos. Las propiedades termomecánicas de los AMP están determinadas por el contenido de las fases presentes en el asfalto, es decir, del contenido de asfaltenos, maltenos y, evidentemente, de las características del polímero y la interacción de éste con el asfalto.

El efecto principal de mezclar asfalto con polímeros es el cambio de la relación fluidez-temperatura aumentando el intervalo de utilidad y vida del asfalto, tanto a bajas como a altas temperaturas. El comportamiento del AMP dependerá del grado de dispersión que tenga el polímero. Aunque aún no se conoce la interacción completa maltenos-polímero, existe evidencia de que la parte malténica del asfalto hincha el polímero formando partículas ricas en polímero lo cual produce en el asfalto una mayor resistencia mecánica.^{1,2-4} Sin embargo aún no están reportados muchos estudios sistemáticos donde se presente la interacción maltenos-polímero.

Las propiedades reológicas son las más usadas en el desarrollo de nuevas propiedades mecánicas en los AMP, por lo tanto el modelado de éstas es esencial en el afán de reducir las pruebas experimentales, de tal forma que se puedan obtener datos confiables de la relación asfalto/polímero de acuerdo a las características deseadas en un AMP. El uso de modelos matemáticos hace posible extender el intervalo de frecuencias más allá del límite reológico propio en los equipos, de tal forma que se puede predecir el comportamiento de los materiales a frecuencias fuera del intervalo de observación experimental. Aunque existe una gran cantidad de modelos para describir el comportamiento reológico de los materiales, pocos son los que requieren de menor cantidad de datos experimentales para su aplicación.⁵ Tanto el modelo multimodal de Maxwell como el modelo fraccional de Stastna y Zanzotto son modelos matemáticos que requieren de una sola variable independiente,⁵ como lo es la frecuencia ω . De tal forma que su aplicación resulta práctica en tanto se modele en la

región viscoelástica lineal. El modelamiento en ambos casos requiere de un espectro discreto de tiempos de relajación, esto es, tiempos de relajación dominantes, que son los mínimos para modelar el comportamiento reológico de un material estructurado. Así, cada tiempo de relajación, usado en los modelos, estará relacionado con una parte de la estructura del material.

En este estudio se modelaron mezclas maltenos/polímero a bajas (0.25, 0.35, 0.50, 1.0, 1.5, 2.0 % p/p) y altas (40, 50, 60, 80 % p/p) concentraciones de un polímero estireno, butadieno-estireno (SBS). Los maltenos se obtuvieron por el proceso de separación estándar con n-heptano del asfalto AC-20 proveniente de PEMEX Salamanca.⁶ Para investigar el efecto de la concentración de SBS sobre el comportamiento viscoelástico lineal de mezclas maltenos/polímero, MP, se obtuvieron las curvas maestras de los módulos de almacenamiento, G' , y pérdida, G'' , a partir de pruebas oscilatorias en la región de viscoelasticidad lineal para maltenos, SBS y mezclas a bajas y altas concentraciones de polímero. El comportamiento reológico de las mezclas se modeló con el Modelo Multimodal de Maxwell, MMM, y con el Modelo Fraccional de Stastna y Zanzotto, MF. Del modelado reológico se obtuvieron los parámetros de los modelos y se realizó un análisis de los mismos respecto a la concentración de SBS en las mezclas a fin de encontrar correlaciones parámetros/concentración de SBS.

OBJETIVOS

Objetivo general:

Aplicar los modelos Maxwell Multimodal y Modelo Fraccional para modelar el comportamiento reológico de mezclas maltenos/polímero a concentraciones bajas (0.25, 0.35, 0.50, 1.0, 1.5, 2.0% p/p) y altas (40, 50, 60, 80 %p/p) de copolímero de butadieno-estireno en bloque.

Objetivos particulares:

1. Describir el comportamiento reológico de las mezclas estudiadas con base en los modelos utilizados.
2. Determinar si existe correlación entre los parámetros de cada uno de los modelos mencionados y la concentración de SBS en las mezclas de maltenos/polímero.
3. Analizar si los modelos utilizados describen el comportamiento reológico de las mezclas maltenos/polímero a bajas y altas concentraciones de SBS, maltenos, SBS solo y asfalto AC-20.

ANTECEDENTES

Asfalto

El asfalto es un conjunto de hidrocarburos que puede ser obtenido de fuentes naturales o como residuo de la destilación del petróleo crudo. Una definición actual más general del asfalto es la de un material adhesivo, virtualmente no volátil, insoluble en agua, derivado del petróleo crudo o de origen natural que es casi completamente insoluble en tolueno, muy viscoso o casi sólido a temperatura ambiente.⁷

El uso del asfalto como material de pavimentación ha sido reconocido incluso antes de la era cristiana, sin embargo no fue hasta comienzos del siglo XIX cuando se desarrollaron nuevas aplicaciones, dando como resultado su utilización como impermeabilizante, adhesivo en mezclas asfálticas, material para techado y más recientemente como recubrimiento en el manejo de desechos.⁸ Sin embargo, la mayor parte del asfalto producido en el mundo sigue utilizándose en la industria de la pavimentación. Esto ha generado gran interés por el conocimiento de las propiedades reológicas del asfalto por su importancia en la aplicación, calidad y manufactura del mismo.

Composición del asfalto

La composición química exacta del asfalto es dependiente del petróleo crudo de origen y del proceso de obtención, estos procesos pueden cambiar las propiedades físicas del asfalto de forma drástica si ocurre un crackeo térmico. El análisis elemental indica que la mayoría de los asfaltos contiene entre 79-88% en peso de carbono, 7-13% en peso de hidrógeno, 8% en peso de azufre, 2% en peso de oxígeno, 3% en peso de nitrógeno y algunas trazas metálicas de níquel y vanadio.⁸ Sin embargo y, debido a la complejidad y variabilidad en los compuestos hidrocarbonados del asfalto de diferentes orígenes, en el siglo XX se desarrolló la técnica de extracción por disolventes, la cual separaba a los compuestos solubles del asfalto en una fracción llamada maltenos y a los insolubles en otra llamada asfaltenos. Posteriormente, en los intentos por separar más fracciones de las mencionadas

anteriormente, el método se modificó y simplificó con el uso de la cromatografía de líquidos. Gracias a este método la composición del asfalto ahora es dada en términos de las fracciones de *saturados*, *aromáticos*, *resinas* y *asfaltenos*, también llamadas fracciones SARA (Figura 1).

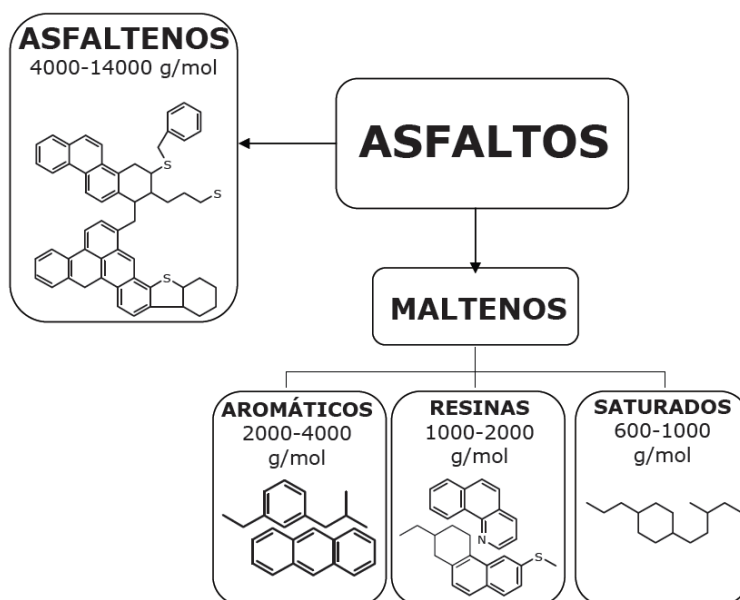


Figura 1. Composición general del asfalto.⁹

El resultado de esta separación de fases solubles e insolubles, dio como resultado el modelo coloidal sugerido por Rosinger¹⁰ (1914) y más tarde atribuido a Nellensteyn¹¹ (1923) donde se considera que los asfaltenos, fase dispersa, forman micelas suspendidas en los maltenos, fase continua, (Figura 2) En este sistema bifásico los asfaltenos tienen tendencia a absorber la fracción aromática más pesada de los maltenos y a formar micelas complejas en suspensión. Estas micelas asfálticas son estabilizadas por las resinas, componentes polares en la fase malténica.¹²⁻¹⁵ Si los maltenos contienen suficientes compuestos aromáticos como para que los asfaltenos se saturen, las micelas formadas se pueden mover fácilmente en la fase continua y la solución coloidal se encuentra en estado sol. Por el contrario si no se tienen suficientes compuestos aromáticos las micelas se mueven menos y forman redes, estas estructuras se designan con el nombre de gel y le confieren al asfalto propiedades elásticas, resultando en una mayor rigidez.

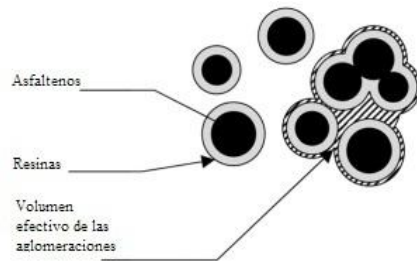


Figura 2. Estructura coloidal del asfalto. Asfaltenos representados por círculos negros, dispersos en la fase malténica.⁵

La composición química y la estructura de los asfaltos son extremadamente complejas; sin embargo, se ha podido establecer que estas tienen influencia considerable en las propiedades mecánicas del asfalto, las cuales además dependen de la temperatura. Por tal motivo y con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de los asfaltos, se han utilizado diferentes aditivos, entre los que se destacan las fibras celulósicas, ácido polifosfórico, asbestos, fibras de vidrio, azufre y principalmente polímeros, siendo estos dos últimos los de mayor uso⁵.

Las mezclas asfálticas convencionales no son capaces de resistir la acción conjunta del tránsito y el clima, lo cual puede provocar deformación permanente a temperaturas altas (~60°C) debido al reblandecimiento, y fracturas a temperaturas bajas (~ -10°C) porque se vuelve quebradizo. Estas características son las que se combaten mediante la mezcla con polímeros, para aumentar la rigidez a temperaturas altas (~80°C) y la elasticidad a temperaturas bajas (-20°C). Además se debe considerar que el polímero a emplear debe ser compatible con el asfalto, práctico, económico y resistente a la degradación.

Modificación del asfalto con polímeros

El consumo total del asfalto en México anualmente es de entre 1.8 y 2.4 millones de toneladas anuales, de las cuales, hasta el 2008, solo se modificaba el 10% con elastómeros, plastómeros y otros productos.¹⁷ Mundialmente el asfalto se ha modificado con polímeros y copolímeros, ya que estos proveen al asfalto de una mayor dureza a temperaturas altas y de una mayor elasticidad a temperaturas bajas. Los copolímeros más usados en la

modificación de asfaltos son los de estireno-butadieno (SBR), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), etileno-propileno-dieno (EPDM), etileno-acetato de vinilo (EVA), y el propileno atáctico (APP).¹⁸⁻²¹ Siendo los SBS los polímeros más utilizados por su relativo bajo costo y por su compatibilidad con un gran número de asfaltos.³⁸

Es evidente que las propiedades de los asfaltos modificados con polímeros (AMP) están determinadas tanto por las propiedades del asfalto como por las del polímero, modificándose en función del valor de la relación asfalto/polímero así como del proceso de aplicación del polímero. En términos generales se pueden distinguir dos extremos, uno donde existe mayor cantidad de asfalto en relación al polímero, que se verá gobernado por las características del asfalto y otro donde existe una inversión de fases, donde el polímero será la fase continua, de modo que la mezcla exhiba propiedades muy semejantes a las del polímero. En el caso de este estudio se investigó el comportamiento en las mezclas maltenos/SBS, MP, debido a que se ha observado que la interacción que tiene la parte malténica del asfalto y los polímeros juega un papel importante en las propiedades de los AMP.^{3,4,22}

Las partículas poliméricas del tipo SBS interactúan con los maltenos de forma que el bloque elastomérico es preferentemente hinchado por los maltenos produciendo una fase rica en polímero de un gran volumen. De esta forma los AMP están formados dos macrofases: una fase rica en polímero, FRP, consistente del polímero hinchado en algunos constituyentes de bajo peso molecular del asfalto (maltenos) y otra rica en asfaltos, FRA, consistente en una fase bituminosa enriquecida con asfaltos que no contiene polímero, puesto que éste interacciona con los maltenos únicamente.³⁷ La morfología y el comportamiento reológico de los AMP están determinados, por la distribución e interacción de las fases FRP y FRA, las características moleculares del polímero, las relaciones asfaltos/maltenos y maltenos/polímero y las condiciones de mezclado.

Características del polímero empleado (SBS)

Los elastómeros del tipo estireno-butadieno-estireno, SBS, se caracterizan por comportarse como termoplásticos ya que pueden fluir en caliente y como caucho vulcanizado cuando se encuentran a temperatura ambiente. Cuando el polímero se dispersa en el asfalto caliente, los dominios del poliestireno se ablandan y pueden disolverse parcial o completamente, cuando se enfrían los bloques de poliestireno se asocian actuando como reticulantes de los bloques de elastómeros dispersos, lo que le proporciona al AMP propiedades elásticas similares a las del caucho vulcanizado.²¹

La preferencia del uso de polímeros SBS para la modificación de asfaltos se basa en su naturaleza termoplástica a altas temperaturas y en su capacidad de formar redes más estables a temperaturas bajas, además de su compatibilidad con los asfaltos.²³ El SBS se polimeriza por partes, de modo que se forman cadenas rígidas de poliestireno y elásticas de polibutadieno unidas entre sí. Ambas partes de la molécula de SBS son inmiscibles y combinan propiedades de termoplásticos y elastómeros, además, estos polímeros forman cadenas entrelazadas, lo que proporciona rigidez dificultando el movimiento de las cadenas.²³ La morfología de estos polímeros es bifásica, con dominios esféricos formados por la parte estirénica dentro de una matriz de polibutadieno, de esta forma los dominios actúan como entrecruzamientos físicos formando redes elastoméricas con capacidad de conservar su forma aún después de ser deformado,^{23,24} ver Figura 3.



Figura 3. Red polimérica estireno-butadieno.⁶

La cadena principal del polímero SBS está constituida por tres segmentos; el primero es una larga cadena de poliestireno, el segundo es una cadena de polibutadieno, y el último es otra larga sección de poliestireno. Este polímero se obtiene usando una polimerización aniónica viviente.^{24,25}

Los polímeros del tipo SBS son suficientemente compatibles con los maltenos, por lo que forman partículas ricas en polímero (polímero hinchado con maltenos). La fase rica en polímero consiste en una red polimérica en la que los bloques de poliestireno, b-PS, son los “nudos” que mantienen unidos a los bloques de polibutadieno, b-PB. A temperaturas bajas los b-PB se deforman, ya que su Tg es de aproximadamente -90°C, asimilando los esfuerzos a los que pudiera someterse el AMP e impidiendo que se fracture. A temperaturas mayores a los 100°C los b-PS incrementan la resistencia al flujo del AMP, puesto que su Tg es de alrededor de los 100°C.^{6,26}

Las características del SBS empleado en este estudio se enlistan en la Tabla 1.⁶

Tabla 1. Características del copolímero SBS25.

	Arquitectura	Mn total (g/mol)	IP	% estireno final	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH (J/g)
SBS25	Tribloque	158000	1.29	23	-68	21	18

Interacción Polímero/Malthenos

Muchas son las investigaciones que se han llevado a cabo respecto a la modificación de asfaltos con polímero, sin embargo, aún no se ha logrado establecer con claridad el mecanismo de interacción entre el asfalto y el polímero. En las investigaciones reportadas en la última década, se destaca el hecho de que el polímero interactúa solamente con la parte ligera del asfalto. Ho³⁷ afirmaba que la parte malténica del asfalto hincha al polímero, siendo la única parte del asfalto involucrada. La microestructura de estas mezclas (malthenos/polímero) es de naturaleza bifásica a nivel microscópico; con una parte rica en polímero hinchada por los compuestos aromáticos, y otra formada por los malthenos libres.

Al igual que en los AMP, en las mezclas maltenos/polímero, M/P, la morfología y comportamiento reológico dependerá de las características del polímero, el origen de los maltenos, las condiciones de mezclado y, por supuesto, de la relación M/P en la mezcla.

En las mezclas con bajo contenido de polímero la red polimérica se localiza como partículas esféricas o hilos dentro de la fase continua (maltenos), mientras que con el aumento de la concentración de polímero, la red ocupara más espacio, por efecto del aumento de la fracción volumen, hasta el grado en que se dé una inversión de fases, con la FRP como la fase continua.

Reología y viscoelasticidad lineal

Se considera a la reología como la ciencia que estudia el flujo y la deformación de los todos materiales. Sin embargo y dado los intereses de la industria, el estudio de la reología se ha enfocado específicamente en materiales de importancia industrial que exhiben un comportamiento intermedio entre los sólidos ideales (Hooke 1678) y los líquidos viscosos (Newton 1687) a los cuales se les llama materiales viscoelásticos.²⁷ En los materiales viscoelásticos el esfuerzo no sólo es función de la deformación instantánea o de la rapidez de deformación instantánea (como lo es en los sólidos elásticos y en los líquidos viscosos, respectivamente), sino de ambas y además es función de la historia de deformaciones.

El carácter viscoelástico de un material depende tanto de su naturaleza como de las condiciones de deformación a las que es sometido; cada una de estas deformaciones se asocia con un tiempo característico del material, definido como el tiempo en que se relaja un esfuerzo aplicado. A la relación temporal entre el tiempo característico y el tiempo de observación se le conoce como el número de Deborah (Ecuación 1), el cual es una medida cualitativa que indica que tan sólido o fluido es un material en relación con la deformación o deformaciones a las que es sometido.

$$De = \frac{\lambda}{t_{ob}} = \frac{\text{tiempo característico del material}}{\text{tiempo de observación}} \quad (1)$$

El número de Deborah está delimitado por el comportamiento del sólido, cuando $De \rightarrow \infty$, y por el comportamiento del líquido, cuando $De \rightarrow 0$.

Una manera comúnmente usada para caracterizar el comportamiento de los materiales viscoelásticos es a través de la medición de las funciones materiales viscoelásticas lineales. Estas funciones están restringidas a deformaciones y a velocidades de deformación de magnitudes pequeñas, donde el esfuerzo es independiente de la deformación. Las relaciones entre el esfuerzo y la deformación, se describen generalmente mediante ecuaciones constitutivas.

Si se considera un cambio diferencial en el esfuerzo debido a un cambio en la deformación se tiene:

$$d\sigma = Gd\gamma \quad (2)$$

Donde σ =esfuerzo, G = módulo de relajación de esfuerzos y γ = deformación.

La ecuación anterior también se puede escribir como:

$$d\sigma = G \frac{d\gamma}{dt} dt = G\dot{\gamma}dt \quad (3)$$

Donde $\dot{\gamma}$ = rapidez de deformación.

Una deformación relativamente grande se puede estimar sumando los efectos de pequeñas deformaciones; se puede expresar como una integral que tome en cuenta la historia de deformaciones que ha sufrido el material, Ecuación 4.

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t')\dot{\gamma}(t')dt' \quad (4)$$

Donde t es el tiempo, $G(t)$ es el módulo de relajación de esfuerzos y $\dot{\gamma}$ es la rapidez de deformación.

Si la deformación se da de forma sinusoidal, entonces el esfuerzo también oscilará sinusoidalmente a la misma frecuencia pero corrido por un ángulo δ con referencia a la

onda de deformación. Este ángulo de desfase depende de las características del material y del proceso de deformación.

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (5)$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (6)$$

La función de la onda de esfuerzo, Ecuación 6, se puede descomponer en dos ondas de la misma frecuencia, una en fase con la onda de deformación y una 90° fuera de fase con la onda de deformación.

$$\sigma = \sigma'_0 \text{sen}(\omega t) + \sigma''_0 \cos(\omega t) \quad (7)$$

La descomposición anterior presenta dos módulos dinámicos, el módulo elástico o módulo de almacenamiento (G') y el módulo viscoso o módulo de pérdida (G''), definidos por las Ecuaciones 8 y 9 respectivamente.

$$G' = \frac{\sigma'_0}{\gamma_0} \quad (8)$$

El módulo de almacenamiento (Ecuación 8) describe el comportamiento elástico del material y está definido como el esfuerzo en fase con la deformación dividido por la deformación. G' representa la energía almacenada y recuperada por ciclo de deformación.

$$G'' = \frac{\sigma''_0}{\gamma_0} \quad (9)$$

Por otro lado, G'' (Ecuación 9) describe la respuesta al comportamiento viscoso del material y está definida como el esfuerzo 90° fuera de fase con la deformación dividido por la deformación. G'' es una medida de la energía disipada (o perdida) en forma de calor por ciclo de deformación.

El cociente de estos módulos (Ecuación 10), es una medida de la relación entre la energía disipada y la energía acumulada por ciclo de deformación. La $\tan(\delta)$ es una función que representa la viscoelasticidad en los materiales, ya que los materiales con dichas

características presentan siempre una contribución elástica y viscosa representada por ambos módulos.

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (10)$$

La respuesta general más completa de líquidos estructurados para G' y G'' se representa en la Figura 4, donde se pueden encontrar regiones específicas que representan cualitativamente el comportamiento de materiales viscoelásticos. La respuesta del material a diferentes frecuencias (i.e escalas de tiempo) se debe a la contribución de los diferentes mecanismos a nivel molecular que determinan el comportamiento de los materiales, de tal forma que un intervalo de frecuencias específico puede ser atribuido a ciertos mecanismos.²⁸

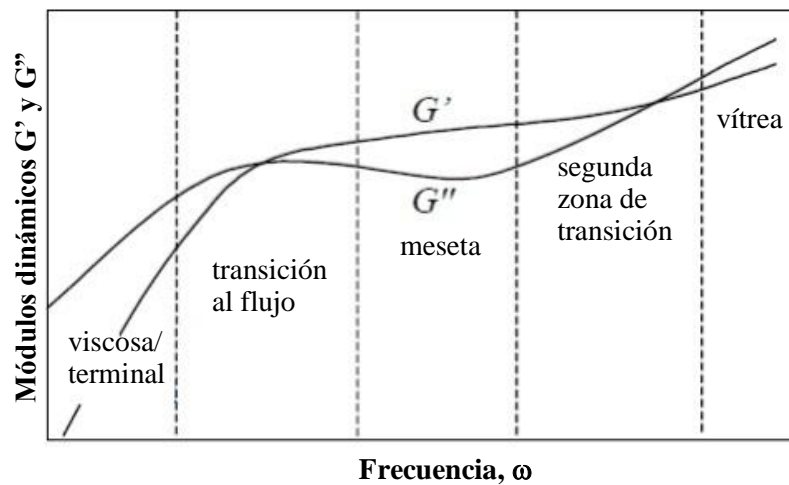


Figura 4. Representación de las zonas viscoelásticas para los módulos dinámicos G' y G'' en función de la frecuencia (escala log-log).²⁹

La región viscosa o terminal, donde G'' predomina y prevalece el comportamiento viscoso. Todos los materiales presentan esta región, incluso los sólidos, pero la frecuencia donde es apreciable es a veces tan baja que la mayoría de instrumentos oscilatorios no la detectan. A frecuencias suficientemente bajas G'' es lineal con el incremento de la frecuencia y G' tiene una relación cuadrática.

La región de transición al flujo se llama así debido a que el comportamiento viscoso se vuelve significativo a frecuencias por debajo de $G' = G''$ (frecuencia de cruce). A veces éste punto, donde ambos módulos se cruzan, se puede notar en el intervalo de frecuencias del experimento. En el modelo de Maxwell ésta frecuencia de cruce está dada por $\omega_c = 1/\lambda$; donde λ es el tiempo de relajación principal y ω_c la frecuencia de cruce.

La zona de meseta se encuentra en la parte donde el comportamiento elástico es dominante. Aunque en la mayoría de casos esta región parece una meseta plana, siempre existe un ligero incremento en G' con la frecuencia, aunque sólo sea un pequeño porcentaje por década de frecuencia. En esta zona, el valor de G'' siempre es menor que el de G' , y en ocasiones es considerablemente menor, tanto como $G'/G'' = 15$ en el punto mínimo de G'' .²⁹

La segunda zona de transición (segundo punto de cruce de G' y G'') es visible cuando $G'' > G'$, debido a los mecanismos de disipación y a la relajación a altas frecuencias. En este punto se puede encontrar otra frecuencia de cruce característica ω_{c2} . A frecuencias muy altas se encuentra usualmente una región vítrea, donde G'' predomina y continúa aumentando más rápido que G' .

En el intervalo de frecuencias típicas disponibles en los reómetros comerciales (0.0001-1000 Hz) usualmente se pueden observar sólo dos de las regiones descritas anteriormente.²⁹ Las regiones que son visibles en forma experimental dependen del tiempo de relajación máximo del material, de tal forma que si $\omega\lambda_{\max} \sim 1$, entonces se observarán la región viscosa y de transición. Si $\omega\lambda_{\max} > 1$, entonces sólo se verá la región de meseta. Por otro lado para muchas soluciones de polímeros diluidos $\omega\lambda_{\max} < 1$, en este caso G'' siempre predomina. Este último caso corresponde a las mezclas MP con bajas concentraciones de polímero en este estudio.

El intervalo de frecuencias se puede extender artificialmente haciendo uso de diferentes temperaturas de forma que todas las regiones descritas sean visibles para un material, o bien, usando modelos matemáticos.

Modelos Reológicos

Modelo de Maxwell Generalizado

El modelo de Maxwell fue desarrollado hace casi 150 años, como un intento para explicar la viscosidad de los gases, donde se proponía que éstos fluidos manifestaban tanto propiedades elásticas como viscosas. La ecuación constitutiva que representa el comportamiento antes descrito es:

$$\sigma + \lambda \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \eta_0 \dot{\gamma} \quad (11)$$

En la Ecuación 11 σ es el esfuerzo de deformación, λ y G son el tiempo característico y el módulo elástico del material respectivamente y $\dot{\gamma}$ es la rapidez de deformación. La ecuación anterior es la expresión más simple para el esfuerzo de corte en un fluido que tiene propiedades tanto viscosas como elásticas. Se puede apreciar que, en estado estacionario, la Ecuación 11 se simplifica a la ecuación de un fluido newtoniano mientras que si se tiene un cambio en el esfuerzo respecto al tiempo, la derivada parcial predomina y al resolverla se obtiene la ecuación de Hooke.

Haciendo uso de transformadas de Fourier³¹ se pueden obtener expresiones para los módulos elástico y viscoso (G' y G'') en función de la frecuencia; Ecuaciones 12 y 13.

$$G' = G_{0i} \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (12)$$

$$G'' = G_{0i} \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \quad (13)$$

En las expresiones 12 y 13 se supone que un solo tiempo de relajación gobierna la respuesta del material a una perturbación; sin embargo, existe evidencia experimental de la existencia de una distribución de tiempos de relajación³² responsables del comportamiento mecánico de materiales reales y complejos.

Ya que los asfaltos son materiales complejos, se alejan del comportamiento que predice el modelo de Maxwell simple, debido a que contienen multiestructuras que no se relajan

uniformemente cuando se aplica un esfuerzo externo. En realidad los materiales como el asfalto y los polímeros están constituidos por macromoléculas de diferente tamaño con un espectro de pesos moleculares. Cada peso molecular tiene asociado un modo de relajación (tiempo característico), sin embargo esto tiene como consecuencia el uso de un número muy grande de modos de relajación para poder modelar estos materiales. En la práctica se propone un espectro discreto de tiempos de relajación, esto es, tiempos de relajación dominantes que permitan modelar el comportamiento reológico experimental. Por lo anterior, los valores globales del módulo elástico (G') y viscoso (G'') pueden ser descritos, para un material real, utilizando un número suficiente de elementos elásticos (resortes) y viscosos (amortiguadores) que representen la microestructura de cualquier sistema físico que pueda almacenar y disipar energía.

En el Modelo Multimodal de Maxwell (MMM) se consideran n elementos formados cada uno por un resorte y un amortiguador como se muestra en la Figura 5. Cada uno de estos elementos de Maxwell (pares resorte-amortiguador) tiene asociado un tiempo de relajación λ_i y un módulo elástico G_i .

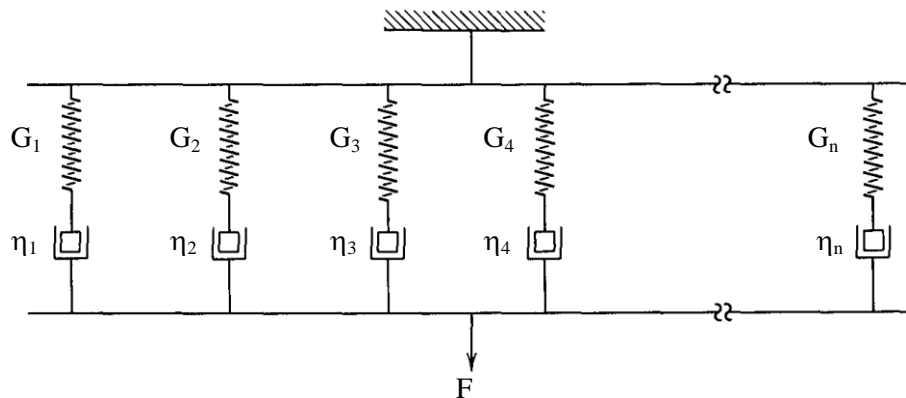


Figura 5. Representación esquemática del Modelo de Maxwell Multimodal (MMM).

Esta representación del modelo permite sumar las contribuciones viscoelásticas de cada elemento de Maxwell, de tal forma que las expresiones para el modelo Generalizado de Maxwell son:

$$G' = \sum_{i=1}^n G_{0i} \frac{\omega^2 \lambda_{0i}^2}{1 + \omega^2 \lambda_{0i}^2} \quad (14)$$

$$G'' = \sum_{i=1}^n G_{0i} \frac{\omega \lambda_{0i}}{1 + \omega^2 \lambda_{0i}^2} \quad (15)$$

El MMM es un modelo viscoelástico capaz de representar el comportamiento viscoelástico de los materiales en la zona viscoelástica lineal de forma razonable.³³

Modelo Fraccional de Stastna y Zanzotto

El modelo viscoelástico de Stastna y Zanzotto³⁴ (1994) se desarrolló con el fin de modelar el comportamiento reológico de asfaltos y asfaltos modificados con polímeros. Las principales consideraciones del modelo son que, al igual que en el modelo de Maxwell, G^* fuera una función de la variable real ω que pudiera representar bien varias funciones materiales y que empleara el menor número de parámetros para modelar. De tal forma que el modelo fuera flexible y que pudiera simular una gran variedad de sistemas en la región de viscoelasticidad lineal.³⁴

Este modelo fue desarrollado suponiendo que la respuesta viscoelástica de un material puede ser descrita por la ecuación constitutiva general para la viscoelasticidad lineal (Ecuación 16); donde la respuesta de un fluido viscoelástico, sometido a pequeñas deformaciones en un experimento de corte oscilatorio de pequeña amplitud, se da en términos del modulo complejo (G^*). En este modelo se propone que G^* puede ser descrito por una función racional elevada a una potencia fraccional β , Ecuación 16.

$$G^*(\omega) = i\eta_0\omega \left[\frac{\prod_{k=1}^m (1 + i\omega\mu_k)}{\prod_{k=1}^n (1 + i\omega\lambda_k)} \right]^\beta \quad (16)$$

Donde $i = \sqrt{-1}$, μ_k, λ_k son tiempos de relajación mayores a 0, el exponente β sólo puede tomar valores $0 < \beta < 1$, m y n son el número de tiempos de relajación μ_k, λ_k , respectivamente

y deben cumplir con la restricción $m < n$, η_0 es la viscosidad newtoniana y G^* es el módulo complejo.

El ángulo de desfase $\delta(\omega)$, para este modelo está dado por la Ecuación 17:

$$\delta(\omega) = \frac{\pi}{2} + \beta \left[\sum_{k=1}^m \arctan(\mu_k \omega) - \sum_{k=1}^n \arctan(\lambda_k \omega) \right] \quad (17)$$

Los parámetros del modelo son dos conjuntos de tiempos de relajación diferentes (λ_k y μ_k), η_0 que es el valor límite de la viscosidad cuando $\omega \rightarrow 0$, y la potencia fraccional β . El número de tiempos de relajación es flexible pero existe la restricción de $m < n$, donde m es el número de tiempos de relajación μ_k y n es el número de tiempos de relajación λ_k .

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Preparación de las mezclas y caracterización reológica⁶

La separación de maltenos y asfaltenos se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento propuesto en los estándares ASTM D3279-90 y ASTM D4124-86. Una vez separados maltenos de asfaltenos, los maltenos se mezclaron con un polímero SBS25 que es un polímero en bloque muy utilizado en la modificación de asfaltos y está compuesto por un tribloque estireno-butadieno-estireno.

Las mezclas maltenos/polímero (MP) se dividieron en dos grupos, tomando en cuenta el porcentaje en peso del SBS25 en la mezcla. De tal forma se obtuvieron mezclas con bajas concentraciones (0.25, 0.35, 0.50, 1.0, 1.5 y 2.0 % p/p SBS) y mezclas con altas concentraciones (40, 50, 60, 80 %p/p SBS).

Todas las mezclas preparadas previamente (muestras en forma de obleas congeladas) se colocaron, una por una, en un reómetro modelo AR2000 TA de esfuerzo controlado equipado con una geometría de placas paralelas de 25 mm de diámetro con un espacio anular de $\Delta h = 0.5$ mm (ver Figura 6). Todas las pruebas reológicas se realizaron al menos por duplicado utilizando temperaturas de referencia para la construcción de las curvas maestras de (50 °C) bajas concentraciones y (120 °C) altas concentraciones de polímero. Una vez obtenidos los módulos dinámicos de todas las mezclas, se procedió a la fabricación de las curvas maestras de G' y G'' , mismas que se utilizaron para el modelado con el modelo multimodal de Maxwell y el modelo fraccional de Stastna y Zanzotto.

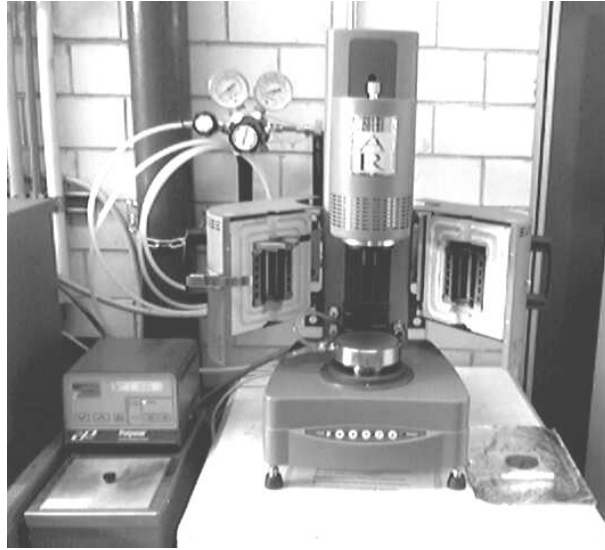


Figura 6. Reómetro de esfuerzos controlados (modelo AR200)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El comportamiento viscoelástico del asfalto AC-20, SBS, maltenos y de las mezclas MP fue obtenido en forma de las curvas maestras del módulo elástico o módulo de almacenamiento, G' , el módulo viscoso o módulo de pérdida, G'' y del ángulo de fase δ . Estas curvas proporcionan información sobre la resistencia a la deformación de los materiales cuando son sometidos a una deformación cortante. Las curvas maestras se construyeron con la aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura, PSTT.

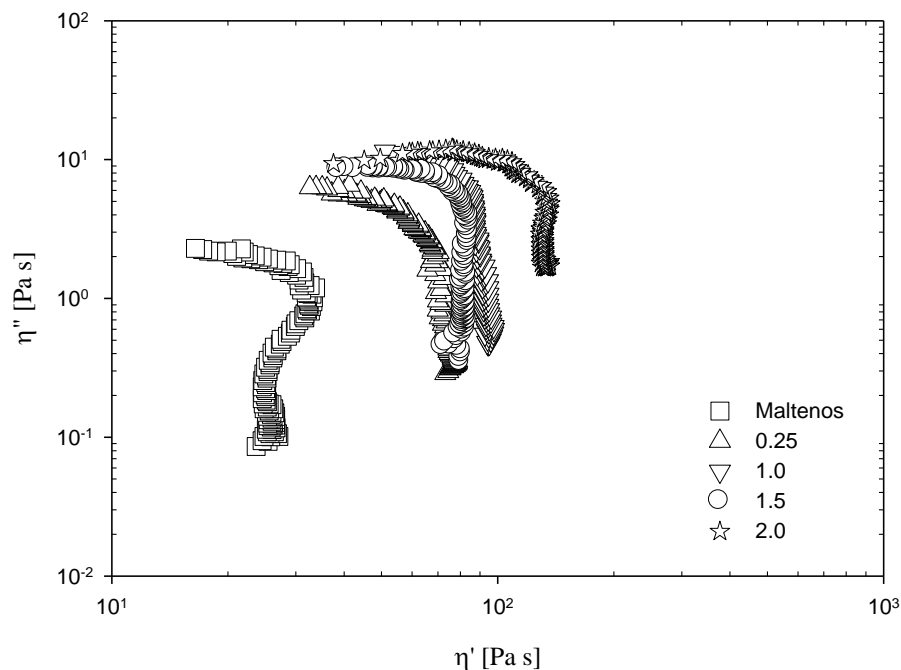


Figura 7. Diagrama Cole-Cole de las mezclas maltenos/polímero a bajas concentración.

En el diagrama de Cole-Cole³⁵ (Figura 7), se puede apreciar el efecto que tiene el SBS sobre la viscosidad de los maltenos aún a bajas concentraciones. Los resultados muestran que el comportamiento de las componentes (η' , η'') de la viscosidad compleja η^* es muy parecido en todas estas mezclas de MP. Aunque el comportamiento de estas mezclas es predominantemente viscoso la adición de SBS a los maltenos produce una mayor viscoelasticidad siendo más evidente este efecto en la mezcla MP al 2% en peso de SBS, en

donde la componente viscosa (η') de η^* aumenta 1 orden de magnitud respecto a la de los maltenos. Este comportamiento puede asociarse con un mayor grado de interconectividad en la fase dispersa (fase polimérica) como se puede apreciar en la Figura 8, donde se muestra la dispersión del SBS en la fase malténica para las mezclas MP a bajas concentraciones.

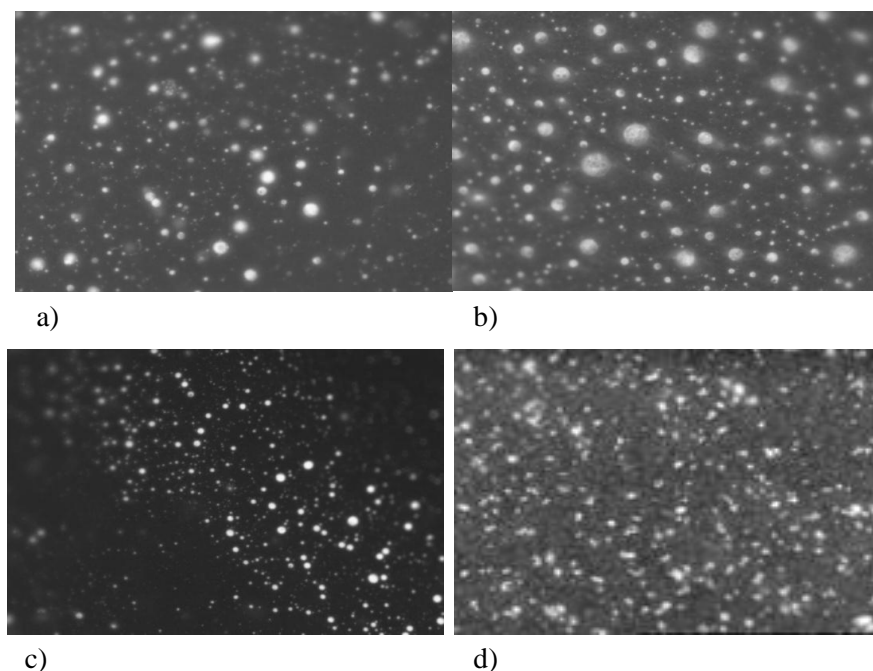


Figura 8. Imágenes de microscopía de fluorescencia (20X) de mezclas maltenos/polímero. a) 0.25, b) 0.5, c) 1.0 y d) 2.0 %p/p de SBS.

El efecto de concentraciones mayores al 2% de SBS en las mezclas, basado en la mayor dispersión de las partículas en los maltenos, es la posible formación de estructuras de redes poliméricas localizadas, que con mayor concentración de SBS pueden pasar a formar una red continua. Esto concuerda con otros estudios, donde también se pueden apreciar cambios notables en el comportamiento reológico de mezclas de asfaltos con concentraciones de SBS entre 2% y 5% en peso.^{39,40}

En las mezclas a bajas concentraciones el comportamiento reológico es dominado por la fase malténica, mientras que a altas concentraciones la fase polimérica domina. Esto se

puede apreciar en el diagrama de Han (Cole-Cole modificado),³⁰ Figura 9, donde se grafica el módulo elástico, G' , vs el módulo viscoso, G'' . En la Figura 9 se distinguen claramente dos series de curvas; a altas concentraciones se puede observar que el comportamiento de las curvas es muy similar al del polímero y a bajas concentraciones las curvas son más parecidas a los maltenos. Sin embargo, para ambas series de curvas el comportamiento es muy similar. Claramente se observa que la componente viscosa predomina sobre la elástica puesto que, en casi todo el intervalo de frecuencias para todas las mezclas MP, se cumple que $G'' > G'$. En el caso de las mezclas a altas concentraciones la componente elástica se hace más predominante a frecuencias altas sobrepasando en equimódulo $G' = G''$, este comportamiento indica que la fase rica en polímero de las mezclas es dominante, lo cual evidencia la existencia de una red polimérica estable mecánicamente al flujo.

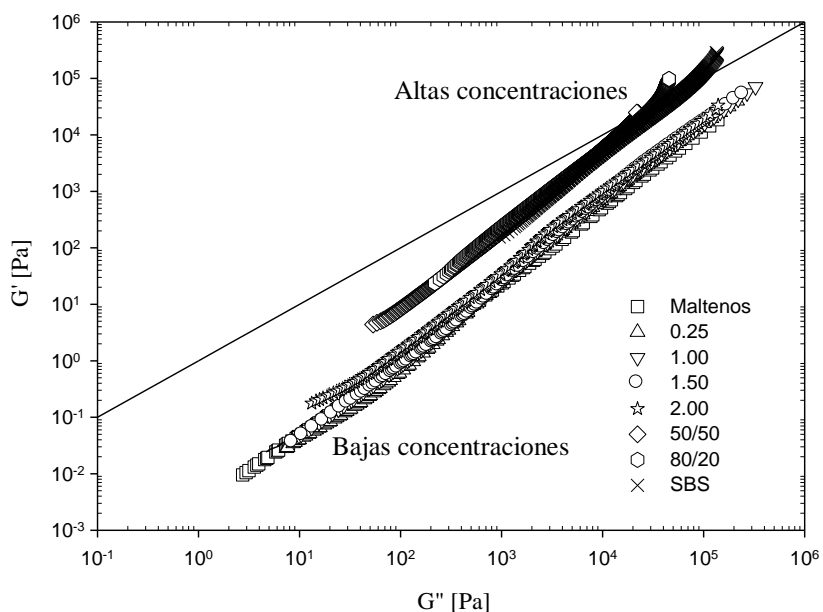


Figura 9. Diagrama de Han para las mezclas MP a bajas y altas concentraciones.

Información similar se puede observar en el diagrama van Gorp-Palmen (vGP),³⁰ Figura 10, donde se distinguen dos series de curvas basadas en el contenido de SBS en las mezclas. En este diagrama es evidente que la adición de polímero tiene una relación directa con el incremento en la viscoelasticidad del material, lo que resulta en maltenos modificados con polímero (MMP) con una mayor fase rica en polímero y una mayor resistencia

termomecánica. Los resultados también indican que, en el intervalo de frecuencias de estudio, los maltenos se comportan como materiales viscoelásticos con un comportamiento predominantemente viscoso, ya que por debajo de valores de $|G^*| = 10^3$ el ángulo de fase δ tiene valores muy cercanos a 90° , este valor de δ se asocia con el comportamiento viscoso,²⁹ mismo que es dominante en las mezclas a bajas concentraciones de SBS.

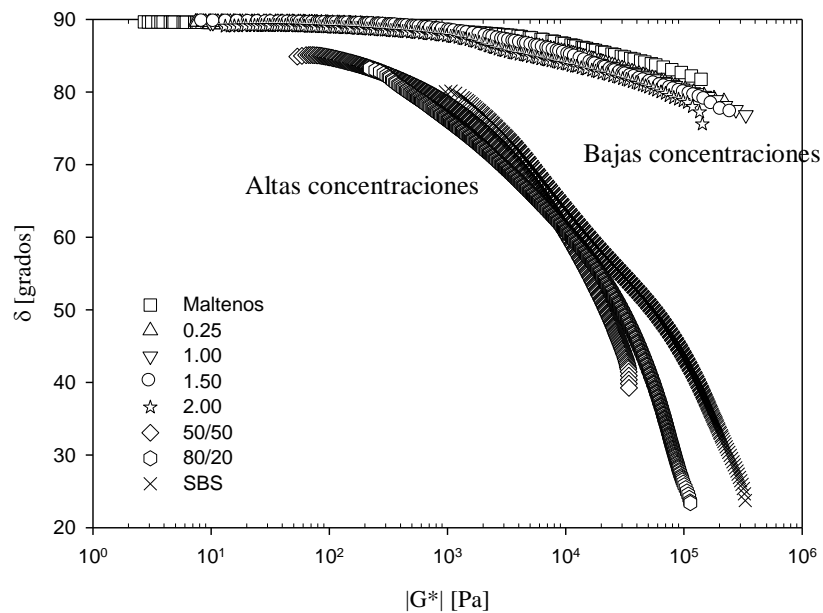


Figura 10. Diagrama van Gorp-Palmen (vGP) para las mezclas M/P a bajas y altas concentraciones.

Los cambios observados en el comportamiento reológico de los maltenos a medida que aumenta la frecuencia, se pueden asociar a cambios estructurales relativamente pequeños. Del mismo modo los cambios en el comportamiento reológico de las mezclas a altas concentraciones son más apreciables, evidenciando así una estructura más elástica puesto que δ decrece abruptamente a frecuencias, valores de $|G^*|$, mayores como se observa en la Figura 10.

Modelado con el modelo multimodal de Maxwell

Los resultados del modelado con el MMM se presentan primero para maltenos y las mezclas M/P a bajas concentraciones de polímero, seguidos por los resultados para el SBS y las mezclas M/P a altas concentraciones. El modelado se llevó a cabo suponiendo valores de las parejas módulo elástico y tiempo de relajación, (G_{0i}, λ_{0i}) , del modelo de Maxwell (Ecuaciones 18 y 19), de tal forma que se reprodujera de la mejor manera posible el comportamiento reológico de los módulos elástico y viscoso con el menor número posible de parejas. El uso de tiempos de relajación, parejas (G_{0i}, λ_{0i}) , suficientes para reproducir los datos experimentales en la mayor parte del intervalo de frecuencias puede considerarse apropiado en tanto cumpla con parámetros materiales como η_0 ,³⁶ que para el MMM está dada por la Ecuación 20.

$$G' = \sum_{i=1}^n G_{0i} \frac{\omega^2 \lambda_{0i}^2}{1 + \omega^2 \lambda_{0i}^2} \quad (18)$$

$$G'' = \sum_{i=1}^n G_{0i} \frac{\omega \lambda_{0i}}{1 + \omega^2 \lambda_{0i}^2} \quad (19)$$

$$\eta_0 = \sum_{i=1}^n G_{0i} \lambda_{0i} \quad (20)$$

El criterio de convergencia, Ecuación 20, para el MMM es la suma de los productos de las parejas G_{0i}, λ_{0i} , del espectro de relajación discreto utilizado para modelar los datos experimentales. Para el valor de η_0 , se tomó en cuenta que la viscosidad compleja $\eta^* = \eta' - i\eta''$, cuando la frecuencia ω tiende a cero, se vuelve $\eta^* = \eta'$, puesto que la componente imaginaria, η'' , relacionada a la respuesta elástica, pierde importancia a frecuencias bajas, por lo tanto $\eta'(\omega) \rightarrow \eta(\dot{\gamma}) = \eta_0$.²⁹

En las Figuras 11 y 12 se muestran dos ejemplos del modelado con el MMM, utilizando los módulos dinámicos (G' , G'') y el resultado del modelamiento con el Modelo Multimodal de Maxwell (MMM), graficados con respecto a la frecuencia (ω). Las Figuras 11 y 12, son representativas del modelado para todo el intervalo de mezclas en este estudio, bajas y altas

concentraciones de polímero. La Figura 11 corresponde a la mezcla con 0.25% p/p de SBS, y la Figura 12 a la mezcla MP 20/80; 20% maltenos 80% SBS.

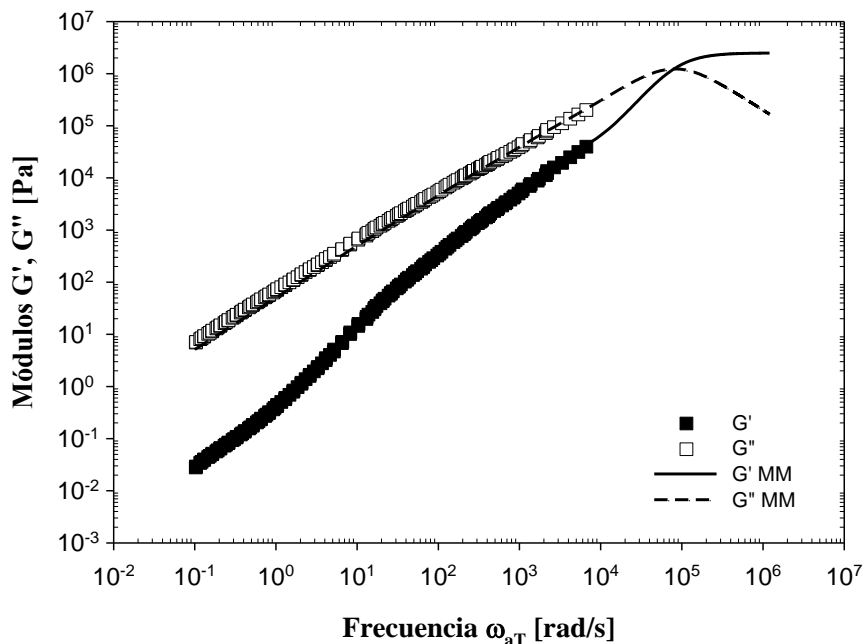


Figura 11. Módulos de almacenamiento y pérdida para la mezcla con 0.25% p/p de SBS25, y el ajuste con 5 modos de Maxwell.

En las Figuras se observa que el MMM es capaz de ajustarse de buena forma a los datos experimentales. Todas las Figuras, resultado del modelado, se presentan en el Apéndice A. Es importante destacar que el número de modos de Maxwell que fue necesario utilizar para describir el comportamiento reológico de maltenos, mezclas MP y SBS fue mayor conforme la concentración de polímero (0-100% p/p) en la mezcla aumentó, así, por ejemplo, para los maltenos y el SBS solo, se requirieron 4 y 8 modos respectivamente.

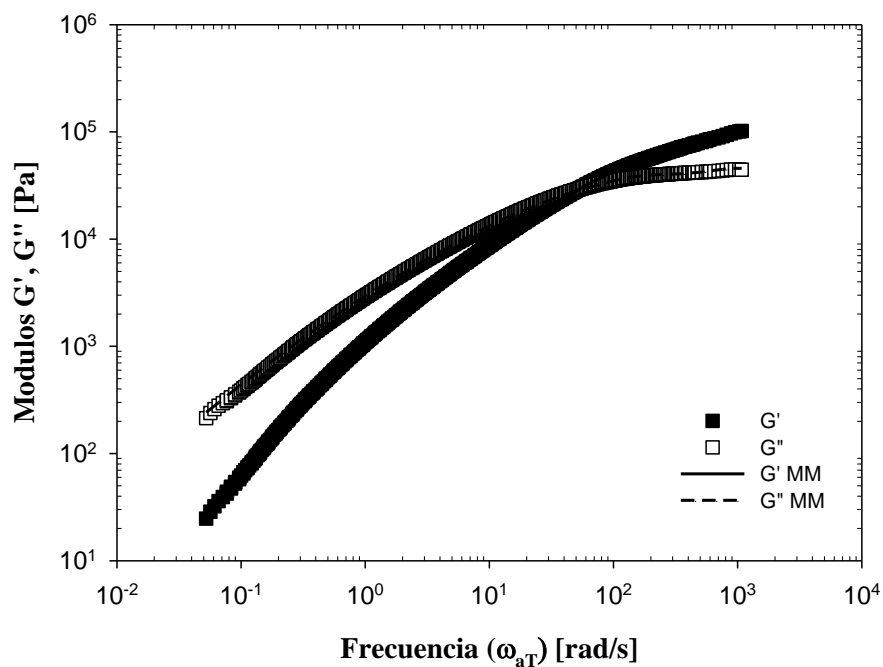


Figura 12. Módulos de almacenamiento y pérdida para la mezcla M/P 20/80, y el ajuste con 8 modos de Maxwell.

En el caso del modelado de las mezclas a bajas concentraciones de polímero (0.25, 0.35, 0.50, 1.0, 1.5 y 2.0% p/p) se utilizaron 4 modos de Maxwell; del mismo modo que para los maltenos. Los datos experimentales de estos materiales no presentan frecuencia de cruce en el intervalo de frecuencias de los experimentos reológicos; sin embargo, y ya que el modelo de MMM sólo depende de la frecuencia, fue posible predecir el comportamiento a frecuencias mayores a las experimentales, obteniéndose una predicción de tiempos o frecuencias de cruce, como se ve en la Figura 11; en la figura se presentan los módulos dinámicos G'' y G' (símbolos vacíos y llenos, respectivamente) graficados respecto a la frecuencia reducida, ω_{aT} , y la predicción del modelo multimodal de Maxwell (línea continua). Las Tablas 2 y 3 muestran los parámetros utilizados para el modelado de las mezclas MP con bajas concentraciones de polímero. Los valores de los tiempos de cruce predichos para todas las mezclas se muestran en negritas.

Tabla 2. Tiempos de relajación [s], para mezclas MP a bajas concentraciones, maltenos y asfalto.

	2.0% Polímero	1.5% Polímero	1.0% Polímero	0.50% Polímero	0.35% Polímero	0.25% Polímero	Maltenos	Asfalto
λ_1	2.66E-05*	1.52E-05*	1.91E-05*	1.30E-05*	1.29E-05*	1.22E-05*	1.03E-05*	3.06E-04*
λ_2	3.36E-04	3.08E-04	3.38E-04	2.82E-04	2.39E-04	2.86E-04	3.25E-04	4.50E-03
λ_3	2.51E-03	2.38E-03	2.23E-03	2.32E-03	2.14E-03	2.28E-03	2.21E-03	5.35E-02
λ_4	2.88E-02	2.04E-02	1.82E-02	1.82E-02	2.21E-02	3.86E-02	2.96E-02	3.73E-01
λ_5	1.055	0.672	0.422	0.672	1.069	3.420		3.069

Tabla 3. Módulos [Pa] para mezclas MP a bajas concentraciones, maltenos y asfalto.

	2.0% Polímero	1.5% Polímero	1.0% Polímero	0.50% Polímero	0.35% Polímero	0.25% Polímero	Maltenos	Asfaltos
G_1	2.87E+06*	2.90E+06*	2.97E+06*	2.98E+06*	2.75E+06*	2.46E+06*	1.83E+06*	2.08E+06*
G_2	29700	36000	36600	42400	30600	29200	10399	58400
G_3	6540	4760	5220	3242	3100	3400	859	10500
G_4	610	324	414	184	182	184	55	900
G_5	3.932	1.560	4.107	1.040	0.674	2.180		100

En la Tabla 4 se presentan los valores del error porcentual promedio, del ajuste del MMM respecto a los datos experimentales, para las mezclas M/P a bajas concentraciones de polímero, maltenos y asfalto. El error porcentual promedio obtenido para estas mezclas fue mayor al obtenido para las mezclas con mayor concentración de polímero. Este error fue calculado de acuerdo a las Ecuaciones 22.

$$\% \varepsilon = \frac{G'_{\text{exp}} - G'_{\text{MMM}}}{G'_{\text{exp}}} \times 100 \quad (22a)$$

$$\% \varepsilon = \frac{G''_{\text{exp}} - G''_{\text{MMM}}}{G''_{\text{exp}}} \times 100 \quad (22b)$$

Tabla 4. Error porcentual global en el cálculo de G' y G'' para los sistemas a bajas concentraciones.

	2.0% Polímero	1.5% Polímero	1.0% Polímero	0.50% Polímero	0.35% Polímero	0.25% Polímero	Maltenos	Asfaltos
$\epsilon_{G'}$	13.8	8.12	13.9	11.8	12.0	9.56	37.1	12.1
$\epsilon_{G''}$	10.6	9.74	3.62	6.04	9.62	2.46	9.08	12.1

El modelado presenta deficiencias en el ajuste de G' en la zona terminal, para valores de frecuencias menores de $\omega=0.1$ rad/s, $\omega=1$ rad/s, $\omega=10$ rad/s, para el asfalto, mezclas a concentraciones bajas y maltenos, respectivamente, (Figuras 6A-13A del Apéndice A). Las desviaciones del ajuste del MMM en esta zona son del 12 al 47% para las mezclas, del 53% para los maltenos y del 37% para los asfaltos. En esta zona los datos experimentales presentan un cambio de pendiente que no predice el modelo, Figuras 6A, 8A-12A del Apéndice A. El ajuste para el resto de los datos experimentales es menor al 1% de error.

Para las mezclas MP con altas concentraciones de SBS se utilizaron ocho modos de Maxwell para modelar los datos reológicos del SBS25 y las mezclas con 80, 60 y 50% de polímero y 6 modos para la mezcla maltenos/polímero con 40% de polímero.

Para las mezclas a altas concentraciones de polímero (40, 50, 60, 80 % p/p), así como para el SBS, los datos reológicos muestran una frecuencia (o tiempo) característico; en donde se cumple $G'=G''$, Figuras 1A-5A del Apéndice A. Este dato experimental se utilizó como pivote en el modelado. En la Figura 12 se muestran graficados los módulos dinámicos respecto a la frecuencia para la mezcla con 80% p/p de SBS.

El modelado para las mezclas a altas concentraciones de polímero presenta desviaciones en el ajuste de los datos del módulo elástico en dos zonas. En el caso de las mezclas con 50 y 60% p/p de polímero (Figuras 3A y 4A del Apéndice A), la desviación se presenta después de la frecuencia de cruce ($G'=G''$). El error de esta desviación promedio es de 21.2% y de 33.5%, respectivamente. Para las mezclas con 40 y 50% p/p de polímero (Figuras 4A y 5A del Apéndice A), la zona que no ajusta el modelado es la zona terminal, para valores menores de $\omega=0.1$ rad/s en esta zona, el error promedio es de 21% y de 22.7%, respectivamente.

En las Tablas 5 y 6 se enlistan los valores de las parejas (G_{0i}, λ_{0i}) utilizados para el modelamiento de las mezclas con alta concentración de SBS y SBS solo. Los números en negritas denotan los valores experimentales del punto de cruce que fueron utilizados como pivote para el modelado. Estos valores tienen una tendencia de desplazamiento del punto de cruce hacia frecuencias mayores, o tiempos menores, conforme la concentración del polímero en la mezcla es menor. También se observa que el tiempo de cruce pasa de ser el tercer tiempo, para el SBS y la mezcla M/P 80/20, al segundo en las mezclas con 40, 50 y 60% p/p de polímero. Como se mostró anteriormente este tiempo es el primero en las mezclas con bajas concentraciones de polímero.

Tabla 5. Tiempos de relajación [s] para SBS y mezclas MP a altas concentraciones.

	Polímero	80/20	60/40	50/50	40/60
λ_1	1.28E-03	7.75E-04	2.19E-03	2.87E-03	6.60E-04
λ_2	8.00E-03	5.68E-03	6.72E-03*	5.73E-03*	4.34E-03*
λ_3	0.0324*	0.0192*	0.0260	0.0186	0.0182
λ_4	0.0428	0.0553	0.0707	0.069	0.098
λ_5	0.1389	0.2142	0.1761	0.208	0.67
λ_6	0.4491	0.7701	0.1832	0.256	5.18
λ_7	2.04	2.88	0.7907	0.956	
λ_8	10.76	14.68	5.03	6.16	

Tabla 6. Módulos [Pa] para SBS y mezclas MP a altas concentraciones.

	Polímero	80/20	60/40	50/50	40/60
G₁	230110	76000	34400	31300	67000
G₂	95290	45600	13300*	10300*	21600*
G₃	39100*	17600*	8940	8840	10050
G₄	16750	11800	3000	2620	2120
G₅	15810	4166	624	362	182
G₆	9560	1357	384	328	25
G₇	3520	360.35	266	132	
G₈	428	38.32	31.38	17	

El hecho de que el número de modos, utilizados para modelar la zona $\omega > \omega_c$, sea mayor conforme la concentración de SBS aumenta quiere decir que existen más tipos de relajación que entran en juego, en otras palabras, el material es más complejo a nivel estructural.

En general, el modelado de los datos reológicos de las mezclas a altas concentraciones, presenta errores porcentuales promedio globales menores al 7% como se ve en la Tabla 7. El modelado presentó un mejor ajuste para los materiales con más del 80% de polímero, excluyendo las zonas que se mencionaron anteriormente para las mezclas con 40, 50 y 60% de SBS, se encontró que para la mayoría de los datos experimentales de las mezclas M/P a altas concentraciones, la diferencia entre los datos calculados por el MMM y los datos experimentales, son menores al 1%.

Tabla 7. Error porcentual global promedio en el cálculo de G' y G'' para los sistemas a altas concentraciones.

	Polímero	80/20	60/40	50/50	40/60
$\epsilon_{G'}$	1.20	1.57	6.66	3.47	2.45
$\epsilon_{G''}$	1.32	2.51	2.84	0.99	2.06

El número de parámetros utilizado en el modelado con MMM fue menor conforme la concentración de polímero en las mezclas M/P decrece. Esto se puede asociar a que los materiales con mayor contenido de SBS presentan una mayor estructuración, de tal forma que el polímero puede formar redes; por lo tanto los procesos de relajación, que están directamente relacionados con los tiempos de relajación, son más complejos y mayores en estos materiales. Por otro lado, en las mezclas con contenidos de SBS menores al 2%, el comportamiento predominante es dominado por los maltenos, donde sólo se necesitaron 4 modos de Maxwell para el modelado; ver Apéndice A.

Los resultados de η_0 obtenidos del modelado con MMM concuerdan con el valor calculado experimentalmente.

Tabla 8. Comparativa de $\eta_{0\text{exp}}$ y η_0 calculada con el MMM

	SBS	80/20	60/40	50/50	40/60	2%	1.5%	1.0%	0.5%	0.35%	0.25%	Maltenos	Asfalto
$\eta_{0\text{exp}}$	19331	4095	1160	861	780	131	81	90	65	57	76	26	2525
$\eta_{0\text{MMM}}$	21316	4845	1158	884	780	125	74	90	62	54	61	26	2104

Los valores de la viscosidad η_0 se calcularon con un ajuste de la tendencia de $|\eta^*|$ cuando $\omega \rightarrow 0$, como se muestra en la Figura 13.

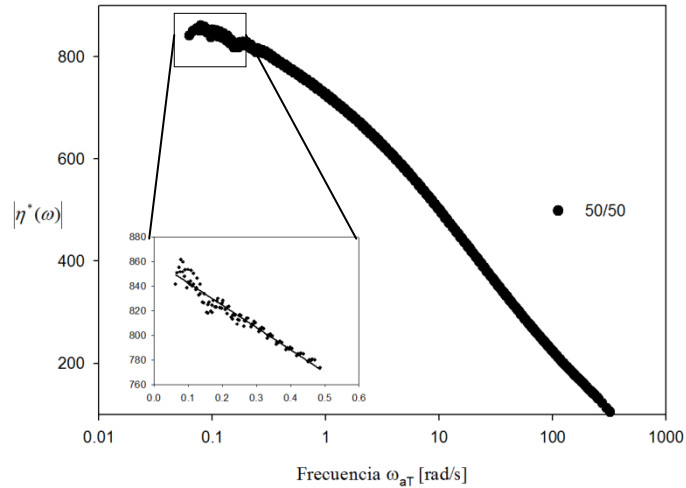


Figura 13. Cálculo de η_0 experimental. Mezcla MP 50/50.

Se encontró que el MMM se ajusta mucho mejor a los datos reológicos de las mezclas a altas concentraciones de polímero, por lo que se puede inferir que la respuesta reológica de las mezclas es determinada principalmente por la fase rica en polímero. El efecto que tiene el incremento de la concentración de polímero en las propiedades reológicas de los MMP es el de incrementar la viscoelasticidad y la complejidad del carácter elástico de los MMP. Es decir, mientras que para las mezclas a bajas concentraciones la región donde $G' > G''$, sólo es dominada por un solo tiempo de relajación (el primer tiempo, λ_1 , en la tabla 2) las mezclas con concentraciones mayores de 50% p/p de SBS presentan 2 y hasta 3 tiempos de relajación asociados a esta zona.

Otra ventaja de este modelo es que la dependencia sólo es con la frecuencia, de forma que se pueden hacer predicciones de frecuencias de cruce como en las mezclas a bajas

concentraciones. Esto es de gran ayuda, ya que se puede determinar el punto en que estos materiales pudieran presentar un cambio a un comportamiento de fluido ($G'' > G'$).

En el modelado se tiene un muy buen ajuste para el módulo viscoso en todo el rango de concentraciones de las mezclas M/P, así como para el SBS, maltenos y asfalto de forma individual. Sin embargo, el ajuste al módulo elástico presenta desviaciones en la zona terminal, donde la desviación es más evidente en las mezclas con menor contenido de polímero, y después del punto de cruce para las mezclas que lo presentan experimentalmente (mezclas 40-60% p/p de SBS).

Como se puede observar en las figuras del Apéndice A, tanto los maltenos como las mezclas con baja concentración de polímero (Figuras 6A-13A) muestran un cambio de pendiente en la zona terminal para el módulo elástico, G' , mismo que el modelo de Maxwell no predice; de tal forma que el cambio de pendiente en la zona terminal se puede atribuir a la fase malténica pues esto no sucede, o es menos evidente, en las mezclas con altas concentraciones y en los asfaltos, donde el modelo representa muy bien la tendencia de los módulos dinámicos. El aumento de modos de relajación no resuelve este problema, por lo que se utilizó el mínimo número de modos para el modelado. Esto lleva a la conclusión de que los tiempos de relajación más largos (tiempos relacionados con frecuencias cortas) corresponden al comportamiento viscoelástico predominantemente viscoso influenciado por la fase rica en maltenos, (zona terminal) y, en consecuencia, los procesos de relajación más rápidos (tiempos relacionados con frecuencias largas) dominan el comportamiento reológico de las mezclas con altos contenidos de SBS en la zona de transición al flujo, es por este motivo que la zona con frecuencias mayores al punto de cruce necesita más modos para ser modelada cuando la concentración de SBS es mayor.

Se observó que el número de parámetros (modos) en el modelo de MMM aumentó en relación con una mayor concentración de SBS en las mezclas. Además, a medida que las mezclas tienen una menor proporción de SBS el tiempo de cruce predicho pasa de ser el tercero al primero. También se puede apreciar en las Tablas 2 y 4 que éste valor sigue la misma tendencia de los tiempos de cruce experimentales (altas concentraciones) en los predichos por el modelo (bajas concentraciones).

La Figura 14 muestra la tendencia del tiempo de cruce dependiente de la concentración de SBS en todo el rango de concentraciones. Se incluyen los extremos SBS y maltenos individuales. Los símbolos llenos muestran los valores experimentales de $G' = G''$, mismos que se utilizaron como pivote para el modelado de las mezclas MP a altas concentraciones, y los símbolos vacíos muestran los valores de $G' = G''$ resultado del modelado de las mezclas MP a bajas concentraciones. La curva de ajuste tiene un valor de $R^2 = 0.9916$ y es consistente con los datos experimentales así como con los datos de tiempos de cruce predichos por el modelado a bajas concentraciones.

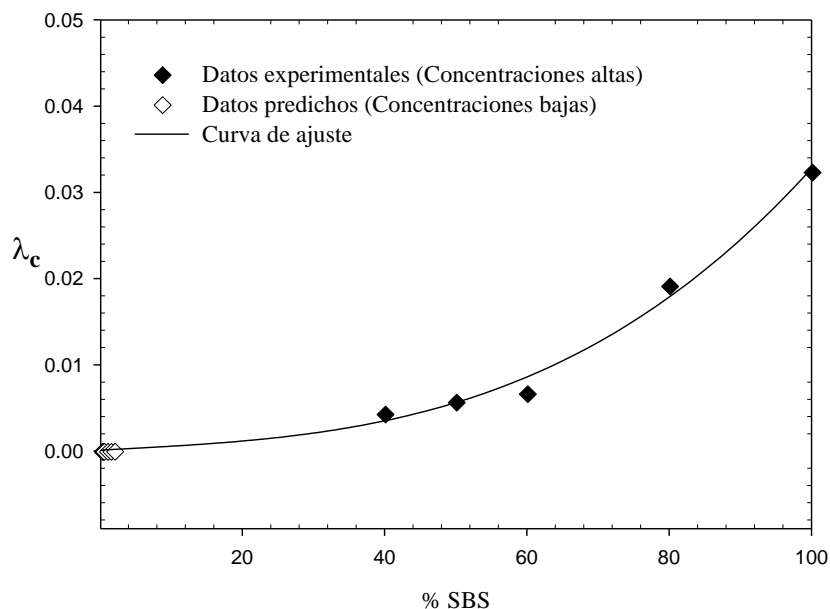


Figura 14. Comportamiento del tiempo de cruce, λ_c , respecto al porcentaje en peso del polímero a altas concentraciones.

El hecho de que en la Figura 14 se observe una aglomeración de puntos a bajas concentraciones (símbolos vacíos) evidencia la influencia de los maltenos en dichas mezclas. Este resultado muestra que el comportamiento reológico de la fase malténica en las mezclas a bajas concentraciones es dominante.

Modelado con el modelo fraccional de Stastna y Zanzotto

Los resultados del modelado con el Modelo Fraccional, MF, se presentan primero para maltenos y las mezclas M/P a bajas concentraciones de polímero, seguidos por los resultados para el SBS y las mezclas M/P a altas concentraciones. El modelado con el MF, Ecuaciones 23 y 24, se realizó suponiendo tiempos de relajación (λ_k y μ_k) suficientes para reproducir los datos experimentales, tal como se hizo con el modelo MMM.

$$|G^*(\omega)| = \eta_0 \omega \frac{\prod_{k=1}^m \left[1 + (\omega \mu_k)^2 \right]^{\frac{\beta}{2}}}{\prod_{k=1}^m \left[1 + (\omega \lambda_k)^2 \right]^{\frac{\beta}{2}}} \quad (23)$$

$$\delta(\omega) = \frac{\pi}{2} + \beta \left[\sum_{k=1}^m \arctan(\mu_k \omega) - \sum_{k=1}^n \arctan(\lambda_k \omega) \right] \quad (24)$$

Algo que vale la pena aclarar es que el MF fue desarrollado para describir el comportamiento de los asfaltos “limpios”, sin ningún aditivo como los polímeros, y no de asfaltos modificados. Aun así el modelo fraccional se ha aplicado a los asfaltos modificados con polímeros adicionando nuevos elementos e incrementando el número de parámetros.³⁴ Para el modelado de asfaltos limpios con el modelo MF se suelen usar al menos 7 tiempos de relajación y el número se incrementa a 9 en el caso de los AMP.^{19,34} En este estudio el mayor número de tiempos de relajación empleado fue de 5, esto para las mezclas con concentraciones altas de polímero.

A diferencia del MMM el MF no cuenta con una ecuación que asegure la convergencia de los tiempos de relajación calculados; sin embargo, los autores mencionan que el uso de números de tiempos de relajación suficientes deberá corresponder a la solución matemática (numérica) de la Ecuación 25, tomando en cuenta la función $\delta(\omega)$ de los datos experimentales.³⁴

$$\frac{d}{d\omega} f[\delta_{\text{exp}}(\omega)] \quad (25)$$

Las Figuras 15 y 16 muestran el proceso descrito en el párrafo anterior, en donde los máximos (valores máximos sobre 0) observados en la Figura 16 corresponderán a cada uno de los valores de los tiempos de relajación del tipo λ , mientras que los valores mínimos (mínimos debajo de 0) corresponderán a cada uno de los tiempos de relajación del tipo μ .

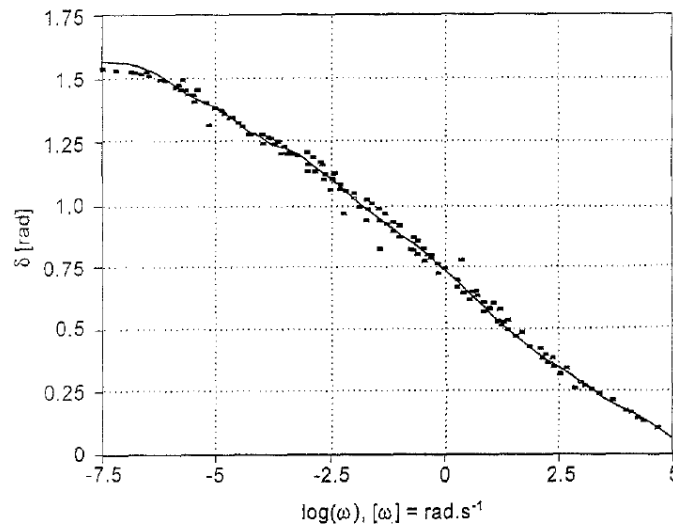


Figura 15. Ángulo de desfase para un asfalto típico.³⁴

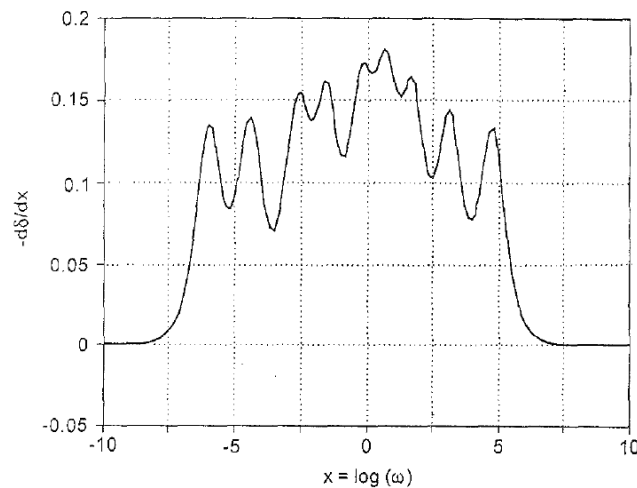


Figura 16. Pseudoespectro de tiempos de relajación para la Figura 15. Aquí el número de tiempos de relajación tipo λ son 9, mientras que los μ son 0.³⁴

La utilización del método anterior para calcular el número de tiempos de relajación resultó en la obtención de más de 30 tipos diferentes de relajación. Por lo cual se decidió realizar una estimación numérica del número de tiempos de relajación suficientes para modelar todo el intervalo de frecuencias de los datos experimentales.

Para el modelado con el MF a bajas concentraciones de polímero, maltenos y asfaltos se utilizaron tres tiempos de relajación ($n=3$ y $m=0$), donde n es el número de tiempos λ y m es el número de tiempos μ ; así como también se utilizaron valores de $\beta \ll (n-m)^{-1}$ diferentes para todos los sistemas. Los valores de η_0 , pueden ser arbitrarios y calculados por el mismo modelo, sin embargo se utilizaron los valores experimentales obtenidos con la Ecuación 21.

En la Tabla 9 se presentan los valores de los parámetros del modelo MF para el modelado de las mezclas a bajas concentraciones, donde el parámetro β parece tener una tendencia creciente respecto a la concentración.

Tabla 9. Tiempos de relajación para mezclas M/P a bajas concentraciones, maltenos y asfalto.

	2.0% Polímero	1.5% Polímero	1.0% Polímero	0.50% Polímero	0.35% Polímero	0.25% Polímero	Maltenos	Asfalto
λ_1	2.4E-3	1.3E-3	1.5E-3	1.9E-3	1.2E-3	2.8E-3	5.4E-3	0.056
λ_2	0.028	4.6E-3	4.2E-3	4.1E-3	4.6E-3	5.6E-3	6.5E-3	0.370
λ_3	0.580	0.078	0.112	0.057	0.120	0.190	0.220	10.7
β	0.032	0.038	0.036	0.03	0.028	0.025	0.016	0.06
η_0	110	72	81	57	50	59	25	2190

La Figura 17 se presenta como ejemplo del modelado a bajas concentraciones, donde están graficados los módulos dinámicos respecto a la frecuencia. En esta figura se observa que el modelo reproduce mejor los datos del módulo viscoso en el intervalo de frecuencias mostrado. El comportamiento al modelar el módulo elástico, mostrado en la Figura 17, fue repetitivo en el modelado de las mezclas a bajas concentraciones así como en el modelado de maltenos y asfaltos (ver Apéndice B). El error promedio de ajuste del modelado de G'

en la zona terminal para las mezclas a bajas concentraciones es entre el 50% y el 63%, mientras que para los maltenos es de 58% y para los asfaltos de 19%.

Los errores promedio globales obtenidos del modelado de G' a bajas concentraciones son menores al 30% y en el caso de los asfaltos del 10.6%; para G'' en todos los casos menores al 10%, como se ve en la Tabla 10.

La función error se definió para este modelo, del mismo modo que para el modelo de Maxwell, Ecuación 22, simplemente cambiando los datos del MMM por los del MF.

Tabla 10. Error porcentual global en el cálculo de G' y G'' para los sistemas a bajas concentraciones.

	2.0% Polímero	1.5% Polímero	1.0% Polímero	0.50% Polímero	0.35% Polímero	0.25% Polímero	Maltenos	Asfaltos
$\epsilon_{G'}$	19.2	22.5	26.2	29.7	28.5	24.2	28.8	10.6
$\epsilon_{G''}$	8.2	5.9	4.1	3.9	7.4	9.7	13.7	6.0

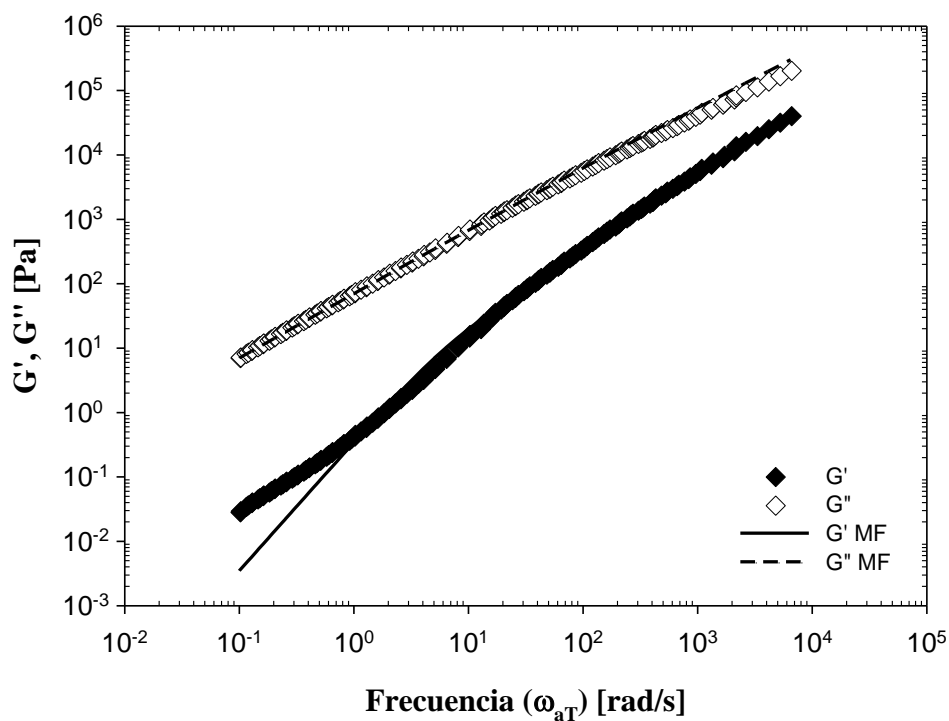


Figura 17. Módulos de almacenamiento y pérdida para mezcla con 0.25% p/p SBS y el ajuste con el modelo fraccional de Stastna y Zanzotto.

Del mismo modo que el modelo MMM, el MF no reproduce de forma adecuada el cambio de pendiente en la zona terminal, asociado a la fase malténica de las mezclas como se puede ver en las Figuras 6B-13B del Apéndice B.

Para el modelado del SBS y las mezclas a altas concentraciones de polímero se utilizaron 5 tiempos de relajación ($n=4$ y $m=1$) y el valor de $\beta=(n-m)^{-1}$. En la Tabla 11 se enlistan los valores de los parámetros utilizados para modelar las mezclas a altas concentraciones. Se encontró que los tiempos de relajación del modelo no presentan ninguna tendencia respecto a la concentración de polímero, estos resultados coinciden con los de otros estudios en donde también se usa el modelo fraccional.^{1,34}

Tabla 11. Parámetros del modelamiento para polímero y polímero/maltenos a altas concentraciones, con el MF. λ y μ [s], η_0 [Pa·s]

	Polímero	80/20	60/40	50/50	40/60
λ_1	5.00E-4	6.00E-4	1.00E-4	1.00E-4	3.00E-5
λ_2	3.73E-2	2.43E-2	1.10E-2	7.10E-3	5.00E-3
λ_3	0.980	1.030	0.310	0.213	0.169
λ_4	4.15	5.34	3.51	3.20	3.53
μ_1	0.700	2.45	1.84	1.59	1.50
β	1/3	1/3	1/3	1/3	1/3
η_0	18680	4330	1070	818	740

El modelo fraccional de Stastna y Zanzotto se representa explícitamente en términos del módulo complejo G^* , sin embargo, los primeros intentos de modelado presentaban discontinuidades cuando se modelaba con los datos en términos de G' y G'' , por lo cual se decidió modelar utilizando simultáneamente las Ecuaciones 23 y 24, de forma que se modelaran los módulos elástico y viscoso y no el módulo complejo. Además el modelado del MF en términos de G' y G'' permitió que el ajuste pudiera compararse con el modelado por el MMM. En la Figura 18 se presenta un ejemplo del modelamiento con el MF, para la mezcla M/P 20/80, donde se grafican los módulos G' y G'' en función de la frecuencia. Como se puede observar en la Figura 18, el modelo reproduce bien el comportamiento de

los módulos dinámicos experimentales; sin embargo, presenta algunos problemas de ajuste para G' en la región terminal y después del punto de cruce, modelando mejor el comportamiento de G'' . Este problema fue recurrente en el modelado de las mezclas a altas concentraciones de polímero, donde, para todos los casos, el ajuste a los datos experimentales para el módulo elástico tuvo un mayor error promedio respecto al que se obtuvo con el MMM, como se ve en la Tabla 12. A pesar de lo dicho anteriormente, el ajuste para ambos módulos arrojó errores promedio menores al 8%.

Tabla 12. Error porcentual global en el cálculo de G' y G'' para los sistemas a altas concentraciones y SBS.

	Polímero	80/20	60/40	50/50	40/60
$\epsilon_{G'}$	6.9	5.7	7.0	6.9	7.8
$\epsilon_{G''}$	4.5	5.4	5.3	3.6	3.4

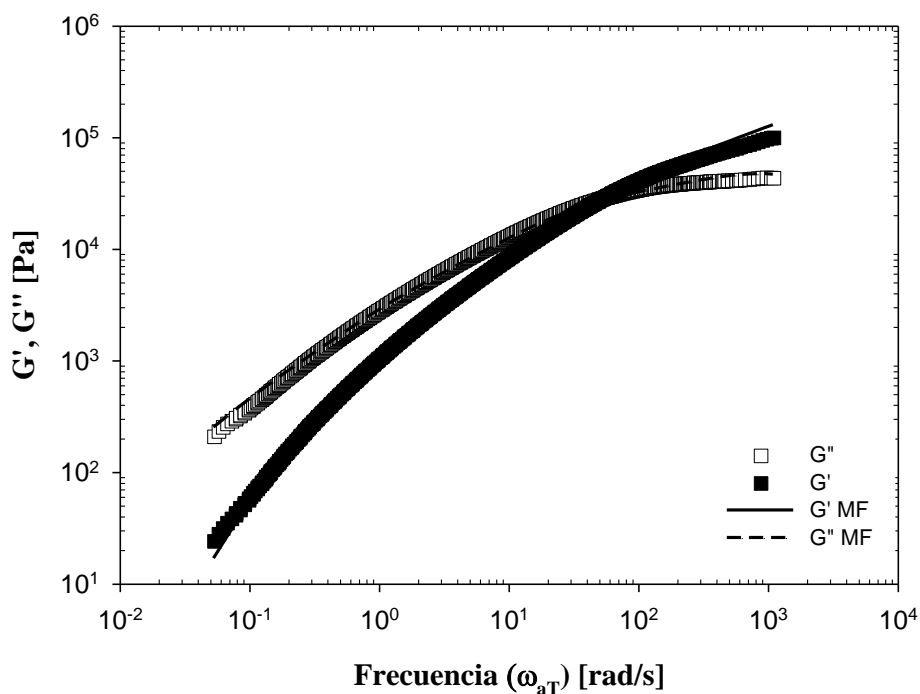


Figura 18. Módulos de almacenamiento y pérdida para la mezcla M/P 20/80 y el ajuste con el modelo fraccional de Stastna y Zanzotto.

La desviación del ajuste del modelo al módulo elástico en la zona terminal está entre el 13% y el 27%. La desviación del ajuste al modulo elástico, a mayores frecuencias del punto $G' = G''$, es de entre el 7% y el 26%. Sin embargo, los errores en esta zona son, en general, menores que los que se presentan para las mismas concentraciones en la zona terminal.

Para las mezclas a altas concentraciones de polímero, así como para el SBS, se encontró que el modelado se ajusta mejor a los datos experimentales entre frecuencias $\omega = 0.15$ hasta $\omega = \omega_c$; donde ω_c es la frecuencia de cruce con errores promedio menores al 5%. En general los parámetros del modelo presentan un incremento respecto a la concentración de SBS en la mezcla; es decir, mientras para las mezclas M/P a bajas concentraciones se utilizaron 3 tiempos de relajación, para las mezclas M/P a altas concentraciones se utilizaron 5 tiempos de relajación.

El número de parámetros utilizados para modelar con el MF fue menor para las mezclas con bajas concentraciones de polímero, maltenos y asfaltos. Una vez más se puede asociar el número de parámetros usados con la estructura de los materiales, siendo más estructuradas las mezclas con mayor contenido de polímero.

En el modelado a altas concentraciones se utilizó el valor del parámetro $\beta = (n-m)^{-1}$ (Stastna y Zanzotto 1994, Herrera Alonso R. 2003) mientras que para la mezclas a bajas concentraciones este valor era demasiado alto por lo que se obtuvieron valores mucho menores a los de la relación $\beta = (n-m)^{-1}$. En la Figura 19 se puede apreciar que la curva de los valores de β para las mezclas con bajas concentraciones de SBS sigue una tendencia cuadrática, con un máximo entre las concentraciones de 1% y 1.5% en peso de SBS25. Dado que β es un parámetro de interacción físico, del resultado anterior se puede inferir que existe una interacción máxima entre las fases, probablemente resultado de una saturación o de la formación de una fase polimérica asociada, es decir, por encima de esta concentración el polímero no se encontraría disperso en los maltenos, sino se agruparía de forma que se formara una fase polimérica que crecería en volumen respecto a la mayor concentración de SBS25, de tal forma que en algún punto se diera una inversión de fases. Los resultados de otros estudios muestran que una concentración mayor al 2% en peso de SBS podría indicar

la formación de una red polimérica tridimensional continua a través de todo el asfalto,^{39,40} en el caso de este estudio a través de los maltenos.

En todo el rango de concentraciones se obtuvo un mejor ajuste para G'' , mientras que para el ajuste de G' se presentaron mayores desviaciones en la zona terminal, siendo más evidentes en el ajuste a bajas concentraciones.

En contraste con el modelo de Maxwell el modelo Fraccional no predice un punto de cruce para las mezclas que no lo presentan experimentalmente, por el contrario, el modelamiento predice un alargamiento de los módulos dinámicos de forma más o menos recta en la escala logarítmica.

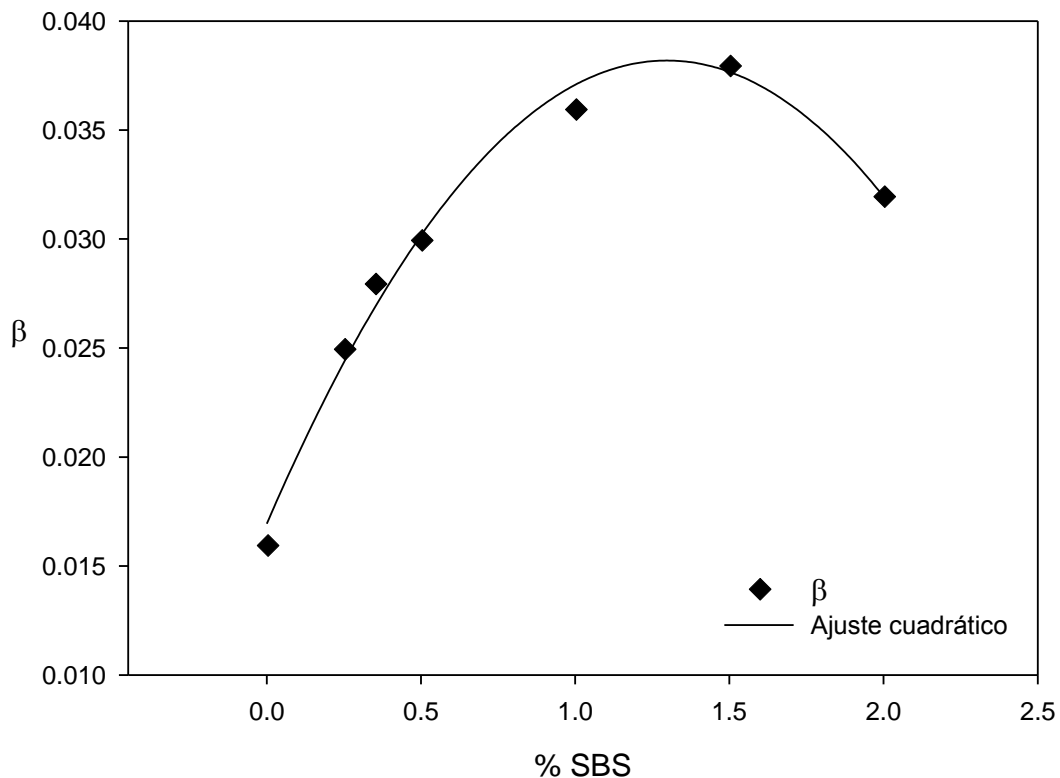


Figura 19. Parámetro β en función de % p/p de SBS a bajas concentraciones para el modelado con el MF y el ajuste con una ecuación cuadrática; $R^2=0.988$.

Otra desventaja del modelado con el MF es que el proceso de modelado se basa en la optimización del error de las funciones (ecuaciones 23 y 24), por lo cual es posible utilizar valores diferentes de λ , μ , y β que resulten en un valor similar del error promedio. Por tal motivo el modelado con el MF se convierte en un proceso de ajuste de datos difícil de interpretar físicamente.

Los resultados del modelamiento con ambos modelos muestran que todos los materiales expuestos en este estudio son materiales complejos con múltiples tiempos de relajación asociados a las diferentes estructuras en las mezclas. También se mostró que ambos modelos requieren un mayor número de parámetros cuando la concentración de SBS aumenta en la mezcla, lo que sugiere una mayor complejidad y estructuración. Ambos modelos tienen comportamientos similares modelando mejor el módulo viscoso G'' .

Conclusiones

Todas las mezclas estudiadas demostraron ser materiales complejos, esto debido a que fue necesario un espectro discreto de tiempos de relajación utilizados en el modelamiento. Es decir, que las mezclas cuentan con múltiples estructuras que se relajan de forma diferente bajo la acción de un esfuerzo. Ya que los asfaltos son materiales complejos, la adición de polímeros incrementa la complejidad del sistema. En el SBS puro, la combinación entre los bloques origina diferentes mecanismos de relajación con diversos niveles de dependencia térmica. Por lo tanto, en los MMP se esperaba que la adición de SBS generara una distribución de tiempos de relajación más amplia.⁴¹ Por lo tanto se esperaba que esta distribución fuera más amplia a medida que la concentración de SBS aumentara.

Ambos modelos empleados en este estudio demostraron ser capaces de reproducir los datos del comportamiento reológico de las mezclas maltenos/polímero en todo el intervalo de concentraciones (0%-100% p/p de SBS). Del mismo modo los resultados del error promedio en el modelamiento, demostraron que ambos son una buena herramienta en la predicción del comportamiento reológico de MMP principalmente en el intervalo $\omega = 1$ rad/s $\rightarrow \omega = \omega_c$, cuando no se dispone de gran variedad de parámetros experimentales. Este comportamiento se ha observado en otros estudios donde el MMM reproduce correctamente el comportamiento experimental de polímeros en el rango de Tg, pero varía en la zona terminal donde los polímeros no están entrelazados, siendo esta zona una zona de flujo viscoso.⁴²

El modelo multimodal de Maxwell tiene la ventaja de incorporar parámetros experimentales como lo es la frecuencia de cruce, ω_c , la cual provee información real en términos físicos (cambios de estructura) y se asocia generalmente con una relajación característica de las cadenas poliméricas.⁴³ También se encuentra como ventaja la capacidad de predecir frecuencias de cruce cuando éstas no son captadas en el intervalo de operación de los equipos, lo cual permite predecir el punto en el que el material comienza a fluir. Sin embargo, el modelo no se ajusta en la predicción del comportamiento elástico asociado a la fase malténica.

Los parámetros del modelo de Maxwell tienen una tendencia creciente respecto a la concentración de SBS; así mismo el número de modos necesarios para modelar es mayor cuando la concentración de polímero aumenta lo que indica una mayor complejidad y estructura de las redes poliméricas en los maltenos.⁴¹

La tendencia de los tiempos de cruce experimentales es consistente con los tiempos de cruce predichos por el MMM, por lo que se puede considerar que el modelamiento se realizó de forma adecuada.

El modelamiento de las mezclas maltenos/polímero con el modelo fraccional reportó un número menor de parámetros requeridos respecto a los requeridos para el modelamiento de mezclas asfaltos/polímero, según la literatura.³⁴

En el caso del modelamiento de las mezclas a altas concentraciones se utilizó el parámetro $\beta=(n-m)^{-1}$ reportado en la literatura,³⁴ no así en las mezclas a bajas concentraciones donde se requirió un valor de $\beta \ll (n-m)^{-1}$ diferente para todos los sistemas.

El comportamiento del parámetro de β , en el modelado a bajas concentraciones con el modelo fraccional mostró tener una tendencia cuadrática. Se encontró un máximo entre las concentraciones de 1% y 1.5% p/p de SBS, el cual puede ser atribuido a la creación de una fase polimérica continua.^{39,40}

El modelo fraccional no ofrece una clara relación entre los parámetros del modelo y la física de los materiales, siendo básicamente un proceso de optimización de parámetros.

Ambos modelos representan bien el comportamiento dominante de la fase malténica y de la fase polimérica, reflejado en el número de tiempos de relajación requeridos para modelar las mezclas a bajas y altas concentraciones, respectivamente. Ambos modelos tienen un mejor acoplamiento a los datos experimentales en tanto mayor es la viscoelasticidad del material (mayor contenido de SBS25 en la mezcla), es decir, en tanto menor sea el valor del ángulo de fase δ (Figura 20). También, los dos modelos representan mejor el comportamiento del módulo viscoso, del mismo modo que ambos fallaron en la predicción del módulo elástico en la zona terminal asociado a la fase malténica.

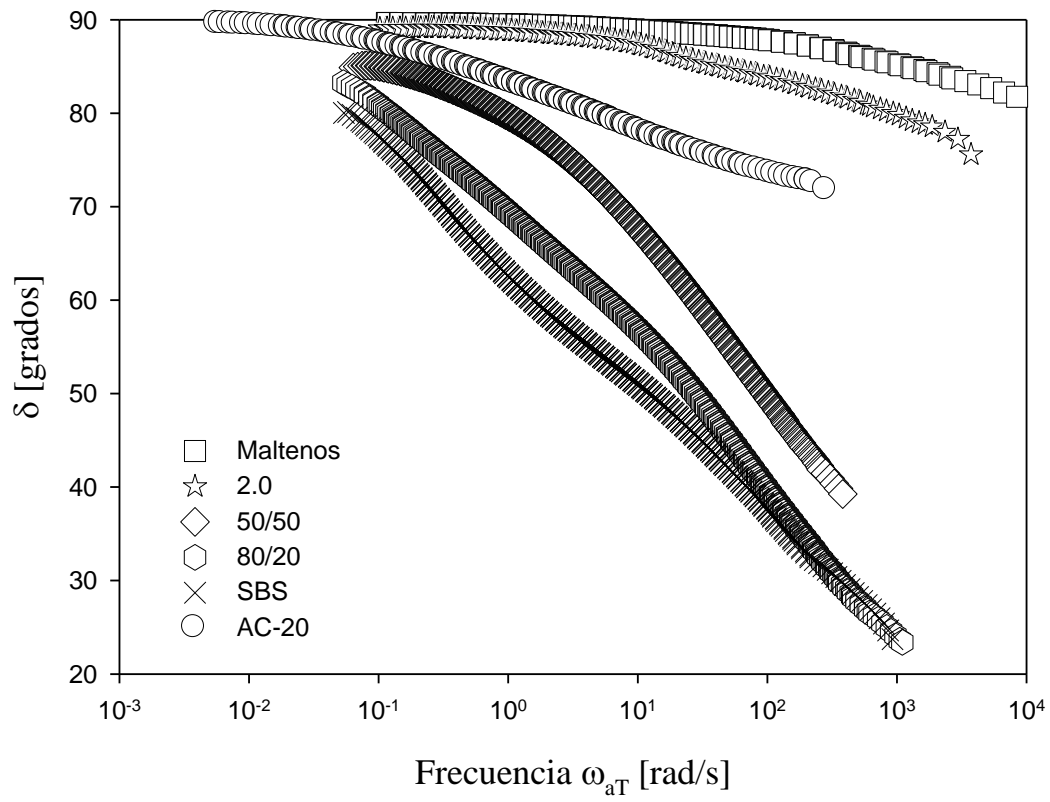


Figura 20. Ángulo de fase δ de maltenos, mezcla MP al 2%, mezcla MP 50/50, mezcla MP 80/20, SBS puro y asfalto AC-20.

APÉNDICE A

Figuras de modelado con el Modelo Multimodal de Maxwell

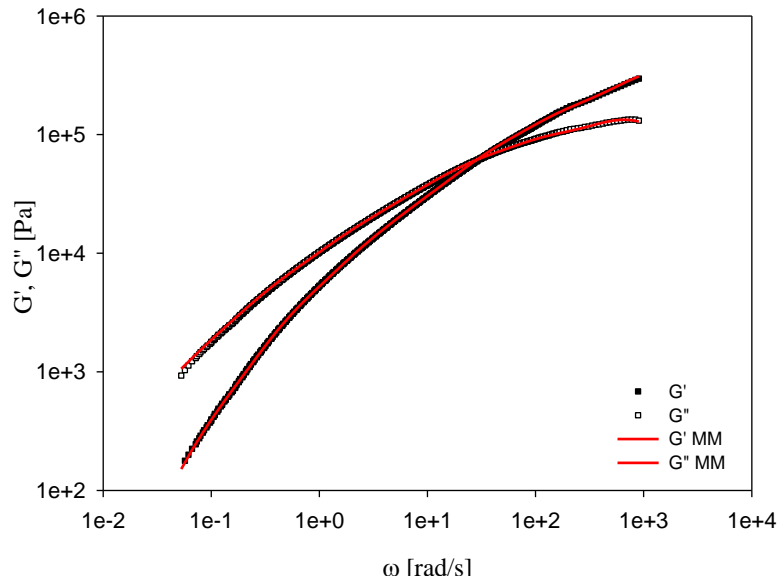


Figura 1A. Módulos de almacenamiento y pérdida para SBS25, y el ajuste con 8 modos de relajación de Maxwell.

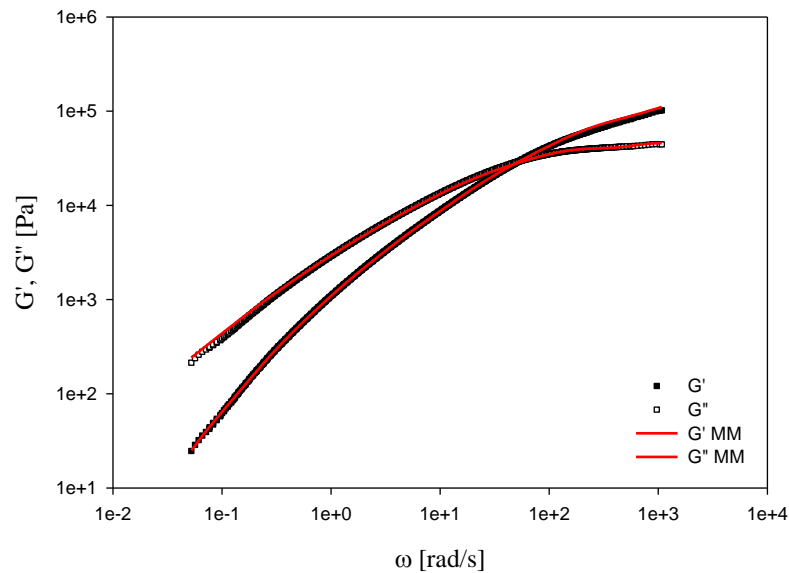


Figura 2A. Módulos de almacenamiento y pérdida para 80/20, y el ajuste con 8 modos de relajación de Maxwell.

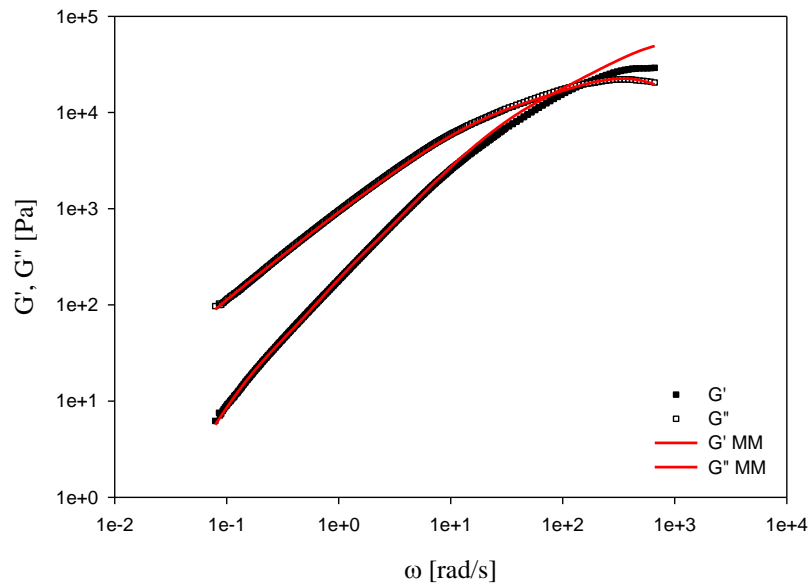


Figura 3A. Módulos de almacenamiento y pérdida para 60-40, y el ajuste con 8 modos de relajación de Maxwell.

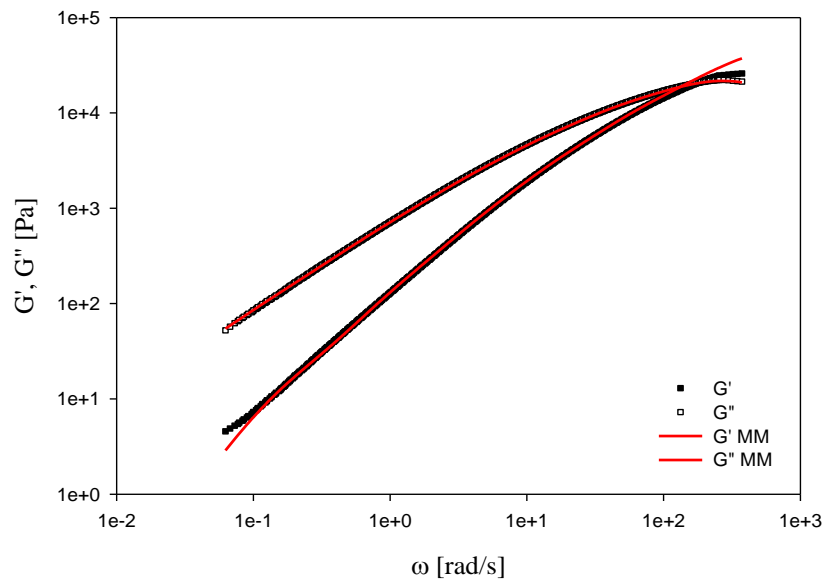


Figura 4A. Módulos de almacenamiento y pérdida para 50-50, y el ajuste con 8 modos de relajación de Maxwell.

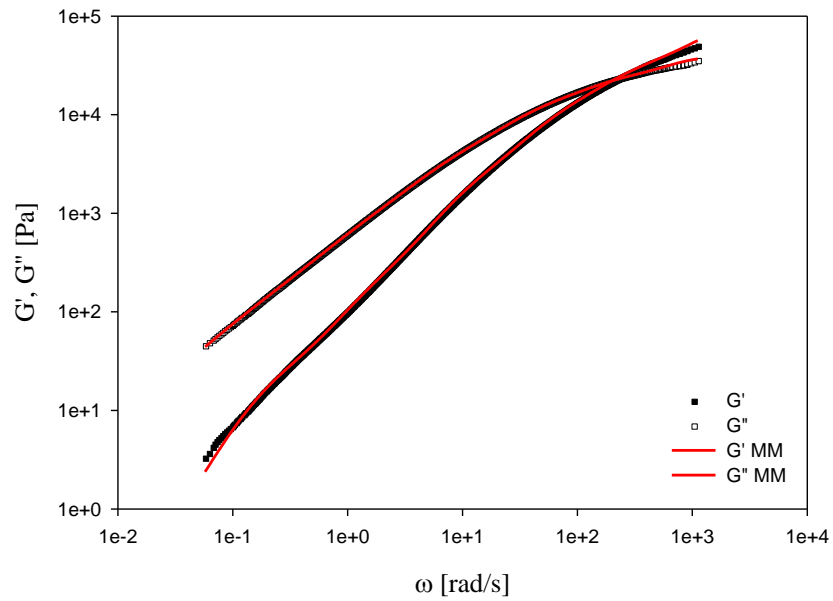


Figura 5A. Módulos de almacenamiento y pérdida para 40-60, y el ajuste con 6 modos de relajación de Maxwell.

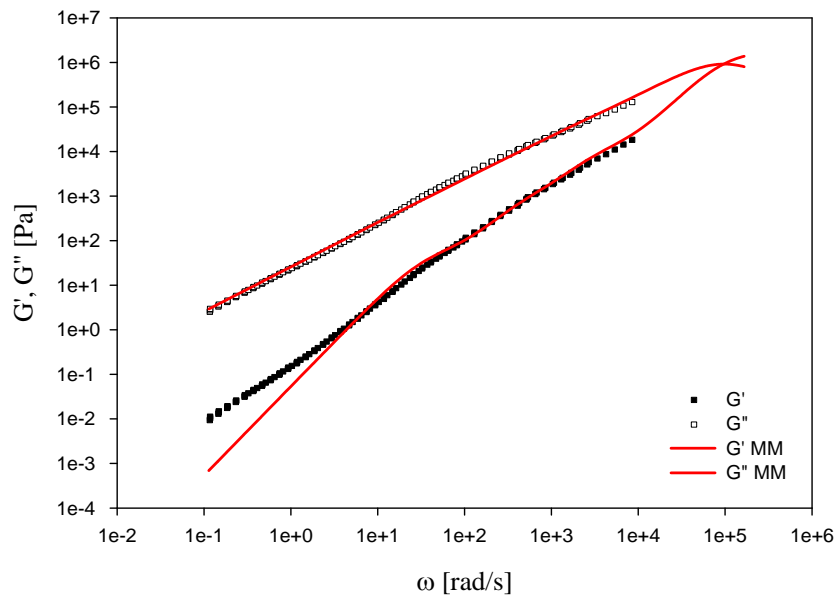


Figura 6A. Módulos de almacenamiento y pérdida para maltenos, y el ajuste con 4 modos de relajación de Maxwell.

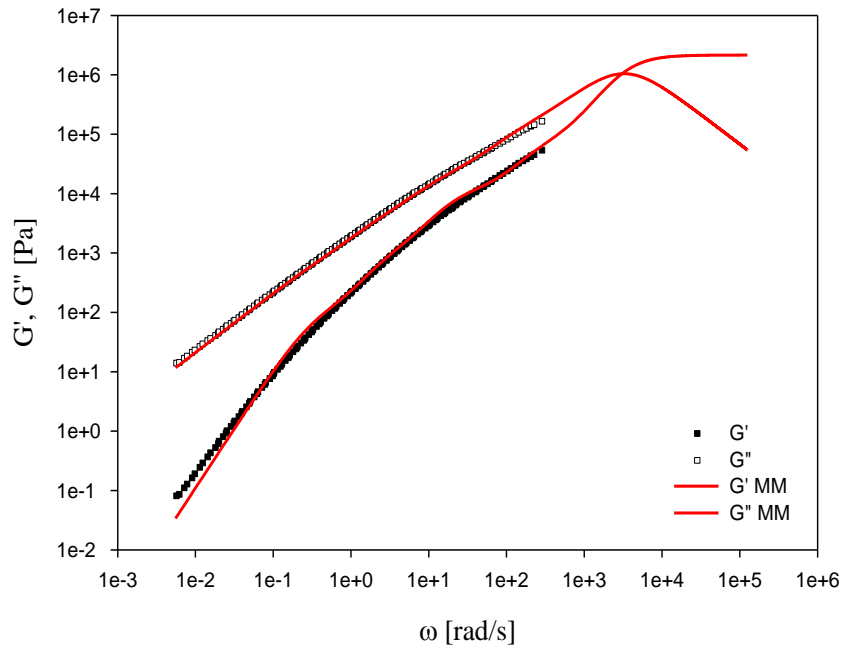


Figura 7A. Módulos de almacenamiento y pérdida para asfaltos, y el ajuste con 5 modos de relajación de Maxwell.

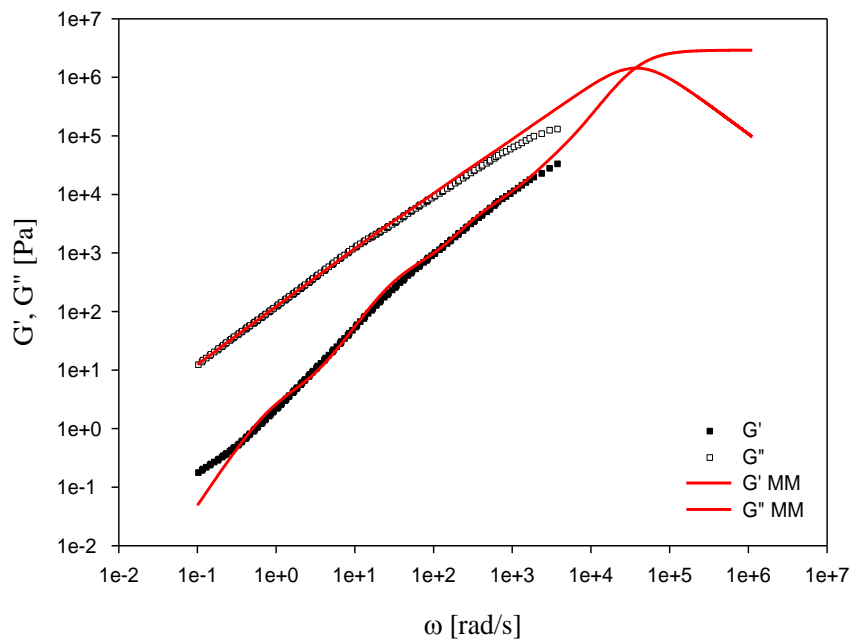


Figura 8A. Módulos de almacenamiento y pérdida para 2%, y el ajuste con 5 modos de relajación de Maxwell.

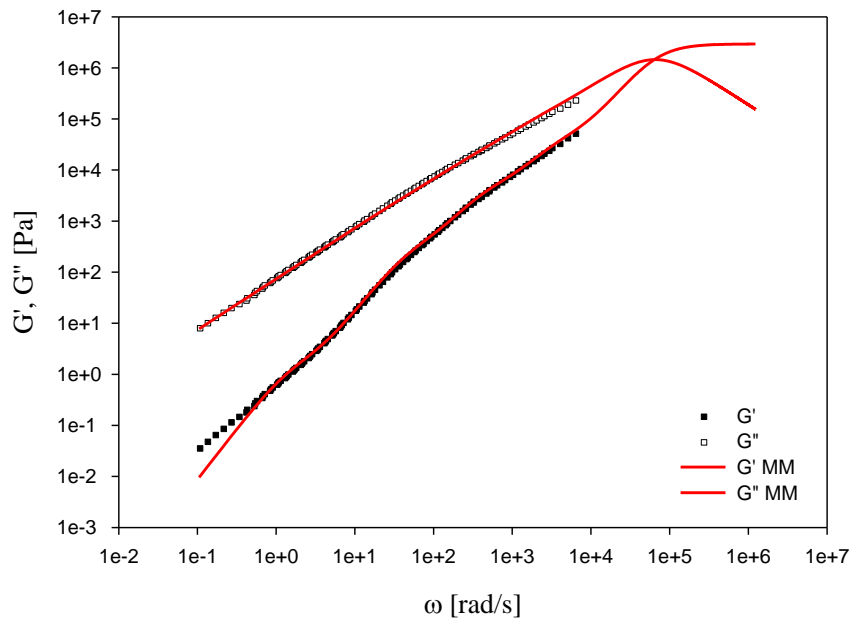


Figura 9A. Módulos de almacenamiento y pérdida para 1.5%, y el ajuste con 5 modos de relajación de Maxwell.

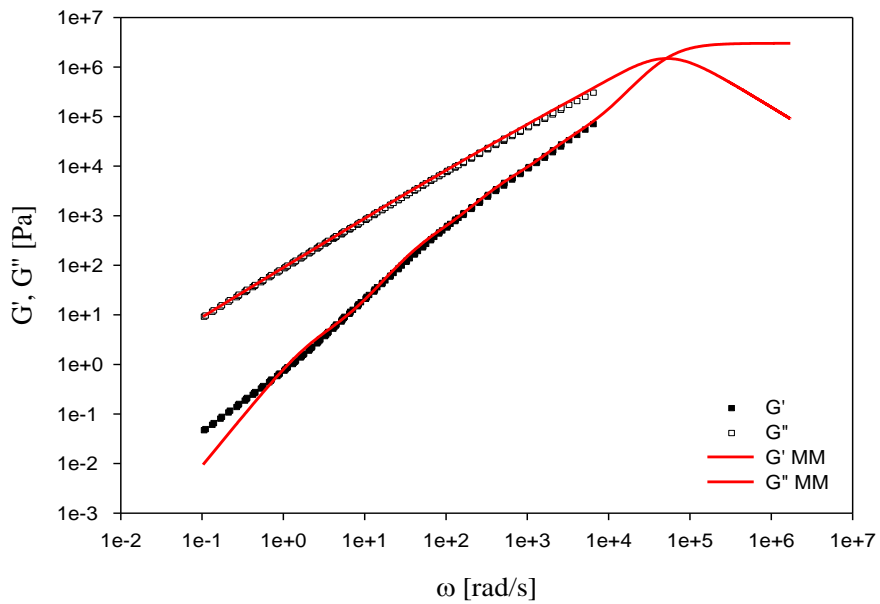


Figura 10A. Módulos de almacenamiento y pérdida para 1.0%, y el ajuste con 5 modos de relajación de Maxwell.

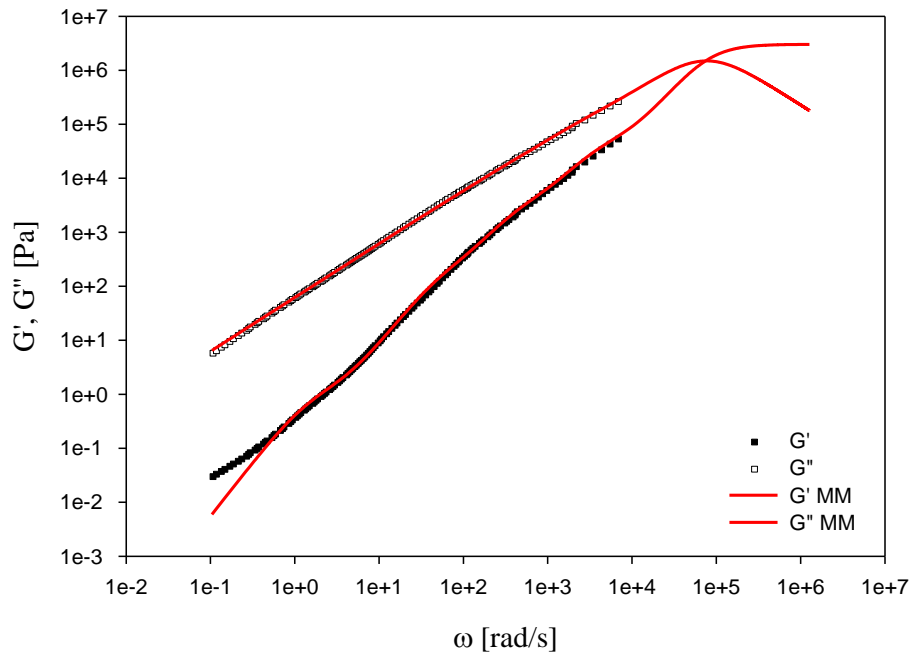


Figura 11A. Módulos de almacenamiento y pérdida para 0.5%, y el ajuste con 5 modos de relajación de Maxwell.

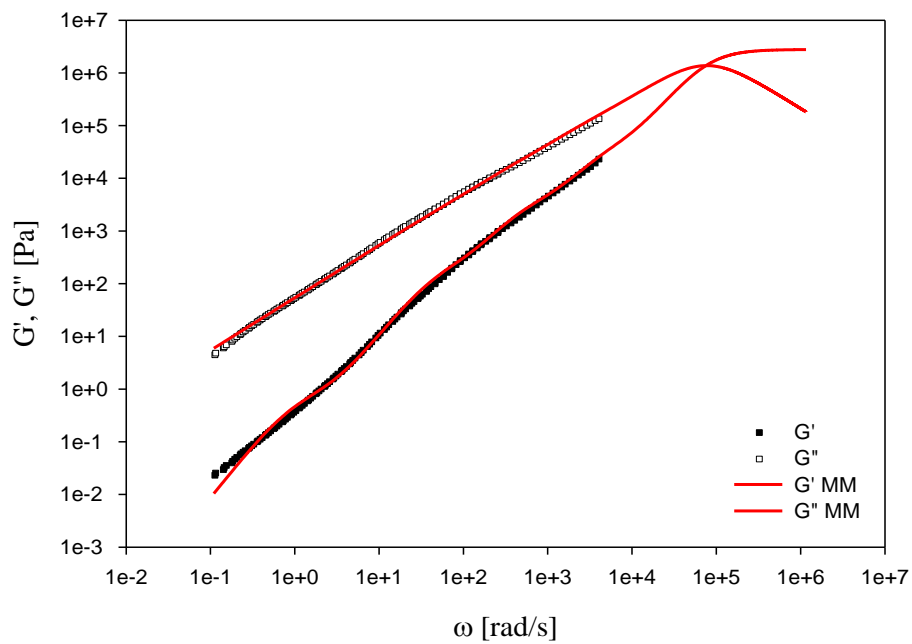


Figura 12A. Módulos de almacenamiento y pérdida para 0.35%, y el ajuste con 5 modos de relajación de Maxwell.

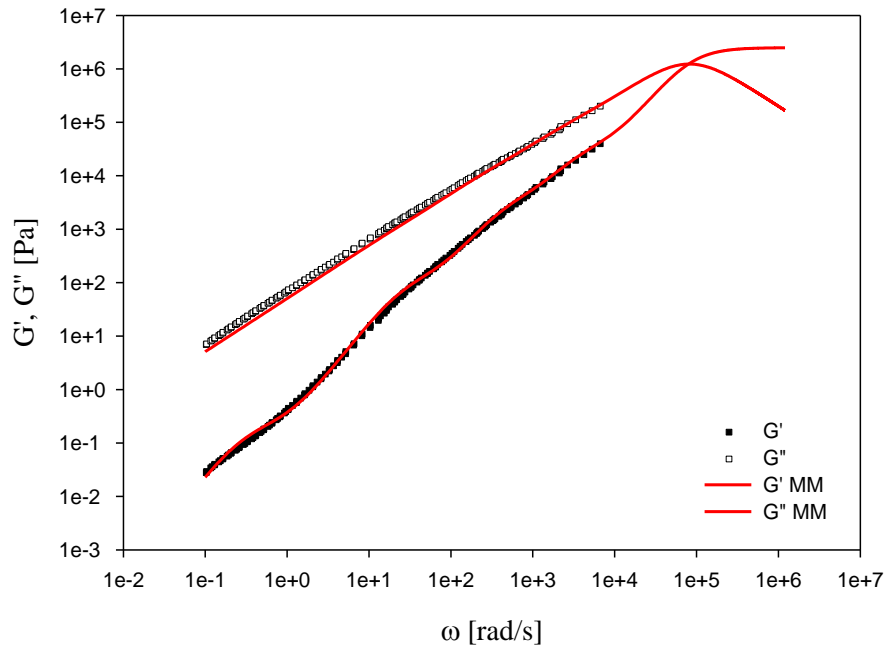


Figura 13A. Módulos de almacenamiento y pérdida para 0.25%, y el ajuste con 5 modos de relajación de Maxwell.

Apéndice B

Figuras de modelado con Modelo Fraccional de Stastna y Zanzotto

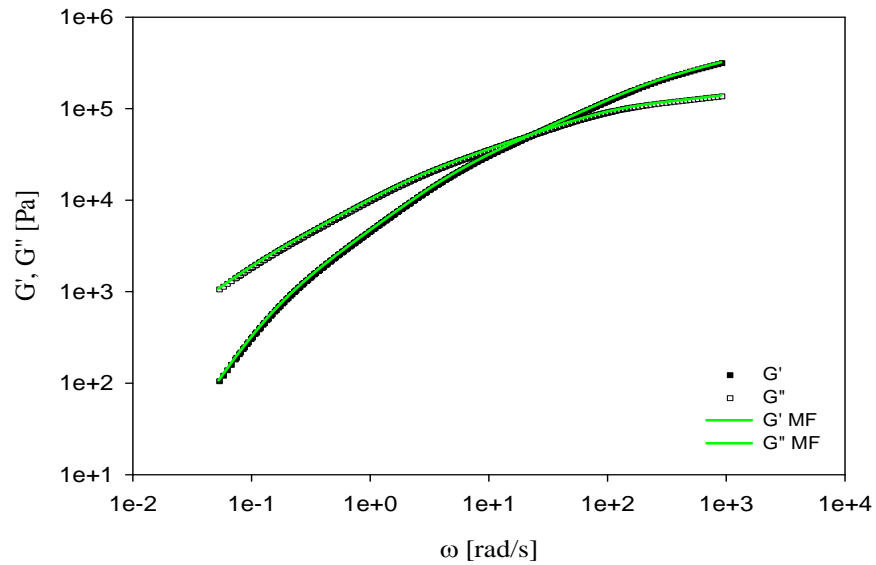


Figura 1B. Módulos de almacenamiento y pérdida para el SBS25 y el ajuste con el modelo fraccional de Stastna y Zanzotto.

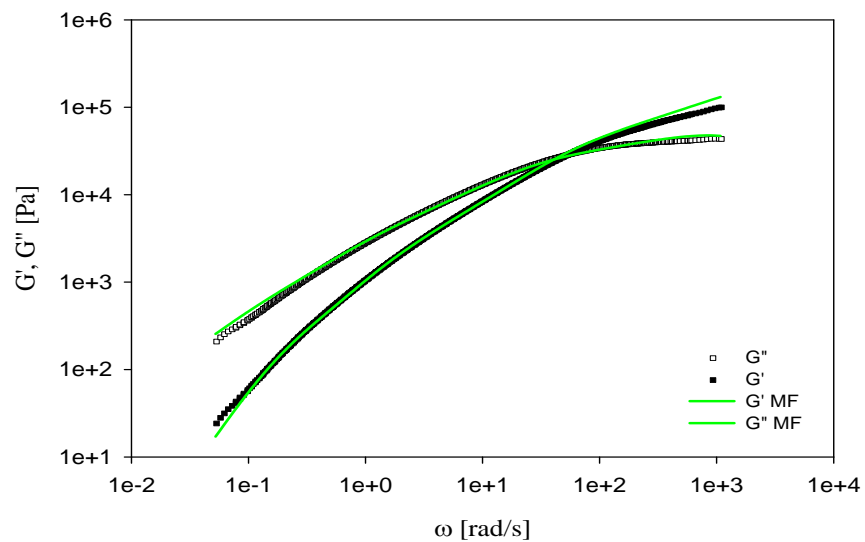


Figura 2B. Módulos de almacenamiento y pérdida para la mezcla M/P 20/80 y el ajuste con el modelo fraccional de Stastna y Zanzotto.

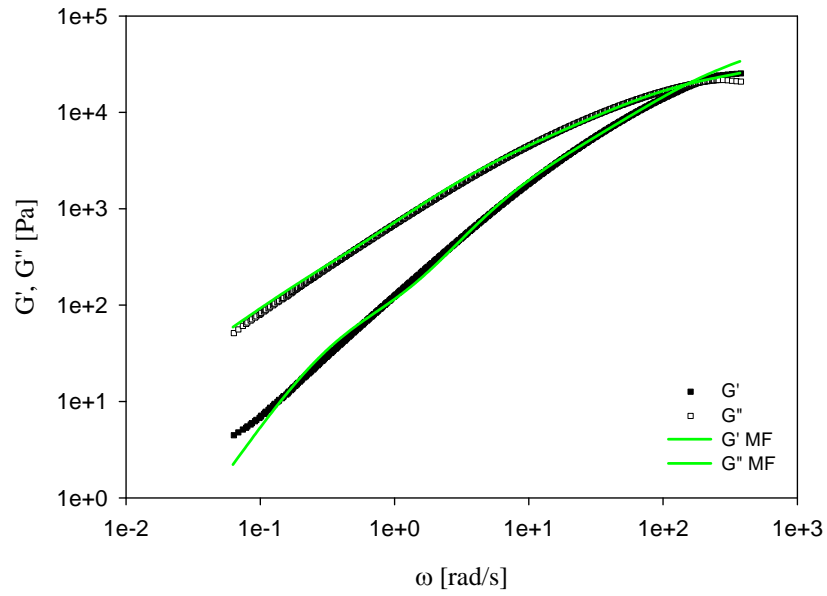


Figura 3B. Módulos de almacenamiento y pérdida para la mezcla M/P 40/60 y el ajuste con el modelo fraccional de Stastna y Zanzotto.

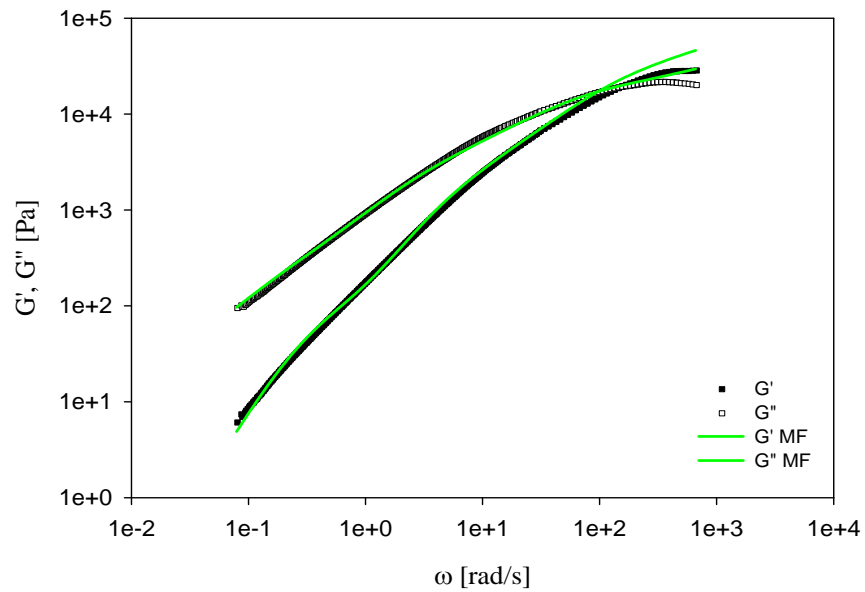


Figura 4B. Módulos de almacenamiento y pérdida para la mezcla M/P 50/50 y el ajuste con el modelo fraccional de Stastna y Zanzotto.

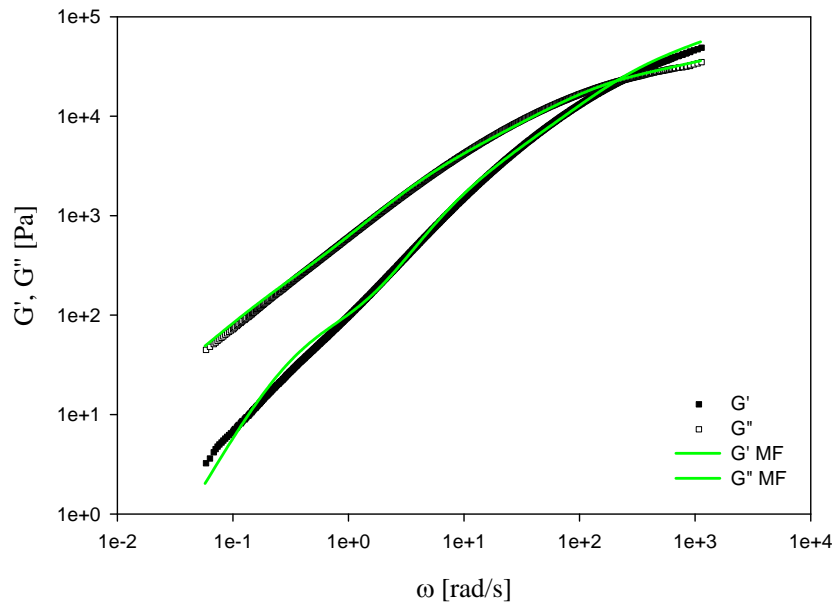


Figura 5B. Módulos de almacenamiento y pérdida para la mezcla M/P 60/40 y el ajuste con el modelo fraccional de Stastna y Zanzotto.

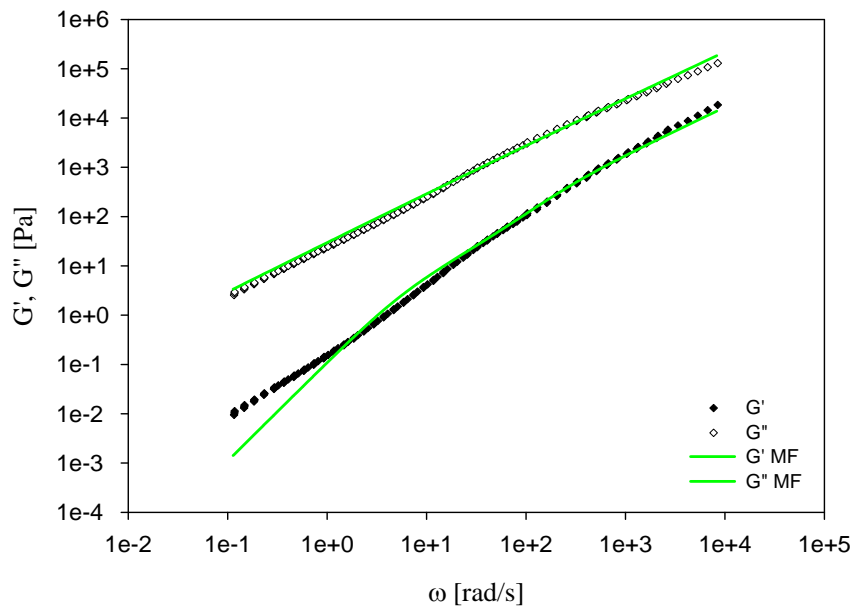


Figura 6B. Módulos de almacenamiento y pérdida para maltenos y el ajuste con el modelo fraccional de Stastna y Zanzotto.

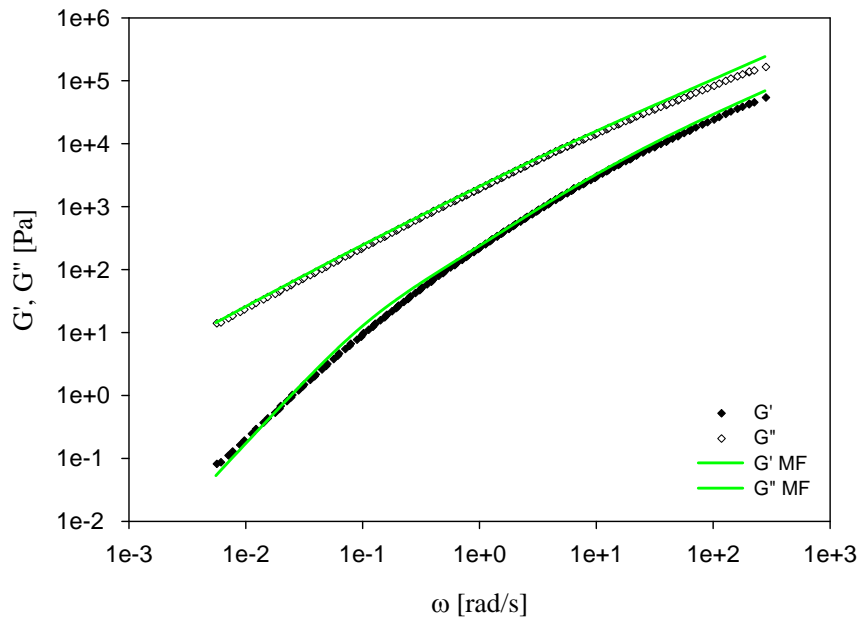


Figura 7B. Módulos de almacenamiento y pérdida para asfaltos y el ajuste con el modelo fraccional de Stastna y Zanzotto.

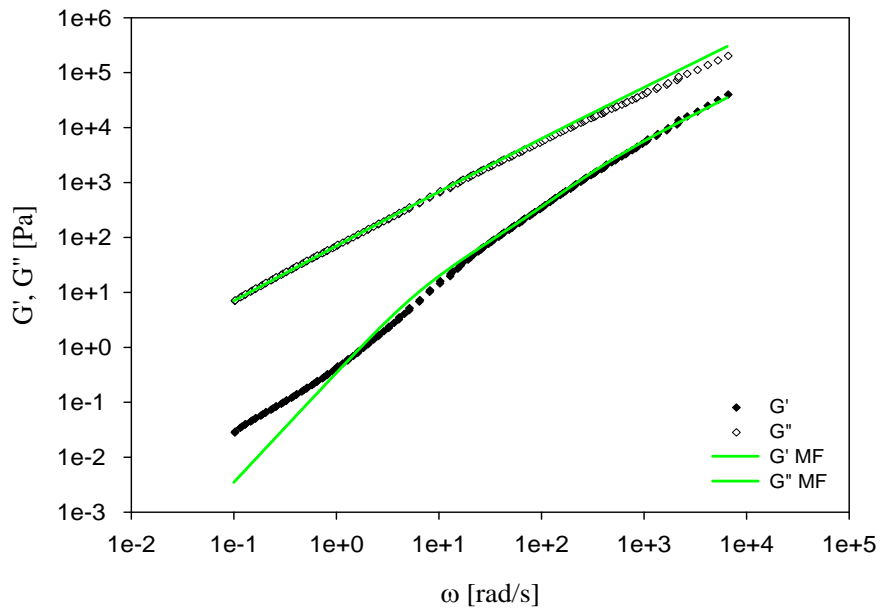


Figura 8B. Módulos de almacenamiento y pérdida para mezcla con 0.25% p/p SBS y el ajuste con el modelo fraccional de Stastna y Zanzotto.

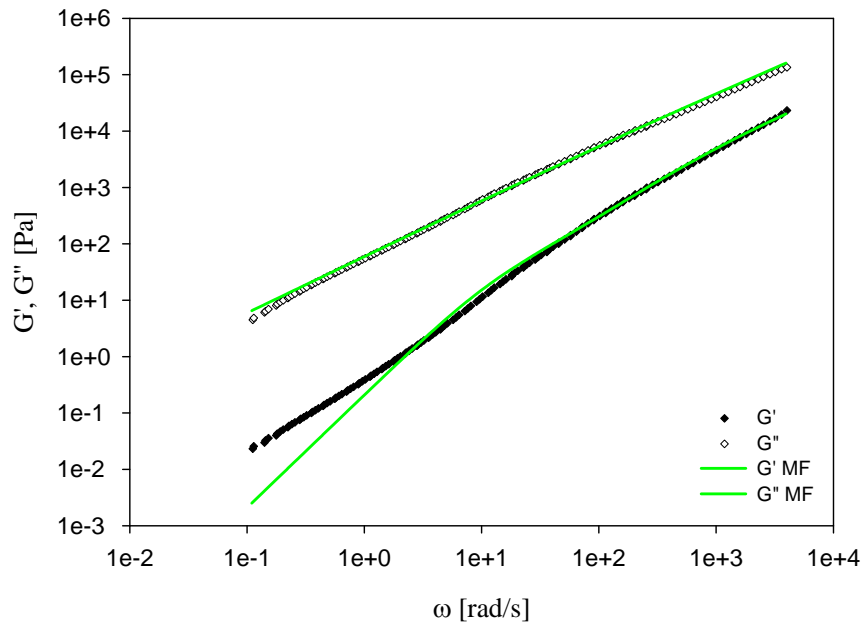


Figura 9B. Módulos de almacenamiento y pérdida para mezcla con 0.35% p/p SBS y el ajuste con el modelo fraccional de Stastna y Zanzotto.

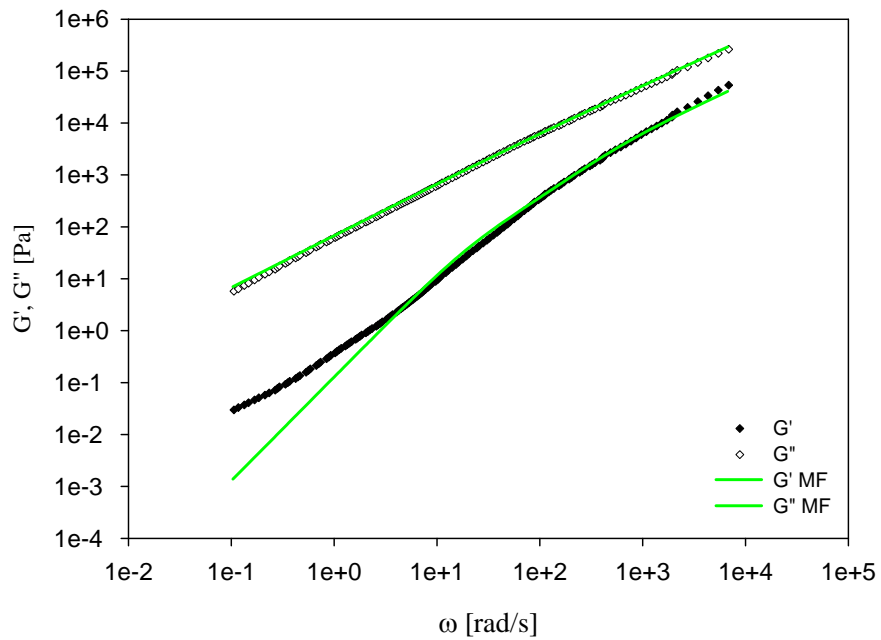


Figura 10B. Módulos de almacenamiento y pérdida para mezcla con 0.50% p/p SBS y el ajuste con el modelo fraccional de Stastna y Zanzotto.

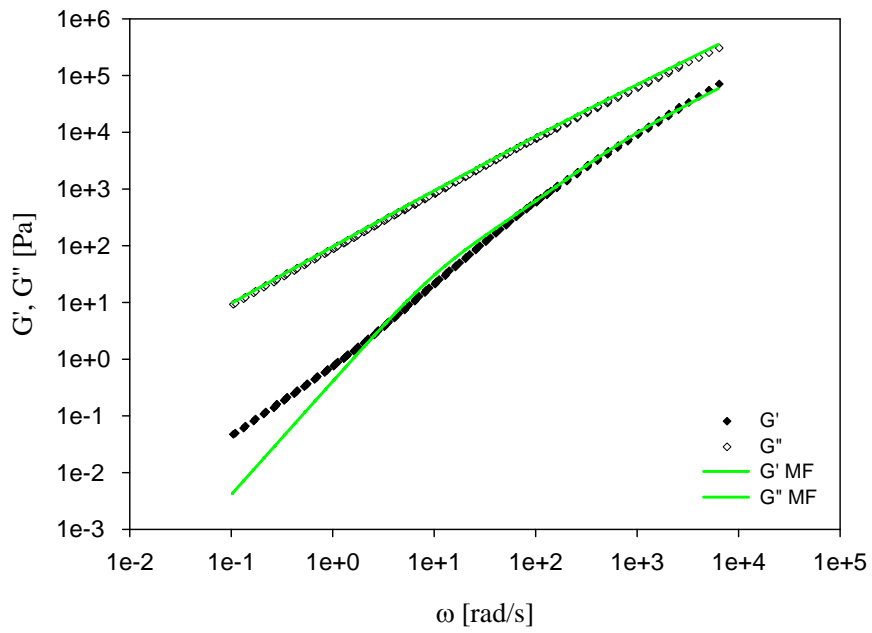


Figura 11B. Módulos de almacenamiento y pérdida para mezcla con 1.0% p/p SBS y el ajuste con el modelo fraccional de Stastna y Zanzotto.

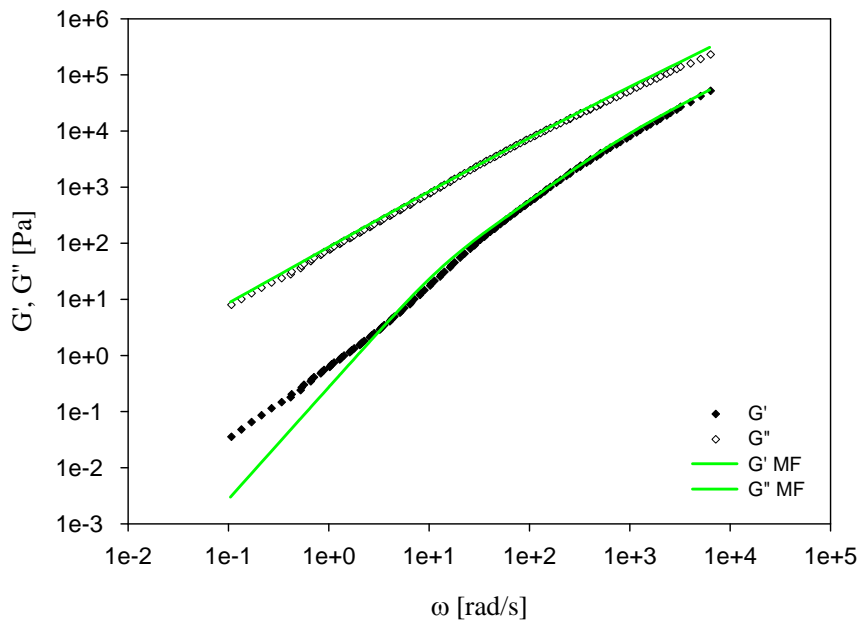


Figura 12B. Módulos de almacenamiento y pérdida para mezcla con 1.5% p/p SBS y el ajuste con el modelo fraccional de Stastna y Zanzotto.

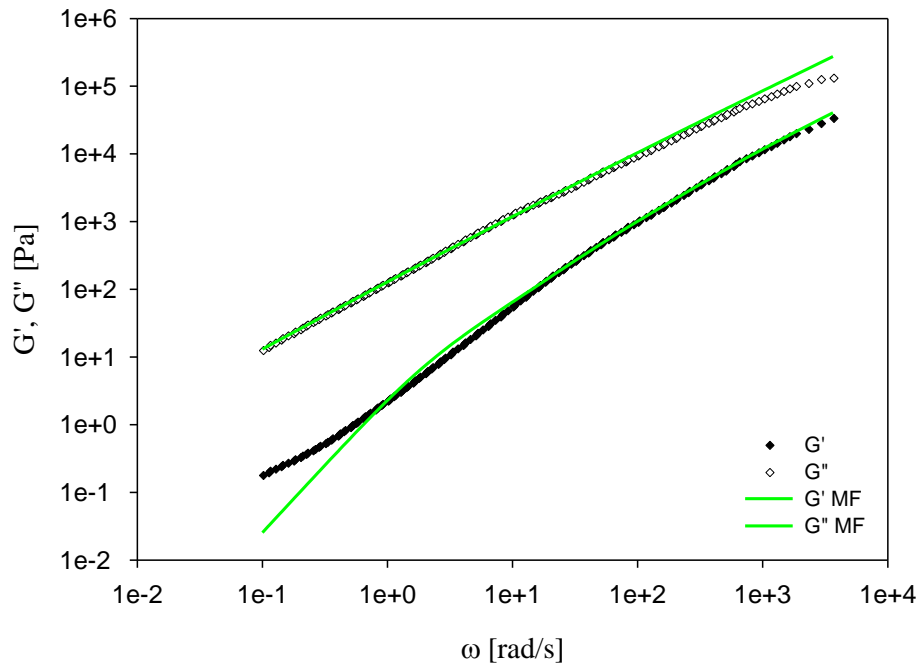


Figura 13B. Módulos de almacenamiento y pérdida para mezcla con 2.0% p/p SBS y el ajuste con el modelo fraccional de Stastna y Zanzotto.

Referencias

1. Herrera Alonso Rafael, (2003). Estudio Reológico de Mezclas Maltenos-Copolímeros Estireno-Butadieno. México, Tesis UNAM, Facultad de Química.
2. Polacco Giovanni, Stefano Berlincioni A. Dario Biondi, Jiri Stastna, Ludovit Zanzotto., European Polymer Journal **2005**. 41, 2831-2844.
3. Becker Y., Müller A. J., and Rodríguez Y., Journal of Applied Polymer Science **2003**. 90, 1772-1782.
4. González-Aguirre P., Medina-Torres L., Scharauwen C., Fonteix C., Pla F., and Herrera-Nájera R. Journal of Applied Polymer Science **2009**. 112, 1330-1344.
5. Lesueur Didier. Advances in colloid and interface science **2009**; 145, 42-82.
6. Salazar Gómez Hendi Evelin, (2008). Estudio de Mezclas Maltenos/SBR en Función de su Morfología y Viscoelasticidad Lineal. México, Tesis UNAM, Facultad de Química.
7. European Committee for Standardization. EN 12597: Bitumen and bituminous binders – Terminology. Brussels: European Committee for Standardization (2000).
8. Concise International Chemical Assessment Document 59. Asphalt (Bitumen). World Health Organization, Geneva (2004).
9. González Aguirre Paola Beatriz, (2008). Morfología y Comportamiento Reológico de Mezclas de Maltenos/Polímeros y Asfalto/Polímero Preparadas con Polímeros Ramificados Tipo SBS Parcialmente Hidrogenados. México, Tesis Doctoral UNAM, Facultad de Química.
10. Rosinger A. Beiträge zur Kolloidchemie des Asphalts. Kolloid-Z **1914**; 15:177–9.
11. Nellensteyn FJ. The constitution of asphalt. J Inst Pet Technol. **1924**; 10:311–25.
12. Di Primio R, Horsfield B, Guzman-Vega MA. Determining the temperature of petroleum formation from the kinetic properties of petroleum asphaltene. Nature **2000**; 406:173–6.
13. Lian H, Lin JR, Yen TF. Peptization studies of asphaltene and solubility parameter spectra. Fuel **1994**; 73:423–8.
14. Swanson JM. A contribution to the physical chemistry of the asphalts. J. Phys. Chem. **1942**; 46:141–50.
15. Mack C. Colloid chemistry of asphalts. J Phys Chem **1932**; 36:2901–14.

16. Lesueur Didier. *Advances in colloid and interface science* **2009**; 145, 42-82.
17. Asociación mexicana de asfaltos (2008).
18. Kraus G., *Modification of Asphalt by block copolymers of butadiene and styrene. Rubber Chemistry and Technology.* **1982.** 55, 1389-1402.
19. Lesueur D, et al., *Polymer modified asphalts as viscoelastic emulsions, Journal of Rheology* **1998.** 42, 1059.
20. Lu X., Isacson U. *Testing and appraisal of polymer modified road bitumens state of the art. Materials and Structures* **1995.** 28, 139-159.
21. Fredy Alberto Reyes Lizcano, *Diseño Racional de Pavimentos, CEJA Bogotá.* **2003.**
22. Polacco G. Stastna J., Vlachovicova., Biondi D. and Zanzotto L. *Polymer Engineering Science* **2004.** 44, 2185.
23. Herrera Nájera Rafael (2012). *Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol. 11, No. 1, 133-144.*
24. Escobar Barrios Vladimir A., (1999). *Estudio de la reacción estructura-propiedades de copolímeros funcionalizados de estireno-butadieno, hidrogenados selectivamente. Tesis UNAM, Facultad de Química, UNAM, México.*
25. Martínez Pardo Isaac Rubens, (2007). *Efecto de la Hidrogenación Catalítica Homogénea de Copolímeros Modelo Lineales y en Forma de Estrella Sobre su Microestructura y Comportamiento Térmico. México, Tesis UNAM, Facultad de Química.*
26. Rojas García J. M., (2005) *Efecto de la micro y macroestructura y composición de SBR's aniónicos sobre asfaltos modificados. Tesis de Doctorado en Ingeniería, Facultad de Química, UNAM.*
27. Deepak Doriswami., *The origins of rheology: A short historical excursion. Rheology Bulletin* **2002).**71, 1, 1-9.
28. Abhijit P. Deshpande. *Rheology in Complex Fluids: Techniques in oscillatory shear rheology.* Springer **2010.**
29. Barnes Howard A., *A Handbook of Elementary Rheology.* University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth **2000.**

30. Dealy John M, Larson Ronald G. *Structure and Rheology of Molten Polymers: From Structure to Flow Behavior and Back Again*. Hanser Verlag **2006**.
31. Macosko, C. W., *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. VCH, New York **1997**.
32. E. Riande, R. Díaz-Calleja., *Polymer Viscoelasticity*. Marcel Dekker, Inc., New York **2000**.
33. Ferry, J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York Wiley **1980**.
34. J. Satstna, L. Zanzotto, K. Ho., *Rheol Acta* **1994**. 33:344-354.
35. Vargas Xiomara, Reyes Freddy., *Ingeniería e Investigación* **2010**. 30, 27-44.
36. Christoph J. Brabec, Harald Rögl., *Rheol. Acta*, 36: 667-676 (**1997**).
37. Ho, R. M., Adedeji A., Giles D. W., *J. Polym. Sci. Phys.*, **1997**, 35, 2857.
38. Polacco Giovanni, Muscente Antonio, Biondi Dario, Santini Simona., *European Polymer Journal* **2006**., 46, 1113-1121.
39. Wen Guian, Zhang Young, Zhang Yinxi, Sun Kang, Fan Yongzhong., *Polymer Testing* **2002**., 21, 295-302.
40. Martinez-Boza Francisco, Partal Pedro, Navarro Francisco J, Gallegos Crispulo., *Rheol Acta* **2001**., 40, 135-141.
41. Becker M. Yvonne, Müller Alejandro J., Rodriguez Yajaira., *Journal of Applied Polymer Science* **2003**., 90, 1772-1782.
42. Heymans Nicole., *Signal Processing* **2003**., 83, 2345-2357.
43. He Xiaofeng, Sun Guangpin, Li Jing, Wang Biao, Li Min, Liu Jingjiang, Bi Jifu, Jiang Liansheng, Zhang Xuequan., *Journal of Applied Polymer Science* **2007**., 105, 2468-2473.