



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**APLICACIÓN DEL MÉTODO SAOS PARA LA DESCRIPCIÓN  
REOLÓGICA DE UN ASFALTO MODIFICADO CON UN POLÍMERO  
ELASTOMÉRICO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**ALAN REYES ARENAS**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX.**

**2017**



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:**           **Profesor: Rodolfo Ruiz Trejo**

**VOCAL:**                 **Profesor: Marcos Flores Álamo**

**SECRETARIO:**       **Profesor: José Gabriel Téllez Romero**

**1er. SUPLENTE:**       **Profesor: Hugo Ortiz Moreno**

**2° SUPLENTE:**         **Profesor: Miguel Ángel Pimentel Alarcón**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**LABORATORIO DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**M. en I. Rodolfo Ruiz Trejo**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

**M. en I. Alejandra Coatl Lorenzo**

**SUSTENTANTE (S):**

---

**Alan Reyes Arenas**

## Contenido.

Índice.....	I
Listado de Figuras.....	III
Listado de Tablas.....	IV
Resumen.....	V
1. Introducción.....	1
1.1 Generalidades.....	1
2. Marco teórico.....	4
2.1 Asfalto.....	4
Cementos asfálticos.....	4
Emulsiones asfálticas.....	4
Asfaltos rebajados.....	4
2.1.1 Composición química.....	6
2.1.2 Estructura del asfalto.....	7
2.1.2.1 Modelo microestructural.....	7
2.1.2.2 Modelo coloidal.....	8
2.2 Polímeros.....	9
2.2.1 Generalidades.....	12
2.2.2 Copolímeros en bloque SB y SBS.....	14
2.3 Reología.....	15
2.3.1 Definición.....	15
2.3.2 Materiales viscoelásticos.....	16
2.3.3. Concepto de Región Viscoelástica Lineal.....	17
2.3.4 Ángulo de desfase.....	17
2.3.5 Módulos dinámicos.....	18
2.3.6 Reómetro AR-G2.....	18
2.3.7 Determinaciones Oscilatorias de Pequeña amplitud en flujo cortante simple (método SAOS).....	19
2.4 Microscopía de fluorescencia.....	23
3. Objetivo General.....	24
3.1 Metodología.....	24
4. Desarrollo experimental.....	25
4.1 Modificación del asfalto.....	25
4.1.1 Asfalto de referencia.....	26
4.1.2 Elaboración de mezclas.....	27
4.1.3 Preparación de muestras.....	27
4.1.3.1 Pruebas termomecánicas.....	27
4.1.3.2 Pruebas reométricas.....	29

4.1.3.3 Microscopía de fluorescencia.....	29
4.2 Pruebas de caracterización.....	30
4.2.1 Pruebas termomecánicas.....	30
4.2.1.1 Temperatura de ablandamiento.....	30
4.2.1.2 Penetración.....	33
4.2.2 Pruebas reométricas.....	34
4.2.3 Microscopía de fluorescencia.....	35
5. Presentación y análisis de resultados.....	37
5.1 Balances de materia.....	37
5.2 Pruebas termomecánicas.....	37
5.3 Pruebas reológicas.....	39
5.3.1 Comportamiento viscoelástico.....	40
5.3.2 Obtención de módulos dinámicos. Barridos de frecuencia.....	41
5.3.2.1 Muestras modificadas.....	42
5.3.2.2 Reometría de las mezclas asfálticas.....	46
5.3.2.3 Barrido de frecuencia. Determinación de módulos dinámicos, $G'$ y $G''$ .....	46
5.3.2.4 Presentación comparativa de Reometría de barridos de frecuencia.....	47
5.3.3 Comportamiento Newtoniano.....	50
5.4 Microscopía de fluorescencia.....	51
6. Conclusiones.....	54
7. Recomendaciones.....	55
8. Bibliografía.....	56
Anexo A.....	59
Anexo B.....	65
Anexo C.....	67

## Listado de Figuras

Figura 1. Regiones geográficas para la utilización de asfaltos clasificados según su viscosidad dinámica a 60°C.....	5
Figura 2. Modelo coloidal: A) Asfalto tipo Sol; B) Asfalto tipo Gel.....	9
Figura 3. Ejemplos de arquitecturas poliméricas. a) Lineal, b) estrella, c) ramificada, d) peine, e) en H, f) en súper-H, g) dendrítica.....	13
Figura 4. Estructuras de copolímeros. a) Alternante, b) al azar, c) en bloque y d) injertado.....	14
Figura 5. Representación de un copolímero SBS en bloque. Microdominios de poliestireno (círculos), dentro de una matriz de polibutadieno.....	15
Figura 6. Ángulo de desfase $\delta$ .....	17
Figura 7. a) Flujo cortante simple. b) Geometría de platos paralelos.....	18
Figura 8. Reómetro AR-G2 de TA Instruments.....	19
Figura 9. Reómetro de esfuerzo controlado.....	19
Figura 10. Esquema de montaje de equipo para la modificación de asfaltos.....	26
Figura 11. Montaje doble para la modificación de asfaltos.....	26
Figura 12. Muestra preparada para prueba de penetración.....	28
Figura 13. Anillos para la prueba de temperatura de ablandamiento.....	29
Figura 14. Muestras para la microscopía de fluorescencia.....	30
Figura 15. Esquema del sistema para la prueba de temperatura de ablandamiento.....	31
Figura 16. Inicio de la deformación de la mezcla asfáltica en la prueba de temperatura de ablandamiento.....	32
Figura 17. Momento en que los balines llegan a la placa de referencia en la prueba de temperatura de ablandamiento.....	33
Figura 18. Prueba de penetración.....	34
Figura 19. Prueba de reometría.....	35
Gráfica 1. Comportamiento de la penetración respecto al polímero presente.....	38
Gráfica 2. Temperatura de ablandamiento en función del porcentaje de polímero.....	39
Figura 20. Geometrías utilizadas para diferentes comportamientos viscoelásticos del material.....	40
Figura 21. Región Viscoelástica Lineal (RVL) del asfalto.....	41
Figura 22. Barrido de frecuencia ( $\omega$ ). Blanco, 60 °C. $G'$ y $G''$ en función de $\omega$ .....	42
Figura 23. $G'$ vs $\omega$ . Muestra Blanco.....	43
Figura 24. $G''$ vs $\omega$ . Muestra Blanco.....	43
Figura 25. Barridos de frecuencia a 60 y 80°C. Muestra blanco.....	44
Figura 26. Tan delta vs $\omega$ . Blanco.....	45
Figura 27. a) $G''$ vs $w$ , blanco. b) Ampliación de la escala del eje del ángulo $\delta$ .....	46
Figura 28. Barrido de frecuencia ( $\omega$ ). Al 0.5% en peso, 60°C. $G'$ , $G''$ , y $\delta$ en función de $\omega$ .....	47
Figura 29. Módulo elástico $G'$ , en función de la frecuencia $\omega$ . Barridos de frecuencia a 60°C.....	48

Figura 30. Desarrollo del módulo viscoso $G''$ en función de la frecuencia $\omega$ . Barridos de frecuencia a $60^{\circ}\text{C}$ .....	49
Figura 31. Comportamiento Newtoniano del asfalto a altas temperaturas.....	50
Figura 32. Microscopía de fluorescencia muestra al 0.5% en peso a 10x.....	51
Figura 33. Microscopía de fluorescencia muestra al 3% en peso a 10x.....	52
Figura 34. Microscopía de fluorescencia muestra al 8% en peso a 10x.....	52

### Listado de Tablas

Tabla 1. Balances de materia para la realización de las mezclas asfálticas.....	37
Tabla 2. Resultados de las pruebas de Penetración y Temperatura de ablandamiento.....	38

## RESUMEN

Ante la constante problemática relacionada con el comportamiento viscoelástico del asfalto en carreteras, el cual a bajas temperaturas se torna quebradizo y a altas temperaturas tiende a fluir, se realizó el estudio reológico de asfalto de clasificación AC-20 proveniente de la refinería Ing. Antonio M. Amor de Salamanca, Guanajuato; este asfalto fue modificado con el copolímero estireno-butadieno-estireno de estructura radial VECTOR® 2411 a las concentraciones de 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 8.0 % en peso. El estudio se efectuó a cada una de las mezclas obtenidas, mediante la aplicación de estímulos oscilatorios sinusoidales de pequeña amplitud en flujo cortante simple a las temperaturas de 60, 80, 100, 120 y 140°C. De esta manera, se obtuvieron los módulos dinámicos:  $G'(\omega)$  módulo elástico,  $G''(\omega)$  módulo viscoso para cada temperatura de análisis, en función de la frecuencia.

A las mezclas asfálticas también se les aplicaron las pruebas termo-mecánicas de índice de penetración y temperatura de ablandamiento conforme lo marcan las especificaciones ASTM D-5 y ASTM D-36 respectivamente. El comportamiento de los asfaltos modificados obtenidos, fue contrastado contra el comportamiento del asfalto de referencia, "blanco". La caracterización termomecánica es de amplia aplicación industrial debido a la rapidez de resultados y el bajo costo."

Con objeto de caracterizar la morfología superficial de las mezclas, se realizó un estudio de microscopía de fluorescencia para observar con mayor detalle cómo se distribuye el polímero en el asfalto después del proceso de mezclado.

El presente estudio ilustra de manera general la metodología de un primer análisis de la reometría de asfaltos y describe en particular en qué medida se mejoran las propiedades de desempeño de las mezclas asfalto/copolímero Vector aplicadas a carpetas de rodamiento vehicular.



## **1. Introducción.**

### **1.1. Generalidades.**

En términos generales, se llama asfalto a determinadas sustancias de color oscuro que pueden ser líquidas, semisólidas o sólidas, compuestas esencialmente de asfaltenos, aromáticos, resinas y aceites saturados, elementos que proporcionan características de consistencia, aglutinación y ductilidad. Los asfaltos provienen de yacimientos naturales o como residuo del tratamiento de determinados crudos de petróleo por destilación o extracción, cuyas propiedades físicas y químicas los hacen aptos para multitud de aplicaciones de diversos tipos. Las diferentes fuentes de crudo y procesos de refinación conducen a la extrema complejidad en la química y reología del asfalto.

El asfalto ha sido utilizado en la construcción de caminos por más de un siglo. Las carreteras actuales son superficies de forma y dimensiones especialmente estudiadas para facilitar el desplazamiento de los vehículos automotores. Los materiales empleados en la construcción de caminos actualmente suelen ser, tierra, piedra y tierra, hormigón hidráulico, o de diversas combinaciones de estos materiales con materiales asfálticos, siendo las carpetas asfálticas las que ofrecen un mejor desempeño en la conducción vehicular, presentando factores de fricción de gran seguridad conjugado con el menor desgaste de llantas, y la posibilidad de efectuar acciones de mantenimiento, (reparación con mayor rapidez). También, se puede usar para construir, fabricar o impermeabilizar otras estructuras, tales como, obras complementarias de drenaje. La gran variedad de los materiales asfálticos hace que el número de posibilidades de sus empleos en la construcción de caminos sea prácticamente ilimitado [1, 2, 3].

En las últimas dos décadas, se ha hecho un esfuerzo científico y tecnológico dedicado al desarrollo y mejora de materiales asfálticos para la construcción de carreteras, ya que las especificaciones de estas son cada día más estrictas [4,5].

La tecnología en materia asfáltica se ha enfocado al desarrollo de carpetas asfálticas con mayor duración, menor huella al paso de vehículos, mayor repelencia al agua (alta hidrofobicidad), mayor resistencia a la radiación ultravioleta, mayor resistencia a la lluvia, mayor agarre con la llanta, mejor adhesión entre el asfalto y el material pétreo, mayor facilidad para la reparación de baches, reparación de baches a baja temperatura, etc.

Aún cuando gran cantidad de materiales se agrega al asfalto para mejorar sus características de desempeño, la modificación de asfalto se logra generalmente mediante la adición, generalmente de polímeros de diversos tipos, obteniendo resultados muy variados [6]. El asfalto modificado se ha convertido con mucha frecuencia en una buena opción para la fabricación de carpetas asfálticas de alto desempeño.

El uso de polímeros sintéticos para modificar el desempeño del adherente asfáltico y extender su vida útil se remonta a los años sesenta del siglo pasado [7].

Propiedades importantes, tales como, la susceptibilidad térmica, el envejecimiento ambiental y su resistencia a fluir son de esta manera mejoradas. Los tipos de polímero con más éxito en la formulación de asfaltos son los copolímeros en bloque estireno-butadieno-estireno y estireno-butadieno. Estos son polímeros termoplásticos y exhiben una morfología bifásica, una fase de bloques terminales de poliestireno, con una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) alrededor de  $100^\circ\text{C}$ , y una fase elastomérica debida a los bloques centrales de polibutadieno ( $T_g \approx -80^\circ\text{C}$ ). El poliestireno se comporta como un dominio rígido disperso en la matriz elastomérica del polibutadieno debido a que la temperatura de operación está normalmente entre estos dos valores de  $T_g$ . El contenido de poliestireno y el peso molecular del polímero tienen una influencia profunda sobre las propiedades de desempeño del material compuesto asfalto-polímero.

La naturaleza del bloque de polibutadieno de los copolímeros SB y SBS tiene una enorme influencia en las propiedades de la mezcla asfalto-polímero, tales como flexibilidad a baja temperatura, estabilidad térmica y resistencia al flujo [8].

## **2. Marco teórico.**

### **2.1. Asfalto.**

Existen diversas formas de clasificar los materiales asfálticos ya sea como cementos asfálticos, emulsiones asfálticas y asfaltos rebajados, dependiendo del método y la zona geográfica de aplicación, Figura 1, [3].

#### **Cementos Asfálticos.**

Los cementos asfálticos se obtienen de la destilación del petróleo para la eliminación de solventes volátiles y aceites. De entre sus componentes, las resinas son excelentes ligantes debido a la adherencia que le producen con los materiales pétreos, pues al ser calentados se licúan, lo que les permite cubrir totalmente las partículas de material pétreo.

#### **Emulsiones asfálticas**

Las emulsiones asfálticas son materiales asfálticos líquidos estables, donde la fase continua está formada por agua y la fase dispersa se compone por pequeños glóbulos de cemento asfáltico. Existen dos tipos de emulsiones asfálticas según la polaridad que otorga el emulsificante, aniónicas cuando la polaridad es negativa y catiónicas cuando la polaridad es positiva.

#### **Asfaltos rebajados.**

Regularmente utilizados para la elaboración de carpetas de mezcla en frío, impregnaciones de bases y sub-bases hidráulicas, están compuestos por cemento asfáltico y un solvente [3].



Figura 1. Regiones geográficas para la utilización de asfaltos clasificados según su viscosidad dinámica a 60 °C [3].

En los años 2011 y 2012, los principales problemas que impactaban en el desarrollo de la infraestructura carretera mexicana se centraban en:

1. Necesidad de una mejor y rigurosa supervisión en la ejecución de los trabajos por parte de las autoridades.
2. Una mejora en la logística vía marítima o ferroviaria.
3. No hay suficiente capacidad de almacenaje de asfalto en México.

En México, hasta agosto del año 2012, el sistema carretero contaba con una extensión de 366,001 km, distribuidos de la siguiente manera:

- Red federal: 48,532 km (atendida por SCT y concesionarios).
- Red básica: 31,455 km.

- Autopistas de cuota: 8,016 km.
- Carreteras libres: 23,439 km.
- Red secundaria: 17,077 km.
- Red alimentadora: 77,912 km.
- Red rural: 239,557 km.

De los cuales cerca del 36% se encuentran pavimentados [9].

Debido a un gran número de especies moleculares que varían ampliamente en polaridad y peso molecular, actualmente, no hay especificaciones de composición o estructura para el asfalto utilizado, por lo que la clasificación de asfaltos suele estar en función de la viscosidad. Además, el comportamiento reológico del asfalto es muy complejo, debido a la estructura coloidal de los ligantes asfálticos, variando puramente entre viscoso y elástico, dependiendo del tiempo y la temperatura [1,2].

Existe otro tipo de propiedades que permiten clasificar al asfalto como un material viscoelástico, debido al comportamiento intermedio entre el sólido de Hooke (elástico) y un líquido newtoniano (viscoso). Por encima de los 100 °C el asfalto se comporta como un fluido viscoso, mientras que por debajo de los 0 °C se comporta casi como un sólido elástico [10, 11]. En otras palabras, el asfalto tiende a fluir a temperaturas elevadas lo que se traduce en deformaciones del mismo observadas como rugosidades al enfriarse; mientras que a bajas temperaturas se vuelve quebradizo, provocando agrietamiento y la consecuente aparición de baches.

### **2.1.1. Composición química.**

El asfalto consiste principalmente de compuestos que contienen átomos de carbono (80-88% p) y átomos de hidrógeno (8-12% p). Esto da a los hidrocarburos un contenido generalmente superior al 90% p.

Adicionalmente, compuestos como heteroátomos como azufre (0-9% p), nitrógeno (0-2% p) y oxígeno (0-2% p) están presentes. Igualmente se encuentran trazas de

metales, típicamente vanadio, hasta 2000 ppm, níquel hasta 200 ppm. El azufre es generalmente el átomo polar de mayor concentración, aparece en forma de sulfuros, tioles y, en menor proporción, como sulfóxidos. El oxígeno se presenta en la forma de cetonas, fenoles y, en mayor cantidad, como ácidos carboxílicos. El nitrógeno se presenta típicamente en estructuras pirrónicas y piridínicas, e igualmente forma especies tales como 2-quinolonas, las cuales poseen un grupo ácido (ácido carboxílico) y un grupo básico (amina terciaria), lo que les confiere propiedades anfotéricas. La mayoría de los metales forman complejos tales como metaloporfirinas.

El peso molecular promedio en número del asfalto está típicamente en el rango de 600-1500 g/mol. Sin embargo, la distribución se extiende a pesos moleculares hasta 15,000 g/mol y los valores reportados en la literatura pueden variar dependiendo de la técnica experimental utilizada [12].

### **2.1.2. Estructura del asfalto.**

La composición química del asfalto (estructura y asociaciones moleculares) del ligante asfáltico influye en las propiedades físicas y mecánicas de las mezclas asfálticas, para representar y explicar el comportamiento reológico del asfalto, se emplean principalmente dos modelos: el modelo coloidal y el modelo microestructural [12].

#### **2.1.2.1. Modelo microestructural.**

El modelo microestructural plantea que el asfalto es una mezcla de moléculas complejas que se mantienen separadas entre sí, no dejando lugar a asociaciones y que el comportamiento reológico del material está relacionado con la intensidad de las fuerzas resultado de las interacciones moleculares polares [12]. Una variación de esta idea es que el asfalto es una mezcla de fases amorfas y cristalinas. Este modelo se ha desarrollado en el marco del programa estratégico SHRP (STRATEGIC HIGHWAY RESEARCH PROGRAM) de Norteamérica. El asfalto es

considerado como una mezcla de diversas moléculas, tanto polares, como no polares que interactúan unas con otras. Estas moléculas pueden formar asociaciones débiles, incluso redes que se dispersan en el asfalto, pudiendo existir concentraciones localizadas de moléculas similares. Estas asociaciones de moléculas conforme se forman, se rompen, constituyendo un proceso continuo de asociación-dispersión como una respuesta a los cambios en la temperatura y a los esfuerzos físicos manteniéndose unidas a través de fuerzas débiles. Por otro lado las moléculas polares interactúan, confiriéndole al asfalto propiedades elásticas, las moléculas no polares contribuyen al comportamiento viscoso del asfalto, controlando sus propiedades a temperaturas bajas.

#### **2.1.2.2. Modelo coloidal.**

En el modelo coloidal el asfalto es considerado como una dispersión coloidal en la cual los asfaltenos son partículas de soluto (con un tamaño promedio de 100nm); mientras que las parafinas, aceites aromáticos y las resinas constituyen la fase continua llamada maltenos.

En general, en una dispersión coloidal, las partículas coloidales son tan pequeñas (<10 $\mu$ m) que permanecen suspendidas en el líquido indefinidamente. Un sol es una mezcla de partículas coloidales en un líquido. Un sol no se considera una disolución porque cada partícula contiene aún miles de moléculas, pero no es tampoco una mezcla ordinaria porque las partículas están permanentemente suspendidas en el líquido. Un sol es un fluido porque cada partícula está completamente rodeada de líquido. Sin embargo, en el caso en que la concentración de partículas es grande, las partículas pueden adherirse hasta formar una red continua en la cual queda disperso el líquido en forma de gotitas de tamaño coloidal, entonces la dispersión recibe el nombre de gel, el cual es relativamente rígido comparado con el fluido sol, porque en la dispersión gel el líquido está rodeado de sólido [13]. Así en el caso del asfalto, se pueden identificar dos tipos de estructuras:



- a) asfalto tipo sol, en los cuales las micelas de asfaltenos se mueven libremente entre sí debido a que la proporción de asfaltenos es baja en relación a la proporción de maltenos.
- b) Los asfaltos tipo gel tienen estructuras en las cuales las micelas establecen contacto entre sí por todo el volumen bituminoso, debido a la gran concentración de asfaltenos frente a la proporción menor de maltenos.

Además existen asfaltos de estructura intermedia entre sol y gel.

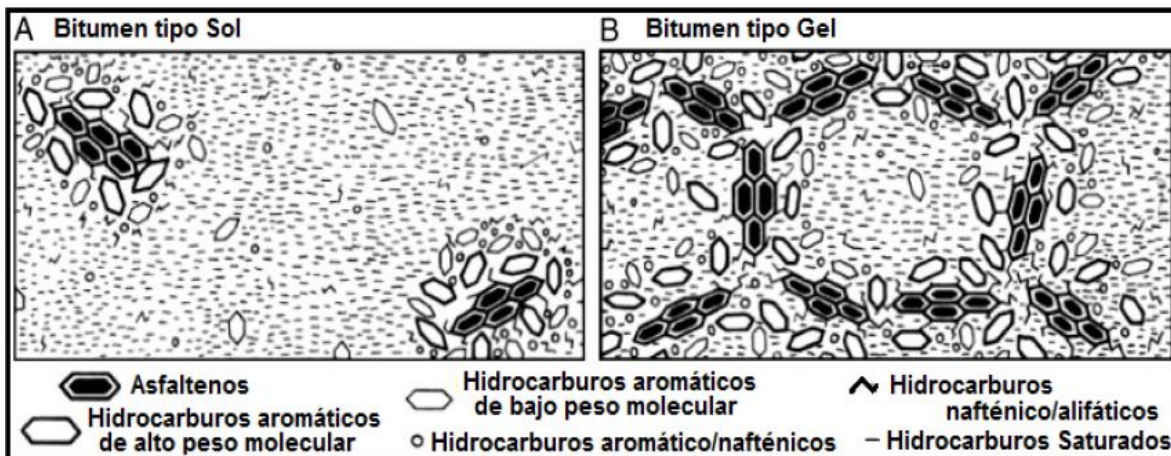


Figura 2. Modelo coloidal: A) Asfalto tipo Sol; B) Asfalto tipo Gel [7].

## 2.2. Polímeros.

Con la finalidad de mejorar el funcionamiento del asfalto, se ha recurrido a diferentes materiales, tal es el caso del uso de cal, amidas, aminas, compuestos de zinc, plomo aceites naturales y ácidos, entre otros. Actualmente, debido a los resultados obtenidos al adicionar polímeros a los asfaltos, existe una gran cantidad de trabajos publicados; la cual continúa en incremento [14, 15, 16].

No obstante, la investigación intensa de estos sistemas compuestos y la necesidad de desarrollar nuevos materiales asfálticos con propiedades superiores, justifica la constante investigación en modificación de asfaltos con polímeros, acentuando la

necesidad de identificar y describir las relaciones a nivel molecular entre el polímero modificador y el asfalto base.

Los materiales compuestos asfalto-polímero son denominados comúnmente como asfaltos modificados con polímero (AMP). Un polímero se considera como compatible o susceptible de ser empleado en modificación de asfaltos, si la mezcla de ambos exhibe propiedades convencionales de los adhesivos asfálticos: homogeneidad, ductilidad, cohesión y adhesión.

Uno de los desafíos que confrontan los estudiosos de la química es relacionar la abstracción de las fórmulas químicas y los principios físicos a la realidad aplicada de la industria química y los productos de consumo, lo cual puede conducir a una clasificación no oficial de las macromoléculas en base a su aplicación en la industria de los polímeros, existiendo cinco grandes grupos: plásticos, fibras, hules (elastómeros), adhesivos y recubrimientos. La diferenciación y resultante aplicación de los primeros tres se basa en una propiedad mecánica en particular, el módulo, el cual en términos comunes significa rigidez. Las fibras poseen los mayores módulos, los hules los menores. En estos tres grupos se incluyen productos naturales y sintéticos; estos dos últimos son delineados por su aplicación final [17].

Los polímeros pueden ser termoplásticos o termofijos, siendo los termoplásticos los polímeros que se emplean en la modificación de asfalto. Entre los que se pueden nombrar como usados con mayor frecuencia están el polietileno (PE), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS) y poliacetato de etilén-vinilo (EVA). Los hules o elastómeros (hules naturales y sintéticos) son polímeros que exhiben resiliencia, o la habilidad de estirarse y retraerse rápidamente [17].

En muchas aplicaciones industriales, los hules son entrecruzados, obteniéndose estructuras fijas que restringen el deslizamiento relativo entre moléculas. Los elastómeros no entrecruzados son frecuentemente referidos como elastómeros termoplásticos. Estos polímeros hacen uso de la tecnología de síntesis en bloque y

son ampliamente usados en la modificación de asfaltos para la aplicación en carpetas vehiculares.

Los más usados son el hule natural (NR), polibutadieno (PB), poliisopreno (IR), copolímero isobuteno-isopreno (IIR), policloropreno (CR), copolímero estireno-butadieno (SBR) y copolímero estireno-butadieno-estireno en bloque (SBS). De estos polímeros elastoméricos, los copolímeros SBR y SBS son los que han sido considerados como los más atractivos para su estudio en AMP [1, 18].

Por sus propiedades, los polímeros SBS pertenecen al grupo de los elastómeros termoplásticos o hules termoplásticos. Estos polímeros poseen una morfología bifásica, con dominios esféricos formados por la parte estirénica dentro de una matriz o malla de polibutadieno. Los dominios de poliestireno actúan como entrecruzamientos físicos, formando así redes elastoméricas. La naturaleza termoplástica de los polímeros SBS a altas temperaturas y la posibilidad que tienen de formar una red continua a bajas temperaturas son cualidades que hacen deseable su aplicación en la modificación de asfaltos.

El uso de polímeros SBS como modificadores de asfalto fue desarrollado alrededor de 1960 por Shell Chemical Company. Desde entonces, un gran número de artículos han sido publicados al respecto. Sin embargo, a pesar del esfuerzo realizado, aún no se ha podido caracterizar a los AMP sin ambigüedades, tanto por la naturaleza complicada del asfalto, como por las interacciones complejas que ocurren entre asfalto y polímero.

En la actualidad se vive una era de polímeros: plásticos, fibras, elastómeros, adhesivos y recubrimientos. Clasificación que abarca la mayoría de las aplicaciones de los polímeros a nuestra vida diaria [17]. Normalmente, se obtiene un determinado polímero y, posteriormente, tomando en cuenta las propiedades que presente, determina su posible aplicación. Por otra parte, el “diseño a la medida”, presupone desarrollar un polímero con las características deseables para una posible

aplicación, lo cual es posible mediante un enfoque científico. Así, la visión ingenieril actual es desarrollar el enfoque científico, investigando como las posibles características que poseen los polímeros determinan su comportamiento. Para ello, es preciso producir polímeros con características específicas. Y describir su comportamiento fisicoquímico, estableciendo las relaciones entre estas características y las propiedades de estudio. Con la finalidad de hallar polímeros a la medida, es importante llevar a cabo dichos estudios mediante sistemas relativamente sencillos, es decir, empleando “polímeros modelo”, que posean las características que representen apropiadamente los sistemas complejos cuyos comportamientos se deseen estudiar [19].

### **2.2.1. Generalidades.**

Los polímeros o macromoléculas son sintetizados a partir de moléculas simples llamadas *monómeros* mediante un proceso denominado *polimerización* y, como resultado de dicho proceso, se obtiene un polímero con las características específicas como; peso molecular, arquitectura y secuencia monomérica. Dichas características son determinadas en las propiedades que poseerá el polímero. El tamaño y la forma de los polímeros están íntimamente relacionados a sus propiedades [20]. La Figura 3 muestra algunos tipos de arquitecturas poliméricas. La forma o arquitectura del polímero puede ser lineal, ramificada, en estrella, en forma de peine, escalera, etc.

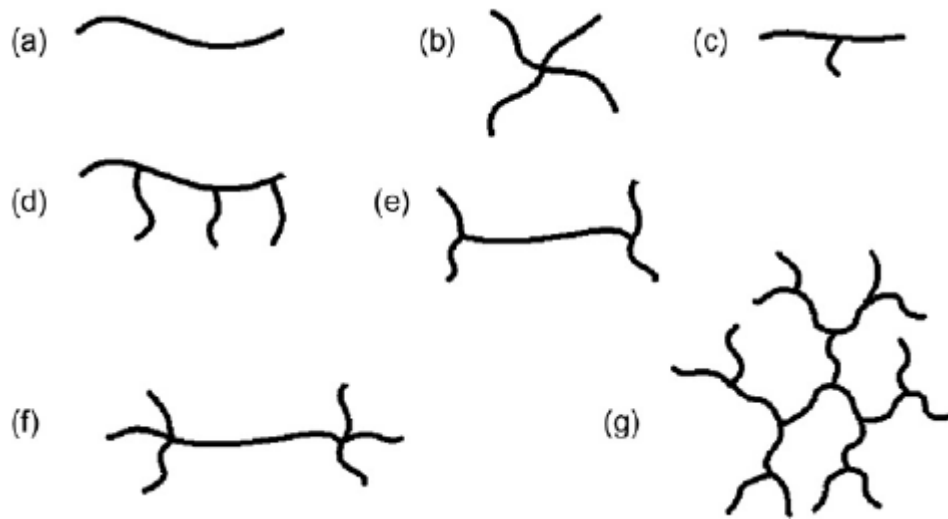


Figura 3. Ejemplos de arquitecturas poliméricas. a) Lineal, b) estrella, c) ramificada, d) peine, e) en H, f) en súper-H, g) dendítica. [17, Adaptación].

Por secuencia monomérica se entiende al arreglo de las especies monoméricas a lo largo de la cadena. Cuando se trata de un polímero cuyos monómeros son de una sola especie, se trata de un *homopolímero*; mientras que un *copolímero* es aquel polímero que en su cadena incorpora dos o más especies monoméricas. La Figura 4 muestra que en las cadenas poliméricas las especies monoméricas pueden estar arregladas en forma aleatoria, alternante o en bloque.

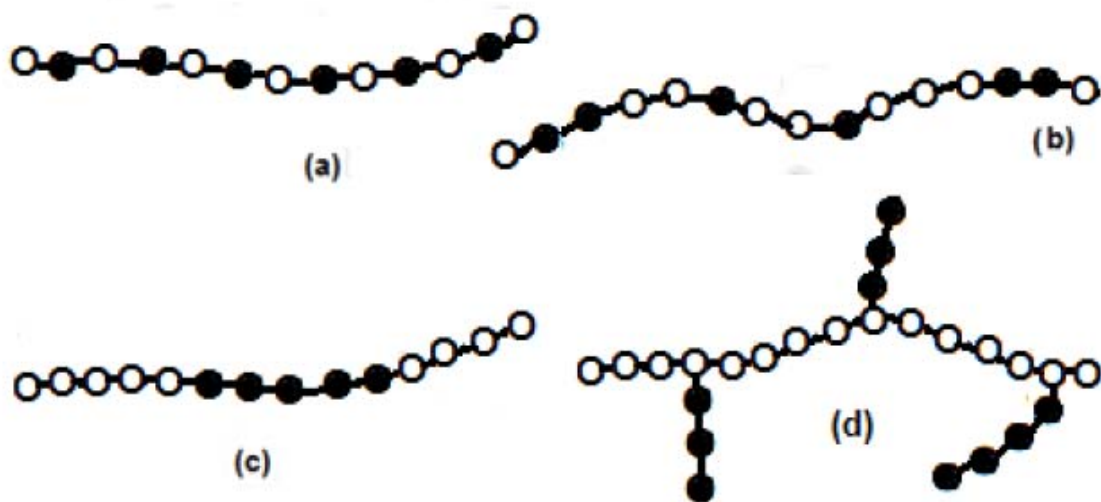


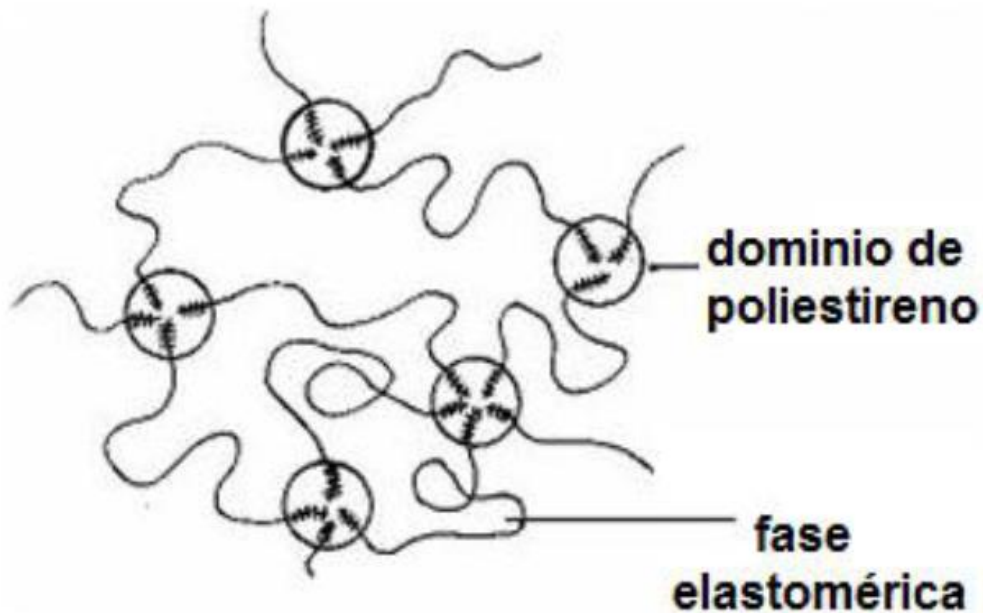
Figura 4. Estructuras de copolímeros. a) Alternante, b) al azar, c) en bloque y d) injertado. [21, Adaptación].

En la modificación de asfaltos se han empleado diversos copolímeros elastoméricos, siendo los copolímeros de estireno-butadieno los que han sido más estudiados para esta aplicación por sus propiedades elastoméricas y termoplásticas [8].

### 2.2.2. Copolímeros en bloque SB y SBS.

Recientemente, la tecnología de copolímeros en bloque ha sido aplicada al entrecruzamiento físico. El método involucra la síntesis de copolímeros del tipo AB y ABA, en los cuales los bloques A y B difieren sustancialmente en estructura. Considerando el caso de los copolímeros SBS, este presenta cadena flexible, como el polibutadieno, unida en cada uno de sus extremos con bloques cortos de un polímero rígido, como el poliestireno. A causa de que el polibutadieno y el poliestireno son inherentemente inmiscibles, los bloques de poliestireno tienden a agregarse y forman fases separadas (microdominios) dentro de la matriz polimérica. De manera que, tal como muestra la Figura 5, los copolímeros SBS poseen una

morfología bifásica, con dominios esféricos formados por la parte estirénica dentro de una matriz o malla de polibutadieno. Los dominios de poliestireno actúan como entrecruzamientos físicos, formando así redes elastoméricas. La naturaleza termoplástica de los polímeros SBS a altas temperaturas y la posibilidad que tienen de formar una red continua a bajas temperaturas, hacen a estos polímeros adecuados para el uso en modificación de asfaltos.



*Figura 5. Representación de un copolímero SBS en bloque. Microdominios de poliestireno (círculos), dentro de una matriz de polibutadieno [22].*

El polibutadieno es uno de los materiales sintéticos de mayor uso para mejorar las propiedades viscoelásticas de materiales compuestos, tal es el caso del asfalto modificado con polímero.

## **2.3. Reología.**

### **2.3.1. Definición.**

La palabra reología proviene del griego reos, fluir, y logos, estudio. En consecuencia, la reología es la ciencia que estudia el flujo y la deformación de la

materia [23]. El flujo es un caso particular de la deformación; en este sentido, los estudios reológicos pretenden explicar la manera en que los materiales responden a la aplicación de un esfuerzo o una deformación; puede decirse entonces que, la reología es la ciencia que estudia las relaciones Esfuerzo-Deformación de la materia. Estas relaciones fundamentales son llamadas relaciones constitutivas o ecuaciones reológicas de estado [24, 25, 26].

### **2.3.2. Materiales Viscoelásticos.**

Como se ha mencionado, la reología es importante para el estudio de los asfaltos porque da información útil durante el procesamiento del material, información que puede ser empleada para fines de control de calidad y, eventualmente, puede establecerse una relación entre las propiedades reológicas y el desempeño termomecánico de una carpeta asfáltica.

El área de estudio de la reología está delimitada por el comportamiento mecánico de los sólidos ideales y en el otro extremo se tiene a los líquidos newtonianos. La característica principal de los sólidos es la elasticidad, es decir, la capacidad de sufrir deformaciones, almacenando energía y, una vez que es retirada la fuerza externa que ha producido la deformación, el sólido es capaz de devolver la energía y recuperar sus dimensiones originales, de tal manera que, desde el punto de vista de la reología, un sólido ideal es un sólido elástico, aclarando que este comportamiento elástico se presenta cuando las deformaciones son diferenciales. Por contraparte, un líquido al experimentar una fuerza sobre él, sufrirá una deformación permanente, fluirá bajo la influencia de una fuerza externa, presentando un comportamiento viscoso, es decir, se perderá energía por fricción. Los materiales reales se comportan entre estos dos extremos y son denominados materiales viscoelásticos, es decir, al describir su deformación bajo la presencia de una fuerza externa tendrán una componente elástica y una componente viscosa.

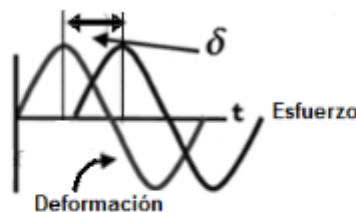


### 2.3.3. Concepto de Región Viscoelástica Lineal.

De acuerdo con Bill Graessley [27, 28] si la deformación es pequeña o aplicada lo suficientemente lenta, los arreglos moleculares nunca estarán lejos del equilibrio. La respuesta mecánica es entonces justamente reflejo de los procesos dinámicos a nivel molecular los cuales ocurren constantemente, aun para un sistema en equilibrio. Este es el dominio de la **viscoelasticidad lineal**. Las magnitudes del esfuerzo y la deformación están linealmente relacionadas y el comportamiento para cualquier material es descrito por una función sencilla del tiempo.

### 2.3.4. Ángulo de desfasamiento.

También llamado ángulo de fase. Al efectuarse una prueba oscilatoria aplicando como señal ya sea un esfuerzo o una deformación en forma de onda sinusoidal, esta señal generará una respuesta del material, el “software” del equipo puede separar la respuesta en una componente de comportamiento sólido (elástico) en fase con la salida (esfuerzo o deformación, según sea el caso) y una correspondiente cantidad de respuesta líquida (viscosa) la cual está  $\pi/2$  ( $90^\circ$ ) fuera de fase con la entrada [24].



**Material elástico: esfuerzo y deformación en fase;  $\delta=0^\circ$**   
**Material viscoso: esfuerzo y deformación desfasados;  $\delta=90^\circ$**   
**Material viscoelástico:  $0^\circ < \delta < 90^\circ$**

Figura 6. Ángulo de desfasamiento delta  $\delta$  [28].

### 2.3.5. Módulos dinámicos.

Mecánicamente, la componente elástica es caracterizada por el módulo de almacenamiento,  $G'$ , y la respuesta viscosa esta descrita por el módulo de pérdida,  $G''$ .

Para determinar los módulos dinámicos, se emplea un flujo controlado, el utilizado en este trabajo fue el flujo cortante simple. El flujo cortante se puede visualizar como el movimiento de capas paralelas de líquido, deslizándose unas sobre otras. El gradiente de la velocidad en la dirección a ángulos rectos al flujo se denomina rapidez de deformación. En el flujo cortante simple la velocidad de cada capa varía linealmente con respecto a su vecina, es decir, las capas que están al doble de distancia de una orilla estacionaria se mueven al doble de velocidad.

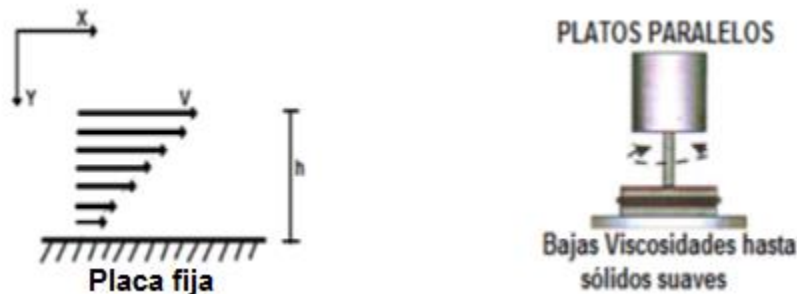


Figura 7. a) Flujo cortante simple. b) Geometría de platos paralelos [28].

### 2.3.6. Reómetro AR-G2.

Las pruebas reológicas se llevaron a cabo en un reómetro modelo AR-G2 de TA Instruments, este es un reómetro de esfuerzo controlado. El instrumento posee un peltier que controla la temperatura y, al mismo tiempo, actúa como plato inferior cuando se trabaja con geometría de platos paralelos.



Figura 8. Reómetro AR-G2 de TA Instruments.

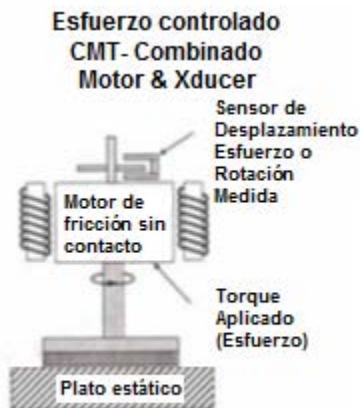


Figura 9. Reómetro de esfuerzo controlado [28].

### 2.3.7. Determinaciones oscilatorias de pequeña amplitud en flujo cortante simple (método SAOS).

El esfuerzo, es definido como una fuerza por unidad de área y, usualmente, expresado en Pascal,  $N/m^2$ . El esfuerzo puede ser de tensión, de compresión, o cortante [29, 30].

Un método ampliamente empleado en el estudio reológico de asfaltos es el de las determinaciones aplicando un esfuerzo cortante oscilatorio de pequeña amplitud

(SAOS, small amplitude oscillatory shear measurements). Así, las determinaciones de las propiedades dinámicas en flujo cortante simple son efectuadas en la región viscoelástica lineal y para ello se emplean pequeñas deformaciones. Las mediciones SAOS son comúnmente usadas para estudiar la viscoelasticidad lineal de los materiales, determinando las propiedades dinámicas en flujo cortante simple, empleando pequeñas deformaciones [24, 25, 26]. Las mediciones de las propiedades mecánicas del material se efectúan mientras la muestra es sujeta a una deformación (o esfuerzo) aplicada sinusoidalmente. La principal característica de la prueba SAOS es que, debido a que se usa una pequeña deformación (o esfuerzo), la prueba puede ser considerada como objetiva y no destructiva, por lo tanto, es adecuada para examinar la estructura del material y cambios de la estructura durante el proceso a que es sometida la muestra. Un material viscoelástico, al estar sujeto a un esfuerzo oscilatorio, producirá una respuesta de carácter también oscilatorio que el software del equipo detecta y descompone en una componente en fase y otra componente fuera de fase, la primera corresponde a la característica elástica del material y la segunda a la característica viscosa [24].

El SAOS, permite la determinación de los siguientes módulos cortantes, (i) módulo de almacenamiento o módulo elástico ( $G'$ ) y (ii) módulo de pérdida o módulo viscoso ( $G''$ ) como funciones de la frecuencia ( $\omega$ ) en la región viscoelástica lineal (RVL) del material.  $G'(\omega)$  es una medida de la energía almacenada y recuperada por ciclo de proceso y  $G''(\omega)$  es una medida de la energía disipada o perdida como calor por ciclo de deformación impuesta. A partir de  $G'(\omega)$  y de  $G''(\omega)$  se pueden determinar tanto el ángulo de fase o ángulo de pérdida mecánica ( $\delta$ ), como también la relación  $G''/G'$  que es conocida como la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ), las cuales son mediciones relativas de la relación de componentes viscoso a elástico.

En resumen, en este tipo de pruebas, una fuerza o deformación oscilatoria sinusoidal es aplicada al material con una frecuencia  $\omega$ , y la diferencia de fase entre el esfuerzo oscilatorio y la deformación es medida, así como la amplitud. E inmediatamente las propiedades  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$ ,  $\delta$  y  $\tan \delta$  son determinadas.

En los experimentos SAOS, el material es sujeto a una deformación cortante sinusoidal de amplitud  $\gamma_0$  y frecuencia  $\omega$  constante de manera que la deformación cortante varía con el tiempo:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Ec. 1}$$

Cuando la amplitud de la deformación es suficientemente pequeña, la respuesta del esfuerzo también será sinusoidal:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{Ec. 2}$$

Donde  $\delta$  es el ángulo de desfase y  $\sigma_0$  es la amplitud del esfuerzo.

Por trigonometría, la Ecuación 2 para el esfuerzo puede ser expresada en:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \{ \text{sen}(\omega t) \cos(\delta) + \cos(\omega t) \text{sen}(\delta) \} \quad \text{Ec. 3}$$

O bien:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\delta) \text{sen}(\omega t) + \sigma_0 \text{sen}(\delta) \cos(\omega t) \quad \text{Ec. 4}$$

Escrito de esta manera, se puede considerar al esfuerzo constituido de dos componentes, una que está en fase con la deformación y otra  $\sigma_0 \text{sen}(\delta)$ , la cual está desfasada  $\pi/2$  con la deformación; pero un enfoque más general, tiene que ver con la relación constitutiva:

$$\text{Módulo} = \frac{\text{Esfuerzo}}{\text{Deformación}}$$

Por lo tanto es posible definir dos módulos:

- $G'$  está en fase con la deformación y

$$G'(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right) \cos(\delta) \quad \text{Ec. 5}$$

- $G''$  está desfasado  $\pi/2$  grados con la deformación:

$$G''(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right) \text{sen}(\delta) \quad \text{Ec. 6}$$

Multiplicando el lado derecho de la Ecuación 4 por  $(\gamma_0/\gamma_0)$ .

$$\sigma(t) = \gamma_0 \left\{ \left(\frac{\sigma_0}{\gamma}\right) \text{sen}(\omega t) \cos(\delta) + \left(\frac{\sigma_0}{\gamma}\right) \cos(\omega t) \text{sen}(\delta) \right\}$$

La ecuación del esfuerzo puede ser descrita como:

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \text{sen}(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad \text{Ec. 7}$$

$G'(\omega)$  es llamado módulo de almacenamiento, el cuál expresa la magnitud de la energía almacenada en el material, además es recobable por ciclo de deformación.  $G''(\omega)$  es llamado módulo de viscosidad o módulo de pérdida. Dicho módulo es una medida de la energía perdida por ciclo debido a la viscosidad.

El ángulo de fase  $\delta$  es dado por:

$$\tan \delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad \text{Ec. 8}$$

La relación  $(\sigma_0/\gamma_0)$  en las Ecuaciones 5 y 6 es la magnitud del módulo complejo ( $G^*$ ) y está relacionado a los módulos de almacenamiento ( $G'$ ) y de pérdida ( $G''$ ) por la expresión:

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad \text{Ec. 9}$$

El módulo complejo  $G^*$ , representa la energía total empleada en la deformación, independientemente de cuanta energía es recuperable  $G'$  y cuanta energía se perderá por disipación viscosa  $G''$  [24, 25, 26].

#### **2.4. Microscopía de fluorescencia.**

Se empleó un microscopio Olympus DX-51 equipado con una lámpara UV de longitud de onda de 400-550 nm y lentes ópticos de 4x, 10x y 40x, para observar la morfología del asfalto con el polímero, es decir, la forma y distribución del polímero en el asfalto.

### **3. Objetivo General.**

Aplicar el método oscilatorio de pequeña amplitud en flujo cortante simple para la descripción reológica de asfalto AC-20 modificado con un polímero elastomérico SBS.

#### **3.1. Metodología.**

**3.1.1.** Preparar un lote de asfalto de referencia, sin modificar, denominado “blanco”, el cual tendrá el mismo tratamiento térmico que recibieron todas las muestras.

**3.1.2.** Modificar el asfalto con el elastómero comercial VECTOR® 2411 en las concentraciones de 0.5, 1, 2, 3 y 8% en peso del polímero.

**3.1.3.** Se dispone de un reómetro TA modelo AR-G2, de esfuerzo controlado:

- seleccionar la “geometría” (husillo reométrico) con base a las características generales de las muestras
- determinar la región viscoelástica lineal de cada asfalto modificado
- aplicar el método reométrico SAOS, consistente en determinaciones oscilatorias de pequeña amplitud en flujo cortante simple
- evaluar la viscosidad cortante en asfaltos fundidos mediante prueba de flujo.

**3.1.4.** Con el apoyo del software TA Rheology Advantage Data Analysis recuperar la información y realizar el análisis reométrico a partir de los módulos dinámicos  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$ , y ángulo de desfase.

**3.1.5.** Caracterizar la morfología superficial de los asfaltos modificados mediante microscopía de fluorescencia.



#### **4. Desarrollo experimental.**

##### **4.1. Modificación del asfalto.**

Para la modificación del asfalto se utilizó el siguiente equipo:

- 1 Regulador de voltaje (transformador variable)
- 1 Controlador de temperatura
- 1 Termopar tipo "J"
- 1 Parrilla eléctrica
- 1 Baño de aceite
- 1 Motor para agitación
- 1 Propela
- 2 Soportes universales
- 2 pinzas para soporte
- Abrazadera con mango para recipiente metálico
- Aceite automotriz

El equipo se montó de la siguiente manera.

El controlador de temperatura se conectó en primera instancia a la corriente eléctrica, este controlador cuenta con dos puertos, uno de salida y uno de entrada, en el de entrada se conecta el termopar el cual servirá para medir la temperatura del baño, en donde se coloca el recipiente con asfalto, en el puerto de salida se conecta el regulador de voltaje con el que se busca evitar descargas eléctricas a la parrilla que está conectada a este regulador. Dichas descargas pueden afectar el funcionamiento de la parrilla o si es muy alta la descarga, puede provocar un flamazo y, como consecuencia, generar un incendio. La parrilla eléctrica sirve como medio de calentamiento para el baño.

En el soporte universal se coloca el motor de agitación a una altura donde la propela quede aproximadamente 1 cm por arriba del fondo del recipiente con asfalto, y también se coloca la abrazadera con mango que da soporte al recipiente de asfalto dentro del baño y asegura que el nivel de asfalto dentro del recipiente siempre se mantendrá dentro del baño, tal como se observa en la Figura 10 y Figura 11.

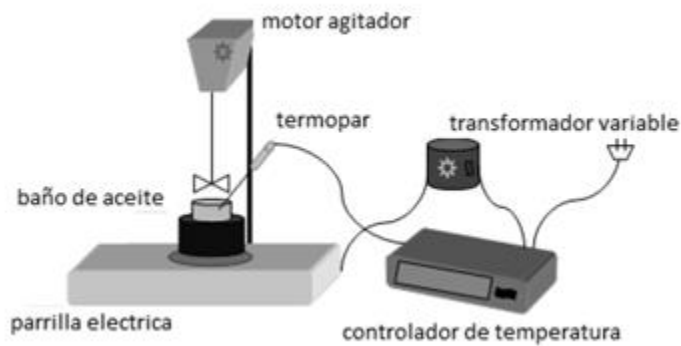


Figura 10. Esquema de montaje de equipo para la modificación de asfaltos [31].



Figura 11. Montaje doble para la modificación de asfaltos.

#### 4.1.1. Asfalto de referencia.

Como se mencionó con anterioridad, el asfalto utilizado en este estudio es un asfalto tipo AC-20, el cual se sometió a un tratamiento térmico de 180 °C por un periodo de 4 horas con agitación. Esto se realizó para que el asfalto de referencia o también denominado blanco tuviese el mismo tratamiento térmico que las muestras modificadas.

#### **4.1.2. Elaboración de mezclas.**

Para la elaboración de las mezclas asfálticas, se procedió a pesar un recipiente vacío donde se contendría el asfalto, procediendo a llenar hasta un volumen aproximado del 75% del recipiente con asfalto para evitar derrames a la hora del tratamiento térmico con agitación. Posteriormente, se pesó el contenedor con asfalto para realizar el balance de materia correspondiente y determinar las cantidades de polímero a utilizar por cada contenedor y porcentaje en peso utilizados.

Una vez determinados estos balances el asfalto se sometió a tratamiento térmico a 180 °C con agitación, con el fin de adicionar el polímero y tener una mejor incorporación del mismo con el asfalto. Dicha adición de polímero se llevó a cabo de manera gradual con la finalidad de evitar la formación de “coágulos” de polímero en el mismo asfalto. Después de terminar la adición del polímero, se dejó la mezcla asfáltica en agitación por un periodo de 4 horas para obtener una mayor homogeneidad de la mezcla.

Terminado el tiempo de mezclado, se toman las muestras necesarias para el análisis termomecánico, reológico y de microscopía.

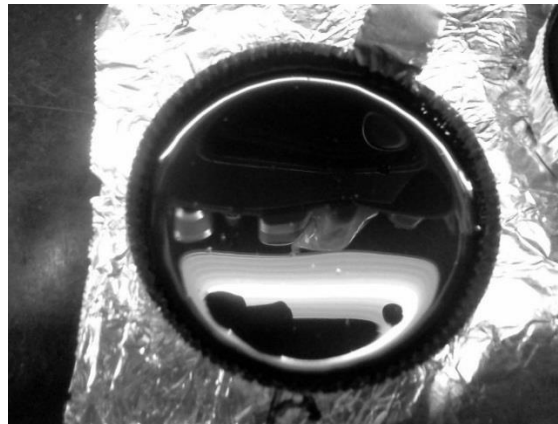
#### **4.1.3. Preparación de muestras.**

Finalizado el periodo de modificación y con la mezcla asfáltica aún en fase líquida, se procedió a la toma e identificación de las muestras necesarias para los análisis realizados.

##### **4.1.3.1. Pruebas termomecánicas.**

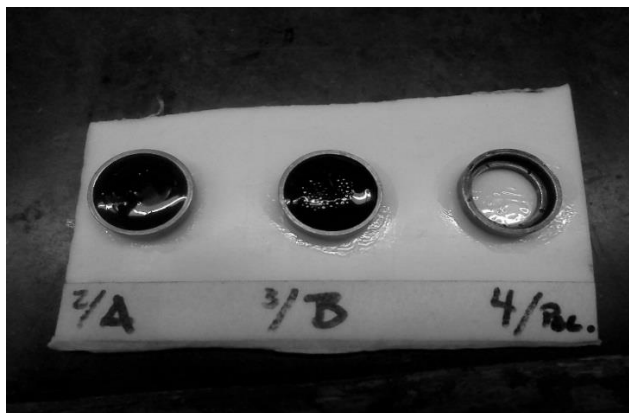
Para las pruebas de penetración se procedió a llenar un recipiente de aluminio (identificado en la base) de aproximadamente 3 cm de altura y 5 cm de diámetro con la mezcla asfáltica hasta una altura tal que, cuando se alcanzó la temperatura

de ensayo, la profundidad fue al menos 10 mm mayor que la profundidad esperada que penetre la aguja [32].



*Figura 12. Montaje doble para la modificación de asfaltos.*

Para las muestras de temperatura de ablandamiento se colocó sobre una placa de acrílico una película delgada de gel de sílice suficiente para cubrir el diámetro del anillo [33] que se utilizará para la prueba. Dicha película de sílice impide que el asfalto se adhiera a la placa y permite que el fondo del anillo sea uniforme. La mezcla asfáltica se vierte en caliente hasta llenar el anillo tratando de no derramar la muestra y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. La identificación de los anillos se colocó sobre la placa de acrílico con una etiqueta y debido a que la prueba se realiza en un soporte para dos anillos esta misma identificación se colocó en el mismo, tal como se observa en la Figura 13.



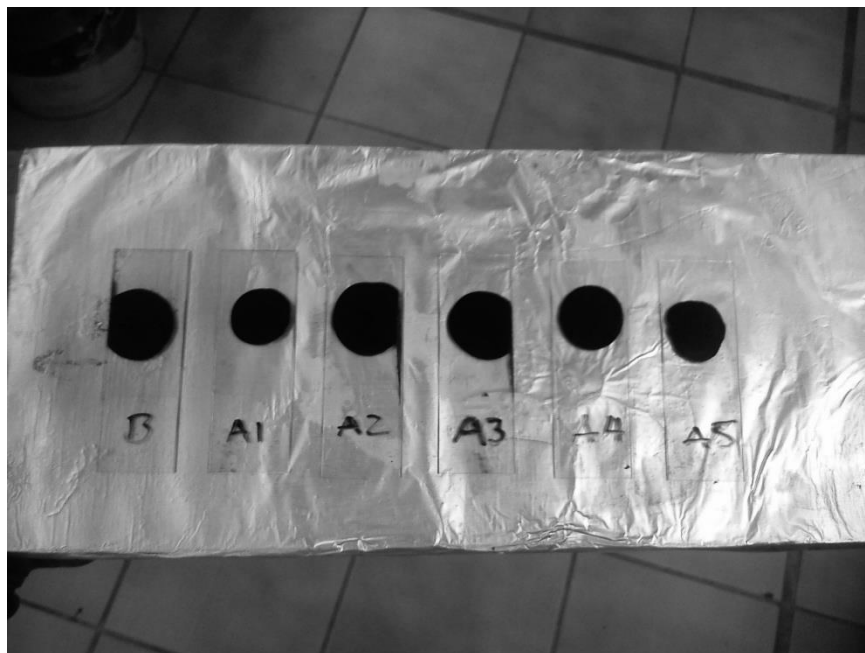
*Figura 13. Anillos para la prueba de temperatura de ablandamiento.*

#### **4.1.3.2. Pruebas reométricas.**

Las muestras utilizadas en las pruebas reométricas se prepararon vertiendo la mezcla asfáltica en caliente sobre una porción de papel encerado, formando una “oblea” de aproximadamente 2 cm de diámetro. Posteriormente, se colocaron en un medio de enfriamiento para que al momento de la prueba las muestras no estuvieran blandas y afectaran la reología de estas. Cada oblea preparada se identificó sobre el papel encerado en el cual se colocó.

#### **4.1.3.3. Microscopía de fluorescencia.**

Para la realización de la microscopía de fluorescencia se colocó una película de mezcla asfáltica sobre diversos portaobjetos debidamente identificados, cuidando de no derramar la mezcla y que la película tenga un grosor tal que permitiera el paso del haz de luz, tal como se muestra en la Figura 14.



*Figura 14. Muestras para la microscopía de fluorescencia.*

## **4.2. Pruebas de caracterización.**

### **4.2.1. Pruebas termomecánicas.**

#### **4.2.1.1. Temperatura de ablandamiento.**

El material utilizado para la elaboración de esta prueba fueron los anillos preparados con mezcla asfáltica, un columpio soporte de los anillos, un termopar para lectura de temperatura, indicador de temperatura, vaso de precipitados de 1 L, etilenglicol como refrigerante, parrilla eléctrica como medio de calentamiento, mosca de agitación para homogeneizar la temperatura.

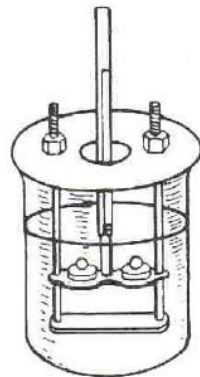
Previo a la realización de la prueba de temperatura de ablandamiento, se determinó la velocidad de calentamiento de la parrilla, de tal forma que el incremento de temperatura fuera a razón de 5 °C/min como valor máximo aceptable.

La prueba de temperatura de ablandamiento se realizó siguiendo la especificación ASTM D-36, de la siguiente manera.

Con los anillos a temperatura ambiente se procedió a colocarlos en el columpio donde también se hizo pasar el termopar conectado al indicador de temperatura. Sobre dichos anillos con la mezcla asfáltica, se colocó en el centro del mismo el balín [33]. En el baño de etilenglicol, se sumergió el columpio con los anillos, balines y termopares verificando el valor de temperatura ambiente.

Realizado esto, se colocó todo el sistema sobre la parrilla eléctrica y se procedió al calentamiento a la velocidad previamente establecida.

Un esquema del sistema completo de la prueba de Temperatura de Ablandamiento se presenta en la Figura 15.



*Figura 15. Esquema del sistema para la prueba de Temperatura de ablandamiento para dos anillos [33].*

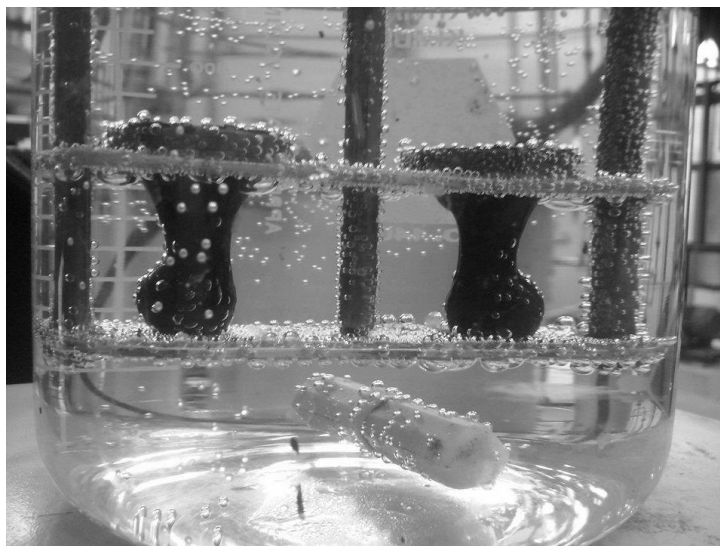
Posteriormente se encendió la parrilla y se verificó el valor de temperatura inicial. Debido a que esta prueba es independiente del tiempo, únicamente se verificaba el valor de temperatura y la deformación que sufría la mezcla asfáltica contenida dentro del anillo como se muestra en las Figuras 16 y 17.



*Figura 16. Inicio de la deformación de la mezcla asfáltica en la prueba de Temperatura de ablandamiento.*

Como se observa en la Figura 16 el balín ayuda para que la mezcla asfáltica fluya hacia abajo, esto debido a que se encuentra en un medio acuoso y podría fluir en sentido inverso. El final de la prueba de temperatura de ablandamiento se observa en la Figura 17.





*Figura 17. Momento en que los balines llegan a la placa de referencia en la prueba de Temperatura de Ablandamiento [imagen cortesía de Cecilia Ofir López Sánchez].*

La Figura anterior muestra el momento en el que la mezcla asfáltica recorre totalmente la distancia de 1", que sirve como referencia para determinar la temperatura de ablandamiento de dicha muestra.

#### **4.2.1.2. Penetración.**

Para las pruebas de penetración, se dejaron las muestras en baño María a 25 °C por un periodo de 24 horas, con la finalidad que las pruebas estuvieran dentro de la especificación y que los resultados fueran confiables.

Para dichas pruebas, se utilizó un equipo conocido como penetrómetro y una aguja cuyas dimensiones y pesos se establecen dentro de la especificación ASTM D-5.

Teniendo las muestras a una temperatura constante de 25 °C se colocaron sobre una base que permitiera el ajuste de altura para que la aguja del penetrómetro quede en contacto con la superficie de la muestra asfáltica.

Con el cronómetro en mano y listo para medir, se presiona el seguro del penetrómetro y se enciende el cronometro al mismo tiempo, la aguja penetra en la mezcla asfáltica gracias al peso adjunto que viene en el sistema del penetrómetro, se permite incidir la aguja por un tiempo de 5 segundos.

Con el tiempo cumplido se suelta el seguro de la aguja y se toma la lectura en la carátula del penetrómetro. Dicha prueba se repitió sobre la mayoría de la superficie disponible de la muestra, en promedio 10 mediciones. Entre cada medición, se regresaba la muestra al baño maría para obtener las condiciones de temperatura establecidas por la especificación.

El montaje del equipo utilizado para realizar estas pruebas se muestra en la Figura 18.



*Figura 18. Prueba de penetración [34].*

#### **4.2.2. Pruebas reométricas.**

Con las pruebas reométricas de flujo se busca encontrar la región en donde la mezcla asfáltica se porta como un fluido newtoniano y deja de ser un sólido elástico. Por este motivo, las muestras deben estar en refrigeración para tener una solidificación adecuada.

El equipo empleado fue el reómetro TA Instruments, AR-G2 de esfuerzo controlado con una geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro, con espaciamento entre platos variable debido a la presencia de polímero.

Estas pruebas fueron realizadas mediante el empleo del método SAOS, incidiendo en la región viscoelástica lineal, RVL.

Para la determinación de la RVL, se efectuó un barrido de % de deformación a temperatura constante, quedando registrada la Región Viscoelástica Lineal como la zona en la cual los módulos elástico  $G'$  y viscoso  $G''$ , no varían respecto al % de deformación. Ambos módulos registraron un comportamiento horizontal, pendiente cero y paralelo entre ellos. Por lo que se selecciona el % de deformación que permanecerá constante al efectuar los barridos oscilatorios de frecuencia.



*Figura 19. Prueba de reometría.*

Las pruebas se realizaron con un barrido de frecuencia en el intervalo de 0.1 a 200 rad/s, con un porcentaje de deformación constante a diferentes temperaturas: 60, 80, 100, 120 y 140 °C.

#### **4.2.3. Microscopía de fluorescencia.**

La morfología de las mezclas asfálticas, es decir, la distribución del polímero en la mezcla, se observó en imágenes obtenidas mediante microscopía de fluorescencia.

Para lo cual se empleó un microscopio Olympus DX-51 equipado con lámpara UV de longitud de onda 400-550 nm y lentes ópticos de 4x, 10x y 40x.

## 5. Análisis de Resultados.

### 5.1. Balances de materia.

A continuación, se presentan los balances de materia realizados como determinación de la masa de polímero necesario para la realización de las mezclas asfálticas.

*Tabla 1. Balances de materia para la realización de las mezclas asfálticas.*

Contenedor	Peso	% en peso Vector 2411	Peso Contenedor con Asfalto	Peso Asfalto	Peso Asfalto Polímero	Vector 2411
1	27.8	0.5	127.4	99.6	100.10	0.50
2	27.95	1	120.45	92.5	93.43	0.93
3	26.8	2	126.3	99.5	101.53	2.03
4	28.7	3	127.5	98.8	101.86	3.06
5	27.8	8	122	94.2	102.39	8.19
blanco	26.3	-	123.35	97.05	-	-

En cuanto a los balances de materia, se observa que la masa de polímero requerida para cada una de las mezclas asfálticas era muy similar al porcentaje en peso que se pretendía usar, 0.5, 1, 2, 3 y 8 %.

### 5.2. Pruebas termomecánicas.

Al concluir la caracterización termomecánica de las mezclas asfálticas se obtuvieron los siguientes resultados de penetración y temperatura de ablandamiento. Los resultados de penetración se presentan como un promedio debido al número de pruebas realizadas.

Tabla 2. Resultados de las pruebas de Penetración y Temperatura de ablandamiento.

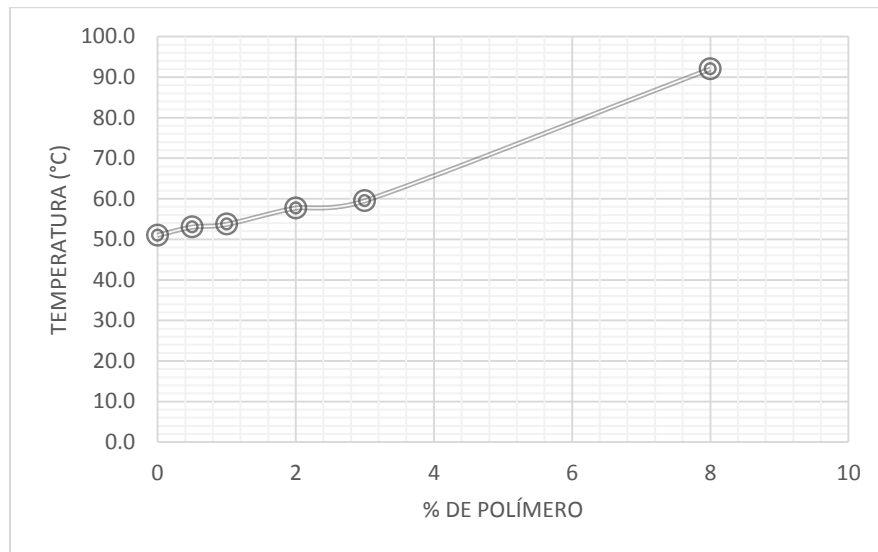
	% en peso de polímero					
	0	0.5	1	2	3	8
<b>Penetración promedio (1/mm)</b>	<b>44.8</b>	<b>43.6</b>	<b>41.5</b>	<b>38.7</b>	<b>36.4</b>	<b>23</b>
<b>Temperatura de ablandamiento</b>	<b>51</b>	<b>53</b>	<b>53.7</b>	<b>57.7</b>	<b>59.5</b>	<b>92</b>

Observando los resultados plasmados en la Tabla 2 se muestra, como era de esperarse, que la penetración disminuye conforme aumenta el porcentaje de polímero presente en la mezcla asfáltica. Dicho comportamiento es atribuido a la mayor presencia de polímero actuando con la estructura del asfalto. Dicha interacción presenta un comportamiento casi lineal, como se observa en la Gráfica 1.



Gráfica 1. Comportamiento de la penetración respecto al polímero presente.

En cuanto a la temperatura de ablandamiento, el comportamiento observado es inverso al que muestra la penetración, es decir, la temperatura de ablandamiento aumenta de forma que se puede ajustar a una regresión lineal al aumentar el porcentaje de polímero presente en la mezcla asfáltica, tal como se observa en la Gráfica 2.



*Gráfica 2. Temperatura de ablandamiento en función del porcentaje de polímero.*

Dicho comportamiento es atribuido, como en el caso anterior, a la mayor presencia de polímero en interacción con la estructura del asfalto.

### **5.3. Pruebas reológicas.**

El reómetro AR-G2 de TA Instruments puede trabajar con un Peltier, el cual es un sistema de calentamiento por resistencias eléctricas gobernado por un controlador de temperatura en un intervalo de -20 hasta 180°C, el empleo del Peltier tiene una doble función al servir como plato inferior en una geometría de platos paralelos [8].

## Geometrías

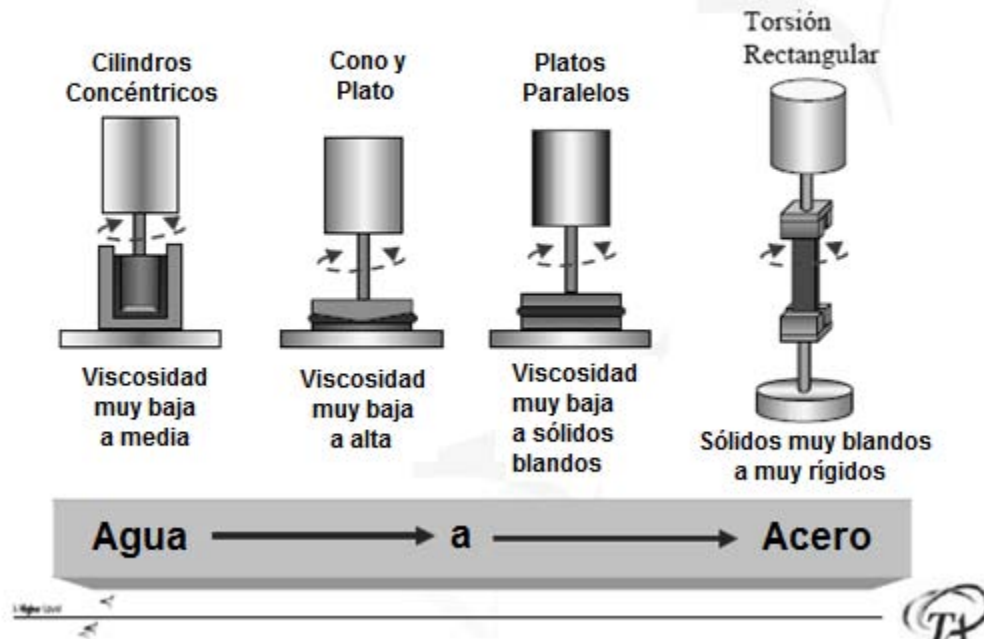


Figura 20. Geometrías utilizadas para diferentes comportamientos viscoelásticos del material [28].

Debido a que los asfaltos modificados con polímeros presentan partículas, se empleó una geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro, ajustándose el espaciamiento entre platos en un promedio de 600  $\mu\text{m}$ , siendo este espesor de película mayor que las partículas de la muestra.

### 5.3.1. Comportamiento viscoelástico.

El comportamiento viscoelástico del asfalto está íntimamente relacionado con la temperatura a la que este se encuentre.

Con la muestra se realizaron pruebas barrido de porcentaje de deformación para la determinación de la región viscoelástica lineal RVL. Con los resultados obtenidos, se puede seleccionar un valor de porcentaje de deformación dentro de la RVL. A continuación, se procede a determinar el comportamiento de los módulos a



temperatura constante y en función de la frecuencia, empleando el valor de porcentaje de deformación ya seleccionado.

Como ejemplo, en la Figura 21 se muestra la RVL de una muestra de asfalto modificada con 1% de polímero.

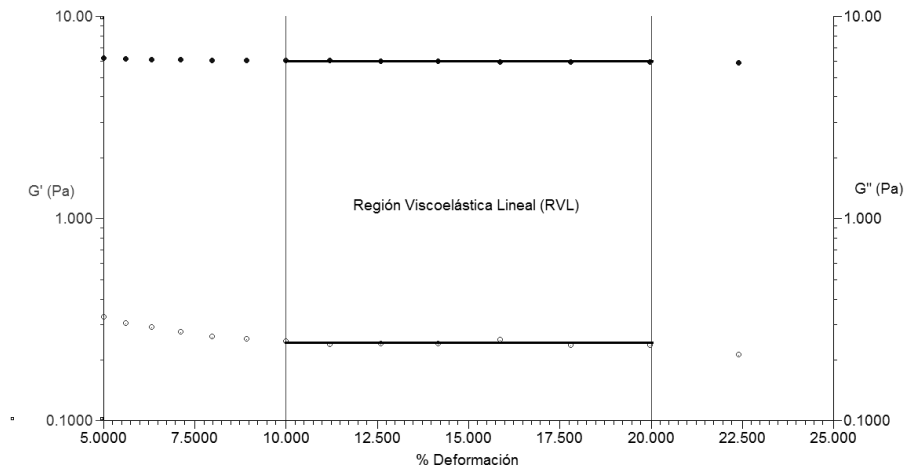


Figura 21. Región Viscoelástica Lineal (RVL) del asfalto.

De acuerdo con los resultados la RVL de las muestras modificadas se encuentra dentro del intervalo 10-20% de deformación.

De acuerdo con este intervalo se seleccionó un valor de porcentaje de deformación, de tal manera que todas las pruebas se realizaran dentro de la RVL.

### 5.3.2. Obtención de módulos dinámicos. Barridos de frecuencia.

Una vez que se ha determinado la RVL y se ha elegido un valor de porcentaje de deformación en ese intervalo, es posible obtener el valor de los módulos  $G'$  y  $G''$ , así como el ángulo de desfase  $\delta$ , esto mediante un barrido de frecuencias a temperatura constante (60, 80, 100, 120 y 140 °C).

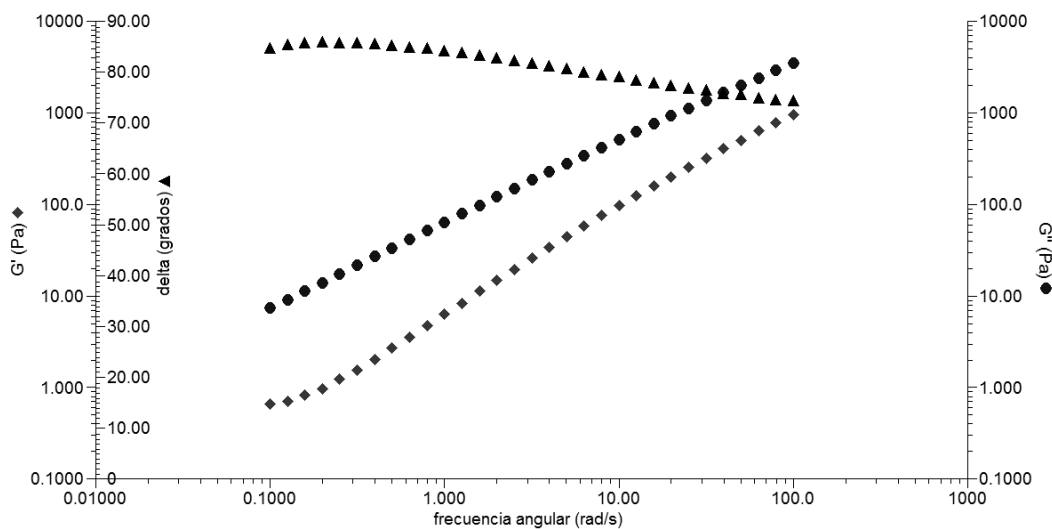


Figura 22. Barrido de frecuencia ( $\omega$ ). Blanco, 60 °C.  $G'$  y  $G''$  en función de  $\omega$ .

Al efectuar el barrido de frecuencia, como se observa en la Figura 22, el programa de control y procesamiento de datos del reómetro proporciona los valores del módulo elástico (de almacenamiento de energía),  $G'$  (Pa), módulo viscoso (de pérdida de energía),  $G''$  (Pa), y el ángulo de desfaseamiento,  $\delta$  (grados), todos en función de la frecuencia,  $\omega$  (rad/s),  $G''$  (Pa), y el ángulo de desfaseamiento,  $\delta$  (grados), todos en función de la frecuencia,  $\omega$  (rad/s).

### 5.3.2.1. Muestras modificadas.

Debido a que el tratamiento térmico debe ser igual para todas las muestras, se utilizó como referencia a la muestra de asfalto que fue tratada térmicamente de la misma manera en que se hicieron las modificaciones asfalto-polímero.

En la Figura 23 se muestran los valores de  $G'$  en función de la frecuencia de oscilación  $\omega$  (rads/s) de la muestra blanco de asfalto.

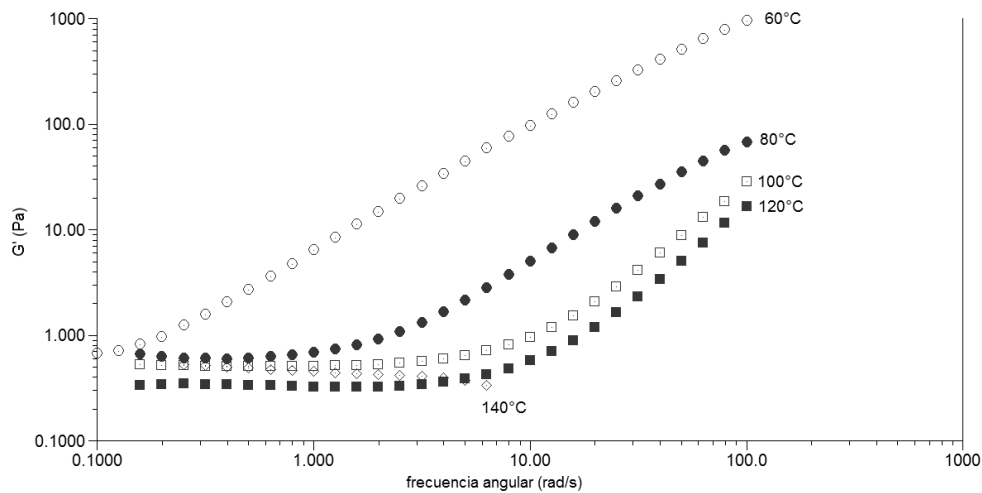


Figura 23.  $G'$  vs  $\omega$ . Muestra Blanco.

Como se observa en la Figura anterior, en la muestra de referencia (blanco), disminuye su carácter elástico conforme se aumenta la temperatura y dichos resultados se ven reflejados en una disminución del módulo de almacenamiento,  $G'$ .

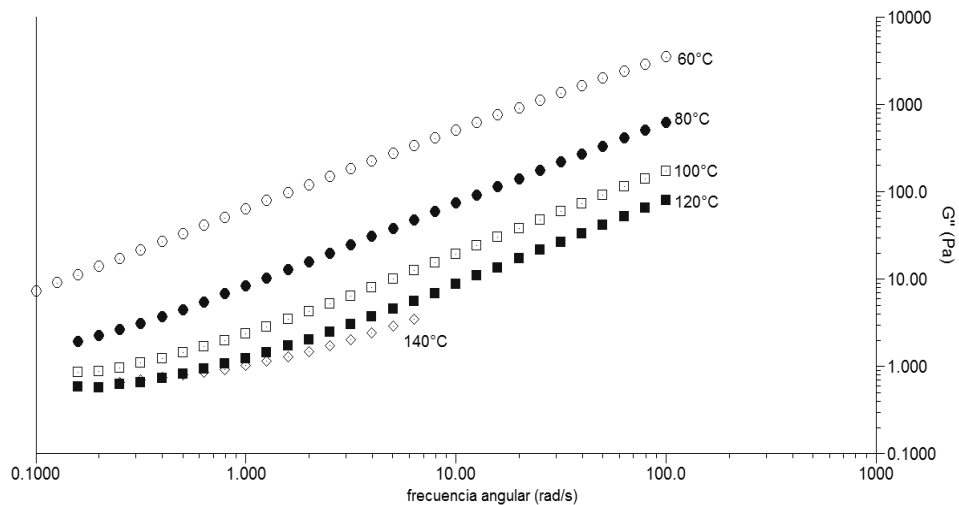


Figura 24.  $G''$  vs  $\omega$ . Muestra Blanco.

Por otra parte, tal como se observa en la Figura 24, con el incremento de la temperatura, el comportamiento viscoso del blanco disminuye, como se ve reflejado

en una disminución del módulo de pérdida de energía  $G''$ . Hay que hacer notar que con el aumento de la temperatura, el carácter líquido aumenta, ya que la fluidez del material aumenta, es decir, es más fácil deformarlo.

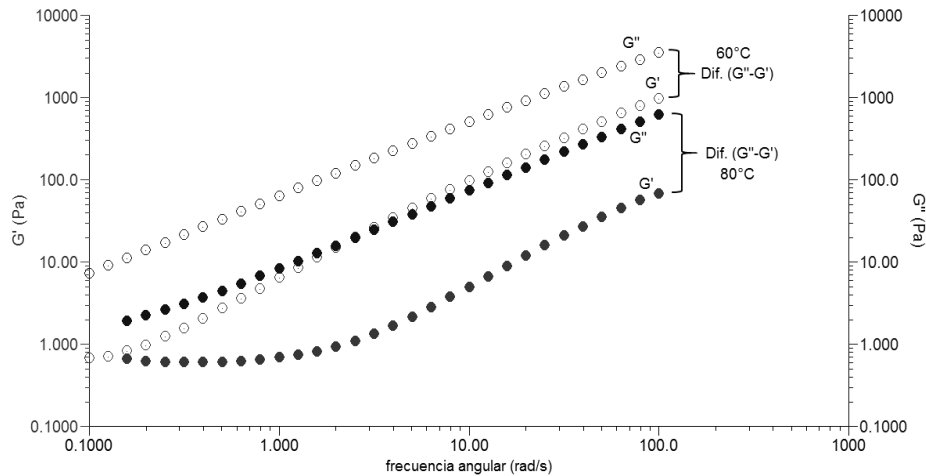


Figura 25. Barridos de frecuencia a 60 y 80°C. Muestra blanco.

La Figura 25 muestra que en los barridos de frecuencia a deformación constante aplicados a la muestra blanco ocurrió que, disminuye el valor de ambos módulos  $G'$  y  $G''$  con el aumento de la temperatura, el material tiende a disminuir su carácter fluido a menor temperatura, esto se observa porque la diferencia  $G''-G'$  es menor a bajas temperaturas. Además, porque las curvas de ambos módulos en función de la frecuencia son más cercanas a la temperatura de 60°C, que a la temperatura de 80°C.

A su vez, el hecho que el asfalto sea menos fluido a menor temperatura, el material será menos elástico a mayor temperatura; conforme a la Figura 26, el comportamiento de la  $\tan \delta$  corrobora la disminución de las características elásticas del asfalto con el incremento de la temperatura. Esto se debe a que el incremento de  $\tan \delta$  indica un comportamiento que disminuye la elasticidad a favor de un comportamiento viscoso.

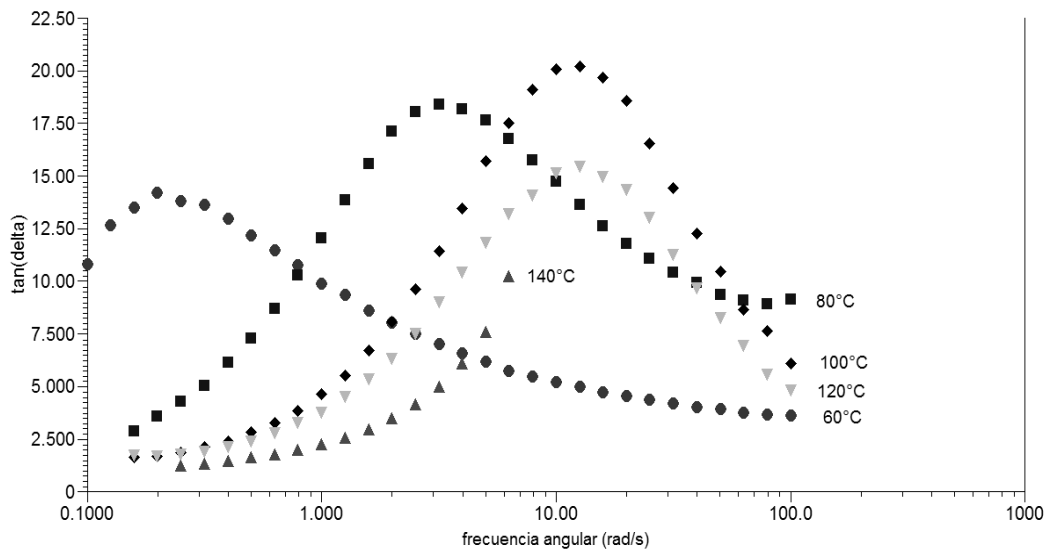


Figura 26. Tan delta vs  $\omega$ . Blanco.

Consecuente con lo anterior, se observa aumento del valor de la  $\tan \delta$ , lo que denota un mayor carácter viscoso llegando a un máximo y una posterior disminución del mismo, conforme sigue el aumento del valor de la frecuencia angular. Esto se debe a la equivalencia entre altas frecuencias y bajas temperaturas, por lo que, al disminuir la  $\tan \delta$  se aumenta el carácter elástico del blanco.

Lo mismo se puede constatar al examinar el comportamiento del ángulo de desfase y el módulo de pérdida  $G''$ , tal como se muestra en la Figura 26. En este reograma se presenta el comportamiento del asfalto respecto al ángulo de desfase. También se observa que a frecuencias bajas, aumenta el ángulo de desfase, aproximándose a los  $90^\circ$ , lo que significa que el material tiene un mayor carácter de líquido viscoso. Examinando el desarrollo del ángulo de desfase en cada barrido de frecuencia individual, se observa que al aumentar la frecuencia, el ángulo de desfase disminuye, esto se debe a que existe una equivalencia entre las altas frecuencias con bajas temperaturas. Por lo que, el material aumenta su carácter elástico (disminución del ángulo de desfase) al disminuir la temperatura, es decir, al aumentar la frecuencia.

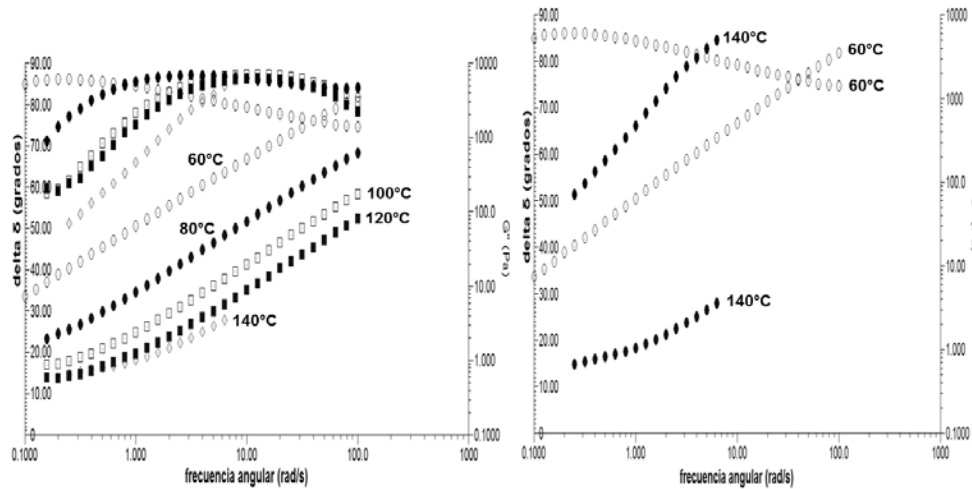


Figura 27. a)  $G''$  vs  $\omega$ , blanco. b) Ampliación de la escala del eje del ángulo  $\delta$ .

### 5.3.2.2. Reometría de las mezclas asfálticas.

La caracterización reológica se efectuó tanto para el blanco como para las mezclas asfálticas.

Para simplificar la presentación de los resultados del total de las curvas correspondientes a, el módulo de almacenamiento,  $G'$  (Pa) vs la frecuencia  $\omega$  (rad/s) y al módulo de pérdida  $G''$  (Pa) vs la frecuencia  $\omega$ , para todas las temperaturas examinadas para cada mezcla asfáltica, se reportan en el Anexo A.

### 5.3.2.3. Barrido de frecuencia. Determinación de módulos dinámicos, $G'$ y $G''$ .

Se efectuaron los barridos de frecuencia a las temperaturas de 60, 80, 100, 120 y 140°C para obtener el módulo elástico, de almacenamiento de energía,  $G'$ , y el módulo viscoso, de pérdida de energía,  $G''$ . Ambos en función de la frecuencia  $\omega$ . También se registra el ángulo de desfase  $\delta$ .

En la Figura 28 se presenta un barrido de frecuencia SAOS. En este experimento se mantienen la deformación y la temperatura constantes. El reograma presenta los módulos dinámicos elástico y viscoso,  $G'$  y  $G''$  respectivamente, también reporta el ángulo de desfase  $\delta$ , cuyos valores son de  $90^\circ$  al preponderar el carácter de líquido viscoso, mientras que tendrá el valor de  $0^\circ$  en el caso de preponderar el carácter de sólido elástico del material.

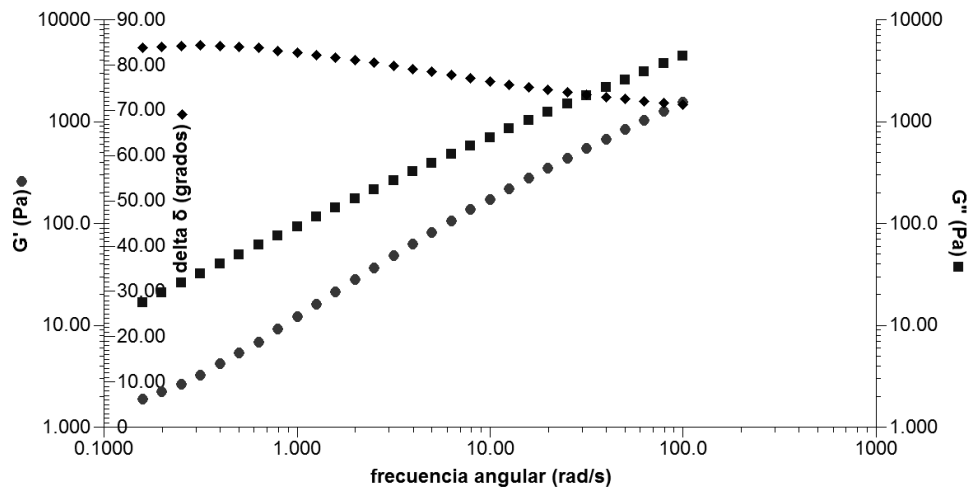


Figura 28. Barrido de frecuencia ( $\omega$ ). Al 0.5% en peso,  $60^\circ\text{C}$ .  $G'$ ,  $G''$ , y  $\delta$  en función de  $\omega$ .

En un mismo reograma es posible representar el módulo elástico, el módulo viscoso y el ángulo de desfase  $\delta$ , tal como se muestra en la Figura 28, en la cual se muestran los resultados del barrido de frecuencia para la muestra con 0.5% en peso de polímero.

#### 5.3.2.4. Presentación comparativa de Reometría de barridos de frecuencia.

Para cada una de las temperaturas empleadas ( $60$ ,  $80$ ,  $100$ ,  $120$  y  $140^\circ\text{C}$ ) en las determinaciones reológicas, todas las mezclas asfálticas analizadas presentaron módulos dinámicos  $G'$  y  $G''$  superiores a los obtenidos con la muestra blanco, lo que

se traduciría en un mejor desempeño del asfalto integrado en estas mezclas, respecto al asfalto sin mezclar.

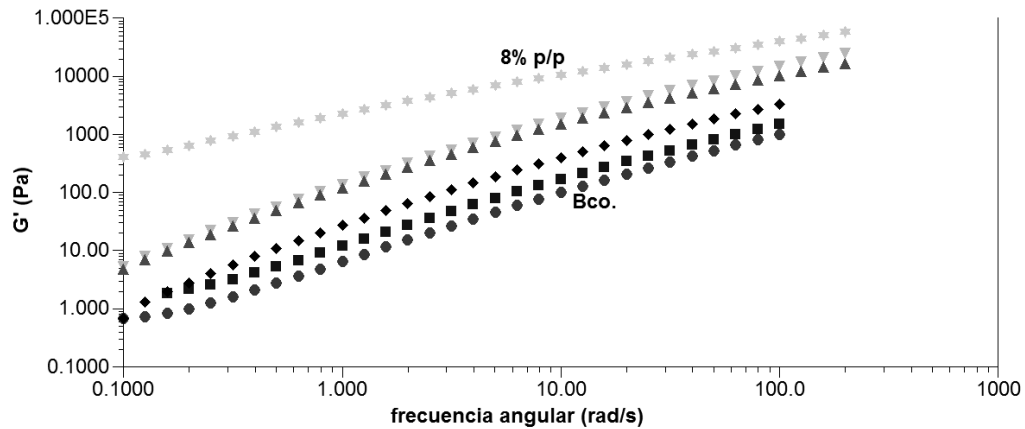


Figura 29. Módulo elástico  $G'$ , en función de la frecuencia  $\omega$ . Barridos de frecuencia a 60°C.

La curva en la parte inferior del reograma de la Figura 29 corresponde al comportamiento del módulo elástico del asfalto. A valores relativamente más altos de frecuencia, las curvas correspondientes a las mezclas asfálticas se aproximan entre ellas a medida que aumentan los valores del módulo elástico  $G'$ . Esto es debido a que, a frecuencias altas el material tiende a presentar el mismo comportamiento que tiene a bajas temperaturas, por lo que el material tiende a ser más elástico. Estos resultados se irán examinando con más detalle en los siguientes párrafos.



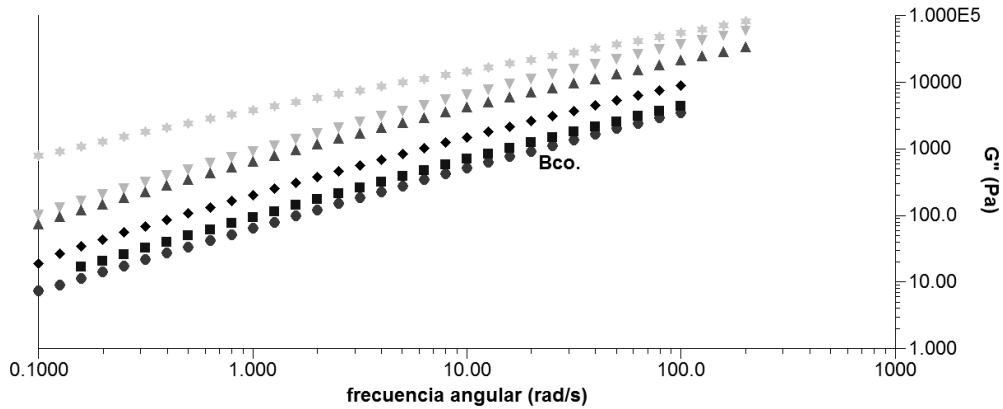


Figura 30. Desarrollo del módulo viscoso  $G''$  en función de la frecuencia  $\omega$ .  
Barridos de frecuencia a 60°C.

En la Figura 30 se muestra de nueva cuenta en la parte inferior la curva que presenta el comportamiento del módulo de pérdida o viscoso de la muestra blanco, es decir todas las mezclas asfálticas tendrán un mejor desempeño en la aplicación de carpeta de rodamiento, por lo que, tendrán mayor resistencia al flujo. Nuevamente, se observa que a frecuencias altas los módulos se aproximan, esto debido, como ya se ha mencionado, a que, a frecuencias altas y el material tiende a presentar el mismo comportamiento que tiene a bajas temperaturas, por lo que, las muestras tienden a aumentar su rigidez a bajas temperaturas.

Tomando como referencia los resultados mostrados en las Figuras 29 y 30, se puede afirmar que las mezclas asfálticas incrementan el comportamiento elástico de estos materiales respecto al asfalto sin modificar, mientras que disminuyen su comportamiento de líquido viscoso, lo cual es un resultado ventajoso en la aplicación de carpetas asfálticas.

### 5.3.3. Comportamiento Newtoniano.

Como se ha hecho notar, el asfalto gana energía a medida que se incrementa la temperatura de este, acercándose cada vez más al comportamiento de fluido viscoso o Newtoniano, tal como se observa en la Figura 31.

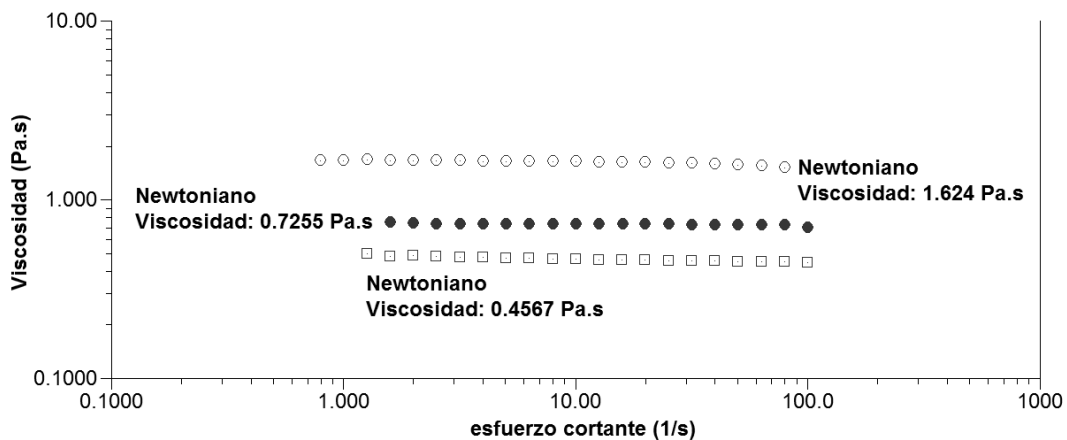


Figura 31. Comportamiento Newtoniano del asfalto a altas temperaturas.

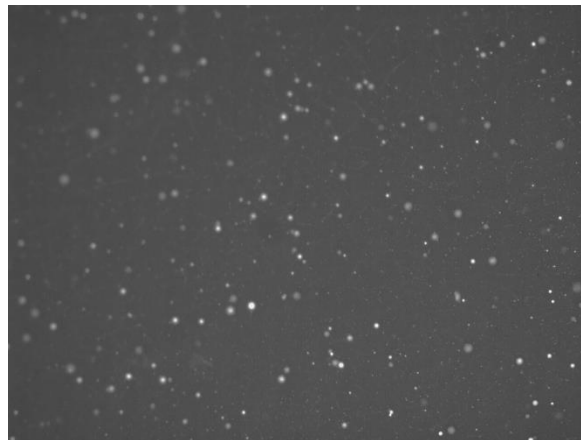
En la Figura 31 se observa que la viscosidad dinámica del asfalto blanco se mantiene constante a medida que se aumenta el esfuerzo aplicado y, como ya se ha mencionado, dicho comportamiento corresponde al de un fluido Newtoniano.

Este comportamiento se puede confirmar en cada una de las pruebas de flujo realizadas a las mezclas asfálticas, y en correspondencia a los resultados de las pruebas SAOS, donde se observa que a mayor temperatura mayor sería el carácter viscoso del material. También, se observa que conforme se aumenta la temperatura de la prueba, el valor de la viscosidad tiende a disminuir. Dicho decremento tiende a minimizarse en los valores de viscosidad de 120 y 140°C.

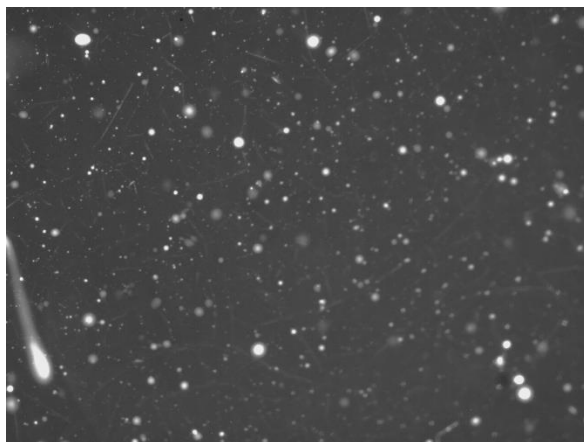
#### 5.4. Microscopía de fluorescencia.

El análisis de las mezclas asfálticas por microscopía de fluorescencia da una idea de la distribución de la fase rica en polímero dentro de la mezcla. A continuación, se presentan imágenes de microscopía de fluorescencia representativas de las mezclas. En general, este tipo de mezclas al analizarse por microscopía de fluorescencia, generan imágenes de contraste, exhibiendo campos claros y oscuros. Las zonas claras corresponden a la fase rica en polímero, mientras que las zonas oscuras corresponden al asfalto. Esto debido a que únicamente la fase rica en polímero manifiesta fluorescencia.

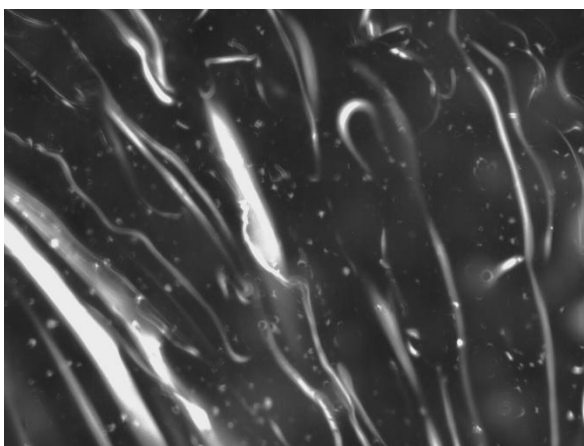
La imagen de la microscopía del asfalto sin presencia de polímero, muestra una región completamente oscura, debido a la completa absorción del haz de luz ultravioleta que se hizo incidir sobre él. Siendo este el motivo por el cuál no se presenta dicha microscopía.



*Figura 32. Microscopía de fluorescencia muestra al 0.5% en peso a 10x.*



*Figura 33. Microscopía de fluorescencia muestra al 3% en peso a 10x.*



*Figura 34. Microscopía de fluorescencia muestra al 8% en peso a 10x.*

Como se observa en las Figuras 32 a 34 de microscopía de fluorescencia, en concentraciones bajas de polímero, este queda suspendido dentro del asfalto en forma de partículas y, conforme se aumenta la concentración, dichas partículas tienden a formar cuerpos de mayor extensión, debido a que el polímero puede hincharse hasta en 9 veces su tamaño original.

Para una mejor adición del polímero al asfalto, será necesario incrementar el tiempo de agitación. Se optó por esta sugerencia debido a que, como todas las muestras de este estudio se mantuvieron en agitación por periodos iguales, las de mayor

concentración no se distribuyeron de manera uniforme como las muestras de concentración baja del polímero.

Dentro de las mismas microscopías, se observa que la luz UV es absorbida por el asfalto, mientras que el polímero no solo absorbe, si no que posteriormente reemite la energía en forma de luz fluorescente, dando lugar a las zonas claras dentro de la imagen.

## 6. Conclusiones.

Tomando como punto de partida el objetivo de este trabajo, el cuál fue obtener respuestas reológicas de mezclas asfálticas modificadas con diferentes porcentajes en peso de polímero, las cuales servirán para diferenciar la calidad de cada uno de ellos, podemos concluir que:

Al comparar las propiedades presentadas por el asfalto blanco y las propiedades que presenta el asfalto modificado con el 8% en peso de polímero, se observa una mejora de este en resistencia al flujo y a la deformación. Estas propiedades fueron las obtenidas con el método SAOS, reflejadas en los mayores valores de módulos dinámico  $G'(\omega)$  y viscoso  $G''(\omega)$  de la mezcla asfáltica comparados con respecto a los presentados por el asfalto blanco.

Al hacer la misma comparación entre las diferentes mezclas asfálticas se nota la misma tendencia, que mientras se incrementa el porcentaje en peso de polímero añadido, las propiedades reológicas de la mezcla mejoran, esto con base en los valores de los módulos dinámico  $G'$  y viscoso  $G''$ . Además se pueden corroborar dichos resultados si se toman en cuenta los resultados que arrojaron las pruebas de caracterización termomecánica, donde se observa que el valor de penetración tiene un decremento, mientras que la temperatura de ablandamiento incrementa de manera proporcional entre ambos, conforme aumenta el porcentaje en peso de polímero añadido. Esto se traduce en un mayor tiempo de vida útil para el asfalto modificado.

## **7. Recomendaciones.**

Para complementar este estudio se pueden hacer más pruebas que tengan que ver con el polímero en sí, y como se ve este afectado durante el proceso de modificación. A su vez comparar propiedades termomecánicas entre diversas concentraciones de polímero para minimizar el impacto económico que representa la inversión en polímero, esto se refleja en el entrecruzamiento de la malla que se forma en el polímero disminuyendo el valor de penetración.

## 8. Bibliografía.

1. M. Velázquez, Asfaltos, Ed. Dossat, Madrid, España. 1961.
2. U. Isacsson, X. Lu, J. of materials science 34, 3737-3745. 1999.
3. N·CMT·4·05·001/05 de la Secretaría de Comunicaciones y Transportes.
4. “MANUAL OF CONTRACT DOCUMENTS FOR HIGHWAY WORKS”, V. 1, SPECIFICATION SERIES 900, U.K., NOV. 2008.
5. “MAIN ROAD SPECIFICATIONS AND TECHNICAL STANDARDS, MRS01 INTRODUCTION TO SPECIFICATIONS”, QUEENSLAND, AU., JUN, 2013.
6. G. POLACCO, S. BERLINCIONI, D. BIONDI, J. STASTNA, L. ZANZOTTO. EUROPEAN POLYMER JOURNAL 41, 2831-2844. 2005.
7. “THE SHELL BITUMEN HANDBOOK”, UK, 1991.
8. “Estudio del comportamiento reológico de mezclas maltenos-copolímeros en bloque de estireno-butadieno con microestructura definida, empleando curvas maestras obtenidas mediante pruebas oscilatorias de pequeña amplitud en flujo cortante simple”, tesis de maestría, I.Q. Rodolfo Ruiz Trejo, México 2013.
9. [http://cicm.org.mx/wp-content/files\\_mf/amaacylospavimentosflexiblesdemexico2030.pdf](http://cicm.org.mx/wp-content/files_mf/amaacylospavimentosflexiblesdemexico2030.pdf) 10/02/2017.
10. “FRONTERAS TECNOLÓGICAS EN EL USO DE ASFALTOS MODIFICADOS PARA PAVIMENTOS”.
11. J. Cárdenas, E. Fonseca; “MODELACIÓN DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE ASFALTO CONVENCIONAL Y MODIFICADO CON POLÍMERO RECICLADO, ESTUDIADA DESDE LA RELACIÓN VISCOSIDAD-TEMPERATURA”; Revista EIA, ISSN 1794-1237 Número 12, p. 125-137. Diciembre 2009.
12. X. VARGAS, N. AFANASJEVA, M. ÁLVAREZ, P. MARCHAL, L. CHOPLIN. DYNA, AÑO 75, No. 155, pp. 191-198. MEDELLIN, JULIO DE 2008.
13. A. CROMER. ‘FÍSICA PARA LAS CIENCIAS DE LA VIDA’. 2ª ED., EDITORIAL REVERTÉ, 1996.



14. A. F. BURGUER, M. F. C. VAN DE VEN, J. MULLER, K. J. JENKINS. 20° SOUTHAFRICAN TRANSPORT CONFERENCE “MEETING THE TRANSPORT CHALLENGES IN SOUTHAFRICA. SOUTHAFRICA, 16-20 JULY 2001.
15. Y. YILDIRIM. CONSTRUCTION AND BUILDING MATERIALS 21, 66-72. 2007.
16. A. YAZDANI, S. POURJAFAR. WORLD ACADEMY OF SCIENCE, ENGINEERING AND TECNOLOGY, 67, 2012.
17. M. STEVENS, “POLYMER CHEMISTRY AN INTRODUCTION”, 3<sup>rd</sup>. EDIT., OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1999.
18. Y. RODRÍGUEZ, P.BLANCO, R. GABAY, N. TORRES, R. CASTAÑEDA. TECH. REPORT INT-3956, 1997, INTEVEP, S. A., LOS TEQUES, OCT. 1997.
19. J. J. BENVENUTA TAPIA, “SÍNTESIS DE COPOLÍMEROS MODELO DE BUTADIENO/ESTIRENO CON ALTO CONTENIDO DE ENLACES 1,4-TRANS VÍA ANIÓNICA VIVIENTE USANDO CATALIZADORES ORGANOMETÁLICOS”, TESIS DE DOCTORADO EN INGENIERÍA, FAC. QUÍMICA, UNAM, 2006.
20. CH. E. CARRAHER, “INTRODUCTION TO POLYMER CHEMISTRY”, 2<sup>nd</sup>. EDIT., CRC PRESS, 2010.
21. HIROSHIMA UNIVERSITY. <http://home.hiroshima-u.ac.jp/koubunsi/content-E.html> MARZO 21, 2017.
22. VERT: VIRTUAL EDUCATION IN RUBBER TECNOLOGY. [https://www.tut.fi/ms/muo/vert/5\\_rubber\\_chemistry/SR\\_block\\_copolymer\\_TPEs.html](https://www.tut.fi/ms/muo/vert/5_rubber_chemistry/SR_block_copolymer_TPEs.html) MARZO 15, 2017.
23. O. ROJAS, M. I. BRICEÑO, J. AVENDAÑO. CUADERNO FIRP S521-C. UNIVERSIDAD DE LOS ANDES, VENEZUELA. 2012.
24. H. A. Barnes. “A HANDBOOK OF ELEMENTARY RHEOLOGY”, INSTITUTE OF NON-NEWTONIAN FLUID MECHANICS. UNIVERSITY OF WALES, 1<sup>st</sup>. EDIT WALES, UK, 2000.
25. S. GUNASEKARAN, M. MEHMET AK. “CHEESE RHEOLOGY AND TEXTURE”. 1<sup>st</sup>. EDIT. CCR PRESS, 2003.

26. F. A. MORRISON, "UNDERSTANDING RHEOLOGY", 2<sup>nd</sup>. EDIT. OXFORD UNIVERSITY PRESS, USA, 2001.
27. MARK, J., et al., PHYSICAL PROPERTIES OF POLYMERS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, p. 102, 1984.
28. A. Gaspar-Rosas, TA Instruments, Training Seminars Rheology, USA. 2004
29. J. F. STEFFE. "RHEOLOGICAL METHODS IN FOOD PROCESS ENGINEERING", 2<sup>nd</sup>. EDIT., FREEMAN PRESS, USA, 1996.
30. [https://es.wikipedia.org/wiki/Esfuerzo\\_cortante](https://es.wikipedia.org/wiki/Esfuerzo_cortante) ABRIL 2017.
31. "Estudio de propiedades termomecánicas de mezclas asfalto-hule de llanta", tesis de licenciatura, Alejandra Coatl Lorenzo, México 2013.
32. Especificación ASTM D-5 "Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials"
33. Especificación ASTM D-36 "Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)"

"Estudio de las propiedades termo-mecánicas temperature de ablandamiento y penetración de mezclas asfalto-hule de llanta adicionados con azufre, para aplicación en carpetas de rodamiento vehicular", tesis de licenciatura, Pamela Ramírez Vidal, México 2015.

# Anexo A

## Resumen de resultados de reometría.

Se reporta el resultado de la aplicación del método SAOS (Small Amplitude Oscillatory Shear flow measurements) a las muestras de copolímero con asfalto disponibles para este estudio. Los resultados se muestran de manera representativa por medio de la descripción gráfica de la evolución, en función de la frecuencia, de los módulos: módulo elástico –de almacenamiento de energía–  $G'$ , y módulo viscoso –de pérdida de energía–  $G''$ . Se efectuaron barridos de frecuencia a cinco temperaturas (60, 80, 100, 120 y 140°C) en la Región Viscoelástica Lineal. El ángulo de desfaseamiento se presenta al aplicar una señal sinusoidal, y obtener una respuesta igualmente sinusoidal, pero con un cierto ángulo de retraso, o de desfaseamiento, si no existe desfase, el ángulo es cero y el material presenta un comportamiento de sólido ideal; si el ángulo es de 90°, el material presenta un comportamiento totalmente de líquido viscoso. Un material viscoelástico tendrá un ángulo de desfaseamiento,  $\delta$  entre 0° y 90°.

Conc. 0.5% en peso.

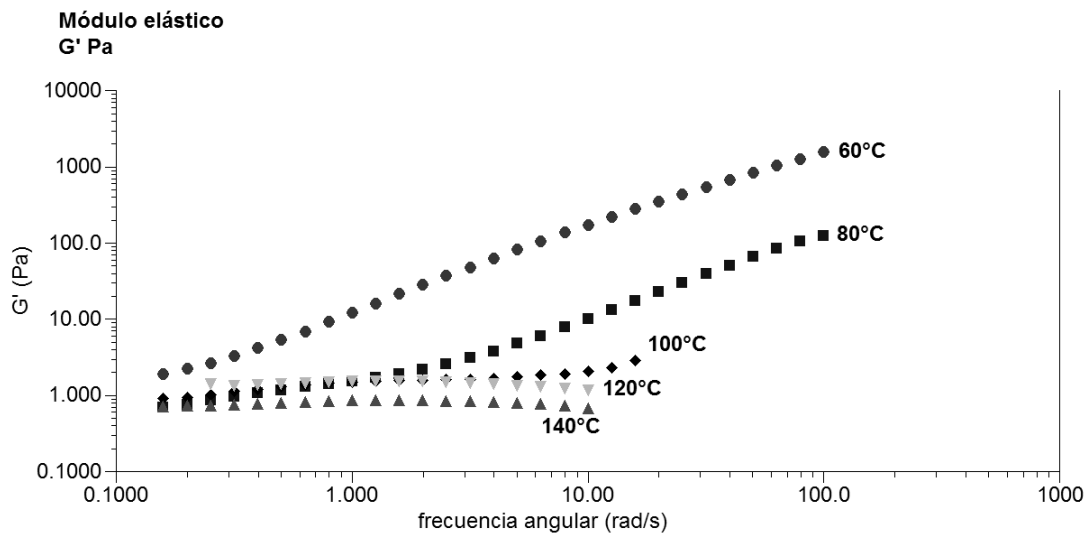


Fig. A 1. Barridos de frecuencia isotérmicos (60, 80, 100, 120 y 140°C); Módulo Elástico  $G'$  (Pa) vs frecc  $\omega$  (rad/s); Conc. 0.5% en peso.

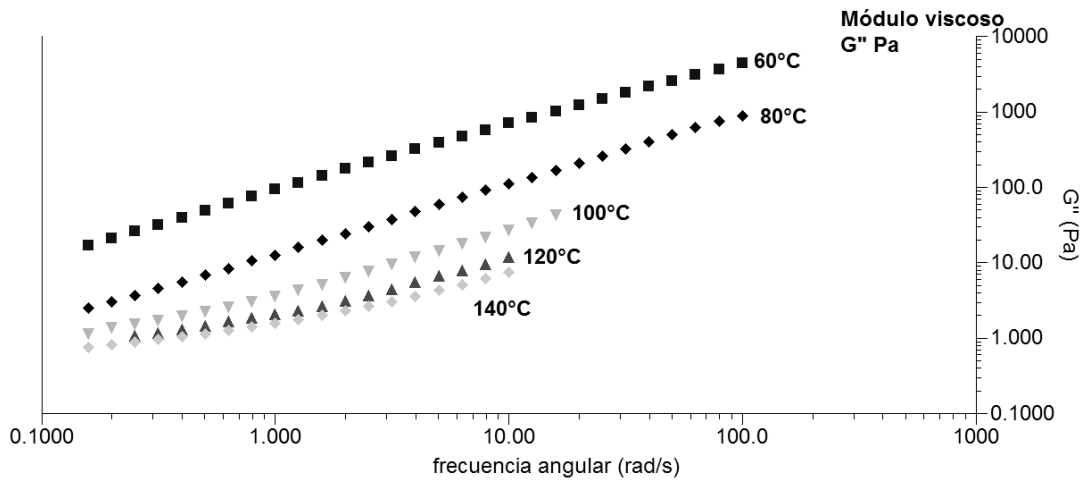


Fig. A 2. Barridos de frecuencia isotérmicos (60, 80, 100, 120 y 140°C); Módulo Viscoso  $G''$  (Pa) vs frecc  $\omega$  (rad/s); Conc. 0.5% en peso.

Conc. 1.0% en peso.

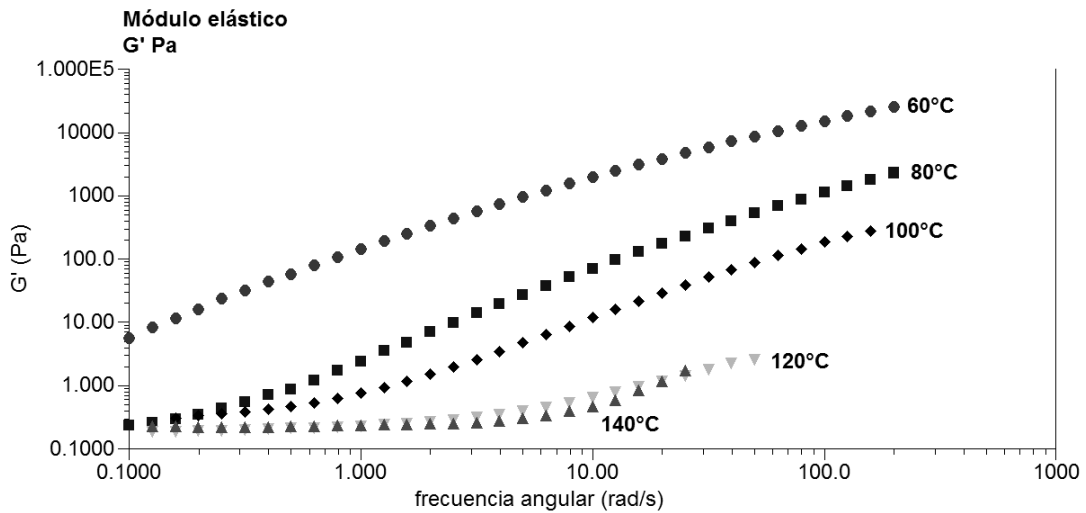


Fig. A 3. Barridos de frecuencia isotérmicos (60, 80, 100, 120 y 140°C); Módulo Elástico  $G'$  (Pa) vs frecc  $\omega$  (rad/s); Conc. 1.0% en peso.

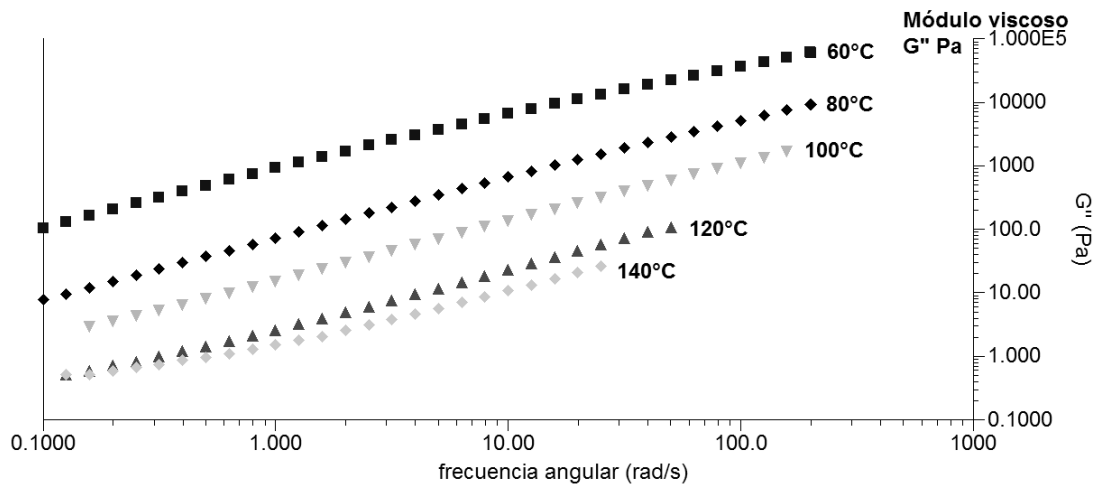


Fig. A 4. Barridos de frecuencia isotérmicos (60, 80, 100, 120 y 140°C); Módulo Viscoso  $G''$  (Pa) vs frecc  $\omega$  (rad/s); Conc. 1.0% en peso.

Conc. 2.0% en peso.

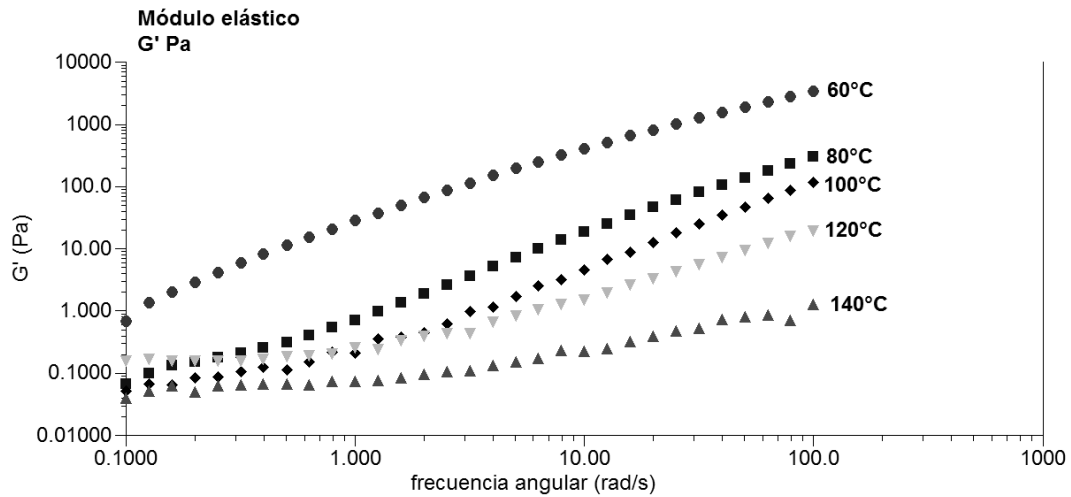


Fig. A 5. Barridos de frecuencia isotérmicos (60, 80, 100, 120 y 140°C); Módulo Elástico  $G'$  (Pa) vs frecc  $\omega$  (rad/s); Conc. 2.0% en peso.

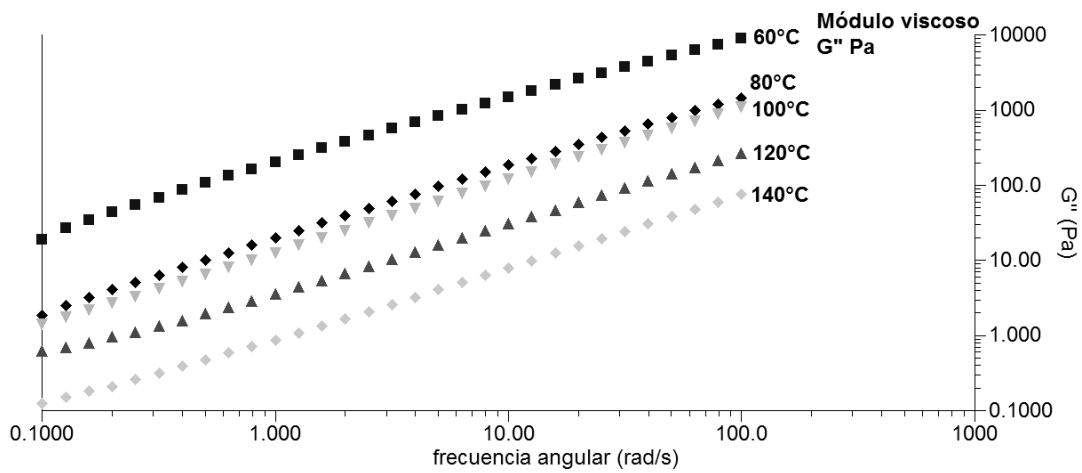


Fig. A 6. Barridos de frecuencia isotérmicos (60, 80, 100, 120 y 140°C); Módulo Viscoso  $G''$  (Pa) vs frecc  $\omega$  (rad/s); Conc. 2.0% en peso.

Conc. 3.0% en peso.

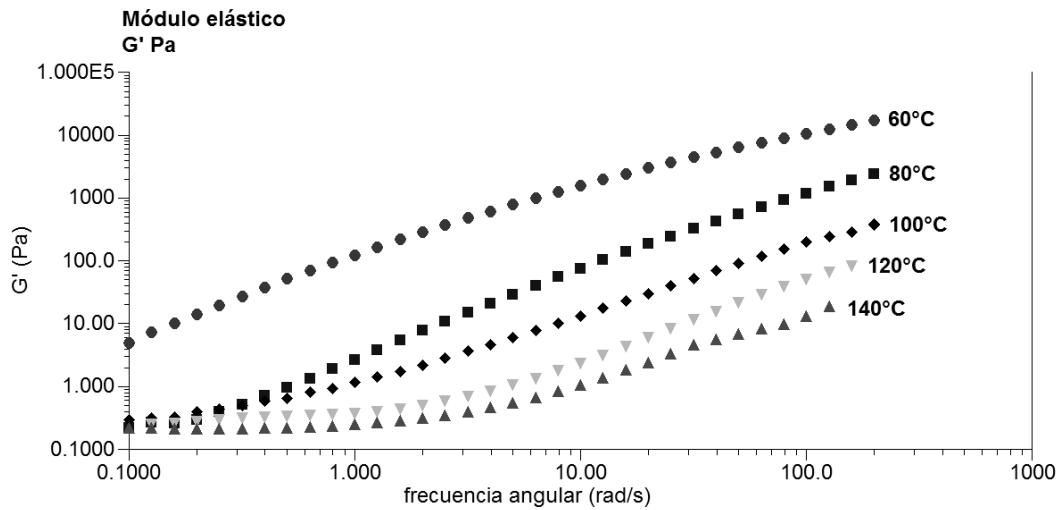


Fig. A 7. Barridos de frecuencia isotérmicos (60, 80, 100, 120 y 140°C); Módulo Elástico  $G'$  (Pa) vs frecc  $\omega$  (rad/s); Conc. 3.0% en peso.

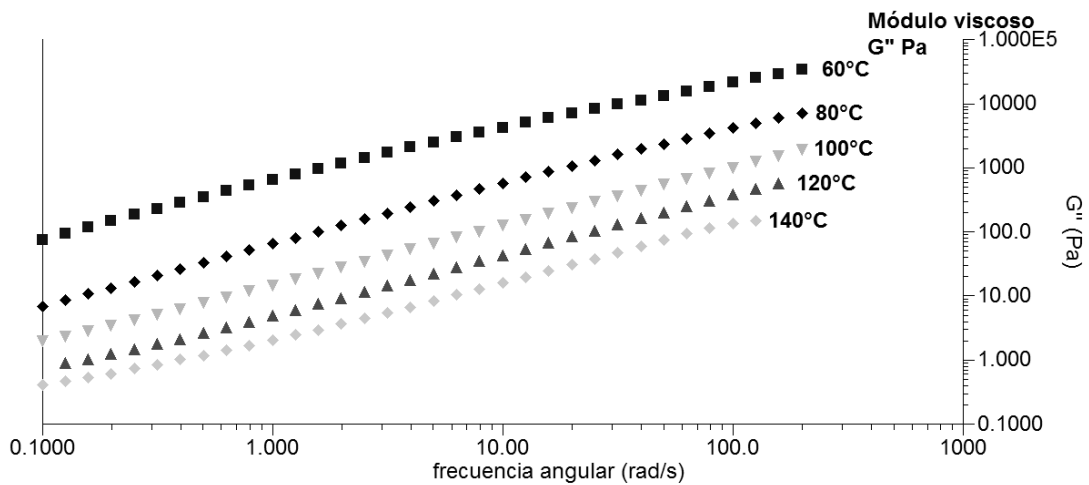


Fig. A 8. Barridos de frecuencia isotérmicos (60, 80, 100, 120 y 140°C); Módulo Viscoso  $G''$  (Pa) vs frecc  $\omega$  (rad/s); Conc. 3.0% en peso.

Conc. 8.0% en peso.

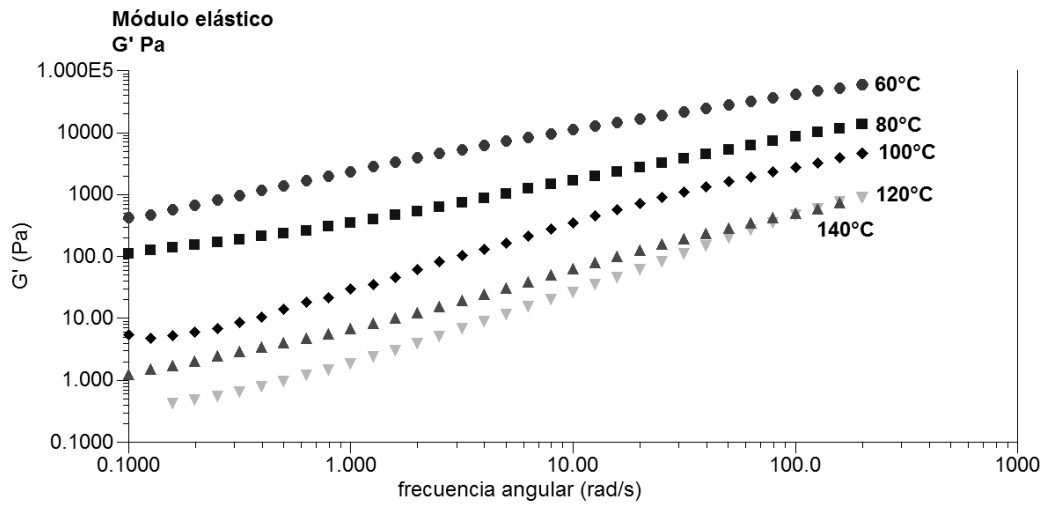


Fig. A 9. Barridos de frecuencia isotérmicos (60, 80, 100, 120 y 140°C); Módulo Elástico  $G'$  (Pa) vs frecc  $\omega$  (rad/s); Conc. 8.0% en peso.

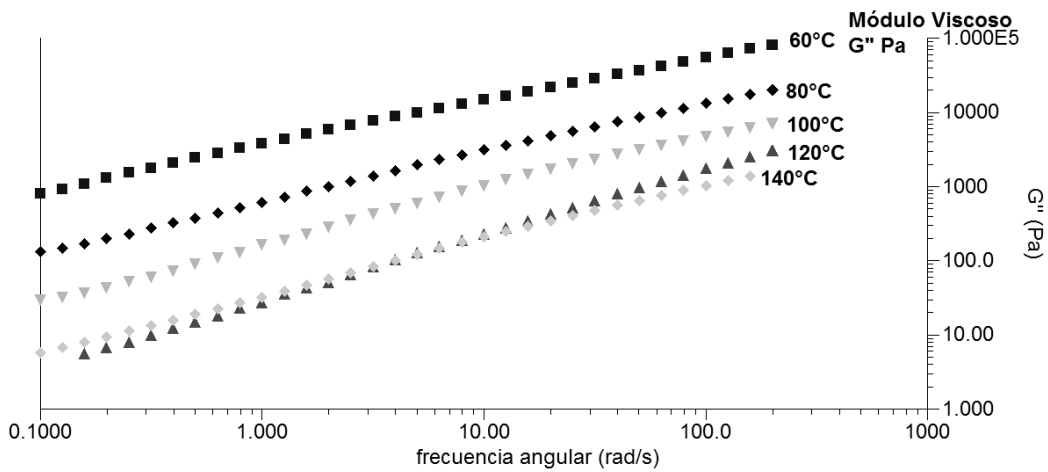


Fig. A 10. Barridos de frecuencia isotérmicos (60, 80, 100, 120 y 140°C); Módulo Viscoso  $G''$  (Pa) vs frecc  $\omega$  (rad/s); Conc. 8.0% en peso.



## Anexo B

El polímero utilizado, Vector ® 2411, es un polímero comercial de estructura radial, el siguiente análisis se realizó con el objetivo de conocer las propiedades de dicho polímero, como el peso molecular en masa y el peso molecular en número, dicho análisis se llevó a cabo en el laboratorio L-213 del conjunto E de la Facultad de Química por el M. I. Vladimir Gómez Díaz, mediante el uso de un espectrofotómetro de masas.

*Tab. B 1. Datos de polímero.*

Polímero:		
Muestra :	M1VECTOR2411	
Volumen inyectado :	20	ul
Concentración :	1	g/l
Temperatura :	23	C
rid1A		
Peso molecular en número (Mn):	2.50E+05	g/mol
Peso molecular en masa (Mw):	5.72E+05	g/mol
Polidispersidad (D):	2.29E+00	

*Tab. B 2. Datos de polímero (primer pico).*

Pico 1:		
Muestra :	M1VECTOR2411	
Volumen inyectado :	20	ul
Concentración :	1	g/l
Temperatura :	23	C
rid1A		
Peso molecular en número (Mn):	5.75E+05	g/mol
Peso molecular en masa (Mw):	7.08E+05	g/mol
Polidispersidad (D):	1.23E+00	

Tab. B 3. Datos de polímero (segundo pico).

Pico 2:		
Muestra :	M1VECTOR2411	
Volumen inyectado :	20	ul
Concentración :	1	g/l
Temperatura :	23	C
rid1A		
Peso molecular en número (Mn):	1.23E+05	g/mol
Peso molecular en masa (Mw):	1.29E+05	g/mol
Polidispersidad (D):	1.05E+00	

Los datos presentados corresponden a:

- Peso molecular en número (Mn): representa el peso molecular promedio que presenta una única cadena monomérica.
- Peso molecular en masa (Mw): corresponde al peso molecular promedio de las moléculas del polímero.
- Polidispersidad: indica el porcentaje de error presente dentro de las mediciones de peso molecular, siendo de mayor confiabilidad cuando este número sea menor.

# Anexo C

## Normas

## Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 5; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

*This method has been approved for use by agencies of the Department of Defense and for listing in the DoD Index of Specifications and Standards.*

### 1. Scope

1.1 This test method covers determination of the penetration of semi-solid and solid bituminous materials. Materials having penetrations below 350 can be tested by the standard apparatus and procedure described. Materials having penetrations between 350 and 500 can be determined using the special apparatus and modifications given in 9.3.

1.2 *This standard may involve hazardous materials, operations, and equipment. This standard does not purport to address all of the safety problems associated with its use. It is the responsibility of whoever uses this standard to consult and establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

### 2. Referenced Documents

#### 2.1 ASTM Standards:

C 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials<sup>2</sup>

D 2398 Test Method for Softening Point of Bitumen in Ethylene Glycol (Ring-and-Ball)<sup>3</sup>

E 1 Specification for ASTM Thermometers<sup>4</sup>

E 77 Method for Inspection and Verification of Liquid-in-Glass Thermometers<sup>4</sup>

#### 2.2 ANSI Standards:

B 46.1 Surface Texture

#### 2.3 IP Standards:

IP Standard Thermometers

### 3. Definition

3.1 *penetration*—consistency of a bituminous material expressed as the distance in tenths of a millimeter that a standard needle vertically penetrates a sample of the material under known conditions of loading, time, and temperature.

### 4. Summary of Method

4.1 The sample is melted and cooled under controlled conditions. The penetration is measured with a penetrometer by means of which a standard needle is applied to the sample under specific conditions.

### 5. Significance and Use

5.1 The penetration test is used as a measure of consistency. Higher values of penetration indicate softer consistency.

### 6. Apparatus

6.1 *Penetration Apparatus*—Any apparatus that permits the needle holder (spindle) to move vertically without measurable friction and is capable of indicating the depth of penetration to the nearest 0.1 mm, will be acceptable. The weight of the spindle shall be  $47.5 \pm 0.05$  g. The total weight of the needle and spindle assembly shall be  $50.0 \pm 0.05$  g. Weights of  $50 \pm 0.05$  g and  $100 \pm 0.05$  g shall also be provided for total loads of 100 g and 200 g, as required for some conditions of the test. The surface on which the sample container rests shall be flat and the axis of the plunger shall be at approximately  $90^\circ$  to this surface. The spindle shall be easily detached for checking its weight.

#### 6.2 Penetration Needle:

6.2.1 The needle (see Fig. 1) shall be made from fully hardened and tempered stainless steel, Grade 440-C or equal, HRC 54 to 60. It shall be approximately 50 mm (2 in.) in length and 1.00 to 1.02 mm (0.0394 to 0.0402 in.) in diameter. It shall be symmetrically tapered at one end by grinding to a cone having an angle between  $8.7^\circ$  and  $9.7^\circ$  over the entire cone length. The cone should be coaxial with the straight body of the needle. The total axial variation of the intersection between the conical and straight surfaces shall not be in excess of 0.2 mm (0.008 in.). The truncated tip of the cone shall be within the diameter limits of 0.14 and 0.16 mm (0.0055 and 0.0063 in.) and square to the needle axis within  $2^\circ$ . The entire edge of the truncated surface at the tip shall be sharp and free of burrs. When surface texture is measured in accordance with American National Standard B46.1 or the United Kingdom equivalent, the surface roughness height of the tapered cone surface shall be 0.2 to  $0.3 \mu\text{m}$  (8 to 12  $\mu\text{in.}$ ) arithmetic average. The needle shall be mounted in a brass or stainless steel ferrule and the exposed length shall be within the limits of 40 and 45 mm (1.57 and 1.77 in.).

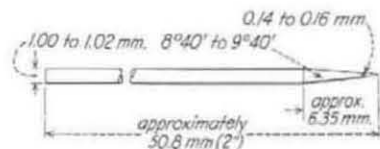


FIG. 1 Needle for Penetration Test

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-4 on Road and Paving Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D04.44 on Rheological Tests.

Current edition approved April 25, 1986. Published May 1986. Originally published as D 5 – 59 T. Last previous edition D 5 – 83.

<sup>2</sup> Annual Book of ASTM Standards, Vol 04.03.

<sup>3</sup> Discontinued—see 1984 Annual Book of ASTM Standards, Vol 04.04.

<sup>4</sup> Annual Book of ASTM Standards, Vol 14.03.

1.77 in.). The ferrule shall be  $3.2 \pm 0.05$  mm ( $0.12 \pm 0.003$  in.) in diameter and  $38 \pm 1$  mm ( $1.50 \pm 0.04$  in.) in length. The needle shall be rigidly mounted in the ferrule. The run-out (total-indicator reading) of the needle tip and any portion of the needle relative to the ferrule axis shall not exceed 1 mm (0.04 in.). The weight of the ferrule needle assembly shall be  $2.50 \pm 0.05$  g. (A drill hole at the end of the ferrule or a flat on the side is permissible to control the weight.) Individual identification markings shall be placed on the ferrule of each needle; the same markings shall not be repeated by a manufacturer within a 3-year period.

6.2.2 Needles used in testing materials for conformance to specifications shall be shown to have met the requirements of 6.2.1 when tested by a qualified agency.

NOTE 1—In the United States the manufacturer or commercial laboratories will certify the test needles for conformance to the permissible variations. In the United Kingdom the National Physical Laboratory will certify needles.

6.3 *Sample Container*—A metal or glass cylindrical, flat-bottom container of essentially the following dimensions shall be used:

For penetrations below 200:	
Diameter, mm	55
Internal depth, mm	35
For penetrations between 200 and 350:	
Diameter, mm	70
Internal depth, mm	45

NOTE 2—In the United States containers known as tin boxes or as seamless ointment boxes may be obtained in dimensions approximating the above requirements. A 3-oz container is used for penetrations below 200 and a 6-oz container is used for penetrations between 200 and 350.

6.4 *Water Bath*—A bath having a capacity of at least 10 litres and capable of maintaining a temperature of  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  or any other temperature of test within  $0.1^\circ\text{C}$ . The bath shall have a perforated shelf supported in a position not less than 50 mm from the bottom and not less than 100 mm below the liquid level in the bath. If penetration tests are to be made in the bath itself, an additional shelf strong enough to support the penetrometer shall be provided. Brine may be used in the bath for determinations at low temperatures.

NOTE 3—The use of distilled water is recommended for the bath. Take care to avoid contamination of the bath water by surface active agents, release agents, or other chemicals; as their presence may affect the penetration values obtained.

6.5 *Transfer Dish*—When used, the transfer dish shall have a capacity of at least 350 mL and of sufficient depth of water to cover the large sample container. It shall be provided with some means for obtaining a firm bearing and preventing rocking of the container. A three-legged stand with three-point contact for the sample container is a convenient way of ensuring this.

6.6 *Timing Device*—For hand-operated-penetrometers any convenient timing device such as an electric timer, a stop watch, or other spring activated device may be used provided it is graduated in 0.1 s or less and is accurate to within  $\pm 0.1$  s for a 60-s interval. An audible seconds counter adjusted to provide 1 beat each 0.5 s may also be used. The time for a 11-count interval must be  $5 \pm 0.1$  s. Any automatic timing device attached to a penetrometer must be accurately calibrated to provide the desired test interval within  $\pm 0.1$  s.

6.7 *Thermometers*—Calibrated liquid-in-glass thermometers of suitable range with subdivisions and maximum scale error of  $0.1^\circ\text{C}$  ( $0.2^\circ\text{F}$ ) or any other thermometric device of equal accuracy, precision and sensitivity shall be used. Thermometers shall conform to the requirements of Specification E 1.

6.7.1 Suitable thermometers commonly used are:

ASTM Number	Range
17C or 17F	19 to $27^\circ\text{C}$ ( $66$ to $80^\circ\text{F}$ )
63C or 63F	$-8$ to $+32^\circ\text{C}$ ( $18$ to $89^\circ\text{F}$ )
64C or 64F	25 to $55^\circ\text{C}$ ( $77$ to $131^\circ\text{F}$ )

6.7.2 The thermometer used for the water bath shall periodically be calibrated in accordance with Method E 77.

## 7. Preparation of Test Specimen

7.1 Heat the sample with care, stirring when possible to prevent local overheating, until it has become sufficiently fluid to pour. In no case should the temperature be raised to more than  $60^\circ\text{C}$  above the expected softening point for tar pitch in accordance with Test Method D 2398, or to more than  $90^\circ\text{C}$  above for asphalt (bitumen). Do not heat samples for more than 30 min. Avoid incorporating bubbles into the sample.

7.2 Pour the sample into the sample container to a depth such that, when cooled to the temperature of test, the depth of the sample is at least 10 mm greater than the depth to which the needle is expected to penetrate. Pour two separate portions for each variation in test conditions.

7.3 Loosely cover each container as a protection against dust (a convenient way of doing this is by covering with a lipped beaker) and allow to cool in an atmosphere at a temperature between 15 and  $30^\circ\text{C}$  for 1 to  $1\frac{1}{2}$  h for the small container and  $1\frac{1}{2}$  to 2 h for the larger. Then place the two samples together with the transfer dish, if used, in the water bath maintained at the prescribed temperature of test. Allow the smaller (3 oz) container to remain for 1 to  $1\frac{1}{2}$  h and the larger (6 oz) container to remain for  $1\frac{1}{2}$  to 2 h.

## 8. Test Conditions

8.1 Where the conditions of test are not specifically mentioned, the temperature, load, and time are understood to be  $25^\circ\text{C}$  ( $77^\circ\text{F}$ ), 200 g, and 5 s, respectively. Other conditions may be used for special testing, such as the following:

Temperature, $^\circ\text{C}$ ( $^\circ\text{F}$ )	Load, g	Time, s
0 (32)	200	60
4 (39.2)	200	60
46.1 (115)	50	5

In such cases the specific conditions of test shall be reported.

## 9. Procedure

9.1 Examine the needle holder and guide to establish the absence of water and other extraneous matter. Clean a penetration needle with toluene or other suitable solvent, dry with a clean cloth, and insert the needle in the penetrometer (Note 4). Unless otherwise specified place the 50-g weight above the needle, making the total moving load  $100 \pm 0.1$  g. If tests are made with the penetrometer in the bath, place the sample container directly on the submerged stand of the penetrometer. Keep the sample container completely covered with the water in the bath. If the tests are made with the



penetrometer outside the bath, place the sample container in the transfer dish, cover the container completely with water from the constant temperature bath and place the transfer dish on the stand of the penetrometer. In either case, position the needle by slowly lowering it until its tip just makes contact with the surface of the sample. This is accomplished by bringing the actual needle tip into contact with its image reflected by the surface of the sample from a properly placed source of light (Note 5). Either note the reading of the penetrometer dial or bring the pointer to zero. Quickly release the needle holder for the specified period of time and adjust the instrument to measure the distance penetrated in tenths of a millimetre. If the container moves, ignore the result.

NOTE 4—For certain types of asphalts erratic results are sometimes obtained. When this occurs, the customary practice in the United Kingdom is to pretreat the needles by immersing them for 5 min in a 1% solution of oleic acid prior to drying and running the test. This practice is not followed in the United States.

NOTE 5—The positioning of the needle can be materially aided by using an illuminated methyl methacrylate tube.

9.2 Make at least three determinations at points on the surface of the sample not less than 10 mm from the side of the container and not less than 10 mm apart. If the transfer dish is used, return the sample and transfer dish to the constant temperature bath between determinations. Use a clean needle for each determination. If the penetration is greater than 200, use at least three needles leaving them in the sample until the three determinations have been completed.

NOTE 6—For referee tests, penetrations at temperatures other than 25°C (77°F) should be made without removing the sample from the bath.

9.3 The needles, containers, and other conditions described in this method provide for determinations of penetrations up to 350. However, the method may be used for direct determinations up to 500 provided special containers and needles are used. The container shall be at least 60 mm in depth. The over-all volume of material in the container should not exceed 125 mL to permit proper temperature adjustment of the sample.

9.3.1 Specially made needles for such determination shall meet all the requirements of 6.2 for dimensions and weight except that the minimum exposed length of the needle shall be 50 mm.

9.3.2 An approximation of the penetration of such high penetration materials may also be obtained by determining the penetration using the standard needle and 6-oz container but with a 50-g loading. The penetration is then calculated by multiplying the result for the 50-g load by the square root of 2. That is:

$$\begin{aligned} \text{Penetration under 100-g load} \\ = \text{penetration under 50-g load} \times 1.414 \end{aligned}$$

*The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.*

*This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.*

TABLE 1 Precision Criteria

Material	Standard Deviation or Coefficient of Variation (IS) or (IS %)	Acceptable Range of Two Test Results (D2S) or (D2S %)
Single-operator precision:		
Asphalts at 77°F (25°C) below 50 penetration, units	0.35	1
Asphalts at 77°F (25°C) 50 penetration and above, percent of their mean	1.1	3
Tar pitches at 77°F (25°C) <sup>a</sup> percent of their mean	5.2	15
Multilaboratory precision:		
Asphalts at 77°F (25°C) below 50 penetration, units	1.4	4
Asphalts at 77°F (25°C) 50 penetration and above, percent of their mean	2.8	8
Tar pitches at 77°F (25°C) <sup>a</sup> units	1.4	4

<sup>a</sup> Estimates of precision for tar pitches are based on results from 2 pitches with penetration of 7 and 24. Estimates may not be applicable to appreciably harder or softer materials.

The report of results obtained by this procedure shall indicate the basis of the test.

10. Report

10.1 Report to nearest whole unit the average of three penetrations whose values do not differ by more than the following:

Penetration	0 to 49	50 to 149	150 to 249	250
Maximum difference between highest and lowest determination	2	4	6	8

10.1.1 If the differences are exceeded repeat the test using the second sample.

10.1.2 If the appropriate tolerance is again exceeded, ignore all results and repeat the test completely.

11. Precision and Bias (Note 7)

11.1 Criteria for judging the acceptability of penetration results obtained by this method are given in Table 1. The figures given in Column 2 of Table 1 are the standard deviations or coefficients of variation that have been found to be appropriate for the materials and conditions of test described in Column 1. The figures given in Column 3 are the limits that should not be exceeded by the difference between the results of two properly conducted tests. The range of two acceptable results for single operation precision is often referred to as repeatability. The range for multilaboratory precision is often referred to as reproducibility. A "test result" is the average of acceptable penetrations as described in Section 10.

NOTE 7—For definition of terms and significance of the parameters indicated reference should be made to Practice C 670.



## Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 36; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

NOTE—A formula in 10.4 was corrected editorially and the year date changed on Feb. 10, 1986.

### 1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the softening point of bitumen in the range from 30 to 157°C (86 to 315°F) using the ring-and-ball apparatus immersed in distilled water (30 to 80°C), USP glycerin (above 80 to 157°C), or ethylene glycol (30 to 110°C).

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.3 *This standard may involve hazardous materials, operations, and equipment. This standard does not purport to address all of the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

### 2. Referenced Documents

#### 2.1 ASTM Standards:

- C 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials<sup>2</sup>
- D 92 Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup<sup>3</sup>
- D 140 Practice for Sampling Bituminous Materials<sup>4</sup>
- E 1 Specification for ASTM Thermometers<sup>5</sup>

### 3. Summary of Test Method

3.1 Two horizontal disks of bitumen, cast in shouldered brass rings, are heated at a controlled rate in a liquid bath while each supports a steel ball. The softening point is reported as the mean of the temperatures at which the two disks soften enough to allow each ball, enveloped in bitumen, to fall a distance of 25 mm (1.0 in.).

### 4. Significance and Use

4.1 Bitumens are viscoelastic materials without sharply defined melting points; they gradually become softer and less viscous as the temperature rises. For this reason, softening points must be determined by an arbitrary and closely defined method if results are to be reproducible.

4.2 The softening point is useful in the classification of bitumens, as one element in establishing the uniformity of shipments or sources of supply, and is indicative of the tendency of the material to flow at elevated temperatures encountered in service.

### 5. Apparatus

5.1 *Rings*—Two square-shouldered brass rings conforming to the dimensions shown in Fig. 1(a).

5.2 *Pouring Plate*—A flat, smooth, brass plate approximately 50 by 75 mm (2 by 3 in.).

5.3 *Balls*—Two steel balls, 9.5 mm ( $\frac{3}{8}$  in.) in diameter, each having a mass of  $3.50 \pm 0.05$  g.

5.4 *Ball-Centering Guides*—Two brass guides for centering the steel balls, one for each ring, conforming to the general shape and dimensions shown in Fig. 1(b).

5.5 *Bath*—A glass vessel, capable of being heated, not less than 85 mm in inside diameter and not less than 120 mm in depth from the bottom of the flare.

NOTE 1—An 800-mL, low-form Griffin beaker of heat-resistant glass meets this requirement.

5.6 *Ring Holder and Assembly*—A brass holder designed to support the two rings in a horizontal position, conforming to the shape and dimensions shown in Fig. 1(c), supported in the assembly illustrated in Fig. 1(d). The bottom of the shouldered rings in the ring holder shall be 25 mm (1.0 in.) above the upper surface of the bottom plate, and the lower surface of the bottom plate shall be  $16 \pm 3$  mm ( $\frac{5}{8} \pm \frac{1}{8}$  in.) from the bottom of the bath.

#### 5.7 Thermometers:

5.7.1 An ASTM Low Softening Point Thermometer, having a range from  $-2$  to  $+80^\circ\text{C}$  or  $30$  to  $180^\circ\text{F}$ , and conforming to the requirements for Thermometer 15C or 15F as prescribed in Specification E 1.

5.7.2 An ASTM High Softening Point Thermometer, having a range from  $30$  to  $200^\circ\text{C}$  or  $85$  to  $392^\circ\text{F}$ , and conforming to the requirements for Thermometer 16C or 16F as prescribed in Specification E 1.

5.7.3 An ASTM Bituminous Materials Softening Point Thermometer, having a range from  $-1$  to  $+175^\circ\text{C}$  or  $30$  to  $350^\circ\text{F}$ , and conforming to the requirements for Thermometer 113C or 113F as prescribed in Specification E 1.

5.7.4 The appropriate thermometer shall be suspended in the assembly as shown in Fig. 1(d) so that the bottom of the bulb is level with the bottom of the rings and within 13 mm (0.5 in.) of the rings, but not touching them or the ring holder.

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-8 on Roofing, Waterproofing, and Bituminous Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D08.03 on Surfacing and Bituminous Materials for Membrane Waterproofing and Builtup Roofing.

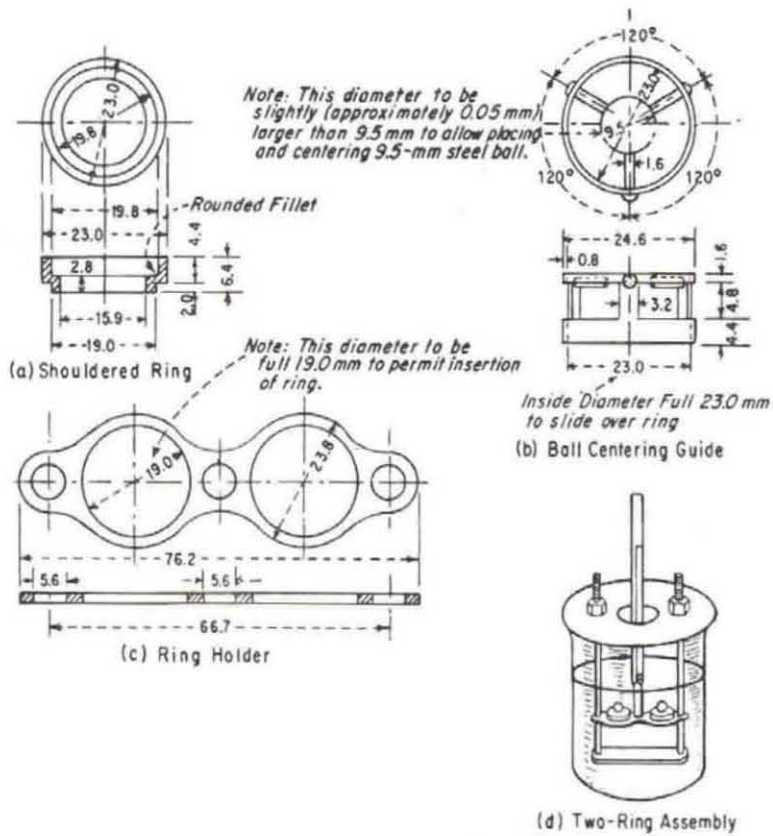
Current edition approved Feb. 10, 1986. Published April 1986. Originally published as D 36 - 62T. Last previous edition D 36 - 84.

<sup>2</sup> Annual Book of ASTM Standards, Vols 04.01, 04.02, 04.04, and 04.08.

<sup>3</sup> Annual Book of ASTM Standards, Vols 04.04, 05.01, and 10.03.

<sup>4</sup> Annual Book of ASTM Standards, Vols 04.03, 04.04, and 04.08.

<sup>5</sup> Annual Book of ASTM Standards, Vols 05.03 and 14.01.



NOTE—All dimensions are in millimetres.

FIG. 1 Shouldered Ring, Ball-Centering Guide, Ring Holder, and Assembly of Apparatus Showing Two Rings

6. Reagents and Materials

6.1 Bath Liquids:

6.1.1 Freshly Boiled Distilled Water.

NOTE 2—The use of freshly boiled distilled water is essential to avoid trapping air bubbles on the surface of the specimen which may affect the results.

6.1.2 USP Glycerin, or

NOTE 3—CAUTION:—Glycerin has a flash point of 160°C (320°F) in accordance with Test Method D 92.

6.1.3 Ethylene Glycol, with a boiling point between 195 and 197°C (383 and 387°F).

NOTE 4—CAUTION:—Ethylene glycol is toxic when taken internally or inhaled as a vapor. Avoid prolonged or repeated skin contact and inhalation of vapors. Its flash point is 115°C (239°F) in accordance with Test Method D 92. When using this bath liquid, conduct the test in a vented laboratory hood with adequate exhaust fan capacity to ensure removal of toxic vapors.

6.2 Release Agents:

6.2.1 To prevent adhesion of bitumen to the pouring plate when casting disks, the surface of the brass pouring plate

may be thinly coated just before use with silicone oil or grease (Note 5), a mixture of glycerin and dextrin, talc, or china clay.

NOTE 5—CAUTION:—Isolate silicones from other bituminous testing equipment and samples to avoid contamination, and wear disposable rubber gloves whenever handling silicones or apparatus coated with them. Silicone contamination can produce erroneous results in other tests such as those for penetration and flash point.

7. Sampling

7.1 Sample the material in accordance with Practice D 140.

8. Test Specimens

8.1 Do not start unless it is planned to complete preparation and testing of all asphalt specimens within 6 h and all coal-tar pitch specimens within 4½ h. Heat the bitumen sample with care, stirring frequently to prevent local overheating, until it has become sufficiently fluid to pour (Note 6). Stir carefully to avoid incorporation of air bubbles in the sample.



NOTE 6—An electric hot plate having a minimum power to unit-surface-area ratio of 37 kW/m<sup>2</sup> has been found satisfactory for this purpose.

8.1.1 Take no more than 2 h to heat an asphalt sample to its pouring temperature; in no case shall this be more than 110°C (200°F) above the expected softening point of the asphalt.

8.1.2 Take no more than 30 min to heat a coal-tar pitch sample to its pouring temperature; in no case shall this be more than 55°C (100°F) above the expected softening point of the coal-tar-pitch.

8.1.3 If the test must be repeated later, do not reheat this sample; use a fresh sample in a clean container to prepare new test specimens.

8.2 Heat the two brass rings (but not the pouring plate) to the approximate pouring temperature, and place them on the pouring plate treated with one of the release agents.

8.3 Pour a slight excess of the heated bitumen into each ring, and then allow the specimens to cool in ambient air for at least 30 min. For materials that are soft at room temperature, cool the specimens for at least 30 min at an air temperature at least 10°C (18°F) below the expected softening point. From the time the specimen disks are poured, no more than 240 min shall elapse before completion of the test.

8.4 When the specimens have cooled, cut away the excess bitumen cleanly with a slightly heated knife or spatula, so that each disk is flush and level with the top of its ring.

## 9. Procedure

9.1 Select one of the following bath liquids and thermometers appropriate for the expected softening point:

9.1.1 Freshly boiled distilled water for softening points between 30 and 80°C (86 and 176°F); use Thermometer 15C or 15F, or Thermometer 113C or 113F. The starting bath temperature shall be 5 ± 1°C (41 ± 2°F).

9.1.2 USP glycerin for softening points above 80°C (176°F) and up to 157°C (315°F); use Thermometer 16C or 16F, or Thermometer 113C or 113F. The starting bath temperature shall be 30 ± 1°C (86 ± 2°F).

9.1.3 Ethylene glycol for softening points between 30 and 110°C (86 and 230°F); use Thermometer 113C or 113F. The starting bath temperature shall be 5 ± 1°C (41 ± 2°F).

NOTE 7—For referee purposes, all softening points up to 80°C (176°F) shall be determined in a water bath and all softening points above 80°C (176°F) shall be determined in a glycerin bath.

9.2 Assemble the apparatus in the laboratory hood with the specimen rings, ball-centering guides, and thermometer in position, and fill the bath so that the liquid depth will be 105 ± 3 mm (4 1/8 ± 1/8 in.) with the apparatus in place. If using ethylene glycol, make sure the hood exhaust fan is turned on and operating properly to remove toxic vapors. Using forceps, place the two steel balls in the bottom of the bath so they will reach the same starting temperature as the rest of the assembly.

9.3 Place the bath in ice water, if necessary, or gently heat to establish and maintain the proper starting bath temperature for 15 min with the apparatus in place. Take care not to contaminate the bath liquid.

9.4 Again using forceps, place a ball from the bottom of the bath in each ball-centering guide.

9.5 Heat the bath from below so that the temperature indicated by the thermometer rises at a uniform rate of 5°C (9°F)/min (Note 8). Protect the bath from drafts, using shields if necessary. Do not average the rate of temperature rise over the test period. The maximum permissible variation for any 1-min period after the first 3 min shall be ± 0.5°C (± 1.0°F). Reject any test in which the rate of temperature rise does not fall within these limits.

NOTE 8—Rigid adherence to the prescribed heating rate is essential to reproducibility of results. Either a gas burner or electric heater may be used, but the latter must be of the low-lag, variable output type to maintain the prescribed rate of heating.

9.6 Record for each ring and ball the temperature indicated by the thermometer at the instant the bitumen surrounding the ball touches the bottom plate. Make no correction for the emergent stem of the thermometer. If the difference between the two temperatures exceeds 1°C (2°F), repeat the test.

## 10. Calculation

10.1 For a given bitumen specimen, the softening point determined in a water bath will be lower than that determined in a glycerin bath. Since the softening point determination is necessarily arbitrary, this difference matters only for softening points slightly above 80°C (176°F).

10.2 The change from water to glycerin for softening points above 80°C creates a discontinuity. With rounding, the lowest possible asphalt softening point reported in glycerin is 84.5°C (184°F), and the lowest possible coal-tar pitch softening point reported in glycerin is 82.0°C (180°F). Softening points in glycerin lower than these translate to softening points in water of 80°C (176°F) or less, and shall be so reported.

10.2.1 The correction for asphalt is -4.2°C (-7.6°F), and for coal-tar pitch is -1.7°C (-3.0°F). For referee purposes, repeat the test in a water bath.

10.2.2 Under any circumstances, if the mean of the two temperatures determined in glycerin is 80.0°C (176.0°F) or lower for asphalt, or 77.5°C (171.5°F) or lower for coal-tar pitch, repeat the test in a water bath.

10.3 To convert softening points slightly above 80°C (176°F) determined in water to those determined in glycerin, the correction for asphalt is +4.2°C (+7.6°F) and for coal-tar pitch is +1.7°C (+3.0°F). For referee purposes, repeat the test in a glycerin bath.

10.3.1 Under any circumstances, if the mean of the two temperatures determined in water is 85.0°C (185.0°F) or higher, repeat the test in a glycerin bath.

10.4 Results obtained by using an ethylene glycol bath will vary from those using water and glycerin by amounts calculated from the following formulas:

*Asphalt:*

$$\begin{aligned} \text{SP (glycerin)} &= 1.026583 \times \text{SP (ethylene glycol)} - 1.334968^\circ\text{C} \\ \text{SP (water)} &= 0.974118 \times \text{SP (ethylene glycol)} - 1.44459^\circ\text{C} \end{aligned}$$

*Coal Tar:*

$$\begin{aligned} \text{SP (glycerin)} &= 1.044795 \times \text{SP (ethylene glycol)} - 5.063574^\circ\text{C} \\ \text{SP (water)} &= 1.061111 \times \text{SP (ethylene glycol)} - 8.413488^\circ\text{C} \end{aligned}$$

† Editorially corrected.

### 11. Report

11.1 When using ASTM Thermometer 15C or 15F, report to the nearest 0.2°C or 0.5°F the mean or corrected mean of the temperatures recorded in 9.6 as the softening point.

11.2 When using ASTM Thermometer 16C or 16F, or ASTM Thermometer 113C or 113F, report to the nearest 0.5°C or 1.0°F the mean or corrected mean of the temperatures recorded in 9.6 as the softening point.

11.3 Report the bath liquid used in the test.

### 12. Precision

12.1 With distilled water or USP glycerin, the following criteria shall be used for judging the acceptability of results (95 % probability):

12.1.1 *Single-Operator Precision*—The single-operator standard deviation has been found to be 0.41°C (0.73°F). Therefore, results of two properly conducted tests by the same operator on the same sample of bitumen should not

differ by more than 1.2°C (2.0°F).<sup>6</sup>

12.1.2 *Multilaboratory Precision*—The multilaboratory standard deviation has been found to be 0.70°C (1.26°F). Therefore, results of two properly conducted tests on the same sample of bitumen from two laboratories should not differ by more than 2.0°C (3.5°F).<sup>6</sup>

12.2 With ethylene glycol, the following criteria shall be used for judging the acceptability of results:

12.2.1 *Single-Operator Precision*—The single-operator standard deviation has been found to be 0.72°C (1.29°F). Therefore, results of two properly conducted tests by the same operator on the same sample of bitumen should not differ by more than 2.0°C (3.5°F).<sup>6</sup>

12.2.2 *Multilaboratory Precision*—The multilaboratory standard deviation has been found to be 1.08°C (1.95°F). Therefore, results of two properly conducted tests on the same sample of bitumen from two laboratories should not differ by more than 3.0°C (5.5°F).<sup>6</sup>

<sup>6</sup> These numbers represent, respectively, the (1S) and (D2S) limits as described in Practice C 670.

*The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.*

*This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.*