

00580

3



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

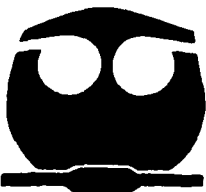
---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO REOLÓGICO DE MEZCLAS  
MALTENOS - COPOLÍMEROS ESTIRENO - BUTADIENO

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN INGENIERIA  
INGENIERIA QUÍMICA**  
P R E S E N T A :  
**RAFAEL HERRERA ALONSO**



MEXICO, D.F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

2003

A



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**

Presidente: *Dr. Alberto Tecante Coronel*  
Vocal: *Dr. Octavio Manero Brito*  
Secretario: *Dr. Edmundo Brito de la Fuente*  
Primer Suplente: *Dr. Humberto Vázquez Torres*  
Segundo Suplente: *Dr. Raúl Montiel Campos*

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

*Unidad de Investigación en Polímeros,  
Laboratorio 213, Edificio E,  
Facultad de Química, U.N.A.M..*

**Asesor del Tema:**

*A. Enrique Chávez*  
\_\_\_\_\_  
*Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos*

**Coasesor del Tema:**

*R*  
\_\_\_\_\_  
*Dr. Rafael Herrera Nájera*

**Sustentante:**

*Rafael Herrera*  
\_\_\_\_\_  
*I.Q. Rafael Herrera Alonso*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a:

- Agradezco al Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos por su tiempo y esfuerzo para la realización de este trabajo.
- Los proyectos: CONACYT 27981-U; y DGAPA-PAPIIT IN-104500 por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.
- Dynasol Elastómeros, y en particular al Dr. Enrico Martínez Sáenz, por las materias primas que proporcionan al laboratorio, para la realización de éste y otros proyectos.
- Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, personificada por la Dra. Laura Patricia Martínez Padilla y la I.B. Norma Beatriz Casas Alencaster, por haberme facilitado el reómetro en el que se hicieron las primeras pruebas de este trabajo.
- Instituto de Investigación en Materiales, en la persona del Dr. Octavio Manero Brito, por haberme permitido llevar a cabo ahí la gran mayoría de las pruebas reológicas.
- DGAPA por brindarme el apoyo económico para poder realizar mis estudios de maestría.
- Los integrantes del Jurado de Examen por la cuidadosa revisión que hicieron de este trabajo.
- Facultad de Química y a sus profesores por darnos la oportunidad de poder alcanzar un excelente nivel académico
- La administración del programa de posgrado Maestría y Doctorado en Ingeniería, por la atingencia y amabilidad con que apoyan el trabajo académico.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

DEDICATORIAS

Este trabajo se lo dedico especialmente a mi Papá por ser mi mentor y guía, y a mi Mamá por su perseverancia e incondicional cariño. También se lo dedico a mis hermanos José Manuel y Margarita por dejarme ser su mas grande admirador.

0

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

CONTENIDO

- RESUMEN
- ABSTRACT
- LISTA DE FIGURAS, TABLAS Y GRÁFICAS
- HIPÓTESIS Y OBJETIVO
- ANTECEDENTES
- MARCO TEÓRICO
- DESARROLLO EXPERIMENTAL
- RESULTADOS, PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS
- CONCLUSIONES
- BIBLIOGRAFÍA
- APENDICES

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## RESUMEN

En este trabajo se realizó la caracterización reológica en mediciones de flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud de una serie de mezclas de la parte malténica del asfalto con diferentes copolímeros estireno-butadieno. Los polímeros utilizados fueron: un copolímero dibloque poli(estireno-butadieno), SBR; dos copolímeros dibloque  $\beta$ -funcionalizados poli(estireno-butadieno) funcionalizado (SBR  $\beta$ -funcionalizado, denominados SBC1 y SBC2, y un copolímero tribloque poli(estireno-b-(etileno-co-butadieno)-b-estireno), SEBS. También se realizó la caracterización reológica de un sistema de malteno-polímero aplicando un agente reticulante elaborado comercialmente con dos diferentes tipos de polímeros: SBR y SBR  $\beta$ -funcionalizado.

Las pruebas de barrido oscilatorio a diferentes temperaturas, dieron como resultado curvas maestras del comportamiento viscoelástico referidas a 25 °C, y relaciones reológicas representativas de sistemas asfalto-polímero ( $G'/\sin(\delta)$  a  $10s^{-1}$  y 60°C,  $G'_{AMP}/G'_{maltenos}$ ,  $\delta_{min}$  y  $\delta_{max}$ ). Estas relaciones indican que la arquitectura de la cadena polimérica modificante y la concentración del polímero en la mezcla de maltenos-polímero influyen en gran medida en las propiedades elásticas de los maltenos modificados con polímero, haciendo a estos materiales mas elásticos y flexibles que el sistema sin modificación, teniendo como consecuencia sistemas bituminosos menos susceptibles a deformaciones permanentes y rupturas por fatiga. En específico, el polímero SEBS tuvo el mayor impacto en las propiedades elásticas del material, seguido por los polímeros SBC1, SBC2. En las mezclas donde se utilizaron estos polímeros se observó una zona de meseta similar a la de sistemas poliméricos comunes, aun a baja concentración de polímero (<8%).

El comportamiento reológico se representó empleando tres modelos: El modelo de Maxwell Generalizado, el modelo de Christensen-Anderson y un modelo discreto desarrollado para asfaltos. En el modelo de Maxwell se puede observar una tendencia general, a medida que la concentración de polímero aumenta los tiempos de relajación predominantes a bajas frecuencias aumentan. Respecto al modelo Christensen-Anderson (CHAN), la reproducción de los datos experimentales fue deficiente dado a la incapacidad del modelo para reproducir una zona de meseta, representativas de las mezclas de malteno-polímero. Por último, para el modelo discreto para asfaltos (FCM) la representación de los datos experimentales fue adecuada, dependiendo del uso de dos diferentes tipos de tiempos de relajación ( $\lambda_k$ ,  $\mu_k$ ). Se observó que el uso de un segundo tipo de tiempo de relajación ( $\mu_k$ ) afecta principalmente la reproducción de los valores experimentales en la zona de bajas frecuencias. Adicionalmente, para los tiempos de relajación obtenidos por este modelo se observó una tendencia generalizada, la cual es que existe un intervalo de tiempos de relajación predominante y su valor depende del número total de tiempos de relajación considerados para representar al material.

## ABSTRACT

This work focuses on the small-amplitude rheological characterization of mixtures of styrene-butadiene copolymers with maltenic components of asphalt. The polymers used were: a diblock poly(styrene-butadiene) copolymer, SBR; two  $\beta$ -functionalized diblock poly(styrene-butadiene) copolymers: SBC1 and SBC2; and a triblock poly(styrene-b-(ethylene-co-butadiene)-b-styrene) copolymer, SEBS. Additionally, the rheological characterization of a system consisting of maltene-polymer-crosslinking agent was performed using two polymers SBR and SBC1.

The rheological data obtained from temperature-dependent experiments resulted in master curves referred at 25 °C by applying the principle of time-temperature superposition. Asphalt-polymer related parameters were also obtained ( $G'/\sin(\delta)$  at  $10\text{s}^{-1}$  and 60°C,  $G'_{AMP}/G'_{\text{maltenes}}$ ,  $\delta_{\text{min}}$  and  $\delta_{\text{max}}$ ). The results suggest that in maltene-polymer systems, both the architecture and the concentration of the modifying polymer have a significant influence on the elastic properties of the polymer modified maltens. The presence of the polymer increases the elasticity and flexibility of the systems compared to unmodified maltenes, thus producing bituminous systems less susceptible to permanent deformations and fatigue cracks. SEBS polymers were found to have the highest impact on the elastic properties of the mixtures, followed by SBC1 and SBC2. The mixtures in which these polymers were used presented a plateau region, characteristic of a purely polymeric system even at low polymer concentrations (<8%).

Three mathematical models were used to describe the rheological behavior of the maltene-polymer mixtures: the Generalized Maxwell model, the Christensen-Anderson model, and a discrete model developed specifically for asphalts. The Maxwell model reproduced the data adequately and the results revealed an increase in the relaxation times predominant at low frequencies with the concentration of polymer. On the other hand, the Christensen-Anderson (CHAN) model predicted the experimental data poorly, due to the inability of the model to reproduce the plateau zone, characteristic of some of the maltene-polymer mixtures. Finally, the prediction of the discrete model for asphalts depended greatly on two types of relaxation times ( $\lambda_k$ ,  $\mu_k$ ). The use of a second relaxation time ( $\mu_k$ ) was determining for the modeling of the low frequency interval. Additionally, a predominant interval of relaxation times exists and its value depends on the total number of relaxation times considered.



## LISTA DE FIGURAS, TABLAS Y GRÁFICAS.

<b>Figuras</b>	<b>Página</b>
Figura 2.1-a. Arquitecturas de diferentes polímeros.	16
Figura 2.1-b. Secuencia monomérica de diferentes polímeros.	16
Figura 2.4-a. Representación de la curva maestra para los módulos de almacenamiento y de disipación en el dominio de la frecuencia.	21
Figura 2.7.1.2-a. Modelo Generalizado de Maxwell.	26
Figura 2.7.2-a. Parámetros característicos del Modelo de Christensen-Anderson.	27
Figura 3.3-a. Reómetro AR-1000 TA Instruments.	32
Figura 3.5-a. Barrido de esfuerzo o deformación (amplitud) a una frecuencia constante.	34
Figura 3.5-b. Barrido de frecuencia a un esfuerzo o deformación (amplitud) controlada.	34
Figura 3.5.1-a. Ejemplo de onda de respuesta "aceptable".	35
Figura 3.5.1-b. Ejemplo de onda de respuesta "no aceptable".	35
Figura 4.2.1-a. Estructura coloidal del asfalto.	44
Figura 4.3.3.1-a. Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y ángulo de desfase ( $\delta$ ) en función de la temperatura para: asfalto sin modificar y asfalto modificado con 6% de polímero SBS lineal. Frecuencia 1 rad/s. [X. Lu, 1997]	61
Figura 4.3.3.4-a. $G'$ y $\tan(\delta)$ vs. temperatura a 1 rad/s para polímero tribloque SBS y mezclas de polímero SBS con polímero dibloque SB. [Mckay 1995]	71

<b>Tablas</b>		<b>Página</b>
Tabla 2.2-I.	Propiedades físicas y químicas para diferentes asfaltos. X. Lu, Construction and Building Materials, Vol. 11 No. 1, pp. 23-32, 1997.	18
Tablas 3.2-I.	Cantidades utilizadas para la preparación de MMP, y condiciones de mezclado.	31
Tabla 3.3-I.	Especificaciones técnicas del reómetro AR-1000 de TA Instruments.	32
Tabla 4.2.4-I.	Factores de corrimiento horizontales $a_T$ para maltenos y MMP con $T_0 = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .	52
Tabla 4.2.4-II.	Factores de corrimiento vertical $b_T$ , con $T_0 = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .	51
Tabla 4.2.5-I.	Valores de $C_1$ y $C_2$ de la ecuación de WLF para todos los materiales.	53
Tabla 4.2.5-II.	Valores de $E_a$ para la ecuación de Arrhenius para todos los materiales.	54
Tabla 4.3.2-I.	Características de los polímeros utilizados en la modificación de maltenos.	58
Tabla 4.3.4.3-I.	Parámetros reológicos característicos con respecto al ángulo de desfase de las diferentes mezclas de MMP.	77
 <b>Gráficas</b>		 <b>Página</b>
Gráfica 3.5.1-1.	Barrido de deformaciones para SBC2 al 7% a $25\text{ }^\circ\text{C}$ .	36
Gráfica 3.5.1-2.	Barrido de frecuencias para SBC2 al 7% a $25\text{ }^\circ\text{C}$ .	37
Gráfica 3.5.1-3.	$G'$ en función de la frecuencia a diferentes temperaturas, de la muestra SBC2 al 7%.	37
Gráfica 3.5.1-4.	$G''$ en función de la frecuencia a diferentes temperaturas de la muestra SBC2 al 7%.	38
Gráfica 3.5.1-5.	Curva maestra referida a $25\text{ }^\circ\text{C}$ para SBC2 al 7% : $G'$ y $G''$ en función de la frecuencia reducida.	38
Gráfica 3.5.2-1.	Efecto de la temperatura sobre la relación entre torque y el % de deformación para la muestra SBC2 al 7%.	39

Gráficas	Página	
Gráfica 3.5.2-2.	Barrido de temperatura para SBC2 al 7% a 1 rad/s con deformación variable.	40
Gráfica 4.1-1.	Asfaltenos recuperados expresados en % en masa.	42
Gráfica 4.2.2-1.	Curvas de módulo de almacenamiento (a) y disipamiento (b) para maltenos después de 3 horas de agitación [maltenos3H] a diferentes temperaturas.	45
Gráfica 4.2.2-2.	Curva maestra referida a 25°C de maltenos después de 3 horas de agitación [maltenos3H]: $G'$ , $G''$ vs. frecuencia reducida.	46
Gráfica 4.2.2-3.	Curvas de ángulo de desfase para maltenos después de 3 horas de agitación [maltenos3H] a diferentes temperaturas (a). Curva maestra referida a 25°C para maltenos3H vs. frecuencia reducida (b).	47
Gráfica 4.2.2-4.	"Black diagram" para maltenos3H. (Módulo complejo vs. $ G^* $ ).	47
Gráfica 4.2.3-1.	(a) Curvas de $G'$ vs. frecuencia para SBC1_5 a diferentes temperaturas. (b) Curva maestra de $G'$ para SBC1_5 y sus valores de $a_T$ .	49
Gráfica 4.2.3-2.	(a) Curvas de $G''$ vs. frecuencia para SBC1_5 a diferentes temperaturas. (b) Curva maestra de $G''$ para SBC1_5 y sus valores de $a_T$ .	49
Gráfica 4.2.3-3.	(a) Curvas maestras de $G'$ , $G''$ vs. frecuencia para SBC1_5 referidas a 25°C. (b) Dependencia del factor de corrimiento ( $a_T$ ) con respecto a la temperatura para SBC1_5.	50
Gráfica 4.3.1-1.	(a) $G'$ , $G''$ vs. temperatura para maltenos3H a $\omega = 1$ rad/s; (b) $\delta$ vs. temperatura para maltenos3H a $\omega = 1$ rad/s.	56
Gráfica 4.3.1-2.	a) Curva maestra de $G'$ , $G''$ vs. frecuencia ( $\omega^*a_T$ ) para maltenos3H referida a 25°C b) Curva maestra $\delta$ vs. frecuencia ( $\omega^*a_T$ ) para maltenos referida a 25°C.	56
Gráfica 4.3.3.1-1.	Curvas maestras referidas a 25°C para maltenos, SBR_5, SBR_7. (a) módulo de almacenamiento vs. frecuencia. (b) ángulo de desfase vs. frecuencia.	60

Gráficas	Página
Gráfica 4.3.3.1-2. Barrido de temperatura para maltenos, SBR_5, SBR_7. a 1 rad/s (a) módulo de almacenamiento vs. temperatura. (b) ángulo de desfase vs. temperatura.	60
Gráfica 4.3.3.1-3. Curvas maestras referidas a 25°C para maltenos, SBR_7, SBR_MODIF. a) módulo de almacenamiento vs. frecuencia. b) ángulo de desfase vs. frecuencia.	63
Gráfica 4.3.3.1-4. Barrido de temperatura para maltenos, SBR_7, SBR_MODIF. a 1 rad/s a) módulo de almacenamiento vs. temperatura. b) ángulo de desfase vs. temperatura.	63
Gráfica 4.3.3.2-1. Curvas maestras referidas a 25°C para maltenos, SBC1_5, SBC1_7. (a) módulo de almacenamiento vs. frecuencia. (b) ángulo de desfase vs. frecuencia.	65
Gráfica 4.3.3.2-2. Barrido de temperatura para maltenos, SBC1_5, SBC1_7. a 1 rad/s (a) módulo de almacenamiento vs. temperatura. (b) ángulo de desfase vs. temperatura.	65
Gráfica 4.3.3.2-3. Curvas maestras referidas a 25°C para maltenos, SBC1_7, SBC1_MODIF. a) módulo de almacenamiento vs. frecuencia. b) ángulo de desfase vs. frecuencia.	66
Gráfica 4.3.3.2-4. Barrido de temperatura para maltenos, SBC1_7, SBC1_MODIF. a 1 rad/s a) módulo de almacenamiento vs. temperatura. b) ángulo de desfase vs. temperatura.	67
Gráfica 4.3.3.3-1. Curvas maestras referidas a 25°C para maltenos, SBC2_5, SBC2_7. (a) módulo de almacenamiento vs. frecuencia. (b) ángulo de desfase vs. frecuencia.	68
Gráfica 4.3.3.3-2. Barrido de temperatura para maltenos, SBC2_5, SBC2_7. a 1 rad/s (a) módulo de almacenamiento vs. temperatura. (b) ángulo de desfase vs. temperatura.	68
Gráfica 4.3.3.4-1. Curvas maestras referidas a 25°C para maltenos, SEBS_5, SEBS_7. (a) módulo de almacenamiento vs. frecuencia. (b) ángulo de desfase vs. frecuencia.	70
Gráfica 4.3.3.4-2. Barrido de temperatura para maltenos, SEBS_5, SEBS_7. a 1 rad/s a) módulo de almacenamiento vs. temperatura. b) ángulo de desfase vs. temperatura.	70
Gráfica 4.3.4.1-1. Barrido de temperatura para maltenos3H, SBR_7, SBC1_7, SEBS_7 a 1 rad/s. (a) Módulo complejo ( $G^*$ ), (b) ángulo de desfase ( $\delta$ ), (c) módulo de almacenamiento ( $G'$ ), (d) módulo de disipamiento ( $G''$ ).	72, 73

Gráficas		Página
Gráfica 4.3.4.2-1.	Barrido de temperatura para maltenos3H, SBC1_7, SBC2_7, SEBS_7 a 1 rad/s. (a) Módulo complejo ( $G^*$ ), (b) ángulo de desfase ( $\delta$ ), (c) módulo de almacenamiento ( $G'$ ), (d) módulo de disipamiento ( $G''$ ).	75, 76
Gráfica 4.3.4.3-1.	$T_{75}$ para las diferentes mezclas preparadas de MMP.	78
Gráfica 4.3.4.3-2.	$G^*/\text{sen}\delta$ a 60°C y 10 rad/s para las diferentes mezclas preparadas de MMP.	79
Gráfica 4.3.4.3-3.	$G'_{\text{mimo}}/G'_{\text{maltenos}}$ para las diferentes mezclas preparadas de MMP.	80
Gráfica 4.3.4.4-1.	Tiempos de relajación vs. Frecuencia reducida. (a) Mezclas con SBR, (b) Mezclas con SBC1, (c) Mezclas con SBC2, (d) Mezclas con SEBS.	81, 82
Gráfica 4.4.1-1.	Comparación entre el Modelo de Maxwell con 9 elementos y datos experimentales para (a) Maltenos y (b) SBC2_7. Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y Módulo de disipación ( $G''$ ) vs. Frecuencia reducida ( $\omega^*a_T$ ).	84
Gráfica 4.4.2-1.	Métodos para encontrar las diferentes constantes para el modelo de CHAN para maltenos. Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y Módulo de disipación ( $G''$ ) vs. Frecuencia reducida ( $\omega^*a_T$ ).	86
Gráfica 4.4.2-2.	Comparación entre el Modelo de CHAN y datos experimentales para (a) Maltenos y (b) SBC2_7. Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y Módulo de disipación ( $G''$ ) vs. Frecuencia reducida ( $\omega^*a_T$ ).	87
Gráfica 4.4.3-1.	Comparación entre el Modelo FCM y datos experimentales para Maltenos. Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y Módulo de disipación ( $G''$ ) vs. Frecuencia reducida ( $\omega^*a_T$ ).	88
Gráfica 4.4.3-2.	Comparación entre el Modelo FCM y datos experimentales para SBC2_7 con diferentes tiempos de relajamiento. Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y Módulo de disipación ( $G''$ ) vs. Frecuencia reducida ( $\omega^*a_T$ ).	89

### HIPÓTESIS

La hipótesis de este trabajo consiste en considerar que las propiedades de los sistemas viscolásticos constituidos por asfalto modificado con polímero (AMP) se ven altamente influidas por la interacción que tiene el sistema polímero-maleno, debido a que los malenos son la parte del asfalto que disuelve o hincha al polímero. Por lo tanto, las propiedades de los AMP dependen en gran parte de las características de la parte malténica del asfalto, de las características y concentración del polímero y de las interacciones que ocurren entre estos dos materiales.

Por lo que respecta a la caracterización reológica, es sabido que las propiedades viscoelásticas lineales de cualquier fluido viscoelástico se pueden evaluar mediante mediciones de flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud, ya sea a deformación o esfuerzo controlado. Por lo tanto, el estudio reológico de mezclas MMP permitirá elucidar el efecto que tiene el polímero sobre las propiedades de estas mezclas.

### OBJETIVO

#### *Objetivo principal*

Estudiar el comportamiento reológico mediante pruebas de flujo cortante oscilatorio de malenos de asfalto AC-20 de Salamanca, México, modificados con copolímeros de estireno-butadieno para evaluar el efecto de modificar la parte malténica del asfalto con un polímero.

#### *Objetivos particulares*

- Comparar el comportamiento reológico de dichos malenos de AC20 modificados con polímero (MMP), al utilizar diferentes tipos y concentraciones de copolímeros de estireno-butadieno.
- Evaluar el impacto en las propiedades de MMP introduciendo al sistema un agente reticulante.
- Describir el comportamiento reológico de estos materiales en la región de viscoelasticidad lineal, utilizando tres modelos viscoelásticos.

## 1. ANTECEDENTES

El asfalto se define como un material bituminoso de origen natural y es uno de los productos de la destilación del petróleo [Diccionario Harcourt 2001]. Tiene características de un sistema coloidal [Nellensteyn, 1937] que presenta, a temperatura ambiente, un comportamiento viscoelástico, y a altas temperaturas, un comportamiento viscoso. El asfalto como tal es una mezcla compleja, constituida por diferentes moléculas orgánicas: desde moléculas de bajo masa molecular denominadas aceites, hasta moléculas de alto masa molecular denominadas especies poliméricas. También se considera al asfalto como un compuesto formado por dos fases: una fase malténica, donde están los componentes de menor masa molecular y una fase dispersa, de compuestos denominados asfaltenos con alto masa molecular. La parte malténica, a su vez, se puede subdividir en compuestos saturados, aromáticos polares, aromáticos nafténicos y resinas. La composición química del asfalto depende de su origen, puesto que se presentan diferencias en cuanto a la cantidad relativa de asfaltenos y maltenos, así como de la composición de ambos. Se ha podido establecer que las propiedades dependen de la relación entre la fase dispersa (asfaltenos) y la dispersante (maltenos) así como de su composición química [Kraus, 1982].

El asfalto ha sido utilizado como un adhesivo en la fabricación de pavimentos flexibles por más de un siglo. También se emplea como impermeabilizante, material para techado, adhesivo bituminoso y, en una aplicación más reciente, como recubrimiento en el manejo de desechos. Sin embargo, su mayor uso sigue siendo en pavimentación. Durante las dos últimas décadas, las carreteras construidas con asfaltos convencionales se han deteriorado con mayor rapidez de la esperada, debido a incrementos en densidad de tráfico, carga axial, presión en neumáticos e insuficiente mantenimiento [Lu, 1997 (34)].

El rendimiento de un pavimento de carretera es controlado por las propiedades del adherente, único material deformable, el cual forma una matriz continua [Lewandowski 1994, Adedeji et al. 1996]. Por lo tanto, para minimizar el deterioro, y por consiguiente aumentar la durabilidad de un pavimento flexible, el material bituminoso o adherente debe mejorar sus propiedades de rendimiento como son: resistencia a la deformación permanente, fractura a bajas temperaturas, sensibilidad térmica, fatiga por carga, desgaste, susceptibilidad al agua y envejecimiento [Nadkarni et al 1985, Lu 1997a, King et al. 1986].

A través de los años se han ocupado diferentes materiales para mejorar el rendimiento del asfalto: cal, amidas y aminas, compuestos de zinc y plomo, aceites naturales, entre otros. Debido a las propiedades que se pueden obtener al mezclar el asfalto con polímeros la mayoría de las publicaciones han centrado su estudio en materiales poliméricos para modificación de asfaltos [Piazza 1978, Stastna et al. 1994, Adedeji et al. 1996]. La primera patente para la modificación

de un adherente bituminoso con hule natural data de 1823 [Hancock TBP No. 3768, ver Isacson 1995]. El interés en el estudio de asfaltos modificados con polímeros (AMP) se demuestra por la cantidad de artículos publicados en los últimos años; en 1982 había 1,100 artículos referentes a la modificación de asfaltos con polímeros, y para 1993, en la conferencia de Eurobitumen, llevada a cabo en Estocolmo, el 87% de los trabajos presentados fueron relacionados con AMP [Isacson 1995]. A pesar de ello, en este complejo sistema persisten cuestiones interesantes, tales como las características que debe de reunir un polímero para modificar adecuadamente al asfalto.

Al sistema resultante de la modificación de asfaltos por medio de la incorporación de materiales poliméricos se le denomina: polímero-bitumen o asfaltos modificados con polímeros (AMP). Un polímero se considera como compatible, o de posible uso en AMP, si la mezcla de ambos exhibe propiedades convencionales de los adhesivos bituminosos: homogeneidad, ductilidad, cohesión y adhesión.

Los polímeros pueden ser clasificados en tres grandes categorías: plásticos, elastómeros y fibras. Los plásticos a su vez se clasifican en termoplásticos y termofijos; y los elastómeros se dividen en hules naturales o sintéticos. Polietileno (PE), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS) y acetato de etilen-vinilo (EVA) son los termoplásticos estudiados con mayor frecuencia para producir AMP. El más usado de los termoplásticos para AMP es EVA en secuencia aleatoria o en bloque. Los elastómeros más usados son: 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, los copolímeros SBR y SBS son los que han atraído la mayor atención para su uso en AMP [Blanco 1996, Wloczysiak 1997a, Isacson 1995].

Particularmente los polímeros SBS combinan propiedades de termoplásticos y elastómeros, por lo que comúnmente se les denomina 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 temperaturas bajas hacen a estos polímeros muy atractivos para el uso en AMP.

El uso de polímeros SBS como modificadores para asfaltos fue desarrollado en los años 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 los AMP sin ambigüedades, tanto por la naturaleza complicada del asfalto, como por las interacciones complejas que ocurren entre asfalto y polímero.



Con el avance de la tecnología, un gran número de métodos han sido aprovechados para caracterizar a los asfaltos y a los AMP. Existen métodos de uso tan común que se consideran pruebas estándares, entre ellas destacan penetración, Ring & Ball, punto de ruptura Fraas y viscosidad cinemática, y están definidas por ASTM y DIN entre otras instituciones. En algunos de los casos estos procedimientos han sido utilizados para estudiar modificaciones en el AMP; sin embargo, las propiedades del AMP tales como elasticidad y tensión no pueden ser valoradas con estos métodos tradicionales. Por lo tanto, se está implementado el uso de técnicas más modernas en el estudio de AMP [Isacson 1995]. Para observar la morfología que presentan los AMP se han empleado diferentes técnicas de microscopía: fluorescencia, transmisión electrónica (TEM), barrido electrónico (SEM) [Adedeji 1996, Lu 1997, Kraus 1982, Brulé 1988, Ho 1997]. Para la determinación de masas moleculares y distribución de masas moleculares: cromatografía de permeación en gel (GPC), y osmometría en fase vapor (VPO) [Branthaver 1992, Brulé 1988]; y para evaluar el comportamiento mecánico se han empleado: análisis dinámico mecánico (DMA), mediante reómetros extensionales y de corte [R. Ho 1997, L. Palade 2000]. El análisis dinámico mecánico ha probado ser muy útil para predecir el comportamiento mecánico del asfalto y del AMP en intervalos amplios de temperatura y tiempos de carga, así como también para explicar a ciertos fenómenos que se presentan en estos sistemas.

Por lo que toca a la descripción del asfalto y AMP mediante el comportamiento reológico, se ha propuesto un modelo que considera al asfalto como un sistema coloidal. El hecho bien conocido de que los asfaltenos son insolubles en aceite llevó a Nellensteyn [1924, 1937] a proponer a los asfaltos como un sistema micelar coloidal o como una dispersión de partículas de asfaltenos en maltenos. Para lograr explicar la conducta reológica del asfalto, Saal y Labout [1960] y Mack [1932] propusieron que los asfaltenos son entidades discretas, dispersas en la fase malténica como grandes aglomeraciones moleculares, que están en algunos casos asociadas a través de compuestos aromáticos de alta masa molecular. Por su parte Saal y Labout [1960] propusieron que los asfaltos con alto contenido de aromáticos en la fase malténica, pueden tener una fase asfáltica bien dispersa y no forman estructura alguna dentro de los asfaltos. Tales asfaltos se les denominó asfaltos tipo-sol. Por lo contrario, en asfaltos con una fracción escasa de aromáticos malténicos, los asfaltenos están pobremente dispersos y forman grandes aglomerados y, en un caso extremo, forman una red de micelas dentro del asfalto; a estos asfaltos se les denominó asfaltos tipo-gel (Pfeiffer y Saal, 1940). Los términos sol, gel y sol-gel (representando el intermedio) se usan en la actualidad para describir a los asfaltos de diferente estructura y comportamiento reológico.

Conjuntamente con los primeros modelos que consideraban al asfalto como un sistema micelar coloidal, se propusieron teorías explicando el comportamiento reológico de este material en términos de estructuras coloidales. Traxler [1936, 1952] considera que el comportamiento no newtoniano de los asfaltos tipo gel puede ser explicado con base en la descomposición de la estructura coloidal. Esta descomposición de la estructura coloidal se encontró que es reversible al

aumentar la temperatura por arriba de la temperatura de ablandamiento del asfalto o también por aplicación de esfuerzos durante un largo periodo. En este modelo microestructural del asfalto, los asfaltos tipo sol corresponden a los asfaltenos emulsificados constituidos por asfaltenos que flotan en un mar de maltenos. Por el contrario, los asfaltos tipo gel se forman cuando los asfaltenos no están lo suficientemente emulsificados, lo cual permite a las micelas asfálticas formar una red continua. Por otro lado van der Poel (1954a) desarrolló curvas maestras para una gran gama de asfaltos y concluyó que los asfaltos tipo sol exhibían una rápida transición de un comportamiento vítreo a un comportamiento puramente viscoso o newtoniano; mientras que los asfaltos tipo gel, exhibieron una transición mucho más gradual. Aunque van der Poel no intentó relacionar sus experimentos con un modelo coloidal, al usar los términos sol y gel para describir el comportamiento reológico aceptaba implícitamente este tipo de modelo.

En estudios más recientes Branthaver [1996] examinó la influencia de la masa molecular promedio y la distribución de masas moleculares en los asfaltos con respecto a su comportamiento reológico, concluyendo que son una dispersión de moléculas polares dispersas en un disolvente no polar, en donde las moléculas polares son de relativo bajo masa molecular pero se comportan como si fueran de mayor masa molecular a medida que su polaridad aumenta. El grado de asociación de las moléculas polares es función de su concentración, temperatura del sistema y esfuerzo aplicado; por lo tanto, a bajas concentraciones de moléculas de diverso grado de polaridad en un medio no polar, el comportamiento reológico era similar; mientras que a altas concentraciones de moléculas polares el comportamiento reológico era diverso, dependiendo fuertemente de la polaridad de la fase dispersa; en forma general, a mayor polaridad, el fluido se comportaba de forma más elástica.

En relación con estudios de AMP con polímeros SBS o SBR, el mayor énfasis ha sido en analizar la respuesta que tendría un tipo de polímero con diferentes asfaltos. Piazza y Arcozzi (1978) realizaron estudios ocupando diferentes tipos de asfaltos, producidos en Italia, mezclados con un polímero SBS tipo estrella y un polipropileno atáctico (APP). Encontraron que el porcentaje de aromáticos presentes en el asfalto es un factor importante para la estabilidad del AMP; un alto porcentaje de aromáticos da como consecuencia la formación de una sola fase, aun a temperatura ambiente, mientras que un bajo porcentaje de aromáticos resulta en una mezcla inestable. En cuanto a las condiciones de mezclado, concluyen que la temperatura de mezclado, tamaño de partícula del polímero, tiempo de mezclado, método de mezclado y por último composición química y concentración de los productos, son factores determinantes en la dispersión de los componentes. Reportan una inversión de fases para APP de 25-30 % en peso y para SBS del 7-10 % en masa dependiendo del asfalto ocupado.

Kraus [1982] concluye de sus estudios sobre modificación de asfaltos con polímeros SBS, tanto lineales como tipo estrella, que son materiales que ciertamente convierten al asfalto en materiales elásticos. Al adicionar del 10-14 % en masa de polímero, dependiendo del asfalto, observa un cambio sustancial en

los valores de penetración, temperatura de ablandamiento y flexibilidad a bajas temperaturas; estos cambios coinciden con la inversión de fases vista por microscopía de fluorescencia, según la cual la fase polimérica hinchada con maltenos es la fase continua, mientras la fase dispersa está constituida por asfalto rico en asfaltenos.

Wolfe [1988] examinó la influencia que tiene la calidad del asfalto sobre las propiedades morfológicas y reológicas en sistemas de AMP cuando la modificación se hace mediante un látex estireno-butadieno. Se analizaron 5 asfaltos, de diferentes procedencias, con respecto a sus propiedades químicas (% en masa de N, O, S, V, Ni, Fe, saturados, aromáticos naftalénicos y resinas; y masa moleculares), concluyendo que existe cierta similitud entre las morfologías de los sistemas, pero sin poder concluir acerca de las mismas. Con respecto a las propiedades reológicas se concluyó que al adicionar polímero al asfalto se mejoraban las propiedades elásticas, representada esta mejora por una disminución en la  $\tan(\delta)$ .

Brulé y Brion [1988] estudiaron las relaciones entre la composición, estructura y propiedades que presentan los AMP con un polímero SBS lineal. Con base en sus resultados concluyeron: 1) Las condiciones de mezclado tienen un impacto importante en la estructura y las propiedades de los AMP. A mayor tiempo de agitación, la morfología o microestructura del AMP se vuelve más dispersa; aunque existe un límite en el cual se presenta una degradación del polímero y por lo tanto un decaimiento de las propiedades mecánicas. Con respecto a la temperatura de mezclado argumentan, que al aumentarla se llega al límite de degradación con mayor rapidez; 2) Existe una relación entre la microestructura (tamaño de fase asfáltica) y las propiedades físicas. Los AMP con una microestructura burda o gruesa y una fase continua de asfalto no son deformables a bajas temperaturas; a medida que la microestructura es más refinada también serán más deformables; 3) La cantidad de polímero requerida para una inversión de fases y, con ello, un mejoramiento sustancial de las propiedades físicas, depende en gran medida del tipo de asfalto; un análisis químico genérico por grupos del asfalto no permite una predicción para evaluar la transición; y 4) La dependencia del aumento de la temperatura de Ring & Ball (R&B) y otras propiedades de AMP no dependen exclusivamente de la cantidad y el tipo de polímero utilizado para modificar al asfalto, sino depende fuertemente del asfalto precursor.

Adedeji y Macosko [1996] examinaron las interacciones asfalto-polímero a través de la microestructura ocupando un asfalto AC-20 (nomenclatura usada comúnmente para clasificar a los asfaltos) y un copolímero lineal SBS y variando el porcentaje masa del asfalto de 0-96 %. En este trabajo se clasificaron dos diferentes tipos de dominios observados por TEM: macro y micro; los macrodominios aparecieron por la separación entre dominios de asfalto y polímero hinchado con maltenos. En el intervalo de 10-90 % en masa de SBS las regiones ricas en polímero formaban la fase continua. La presencia de una fase continua de SBS se corroboró también utilizando pruebas de relajación de esfuerzos. A mayor

aumento, observaron los microdominios de polibutadieno (PB) hinchados por maltenos, aunados a microdominios de poliestireno (PS) hinchados por maltenos. La evolución de la microestructura con respecto a la concentración de asfalto (10-30 %) llevó a concluir que los microdominios de PS son los primeros que se saturan con compuestos compatibles del asfalto en PS. Al elevar la concentración de asfalto (40-94 %) la microestructura observada permitió concluir que los microdominios de PB estaban siendo hinchados por compuestos compatibles del asfalto con PB; a concentraciones altas de asfalto reportan la formación de microdominios esféricos de PS inmersos en microdominios de PB. Este mezclado de compuestos compatibles con segmentos de PB se confirmó por un incremento sistemático de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), del PB con respecto al aumento en la concentración de asfalto, mientras la  $T_g$  de PS permanecía constante. Por último, concluyeron que lo más adecuado para las propiedades reológicas de la mezcla es la formación de macrodominios pero con la menor cantidad de polímero SBS para que exista una inversión de fases.

Ho [1997] continuó el estudio realizado por Adedeji [1996], pero ocupando un copolímero tribloque poli(estireno-b-(etileno-co-butadieno)-b-estireno) (SEBS), el cual mezclaron con asfaltenos y maltenos por separado. Las interacciones entre el SEBS y las diferentes fracciones del asfalto las investigaron por medio de TEM, DSC, DMA y dispersión de rayos-X a bajo ángulo (SAXS); concluyeron que los maltenos son miscibles o parcialmente miscibles en cualquiera de los bloques de SEBS; por otro lado los asfaltenos no lo son en ninguno de los bloques del polímero. Las interacciones de PS y PEB con maltenos dependen de la composición de la mezcla: los maltenos se adicionan preferencialmente al PS a bajas concentraciones, mientras a altas concentraciones empiezan a adicionarse al PEB. Plantearon un diagrama ternario tentativo para mezclas de asfaltenos/maltenos/SEBS para predecir el comportamiento de las fases asfalto/SEBS. También concluyen que la separación de las fases depende de la relación entre asfaltenos/SEBS, mientras que la estructura de los dominios maltenos-SEBS esta determinada por la concentración de maltenos. Por último, explican que la cantidad relativa de maltenos en la fase polimérica y en la fase rica en asfaltenos puede determinar si la fase continua será la polimérica, aun a bajas concentraciones de polímero.

Lu y Isacson [1997] estudiaron las propiedades reológicas de AMP con polímeros SBS (lineal y tipo estrella) ocupando asfaltos de Venezuela, México, Arabia Saudita y Rusia a diferentes concentraciones. Con base en sus resultados concluyeron que, en general, al modificar los asfaltos con SBS, sus propiedades reológicas mejoraban. Observaron 4 regiones viscoelásticas (vítrea, transición, meseta y terminal) en diagramas de módulo de almacenamiento ( $G'$ ) vs. temperatura para AMP a concentraciones elevadas de polímero ( $> 6\%$ ), a diferencia de los sistemas de asfaltos donde la transición va de vítrea a terminal, sin que presenten una meseta. Concluyen que al utilizar polímeros SBS en la modificación de asfaltos, se mejora la elasticidad a altas temperaturas (aumentado el módulo de almacenamiento), y también la flexibilidad a bajas temperaturas (disminuyendo el módulo complejo); la mejora depende en gran medida de la

procedencia de cada asfalto y de la concentración de polímero. Además, hicieron un análisis de la susceptibilidad térmica, concluyendo que los polímeros disminuyen la susceptibilidad en todos los casos estudiados, pero sin poder establecer una relación clara entre los métodos convencionales (penetración, Ring & Ball, punto de ruptura Fraas, viscosidad cinemática) y los resultados de DMA.

Mckay y Diehl [1995] demostraron la influencia que tiene la presencia de un segundo copolímero (dibloque SB) sobre las propiedades viscoelásticas de un copolímero tribloque de SBS. Concluyeron que la presencia del SB influye dramáticamente en las propiedades del SBS, disminuyendo el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y aumentando la  $\tan(\delta)$  en la región viscoelástica de meseta. La explicación a este fenómeno fue considerar que en un SBS puro todas las puntas de las cadenas poliméricas están sujetadas por entrecruzamientos físicos de los dominios de PS, mientras que en un SB una punta está libre y puede disipar esfuerzos, reptando por la matriz de polibutadienos, reduciendo así la respuesta elástica de la estructura polimérica. En el AMP, el polímero actúa como una matriz de polímero hinchado por maltenos, por lo que las puntas libres de SB disipan esfuerzos, al reptar con mayor facilidad.

Con respecto al modelamiento de datos reológicos de AMP existe una menor cantidad de información. Lesueur y Gerard (1996) hicieron una revisión bibliográfica de los modelos propuestos para representar datos reológicos de asfaltos, concluyendo que la mayoría de los modelos propuestos son empíricos y se basan en el principio de superposición tiempo-temperatura. También concluyeron que el principio de superposición tiempo-temperatura no es aplicable para asfaltos, debido a las propiedades intrínsecas del asfalto; y proponen un modelo bimodal, que es función del intervalo de temperatura. Por otro lado Stastna y Zanzotto (1994) aplicaron el principio de superposición tiempo-temperatura para modelar datos reológicos en un intervalo de frecuencias amplio; propusieron un modelo fraccionario para representar el comportamiento viscoelástico para asfaltos y AMP. La controversia entre la aplicación de la superposición tiempo-temperatura no ha sido resuelta hasta ahora. Lesueur y Gerard (1998) plantean el uso del modelo de Palierne para representar al asfalto como una emulsión.

Este trabajo consiste en el estudio reológico de la parte malténica de asfalto AC-20 de Salamanca y la mezcla de dichos maltenos con polímeros de tipo estireno-butadieno, ya que, como ha reportado Ho (1997), la parte malténica es la única que tiene interacción con el polímero y, por otro lado se ha reportado [Lu 1997a] la presencia de diferentes zonas viscoelásticas, dependiendo del tipo de polímero y asfalto. Este trabajo tiene por objetivo principal mostrar el efecto que pueden tener algunas propiedades moleculares de los diferentes polímeros modificantes sobre el comportamiento reológico de los maltenos modificados con polímero, MMP. Así como también poder modelar el comportamiento viscoelástico lineal empleando modelos descritos en la literatura. Este estudio, a diferencia de los demás, analiza la respuesta de maltenos de una sola procedencia variando el tipo de polímero y la concentración del mismo.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Polímeros

Polímero proviene del griego "polymeres", que significa "de muchas partes" y se usa para designar moléculas que se componen de un gran número de átomos de la misma o diferente especie, unidos unos a otros mediante enlaces covalentes. A los átomos que forman la unidad básica del polímero se les llama monómeros. El proceso de formación del polímero se denomina polimerización y es este proceso el que determina las características del polímero, tales como el peso molecular, arquitectura, y secuencia monomérica, que finalmente se reflejan en las propiedades del polímero. La forma o arquitectura del polímero puede ser lineal, con ramificaciones o estrellados (Figura 2.1-a) por mencionar algunos ejemplos de las diferentes arquitecturas. Por secuencia monomérica se entiende el arreglo de las especies monoméricas dentro del polímero, un homopolímero es aquel que tiene todos sus monómeros de la misma especie, un copolímero tiene dos o más especies monoméricas, las cuales pueden estar arregladas en forma aleatoria, alternante, o en bloque (Figura 2.1-b).

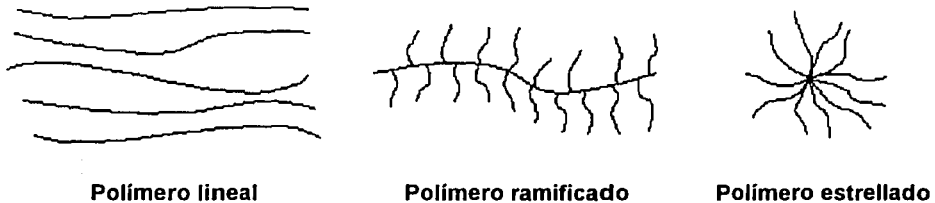


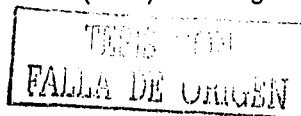
Figura 2.1-a. Arquitecturas de diferentes polímeros



A= monómero A, B=monómero B

Figura 2.1-b. Secuencia monomérica de diferentes polímeros

Dependiendo de sus propiedades, los polímeros pueden ser clasificados en 4 categorías. 1) Termoplásticos. Estos polímeros se distinguen por tener fuertes enlaces covalentes intramoleculares y enlaces intermoleculares débiles del tipo van der Waals. A temperaturas elevadas ( $>$  Temperatura de transición vítrea,  $T_g$ ) las cadenas de estos polímeros tienen la libertad de reptar por lo que obtienen características de fluidos. A temperaturas bajas sus características son de materiales sólidos; este cambio de sólido a fluido se puede realizar repetidas veces en algunos polímeros sin observar cambios sustanciales en sus propiedades. Polietileno (PE), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS) y acetato de etilen-vinilo (EVA) son algunos ejemplos de los



diferentes termoplásticos disponibles. 2) Termofijos. Son polímeros amorfos que contienen un alto número de entrecruzamientos entre moléculas poliméricas (enlaces covalentes intermoleculares); se producen a través de la aplicación de calor, luz o algún agente químico externo que favorece reacción de entrecruzamientos intermoleculares, formando estructuras moleculares tridimensionales. Este proceso es irreversible y el polímero obtenido es un material duro, quebradizo, e insoluble, que no puede ser moldeado después de que cierto grado de entrecruzamiento se haya dado. Las resinas fenólicas, y époxicas son ejemplos típicos de polímeros termofijos. 3) Elastómeros. Son materiales con características similares al hule natural, con altos pesos moleculares y propiedades elásticas aun a temperaturas por arriba de su  $T_g$ . En algunas ocasiones los elastómeros pueden tener cierto grado de entrecruzamiento manteniendo la estructura del material, impidiendo que las cadenas poliméricas repten fácilmente. El hule natural, polibutadieno (PB), poliisopreno (IR), silicones y poliuretanos son algunos ejemplos de elastómeros. 4) Fibras. Las fibras son polímeros naturales o sintéticos cuyas características principales son: la habilidad a ser convertidos en filamentos, alta resistencia a la elongación y buena estabilidad térmica. La seda, los nylons y los poliésteres son algunos ejemplos de fibras.

## 2.2 Asfaltos

El asfalto, también llamado bitumen, se define como una mezcla de hidrocarburos viscosos, con apariencia oscura, que contienen compuestos con azufre y nitrógeno. Esta mezcla puede ser obtenida naturalmente o como residuo del proceso de refinación del petróleo. Físicamente, el asfalto es un material sólido a temperatura ambiente y poco maleable; al ir aumentando la temperatura empieza a tener una apariencia más fluida y se vuelve muy pegajoso; a altas temperaturas ( $>70$  °C) se comporta como un fluido. Generalizando, desde un punto de vista químico los asfaltos están constituidos por hidrocarburos de alto peso molecular ( $\sim 10^4$ ), con un alto contenido de compuestos aromáticos con una relación de C/H en el intervalo de 0.8-0.9, también contienen azufre, nitrógeno y restos de metales tales como vanadio y níquel en un porcentaje atómico de 10 %. En términos generales, su composición y por lo tanto las propiedades del asfalto mismo dependen fuertemente del origen del asfalto. En la Tabla 2.2-I se muestran algunas de las diferencias que pueden existir entre asfaltos de aproximadamente el mismo grado de penetración (que es un parámetro que se utiliza industrialmente para caracterizar a los asfaltos de diferente origen); en dicha tabla también se muestran otros parámetros que se utilizan para caracterizar a productos asfálticos, como punto de ablandamiento, punto de ruptura de Frass y composición de aromáticos entre otros.

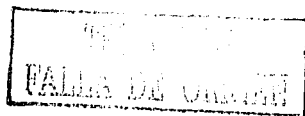
Fuente	Venezuela	México	Arabia Saudita	Rusia
<i>Propiedades físicas</i>				
Penetración a 25°C, mm	183	180	149	188
Punto de ablandamiento, °C	38.8	41.0	42.8	44.3
Viscosidad cinemática a 135 °C, mm <sup>2</sup> /s	210	208	236	172
Punto de ruptura de Frass, °C	-16	-17	-16	-22
<i>Fracciones</i>				
Saturados, %	13.0	10.4	10.9	16.9
Aromáticos, %	56.4	64.8	63.6	51.1
Resinas, %	17.3	13.1	14.8	18.3
Asfaltenos, %	13.3	11.7	10.7	13.7
<i>Peso molecular</i>				
Número promedio, M <sub>n</sub>	600	750	740	720
Peso promedio, M <sub>w</sub>	1300	1400	1300	1800
Polidispersidad (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	2.08	1.84	1.80	2.49

Tabla 2.2-I. Propiedades físicas y químicas para diferentes asfaltos. (Lu, *Construction and Building Materials*, Vol. 11 No. 1, pp. 23-32, 1997)

Una forma de caracterizar al asfalto es considerándolo como una mezcla bifásica de asfaltenos y maltenos. Los asfaltenos se definen como la parte insoluble del asfalto en n-heptano [ASTM D3279-90, ASTM D4124-86]; en tanto que en la fase malténica que es soluble en n-heptano se considera que se encuentran los componentes de menor peso molecular; adicionalmente, esta fase se puede subdividir en compuestos saturados, aromáticos polares, aromáticos nafténicos y resinas. Estas dos fases se consideran en equilibrio y le dan al asfalto las características de un sistema coloidal, en donde los asfaltenos están inmersos en una matriz continua de maltenos. La dispersión de la fase asfáltica va a depender de la concentración de compuestos aromáticos que se encuentren en los maltenos [Saal y Labout 1960].

### 2.3 Reología y viscoelasticidad lineal

La reología es la ciencia que estudia la deformación y flujo de la materia. Específicamente, estudia a los materiales que exhiben propiedades tanto de sólido como de líquido. En la teoría clásica de la elasticidad se tratan las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos, los cuales se rigen por la ley de Hooke en donde el esfuerzo es directamente proporcional a la deformación para pequeñas deformaciones, pero independiente de la rapidez de deformación. Por otro lado, la teoría clásica de la mecánica de fluidos trata con las propiedades de los líquidos viscosos, los cuales se rigen por la ley de Newton que establece que el esfuerzo es proporcional a la rapidez de deformación, pero independiente de la deformación [Ferry 1980]. Aquellos materiales que presentan propiedades intermedias a las descritas por la ley de Hooke y la ley de Newton se les denominan materiales





viscoelásticos. El comportamiento viscoelástico de los materiales depende de la naturaleza éstos, pero también del tiempo de observación del experimento y del tiempo característico del sistema, el cual se define como el tiempo que le toma al material relajar algún esfuerzo aplicado. La combinación de éstas dos escalas temporales da como resultado el número de Debra (Ec. 1):

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

Cuando el  $De \rightarrow \infty$  el material se comporta como un sólido elástico, y cuando  $De \rightarrow 0$  el material se comporta como un fluido newtoniano. Por otro lado, si el esfuerzo o la rapidez de deformación se aplican en forma diferencial y la relación entre la deformación y el esfuerzo en función del tiempo se puede expresar por medio de ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes constantes, entonces se tiene un comportamiento viscoelástico lineal, donde la dependencia de la relación esfuerzo/deformación es una función del tiempo (o frecuencia) y no de la magnitud del esfuerzo.

En una región de viscoelasticidad lineal, el esfuerzo ( $\sigma$ ) y la deformación ( $\gamma$ ) se pueden relacionar por medio de una ecuación constitutiva basada en el principio de que los efectos de cambios secuenciales de la deformación sobre el esfuerzo se pueden sumar (Ec. 2)

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}(t') dt' \quad (2)$$

donde  $t$  es el tiempo,  $\dot{\gamma} = \partial\gamma/\partial t$  es la rapidez de deformación,  $G(t)$  es el módulo de relajación de esfuerzos. Si la deformación ( $\gamma$ ) varía en forma sinusoidal (Ec. 3),

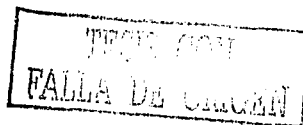
$$\gamma = \gamma^0 \text{sen}(\omega t) \quad (3)$$

donde  $\gamma^0$  es la amplitud de la deformación,  $t$  el tiempo y  $\omega$  la frecuencia, entonces la rapidez de deformación se expresa como (Ec. 4):

$$\dot{\gamma} = \omega \gamma^0 \text{cos}(\omega t) \quad (4)$$

Definiendo a  $s = t-t'$ , la ecuación constitutiva se puede representar como (Ec. 5):

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \int_0^{\infty} G(s) \omega \gamma^0 \text{cos}[\omega(t-s)] ds \\ &= \gamma^0 \left[ \omega \int_0^{\infty} G(s) \text{sen}(\omega s) ds \right] \text{sen}(\omega t) + \gamma^0 \left[ \omega \int_0^{\infty} G(s) \text{cos}(\omega s) ds \right] \text{cos}(\omega t) \end{aligned} \quad (5)$$



Definiendo: 
$$G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(s) \text{sen}(\omega s) ds \quad (6)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(s) \text{cos}(\omega s) ds \quad (7)$$

donde  $G'$  (Ec. 6) y  $G''$  (Ec. 7) son los módulos de almacenamiento y disipación, respectivamente. Se puede observar que  $G'$  está en fase con  $\gamma$ , dado que está multiplicado por  $\text{sen}(\omega t)$ ; mientras  $G''$  está fuera de fase, porque está multiplicado por  $\text{cos}(\omega t)$ ; también es claro que ambas son funciones de la frecuencia. Por lo tanto, el esfuerzo puede expresarse como (Ec. 8):

$$\sigma = \gamma^0 G' \text{sen}(\omega t) + \gamma^0 G'' \text{cos}(\omega t) \quad (8)$$

Otra forma de expresar al esfuerzo es en forma sinusoidal (Ec. 9)

$$\sigma = \sigma^0 \text{sen}(\omega t + \delta) = \sigma^0 \text{cos}(\delta) \text{sin}(\omega t) + \sigma^0 \text{sen}(\delta) \text{cos}(\omega t) \quad (9)$$

con amplitud  $\sigma^0(\omega)$  y con un ángulo de desfase  $\delta(\omega)$  entre la deformación y el esfuerzo. Ambas variables mencionadas anteriormente son funciones de la frecuencia. Comparando las últimas dos ecuaciones, se obtienen expresiones para  $G'$  y  $G''$ :

$$G' = (\sigma^0 / \gamma^0) \text{cos}(\delta) \quad (10.a)$$

$$G'' = (\sigma^0 / \gamma^0) \text{sen}(\delta) \quad (10.b)$$

$$G'' / G' = \tan(\delta) \quad (10.c)$$

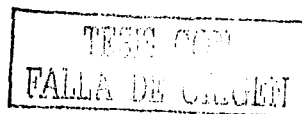
Se puede observar que  $G'$  (Ec. 10.a) es el cociente del esfuerzo en fase con la deformación dividido entre la deformación y proporciona información de las propiedades elásticas del material; mientras  $G''$  (Ec. 10.b) es el cociente del esfuerzo  $90^\circ$  fuera de fase con la deformación dividido entre la deformación, y proporciona información de los efectos viscosos. Adicionalmente,  $\delta$  (Ec. 10.c) es el ángulo de desfase entre la deformación y el esfuerzo, y es una medida de la viscoelasticidad del material; un material puramente elástico tiene un ángulo de desfase de  $0^\circ$ , mientras que un material puramente viscoso tiene un ángulo de desfase de  $90^\circ$ .

Por otro lado, también es conveniente expresar al esfuerzo como una cantidad compleja ( $\sigma^*$ ) (Ec. 11), con lo cual también el módulo de relajación de esfuerzo es complejo ( $G^*$ ) y tiene la siguiente forma (Ec. 12):

$$\sigma^* / \gamma^* = G^* = G' + iG'' \quad (11)$$

$$|G^*| = \sigma^0 / \gamma^0 = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (12)$$

Lo anterior muestra la dependencia de las propiedades viscoelásticas respecto del tiempo (frecuencia), amén de su dependencia respecto de la temperatura.



## 2.4 Zonas viscoelásticas

Para la mayoría de los materiales poliméricos con pesos moleculares altos (por encima del peso molecular crítico  $M_c$ , el cual se define como el peso molecular en donde se empiezan a observar interacciones entre cadenas poliméricas) se han identificado cuatro zonas viscoelásticas: vítrea, transición, meseta o plástica, y terminal o de flujo (Figura 2.4-a). La zona terminal esta representada a bajas frecuencias y tiene como características generales pendientes de 1 para  $G''$  y 2 para  $G'$  en escala logarítmica; la zona de meseta sigue a la zona terminal y empieza por un máximo en  $G''(\omega)$  denominado  $G''_m$  y se presenta en una frecuencia  $\omega_m$ ; luego  $G''$  pasa por un mínimo para volver a aumentar, en esta zona  $G'$  permanece relativamente constante y se denomina como módulo de meseta ( $G_n^0$ ); en la zona de transición  $G''$  vuelve a ser mayor que  $G'$ , y por último, en el inicio de la zona vítrea vuelven a cruzarse  $G'$  y  $G''$ , siendo  $G''$  menor que  $G'$ , la cual se vuelve casi constante. Con lo descrito anteriormente se definen dos tiempos de relajamiento: en la región de transición, para tiempos de relajación cortos; y en la región terminal, para tiempos de relajación largos. En la zona de transición las propiedades viscoelásticas están dominadas por arreglos de segmentos moleculares, los cuales son lo suficientemente cortos para no depender tanto de entrecruzamientos con otras cadenas poliméricas, como del peso molecular de dichas cadenas poliméricas. En cambio, en la zona terminal y de meseta las propiedades son dominadas por diferentes factores que imponen al sistema restricciones topológicas, como es la presencia de una red de entrecruzamientos, las cuales impiden de manera significativa movimientos configuraciones de largo alcance; por lo tanto, en el estudio de estos procesos de relajación más lentos se deben considerar tanto el peso molecular como la distribución del peso molecular de las cadenas poliméricas del sistema [Ferry, 1980].

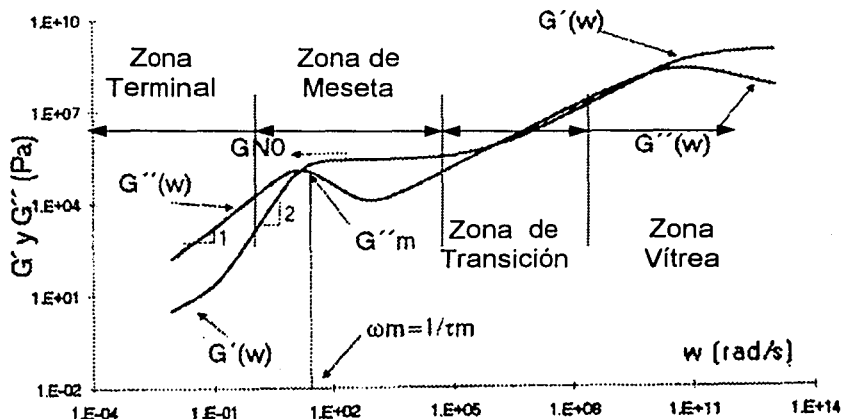


Figura 2.4-a. Representación de la curva maestra para los módulos de almacenamiento y de disipación en el dominio de la frecuencia [García, 1999].

## 2.5 Principio de Superposición Tiempo-Temperatura (PSTT)

El *Principio de Superposición Tiempo-Temperatura* (PSTT), también denominado de *simplicidad termorreológica* o de *estados correspondientes viscoelásticos* [Ferry 1980], simplifica considerablemente el estudio de este tipo de materiales al separar las dos principales variables de las cuales dependen las propiedades viscoelásticas: frecuencia (tiempo) y temperatura. El resultado de aplicar el PSTT a un conjunto de datos es una curva maestra a una temperatura de referencia  $T_r$ . Estas curvas maestras se obtienen al multiplicar los datos viscoelásticos obtenidos a diferentes temperaturas por un factor de corrimiento  $a_T$ , obteniendo así la respuesta del material referida a una sola temperatura en un amplio intervalo de frecuencias. Su validez se debe a que los procesos de relajación se ven influidos de igual forma con respecto a la temperatura. Este efecto se puede representar convenientemente por medio del cociente de un tiempo de relajación a cierta temperatura  $T$ ,  $\lambda(T)$ , con respecto a un tiempo de relajación a una temperatura de referencia  $T_r$ ,  $\lambda(T_r)$ , arbitrariamente seleccionada (Ec.13).

$$a_T = \frac{\lambda(T)}{\lambda(T_r)} \quad (13)$$

La dependencia de  $a_T$  con respecto a la temperatura puede tener cualquier forma, pero comúnmente se representa por las ecuaciones de William-Landel-Ferry (WLF) o por una ecuación del tipo Arrhenius [Ferry, 1980]. La función  $a_T(T)$  para maltenos y MMP se analizará más adelante. En la aplicación del PSTT existe otro factor de corrimiento, ahora en el dominio de los módulos, y consiste en un factor de corrimiento vertical  $b_T$ , el cual depende de la temperatura y la densidad de los materiales analizados y está definido de la siguiente manera (Ec. 14).

$$b_T = \frac{T_r \rho_r}{T \rho} \quad (14)$$

donde  $T_r$  y  $T$  son la temperatura de referencia y de medición respectivamente;  $\rho_r$  y  $\rho$  son la densidad a la temperatura de referencia y la densidad a la temperatura de medición de la muestra, respectivamente. En la mayoría de las ocasiones se observan valores de  $b_T$  cercanos a la unidad.

## 2.6 Teorías de rapidez absoluta y de volumen libre para $a_T$

Se han utilizado dos enfoques para representar la dependencia de  $a_T$  con respecto a la temperatura. La función  $a(T)$  está asociada con estructuras moleculares y mecanismos de flujo por medio de teorías de WLF y Arrhenius. La ecuación de Arrhenius está asociada con la teoría de rapidez absoluta y la ecuación WLF con la teoría de volumen libre.

De acuerdo con Arrhenius, la relación entre la viscosidad del sistema,  $\eta$ , y su temperatura absoluta,  $T$ , está definida por una ecuación de la forma:

$$\eta = \beta e^{-E/RT} \quad (15)$$

dond  $\beta$  es una constante,  $E$  es la energía de activación, y  $R$  la constante universal de los gases. Utilizando la función tipo Arrhenius,  $a_T$  se puede expresar en función de la temperatura de la siguiente manera:

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} \quad (16)$$

por lo tanto sustituyendo la (15) en (16)

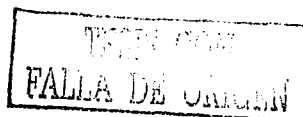
$$\log(a_T) = -\frac{E_a}{2.303R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (17)$$

Esta forma de la ecuación de Arrhenius (Ec. 17) ha sido utilizada para describir la dependencia con respecto a la temperatura de los módulos cerca de la región newtoniana.

Por otro lado, de acuerdo con el modelo de William-Landel-Ferry (WLF) la dependencia de la viscosidad con el volumen libre se expresa de la siguiente manera:

$$\eta = A e^{\frac{B(v-v_f)}{v_f}} \quad (18)$$

donde  $A$  y  $B$  son constantes específicas de cada material,  $v$  es el volumen específico del material,  $v_f$  es el volumen libre específico.



La Ec. 18 se puede relacionar con el factor de corrimiento  $a_T$  en términos de la fracción libre ( $f$ ), definida como  $f = v_f/v$ , de la siguiente manera

$$\log(a_T) = \frac{B}{2.303} \left( \frac{1}{f} - \frac{1}{f_0} \right) \quad (19)$$

siendo  $f$  la fracción libre a una temperatura  $T$  y  $f_0$  la fracción libre a la temperatura de referencia  $T_0$ .

William-Landel-Ferry propusieron una dependencia lineal de  $f$  con respecto a la temperatura de la siguiente forma (Ec. 20)

$$f = f_0 + \alpha_f (T - T_0) \quad (20)$$

donde  $\alpha_f$  es el coeficiente de expansión térmica.

Sustituyendo (20) en (19) se obtiene:

$$\log(a_T) = - \frac{(B/2.303 f_0)(T - T_0)}{f_0/\alpha_f + T - T_0} \quad (21)$$

llamando a  $C_1 = B/2.303 f_0$  y  $C_2 = f_0/\alpha_f$ , la Ec. 21 se tiene:

$$\log(a_T) = - \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (22)$$

En general, la ecuación de WLF (Ec. 22) se considera válida para polímeros en el intervalo de temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) a  $T_g + 100^\circ\text{C}$ .

## Modelos Reológicos

En la siguiente sección se presentan algunos de los modelos reológicos que se han utilizado para representar diferentes funciones viscoelásticas. Estos modelos son: modelo de Maxwell, de Christensen-Anderson y un modelo discreto que se ha aplicado para estudiar asfaltos.

### 2.6.1 Modelo de Maxwell Generalizado.

#### 2.6.1.1 Modelo de Maxwell (Ferry 1980)

El primer intento para obtener una ecuación constitutiva de un material viscoelástico fue hecho por Maxwell, quien hace más de cien años desarrolló la teoría de viscoelasticidad lineal, porque creía que los gases podrían tener propiedades viscoelásticas. Su propuesta fue que los fluidos con viscosidad y elasticidad podrían estar representados mediante la siguiente ecuación (Ec. 23):

$$\sigma + \frac{\mu}{G} \frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\mu \dot{\gamma} \quad (23)$$

donde  $\sigma$  es el esfuerzo de deformación,  $\dot{\gamma}$  es la rapidez de deformación,  $\mu$  y  $G$  son la viscosidad y el módulo elástico del material respectivamente. Como se puede observar, en estado estacionario la ecuación anterior se simplifica en la ecuación de un fluido newtoniano; y para cambios repentinos en el esfuerzo, en donde el término de la derivada con respecto al tiempo domina en el lado izquierdo de la ecuación se recupera la ecuación para un sólido elástico de Hooke. Rearreglado términos y definiendo un tiempo de relajación característico  $\lambda = \mu/G$ , y redefiniendo a  $\mu = \eta_0$  se obtiene (Ec. 24):

$$\sigma + \lambda \frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\eta_0 \dot{\gamma} \quad (24)$$

A partir de esta ecuación se pueden obtener funciones que representen los módulos de almacenamiento y disipación ( $G'$  y  $G''$ ) en función de la frecuencia por medio de transformadas de Fourier. El resultado es el siguiente (Ec. 25 y 26)

$$G' = \eta_0 \frac{\lambda \omega^2}{1 + (\lambda \omega)^2} = G \frac{(\lambda \omega)^2}{1 + (\lambda \omega)^2} \quad (25)$$

$$G'' = \eta_0 \frac{\omega}{1 + (\lambda \omega)^2} = G \frac{\lambda \omega}{1 + (\lambda \omega)^2} \quad (26)$$

## 2.6.1.1 N elementos de Maxwell

El modelo descrito anteriormente se considera como el modelo de Maxwell más simple. Una forma de representar al modelo de Maxwell es por medio de un resorte y un pistón, el resorte representa a la parte elástica y el pistón a la parte viscosa. Un elemento de Maxwell está compuesto por un resorte y un pistón. El modelo generalizado de Maxwell considera N elementos de Maxwell en paralelo (Figura 2.7.1.2-a) cada uno con un tiempo de relajación ( $\lambda_i$ ,  $i=1,2,3,\dots,N$ ) y un módulo elástico ( $G_i$ ).

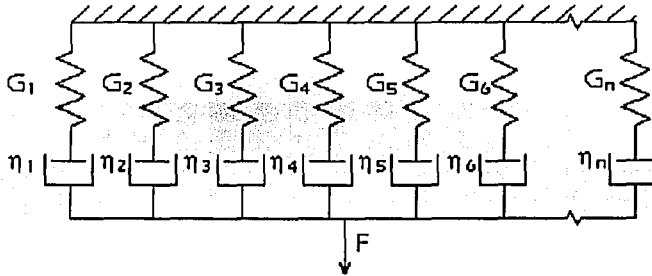


Figura 2.7.1.2-a. Modelo Generalizado de Maxwell

Por lo tanto, los módulos de almacenamiento (Ec. 27) y disipación (Ec. 28) para un modelo generalizado de Maxwell serían los siguientes.

$$G' = \sum_{i=1}^N G_i \frac{(\lambda_i \omega)^2}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \quad (27)$$

$$G'' = \sum_{i=1}^N G_i \frac{\lambda_i \omega}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \quad (28)$$

Este modelo constitutivo viscoelástico puede representar cualquier comportamiento viscoelástico en el intervalo lineal o a deformaciones bajas, dado que los parámetros utilizados son ajustados para reproducir el comportamiento de cada material. Este modelo de Maxwell, es muy flexible y útil para la representación de funciones viscoelásticas lineales; sin embargo tiene la inconveniencia de ocupar un gran número de parámetros los cuales son difíciles de evaluar.



### 2.6.2 Modelo de Christensen-Anderson.

El modelo de Christensen-Anderson (1992) fue propuesto para representar el comportamiento reológico de asfaltos. Es un modelo empírico, donde se ocupan parámetros que se obtienen de la respuesta reológica del módulo complejo ( $|G^*|$ ). Se proponen dos ecuaciones para representar el comportamiento de  $|G^*|$  (Ec. 29) y del ángulo de desfase  $\delta$  (Ec. 30):

$$|G^*| = G_g \left[ 1 + \left( \frac{\omega}{\omega_0} \right)^{\frac{\log 2}{R}} \right]^{\frac{R}{\log 2}} \quad (29)$$

$$\delta = \frac{90}{1 + (\omega/\omega_0)^{\log 2/R}} \quad (30)$$

donde  $G_g$  es el módulo vítreo en Pa,  $\omega$  es la frecuencia en rad/s,  $R$  es el índice reológico y  $\omega_0$  es la frecuencia de cruce de  $G'$  y  $G''$  en rad/s. El módulo vítreo ( $G_g$ ) es el valor del módulo complejo a bajas temperaturas o a altas frecuencias; los autores proponen un valor de 1 GPa para la mayoría de los asfaltos. La frecuencia de cruce la definen como la frecuencia a la cual  $\tan(\delta)=1$ , en este punto el módulo de almacenamiento y de disipación tienen el mismo valor; comentan que es un valor que representa la dureza del material a una cierta temperatura [Christensen, 1992]. El índice reológico ( $R$ ) lo definen como la diferencia entre el módulo vítreo ( $G_g$ ) y el módulo complejo ( $|G^*|$ ) evaluado a la frecuencia de cruce ( $\omega_0$ ) (Figura 2.7.2-a).

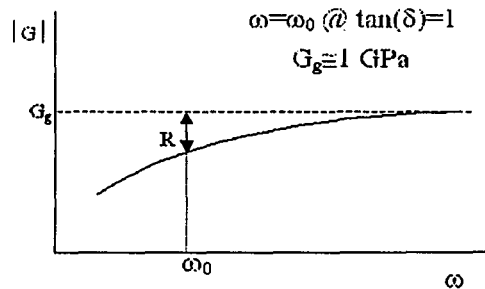


Figura 2.7.2-a Parámetros característicos del Modelo de Christensen-Anderson

Estos autores concluyen que este modelo representa adecuadamente el comportamiento reológico de asfaltos en la región de bajas temperaturas y altas frecuencias; también indican que a altas temperaturas, donde el comportamiento viscoso domina sobre la parte elástica, el modelo falla en representar el comportamiento reológico.

### 2.6.3 Modelo discreto para asfaltos

Este modelo fue utilizado por Stastna et al. (1994) para reproducir el comportamiento reológico de asfaltos y asfaltos modificados con diferentes polímeros. Se le denomina discreto porque utiliza funciones donde el espectro de tiempos de relajación está discretizado, como en el caso del modelo de Maxwell. Este modelo ocupa funciones que representan al módulo complejo y al ángulo de desfase en función de la frecuencia para describir la respuesta reológica. Las ecuaciones representativas de la magnitud del módulo complejo ( $|G^*|$ ) (Ec. 31) y del ángulo de desfase (Ec. 32) son las siguientes.

$$|G^*(\omega)| = \eta_0 \omega \frac{\prod_{k=1}^m (1 + (\omega\mu_k)^2)^{\beta/2}}{\prod_{k=1}^n (1 + (\omega\lambda_k)^2)^{\beta/2}} \quad (31)$$

$$\delta(\omega) = \frac{\pi}{2} + \beta \left( \sum_{k=1}^m \arctan(\mu_k \omega) - \sum_{k=1}^n \arctan(\lambda_k \omega) \right) \quad (32)$$

En este modelo se utilizan dos conjuntos de tiempos de relajación diferentes ( $\mu_k, \lambda_k$ ),  $\beta$  se encuentra entre  $1 > \beta > 0$  y  $\eta_0$  que representa el valor de la viscosidad al límite correspondiente a la condición donde la deformación tiende a cero. El número de tiempos de relajación es flexible y, con la restricción  $m < n$  donde  $m$  es el número de tiempos de relajación  $\mu_k$ , y  $n$  es el número de tiempos de relajación  $\lambda_k$ . Los autores plantean que este modelo es adecuado para representar diferentes formas del módulo complejo a bajas temperaturas, donde se considera una zona vítrea. Los valores de los diferentes parámetros utilizados en este modelo se obtienen por medio de un ajuste de los datos experimentales, por lo que la interpretación física de estos parámetros se vuelve compleja.

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Procedimiento para la separación de maltenos

Como se mencionó en los antecedentes, el asfalto está constituido por dos grandes conjuntos de compuestos que se clasifican de la siguiente manera: asfaltenos y maltenos; los asfaltenos se definen como la parte insoluble del asfalto en n-heptano. [ASTM D3279-90, ASTM D4124-86].

Por lo tanto, la separación que se hizo de los asfaltenos y maltenos está basada en los procedimientos propuestos en los siguientes estándares: ASTM D3279-90, ASTM D4124-86. Dichos procedimientos consisten en tratar en un matraz erlenmeyer de bola (1000 mL con fondo plano), una cantidad conocida de asfalto (~350 g), con una relación de n-heptano (n-C<sub>7</sub>) conocida (10 mL n-C<sub>7</sub>/ g de asfalto); el recipiente se coloca en una parrilla de calentamiento con agitación magnética, a la vez que se conecta a un sistema de reflujo.

De acuerdo con el procedimiento ASTM D3279-90, la mezcla de asfalto y n-heptano se calienta lentamente hasta llegar a 90 °C; esta temperatura se mantiene durante 2 horas con agitación continua para obtener una separación de fases. Después de dos horas de agitación y reflujo se obtienen dos fases: la parte malténica disuelta en n-heptano y una fase no soluble en n-heptano, la cual corresponde a la parte asfáltica. El sistema se enfría hasta temperatura ambiente, se procede luego a separar las dos fases mediante un embudo de separación, filtrando a vacío usando un sistema Büchner-Kitasato y papel filtro de filtrado rápido (previamente pesado); los dos recipientes ocupados se enjuagan con n-C<sub>7</sub> limpio, para recuperar el malteno que se pudiera haber quedado en las paredes del recipiente.

El resultado de esta filtración es la recolección de asfaltenos en el papel filtro y una solución de maltenos disueltos en n-C<sub>7</sub>. La parte no soluble se lava con n-C<sub>7</sub> varias veces para eliminar rastros de solución malténica; posteriormente se introduce en una estufa a 110 °C durante 24 horas para obtener los asfaltenos libres de disolvente, se registra el peso del papel filtro con los insolubles para cuantificar por gravimetría la cantidad de asfaltenos.

La solución resultante de n-C<sub>7</sub>/maltenos se vuelve a introducir al matraz de 1000 mL erlenmeyer de bola con fondo plano (previamente enjuagado), y se conecta a un sistema de destilación, para destilar el n-C<sub>7</sub> de la solución, y para así poder obtener la parte malténica del asfalto.

La destilación se lleva a cabo a 98 °C aproximadamente y a presión atmosférica; el n-C<sub>7</sub> sale como parte del destilado, quedando en el fondo una solución concentrada de maltenos con restos de n-C<sub>7</sub>.

Esta solución de maltenos se recolecta en charolas de aluminio y se les trata en una estufa a 100 °C durante un periodo de 12 horas para eliminar el n-C<sub>7</sub>.

Los resultados de la separación del asfalto en asfaltenos y maltenos se presentan en el capítulo próximo.

### **3.2 Procedimiento para la modificación de maltenos**

La preparación de las mezclas de malteno/polímero se hizo con un mezclador Lightnin L1U08F; ocupando una hélice de alto corte de 51 mm de diámetro a 275 rpm, a una temperatura de 160 °C, durante 3 horas en un sistema abierto a la atmósfera.

El procedimiento de modificación se describe enseguida. Se colocó el recipiente de aluminio de 150 mL, conteniendo una cantidad dada de malteno, en el baño de aceite caliente (~ 170 °C) para reblandecer los maltenos; al observar que los maltenos adquieren un aspecto fluido se introdujo la flecha con la hélice de alto corte, así como un termómetro para conocer la temperatura del sistema. Al momento en que el sistema se estabilizó a una temperatura de 160 °C se inició la agitación a 275 rpm y se empezó a adicionar el polímero, esta adición se realizó de manera gradual; al finalizar la adición de polímero se mantuvo la agitación durante 3 horas, controlando la temperatura a 160 °C. Cabe mencionar que no sólo a los maltenos modificados con polímero se les aplicó el mezclado durante 3 horas sino también a los maltenos sin polímero, que sirvieron de referencia en la caracterizaron reológica, con la finalidad de que todos los sistemas tuvieran la misma historia y así poder disminuir el número de variables por las cuales pudiera haber diferencias en los datos. Cuando se utilizó el agente reticulante, después de una hora de haber adicionado el polímero se añadió el agente reticulante y se siguió mezclando durante otras 2 horas; por lo tanto, al final de la agitación el tiempo de agitación fue el mismo que en el caso de no haber utilizado agente reticulante.

Al terminar el mezclado se prepararon discos de 3 cm de diámetro de maltenos modificados con polímero (MMP), vertiendo la mezcla sobre papel teflón, para facilitar su manejo al realizar las pruebas reológicas.

En la Tabla 3.2-I se presentan las cantidades que se utilizaron para preparar los MMP con diferentes polímeros, a diferentes concentraciones, indicando en la primera columna la clave utilizada para designar a los diferentes sistemas.

De acuerdo con la nomenclatura utilizada, la clave de cada muestra consiste en el tipo de polímero y el porcentaje en masa que de él se utilizó en la mezcla.

MUESTRA	MALTENOS POLIMERO	
	(g)	(g)
SEBS_25	53.8	1.3
SEBS_7	41.5	3.1
SBR_5	53.9	2.7
SBR_7	38.8	2.9
SBC1_5	46.9	2.3
SBC1_7	57.8	4.3
SBC2_5	39.6	2.0
SBC2_7	45.4	3.4
MALTENOS3H	53.9	0.0
SBR_MODIF**	65.4	4.9
SBC1_MODIF**	64.6	4.8

**Tablas 3.2-I. Cantidades utilizadas para la preparación de MMP, y condiciones de mezclado.**  
**\*\* 0.3% de agente reticulante adicionado después de 1 hora de agitación.**

Como se puede observar en la tabla anterior, la concentración de polímero para la mayoría de los sistemas de MMP que se estudiaron fue de 5 y 7 % en peso de polímero con excepción del SEBS en donde se ocuparon concentraciones de 2.5 y 7 % en peso. El objetivo de utilizar concentraciones iguales para diferentes polímeros es observar el efecto que tiene el tipo de polímero sobre las propiedades reológicas de las mezclas a las mismas concentraciones. La concentración que se utilizó de agente reticulante fue de 0.3 % en peso para observar el efecto del agente reticulante dentro de los parámetros propuestos.

### 3.3 Procedimiento para la caracterización reológica

Se utilizó un reómetro AR-1000 de TA Instruments <sup>TM</sup> para las pruebas reométricas de todos los materiales (Laboratorio de Reología IIM, UNAM). Este instrumento se puede utilizar a esfuerzo o a deformación constante; es de alta precisión y se puede operar casi en su totalidad mediante un sistema de cómputo (Tabla 3.3-I); los servicios requeridos son: aire comprimido de alta pureza y agua desmineralizada, para el sistema de calentamiento y enfriamiento. Es conveniente mencionar que la operación del reómetro se debe iniciar con la abertura de la válvula que permite el acceso al aire comprimido y regulado hacia el reómetro, para que primero se establezcan las funciones reguladas por aire, seguido de la bomba de agua, para la regulación térmica del plato inferior. Una vez realizado esto, se procede a encender el reómetro y posteriormente la computadora.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

El procedimiento para apagar el equipo es mediante una secuencia invertida a la anterior; de esta manera lo último que se hace es cerrar la válvula de acceso al aire comprimido [Manual de operación de AR-1000]. En la Figura 3.3-a se presenta una imagen del reómetro utilizado.

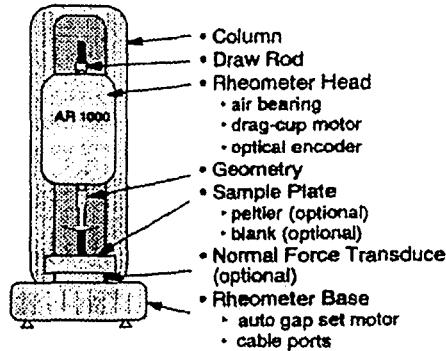
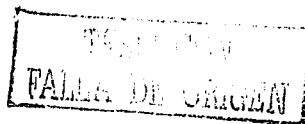


Figura 3.3-a. Reómetro AR-1000 TA Instruments. (Manual de operación del reómetro AR-1000 TA Instruments) [Figura obtenida directamente del manual de operación]

El AR-1000 está equipado con una serie de aditamentos que lo hacen un instrumento muy útil y flexible, además de que cuenta con diferentes geometrías: cono y plato, platos paralelos y cilindros concéntricos, de diferentes diámetros, así como también de diferentes materiales (acrílico o acero inoxidable).

AR-1000 TA Instruments	
Intervalo de torque	0.1 $\mu\text{m}$ - 100 mNm
Intervalo de esfuerzo (depende de la geometría)	0.0008 - 508000 Pa
Intervalo de frecuencia	0.1 mHz – 100 Hz (0.628 mrad s <sup>-1</sup> – 628 rad s <sup>-1</sup> )
Velocidad angular	Esfuerzo controlado: 10 <sup>-8</sup> – 100 rad s <sup>-1</sup> Deformación constante: 10 <sup>-2</sup> – 100 rad s <sup>-1</sup>
Resolución del desplazamiento angular	0.62 $\mu\text{rads}$
Intervalo de rapidez de deformación (dependiendo de la geometría y la técnica)	10 <sup>-6</sup> – 11000 s <sup>-1</sup>
Deformación mínima	0.00006
Intervalo de fuerza normal	1 – 5000 g
Intervalo del plato Peltier	-20 – 180 °C

Tabla 3.3-I. Especificaciones técnicas del reómetro AR-1000 de TA Instruments



La geometría utilizada en todos los intervalos de temperatura y frecuencia para este trabajo fue la de platos paralelos de acero inoxidable con diámetro de 25 mm. Se utilizó esta geometría porque es la que se sugiere en la mayoría de las fuentes revisadas [Lu 1997, Adedeji 1996] y también en los procedimientos descritos por ASTM DXXX3 para las mediciones reológicas de asfaltos. Lu [1997, 2001], A. Adedeji [1996], Ho [1997], entre muchos otros, utilizan también una geometría de 8 mm de diámetro para temperaturas bajas ( $< 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) para asfaltos y AMP. En este caso en particular se pudo utilizar un diámetro de 25 mm para todas las pruebas porque se conjuntaron varios factores: 1) Los maltenos y AMM son menos viscosos que los asfaltos y AMP; 2) el amplio intervalo de torque del reómetro; 3) la buena respuesta del equipo dentro del intervalo de temperatura ( $-5$  a  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y de frecuencia (0.1 a 100 1/s).

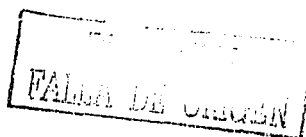
### 3.4 Colocación de muestra

El procedimiento que se siguió para la realización de las pruebas reométricas se definió con base en lo reportado en: ASTM D XXX3 y en los trabajos publicados por Adedeji [1996], Lu [1997, 2001], Brulé [1988], y consistió básicamente en lo siguiente: se pesó la muestra de MMP ( $0.6 \pm 0.05$  g); esta muestra se colocó en el plato inferior del reómetro; después se calentó al punto de ablandamiento del MMP (determinado visualmente), lo cual ocurría entre 100 y  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En ese momento se llevaron los platos a la distancia requerida (1 mm), y se disminuyó la temperatura a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se recorta el exceso de muestra alrededor del plato. Posteriormente se lleva la muestra a la temperatura deseada y se mantiene en esas condiciones durante 15 min para que el sistema llegue al equilibrio (térmico y mecánico); entonces se inicia la caracterización reológica.

Después de realizada la prueba reológica, para facilitar la limpieza del reómetro se fija la temperatura a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se desprende el plato superior desatornillándolo y se levanta la cabeza del aparato; tanto el plato inferior como el plato superior se limpian con n-C<sub>7</sub>.

### 3.5 Pruebas reométricas

Las pruebas realizadas fueron del tipo oscilatorio, a deformación constante. Mediante este tipo de pruebas se puede observar el carácter viscoelástico de los materiales y se obtiene información acerca de su estructura. De acuerdo con esta técnica la deformación se varía en forma de una onda sinusoidal, cuya amplitud es proporcional a la máxima deformación aplicada. La respuesta a esta excitación sinusoidal es otra onda sinusoidal cuya amplitud y ángulo de desfase dependen del material; la respuesta puede estar en fase con la onda aplicada (comportamiento elástico con un ángulo de desfase entre dichas ondas de  $0^{\circ}$ ); o una onda sinusoidal completamente fuera de fase (comportamiento viscoso, con ángulo de desfase entre ondas de  $90^{\circ}$ ); cuando el ángulo de desfase de la respuesta se encuentra entre estos dos valores, se dice que se tiene un comportamiento viscoelástico.



La respuesta que mide el reómetro incluye tanto los efectos del material, como los efectos de inercia, propios del reómetro y de la geometría seleccionada. Por lo tanto, resulta crítico seleccionar el valor de inercia correcto de acuerdo con la geometría de medición. El AR-1000 de TA Instruments cuenta con un "software" que permite obtener el valor de inercia de la geometría utilizada; de tal manera que los valores que proporciona el "software" ya están corregidos con respecto a los efectos inerciales asociados con el reómetro y con la geometría.

De acuerdo con los procedimientos para pruebas oscilatorias existen diferentes tipos de barridos: 1) de deformación o esfuerzo, a una frecuencia constante (Figura 3.5-a); 2) de frecuencia, a un esfuerzo o deformación constante (Figura 3.5-b); 3) de temperatura, a una frecuencia y esfuerzo o deformación constante. En este estudio se realizaron dos tipos de barridos: 1) de frecuencias, a deformación y temperatura controladas; y 2) de temperatura, a una frecuencia y deformación constante.

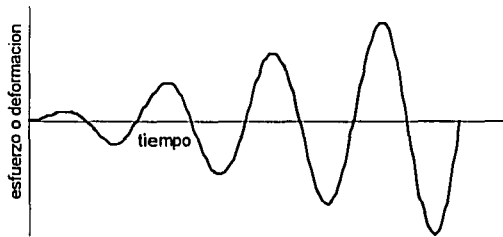


Figura 3.5-a. Barrido de esfuerzo o deformación (amplitud) a una frecuencia constante

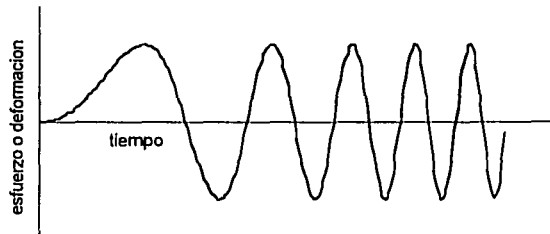


Figura 3.5-b. Barrido de frecuencia a un esfuerzo o deformación (amplitud) controlada

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



### 3.5.1 Procedimiento para el barrido de frecuencias

La base de esta metodología de caracterización consiste en la medición de propiedades viscoelásticas lineales. Por lo tanto, el primer paso es encontrar un intervalo de respuesta lineal, es decir, encontrar un valor de deformación o esfuerzo para llevar a cabo el barrido de frecuencias en el cual se considere que la respuesta del material esté dentro de los parámetros de linealidad. Este intervalo se obtiene haciendo un barrido de esfuerzo o deformación a una frecuencia y temperatura constantes.

Para localizar el intervalo de respuesta de viscoelasticidad lineal se deben de cumplir los siguientes criterios:

- 1) La onda de respuesta debe ser sinusoidal, sin deformaciones.
- 2)  $G'$  y  $G''$  deben permanecer constantes con respecto a la deformación o esfuerzo
- 3) Se debe de mantener una relación lineal entre el esfuerzo y la deformación.
- 4) El valor de deformación debe ser de aproximadamente  $\leq 5\%$

En las Figuras 3.5.1-a y 3.5.1-b se presentan ejemplos de respuestas "aceptables" y "no aceptables", respectivamente:

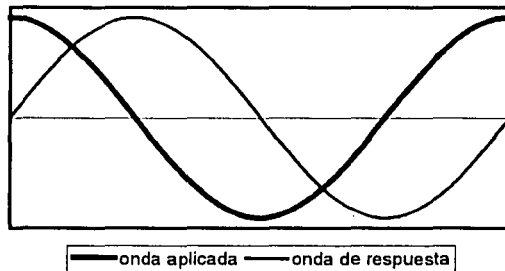


Figura 3.5.1-a. Ejemplo de onda de respuesta "aceptable"

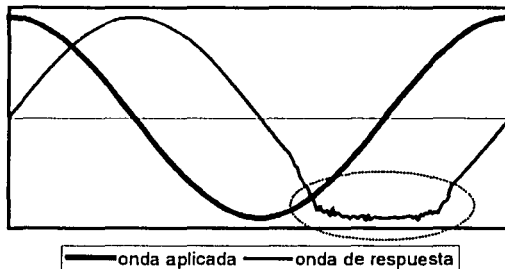
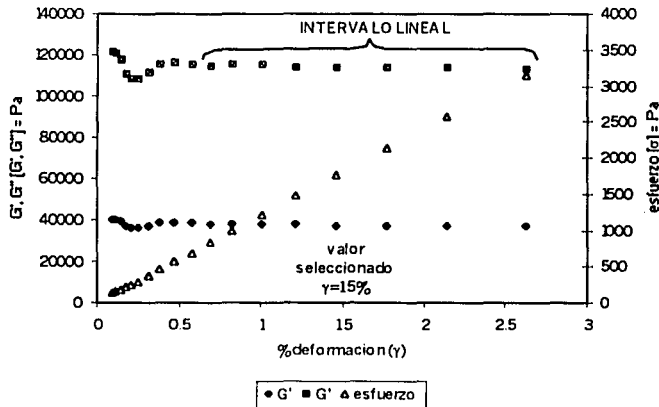


Figura 3.5.1-b. Ejemplo de onda de respuesta "no aceptable".

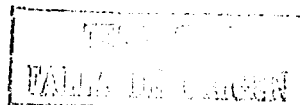
Como se mencionó anteriormente, uno de los criterios que debe cumplir la onda de respuesta es que no exhiba deformaciones; en las Figuras 3.5.1-a y 3.5.1-b se puede observar la diferencia entre una onda que no tiene deformaciones (Figura 3.5.1-a) y una que tiene deformaciones (Figura 3.5.1-b) esto es lo que hace que una respuesta sea "aceptable" y la otra no.

Una vez identificado el intervalo en donde la respuesta es lineal, se selecciona un valor de esfuerzo o deformación dentro de dicho intervalo para realizar el barrido de frecuencias. El barrido de frecuencias consiste en variar de forma logarítmica la frecuencia que se aplica al material, manteniendo una amplitud constante. El intervalo de frecuencias en el cual se probaron los materiales fue de (0.1 a 100)  $\text{rad s}^{-1}$ , el cual fue aplicado de forma logarítmica a temperatura constante. Es pertinente mencionar que este intervalo de frecuencias ha sido utilizado por otros autores [X. Lu 1997, Palade 2000, Martinez-Boza 2001] para caracterizar asfaltos y asfaltos modificados. A manera de ejemplo, se presentan las Gráficas 3.5.1-1 y 3.5.1-2 correspondientes a la caracterización de la muestra de SBC2 a 7 % a la temperatura de 25 °C. En la Gráfica 3.5.1-1 se presenta el barrido de deformación manteniendo la frecuencia constante a 1 Hz; en ella se presentan los valores de  $G'$ ,  $G''$  y esfuerzo en función del porcentaje de deformación.

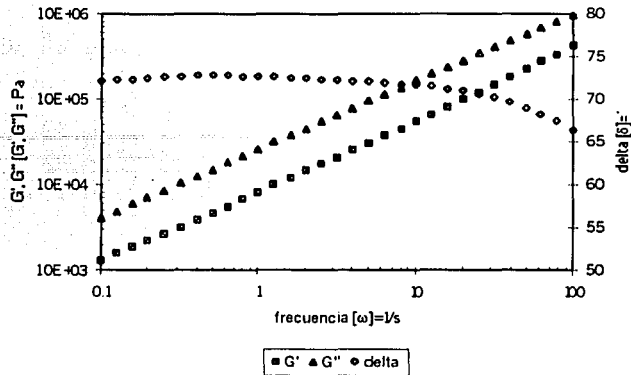


Gráfica 3.5.1-1. Barrido de deformaciones para SBC2 al 7% a 25°C

Como se ve en Gráfica 3.5.1-1, en el intervalo de (0.6 a 2.7) % de deformación la muestra cumple con los criterios antes mencionados de viscoelasticidad lineal, por lo tanto, se puede escoger algún valor dentro de este intervalo para hacer el barrido de frecuencia a una amplitud de deformación constante. Para este caso se seleccionó el valor de 1.5 % de deformación para realizar el barrido de frecuencias a deformación controlada. Aunque la deformación aplicada a las muestras fue pequeña, el valor del toque resultante fue por lo general alto y dentro de los límites de sensibilidad del reómetro. Este resultado se debe tanto a la geometría ocupada como a la viscosidad del material.

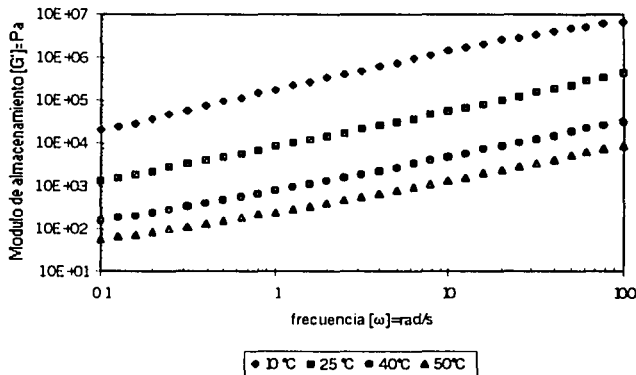


En la Figura 3.5.1-2 se presenta la gráfica de  $G'$ ,  $G''$  y ángulo de desfase en función de la frecuencia de la muestra SBC2, con una deformación del 1.5%.

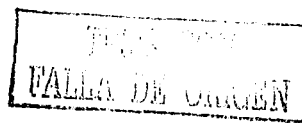


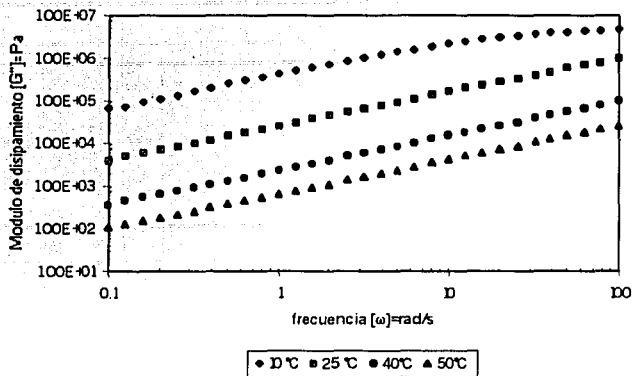
Gráfica 3.5.1-2. Barrido de frecuencias para SBC2 al 7% a 25 °C

Esta metodología se aplicó a cada una de las muestras en el intervalo de temperatura de (10 a 60) °C con cuatro temperaturas por muestra (10, 25, 40, 50 y/o 60 °C); la información obtenida permitió crear una curva maestra, aplicando el principio de superposición tiempo-temperatura. Estas curvas son muy útiles ya que describen el comportamiento viscoelástico de los materiales en un intervalo amplio de frecuencias, que experimentalmente puede ser muy difícil de obtener. El análisis del comportamiento viscoelástico de los materiales y el modelamiento reológico se hicieron con los datos de estas curvas maestras. A continuación se muestra un ejemplo (Gráficas 3.5.1-3 a -5)) de la aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura, también denominado de simplicidad termorreológica para la muestra SBC2 al 7% .

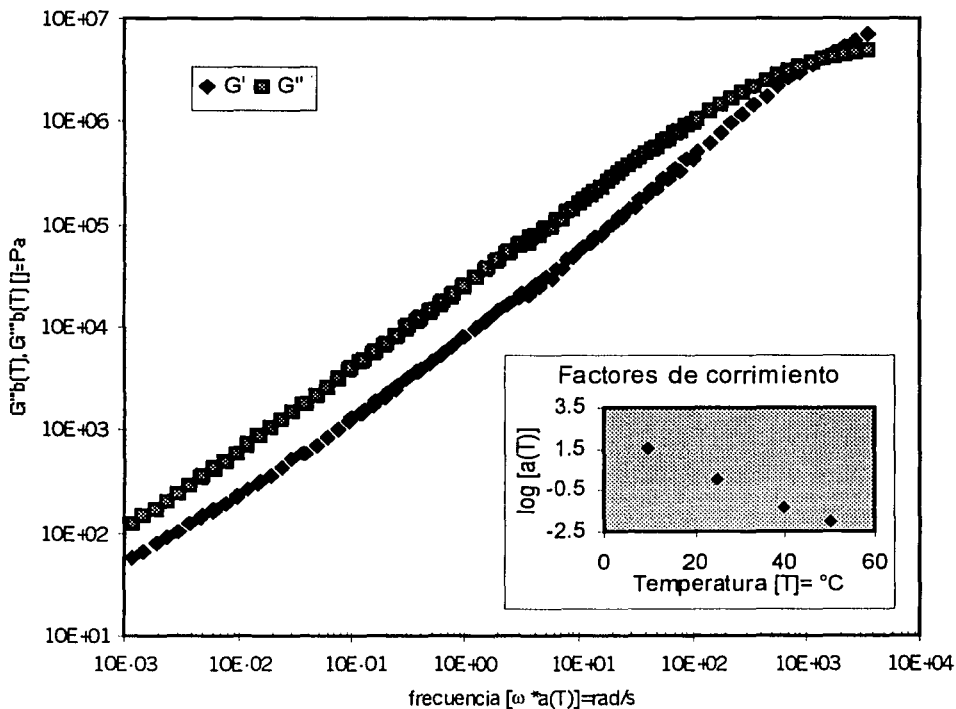


Gráfica 3.5.1-3.  $G'$  en función de la frecuencia a diferentes temperaturas de la muestra SBC2 al 7%





Gráfica 3.5.1-4.  $G^*$  en función de la frecuencia a diferentes temperaturas de la muestra SBC2 al 7%

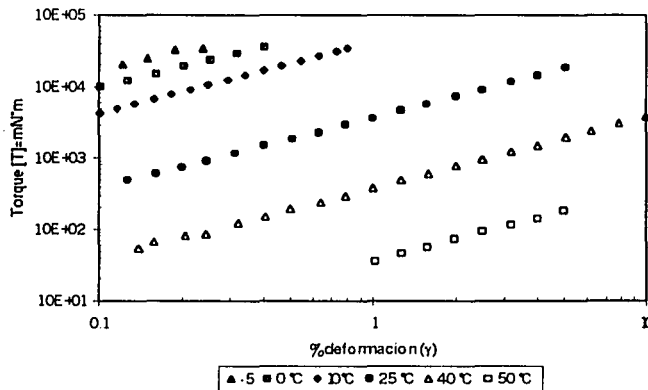


Gráfica 3.5.1-5. Curva maestra referida a 25 °C para SBC2 al 7%:  $G'$  y  $G''$  en función de la frecuencia reducida.

Como se puede observar de las figuras anteriores, en lugar de contar con 4 curvas a diferentes temperaturas en un intervalo de frecuencias relativamente corto ( $10^{-1}$ - $10^2$ ), ahora se cuenta con una sola curva, en un intervalo de frecuencias mayor ( $10^{-3}$ - $10^4$ ), referida a una temperatura. La utilidad de este tipo de curvas se verá más adelante, en el análisis de resultados.

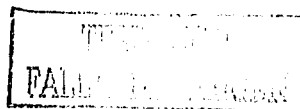
### 3.5.2 Procedimiento para el barrido de temperatura

La metodología empleada para el barrido de temperaturas fue muy similar a la del barrido de frecuencias. El primer paso fue realizar un barrido de deformaciones a temperatura y frecuencia constantes para localizar el intervalo de respuesta lineal del material. El valor de la frecuencia seleccionado fue de 1 rad/s para todas las pruebas efectuadas. Este proceso se realizó para las siguientes temperaturas: -5, 0, 10, 25, 40, 60, 80 °C, para definir un valor de deformación que se usaría para el barrido de temperaturas. En este caso debe tenerse presente la relación entre la deformación y el torque requerido para realizar esa deformación. A temperaturas bajas, para realizar una pequeña deformación el torque necesario puede ser relativamente grande, a tal grado que puede llegar al valor de torque máximo del equipo; por el contrario a temperaturas altas se necesita un valor de deformación grande para que el valor del torque esté por encima del límite de sensibilidad del reómetro. En la Gráfica 3.5.2-1 se presenta la situación antes descrita para la muestra SBC2 al 7%, para 6 temperaturas diferentes.



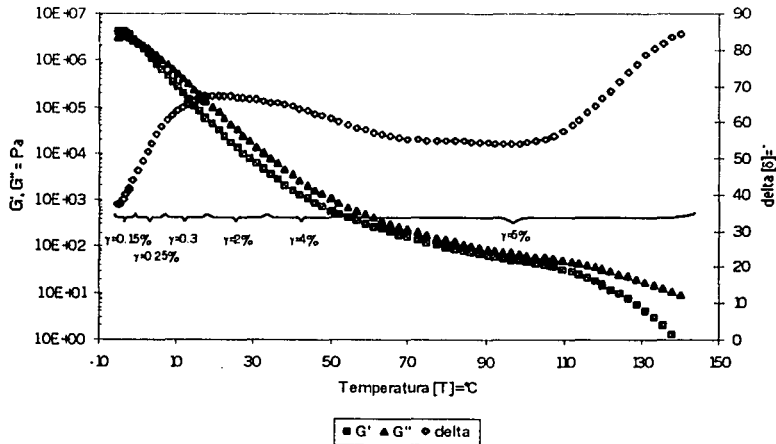
Gráfica 3.5.2-1. Efecto de la temperatura sobre la relación entre torque y el % de deformación para la muestra SBC2 al 7%

Se puede observar claramente que el valor del torque también es una variable a considerar al momento de seleccionar el valor para la deformación en las pruebas de barridos de deformación.



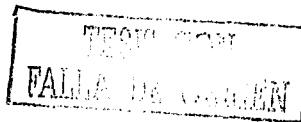
Una vez escogidos los valores de deformación a diferentes temperaturas se procedió a hacer el barrido de temperaturas. Este barrido de temperaturas se empieza por la temperatura más baja ( $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); una vez alcanzado el equilibrio térmico se comenzó la secuencia de oscilación a una frecuencia de  $1\text{ rad/s}$ ; y dependiendo del intervalo de temperatura que se estuviera trabajando, fue escogido el valor de deformación.

La secuencia de calentamiento que se utilizó es similar a la reportada por Adedeji [1996], Lu [1997] y Wloczysiak [1997b] para asfaltos modificados; y consiste en dar un incremento de  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  con un tiempo de equilibrio térmico de  $1\text{ min}$  por punto; esta secuencia de calentamiento se traduce en una velocidad de calentamiento de  $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ . En la Gráfica 3.5.2-2 se presenta el barrido de temperatura para la muestra SBC2 a  $7\%$ , a  $1\text{ rad/s}$ , con deformación variable; también se indican los intervalos que se emplearon para los diferentes valores de deformación.



Gráfica 3.5.2-2. Barrido de temperatura para SBC2 al  $7\%$  a  $1\text{ rad/s}$  con deformación variable.

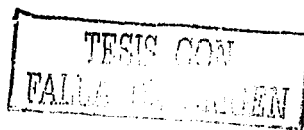
Como se puede observar en la Gráfica 3.5.2-2, la variación en la deformación no mostró discontinuidades; por otro lado el valor máximo de deformación fue de  $5\%$ , el cual cumple con las condiciones para estar dentro de un intervalo de viscoelasticidad lineal. Es conveniente señalar que el intervalo de temperatura que maneja el reómetro (específicamente el plato Peltier) es de  $-20$  a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y que la temperatura más baja a la que se llegó fue de  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



En resumen, la metodología empleada para la caracterización reológica de los materiales analizados consistió en las siguientes pruebas:

- 1) Barrido de frecuencias en un intervalo de (0.1 a 100) rad/s, a una deformación controlada, dentro del intervalo de viscoelasticidad lineal para cuatro temperaturas por muestra.
- 2) Barrido de temperatura, a una frecuencia constante de 1 rad/s y una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, con valores de deformación variable, dependientes del intervalo de temperatura.

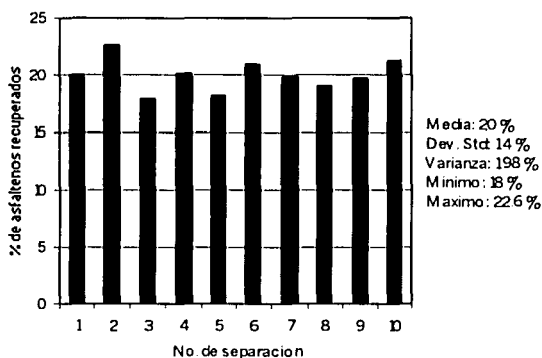
En el capítulo siguiente se presentan y discuten los resultados obtenidos al aplicar esta metodología experimental en el estudio reológico de maltenos modificados con polímeros.



## 4 RESULTADOS, PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS

### 4.1 Análisis de la separación de maltenos

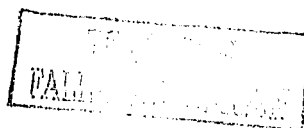
La técnica para la separación de maltenos por medio de n-heptano está descrita en el desarrollo experimental, y fue definida de acuerdo con los estándares ASTM D3279-90 y ASTM D4124-86. En dichos estándares se propone una relación de 100 mL de n-C<sub>7</sub>/ g de asfalto; sin embargo Ho [1997] ocupó una relación mucho menor de n-heptano (10 mL de n-C<sub>7</sub>/ g de asfalto) obteniendo una separación con el mínimo contenido de asfaltenos. Debido a que la cantidad de maltenos requerida para este estudio fue considerable y a una disponibilidad de n-heptano reducida, se ocupó la relación propuesta por Ho. Este procedimiento se realizó repetidas veces, para hacer un lote promedio de los asfaltenos/maltenos recuperados. En la Gráfica 4.1-1 se presenta el porcentaje de asfaltenos recuperados en cada una de las diferentes separaciones realizadas.



Gráfica 4.1-1. Asfaltenos recuperados expresados en % en masa.

Como se ve en la Gráfica 4.1-1 el porcentaje promedio de asfaltenos presentes en el asfalto AC-20 de Salamanca, México, ocupado para este estudio es de 20 %; la desviación estándar que presentan los datos (1.4 %), se encuentra dentro del error experimental permisible y se puede deber a lo complicado que resulta el manejo del asfalto. Un aspecto que se debe de tomar en cuenta es el hecho que esta separación no tenía por objeto obtener cuantitativamente la cantidad de asfaltenos presentes en el asfalto AC-20, sino obtener una cierta cantidad de maltenos lo más libre de asfaltenos posible.

Se propone que los residuos de asfaltenos que hayan quedado en los maltenos no afecten considerablemente la interacción principal de malteno/polímero la cual se pretende estudiar. Por lo tanto se supone que el sistema que fue motivo de estudio es una mezcla de malteno-polímero, en la cual sólo existe una sola fase, porque, como se verá más adelante, todos los polímeros utilizados fueron solubles en maltenos.





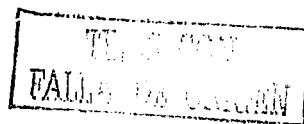
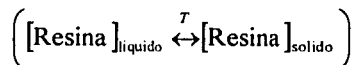
## 4.2 Análisis del Principio de Superposición Tiempo-Temperatura (PSTT)

El *Principio de Superposición Tiempo-Temperatura* (PSTT) (también denominado de *simplicidad termorreológica* o de *estados correspondientes viscoelásticos* [Ferry 1980]) aporta una valiosa simplificación al separar las dos principales variables de las cuales dependen las propiedades viscoelásticas: frecuencia (tiempo) y temperatura. Los fundamentos o conceptos de PSTT se desarrollaron en el marco teórico.

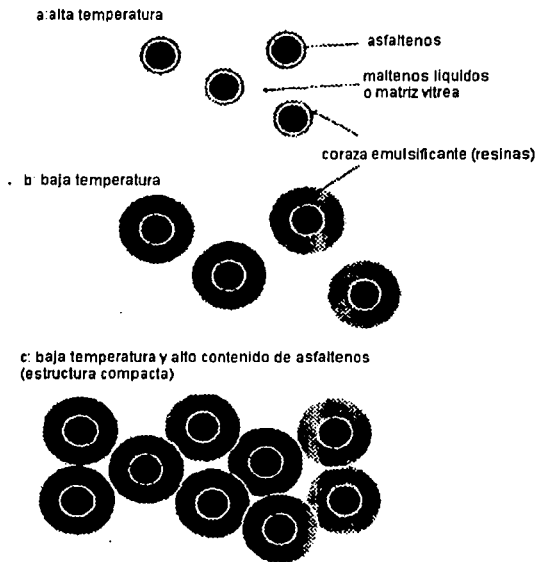
### 4.2.1 Controversia en el uso de PSTT en asfaltos

Sin embargo, con respecto a la validez de la aplicación del PSTT en el estudio de asfaltos y AMP existen opiniones encontradas, debido a la naturaleza compleja del asfalto. Desde los primeros trabajos realizados por Brodnyan [1960], la representación del comportamiento viscoelástico lineal ha sido descrita mediante el PSTT. En los años 70's Dobson [1972], Jongepier [1970] y Dickinson & Witt [1971] ocupan el PSTT para generar curvas maestras para diferentes asfaltos; y en publicaciones más recientes Christensen & Anderson [1992] Stastna [1994], Zanzotto [1996], Carreau [2000] y Martínez-Boza [2001] apoyan el estudio reológico de los asfaltos. Sin embargo, recientemente algunos autores [Lesueur 1996, Palade 2000] han concluido que no todos los asfaltos son materiales termorreológicamente simples. Lo cual descarta la posibilidad de utilizar el PSTT para sus estudios.

Lesueur y Gerard [1996, 1998] concluyen que las propiedades viscoelásticas del asfalto son bimodales, y que están gobernadas tanto por la fase sólida como por la fase continua. Explican que el uso de diagramas de ángulo de desfase vs. frecuencia o los llamados "black diagrams" ( $|G^*|$  vs. ángulo de desfase) son más apropiados que los diagramas de  $G'$  y  $G''$  vs. frecuencia, para determinar si un asfalto es termorreológicamente simple, dado que se evita el uso del factor de corrimiento  $a_T$  en el eje de frecuencias. Concluyen que los asfaltos son sistemas termorreológicamente simples a bajas temperaturas, pero que a altas temperaturas no lo son. En su conclusión suponen que los asfaltos son una dispersión de partículas asfálticas emulsificadas por resinas, donde el volumen de las partículas depende de la temperatura, debido al equilibrio físico que se establece entre la fase continua y la fase dispersa, lo cual es función de la cantidad relativa de cada componente.



Para explicar dicha dependencia del volumen de las partículas sólidas con respecto a la temperatura se propuso la representación de una estructura coloidal del asfalto, la cual se presenta en la Figura 4.2.1-a.



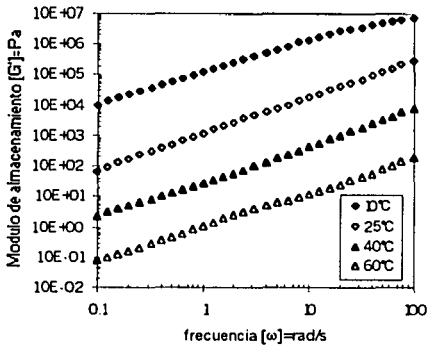
**Figura 4.2.1-a. Estructura coloidal del asfalto. El volumen de la partícula emulsificada es función de la temperatura (a,b) y está fuertemente definida por la cantidad relativa de resinas emulsificantes. En el caso de alto contenido de asfaltenos y bajas temperaturas se forma una estructura compacta (c).**

Con respecto a la respuesta de las diferentes fases del asfalto a bajas temperaturas, el volumen de la fracción sólida o asfáltica es constante y la fase continua o malténica se vitrifica, resultando en una estructura metaestable; por ello los autores concluyen que PSTT es aplicable a bajas temperaturas. Con este planteamiento Lesueur [1996] desarrolló un modelo bimodal, en el cual combina la ley de viscosidad de Roscoe-Brinkman con la ecuación de Havriliak-Negami para predecir el comportamiento a altas temperaturas, y el modelo de Anderson para la descripción a bajas temperaturas. La relajación a altas temperaturas (~50 °C) corresponde a la transición de movimientos browniano/no-browniano de asfaltenos, lo cual se manifiesta como relajaciones tipo- $\alpha$  newtoniana/viscoelástica; en tanto que a bajas temperaturas, ( $T_g$  de maltenos ~ -20 °C) se da una transición del comportamiento viscoelástico-elástico, el cual da lugar a relajaciones tipo- $\beta$ .

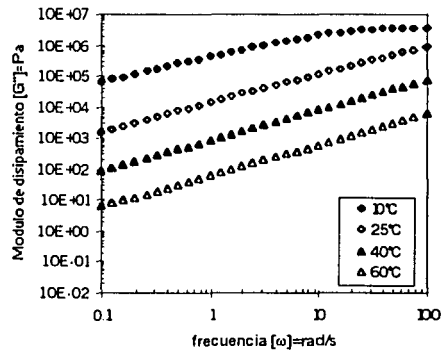
4.2.2 Justificación del uso de PSTT en maltenos

Los sistemas de maltenos y MMP fueron considerados como termorreológicamente simples; y por lo tanto se permite el uso del PSTT. Se llegó a esta conclusión con base en los siguientes hechos: 1) se utilizaron maltenos prácticamente libres de asfaltenos; por lo tanto el sistema bituminoso puede considerarse como una fase continua, con casi nada de fase dispersa; 2) en el intervalo de temperaturas investigado (10-60 °C) fue posible sobreponer los valores de las funciones viscoelásticas para obtener una curva maestra (referida a 25°C), utilizando factores de corrimiento  $a_T$ , los cuales tienen una buena correlación con la ecuación de WLF.

A continuación, a manera de ejemplo de la aplicabilidad del PSTT, en las Gráficas 4.2.2-(1-4) se presentan las siguientes relaciones:  $G'$  y  $G''$  vs. frecuencia; ángulo de desfase vs. frecuencia; y los "black diagrams" para maltenos después de 3 horas de agitación (maltenos3H). El procedimiento de corrimiento de curvas y los resultados del mismo se describirán más adelante.



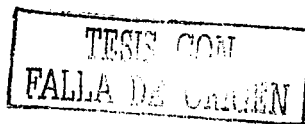
(a)



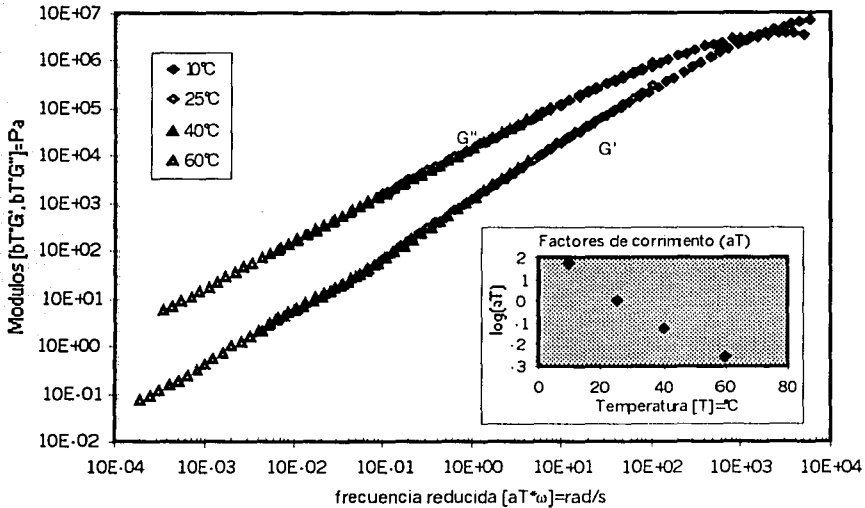
(b)

Gráfica 4.2.2-1. Curvas de módulo de almacenamiento  $G'$  (a) y disipación  $G''$  (b), en función de la frecuencia, a diferentes temperaturas para la muestra maltenos3H.

El resultado de PSTT de los maltenos sin polímero después de 3 horas de agitación se presenta en la Gráfica 4.2.2-2, con los valores de  $a_T$  obtenidos por el procedimiento de corrimiento de curvas; la temperatura de referencia fue de 25 °C.



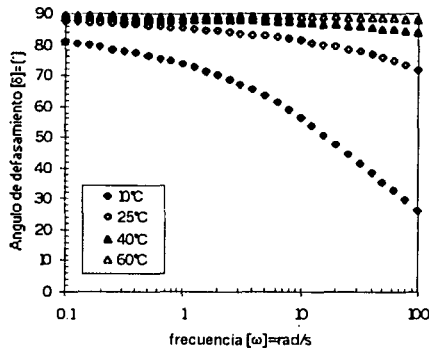
También se utilizó el factor de corrimiento horizontal  $b_T$ , considerando constante la densidad.



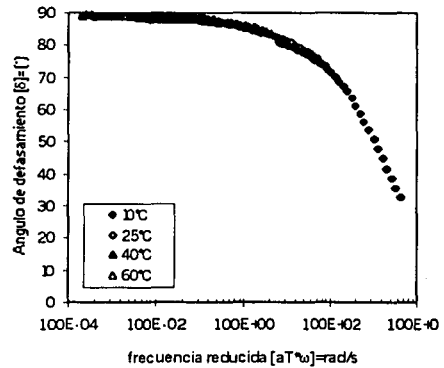
**Gráfica 4.2.2-2. Curva maestra referida a 25°C de maltenos (con 3 horas de agitación [maltenos3H])  $G'$ ,  $G''$  vs. frecuencia reducida**

Como se puede observar en la Gráfica 4.2.2-2, las curvas a diferente temperatura se empalman de manera adecuada para los maltenos en el intervalo de temperatura investigado. Uno de los criterios para poder ocupar el PSTT es que la forma de las curvas originales a diferentes temperaturas debe de coincidir en un intervalo de frecuencias amplio [Ferry, 1980], este criterio lo cumplió la muestra de maltenos 3H de forma satisfactoria.

En la página siguiente, en la Gráfica 4.2.2-3(a) se presentan los ángulos de desfase para maltenos3H a diferentes temperaturas (10 °C, 25 °C, 40 °C y 60 °C) así como la correspondiente curva maestra, en la Gráfica 4.2.2-3(b), la cual resulta de ocupar los mismos valores de  $a_T$  utilizados para  $G'$  y  $G''$ . La curva maestra para maltenos 3H está referida a una temperatura de 25 °C en función del ángulo de desfase utilizando los mismos valores de corrimiento ( $a_T$ ) que para el corrimiento de  $G'$  y  $G''$ .



(a)

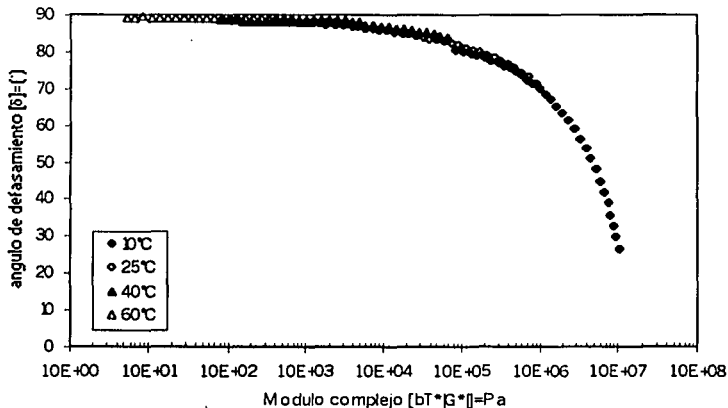


(b)

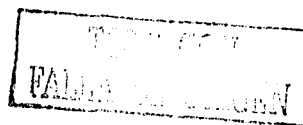
**Gráfica 4.2.2-3. Curvas de ángulo de desfase  $\delta$  en función de la frecuencia para maltenos después de 3 horas de agitación [maltenos3H] a diferentes temperaturas (a). Curva maestra referida a 25°C para maltenos3H vs. frecuencia reducida(b).**

Se puede observar que el empalme de las curvas es suficientemente bueno; y al igual que en las curvas maestras para  $G'$  y  $G''$ , las mayores diferencias se observan en el intervalo de 10°C y 25°C. En este caso las diferencias son más notorias dado que el eje del ángulo de desfase está gráficado linealmente, y no en forma logarítmica como sucede para los valores de  $G'$  y  $G''$ .

Por último, para mostrar que PSTT se puede ocupar para el sistema de maltenos, se presenta en la Gráfica 4.2.2-4, el llamado "Black diagram" de este sistema, el cual consiste en gráficar al ángulo de desfase y el módulo complejo  $|G^*|$  multiplicado por el factor de corrimiento  $b_T$ .



**Gráfica 4.2.2-4. "Black diagram" para maltenos 3H: ángulo de desfase  $\delta$  vs. Módulo complejo  $|G^*|$ .**

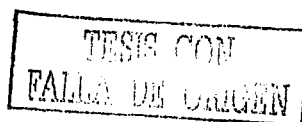


En este tipo de gráficas no se utiliza el factor de corrimiento horizontal  $a_T$ ; el único factor de corrimiento que se emplea es aquel que está en función de la temperatura y la densidad ( $b_T$ ). En el análisis realizado únicamente se tomó en cuenta la dependencia del factor  $b_T$  con respecto a la temperatura, ya que la densidad se consideró constante. L. Palade [2000] propone que al construir estos diagramas el factor  $b_T$  debe tomar en cuenta el cambio en la densidad para obtener buenos resultados. Los resultados obtenidos indican que el hecho de haber considerado la densidad constante no produjo grandes discrepancias entre las curvas, por lo que esta simplificación parece ser correcta. Debe enfatizarse que ésta fue una de las pruebas que se hicieron para saber si a los maltenos se les puede aplicar el PSTT. Como conclusión se puede considerar al sistema de maltenos como un material termorreológicamente simple en el intervalo de temperaturas en cuestión.

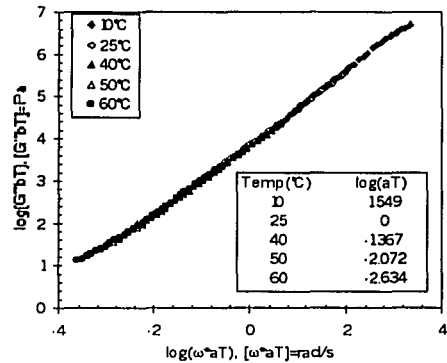
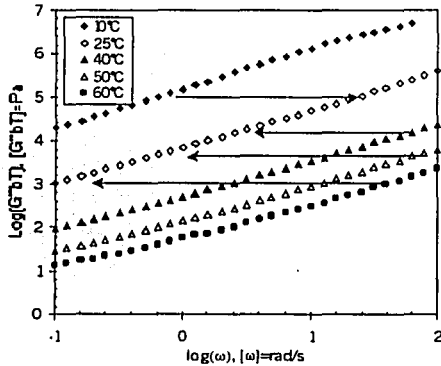
### 4.2.3 Procedimiento para el PSTT

Ferry [1980] establece tres criterios para poder utilizar adecuadamente el procedimiento de análisis PSTT: 1) la forma de las curvas originales a diferentes temperaturas debe de coincidir en un intervalo de frecuencias amplio; 2) los mismos valores de  $a_T$  deben de sobreponer todas las funciones viscoelásticas; 3) la dependencia de  $a_T$  con respecto a la temperatura debe ser razonable con datos reportados anteriormente. En forma resumida, este procedimiento consiste en las siguientes etapas:

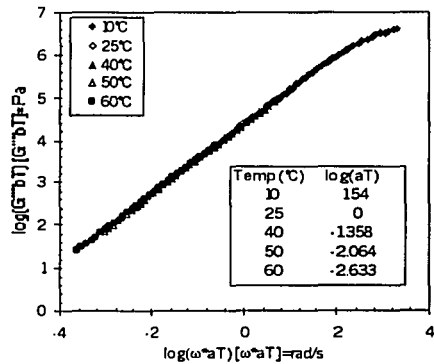
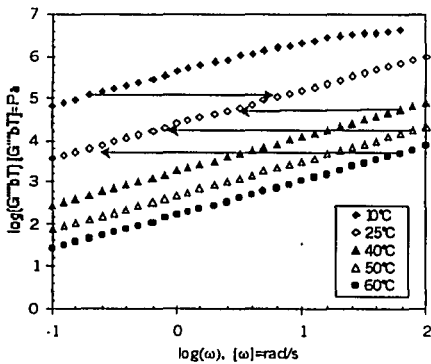
- 1) escoger una temperatura de referencia ( $T_0 = 25^\circ\text{C}$ ), dentro del intervalo de temperaturas donde se realizaron las pruebas reométricas para comparar el comportamiento reológico a la misma temperatura.
- 2) graficar las curvas de  $G'$  y  $G''$  (Pa) vs. frecuencia ( $\omega$ ) en escala logarítmica ocupando el factor de corrimiento vertical  $b_T$ .
- 3) realizar el corrimiento horizontal ocupando como curva base a  $G'$  (Pa), empalmado las curvas y registrando el valor de  $a_T$ .
- 4) registrando el valor de  $a_T$ .
- 5) escoger como valor final para todas las funciones viscoelásticas el mejor valor o un valor intermedio de los pasos 3 y 4 para cada temperatura; en este trabajo se decidió realizar un promedio entre los dos datos obtenidos de  $a_T$  para cada temperatura.
- 6) graficar  $\log(a_T)$  vs. temperatura y obtener las constantes para las ecuaciones de WLF y Arrhenius.



En las Gráficas 4.2.3-(1-3) se presentan los resultados correspondientes al sistema para SBC1\_5, a manera de ejemplo del procedimiento descrito anteriormente. En ellas, las flechas representan el corrimiento que se aplicó para obtener una curva maestra.

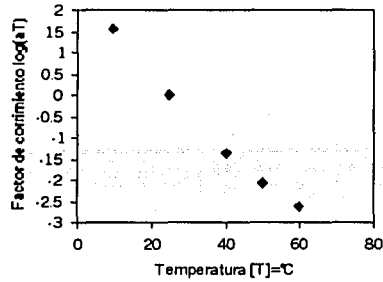
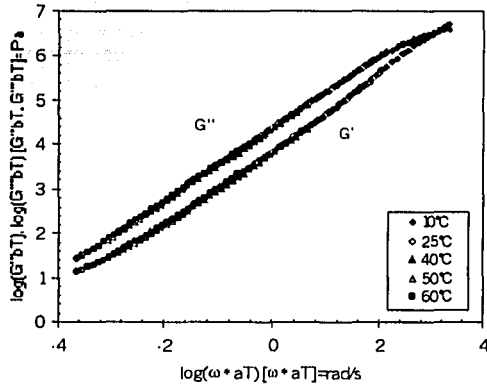


(a) Curvas de  $G'$  vs. frecuencia para SBC1\_5 a diferentes temperaturas. (b) Curva maestra de  $G'$  para SBC1\_5 y sus valores de  $a_T$ .



(a) Curvas de  $G''$  vs. frecuencia para SBC1\_5 a diferentes temperaturas. (b) Curva maestra de  $G''$  para SBC1\_5 y sus valores de  $a_T$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



(a) Gráfica 4.2.3-3. (a) Curvas maestras de  $G'$ ,  $G''$  vs. frecuencia para SBC1\_5 referidas a  $25^\circ\text{C}$ . (b) Dependencia del factor de corrimiento ( $a_T$ ) con respecto a la temperatura para SBC1\_5.

Como se puede observar en las Gráficas 4.2.3-(1 a 3), al aplicar el procedimiento PSTT se obtuvo una buena representación de la dependencia de los datos viscoelásticos con respecto a la frecuencia para la muestra SBC1\_5, dado que se cumplió con los criterios descritos anteriormente. Este procedimiento se aplicó a todas las demás muestras de MMP, para obtener curvas maestras en un intervalo amplio de frecuencias referidas a una misma temperatura, y así poder hacer un análisis comparativo entre ellas. A continuación se presentan los resultados de este procedimiento para todas las muestras con base en los factores de corrimiento  $a_T$  y  $b_T$ , y más adelante se presenta un análisis a través de las curvas maestras de los diferentes MMP.

TESIS CON  
FALLA DE CALIFICACIÓN



**4.2.4 Resultados de PSTT ( $a_T$  y  $b_T$ )**

En la Tabla 4.2.4-I (página 51) se presentan los valores de  $a_T$  para la construcción de curvas maestras referidas a 25 °C, los cuales fueron obtenidos tomando como base las curvas G' y G'', así como el promedio entre ambos.

En la Tabla 4.2.4-II se presentan los valores de corrimiento vertical  $b_T$ , los cuales resultan ser muy cercanos a 1, por lo que su efecto en el corrimiento vertical en las curvas G' y G'' vs. frecuencia fue mínimo. Aun así, en todas las curvas maestras que se construyeron se consideró el factor el  $b_T$ .

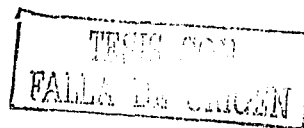
Temperatura (K)	$b_T$
283.15	1.0529
298.15	1
313.15	0.9521
323.15	0.9226
333.15	0.8949

**Tabla 4.2.4-II. Factores de corrimiento vertical  $b_T$ , con  $T_0 = 25^\circ\text{C}$**

Como se puede observar en la Tabla 4.2.4-I existe poca diferencia (< 5 %) entre los valores calculados tomado como base la curva G' y la curva G'' para todos los materiales investigados. Este resultado por lo tanto cumple con el segundo criterio de Ferry, el cual propone que se deben de utilizar los mismos valores de  $a_T$  para sobreponer todas las funciones viscoelásticas. El primer criterio de Ferry se cumplió ya que la forma de las curvas originales de todos los materiales investigados coincidieron en un amplio intervalo de frecuencias a diferentes temperaturas. Las curvas maestras de todos los materiales investigados se encuentran graficadas en el Apéndice A. El tercer criterio planteado para utilizar el PSTT se desarrollará a continuación obteniendo las constantes para las ecuaciones de WLF y Arrhenius, tomando como base los valores obtenidos de  $a_T$ . Es pertinente enfatizar que los valores de  $a_T$  que se ocuparon tanto para la construcción de las curvas maestras como para obtener las constantes de las ecuaciones WLF y Arrhenius fueron los valores promedio de  $a_T$  obtenidos de utilizar como base las curvas G' y G''.

**4.2.5 WLF y Arrhenius**

El tercer criterio planteado por Ferry [1980] es que la dependencia de  $a_T$  con respecto a la temperatura debe ser razonablemente consistente con datos reportados anteriormente. Para observar esta dependencia se hizo un análisis con base en las ecuaciones de William-Landel-Ferry (WLF) y la ecuación de tipo de Arrhenius.



		log(a <sub>T</sub> ), G'										
Temperatura (°C)	<i>maltenos3H</i>	<i>SBR 5</i>	<i>SBR 7</i>	<i>SBC1 5</i>	<i>SBC1 7</i>	<i>SBC2 5</i>	<i>SBC2 7</i>	<i>SEBS 25</i>	<i>SEBS 7</i>	<i>SBR MODIF</i>	<i>SBC1 MODIF</i>	
10	1.769	1.584	1.626	1.549	1.574	1.562	1.526	1.604	1.673	1.439	1.369	
25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
40	-1.363	-1.391	-1.272	-1.367	-1.327	-1.317	-1.318	-1.319	-1.352	-1.296	-1.329	
50				-2.072	-1.976	-2.017	-1.957		-2.058	-1.957	-2.122	
60	-2.693	-2.693	-2.442	-2.634	-2.664	-2.693	-2.643	-2.607	-2.714	-2.637	-2.744	
		log(a <sub>T</sub> ), G''										
Temperatura (°C)	<i>maltenos3H</i>	<i>SBR 5</i>	<i>SBR 7</i>	<i>SBC 5</i>	<i>SBC1 7</i>	<i>SBC2 5</i>	<i>SBC2 7</i>	<i>SEBS 25</i>	<i>SEBS 7</i>	<i>SBR MODIF</i>	<i>SBC1 MODIF</i>	
10	1.7	1.567	1.606	1.54	1.546	1.542	1.536	1.564	1.666	1.422	1.358	
25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
40	-1.267	-1.365	-1.292	-1.358	-1.337	-1.316	-1.334	-1.286	-1.355	-1.29	-1.27	
50				-2.064	-2.014	-2.026	-2.003		-2.049	-1.934	-1.999	
60	-2.458	-2.594	-2.465	-2.633	-2.686	-2.710	-2.656	-2.56	-2.725	-2.650	-2.566	
		log(a <sub>T</sub> ), PROMEDIO de G' y G''										
Temperatura (°C)	<i>maltenos3H</i>	<i>SBR 5</i>	<i>SBR 7</i>	<i>SBC1 5</i>	<i>SBC1 7</i>	<i>SBC2 5</i>	<i>SBC2 7</i>	<i>SEBS 25</i>	<i>SEBS 7</i>	<i>SBR MODIF</i>	<i>SBC1 MODIF</i>	
10	1.735	1.576	1.616	1.5445	1.56	1.552	1.531	1.584	1.6695	1.4305	1.3635	
25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
40	-1.315	-1.378	-1.282	-1.3625	-1.332	-1.317	-1.326	-1.303	-1.354	-1.293	-1.2995	
50				-2.068	-1.995	-2.022	-2.003		-2.054	-1.946	-2.0605	
60	-2.576	-2.644	-2.454	-2.6335	-2.675	-2.702	-2.649	-2.583	-2.719	-2.643	-2.655	

Tabla 4.2.4-I. Factores de corrimiento horizontales a<sub>T</sub> para maltenos y MMP con T<sub>0</sub> = 25 °C

7801001  
 FALTA DE CUBIERTA

El estudio de la dependencia de la viscosidad del asfalto con respecto a la temperatura es de gran importancia para entender los mecanismos de flujo y la relación entre las estructuras moleculares y el comportamiento reológico; dos enfoques se han utilizado con mayor frecuencia para explicar dicha dependencia: WLF y Arrhenius. Los principios de estos enfoques se presentaron en el capítulo 2.

En la tabla 4.2.5-I se presentan los valores de  $C_1$  y  $C_2$  de la ecuación de WLF aplicada a los sistemas investigados, tomando como temperatura de referencia  $T_0 = 25\text{ }^\circ\text{C}$ . Estos valores se calcularon al graficar  $(T-T_0)/\log(a_T)$  vs.  $T-T_0$ , la pendiente ( $m$ ) y la ordenada al origen ( $c$ ) de esta línea recta se relacionan con  $C_1$  y  $C_2$  de la siguiente manera:  $C_1 = -1/m$ ,  $C_2 = c/m$ . Adicionalmente, se calculó un error porcentual para evaluar la validez de la ecuación de WLF; este error se define como un error acumulado porcentual (Ec. 33)

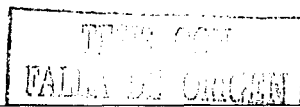
$$\text{error \%} = \sum (y(x_i) - y_i)^2 * 100 \quad (33)$$

donde  $y(x_i)$  es el valor de la función evaluada en  $x_i$  y  $y_i$  es el valor de función obtenido experimentalmente en el punto  $x_i$

Muestra	C1	C2	error %
<i>maltenos3H</i>	10.15	102.5	0.05
<i>SBR_5</i>	13.46	141.4	0.87
<i>SBR_7</i>	10.11	108.1	0.30
<i>SBC1_5</i>	14.28	151.2	1.06
<i>SBC1_7</i>	14.21	150.9	0.29
<i>SBC2_5</i>	15.09	160.5	0.09
<i>SBC2_7</i>	14.08	151	0.34
<i>SEBS_25</i>	12.29	130.7	0.17
<i>SEBS_7</i>	12.78	129.5	0.10
<i>SBR_MODIF</i>	17.68	199.1	0.38
<i>SBC1_MODIF</i>	22.94	261.6	1.03

Tabla 4.2.5-I. Valores de  $C_1$  y  $C_2$  de la ecuación de WLF para todos los materiales.

Como se puede observar en la tabla 4.2.5-I existen diferencias entre los valores de las constantes de la ecuación de WLF para los materiales analizados, pero los valores son del mismo orden de magnitud. Por otro lado, se puede concluir que la ecuación de WLF predice de manera exitosa la dependencia con la temperatura de los valores de  $a_T$  de los sistemas maltenos y MMP, dado que los valores del error % son bajos (<1.1%). Haciendo una comparación con valores de  $C_1$  y  $C_2$  reportados con anterioridad para asfaltos, Dobson [1972] reporta dos series de valores para  $C_1$  y  $C_2$  dependiendo del intervalo de temperatura; por debajo de la temperatura de referencia ( $T < T_0$ )  $C_1 = 12.5$  y  $C_2 = 142.5$ ; y por arriba de la temperatura de referencia ( $T > T_0$ )  $C_1 = 8.86$  y  $C_2 = 101.6$  los cuales son los valores universales para la ecuación de WLF. Vinogradov [1977] concuerda con el trabajo realizado por Dobson para los valores de  $C_1$  y  $C_2$  a altas temperaturas ( $T > T_0$ ) pero para valores de temperatura por debajo de  $T_0$  ( $T < T_0$ ) propone valores



## RESULTADOS, PRESENTACIÓN Y ANALISIS

de  $C_1 = 23$  y  $C_2 = 218$ . Jongepier y Kuilman [1969] proponen para asfaltos, en un intervalo de temperatura de  $-20$  a  $160$  °C, valores para  $C_1 = 7.9$  y  $C_2 = 95$  definiendo la temperatura de referencia como la temperatura a la cual la viscosidad newtoniana es  $\eta_0=2000$  Pa\*s. Por último Carreau [2000], utilizando asfaltos y AMP en un intervalo de  $0-100$  °C, calcula con una temperatura de referencia de  $30$ °C los valores de  $C_1$  y  $C_2$ , los cuales varían dependiendo de la concertación y tipo de polímero; los valores de  $C_1$  se encuentran entre  $11-16$  y para  $C_2$  se encuentran entre  $98-158$ .

Por lo tanto los valores obtenidos en este trabajo concuerdan con los trabajos reportados por otros autores, de manera que el tercer criterio propuesto por Ferry (1980) para el uso de PSTT se cumple, por lo que se puede concluir que los maltenos y los MMP, en el intervalo de temperatura utilizado, pueden ser considerados como materiales termorreológicamente simples.

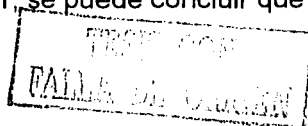
Un análisis entre las ecuaciones de Arrhenius y WLF permitió concluir cuál de estos dos modelos representa mejor la dependencia con respecto a la temperatura. En la tabla 4.2.5-II se presentan los resultados obtenidos para la ecuación de Arrhenius, donde se reporta el valor de la energía de activación ( $E_a$ ) y el error %, calculado de igual forma que el error calculado para WLF.

Muestra	$E_a$ (kJ/gmol)	error %
<i>maltenos3H</i>	150.5	15.47
<i>SBR_5</i>	151.1	6.10
<i>SBR_7</i>	143.2	12.18
<i>SBC1_5</i>	150.6	5.11
<i>SBC1_7</i>	154.9	2.69
<i>SBC2_5</i>	155.4	1.94
<i>SBC2_7</i>	154.3	1.86
<i>SEBS_25</i>	147.8	6.78
<i>SEBS_7</i>	160.7	4.72
<i>SBR_MODIF</i>	148.4	0.94
<i>SBC1_MODIF</i>	147.8	1.11

Tabla 4.2.5-II. Valores de  $E_a$  para la ecuación de Arrhenius para todos los materiales.

Comparando los errores % para WLF y Arrhenius se puede observar que en todos los casos existe un mayor error para la ecuación de Arrhenius que para la ecuación de WLF; por lo tanto se concluye que la ecuación de WLF representa mejor la dependencia del factor de corrimiento  $a_T$  y de las propiedades viscoelásticas con respecto a la temperatura que la ecuación de tipo Arrhenius.

Con base en el estudio realizado por Carreau (2000), en el cual se calculan energías de activación ( $148-184$  kJ/mol) para algunos AMP y observa que en algunos AMP, el valor de la energía de activación disminuye al adicionarle polímero al asfalto y por lo tanto hace al AMP menos sensible a cambios en la temperatura que los asfaltos sin modificar, se puede concluir que en este estudio



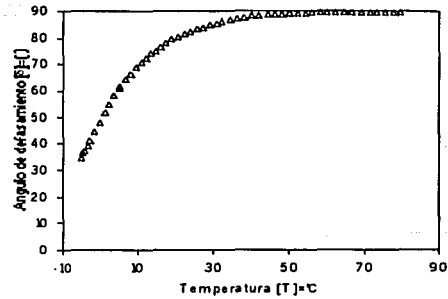
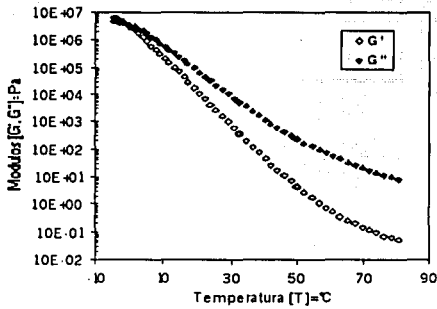
se observó el mismo efecto para algunos MMP (SBR\_7, SEBS\_25, SBR\_MODIF. y SBC1\_MODIF) pero no para todos. El efecto de la sensibilidad con respecto a la temperatura se verá más adelante con base en otros parámetros que aportan información al análisis del sistema MMP.

### 4.3 Análisis de las propiedades reológicas

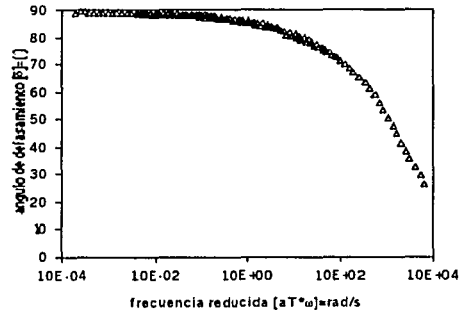
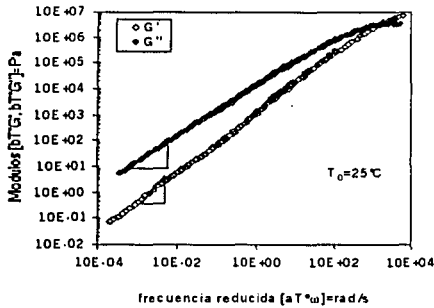
El análisis reológico, tanto de maltenos como de MMP, consistió en mediciones de flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud. A todos los materiales evaluados se les aplicaron dos diferentes tipos de barrido: el primero fue un barrido de frecuencias a deformación constante, para diferentes temperaturas; y el segundo fue un barrido de temperatura, manteniendo a una frecuencia constante en un intervalo de viscoelasticidad lineal. De acuerdo con lo descrito en el Capítulo 2, respecto de este tipo de pruebas, se puede obtener una gama de propiedades viscoelásticas que describen el comportamiento reológico de los materiales analizados.

#### 4.3.1 Análisis del comportamiento reológico de los maltenos extraídos del AC-20

El asfalto tiene un comportamiento reológico que varía desde el de un sólido elástico hasta el de un fluido viscoso o una combinación de ambos, dependiendo principalmente de la frecuencia (tiempo) y la temperatura a la que se analiza. A bajas temperaturas o altas frecuencias, el asfalto se comporta como un sólido elástico; al ir aumentando la temperatura y/o disminuyendo la frecuencia la contribución viscosa del asfalto se va haciendo cada vez más evidente; de tal manera que a altas temperaturas y/o bajas frecuencias el asfalto se comporta esencialmente como un fluido newtoniano [Lu 1997]. Este comportamiento se puede medir a través de las variables antes descritas, las cuales cuantifican el comportamiento viscoelástico del asfalto. En las Gráficas 4.3.1-1 y 4.3.1-2 se muestra la respuesta reológica de los maltenos extraídos del asfalto AC-20 de Salamanca por medio de los barridos de temperatura y de frecuencia respectivamente (curva maestra,  $T_0 = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); las variables dependientes que se grafican son el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), el módulo de disipación ( $G''$ ) y el ángulo de desfase ( $\delta$ ); y las variables independientes son la temperatura y la frecuencia reducida.



(a) Gráfica 4.3.1-1. (a)  $G'$ ,  $G''$  vs. temperatura para maltenos3H a  $\omega = 1$  rad/s; (b)  $\delta$  vs. temperatura para maltenos3H a  $\omega = 1$  rad/s.



(a) Gráfica 4.3.1-2. a) Curva maestra de  $G'$ ,  $G''$  vs. frecuencia ( $\omega \cdot a_T$ ) para maltenos3H referida a 25°C b) Curva maestra  $\delta$  vs. frecuencia ( $\omega \cdot a_T$ ) para maltenos3H referida a 25°C.

En las Gráficas 4.3.1-1 y 4.3.1-2 se observa que la transición es muy corta de la zona vítrea a la zona de flujo o terminal para los maltenos extraídos del asfalto AC-20. Esta denominación por zonas del comportamiento reológico del asfalto (o maltenos para este caso) tiene sus bases en el estudio reológico de polímeros. En la mayoría de los materiales poliméricos con pesos moleculares por encima del peso molecular crítico  $M_c$ , se acostumbra identificar cuatro zonas viscoelásticas: vítrea, transición, meseta o plástica y terminal o de flujo.

En el caso del asfalto o de materiales provenientes del asfalto, la composición química es muy variada, con una gran gama de compuestos químicos, los cuales afectan las propiedades reológicas [Wolfe, 1988], esto a diferencia de la mayoría de los sistemas poliméricos estudiados, los cuales tienen composición química mucho menos variada. Por lo tanto, el análisis reológico de materiales como el asfalto se vuelve complicado.

Los maltenos extraídos del asfalto AC-20 exhibieron una transición rápida de la zona vítrea a la zona terminal, este comportamiento se puede observar en la curva maestra representada por la función viscoelástica del ángulo de desfase ( $\delta$ ) vs. frecuencia (Figura 4.3.1-2(b)). En tal gráfica se evalúa un intervalo amplio de

TESIS CON  
FALLA DE COPIA

frecuencias donde el fluido presenta valores característicos de un fluido puramente viscoso con ángulos de desfase cercanos a  $90^\circ$ ; al ir aumentando la frecuencia, en un intervalo corto el material presenta un decaimiento monótono en  $\delta$ . En la Gráfica 4.3.1-2(a) se puede corroborar la presencia de una zona terminal y una zona vítrea; en la zona de bajas frecuencias la curva de  $G''$  presenta una pendiente de 1, en tanto que la pendiente de la curva  $G'$  es cercana a 2, ambos valores son característicos de la zona terminal; por lo tanto se concluye que se tiene una zona terminal definida. Por lo que corresponde a la zona vítrea en la Gráfica 4.3.1-2(a), ésta se puede observar que a altas frecuencias, los valores de  $G'$  y  $G''$  son elevados ( $>10^5$  Pa) y que existe un punto de cruce de las funciones  $G''$  y  $G'$ , a partir del cual  $G'$  es mayor que  $G''$ .

El hecho de que se presente una transición entre las zonas vítrea y terminal, sin que haya una zona de meseta, indica que el sistema no presenta entrecruzamiento o restricciones topológicas (como las descritas para un sistema polimérico) que impidan movimientos configuracionales de largo alcance. Por otro lado, tomando en cuenta la denominación propuesta por Saal y Labout [1940] para caracterizar a los asfaltos, y el trabajo realizado por van der Poel [1954], se puede considerar a los maltenos como un asfalto tipo-sol, dado que tienen una concentración muy baja de asfaltos y exhibe una rápida transición de la zona vítrea a la zona terminal. Aunque esta denominación está basada en un sistema coloidal, el cual tiene una fase dispersa, en este caso la mayoría de la fase dispersa fue removida; por lo tanto, es apropiado identificar a los maltenos utilizados como sistema tipo-sol.

Con respecto a los barridos de temperatura, que están en la Gráfica 4.3.1-1, en ellos se observó un comportamiento muy parecido a los barridos de frecuencia. Se puede notar que los barridos de temperatura y frecuencia son cualitativamente un espejo uno del otro [Martínez-Boza 2001]; sin embargo, más adelante se observará que, aunque muy parecidos, cualitativamente cada barrido proporciona información valiosa.

### **4.3.2 Características de los polímeros modificantes**

Como se mencionó anteriormente las propiedades de los sistemas de asfalto modificado con polímeros dependen de las propiedades intrínsecas, tanto del asfalto a modificar como de los polímeros modificantes. Por lo tanto, es necesario tener presentes las características de la cadena polimérica modificante, para explicar el comportamiento reológico de los MMP. En la tabla 4.3.2-I se presentan las características principales de los polímeros modelo (es decir polímeros con características moleculares bien definidas) que se utilizaron en este estudio; en ella se puede observar que todos los polímeros tienen una estructura lineal y que existen 2 diferentes arreglos de copolímeros con base en su distribución monomérica en bloque: tribloque y dibloque. Los copolímeros en dibloque (SBR, SBC1, SBC2) presentan un bloque de estireno y un bloque de butadieno en diferentes porcentajes. El copolímero tribloque (SEBS) presenta dos

bloques de estireno y un bloque de butadieno-etileno en medio de los dos bloques de estireno. Adicionalmente, los copolímeros dibloque SBC1 y SBC2 están funcionalizados con un grupo carboxilo al final del bloque butadiénico. Con respecto a los dos copolímeros funcionalizados la diferencia entre ellos es el peso molecular en peso (Mw):  $Mw_{SBC1} < Mw_{SBC2}$ . Con base en su peso molecular, los polímeros usados como modificantes, se pueden ordenar de la siguiente manera:  $SBC2 > SBC1 > SBR > SEBS$ . En términos de su contenido de estireno presente en el polímero el orden sería:  $SEBS > SBR > SBC2 = SBC1$ . Por lo tanto se puede observar que existen diferencias notables entre los polímeros seleccionados para realizar la modificación de maltenos; en los siguientes párrafos se hará un análisis del comportamiento reológico que tuvieron cada uno de los sistemas MMP.

Polímero	SBR	SBC1	SBC2	SEBS
Estructura	lineal	lineal	Lineal	lineal
Copolímero	di-bloque estireno-butadieno (SBR)	di-bloque estireno-butadieno funcionalizado (SBC)**	di-bloque estireno-butadieno funcionalizado (SBC)**	tri-bloque estireno-butadieno-estireno hidrogenado (SEBS)
% de estireno	25	20	20	30
Peso molecular, Mw	112,000	250,000	285,000	82,000
Polidispersidad, Mn/Mw	1.05	1.1	1.2	1.1

\*\*Grupo funcional: carboxilo.

Tabla 4.3.2-I. Características de los polímeros utilizados en la modificación de maltenos.

### 4.3.3 Análisis del comportamiento reológico de los MMP

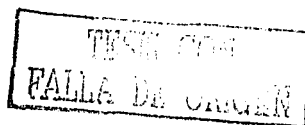
Con el fin de caracterizar reológicamente a los MMP se realizaron barridos de frecuencia y temperatura a deformación constante para todas las mezclas. En la siguiente sección se presenta los resultados de estos barridos para cada una de las mezclas a sus diferentes concentraciones de polímero; en cada uno de los diagramas que se muestra también está la curva referente al comportamiento reológico de los maltenos extraídos del AC-20, con la finalidad de establecer una comparación entre los maltenos y las mezclas malteno-polímero. Se gráficán las propiedades viscoelásticas de ángulo de desfase ( $\delta$ ) y módulo de almacenamiento ( $G'$ ) dado que son propiedades que tienen comportamientos interesantes para los sistemas de malteno-polímero.

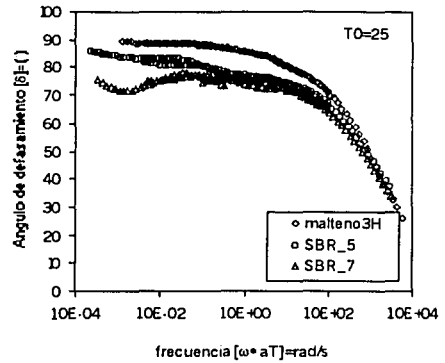
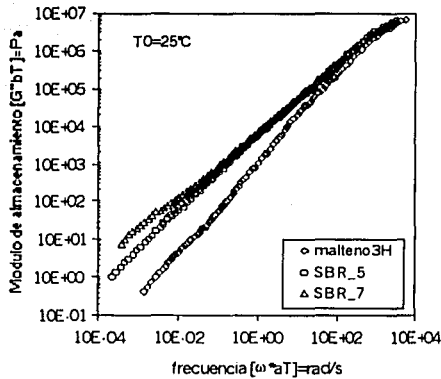


#### 4.3.3.1 Sistema modificado con copolímero dibloque estireno-butadieno (SBR)

Se acostumbra modificar al asfalto con polímeros elastoméricos, para mejorar el funcionamiento de éste en carreteras y otras aplicaciones. Como se ha mencionado anteriormente, el mayor problema de los materiales asfálticos es su poca elasticidad a altas temperaturas y su alta rigidez a bajas temperaturas, lo que lleva a deformaciones permanentes y desgaste acelerado de la malla asfáltica. Se ha encontrado que el uso de polímeros estireno-butadieno como modificadores de asfalto mejora las propiedades elásticas del material, así como también que disminuye la susceptibilidad a las fracturas. Por lo tanto, al realizar pruebas reométricas a los MMP, un parámetro de importancia fundamental es la respuesta elástica del material en todo el intervalo de frecuencias y temperatura, ya que esto permite investigar cuál es la influencia del polímero modificante en el comportamiento de este sistema compuesto MMP.

En las Gráficas 4.3.3.1-1 y 4.3.3.1-2 se presenta el comportamiento reológico de maltenos modificados con un polímero dibloque estireno-butadieno (SBR) a dos diferentes porcentajes en peso de polímero: 5 y 7 % denominados SBR\_5 y SBR\_7 respectivamente; también se presenta la respuesta reológica de los maltenos sin modificar. En estas gráficas se puede observar que la presencia del polímero tiende a aumentar la elasticidad de la mezcla a altas temperaturas (Gráfica 4.3.3.1-2) o a bajas frecuencias (Gráfica 4.3.3.1-1); este efecto se puede observar en las dos variables viscoelásticas gráficas,  $\delta$  y  $G'$ . Recordando que  $\delta$  es una medida de la viscoelasticidad del material, y que tiene dos límites: cuando  $\delta \rightarrow 0^\circ$  al material se le considera un sólido elástico; y cuando  $\delta \rightarrow 90^\circ$  se considera como un fluido viscoso. Por otro lado,  $G'$  representa la cantidad de energía almacenada por el material en cada ciclo de deformación, por lo tanto al aumentar este valor significa que el material es capaz de almacenar mayor cantidad de energía, y por lo tanto, se vuelve mas elástico. En la zona de bajas temperaturas ( $<10^\circ\text{C}$ ) y altas frecuencias las curvas tanto de  $\delta$  como de  $G'$  de las dos concentraciones de polímero y del sistema sin modificar son similares; esto significa que las propiedades de los maltenos son las que predominan en la respuesta reológica, es decir, que la presencia del polímero no es muy importante. Sin embargo, en el intervalo antes mencionado, a medida que la temperatura disminuye o se aumenta la frecuencia,  $G'$  de los sistema modificados es menor que la  $G'$  del sistema sin modificar, y esto se puede interpretar en términos de una disminución en la cantidad de energía almacenada y, consecuentemente en un aumento en la cantidad de energía disipada por flujo. Esto implica que la presencia del SBR hace al material más flexible a bajas temperaturas y menos susceptible a fracturas, ya que es capaz de disipar energía al fluir.

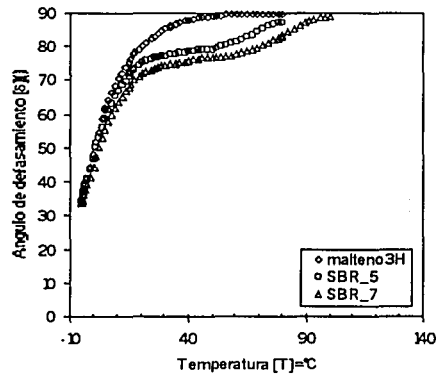
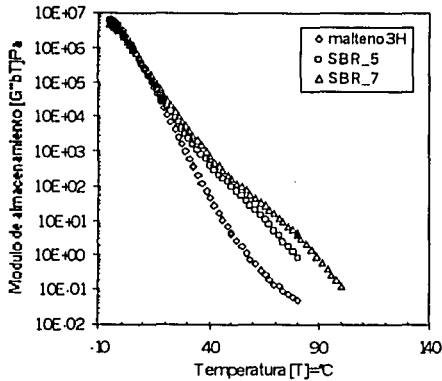




(a)

(b)

Gráfica 4.3.3.1-1. Curvas maestras referidas a 25°C para mallenos, SBR\_5, SBR\_7. (a) módulo de almacenamiento vs. frecuencia. (b) ángulo de desfase vs. frecuencia.



(a)

(b)

Gráfica 4.3.3.1-2. Barrido de temperatura para mallenos, SBR\_5, SBR\_7. a 1 rad/s (a) módulo de almacenamiento vs. temperatura. (b) ángulo de desfase vs. temperatura.

Los perfiles de barridos de temperatura y de curvas maestras se pueden analizar mediante los criterios empleados por Lu [1997], quien estudió la caracterización del comportamiento reológico de diferentes tipos de asfaltos modificados con polímeros SBS, lineales y ramificados. Al igual que en sistemas poliméricos, el autor considera la existencia de 4 zonas viscoelásticas para asfaltos modificados, basándose en los máximos y los mínimos que presenta el ángulo de desfase al hacer un barrido de temperaturas. En la zona de bajas temperaturas la presencia de un máximo representa cualitativamente el punto medio de la zona de transición, mientras que la presencia de un mínimo a mayor temperatura representa la existencia de una zona de meseta para luego pasar a la zona terminal a altas temperaturas.

En la Figura 4.3.3.1-a se presenta una de las gráficas obtenidas por Lu, en la cual se observan las zonas antes descritas.

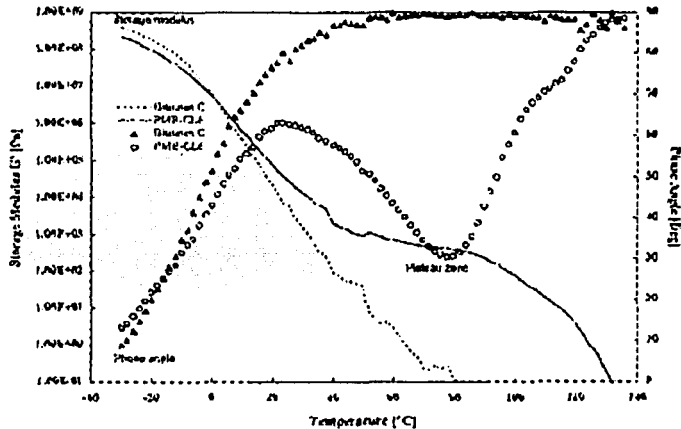
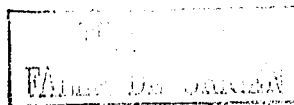


Figura 4.3.3.1-a. Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y ángulo de desfase ( $\delta$ ) en función de la temperatura para asfalto sin modificar y asfalto modificado con 6% de polímero SBS lineal. Frecuencia 1 rad/s. [Lu, 1997] (Revisar el contexto de esta parte para ver si es posible aclarar)

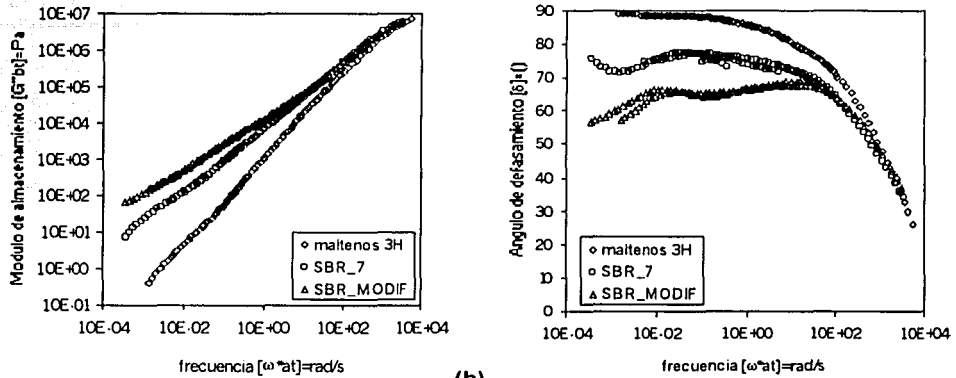
X. Lu interpreta estas cuatro zonas viscoelásticas en forma similar a la que se utiliza en sistemas poliméricos. Por lo tanto, la presencia de una zona de meseta en AMP caracterizada por un mínimo en el ángulo de desfase ( $\delta$ ) a altas temperaturas, puede indicar la presencia de una red elástica polimérica o de entrecruzamientos, la cual se puede deber a la tendencia de la parte estirénica del polímero a formar entrecruzamientos físicos formados por el alto punto vítreo del estireno. Por otro lado, hace notar que en los asfaltos utilizados ninguno presenta una zona de meseta, y por lo tanto, la transición es directa entre la zona vítrea y la zona terminal; este efecto se atribuye a la dificultad del asfalto para formar asociaciones moleculares capaces de crear una red. Concluye que, al modificar los asfaltos que utilizó con polímeros SBS, las propiedades elásticas a altas temperaturas se mejoraban así como también la flexibilidad de la mezcla a bajas temperaturas; esta mejora de las propiedades reológicas depende no sólo del polímero empleado en la modificación, sino también en buena parte de las características del asfalto que se modifica. Por considerarlo aplicable, se tomó el enfoque utilizado por X. Lu para explicar las diferentes zonas viscoelásticas que se presentan en los MMP.

Con base en lo anterior los resultados de la caracterización reológica de las muestras de MMP SBR\_5 y SBR\_7 que se presentan en las Gráficas 4.3.3.1-1 y 2 indican que para las mezclas de SBR no existen mínimos ni máximos en  $\delta$  para el barrido de temperatura; sin embargo,  $\delta$  permanece relativamente constante en el intervalo de temperatura de 30-50°C para SBR\_5 y 30-60°C para SBR\_7, después del cual empieza a aumentar hasta 90°; por lo tanto, esta zona se podría

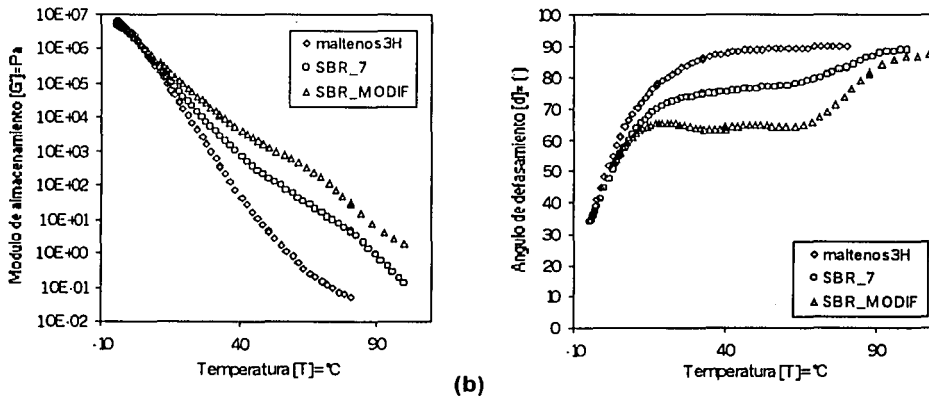


considerar como una zona de transición más amplia que la correspondiente a los maltenos, los cuales pasan de la zona vítrea a la zona viscosa de manera rápida. Por parte del barrido de frecuencia,  $\delta$  presenta un mínimo para SBR\_7 (alrededor de  $1.4E-3$  rad/s), aunque no muy pronunciado. Estos resultados indican que estos sistemas muestran cierto grado de entrecruzamientos físicos debido a la presencia del bloque de PS los cuales restringen el movimiento de largo alcance de las cadenas poliméricas. Una explicación para este comportamiento reológico, con base en la arquitectura de la cadena, es que la punta de la parte butadiénica que no está sujeta por medio de los entrecruzamientos físicos de los dominios PS, es capaz de disipar esfuerzos reptando en la matriz de butadienos. Esta explicación resulta conveniente para explicar el por que los sistemas de SBR\_5 y SBR\_7 no presentan una zona de meseta, la cual se ha explicado en términos de la presencia de un sistema con entrecruzamientos o restricciones topológicas, los cuales impedirían movimientos por reptación [Mckay 1995].

En sistemas modificados con polímeros es común el uso de un agente reticulante para estabilizar a la mezcla, dado que se ha visto que los sistemas asfalto-polímero son parcialmente inmiscibles. Al ocurrir la reticulación del polímero mejoran las propiedades reológicas de la mezcla dándole un carácter más elástico a altas temperaturas, sin perder flexibilidad a temperaturas bajas; otra consecuencia es que el sistema asfalto-polímero obtiene mejor dispersión del polímero. Para los sistemas maltenos-polímero se probó un agente reticulante, producido por la compañía americana Texpar, para observar el efecto que tendría sobre un sistema de malteno-polímero, el cual es diferente en composición a los sistemas asfalto-polímero. En las Gráficas 4.3.3.1-3 y 4.3.3.1-4 se observa el comportamiento reológico de maltenos modificados con polímero SBR a una concentración de 7% de polímero con y sin agente reticulante. En dichas gráficas se observa que, tanto a bajas temperaturas ( $<10$  °C) como a altas frecuencias ( $>1E2$  rad/s), el efecto del agente reticulante no es observable ya que la respuesta reológica es muy similar en todas las funciones viscoelásticas. A medida que la temperatura aumenta el efecto del agente reticulante se hace evidente mediante una respuesta más elástica que la comparada con el sistema sin agente reticulante.

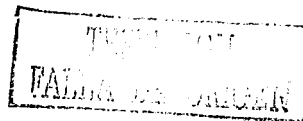


(a) Gráfica 4.3.3.1-3. Curvas maestras referidas a 25°C para maltenos, SBR\_7, SBR\_MODIF. a) módulo de almacenamiento vs. frecuencia. b) ángulo de desfase vs. frecuencia.



(a) Gráfica 4.3.3.1-4. Barrido de temperatura para maltenos, SBR\_7, SBR\_MODIF. a) módulo de almacenamiento vs. temperatura. b) ángulo de desfase vs. temperatura.

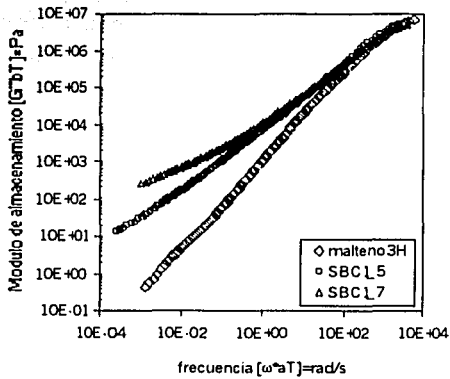
En términos de las diferentes zonas viscoelásticas ya mencionadas se observa un cambio en la respuesta del material con modificante; el SBR\_MODIF, el cual contiene agente reticulante, exhibe una zona de transición más amplia, tanto para las pruebas de temperatura como las de frecuencia; y el ángulo de desfase es menor que el del sistema sin modificante (SBR\_7), ambos a una misma concentración de polímero. Este efecto es importante dado que a la misma concentración de polímero el uso de un agente reticulante da como resultado un material más elástico; por otro lado también se demuestra que el efecto del agente reticulante tiene efectos importantes no sólo en la estabilización del asfalto, sino también afecta de manera positiva las propiedades viscoelásticas de la repuesta reológica de los maltenos-polímero sin que necesariamente exista una fase asfáltica.



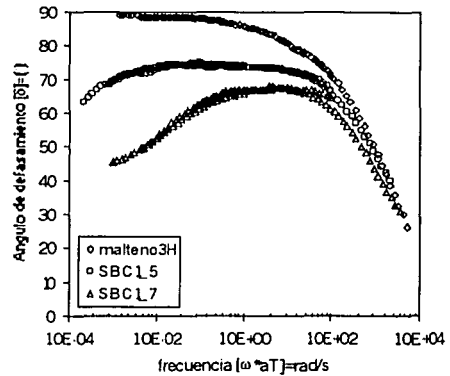
#### 4.3.3.2 Sistema modificado con copolímero dibloque estireno-butadieno funcionalizado con un grupo carboxilo (SBC1)

El uso de polímeros funcionalizados para la modificación de asfaltos ha sido una línea de investigación relativamente reciente. En este estudio se utilizaron dos copolímeros del tipo SB funcionalizados con grupos carboxilo para estudiar el comportamiento de estos materiales en la modificación de la parte malténica del asfalto AC-20. Los polímeros funcionalizados fueron obtenidos a partir de hacer reaccionar un polímero SB "vivo" con anhídrido ftálico [García Leiner 1999]. Con estas pruebas se pretende estudiar el efecto que tendría la presencia del grupo carboxilo en las propiedades del malteno modificado.

En las Gráficas 4.3.3.2-1 y 4.3.3.2-2 se presenta el comportamiento reológico de los maltenos modificados con polímero SBC1 a diferentes concentraciones: 5 y 7 % en peso, denominadas SBC1\_7 y SBC1\_5 respectivamente. Las propiedades del polímero SBC1 fueron descritas en la Tabla 4.3.2-I, en la cual se observa que es un polímero con baja polidispersidad (1.1) y con un porcentaje en peso de estireno del 20%. En las curvas reológicas se puede observar que la presencia del polímero resulta en un aumento sustancial del comportamiento elástico del material con respecto al sistema sin modificar (maltenos3H). En las curvas maestras (Gráfica 4.3.3.2-1(b)) para las dos concentraciones de polímero se observa este comportamiento desde las frecuencias más bajas hasta una frecuencia de  $10^2$  rad/s, en donde el ángulo de desfase presenta una disminución en todo el intervalo de frecuencias; este efecto también se observa en el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) que presenta para SBC1\_7 un valor 120 veces mayor que para maltenos a  $10^{-2}$  rad/s y de 30 veces para SBC1\_5 a la misma frecuencia ( $10^{-2}$  rad/s). Adicionalmente, en la curva maestra para SBC1\_7 a bajas frecuencias se observa una característica principal de la zona de meseta [Ferry, 1980], la cual es la disminución del ángulo de desfase por debajo de  $45^\circ$ ; es decir, que  $G' > G''$ . Comparando los tres sistemas (maltenos3H, SBC1\_5 y SBC1\_7) en una zona de bajas frecuencias, cada sistema presenta comportamientos diferentes; mientras los maltenos3H a estas frecuencias se encuentran en una zona terminal o de flujo, SBC1\_5 presenta una zona de transición parecida a una zona de meseta, y SBC1\_7 presenta una zona de meseta bien definida la cual muestra interacciones polímero-polímero que restringen la reptación de las cadenas poliméricas. Con respecto a la zona de altas frecuencias, la presencia del polímero no afecta mucho en sus propiedades, esto se puede deber a que en esta zona el efecto que domine sea el de la parte malténica la cual se comporta como un sólido elástico y por lo tanto la presencia del polímero no aporte en las propiedades reológicas.

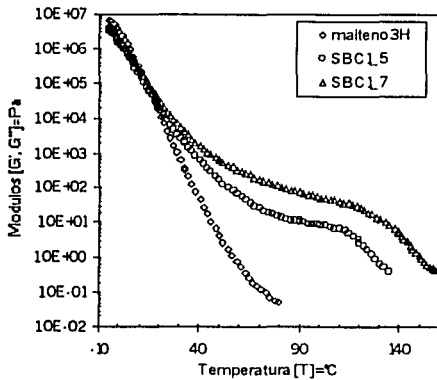


(a)

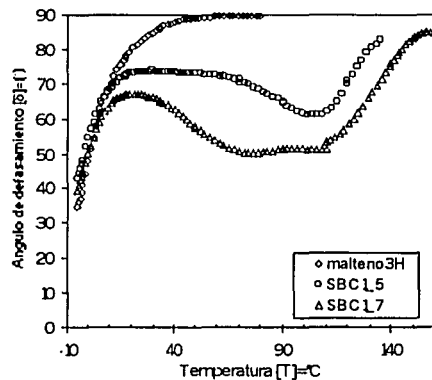


(b)

Gráfica 4.3.3.2-1. Curvas maestras referidas a 25°C para maltenos, SBC1.5, SBC1.7. (a) módulo de almacenamiento vs. frecuencia. (b) ángulo de desfase vs. frecuencia.



(a)



(b)

Gráfica 4.3.3.2-2. Barrido de temperatura para maltenos, SBC1.5, SBC1.7 a 1 rad/s. (a) módulo de almacenamiento vs. temperatura. (b) ángulo de desfase vs. temperatura.

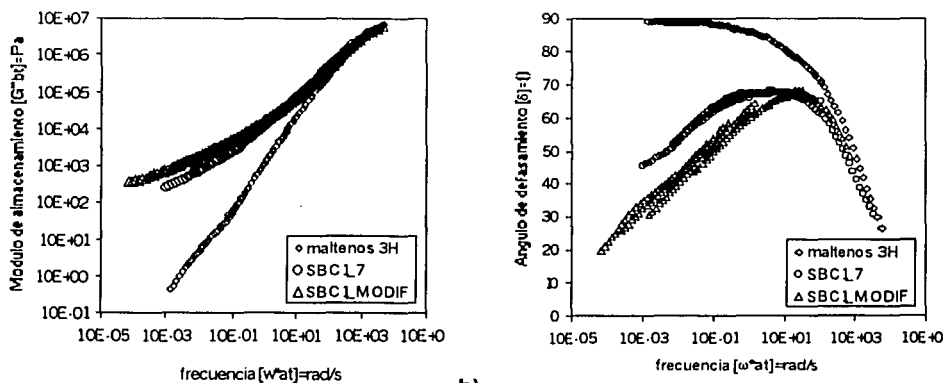
Con respecto al barrido de temperaturas (Gráfica 4.3.3.2-2) se observa la presencia de las cuatro zonas viscoelásticas para SBC1.7 y SBC1.5. Con respecto a  $\delta$  para SBC1.5 existe un intervalo de temperatura (20-60 °C) donde  $\delta$  permanece constante y que se podría definir como una zona de transición, para luego disminuir a un mínimo en 105°C, marcando la zona de meseta; y por último la zona terminal. Con respecto a SBC1.7,  $\delta$  tiene un máximo definido a 21°C el cual se interpreta como el inicio de la zona de transición, para luego disminuir a la zona de meseta donde  $\delta$  es independiente de la temperatura (65-110 °C) y, por último, la zona terminal, la cual está marcada con el aumento en el ángulo de desfase. El comportamiento de ambas muestras es cualitativamente semejante, sin embargo a mayor concentración de polímero SBC1.7 las zonas viscoelásticas están mejor definidas y, por lo tanto, se puede concluir que en el intervalo de

TRIPLO  
FALLA DE ORIGEN

## RESULTADOS, PRESENTACIÓN Y ANALISIS

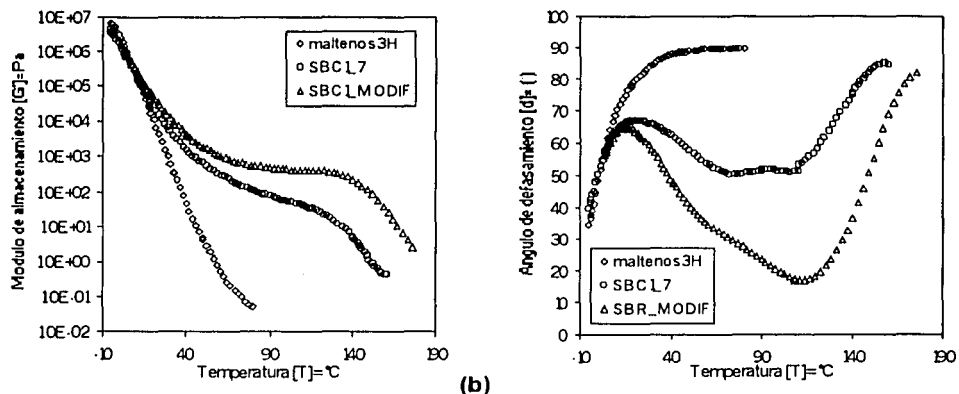
concentraciones de polímero investigado (5-7%) un aumento en la cantidad de polímero se traduce en una mejora de las propiedades del malteno.

Al igual que para los sistemas modificados con polímero SBR, el sistema modificado con SBC\_1, también se investigó el efecto que tendría la incorporación de un agente reticulante en el sistema de malteno-polímero. Los dos polímeros utilizados para observar el efecto del agente reticulante tienen características similares en su estructura, dado que los dos son dibloque pero difieren en el peso molecular ( $MW_{SBR} < MW_{SBC_1}$ ) y que el polímero SBC\_1 es funcionalizado con un grupo carboxilo. En las Gráficas 4.3.3.2-3 y 4.3.3.2-4 se presenta el comportamiento reológico de los sistemas malteno/polímero/agente reticulante; en ellas se observa que el agente reticulante tiene un gran efecto en la respuesta reológica del material a altas temperaturas y a bajas frecuencias. Para la muestra SBC1\_7, como se había visto con anterioridad, modificaba de manera sustancial a los maltenos, aumentando la elasticidad y presentado una zona de meseta. Para el caso de SBC1\_MODIF el cual contiene la misma cantidad de polímero que el SBC1\_7 pero con la presencia de un agente reticulante, se observa una zona de meseta más marcada, porque adicionalmente a la disminución del ángulo de desfase por debajo de  $45^\circ$  en el barrido de temperatura se observa un intervalo de temperaturas donde el módulo de almacenamiento permanece constante a  $10^3$  Pa, lo cual se interpreta como un módulo de meseta, como el que se presenta en algunos sistemas poliméricos (Gráfica 4.3.3.2-4), la cual es una característica principal de la zona de meseta en sistemas poliméricos. De acuerdo con los criterios adoptados, se concluye que SBC1\_MODIF es un sistema donde existen restricciones topológicas para la reptación del polímero, las cuales se manifiestan a altas temperaturas he impiden que el material tenga un comportamiento predominantemente viscoso a altas temperaturas, como el que se observó para los maltenos sin modificar a las mismas temperaturas.



a) Gráfica 4.3.3.2-3. Curvas maestras referidas a 25°C para maltenos, SBC1\_7, SBC1\_MODIF. a) módulo de almacenamiento vs. frecuencia. b) ángulo de desfase vs. Frecuencia.





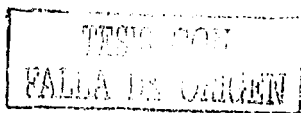
(a) Gráfica 4.3.3.2-4. Barrido de temperatura para maltenos, SBC1\_7, SBC1\_MODIF. a 1 rad/s a) módulo de almacenamiento vs. temperatura. b) ángulo de desfase vs. temperatura.

El mecanismo por el cual el agente reticulante interactúa con los diferentes compuestos de la mezcla malteno-polímero se puede inferir a partir de estas pruebas. Es conveniente recordar que dado que los polímeros se diferencian uno de otro en que las cadenas de SBR son menores que las de SBC1, y que este último contiene un grupo carboxilo al final de la cadena, mientras que el SBR sólo tiene un grupo metilo. Por lo tanto la respuesta reológica del sistema SBR\_MODIF no fue de la misma magnitud que para el sistema SBC1\_MODIF, se puede inferir que el agente reticulante interactúa con la cadena polimérica, dando como resultado el efecto de tener una cadena polimérica reticulada; es decir, un sistema aparentemente más entrelazado, donde las cadenas poliméricas son más largas o interactúan con mayor fuerza entre ellas o con el medio. Esta interacción entre el sistema malteno/polímero/agente reticulante se tendría que estudiar más a fondo para poder explicar de manera más sustancial las diferentes interacciones que existen.

#### 4.3.3.3 Sistema modificado con copolímero dibloque estireno-butadieno funcionalizado con un grupo carboxilo (SBC2)

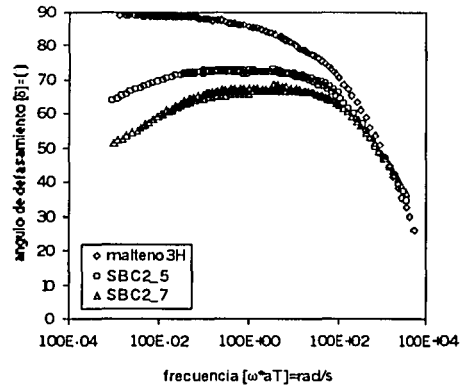
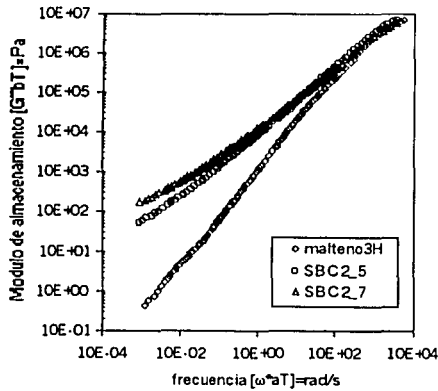
El polímero SBC2 es un copolímero estireno-butadieno funcionalizado con un grupo carboxilo semejante al SBC1, con la diferencia de que el peso molecular del SBC2 es mayor que el del SBC1 y, por lo tanto, la diferencia entre el comportamiento reológico que puedan presentar estos dos polímeros será en gran medida debido a la diferencia en el peso molecular.

En las Gráficas 4.3.3.3-1 y 4.3.3.3-2 se presenta el comportamiento reológico de maltenos modificados con el polímero SBC2 a dos concentraciones: 5 y 7 % en peso, denominados SBC2\_5 y SBC2\_7 respectivamente. En dichas gráficas se observa el efecto que tiene el adicionarle el polímero SBC2 sobre las propiedades viscoelásticas de  $\delta$  y  $G'$ . Analizando el comportamiento reológico en función del ángulo de desfase, para SBC2\_5 y SBC2\_7 presentan un intervalo de



## RESULTADOS, PRESENTACIÓN Y ANALISIS

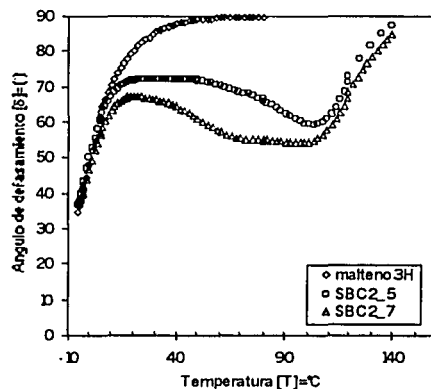
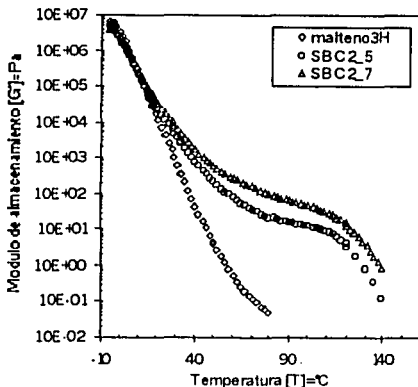
frecuencias donde  $\delta$  no varía significativamente. Para SBC2\_5 este intervalo es de .05-10 rad/s, con  $\delta \sim 72^\circ$ , y para SBC2\_7 es de .1-10 rad/s con  $\delta \sim 66^\circ$ ; por lo tanto, a medida que la cantidad de polímero aumenta, disminuyen tanto el intervalo de frecuencias, donde  $\delta$  permanece relativamente constante, como el valor de  $\delta$ . En ambos casos este intervalo de  $\delta$  constante se identifica como una zona de transición, dado que al seguir disminuyendo la frecuencia para ambos casos se observa una disminución en el ángulo de desfase, lo cual se podría considerar como el inicio de una zona de meseta. Adicionalmente, en las mezclas SBC2\_5 y SBC2\_7, al igual que para los sistemas anteriores, se observa un aumento para el valor de  $G'$  con respecto al valor para los maltenos a una frecuencia de  $10^{-2}$  rad/s de 53 y 120 veces para SBC2\_5 y SBC2\_7 respectivamente. Más adelante se hará un análisis comparando todas las mezclas investigadas.



(a)

(b)

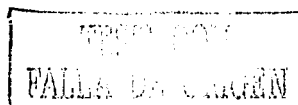
**Gráfica 4.3.3.3-1. Curvas maestras referidas a 25°C para maltenos, SBC2\_5, SBC2\_7. (a) módulo de almacenamiento vs. frecuencia. (b) ángulo de desfase vs. frecuencia.**



(a)

(b)

**Gráfica 4.3.3.3-2. Barrido de temperatura para maltenos, SBC2\_5, SBC2\_7. a 1 rad/s (a) módulo de almacenamiento vs. temperatura. (b) ángulo de desfase vs. temperatura.**

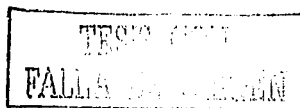


Por lo que toca al barrido de temperaturas a frecuencia constante, (Gráfica 4.3.3.3-2) se observa un comportamiento similar al de las mezclas con SBC1. Para la mezcla de SBC2\_5 presenta un intervalo (20-50 °C) donde el  $\delta$  permanece relativamente constante a 72° el cual se puede denominar como una zona de transición, para luego disminuir hasta llegar a un mínimo en  $\delta$  igual a 59° a una temperatura de 103°C, marcando una zona de meseta y por último un ascenso de  $\delta$ , la cual sería la zona terminal. Por parte de SBC2\_7,  $\delta$  tiene un máximo definido en  $\delta$  de 67° a una temperatura de 20°C indicando la zona de transición, para luego disminuir a una región (70-100°C) donde permanece relativamente constante a un valor de ~54° el cual se definiría como una zona de meseta seguida por una zona terminal.

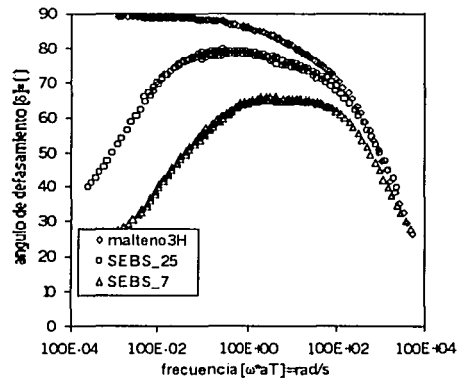
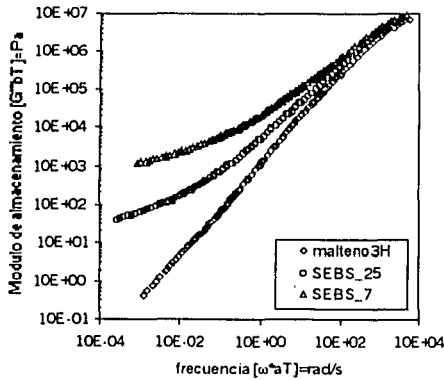
### 4.3.3.4 Sistema modificado con copolímero tri-bloque poliestireno-poli(etileno-co-butadieno)-poliestireno (SEBS).

La gran mayoría de los estudios realizados de modificación de asfaltos utilizando polímeros estireno-butadieno centran su estudio en el uso de polímeros con una arquitectura de tribloque estireno-butadieno-estireno (SBS) [Piazza, 1978, Kraus 1982, Adedeji 1996, Lu 1997]. La razón por la cual este tipo de polímeros es preferido es por la morfología bifásica que forma, a base de dominios esféricos rígidos de estireno que actúan como puntos de entrecruzamientos envueltos en una malla butadiénica deformable, confieren al polímero la habilidad de formar una red elastomérica tridimensional con grandes ventajas para la modificación de asfaltos. Otro tipo de especie de polímeros semejantes al SBS son los polímeros estireno-b-(etileno-co-butadieno)-b-estireno (SEBS) los cuales son básicamente polímeros SBS hidrogenados.

En las Gráficas 4.3.3.4-1 y 4.3.3.4-2 se presenta el comportamiento reológico de los maltenos modificados con polímero SEBS a dos concentraciones diferentes: 2.5% y 7% denominados SEBS\_25 y SEBS\_7 respectivamente. Al comparar el comportamiento reológico de los MMP utilizando el polímero SEBS con los maltenos sin modificar, hay gran diferencia en las propiedades reológicas (4.3.3.4-1 y 4.3.3.4-2). Por parte de la curva maestra (Gráfica 4.3.3.4-1) para SEBS\_25 y SEBS\_7, referida a 25°C, se observa que aun a bajas concentraciones de polímero existe un sistema entrecruzado, dado que a bajas frecuencias  $6.5 \cdot 10^{-4}$  y .02 rad/s para SEBS-25 y SEBS\_7 respectivamente,  $\delta=45^\circ$  y  $G'=G''$ , y a frecuencias más bajas  $\delta < 45^\circ$  y  $G' > G''$ , lo cual según Ferry [1980] representa una característica propia de una zona de meseta, que es una ramificación de un sistema polimérico con entrecruzamientos y restricciones topológicas. Este comportamiento se debe a que los polímeros SEBS tienen dos bloques de estireno en las puntas de la cadena polimérica, que son capaces de crear una red tridimensional, que está físicamente entrecruzada por los dominios rígidos estirénicos, los cuales impiden que la parte butadiénica de la cadena pueda reptar.



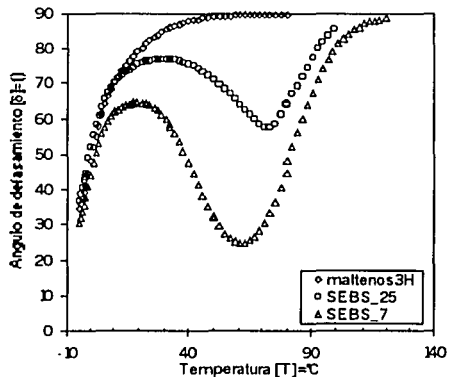
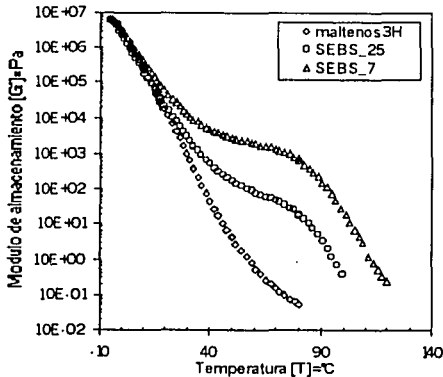
Adicionalmente para la muestra de SEBS\_7 a frecuencias bajas ( $<10^{-2}$ ) se empieza a observar que  $G'$  muestra una tendencia a permanecer constante con respecto a la frecuencia, lo cual reafirma la presencia de una zona de meseta caracterizada por un módulo de meseta ( $G_N^0$ ), el cual para sistemas poliméricos es de importancia, dado que es una constante característica de las especies (García Leiner 1999). Comparando este sistema en términos de  $G'$  con el sistema sin modificar a bajas frecuencias ( $10^{-2}$  rad/s) se observa un aumento de 33 y 474 veces el valor del módulo de almacenamiento para SEBS\_25 y SEBS\_7 respectivamente, lo cual indica una notable incremento en las propiedades elásticas del materia en un amplio intervalo de frecuencias.



(a)

(b)

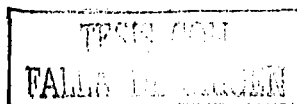
Gráfica 4.3.3.4-1. Curvas maestras referidas a 25°C para maltenos, SEBS\_5, SEBS\_7. (a) módulo de almacenamiento vs. frecuencia. (b) ángulo de desfase vs. frecuencia.



(a)

(b)

Gráfica 4.3.3.4-2. Barrido de temperatura para maltenos, SEBS\_5, SEBS\_7. a 1 rad/s (a) módulo de almacenamiento vs. temperatura. (b) ángulo de desfase vs. temperatura.



Por lo que toca al barrido de temperaturas, en ambos sistemas se observa tanto un mínimo como un máximo en el ángulo de desfase. Para SEBS\_25 el máximo en el ángulo de desfase es de  $77^\circ$  a una temperatura de  $29^\circ\text{C}$ , en tanto que para SEBS\_7 el máximo es de  $64^\circ$  a  $19.2^\circ\text{C}$ , y el mínimo es de  $57.5^\circ$  a  $71^\circ\text{C}$  para SEBS\_25 de  $25^\circ$  a  $60.7^\circ\text{C}$  para SEBS\_7. Esto indica que a medida que la cantidad de polímero aumenta, el valor del máximo de  $\delta$  disminuye, así como también la temperatura a la cual se localiza el máximo. Además, un incremento en la concentración de polímero disminuye el valor del mínimo en  $\delta$ , así como también, la temperatura a la cual este mínimo ocurre. Este comportamiento reológico se puede explicar con base en el comportamiento reológico de polímeros SEBS puros, realizado por McKay [1995] para un polímero SBS puro y sus mezclas con polímero SB y asfalto. En este estudio (Figura 4.3.3.4-a) en el intervalo de  $-50$  a  $50^\circ\text{C}$ , los polímero SBS presentan una zona de meseta en donde tanto  $\tan(\delta)$  como el módulo complejo ( $G^*$ ) permanecen relativamente constantes; por lo tanto, se puede visualizar que en nuestro caso, a medida que la concentración de polímero aumenta, el comportamiento reológico de la mezclas tendrá que ir comportándose de manera similar al comportamiento estudiado por McKay.

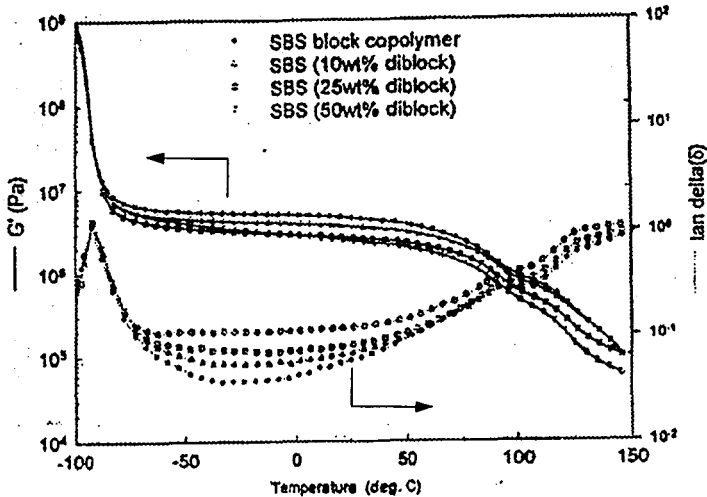


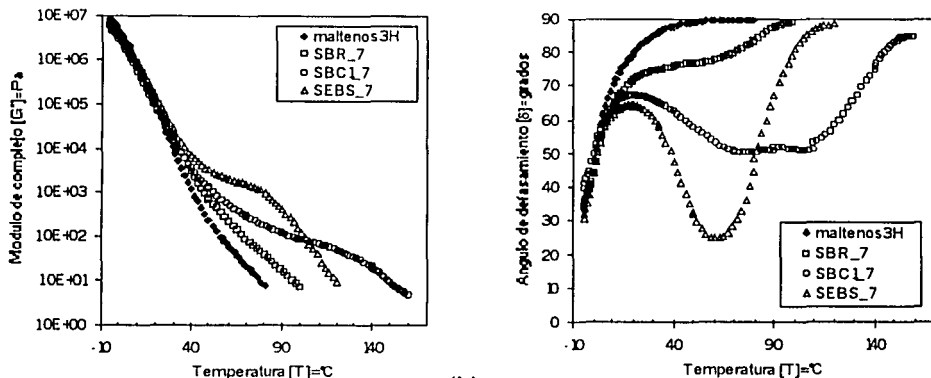
Figura 4.3.3.4-a.  $G'$  y  $\tan(\delta)$  vs. temperatura a  $1 \text{ rad/s}$  para polímero tribloque SBS y mezclas de polímero SBS con polímero dibloque SB. [McKay 1995]

4.3.4 Comparación entre MMP

En la siguiente sección se hace una comparación entre los datos reológicos obtenidos de los diferentes sistemas investigados en función del tipo de polímero ocupado para modificar a los maltenos del AC20. Al hacer esta comparación se podrá analizar el efecto que tienen sobre las propiedades reológicas, no sólo con respecto al sistema sin modificar (maltenos3H), sino también con respecto a los otros sistemas modificados y, por lo tanto, concluir sobre las diferencias y similitudes que presenta cada sistema. Esta comparación se hará utilizando diferentes tipos de parámetros, algunos propuestos para analizar sistemas asfálticos específicamente (ej.  $G^*/\text{sen}\delta$ ) y otros que se utilizan para analizar el comportamiento general de materiales viscoelásticos (ej. tiempos de relajación).

4.3.4.1 Comportamiento general

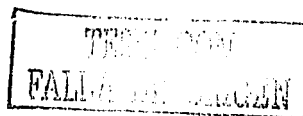
La forma que se utiliza para analizar el comportamiento reológico de las diferentes mezclas de polímero-malteno consiste en comparar dichos sistemas en condiciones de proceso similares. Así, en las Gráficas 4.3.4.1-1 se presenta el barrido de temperatura para los diferentes polímeros (SBR, SBC\_1, SEBS) a una concentración de 7% en peso de polímero; las funciones viscoelásticas que se presentan son el módulo de almacenamiento (4.3.4.1-1(c)), módulo de disipación (4.3.4.1-1(d)), módulo complejo (4.3.4.1-1(a) ) y ángulo de desfase (4.3.4.1-1(b)) en función de la temperatura, obtenidos a una frecuencia de 1 rad/s; por lo tanto, las diferencias de la respuesta reológica de cada sistema se debe principalmente al tipo de polímero utilizado para modificar a los maltenos del asfalto AC20. Cabe recordar que, todas las mezclas fueron obtenidas de las misma forma con la finalidad de reducir el número de posibles variables involucradas.

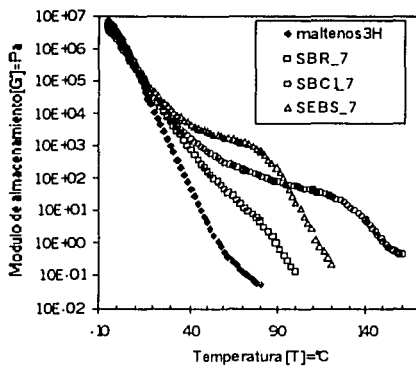


(a)

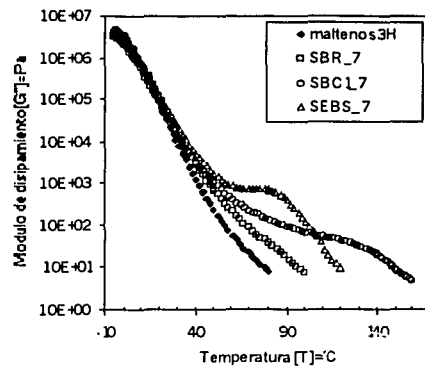
(b)

Gráfica 4.3.4.1-1. Barrido de temperatura para maltenos3H, SBR\_7, SBC1\_7, SEBS\_7 a 1 rad/s. (a) Módulo complejo ( $G^*$ ), (b) ángulo de desfase ( $\delta$ )





(c)



(d)

**Gráfica 4.3.4.1-1. Barrido de temperatura para maltenos3H, SBR\_7, SBC1\_7, SEBS\_7 a 1 rad/s. (c) módulo de almacenamiento ( $G'$ ), (d) módulo de disipación ( $G''$ )**

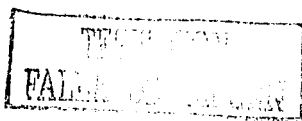
Al comparar el comportamiento a bajas temperaturas ( $< 20^\circ \text{C}$ ) no se observa una clara diferencia entre las mezclas de polímero-malteno; en forma poco notoria el módulo complejo ( $G^*$ ) como el módulo de almacenamiento, son menores que en los maltenos sin modificar. Esta característica ya se había mencionado en la sección anterior, e indica que a bajas temperaturas el polímero modifica muy levemente la flexibilidad de los maltenos, predominando en la mezcla el comportamiento reológico de los maltenos, como lo observo Lu en sistemas de asfalto modificados con SBR's (Lu 1997). A medida que la temperatura va aumentando las diferencias entre cada mezcla se van haciendo más notorias; para SEBS\_7 se observan un patrón característico de un sistema que presenta una zona de meseta: con un mínimo definido a altas temperaturas y una zona donde tanto el módulo de almacenamiento muestra una tendencia a permanecer constante; en el caso de SBC1\_7, se presenta una zona donde el ángulo de desfase permanece casi constante y se podría interpretar como una zona de meseta y en SBR\_7 no se observa ningún mínimo en el comportamiento de  $\delta$ . Estos resultados se pueden explicar considerando que en los casos de MMP con SEBS y SBC1, ocurre la formación de una red polimérica de tal magnitud que opone resistencia al flujo (resistencia topológica), en cambio el SBR no manifiesta tener una red polimérica de esas características. Una diferencia notoria entre cada mezcla es la influencia que tiene el tipo de polímero en el módulo complejo (4.3.4.1-1(a)) y en el módulo de almacenamiento (4.3.4.1-1(c)) los cuales proporcionan información acerca de las propiedades elásticas del material [Ferry, 1980]. En los intervalos de temperatura de 40-100  $^\circ\text{C}$  para el módulo complejo, y de 20-100  $^\circ\text{C}$  para el módulo de almacenamiento, la mezcla SEBS\_7 es la que tiene el mayor módulo complejo y módulo de almacenamiento, seguido por SBC1\_7, y quedando al ultimo SBR\_7.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Aunque todos los sistemas modificados aumentan considerablemente las dos variables antes mencionadas, cada uno tiene un diferente grado de modificación y esto se debe a las características del polímero modificante. Una diferencia notable entre el polímero SEBS comparado con los otros polímeros utilizados para modificar a los maltenos, es que el polímero SEBS es el único polímero que presenta una distribución monomérica tribloque de estireno-b-(etileno-co-butadieno)-b-estireno y por lo tanto es capaz de formar una red tridimensional físicamente entrecruzada por los dominios rígidos estirénicos los cuales impiden que la parte butadiénica de la cadena pueda reptar [McKay 1995].

Al comparar el comportamiento de las mezclas de SBR\_7 y SBC1\_7 se puede observar que en todo el intervalo de temperaturas el polímero SBC1 aumenta las propiedades elásticas más que el polímero SBR; esta diferencia notoria entre las dos respuestas reológicas se puede deber: 1) a la diferencia en el peso molecular de los dos polímeros, dado que el polímero SBC1 tiene alrededor del doble del peso molecular que el SBR; y 2) al grupo funcional que contiene el polímero SBC1, el cual puede conferirle algún comportamiento reológico diferente al de un polímero sin grupo funcional. En general es bien sabido que el peso molecular tiene un gran efecto sobre las propiedades mecánicas de los polímeros; y ésto queda claramente evidenciado al comparar el comportamiento de SBC1 y SBR. En relación con el efecto que pudiera tener el grupo funcional carboxilo del SBC1 sobre la capacidad de modificar del SBC1, puede mencionarse estudios reológico de polímeros funcionalizados (García Leiner 1999) que indican que el grupo funcional tiene un efecto relativamente pequeño sobre las propiedades reológicas de polímero comparado con el que tiene el peso molecular. Por lo tanto, se considera que la diferencia observada entre los sistemas SBC1 y SBR se deba principalmente al peso molecular. El efecto que tienen por separado estas dos variables sobre las propiedades reológicas se podría cuantificar al hacer otra serie de experimentos utilizando polímeros del mismo peso molecular pero unos funcionalizados y otros no. En este trabajo se utilizaron los polímeros antes mencionados dado que son polímeros que se ocupan en gran volumen en la industria de modificación de asfaltos.

Al comparar los dos sistemas que modificaron mejor a los maltenos, SBC1 y SEBS, se observa que a bajas temperaturas no hay gran diferencia entre el polímero que está modificando a los maltenos dado que el sistema que está dominando las propiedades reológicas es el de los maltenos; en un intervalo de temperaturas de ~30-100 °C la mezcla que presenta mayores módulos de almacenamiento y complejo es la mezcla que contiene al polímero SEBS; pero a temperaturas mayores (>100 °C), la mezcla con polímero SBC1 es la que exhibió mayores módulos de almacenamiento y complejo y menor ángulo de desfase. En la Gráfica (4.3.4.1-1(b)) se observa que a partir de 60 °C la mezcla de SEBS\_7 tiene un rápido aumento en el ángulo desfase, indicando que el material está tendiendo a un comportamiento más viscoso y estaría en una zona terminal.

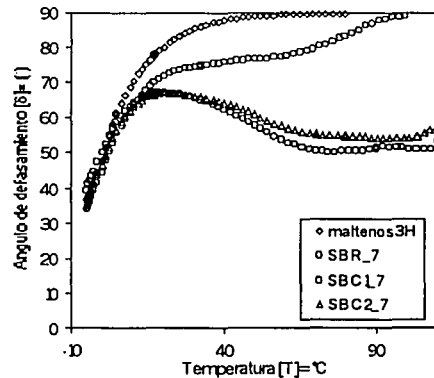
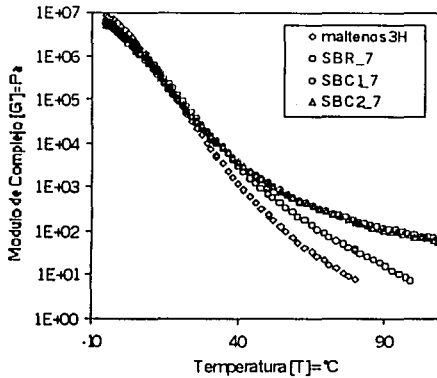




Por otro lado, en la mezcla de SBC1\_7 se observa que en el intervalo de temperatura de 60 a 110 °C, el ángulo de desfase permanece constante alrededor de un valor de 50°, lo cual indica que en estas condiciones el material es predominantemente viscoelástico. Por lo tanto se puede concluir que el polímero SBC1 aumenta en un mayor intervalo de temperatura la viscoelasticidad de los maltenos que el polímero SEBS, con un mayor impacto a altas temperaturas (>90 °C). Una explicación a este comportamiento sería considerar las interacciones que pudiera tener el grupo funcional del polímero con los otros compuestos de los maltenos, dando lugar a interacciones con mayor fuerza que las presentes en un polímero sin grupo funcional.

#### 4.3.4.2 SBC1 vs. SBC2

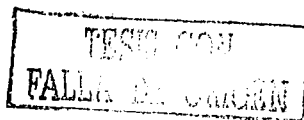
En este trabajo se ocuparon tres diferentes tipos de polímero (SBR, SBC y SEBS) para modificar a la parte malténica del asfalto AC-20, como se puede observar en la Tabla 4.3.2-I; de estos tres diferentes tipos de polímeros se ocuparon dos polímeros SBC con características similares con respecto al porcentaje de estireno, al grupo funcional (carboxilo) y a la polidispersidad; la diferencia notoria entre estos dos polímeros es el peso molecular Mw, el cual es mayor para SBC2 que para SBC1. En las Gráficas 4.3.4.2-1(a-d) se presenta el comportamiento de las variables viscoelásticas en función de la temperatura a una frecuencia de 1 rad/s. Es evidente que el comportamiento reológico de las dos mezclas es muy similar en un intervalo amplio de temperatura, pero son diferentes en las regiones de transición y terminal.

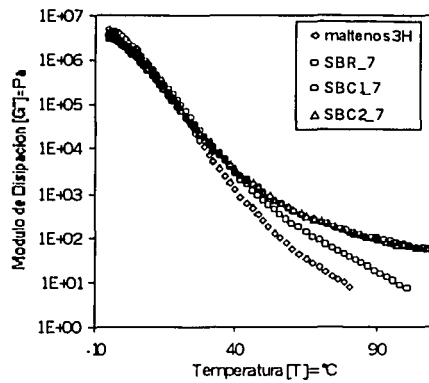
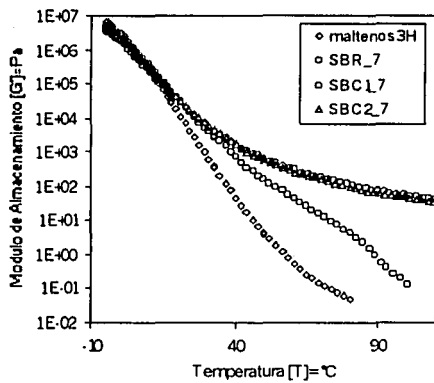


(a)

(b)

Gráfica 4.3.4.2-1. Barrido de temperatura para maltenos3H, SBC1\_7, SBC2\_7, SEBS\_7 a 1 rad/s. (a) Módulo complejo ( $G^*$ ), (b) ángulo de desfase ( $\delta$ ).





(c) (d)  
**Gráfica 4.3.4.2-1. Barrido de temperatura para maltenos3H, SBC1\_7, SBC2\_7, SEBS\_7 a 1 rad/s. (c) módulo de almacenamiento (G'), (d) módulo de disipación (G'')**

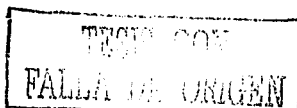
Las diferencias a altas temperaturas que se observan en las Gráficas 4.3.4.2-1 son similares a los reportados para sistemas poliméricos de baja polidispersidad. En dichas regiones se observan los efectos de las diferencias en pesos moleculares [Ferry 1980]. Onogi (1970) observó que la región de transición va aumentando de tamaño a medida que el peso molecular del polímero aumenta, este comportamiento es recurrente para muchos sistemas poliméricos de diferentes características [Eirich 1978]. Dado que los barridos de frecuencia son de manera cualitativa, el espejo de los barridos de temperatura, la respuesta reológica realizada en un barrido de frecuencia, sería similar al reportado en un barrido de temperatura para el mismo material. Por lo tanto, con base en el trabajo anterior, el comportamiento reológico de estas mezclas se podría interpretar como si el polímero SBC2 ( $M_w=285000$ ) tuviera un peso molecular menor al polímero SBC1 ( $M_w=250000$ ), lo cual es contrario a lo reportado para estos polímeros. Aunque la diferencia entre el comportamiento de estos polímeros a las mismas concentraciones es muy poca, es importante dar una explicación a esta conducta. Una explicación podría ser que los mezclas malteno-polímero son muy diferentes a un sistema polimérico de baja polidispersidad y por lo tanto existiría cierta diferencia entre la respuesta reológica de cada sistema; otra explicación podría ser que el proceso de mezclado utilizado para realizar las mezclas dio lugar a una degradación del polímero, afectando más al polímero SBC2, y dándole a la mezcla propiedades similares a la un polímero de peso molecular menor que el polímero SBC1, esta posibilidad es poco probable dado que para todas las mezclas realizadas se utilizaron las mismas condiciones de mezclado para evitar efectos de este tipo.

**4.3.4.3 Caracterización de MMP utilizando parámetros reológicos previamente propuestos para sistemas asfálticos.**

Los sistemas asfálticos son utilizados en una gran diversidad de aplicaciones industriales, por eso se acostumbra utilizar parámetros macroscópicos relativamente fáciles de medir para caracterizar a dichos sistemas (temperatura de ablandamiento (Ring & Ball, ASTM D36 y D2398), penetración (ASTM D5), ductilidad (ASTM D113) y viscosidad Brookfield). Si bien es cierto que dichos parámetros no son difíciles de obtener, también lo es que ellos no sirven para hacer un análisis más cuidadoso del asfalto y AMP, que permita explicar el comportamiento de estos materiales en función de su composición. Recientemente se han empezado a ocupar parámetros resultantes de mediciones reológicas; el programa SHRP (Strategic Highway Research Project) ha propuesto correlacionar el parámetro  $G^*/\text{sen}\delta$  (a 60 °C y 10 rad/s) con la resistencia que presentan los asfaltos a formar surcos o estrías a condiciones límites. Otros parámetros que se han ocupado de manera más reciente para caracterizar asfaltos modificados con polímeros elastoméricos han sido los valores de máximos y mínimos que se presentan en el ángulo de desfase, en barridos de temperaturas a una frecuencia constante; así como también el valor de la temperatura donde el ángulo de desfase tiene un valor de 75° identificada como  $T_{75^\circ}$  (Lu 1997). En términos generales, los parámetros anteriormente mencionados tienen la finalidad de identificar las diferentes zonas viscoelásticas que presenta este tipo de compuestos, así como evaluar el comportamiento elástico de estas mezclas con respecto a la temperatura. En la Tabla 4.3.4.3-I, se presentan los valores donde el ángulo de desfase presenta máximos y mínimos con respecto al barrido de temperatura para cada una de las mezclas estudiadas; también se presenta el valor de  $T_{75^\circ}$ , que representa la temperatura donde la contribución al módulo complejo ( $G^*$ ) del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) es considerablemente menor que la contribución del módulo de disipación ( $G''$ ), es decir que:  $|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \approx G''$ .

Muestra	$\delta_{\max} (^\circ)$	$T@ \delta_{\max} (^\circ\text{C})$	$\delta_{\min} (^\circ)$	$T@ \delta_{\min} (^\circ\text{C})$	$T_{75^\circ} (^\circ\text{C})$
Maltenos3H	-	-	-	-	14.5
SBR_5	-	-	-	-	30.4
SBR_7	-	-	-	-	32.5
SBC1_5	73.8	29.2	61.1	105.6	124.7
SBC1_7	67.3	19.2	50.4	76.7	140
SBC2_5	72.2	40.3	59.3	103.2	122
SBC2_7	67.2	20.8	54.1	94.7	127.2
SEBS_25	77.1	29.2	57.6	71.4	18, 88.8
SEBS_7	64.6	19.2	24.8	60.7	95.5
SBR_MODIF	65.1	25	63.4	40	72.8
SBC1_MODIF	65.1	15.8	16.7	102.9	157.8

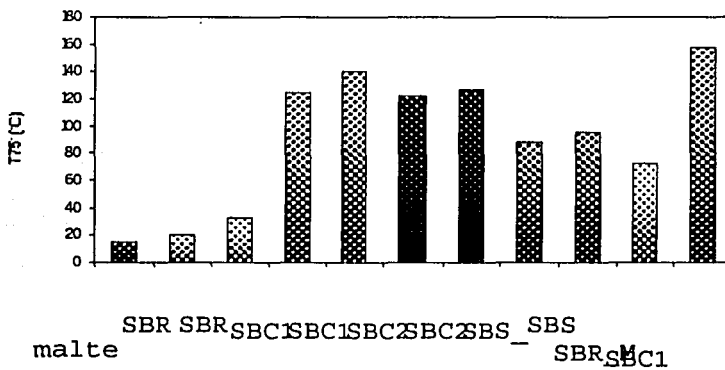
Tabla 4.3.4.3-I. Parámetros reológicos característicos con respecto al ángulo de desfase de las diferentes mezclas de MMP.



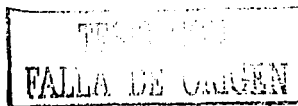
En dicha tabla se puede observar que para las mezclas de maltenos3H (maltenos sin polímero), SBR\_5 y SBR\_7 no presentan máximos y mínimos, lo cual, como se había mencionado anteriormente, se puede interpretar como que estos sistemas no presentan restricciones topológicas o de entrecruzamientos; por parte de las demás mezclas, todas presentan máximos y mínimos, estos dependen de la cantidad y del tipo de polímero.

En todos los casos exhiben el patrón de que a medida que la cantidad de polímero va aumentando, tanto el máximo como el mínimo, así como la temperatura a la cual se presentan van disminuyendo; aunque el comportamiento general es similar para cada caso, los valores y la tendencia que presentan son dependientes del tipo de polímero ocupado, esto se debe a las diferencias notorias entre los polímeros utilizados y sus propiedades particulares. Para las mezclas con polímeros SBC1 y SBC2 a una concentración de 7% (Gráfica 4.3.4.2-1 (b)), ambas presentan un comportamiento similar, donde el mínimo en el ángulo de desfase no es un mínimo definido, sino una zona donde  $\delta$  permanece relativamente constante, por lo que la localización del mínimo es menos obvia que en el caso de las mezclas preparadas a 5% en peso de los mismos polímeros (Gráfica 4.3.3.3-2(b), Gráfica 4.3.3.2-2(b)). Con respecto al mínimo que se presenta en el ángulo de desfase se observa que  $\delta_{\min}(\text{SBC2}_7) > \delta_{\min}(\text{SBC1}_7) > \delta_{\min}(\text{SEBS}_7)$  y a la temperatura a la cual se da este mínimo se observa que  $T_{\min}(\text{SBC2}_7) > T_{\min}(\text{SBC1}_7) > T_{\min}(\text{SEBS}_7)$ . Una forma de evaluar la pérdida de elasticidad con respecto a la temperatura es utilizando el parámetro  $T_{75}$ , el cual indica la temperatura a la cual la contribución de  $G'$  a  $G^*$  es mínima con respecto a la contribución que tiene  $G''$ .

En la Gráfica 4.3.4.3-1 se presentan los valores de  $T_{75}$  para las diferentes mezclas, se puede observar que para la concentración de 7% en peso  $T_{75}(\text{SBC1}_7) > T_{75}(\text{SBC2}_7) > T_{75}(\text{SEBS}_7) > T_{75}(\text{SBR}_7)$ , la misma tendencia se conserva para las mezclas con 5% en peso de polímero.

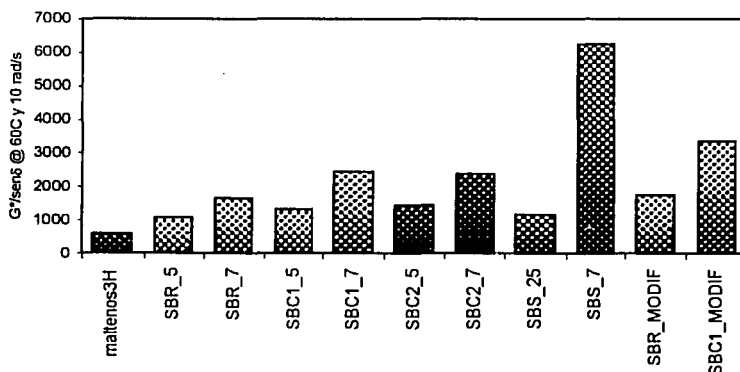


Gráfica 4.3.4.3-1.  $T_{75}$  para las diferentes mezclas preparadas de MMP.



Es claro que al utilizar el polímero SBC1 para modificar a los maltenos se tiene el mayor efecto sobre las propiedades elásticas de las mezclas a temperaturas altas. Este resultado es importante dado que los polímeros SBC tienen una estructura molecular de tipo estireno-butadieno, la cual se considera que tiene menos impacto en las propiedades elásticas del material a altas temperaturas que los polímeros tribloque estireno-butadieno-estireno, porque una punta de la cadena butadiénica es capaz de reptar dentro de la malla butadiénica. Este efecto se puede deber, como se mencionó anteriormente, a la diferencia en peso molecular así como a la presencia de un grupo funcional en la cadena polimérica.

Para todas las variables, mencionadas con anterioridad, la mezcla SBC1\_MODIF es la que muestra los mayores cambios con respecto al sistema sin modificar. Para los sistemas SBR\_MODIF y SBC1\_MODIF el uso del agente reticulante produjo un cambio sustancial en todos los parámetros propuestos para el análisis de los sistemas malténicos. La mezcla SBC1\_MODIF es la que presenta tanto el menor  $\delta_{min}$  como la mayor  $T_{75^\circ}$ , este último siendo un valor representativo al cual el material pierde la mayoría de su carácter elástico para convertirse en un material predominantemente viscoso.

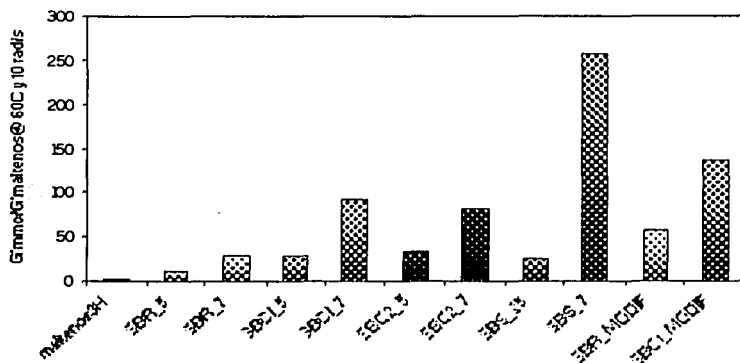


Gráfica 4.3.4.3-2.  $G^*/sen\delta$  a 60°C y 10 rad/s para las diferentes mezclas preparadas de MMP.

Como se mencionó anteriormente en el programa SHRP se ha propuesto el parámetro  $G^*/sen\delta$  a 60°C y 10 rad/s, obtenido por medio de mediciones reológicas, como adecuado para la medición de la contribución que tendría el asfalto a la formación de estrillas de un pavimento (Lu 2001). El criterio indicado por SHRP es que el asfalto debería tener tanto un alto módulo complejo como un alto módulo elástico a temperaturas altas para ser considerado adecuado para pavimentación. En la Gráfica 4.3.4.3-2 se presentan los valores de  $G^*/sen\delta$  a 60°C y 10 rad/s para las mezclas de MMP y en la Gráfica 4.3.4.3-3 se presenta la relación entre el valor del módulo elástico para los maltenos modificados y el valor del módulo elástico para los maltenos sin modificación a una temperatura de 60°C

## RESULTADOS, PRESENTACIÓN Y ANALISIS

y a una frecuencia de 10 rad; estos valores fueron extraídos del barrido isotérmico de frecuencias de cada prueba reológica. El parámetro  $G'_{mmc}/G'_{maltenos}$  tiene por objetivo obtener una relación que cuantifique el efecto del polímero sobre la parte elástica del material.



Gráfica 4.3.4.3-3.  $G'_{mmc}/G'_{maltenos}$  para las diferentes mezclas preparadas de MMP.

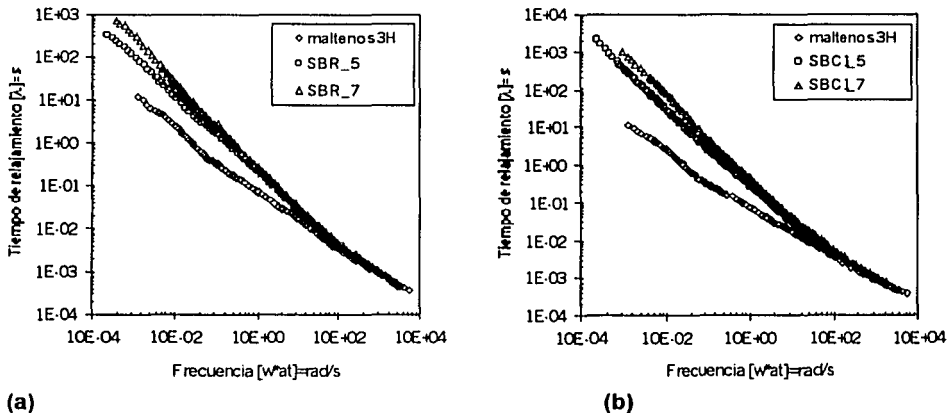
Dado que los maltenos son la fase continua del asfalto y contienen moléculas de bajo peso molecular, el valor de  $G^*/\text{sen}\delta$ , a las condiciones antes mencionadas, es menor a los reportados anteriormente para asfaltos (Lu 1997). Ocupando este parámetro como de referencia para analizar el comportamiento reológico de las mezclas, hay una tendencia similar a las analizadas con anterioridad pero con algunos puntos interesantes. Se observa que hay una relación proporcional entre la cantidad de polímero y  $G^*/\text{sen}\delta$ , por lo que estos materiales presentarán mayor resistencia a formar estrías; adicionalmente en los sistemas SBC1 y SBC2 el comportamiento es muy similar a concentraciones iguales y que el polímero SEBS a 7 % fue el que aumentó en mayor medida las propiedades viscoelásticas. Con respecto a las mezclas con agente reticulante, para SBC1\_MODIF y SBR\_MODIF hay un aumento en el valor de  $G^*/\text{sen}\delta$  y por lo tanto acrecentando la parte elástica del material, teniendo una mayor influencia sobre la mezcla de SBC1\_MODIF que sobre SBR\_MODIF, ambos a la misma concentración de polímero y de agente reticulante; por lo tanto, la conclusión de que el agente reticulante tiene mayores efectos sobre un polímero funcionalizado que un polímero sin funcionalizar se observa también en el parámetro de  $G^*/\text{sen}\delta$ .

4.3.4.4 Tiempos de relajación

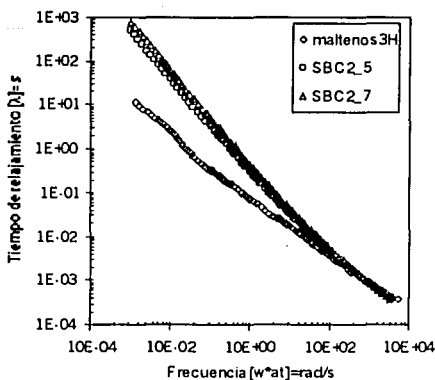
Una medida general en el estudio de materiales por medio de la reología es el tiempo de relajación. El tiempo de relajación característico de un material se refiere al tiempo que le toma a éste llegar a un estado de equilibrio o relajar un esfuerzo aplicado. Para materiales viscoelásticos un punto de referencia serian los materiales llamados de tipo Maxwell, los cuales tienen un solo tiempo de relajación para todo el intervalo de frecuencias. Por lo tanto, una forma de cuantificar el comportamiento viscoelástico de un material sería calcular los tiempos característicos de éste. Para un fluido de Maxwell el tiempo de relajación (Ec. 34) se puede calcular de la siguiente manera

$$\lambda = \frac{G'}{G''\omega} \quad (34)$$

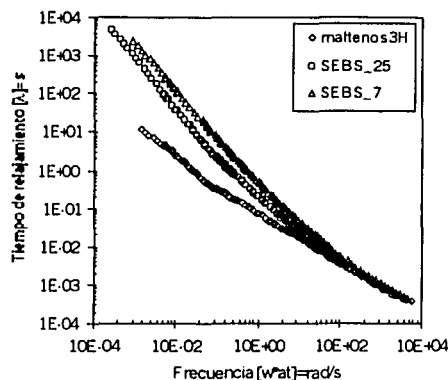
donde  $\lambda$  es el tiempo de relajación y  $\omega$  es la frecuencia. La Ec. 34 se genera a partir del modelo de Maxwell y, como se mencionó anteriormente, para un fluido de Maxwell el tiempo de relajación es constante con respecto a la frecuencia; aunque los MMP no son fluidos tipo Maxwell la ecuación anterior se ha ocupado para investigar el comportamiento viscoelástico en función de tiempos de relajación calculados por medio del modelo de Maxwell, los cuales pueden ser útiles para la interpretación de datos reológicos. En las Gráficas 4.3.4.4-1 se presentan los tiempos de relajación para todos los sistemas analizados y, como se puede observar existe una marcada diferencia, a bajas frecuencias ( $< 1$  rad/s), entre los sistemas que están modificados con algún polímero y los maltenos.



Gráfica 4.3.4.4-1. Tiempos de relajación vs. Frecuencia reducida. (a) Mezclas con SBR, (b) Mezclas con SBC1



(c)



(d)

Gráfica 4.3.4.4-1. Tiempos de relajación vs. Frecuencia reducida. (c) Mezclas con SBC2, (d) Mezclas con SEBS

A medida que la cantidad de polímero aumenta, el tiempo de relajación función de la frecuencia aumenta también, en el caso de las mezclas modificadas con SBC1 y SCB2 no se observa mucha diferencia entre las mezclas con 5 y 7% de polímero; para las mezclas con SBR se observa una mayor diferencia entre las mezclas con 5 y 7 % a bajas frecuencias ( $<10^{-2}$  rad/s) pero con tiempos de relajación menores que las mezclas hechas con SBC1, SBC2 y SEBS a la misma concentración y en el mismo intervalo de frecuencia.

Por lo que respecta a los maltenos sin polímero, se observa la dependencia del tiempo de relajación con respecto a la frecuencia. A altas frecuencias todas las mezclas tienen tiempos de relajación muy similares a los de los maltenos, por lo que se puede concluir, al igual que en las secciones anteriores, que el sistema dominante a altas frecuencias, así como a bajas temperaturas, es el material malténico sin mucha modificación del sistema polimérico. Adicionalmente, como se mencionó anteriormente (sección 4.3.1), los maltenos (sin polímero) no se comportan como un fluido de Maxwell en la zona terminal porque la pendiente del módulo de almacenamiento es diferente a 2 la cual es una característica de un fluido de Maxwell en la zona terminal. Este fenómeno se observa también en los tiempos de relajación calculados, dado que no se observa una zona donde el tiempo de relajación sea constante, como ocurriría para un fluido de Maxwell. Este efecto se puede deber a los diferentes compuestos presentes en los maltenos, por lo que no existe un tiempo de relajación terminal dominante, o también al corto intervalo de frecuencias obtenido.



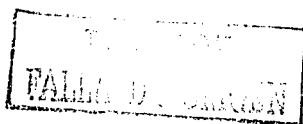
#### 4.4 Modelamiento de datos reológicos

En las secciones anteriores el análisis del comportamiento reológico de las mezclas de MMP se hizo en términos de las zonas viscoelásticas de las curvas maestras correspondientes, así como en función de parámetros típicos de asfaltos modificados. En esta sección el objetivo principal es modelar las curvas maestras, obtenidas al aplicar el PSTT a los barridos de frecuencia de dichas mezclas de MMP. Para ellos se probaron tres modelos: el modelo generalizado de Maxwell, que es útil para un gran número de materiales, y los modelos de Christensen-Anderson y un modelo discreto, los cuales fueron desarrollados para materiales asfálticos. Para obtener los diferentes parámetros de algunos modelos se utilizó el método de mínimos cuadrados para ecuaciones no lineales. Este procedimiento se desarrolló en MATHLAB™ ocupando la función LSQCURVEFIT, la cual resuelve problema de minimización de la función:  $\sum\{(FUN(X,XDATA)-YDATA).^2\}$  donde  $(FUN(X,XDATA))$  es el valor de la función evaluada en XDATA, con los parámetros X; y YDATA es el valor de los datos experimentales a modelar en XDATA. El resultado de este procedimiento es un vector de valores X, que resultan de la minimización de la función antes mencionada.

##### 4.4.1 Maxwell Generalizado

El modelo de Maxwell generalizado fue desarrollado para cualquier material viscoelástico. Este modelo, como se mencionó en el marco teórico, se basa en el modelo de Maxwell el cual ocupa un tiempo de relajación ( $\lambda$ ) y una viscosidad ( $\eta_0$ ), pero para sistemas más complejos el uso de un sólo tiempo de relajación para describir el comportamiento viscoelástico de una mezcla de componentes, o de una distribución de pesos moleculares de un polímero, es insuficiente. En el modelo generalizado de Maxwell se plantea el uso de n elementos de Maxwell cada uno con un tiempo de relajación y una viscosidad, los cuales están conectados entre si en paralelo (Figura 2.7.1.2-a). Esta representación describiría la relajación de esfuerzos de cada molécula del material. Para ocupar el modelo de Maxwell generalizado se escoge un número de elementos, dependiendo de la complejidad del sistema y la precisión requerida para modelar los datos experimentales. Un problema con el uso de un modelo de Maxwell es que si se requiere un gran número de parámetros a determinar, el problema matemático se vuelve más elaborado. La interpretación física de las constantes que resultan del ajuste es compleja o no existe.

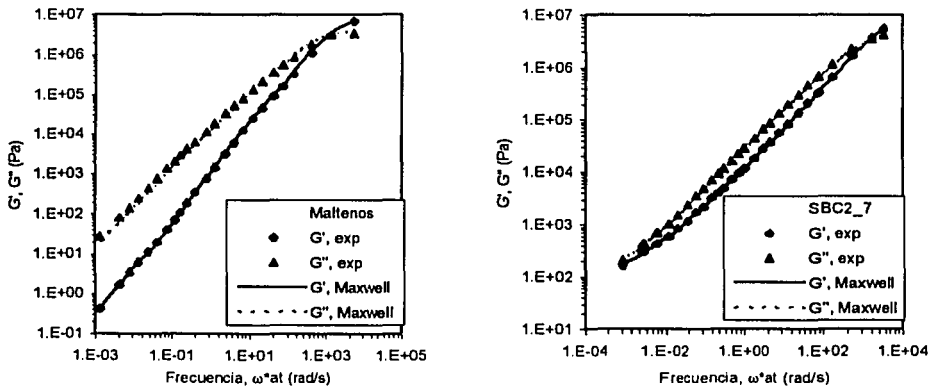
En el Apéndice A se encuentran las gráficas resultantes del ajuste por mínimos cuadrados para cada mezcla de MMP, así como también los valores de las constantes resultantes de este ajuste. Como ejemplos se presentarán los resultados obtenidos para el sistema de maltenos puros y de SBC2\_7.



## RESULTADOS, PRESENTACIÓN Y ANALISIS

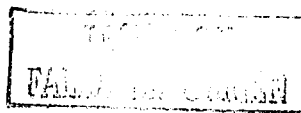
Se utilizó un modelo de Maxwell con 9 elementos ( $n=9$ ) para representar al sistema. El número de elementos de Maxwell que se seleccionó fue porque representaba de manera correcta la mayoría de las MMP, aunque el número de constantes es alto (18); es pertinente mencionar que este modelo fue ocupado como paso introductorio para el modelamiento de MMP. En la Gráfica 4.4.1-1 se presentan la comparación de los datos experimentales con los valores obtenidos por el modelo de Generalizado de Maxwell para maltenos (Gráfica 4.4.1-1(a)) y para la mezcla SBC2\_7 (Gráfica 4.4.1-1(b)), donde las variables viscoelásticas de módulo de almacenamiento y de disipación están en función de la frecuencia reducida ( $\omega \cdot a_T$ ). En dichas gráficas se observa que el modelo de Maxwell reproduce de manera adecuada los valores experimentales en todo el intervalo de frecuencias, tanto para los maltenos como para todas las mezclas (Anexo A).

De acuerdo con los tiempos de relajación obtenidos por medio de este análisis (Anexo A) se observa una tendencia general, que indica que a medida que la cantidad de polímero aumenta, así también aumenta el valor de los tiempos de relajación que predominan a bajas frecuencias; este efecto también se observó en el análisis de tiempos de relajación (Sección 4.3.4.4) en donde los tiempos de relajación de muestras con mayor cantidad de polímero eran mayores a frecuencias bajas que las muestras con menor cantidad de polímero.



(a) (b)  
Gráfica 4.4.1-1. Comparación entre el Modelo de Maxwell con 9 elementos y datos experimentales para (a) Maltenos y (b) SBC2\_7. Módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y módulo de disipación ( $G''$ ) vs. Frecuencia reducida ( $\omega \cdot a_T$ )

Concluyendo, el modelo de generalizado de Maxwell representa de manera adecuada las funciones viscoelásticas de los maltenos y MMP. Se ve una tendencia general entre la cantidad de polímero en la mezcla y los tiempos de relajación que se obtienen por medio del ajuste por mínimos cuadrados. Aunque la representación por medio del modelo de Maxwell es buena para estos sistemas, la correlación entre los valores de las constantes de tiempos de relajación y la viscosidad con otras propiedades del sistema es complicado.

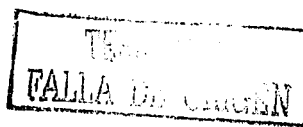


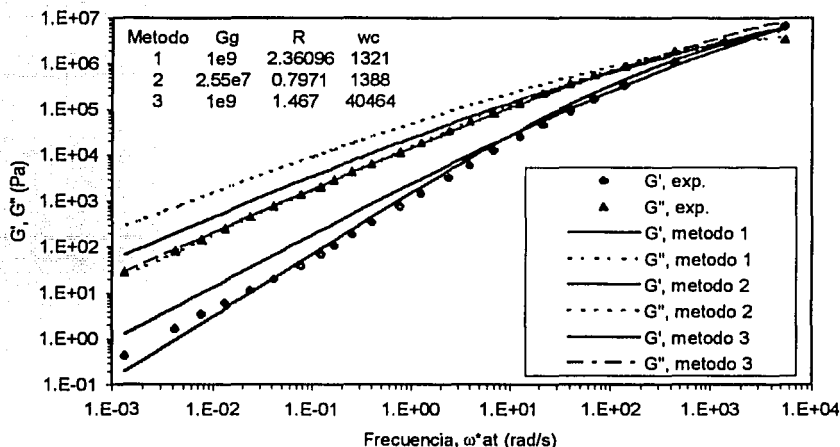
#### 4.4.2 Modelo de Christensen-Anderson

El uso de métodos empíricos, así como de métodos basados en principios fundamentales han sido las dos vertientes que se ocupan en el desarrollo de ecuaciones constitutivas para los diferentes materiales. Desde el punto de vista de principios básicos, el uso de la mecánica estadística ha sido muy importante en el adelanto de esta rama de la reología. Por otra parte, el avance de modelos empíricos ha sido importante dada la facilidad de manejo, pero con la desventaja de ser modelos con un limitado intervalo de aplicación, dado que dependen en gran medida para qué materiales fueron desarrollados y en qué condiciones de operación (temperatura, frecuencias,...).

A continuación se presentarán el resultado del modelo empírico de Christensen-Anderson" (CHAN), el cual fue desarrollado para asfaltos y ha sido utilizado por la SEP; es pertinente recordar que los principios de este modelo están descritos en el marco teórico.

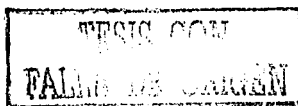
El modelo empírico desarrollado por Christensen-Anderson (CHAN) ocupa tres constantes las cuales son la frecuencia de cruce de los módulos de almacenamiento y disipación ( $\omega_c$ ), el módulo vítreo ( $G_g$ ) y otro parámetro denominado índice reológico (R). Los autores proponen un método gráfico (método1) para obtener las constante en donde la frecuencia de cruce se encuentra de la gráfica, el módulo vítreo lo proponen como una constante a 1 GPa y el índice reológico es el cruce de las asíntotas del módulo vítreo con la pendiente de la zona viscosa del material (Figura 2.7.2-a). Otra forma de encontrar las tres constantes sería por medio del método de mínimos cuadrados (método2). El tercer método es una combinación de los dos métodos anteriores, se mantiene como constante el valor del módulo vítreo (1 GPa) y se encuentran las otras dos constantes por medio de mínimos cuadrados. En la Gráfica 4.4.2-1 están graficados los tres métodos ocupados para encontrar los valores para las constantes del modelo de Christensen-Anderson para el sistema de maltenos, el cual es el material con más similitud con asfaltos. En la misma gráfica se encuentran los valores obtenidos por cada método. Como se puede ver en la Gráfica 4.4.2-1 por el método de mínimos cuadrados se obtienen mejores resultados con una representación más adecuada de los datos obtenidos experimentalmente.

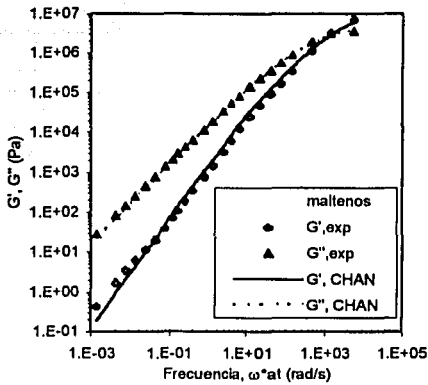




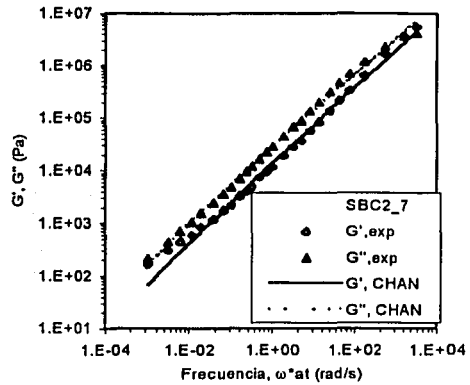
**Gráfica 4.4.2-1. Métodos para encontrar las diferentes constantes para el modelo de CHAN para maltenos. módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y módulo de disipación ( $G''$ ) vs. Frecuencia reducida ( $\omega \cdot a_T$ )**

Aunque los maltenos son compuestos obtenidos a partir del asfalto AC-20, sus propiedades son diferentes y, por lo tanto, su comportamiento reológico también; esto se observa en el hecho de que un modelo desarrollado para asfaltos no representa de manera adecuada los datos experimentales. Adicionalmente, al utilizar el método de mínimos cuadrados para encontrar el valor de las constantes para los maltenos, resulta en una buena representación de los datos experimentales, aunque los valores obtenidos son diferentes. Comparando el resultado entre los diferentes valores obtenidos, por parte de la frecuencia de cruce los valores son muy similares entre los dos primeros métodos, pero en el caso del índice reológico sí existe una diferencia importante. En el tercer método se mantuvo el módulo vítreo constante a 1GPa, el cual es una constante característica de compuestos con enlaces carbono-carbono, ajustando las otras dos constantes para minimizar el error entre el modelo y los valores experimentales. Con este procedimiento no se obtuvo una buena representación de los datos experimentales, con el valor del índice reológico elevado, al igual que la frecuencia de cruce (40464 rad/s); por tanto, los valores a altas frecuencias no son reproducidos por el modelo 3 correctamente. Para los métodos 2 y 3 existe una buena representación del módulo de disipación pero para el método 3 el módulo de almacenamiento falla tanto a bajas como a altas frecuencias.





(a)



(b)

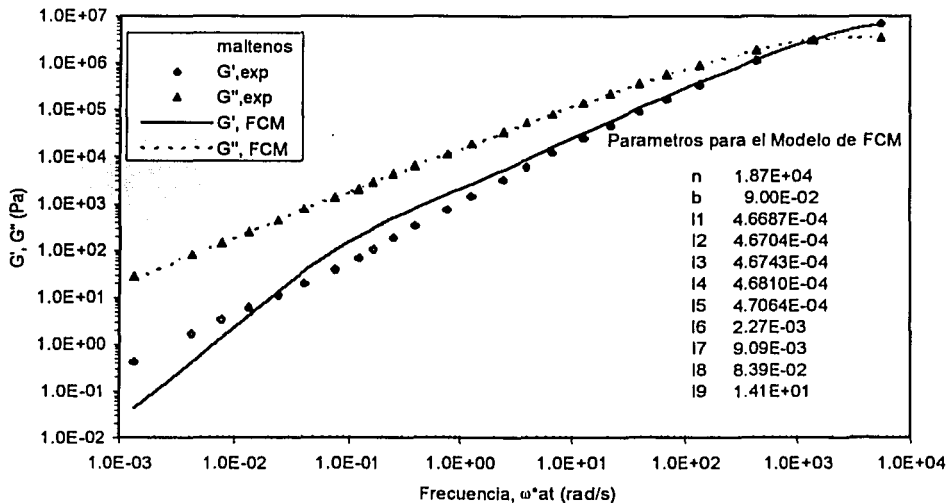
**Gráfica 4.4.2-2. Comparación entre el Modelo de CHAN y datos experimentales para (a) Maltenos y (b)SBC2\_7. módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y módulo de disipación ( $G''$ ) vs. frecuencia reducida ( $\omega \cdot a_T$ )**

Por lo que se refiere a las mezclas de MMP, el modelo de CHAN no reproduce los datos experimentales correctamente. Este modelo fue desarrollado para sistemas asfálticos, los cuales generalmente son muy viscosos y no tienen una zona de meseta la cual indica que existen entrecruzamientos y restricciones topológicas que las moléculas tienen que superar para poder fluir; como consecuencia, el diagrama del ángulo de desfase ( $\delta$ ) en función de la frecuencia daría un comportamiento monótono sin máximos ni mínimos, los cuales aparecen

cuando existe una zona de meseta o plástica, como se observa para el caso de los maltenos (Gráfica 4.3.1-2). Pero para la mayoría de las mezclas de MMP se encontró que éstas presentan una zona de meseta en donde hay máximos y mínimos en  $\delta$  y el modelo de CHAN fue inadecuado para reproducir los datos experimentales. Esto se puede ver en la Gráfica 4.4.2-2(b) para la mezcla de SBC2\_7 como ejemplo de MMP, las demás gráficas para las diferentes mezclas realizadas se encuentran en el Apéndice A donde se presentan los resultados del modelamiento ocupando el modelo de CHAN para algunas mezclas. Como conclusión, este modelo, para sistemas malténicos, es útil para reproducir los datos experimentales pero con un método de mínimos cuadrados para encontrar los valores de las constantes planteadas en vez del propuesto por los autores. Por parte de las mezclas de MMP, este modelo está limitado a reproducir sólo sistemas con una transición de la zona de flujo a la zona terminal y por lo tanto no reproduce datos experimentales para las mezclas de MMP las cuales presentan también una zona de meseta.

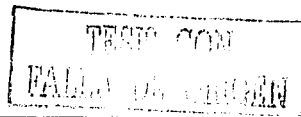
4.4.3 Modelo discreto para asfaltos

El modelo discreto para asfaltos (FCM) fue planteado por Stastna J. y Zanzotto (1994) para la representación de funciones materiales en asfaltos y derivados. Como se mencionó en el marco teórico, estos autores plantean encontrar el espectro de relajación de un material con un modelo flexible, el cual pueda representar diferentes tipos de zonas de mesetas y terminales. Al igual que el caso del modelo de Maxwell generalizado, este modelo ocupa un número de coeficientes, los cuales son variables dependiendo de las necesidades de modelamiento para reproducir las funciones materiales. En este modelo  $\eta_0$  es la viscosidad a bajas frecuencias,  $\lambda_k, \mu_k$  son tiempos de relajación y  $\beta$  es una potencia con un valor cercano a  $1/(n-m)$  donde  $n$  y  $m$  son el número de tiempos de relajación de  $\lambda_k$  y  $\mu_k$  respectivamente. En este modelamiento, una alternativa para encontrar los valores de todas las constantes es el uso de mínimos cuadrados para ecuaciones no lineales y así representar a los datos experimentales. En la Gráfica 4.4.3-1, se presenta el resultado de este modelamiento para la mezcla de maltenos; las demás gráficas, así como los valores de las diferentes constantes de cada muestra se encuentran en el Apéndice A. En este trabajo se utilizó el mismo número de tiempos de relajación ( $n=9$ ) que para el caso del modelo de Maxwell;  $m$  por otra parte debe de cumplir que  $m < n$  o bien  $m=0$ .

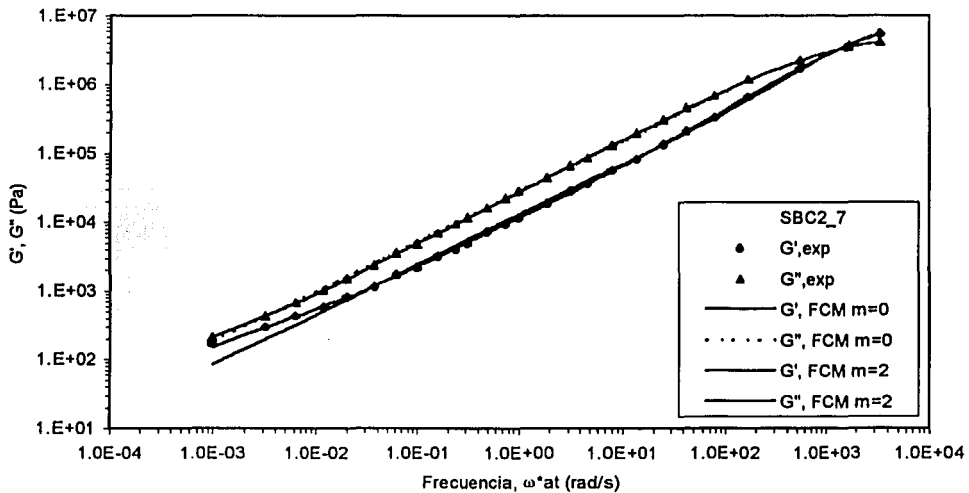


Gráfica 4.4.3-1. Comparación entre el modelo FCM y datos experimentales para maltenos. módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y módulo de disipación ( $G''$ ) vs. Frecuencia reducida ( $\omega \cdot a_T$ )

Para modelar el sistema de maltenos se utilizó  $m=0$  ya que estos tiempos de relajación se ocupan para asfaltos modificados [Stastna 1994]; en la Gráfica 4.4.3-1 se presenta el resultado del modelo FCM así como los valores obtenidos



por el método de mínimos cuadrados para las diferentes constantes de este modelo para la muestra de maltenos; en dicha gráfica se puede observar una reproducción adecuada del comportamiento de los maltenos a altas frecuencias para ambas funciones viscoelásticas, pero a bajas frecuencias existen diferencias entre el comportamiento predicho por el modelo FCM y los datos experimentales para el módulo de elástico; el modelo predice un comportamiento que tiene una pendiente cercana a 2 (similar al modelo de Maxwell) mientras que la muestra presenta una pendiente menor a 2, lo cual es una característica que ya se había visto con anterioridad para esta muestra. Con lo que respecta a las diferentes constantes obtenidas por el método de mínimos cuadrados se observa que para la viscosidad a bajas frecuencias el valor calculado es muy similar al experimental ( $\sim 2 \cdot 10^4$  Pa\*s); el valor de  $\beta$  también es similar a lo esperado ( $9 \cdot 10^{-2}$ ) por la relación de  $1/n$ ; y para los tiempos de relajación hay 5 tiempos de relajación muy similares en el intervalo de  $4.6687 \cdot 10^{-4}$  a  $4.7.064 \cdot 10^{-4}$  s y el resto siendo de diferente orden de magnitud. Este comportamiento condujo a tratar de reducir el número de tiempos de relajación para ver si no eran necesarios, pero en cada caso se observó el mismo comportamiento con diferentes valores de tiempos de relajamiento. Por lo tanto, se puede concluir que existe un intervalo de tiempos de relajación, el cual predomina, y su valor depende del número total de tiempos de relajación considerados para representar al material.



Gráfica 4.4.3-2. Comparación entre el modelo FCM y datos experimentales para SBC2\_7 con diferentes tiempos de relajamiento. módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y módulo de disipación ( $G''$ ) vs. frecuencia reducida ( $\omega \cdot a_{\tau}$ )

Por parte de las muestras con polímero se utilizó el modelo de FCM con  $m=0$  y  $m=2$  para observar el efecto que tiene el introducir el otro tipo de tiempos de relajamiento, los resultados se encuentran en el Apéndice A y como ejemplo,

en la Gráfica 4.4.3-2 se presentan los resultados para la muestra de SBC2\_7. Como se puede observar, el modelo FCM con  $m=0$  reproduce correctamente las funciones viscoelásticas a altas frecuencias pero falla a bajas frecuencias para el módulo elástico ( $G'$ ); con  $m=2$  el modelo reproduce en todo el intervalo de frecuencias el valor de las funciones viscoelásticas. Este efecto es general para todas las muestras con polímero, ya que a bajas frecuencias el modelo FCM con  $m=0$  no reproduce los valores experimentales de manera adecuada pero a altas frecuencias sí los reproduce. En cambio, cuando  $m=2$  en todo el intervalo de frecuencias, el modelo FCM reproduce de manera adecuada los datos experimentales. Al igual que para la muestra con solo maltenos (maltenos3H), para las mezclas con polímero el modelo predice, en cada muestra, tiempos de relajación ( $\lambda_k$ ) los cuales están muy cerca entre ellos y con la misma tendencia de cambiar de valor cuando el número de tiempos de relajación varía. Por lo tanto, se puede concluir que este modelo predice de manera correcta los valores experimentales de los maltenos y MMP, y es flexible al uso de diferentes tiempos de relajación para representar los diferentes efectos que se presentan. Por otro lado tiene la inconveniencia, al igual que el modelo generalizado de Maxwell, de contar con un gran número de parámetros o constantes a las cuales es difícil asignar alguna interpretación física.



## 5 CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó el estudio reológico de maltenos extraídos del asfalto AC-20 de Salamanca, México, modificados con copolímeros de estireno-butadieno, a partir de mediciones de flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud. En este estudio se concluye que las propiedades de flujo de las mezclas malteno-polímero dependen de las características del polímero así como de su concentración.

Mediante este se demostró que el PSTT es aplicable para los sistemas de malteno/polímero, de acuerdo a los criterios establecidos para sistemas poliméricos y, por lo tanto, los sistemas de este tipo y en el intervalo de temperaturas investigado, pueden considerarse materiales termorreológicamente simples. Adicionalmente se concluye que el factor de corrimiento  $a_T$  se puede predecir con la teoría de volumen libre de WLF.

Para los maltenos sin modificar se observó que presentan intervalos amplios de temperatura y frecuencia, donde su comportamiento es predominantemente viscoso y para los sistemas modificados con polímero se observa que estos intervalos se reducen de manera significativa, aumentando los intervalos de temperatura y frecuencia donde el material tiene comportamiento viscoelástico; y consecuentemente el material se vuelve menos susceptible a deformaciones a altas temperaturas y bajas frecuencias. Este cambio de comportamiento se manifiesta por la aparición de una zona de meseta, indicativa de restricciones topológicas o de interacciones moleculares entre los diferentes componentes.

Para las mezclas de malteno-polímero se observó una fuerte dependencia de las propiedades viscoelásticas con las características del polímero modificante. Para las mezclas realizadas con el polímero SBR (dibloque estireno-butadieno) se observa una modificación relativamente baja a comparación de los demás polímeros utilizados. Este efecto se debe al bajo peso molecular y a la arquitectura del polímero, la cual permite la reptación de la cadena polimérica al tener una punta butadiénica libre en vez de estar sujeta por una parte estirénica (como sucede en un polímero SBS). Adicionalmente, al introducir el agente reticulante a esta mezcla se observa un mejoramiento sustancial en las propiedades elásticas en la zona de bajas temperaturas, por lo que el efecto del agente reticulante tiene un efecto directo en las propiedades de un sistema malteno-polímero sin que necesariamente existe una fase asfáltica.

Una buena opción para mejorar las propiedades viscoelásticas de los maltenos fue el usar los polímeros SBC. Estos polímeros tienen la misma arquitectura que el SBR (dibloque) pero con la diferencia de que en la punta están modificados con un grupo carboxilo y el peso molecular es el doble que el del SBR. Tomando como punto de comparación los SBR, los polímeros de tipo SBC

modificaron de manera significativa las propiedades de los maltenos, aumentando su elasticidad a altas temperaturas. Así también, en todo el intervalo de concentraciones (5 y 7%), se observó la presencia de una zona de meseta la cual sugiere que en el sistema existen restricciones topológicas o interacciones que impiden el polímero o los elementos de la mezcla pueden disipar esfuerzos, dándole al material propiedades elásticas en un mayor intervalo de temperatura (o frecuencia). Al igual que para el polímero SBR, se probó el efecto de introducir un agente reticulante a la mezcla de malteno-polímero, obteniendo una mejora en las propiedades elásticas comparado con el material que sólo tenía malteno-SBC. Esta mejora fue mucho más pronunciada que para el caso del SBR, por lo que se puede inferir que el efecto del peso molecular y principalmente el grupo modificante al final de la cadena polimérica puede ser importante. Para observar el efecto por separado de estas dos variables, un método sería probar con un polímero SBR con el mismo peso molecular y contenido de poliestireno que el SBC y, por lo tanto, le podría asignar el efecto del grupo carboxilo al final de la cadena polimérica.

El tercer polímero que se ocupó fue un SEBS, el cual tiene una distribución monomérica diferente a la utilizada en los otros dos polímeros antes mencionados, ya que está constituido por un bloque de polibutadieno-polietileno unido con bloques de poliestireno en los extremos de la cadena lineal. Para este polímero se observó el mayor incremento en las propiedades elásticas del material, aunque comparado con los polímeros SBC el intervalo de temperatura donde se observa este mejoramiento es menor, por lo tanto su efectividad es reducida a comparación de los polímeros SBC. Al igual que los otros polímeros antes mencionados, al ir aumentando la concentración de polímero las propiedades elásticas van aumentando gradualmente. Por lo tanto se puede concluir que tanto el efecto de la concentración como de la arquitectura del polímero ocupado para la modificación de maltenos es de gran importancia.

El modelamiento del comportamiento reológico se realizó por medio de tres modelos que se han utilizado para estudiar materiales viscoelásticos. Con el modelo generalizado de Maxwell se observó una buena reproducción de los datos reológicos, utilizando 9 elementos de Maxwell. Así mismo, se observó que, a medida que la concentración de polímero aumenta los tiempos de relajación predominantes a bajas frecuencias crecen, confiriéndole una estructura más elástica. El segundo modelo fue el de Christensen-Anderson (CHAN), el cual es deficiente para la reproducción de los datos experimentales de los sistemas malteno-polímero, principalmente en la zona de meseta, la cual se presenta en la mayoría de las mezclas malteno-polímero. Este modelo fue desarrollado para asfaltos, y las mezclas maltenos-polímero investigadas tiene características más parecidas a las de un material polimérico que a las de uno asfáltico, aun a las bajas concentraciones de polímero que se usaron. El tercero fue un modelo discreto para asfaltos (FMC), y con él se consiguió una buena reproducción de los datos reológicos de las mezclas malteno-polímero, utilizando dos tipos de tiempos de relajación:  $\lambda_k$  y  $\mu_k$ . Este modelo, al igual que el modelo de Maxwell, fue capaz de

## CONCLUSIONES

reproducir los datos experimentales, pero implicó el uso un gran número de constantes, a las cuales es difícil darles una explicación física.

## 6 BIBLIOGRAFÍA

1. ASTM D 1000, "Standard Method for Determining Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR).", (1993)
2. ASTM D 4124-86, "Standard Test methods for separation of asphalt into four fractions.", (1987).
3. ASTM D 3279-90, "Standard Test method for n-heptane insolubles.", (1990).
4. Adedeji, A.; Grünfelder, T.; Bates, F.S.; Macosko, C.W., "Asphalt modified by SBS triblock copolymer: structures and properties." *Polym. Eng. Sci.* **36**(12), 1707-1723 (1996).
5. Apicella, A.; Caliendo, C.; Festa, B.; Giannatasio, P.; "Influence of polymer modifications on the viscoelastic behavior of bitumens and on mechanical properties of bituminous mixtures: evaluation tests." *Mech. Tests Bitum. Mixes Proc. Int. Symp. 4th*, 57-67 (1990).
6. Baumgaertel, M.; Winter, H.H.; "Determination of discrete relaxation time spectra from dynamic mechanical data." *Rheol. Acta* **28**, 511-519 (1989).
7. Bird, R.B.; Armstrong, R.C.; Hassager, O., "Dynamics of Polymer Liquids", Vol.1, John Wiley, New York (1987).
8. Blanco R., Rodriguez R., GarciaGarduno M., "Rheological properties of styrene-butadiene copolymer-reinforced asphalt." *J. Appl. Polym. Sci.* **61**, 1493-1501 (1996).
9. Branthaver J. et.al., Relationships between molecular weights and rheological properties of asphalts, *Transportation Research Record* (1996).
10. Branthaver, J. F.; Duvall, J. J.; Petersen, J. C.; Plancher, H.; Robertson, R. E. "Preparative size-exclusion chromatography separation of SHRP asphalts: correlation with viscoelastic properties." *Fuel Sci. Technol. Int.* **10**(4-6), 1003-1032 (1992).
11. Brodnyan, J.G.; Gaskins, F.H.; Philippoff, W.; Thelen, E., "The rheology of asphalt .3. Dynamic mechanical properties of asphalt.", *Transactions of the Society of Rheology* **4**, 279-296 (1960).
12. Brulé, B.; Brion, Y.; Tanguy, A., "Paving asphalt polymer blends: Relationships between composition, structure and properties." *Asphalt Paving Tech.* **57**, 41-64 (1988).
13. Carreau, P.J.; Bousmina, M.; Bonito, F., "The viscoelastic properties of polymer-modified asphalts." *Can. J. Chem. Eng.* **78**, 495-503 (2000).
14. Christensen, D.W.; Anderson, D.A., "Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt cements." *Asphalt Paving Technology* **61**, 67-116 (1992).
15. Claus, J.B., "The effect of modifying resins on the viscoelastic properties of styrenic block copolymers." *Rubber Chem. Technol.* **58**, 973-984 (1995).
16. Claxton, W.E.; Conant, F.S., "The characterization of rubber processing operations.", *Rubber Age (N.Y.)*, **97**(7),80-85 (1965).

17. Dealy J.M., "Oficial Nomenclature for materials functions describing the response of a viscoelastic fluid to various shearing and extentional deformations." *J. Rheol.* **28**(3), 181-195 (1984).
18. Diccionario Harcourt, [www.harcourt.com](http://www.harcourt.com) (2001)
19. Dickinson, E. J.; Witt, H. P., "Deformation behavior of thin films of asphalt confined between rigid surfaces and subjected to rates of loading simulating traffic moving over a pavement." *Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Prepr.* **16**(1), D156-D164 (1971).
20. Dobson, G. R., "Development of rational specifications for the rheological properties of bitumens." *J. Inst. Petrol.*, **58**(559), 14-24 (1972).
21. Eirich, Frederick Roland (Ed.), "Science and Technology of Rubber." USA, Academic, New York, N. Y., (1978).
22. Ferry, J.D., "Viscoelastic properties of polymers." New York Wiley, (1980).
23. Fukui, Yoshiharu; Ushirokawa, Masahiro; Asada, Tadahiro; Onogi, Shigeharu; Sato, Takami., "Time-temperature superposition of time-dependent birefringence for high density polyethylene." *Zairyo* **19**(199), 350-356 (1970).
24. García Leiner, M. A., "Caracterización reológica de polibutadienos funcionalizados obtenidos por polimerización aniónica." Tesis Maestría, UNAM, (1999).
25. Ho, R.M.; Adedeji, A.; Giles, D.W.; et.al., "Microstructure of triblock copolymers in asphalt oligomers." *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **35**, 2857-2877 (1997).
26. Isacson, U.; Lu, X., "Testing and appraisal of polymer modified road bitumens-state of the art." *Mater. Struct.* **28**, 139-159 (1995).
27. Jongepier, R.; Kuilman, B., "Dynamic shear modulus of bitumens as a function of frequency and temperature." *Rheol. Acta* **9**(1), 102-110 (1970).
28. Kraus, G., "Modification of asphalt by block polymers of butadiene and styrene." *Rubber Chem. Technol.* **55**(5), 1389-1402 (1982).
29. King, G.N.; Muncy, H.W.; Prudhomme, J.B., "Polymer Modification: Binder's effect on mix properties, *Eng. Asphalt Paving Tech.*, Vol. 55, 519-540, (1986).
30. Lesuer, D., "Letter to the editor: On the thermorheological complexity and relaxation modes of asphalt cements." *J. Rheol.* **43**(6), 1701-1704 (1999).
31. Lesueur, D.; Gerard, J.F., "Polymer modified asphalt as viscoelastic emulsions." *J. Rheol* **42**(5), 1059-1074 (1998).
32. Lesueur, D.; Gerard, J.F., "A structure-related model to describe asphalt linear viscoelasticity." *J. Rheol* **40**(5), 813-836 (1996).
33. Lewandowski, L.H., "Polymer modification of paving asphalt binders." *Rubber Chem. Technol.* **67**(3), 447-480 (1994).
34. Lu, X., "On polymer modified road bitumens." Doctoral Thesis, Kungl Tekniska Högskolan Royal Institute of Technology (1997).

35. Lu, X.; Isacson, U., "Rheological characterization of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens." *Construc. Build. Mater.* **11**(1), 23-32 (1997).
36. Lu, X.; Isacson, U., "Modification of road bitumens with thermoplastic polymers." *Polymer Testing* **20**, 77-86 (2001).
37. Manriquez, L.; Reyes, E.; et.al., "Aplicaciones del asfalto AC-5." Comunicado del Instituto Mexicano del Petroleo.
38. Manuales: Reometro AR1000 TA Instruments.
39. Marateanu, M.; Anderson D., "Time-temperature dependency of asphalt binders- An improved model." *Asphalt Paving Tech.* **65** 406-448.
40. Martinez-Boza, F.; Partal, P.; et.al., "Rheology and microstructure of asphalt binders." *Rheol Acta* **40**, 135-141 (2001).
41. Mack, Charles, "Colloid chemistry of asphalts." *J. Phys. Chem.* **36**, 2901-2914 (1932).
42. McKay, K.W.; Gros, W.A.; Diehl, C.F., "The influence of styrene-butadiene diblock copolymer on styrene-butadiene-styrene triblock copolymer viscoelastic properties and product performance." *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 947-958 (1995).
43. Nadkarni, V.M.; Shenoy, A.V.; et.al., "Thermomechanical Behavior of modified asphalts.", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **24**, 476-484 (1985).
44. Nellensteyn, F. J., "The constitution of asphalt." *J. Inst. Petroleum Tech.* **10**, 311-325 (1924).
45. Nellensteyn, F. J., "Theoretical aspects of asphaltic bitumen in the light of recent research." *Assoc. Asphalt Paving Tech., Proc. Tech. Sessions*, 78-84 (1937).
46. Onogi, Shigeharu, "Molecular weight distribution of polymers. 1. Effects of molecular weight distribution on polymer properties." *Kagaku (Kyoto)*, Zokan (1970).
47. Palade, L.I.; Attane, P., "Linear viscoelastic behavior of asphalt and asphalt based mastic." *Rheol. Acta* **39**, 180-190 (2000).
48. Petersen, J.C.; Robertson, R.E., "Binder Characterization and Evaluation." SHRP-A-367, **1-4**, National Research Council.
49. Piazza, S.; Arcozzi, A., "Modified bitumens containing thermoplastic polymers." International symposium of Roofs, Strbske, Czechoslovakia, November 13-16, (1978).
50. Pfeiffer, J. Ph.; Saal, R. N. J., "Asphaltic bitumen as colloid system." *J. Phys. Chem.* **44**, 139-149 (1940).
51. van der Poel, C., "General system describing the viscoelastic properties of bitumens and its relation to routine test data." *J. Appl. Chem.* **4**, 221-236 (1954a).
52. van der Poel, C., "Representation of rheological properties of bitumens over a wide range of temperatures and loading times." *Proc. Intern. Congr. Rheol.* (1954b) **2**, 331-337, discussion 337.
53. Saal, R. N. J.; Labout, J. W. A., "Rheological properties of asphaltic bitumens." *J. Phys. Chem.* **44**, 149-165 (1940).

54. Saal, R. N. J.; Labout, J. W. A., "Rheological properties of asphalts." *Rheology, Theory, and Applications*. (Frederick R. Eirich, editor, Acad. Press, Inc.) **2**, 363-400 (1960).
55. Stastna, J.; Zanzotto, L.; Ho K., "Fractional complex modulus manifested in asphalts." *Rheol. Acta* **33**, 344-354 (1994).
56. Stastna, J.; Zanzotto, L., "Response to Letter to the editor: On the thermorheological complexity and relaxation modes of asphalt cements. *J. Rheol.* 43(6), 1701-1704 (1999)." *J. Rheol.* **43**(6), 1705-1707 (1999).
57. Traxler, R. N.; Coombs, C. E., "The colloidal nature of asphalt as shown by its flow properties." *J. Phys. Chem.* **40**, 1133-1147 (1936).
58. Traxler, R. N.; Schweyer, H. E.; Romberg, J. W., "Rheological properties of asphalt." *Ind. Eng. Chem.* **36**, 823-829 (1944).
59. Traxler, R. N.; Romberg, J. W., "Asphalt, a colloidal material." *Ind. Eng. Chem.* **44**, 155-158 (1952).
60. Vinogradov, G. V.; Isaev, A. I.; Zolotarev, V. A.; Verebskaya, E. A., "Rheological properties of road bitumens." *Rheol. Acta* **16**(3), 266-281 (1977).
61. Watanabe, H.; Sato, T.; Osaka, K., "Viscoelastic relaxation of styrene-butadiene diblock copolymer micellar systems. 1. Behavior in a nonentangling, short polybutadiene matrix." *Macromolecules* **29**, 104-112 (1996).
62. Wloczysiak, P.; Vidal, A.; Papirer, E.; Gauvin, P., "Relationships between rheological properties, morphological characteristics, and compositions of bitumen-styrene butadiene styrene copolymers mixes. I. A three-phase system." *J. Appl Polym Sci.* **65**, 1595-1607 (1997a).
63. Wloczysiak, P.; Vidal, A.; Papirer, E., "Relationships between rheological properties, morphological characteristics, and compositions of bitumen-styrene butadiene styrene copolymers mixes. II. Thermodynamical interpretation." *J. Appl Polym Sci.* **65**, 1609-1618 (1997b).
64. Wolfe, D.L., et.al., "Crude Source effects on the chemical morphological, and viscoelastic properties of styrene/butadiene latex modified asphalt cements.", *Transportation Research Record* **1096**, 12-21 (1988).
65. Zanzotto, L.; Stastna, J.; Ho, K., "Characterization of regular and modified bitumens via their complex modulus." *Journal of Applied Polymer Science* **59**, 1897-1905 (1996).

7 APENDICES

7.1 Apéndice A

7.1.1 Resultados del Modelo Generalizado de Maxwell

7.1.1.1 Tiempos de relajación y viscosidades para 9 elementos de Maxwell

Maltenos	
$\lambda$ S	$\eta_0$ Pa*s
1.85E-04	1.08E+03
9.67E-04	3.54E+03
5.24E-03	4.07E+03
3.49E-02	2.77E+03
1.79E-01	2.10E+03
9.40E+00	4.87E+02
7.87E+01	6.51E+02
1.43E+00	1.28E+03
5.61E+02	4.92E+02
Error Acumulado	0.221939214

SBR 5	
$\lambda$ s	$\eta_0$ Pa*s
2.39E-04	2.23E+03
1.77E-03	5.20E+03
1.13E-02	5.53E+03
7.90E-02	5.68E+03
6.32E-01	7.26E+03
4.90E+00	9.09E+03
4.15E+01	6.62E+03
2.77E+02	8.24E+03
2.47E+03	8.41E+03
Error acumulado	0.037494293

SBR 7	
$\lambda$ s	$\eta_0$ Pa*s
2.93E-04	2.20E+03
1.98E-03	4.81E+03
1.22E-02	5.66E+03
8.06E-02	6.13E+03
5.98E-01	8.13E+03
4.82E+00	1.03E+04
3.80E+01	1.03E+04
2.99E+02	1.96E+04
2.01E+03	4.08E+04
Error acumulado	0.031184903

SBC1 5	
$\lambda$ S	$\eta_0$ Pa*s
2.69E-04	2.32E+03
1.88E-03	4.59E+03
1.06E-02	4.96E+03
7.41E-02	5.53E+03
5.22E-01	7.35E+03
3.30E+00	9.77E+03
1.96E+01	1.24E+04
1.37E+02	1.91E+04
1.25E+03	5.63E+04
Error Acumulado	0.014640466

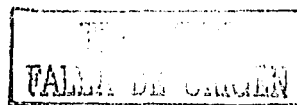
SBC1 7	
$\lambda$ s	$\eta_0$ Pa*s
2.48E-04	1.28E+03
1.61E-03	3.72E+03
9.43E-03	5.01E+03
6.84E-02	6.43E+03
5.00E-01	1.02E+04
3.42E+00	1.56E+04
2.44E+01	3.22E+04
1.93E+02	8.67E+04
2.29E+03	6.43E+05
Error acumulado	0.013024372

SBC2 5	
$\lambda$ s	$\eta_0$ Pa*s
2.47E-04	2.18E+03
1.65E-03	4.77E+03
9.98E-03	5.19E+03
6.51E-02	5.94E+03
5.28E-01	8.65E+03
3.45E+00	1.13E+04
2.17E+01	1.61E+04
1.59E+02	2.94E+04
1.65E+03	1.09E+05
Error acumulado	0.015970273

SBC2 7	
$\lambda$ s	$\eta_0$ Pa*s
2.14E-04	1.73E+03
1.59E-03	3.99E+03
1.07E-02	5.01E+03
7.40E-02	7.08E+03
5.36E-01	1.09E+04
3.37E+00	1.71E+04
2.36E+01	3.07E+04
1.80E+02	6.70E+04
1.99E+03	3.98E+05
Error acumulado	0.013586802

SEBS 25	
$\lambda$ s	$\eta_0$ Pa*s
2.79E-04	2.79E+03
2.06E-03	5.16E+03
1.37E-02	5.19E+03
1.00E-01	5.34E+03
6.85E-01	5.53E+03
4.84E+00	6.40E+03
3.79E+01	9.74E+03
3.35E+02	2.38E+04
5.36E+03	2.91E+05
Error acumulado	0.047992688

SEBS 7	
$\lambda$ s	$\eta_0$ Pa*s
2.51E-04	2.16E+03
1.59E-03	6.09E+03
1.07E-02	7.73E+03
7.68E-02	1.10E+04
4.96E-01	1.76E+04
3.55E+00	2.94E+04
2.73E+01	7.68E+04
2.33E+02	2.21E+05
4.90E+03	6.14E+06
Error acumulado	0.011154096

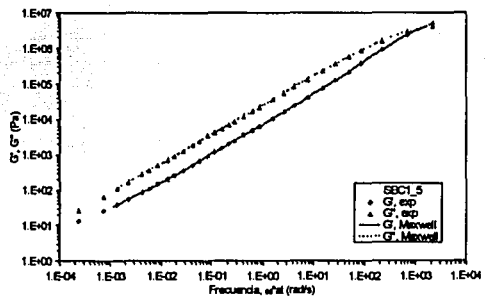
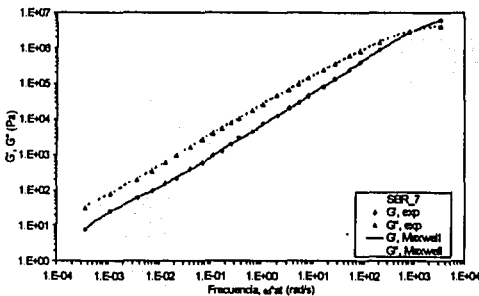
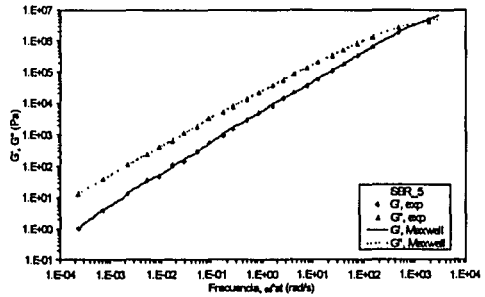
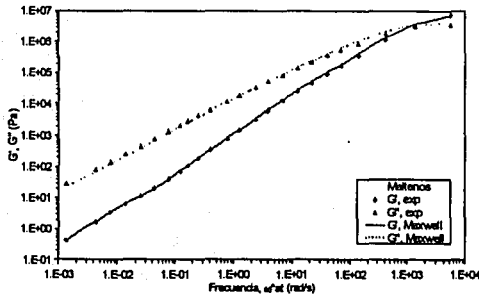




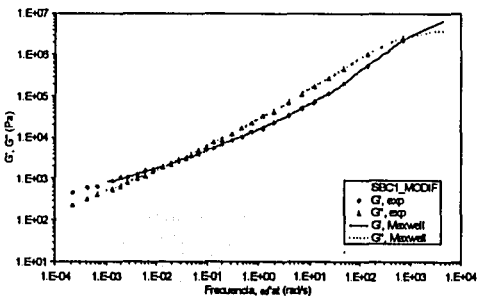
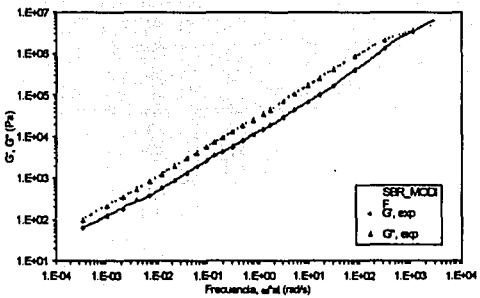
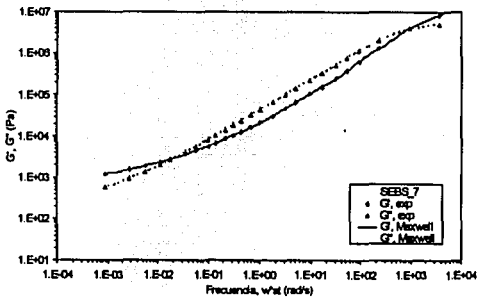
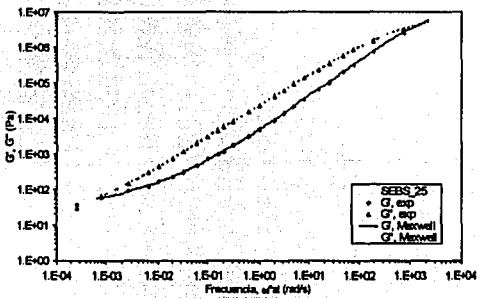
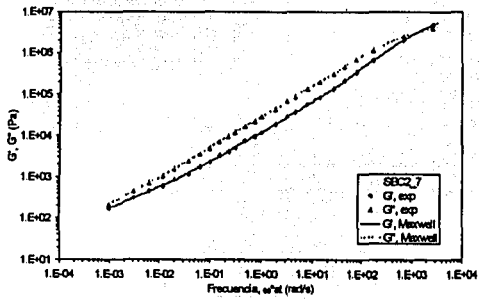
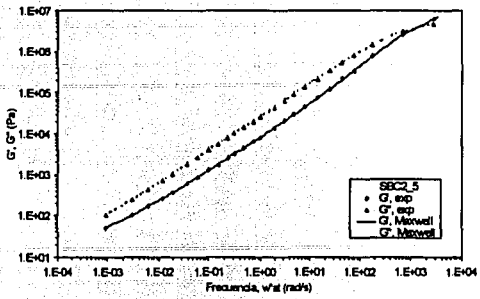
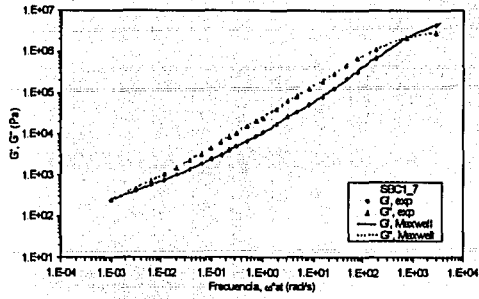
SBR MODIF	
$\lambda$ s	$\eta_0$ Pa*s
3.00E-04	2.70E+03
2.32E-03	5.67E+03
1.98E-02	6.70E+03
1.75E-01	9.41E+03
1.31E+00	1.55E+04
8.79E+00	2.96E+04
5.60E+01	4.50E+04
5.01E+02	9.89E+04
6.02E+03	4.55E+05
Error acumulado 0.019655435	

SBC1 MODIF	
$\lambda$ s	$\eta_0$ Pa*s
2.13E-04	1.42E+03
1.61E-03	4.52E+03
1.15E-02	5.05E+03
8.29E-02	5.76E+03
5.72E-01	1.20E+04
4.42E+00	2.83E+04
3.26E+01	7.06E+04
2.42E+02	2.07E+05
4.16E+03	3.32E+06
Error acumulado 0.026237747	

7.1.1.2 Gráficas del modelo de Maxwell para cada muestra



TESIS CON  
FALLA DE CALIFICACION



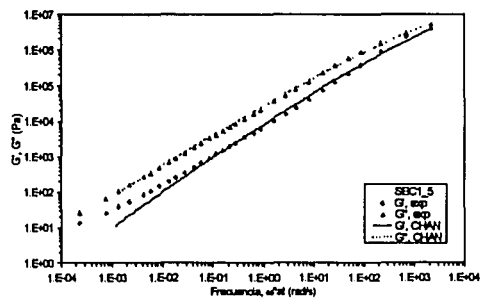
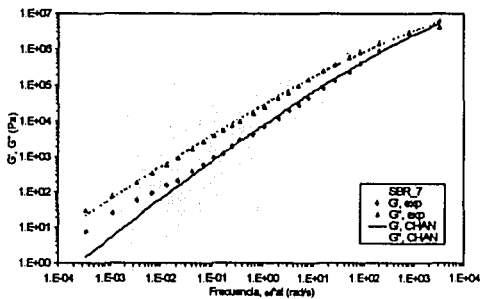
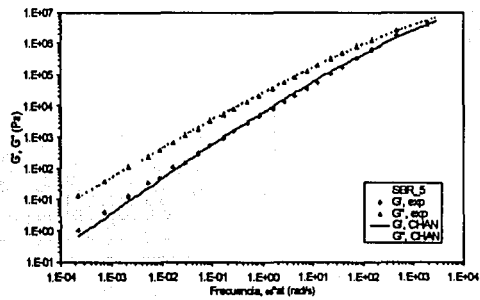
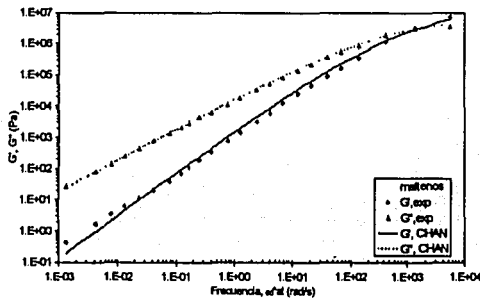
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

7.1.2 Resultados del Modelo de CHAN

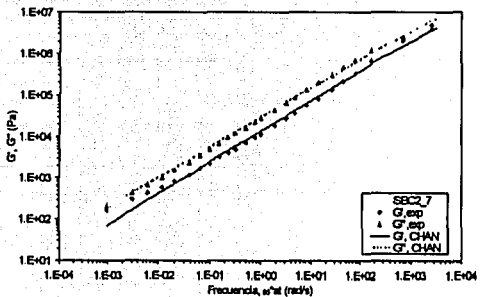
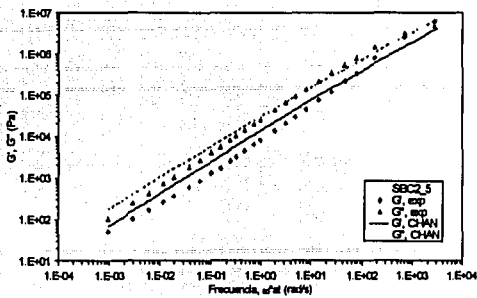
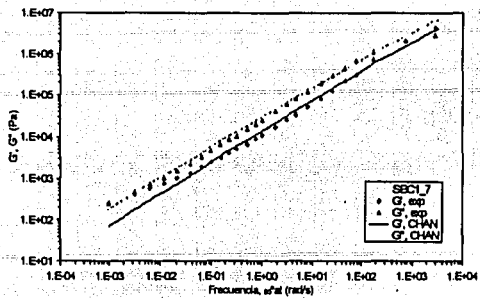
7.1.2.1 Parámetros del modelo de CHAN

Muestra	$\eta_0$ Pa*s	Gg Pa	R	Error acumulado
Maltenos	1.39E+03	2.55E+07	7.97E-01	0.066545
SBR_5	1.14E+04	7.32E+08	1.62E+00	0.1472267
SBR_7	5.41E+03	4.20E+08	1.63E+00	0.4556442
SBC1_5	6.50E+04	9.33E+09	2.33E+00	0.3439296
SBC1_7	4.03E+05	2.82E+12	4.56E+00	1.5160549
SBC2_5	5.07E+04	9.25E+09	2.39E+00	0.5650525
SBC2_7	8.36E+05	2.98E+12	4.31E+00	0.7408422
SEBS_25	1.09E+05	1.09E+10	2.21E+00	0.9756317
SEBS_7	7.28E+06	6.14E+16	8.08897	3.5818763
SBR_MODIF	1.10E+07	1.02E+14	5.102906	0.5321053
SBC1_MODIF	3.74E+08	3.37E+22	13.15416	3.5317163

7.1.2.2 Gráficas representativas del el Modelo de CHAN



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Resultados del Modelo FCM

7.1.2.3 Parámetros del modelo de FCM, m=0

Maltenos			
$\eta_0$ Pa*s	$\beta$	$\lambda$	Error Acum.
1.87E+04	9.00E-02	4.67E-04	0.024
		4.67E-04	
		4.67E-04	
		4.68E-04	
		4.71E-04	
		2.27E-03	
		9.09E-03	
		8.39E-02	
		1.41E+01	

SBR 5			
$\eta_0$ Pa*s	$\beta$	$\lambda$	Error Acum.
6.12E+04	8.19E-02	7.37E-05	0.0051
		5.19E-04	
		6.33E-04	
		9.37E-04	
		2.38E-03	
		5.59E-03	
		2.21E-02	
		9.06E+00	
		6.34E+03	

SBR 7			
$\eta_0$ Pa*s	$\beta$	$\lambda$	Error Acum.
1.72E+05	7.59E-02	7.83E-04	0.019
		7.97E-04	
		7.98E-04	
		8.41E-04	
		6.59E-03	
		7.14E-03	
		6.86E-02	
		3.15E+05	
		3.15E+05	

SBC1 5			
$\eta_0$ Pa*s	$\beta$	$\lambda$	Error Acum.
1.96E+05	6.00E-02	2.52E-03	0.0127
		2.52E-03	
		2.52E-03	
		2.52E-03	
		2.58E-03	
		2.59E-02	
		7.15E+04	
		1.06E+05	
		1.07E+05	

SBC1 7			
$\eta_0$ Pa*s	$\beta$	$\lambda$	Error Acum.
2.34E+06	9.74E-02	1.31E-08	0.571
		2.41E-04	
		1.06E-03	
		1.07E-03	
		1.07E-03	
		1.07E-03	
		3.41E+05	
		3.41E+05	
		2.31E+08	

SBC2 5			
$\eta_0$ Pa*s	$\beta$	$\lambda$	Error Acum.
3.55E+05	6.72E-02	1.61E-03	0.035
		1.64E-03	
		1.64E-03	
		1.64E-03	
		1.64E-03	
		6.16E-03	
		3.60E+05	
		3.61E+05	
		3.61E+05	

TESIS CON  
FALLA DE CUBIEN

SBC2_7			
$\eta_0$ Pa*s	$\beta$	$\lambda$	Error Acum.
1.01E+06	9.16E-02	2.67E-05	0.181
		6.43E-05	
		4.10E-04	
		1.43E-03	
		1.43E-03	
		1.43E-03	
		3.19E+05	
		3.19E+05	
		3.19E+05	

SEBS 25			
$\eta_0$ Pa*s	$\beta$	$\lambda$	Error Acum.
2.10E+05	8.19E-02	3.64E-04	0.3817
		3.83E-04	
		3.84E-04	
		3.84E-04	
		3.50E-03	
		6.86E-03	
		6.86E-03	
		7.02E+05	
		7.06E+05	

SEBS 7			
$\eta_0$ Pa*s	$\beta$	$\lambda$	Error Acum.
5.88E+06	8.81E-02	4.30E-04	2.429
		4.31E-04	
		4.31E-04	
		4.31E-04	
		4.31E-04	
		5.15E+05	
		5.16E+05	
		5.17E+05	
		6.14E+05	

SBR MODIF			
$\eta_0$ Pa*s	$\beta$	$\lambda$	Error Acum.
1.41E+06	8.96E-02	3.98E-05	0.0698
		1.69E-04	
		1.06E-03	
		1.06E-03	
		1.07E-03	
		1.08E-03	
		9.52E+05	
		9.52E+05	
		9.52E+05	

SBC1_MODIF			
$\eta_0$ Pa*s	$\beta$	$\lambda$	Error Acum.
6.88E+06	9.70E-02	1.34E-16	2.658
		2.45E-04	
		2.45E-04	
		2.45E-04	
		2.45E-04	
		5.64E+05	
		5.70E+05	
		5.73E+05	
		7.52E+05	

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

7.1.2.4 Parámetros del modelo de FCM, m=2

Maltenos				
$\eta_0$	$\beta$	$\mu$	$\lambda$	Error Acum.
1.87E+04	9.00E-02	-	4.67E-04	0.024
			4.67E-04	
			4.67E-04	
			4.68E-04	
			4.71E-04	
			2.27E-03	
			9.09E-03	
			8.39E-02	
			1.41E+01	

SBR 5				
$\eta_0$	$\beta$	$\mu$	$\lambda$	Error Acum.
8.82E+04	9.15E-02	3.36E-14	2.39E-03	0.0185
		3.84E+05	2.39E-03	
			2.39E-03	
			6.98E-03	
			2.98E+00	
			3.25E+03	
			2.79E+07	

SBR 7				
$\eta_0$	$\beta$	$\mu$	$\lambda$	Error Acum.
2.76E+05	1.38E-01	2.52E-01	7.25E-04	0.006
		3.84E+02	7.25E-04	
			3.54E-03	
			3.72E-02	
			4.54E-01	
			1.26E+03	
			8.80E+06	

SBC1 5				
$\eta_0$	$\beta$	$\mu$	$\lambda$	Error Acum.
2.82E+05	9.52E-02	7.46E-14	1.84E-03	0.0067
		1.77E+01	1.84E-03	
			1.84E-03	
			9.86E-03	
			8.16E+00	
			8.36E+04	
			2.57E+06	

SBC1 7				
$\eta_0$	$\beta$	$\mu$	$\lambda$	Error Acum.
3.99E+06	1.50E-01	6.69E-01	3.32E-04	0.024
		4.60E+01	1.68E-03	
			1.68E-03	
			1.07E-01	
			1.92E+05	
			1.97E+05	
			3.98E+05	

SBC2 5				
$\eta_0$	$\beta$	$\mu$	$\lambda$	Error Acum.
5.34E+05	1.07E-01	2.57E+00	2.58E-03	0.0354
		5.68E+02	2.60E-03	
			2.60E-03	
			8.98E-01	
			9.85E+03	
			7.27E+04	
			1.77E+06	

FALLA DE CALDEN  
 TESTS FOR  
 NITRO

SBC2_7				
$\eta_0$	$\beta$	$\mu$	$\lambda$	Error Acum.
2.19E+06	1.33E-01	2.98E-01 7.29E+01	4.91E-04 7.79E-04 4.14E-03 1.80E-01 1.15E+05 1.27E+05 5.26E+05	0.005

SEBS_25				
$\eta_0$	$\beta$	$\mu$	$\lambda$	Error Acum.
1.43E+06	1.40E-01	1.96E+02 1.96E+02	4.58E-04 4.58E-04 2.23E-03 2.31E-02 4.15E+05 4.33E+05 1.36E+06	0.0265

SEBS_7				
$\eta_0$	$\beta$	$\mu$	$\lambda$	Error Acum.
1.40E+07	2.75E-01	1.41E+01 3.86E+02	1.26E-13 9.10E-06 2.45E-04 2.22E-03 6.91E+03 8.51E+03 8.11E+04	0.01

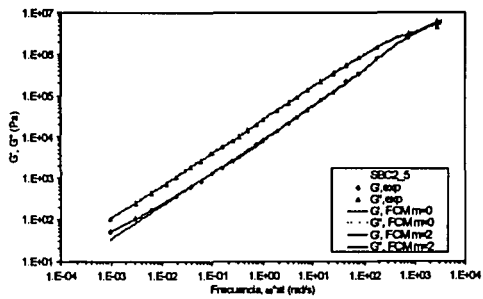
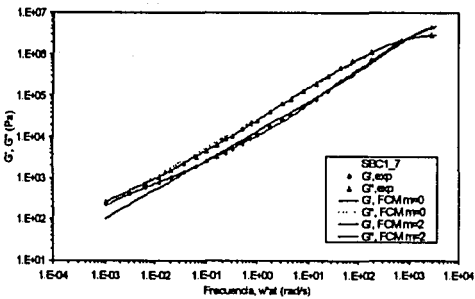
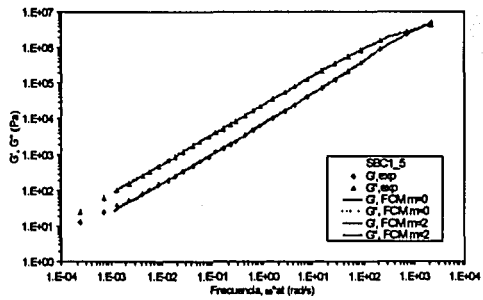
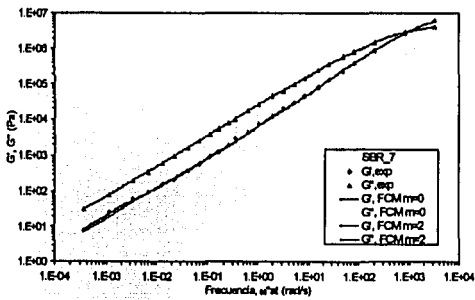
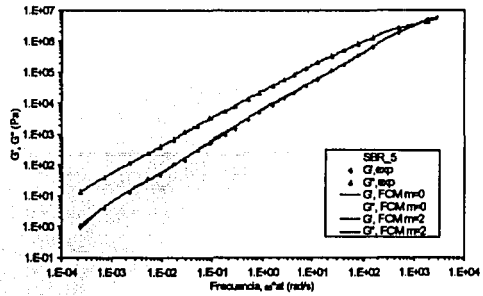
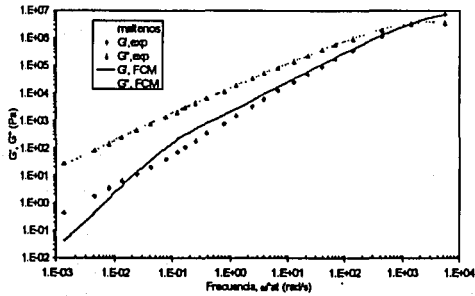
SBR MODIF				
$\eta_0$	$\beta$	$\mu$	$\lambda$	Error Acum.
2.09E+06	1.23E-01	3.53E+00 3.44E+02	1.20E-03 1.20E-03 2.99E-03 9.99E+00 1.89E+05 2.07E+05 1.40E+06	0.0049

SBC1 MODIF				
$\eta_0$	$\beta$	$\mu$	$\lambda$	Error Acum.
2.36E+07	2.07E-01	4.78E-01 6.21E+01	4.53E-14 1.50E-04 7.16E-04 7.96E-03 1.71E+05 1.71E+05 2.05E+05	0.034

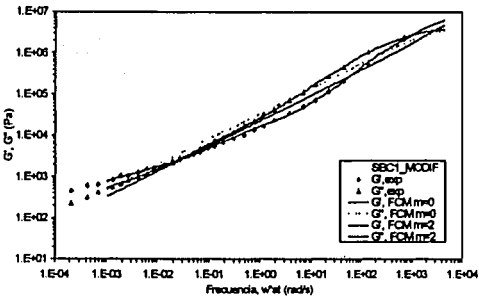
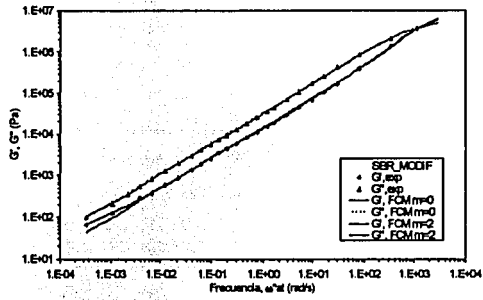
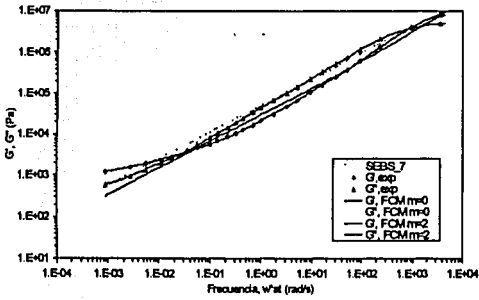
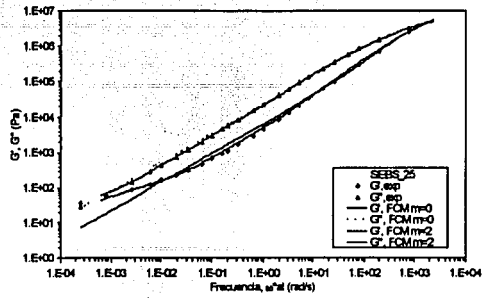
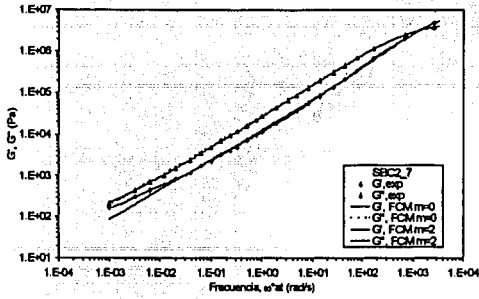
FALLER DE LA COMISIÓN  
 TESIS COM



7.1.2.5 Gráficas para el modelo de FCN



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN