



FACULTAD DE QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO

**"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
MECÁNICAS DE ASFALTOS
MODIFICADOS CON COPOLÍMEROS
ESTIRENO-BUTADIENO".**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA

P R E S E N T A :

I.Q. LUIS EDMUNDO LUGO URIBE

Asesor: **Dr. Rafael Herrera Nájera**



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.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no hubiera podido realizarse plenamente sin contar con el apoyo que brindaron algunas instituciones y personas para satisfacer las necesidades en recursos y conocimientos que el proyecto requería. Las cito a continuación.

Agradezco al Programa de Becas Nacionales del CONACYT por los beneficios que me otorgaron al disfrutar de una beca durante el periodo de mis estudios de maestría y realización de la tesis. Así mismo, quiero agradecer el apoyo brindado por el programa PAPIIT, al otorgar recursos para este trabajo a través del proyecto PAPIIT-IN-104500 “Estudio de las propiedades mecánicas de asfaltos modificados con polímeros modelo a base de butadieno y butadieno-estireno en función del grado de vulcanización del polímero modificador”. Agradezco también al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CID) por facilitarme el uso de equipos y laboratorios y el apoyo económico que me otorgaron para realizar el trabajo de tesis. Por otra parte, agradezco a Dynasol por facilitarme el uso de sus hules para realizar el presente estudio.

Deseo agradecer a los miembros del jurado el tiempo dedicado en la revisión del trabajo escrito de mi tesis y las observaciones realizadas para mejorarlo. Al Dr. Enrique Chávez quiero darle las gracias especialmente, por las magnificas clases que sólo él sabe dar, y por mostrarnos lo agradable que puede ser aprender.

Quiero agradecer profundamente a José Manuel Rojas, por su gran ayuda y orientación en el campo de los asfaltos modificados y por su excelente asesoría técnica que me facilitó la tarea de incursionar en el tema, sin olvidar la amistad que me brindo desde el primer momento.

Finalmente, mi gratitud al Dr. Herrera por su guía y apoyo durante los últimos años, en los que incursioné en los terrenos insospechados de la investigación, ya que sin su ayuda y sus consejos mi manera de percibir el mundo seguramente no sería la misma. Infinitas gracias Doc.

Resumen.

La elaboración de asfalto modificado con polímero (PMA) tiene como propósito mejorar la resistencia de este material a los efectos térmicos y mecánicos a los que se ve expuesto, por lo que el análisis de sus propiedades mecánicas a través de técnicas novedosas y más eficientes, con el fin de poder determinar la eficiencia de los PMA, se vuelve una necesidad ineludible. El objetivo de este trabajo fue analizar las propiedades mecánicas de los PMA a bajas y altas temperaturas y proponer nuevas técnicas de caracterización para su estudio; así como deducir relaciones entre los diferentes parámetros obtenidos de cada técnica.

En este trabajo se estudió la morfología de los PMA, sus propiedades mecánicas a baja temperatura a través de la resistencia a la fractura empleando una prueba de impacto dinámico por caída de dardo y su resistencia a la deformación lenta (creep), así como su comportamiento reológico a alta temperatura empleando un reómetro para llevar a cabo pruebas oscilatorias de pequeña amplitud. Se probaron como modificadores del asfalto AC-20 Salamanca-México copolímeros de estireno-butadieno en bloque con morfología de estrella y con morfología lineal, un terpolímero aleatorio etileno-acrilato de butilo-metacrilato de glicidilo (EGA) y copolímeros lineales de estireno-butadieno-estireno en bloque con diferente contenido de enlaces 1,2 vinilo.

Se observó el efecto del contenido y del tipo de polímero y se determinó la influencia de la temperatura sobre las propiedades y comportamiento mecánico de los asfaltos modificados. Un aumento en el contenido de polímero provoca cambios en la morfología de los PMA debido al incremento en la fracción volumétrica de la fase polimérica, de tal forma que a ciertos niveles de modificación, en general arriba del 8% de contenido de polímero con excepción de las mezclas con copolímero SBS estrella, puede alcanzarse una inversión de las fases. Este cambio de morfología y aumento de la fracción volumétrica de la fase polimérica tiene un drástico efecto sobre el comportamiento mecánico del material, de tal forma que se pasa de un comportamiento frágil característico del asfalto puro, a un comportamiento dúctil-frágil, y en ocasiones completamente dúctil, provocado por la presencia de la fase polimérica. Al mismo tiempo, los mecanismos de propagación de fractura se ven modificados por el aumento de

la fase polimérica, debido a que esta última tiene una mayor capacidad de deformarse, disipando en mayor grado la energía de fractura, por lo que la resistencia a la falla aumenta. Los mecanismos de propagación de la fractura también dependen del comportamiento mecánico del polímero usado como modificador, resaltando que los elastómeros contribuyen en mayor grado al aumento en la resistencia a la fractura del asfalto debido a su mayor capacidad de deformación plástica. Por otra parte, al aumentar el contenido de enlaces 1,2 vinilos en el copolímero, la energía de fractura disminuye debido al cambio en la transición vítrea del polímero.

La rigidez de los PMA es otro factor importante que está involucrado en la resistencia del material a baja temperatura. La presencia del polímero provoca que el PMA sea un material con mayor capacidad de disipar los esfuerzos térmicos y mecánicos, por lo que presenta una menor rigidez y una mayor capacidad de deformación a bajas temperaturas. En cambio, un aumento en el contenido de enlaces 1,2 vinilos produce un aumento en la rigidez de los PMA. La energía de fractura y la rigidez guardan una relación que indica que al aumentar la rigidez la energía de fractura disminuye, atribuyendo este comportamiento a la naturaleza frágil de los materiales más rígidos. Sin embargo, esta relación es meramente cualitativa, pues depende en gran medida del tipo de polímero usado como modificador.

Los resultados de la prueba de deformación lenta fueron ajustados a varios modelos mecánicos, resultando que el mejor ajuste se obtuvo a través del modelo de Burger o de cuatro elementos. Finalmente, el comportamiento reológico a alta temperatura muestra que los PMA presentan una menor susceptibilidad térmica de sus funciones reológicas, lo cual se comprobó a partir de los índices de susceptibilidad térmica, ISTE, ISTV e ISTA, definidos a partir de los módulos de pérdida, de almacenamiento y del factor de acanalamiento, respectivamente. Así mismo, se comprobó que en general los asfaltos modificados no son materiales que presenten simplicidad termorreológica, por lo que no es conveniente la aplicación de modelos como el WLF o Arrhenius.

Abstract

Polymer modified asphalt, PMA, is a mixture of asphalt and polymer that carries out superior mechanical and thermal resistance than those of neat asphalt in a wide range of temperature and for various applications. For that reason asphalt modification is an important subject from both scientific and technological point of view. An important aspect in studying the structure/properties relationships of polymer/asphalt mixtures is the characterization of all materials including polymers, asphalt, and modified asphalt. This work is on the subject of mechanical properties of a series of PMA's determined at low and high temperatures by conventional Dynamic Mechanical Analysis, DMA, and at low temperature by a novel impact test called Dynamic Dart Drop, DDD. To complete the study of PMA's, the creep test data were fitted by means of mechanical models such as: Maxwell, Voigt, viscoelastic solid and Burger models. Distribution and morphology of the polymer particles embedded in the asphalt matrix were observed through fluorescence optical microscopy.

Asphalt AC-20 from PEMEX-Salamanca, Mexico and polymers of various kinds were used to prepare the PMA's samples: one lineal Styrene-Butadiene block copolymer, SB; one four branches star block copolymer, with the butadiene block being the nucleus, S₄B; a series of lineal SBS with different microstructure (i.e. different content of the polybutadiene isomers: 1,2-vinyl, 1,4-cis, and 1,4-trans); and an ethylene butylacrylate glycidil methacrylate random terpolymer, EGA.

Effects of the type and content of polymer and temperature on the mechanic behavior of the PMA's were observed. An increase in the amount of polymer induces changes in the morphology of the PMA's owing to the swell-dispersion processes that polymer goes through. With the exception of the star copolymer, S₄B, it was observed that all samples containing up to 8% wt of polymer attained phase inversion. Changes in morphology and polymer phase fraction volume have a strong effect on the mechanic properties of PMA's, so that the characteristic brittle behavior of unmodified asphalt becomes to a ductile-brittle or in some instances completely ductile behavior of the PMA due to the presence of the polymeric phase. Moreover, the fracture growth mechanisms is established by the polymeric macro-phase since it has superior deformation capacity thus dissipating additional fracture energy, therefore increasing the break resistance of the sample.

In regard of the effect of the microstructure of lineal SBS, it was detected that an increase in the relative amount of 1,2 vinyl decrease the PMA fracture energy, probably due to the fact that SBS polymers of relatively high amount of 1,2-vinyl isomer (>20%) have lower T_g and higher crystallinity than those of low 1,2-vinyl content.

The creep stiffness of the PMA's is another indicating factor for the toughness of these materials at low temperature. PMA's possess a lower stiffness and improved strain capacity at low temperatures since the polymeric macro-phase dissipates thermal and mechanic stress. In contrast, an increase the 1,2-vinyl content increases the PMA's stiffness.

According to creep and fracture energy results there is a qualitative relationship between these two characterization techniques, since an increase in creep stiffness is matched with a decrease in fracture energy, indicating by some means the brittleness of PMA's. PMA's rheological data shown that these were not thermorheological simple systems, therefore Arrhenius or WLF models are not recommended for modeling. Furthermore all PMA's samples displayed lower thermal susceptibility as indicated through the susceptibility indexes: elastic thermal, ETSI, viscous thermal, VTSI, and rutting thermal, RTSI, determined from the loss modulus, the storage modulus and the rutting factor, respectively. Finally, low temperature creep data were fitted by means of Maxwell, Voigt, viscoelastic solid and Burger models; finding that the best fit was obtained with the Burger or four elements model.

Índice

Lista de figuras, gráficas y tablas.....	III
Figuras.....	III
Gráficas.....	V
Tablas.....	VIII
I. Introducción.....	1
II. Antecedentes.....	3
II.1 Generalidades sobre asfaltos modificados.....	3
A. Historia.....	3
B. Composición del asfalto.....	4
C. Origen del comportamiento viscoelástico del asfalto: (punto de vista químico).....	6
D. Dependencia del comportamiento del asfalto con la temperatura.....	7
E. Principales problemas en el pavimento asfáltico.....	8
F. Modificación de asfalto con polímero.....	8
G. Pruebas de Caracterización de asfalto.....	9
II.2 Revisión de trabajos sobre asfaltos modificados.....	13
II.3 Modelos mecánicos de viscoelasticidad.....	29
A. Modelo de Maxwell.....	30
B. Modelo de Voigt.....	32
C. Modelo de tres elementos.....	35
D. Modelo de cuatro elementos.....	40
II.4 Principio de superposición tiempo-temperatura.....	42
III. Objetivos e hipótesis.....	45
III.1 Objetivos generales.....	45
III.2 Objetivos particulares.....	45
III.3 Hipótesis.....	45
IV. Experimental.....	46
IV.1 Materiales.....	46
IV.1.1 Ligante asfáltico.....	46
IV.1.2 Modificadores.....	46
IV.2 Preparación de asfaltos modificados con polímero.....	47
IV.3 Preparación de placas por prensado para prueba de dynatup y deformación lenta.....	48
IV.4 Microscopía de fluorescencia.....	49
IV.5 Prueba de impacto dinámico por caída de dardo (Dynatup). IV.6 Prueba de deformación lenta (Creep).....	50
IV.7 Reometría.....	56
IV.7 Reometría.....	58
V. Resultados y discusión.....	65
V.1 Morfología.....	65
V.2 Resistencia a la fractura.....	70
V.2.1 Validación de la prueba.....	71
V.2.2 Modos de fractura.....	73
V.2.3 Dependencia de la energía de fractura y la carga máxima con el contenido de polímero.....	80



V.2.4 Efecto del tipo de polímero sobre la energía de fractura.....	84
V.2.5 Efecto del contenido de vinilos.....	91
V.3 Resistencia a la deformación lenta (creep).....	93
V.3.1 Capacitancia mecánica (compliance).....	94
V.3.2 Rigidez a 60 segundos.....	99
V.3.3 Rapidez de cambio de la rigidez.....	104
V.4 Modelamiento.....	105
V.5 Energía de fractura versus rigidez.....	115
V.6 Curvas maestras de la prueba de deformación lenta.....	118
V.7 Pruebas reológicas oscilatorias de pequeña amplitud de tipo cortante.....	125
V.7.1 Superposición tiempo-temperatura.....	125
V.7.2 Análisis de las propiedades reológicas como función de la frecuencia.....	131
V.7.3 Análisis del comportamiento reológico como función de la temperatura.....	139
VI. Conclusiones.....	143
VII. Referencias.....	146



LISTA DE FIGURAS, GRÁFICAS Y TABLAS

Figuras	Página
Figura 2.1.1	Asfaltos tipo “sol” y tipo “gel”. 5
Figura 2.2.1	Temperatura límite de rigidez 15
Figura 2.3.1	Resorte y amortiguador 29
Figura 2.3.2	Modelo de Maxwell 31
Figura 2.3.3	Modelo de Voigt 33
Figura 2.3.4	Modelo de tres elementos 36
Figura 2.3.5	Modelo de cuatro elementos 40
Figura 4.2.1	Sistema de mezclado para modificar asfalto con polímero 48
Figura 4.4.1	Microscopía de fluorescencia de un asfalto modificado con polímero 50
Figura 4.5.1	Curva de carga contra deflexión 51
Figura 4.5.2	Esquema del equipo Dynatup para prueba de impacto 52
Figura 4.5.3	Modos generales de falla para materiales de acuerdo a la forma de la curva de carga contra deflexión 54
Figura 4.5.4	Apariencia de la fractura 55
Figura 4.5.5	Interpretación de puntos de la curva de carga-deflexión. (Múltiples puntos de pendiente cero) 55
Figura 4.6.1	Configuración de tres puntos de carga 56
Figura 4.6.2	Capacitancia mecánica y % de deformación contra el tiempo para la prueba de deformación lenta 57
Figura 4.7.1	Equipo AR2000 58
Figura 4.7.2	Experimento dinámico con esfuerzo y deformación, variando ambos de forma senoidal 59
Figura 4.7.3 a)	Barrido de esfuerzo o deformación a una frecuencia constante 62
Figura 4.7.3 b)	Barrido de frecuencia a un esfuerzo o deformación (amplitud) constante 62
Figura 5.1.1	Micrografías de fluorescencia de PMA con SBS-Estrella, ampliación 4x 66
Figura 5.1.2	Micrografías de fluorescencia de asfaltos modificados con SB-lineal, ampliación 4x 67
Figura 5.1.3	Micrografías de fluorescencia de asfaltos modificados con EGA, ampliación 4x 68
Figura 5.1.4	Micrografías de fluorescencia de asfaltos modificados con 12% de polímero, ampliación de 40x 69
Figura 5.2.1	Diagrama de control de la energía de fractura de un asfalto modificado con 5% de polímero SB-lineal, a 0 °C 71
Figura 5.2.2	Diagrama de control de la carga máxima de un asfalto modificado con 5% de polímero SB-lineal, a 0 °C 72
Figura 5.2.3	Modos de fractura de asfaltos modificados con polímero: a) Fractura frágil, b) Fractura dúctil 73
Figura 5.2.4	Modo de fractura frágil; asfalto modificado con 12% de SB-lineal, temperatura de prueba de -20 °C 74

Figura 5.2.5	Modo de fractura dúctil, asfalto modificado con 12% de SB-lineal, temperatura de prueba de 0 °C	75
Figura 5.2.6	Curvas de carga-tiempo para FABC-SB-lineal-5%, prueba de Dynatup	75
Figura 5.2.7	Esquema del modo de falla de PMA (sólidos) dependiendo del contenido de polímero y de la temperatura	77
Figura 5.2.8	Micrografía de barrido de asfalto modificado con 6% de polímero	77
Figura 5.2.9	Curvas de carga-tiempo para AC-20, prueba Dynatup	78
Figura 5.2.10	Curvas de carga-tiempo para FABC-SBS-Estrella-5%, prueba de Dynatup	79
Figura 5.7.1.1	Curva maestra de asfalto modificado con 12% de polímero SBS estrella.	126

Gráficas		Página
Gráfica 4.7.1	Barrido de deformación para determinar la zona lineal, FABC-SBS-Estrella-3.5% a 40 °C	63
Gráfica 5.2.1	Energía de fractura versus contenido de polímero SBS-Estrella	81
Gráfica 5.2.2	Energía de fractura versus contenido de polímero SB-Lineal	81
Gráfica 5.2.3	Carga máxima versus contenido de polímero SBS-Estrella	83
Gráfica 5.2.4	Carga máxima versus contenido de polímero EGA	83
Gráfica 5.2.5	Energía de fractura versus contenido de polímero. Efecto del tipo de polímero a -10 °C (Los datos de AC-20 se ponen como referencia)	85
Gráfica 5.2.6	Carga máxima versus contenido de polímero. Efecto del tipo de polímero a -10 °C. (Los datos de AC-20 se ponen como referencia)	87
Gráfica 5.2.7	Capacitancia mecánica de la prueba de deformación lenta de copolímeros SB-Lineal y SBS-Estrella a -10°C	88
Gráfica 5.2.8	Comparación de la energía de fractura de asfaltos modificados con 3.5% de SBS-Estrella, SBS-Lineal y SB-Lineal.	90
Gráfica 5.2.9	Comparación de la energía de fractura de asfaltos modificados con 12% de SBS estrella, SBS lineal y SB lineal	91
Gráfica 5.2.10	Efecto del contenido de enlaces 1,2 vinilos de los modificadores SBS-Lineal sobre la energía de fractura	92
Gráfica 5.3.1	Resultados de la prueba de deformación lenta: capacitancia mecánica versus tiempo de asfalto modificado con polímero SB-Lineal. Efecto del contenido de polímero.	95
Gráfica 5.3.2	Resultados de la prueba de deformación lenta: capacitancia mecánica versus tiempo de asfalto modificado con 3.5% de SB-Lineal. Efecto de la temperatura de prueba.	96
Gráfica 5.3.3	Capacitancia mecánica de la prueba de deformación lenta de los PMA con los tres tipos de polímero.	97
Gráfica 5.3.4	Efecto de contenido de enlaces 1,2 vinilos en la capacitancia mecánica de deformación lenta de los PMA.	99
Gráfica 5.3.5	Rigidez a 60 segundos de asfalto modificado con polímero SB-Lineal.	100
Gráfica 5.3.6	Efecto del contenido de enlaces 1,2 vinilos en modificadores SBS en la rigidez a 60 segundos de asfaltos modificados.	102
Gráfica 5.3.7	Rigidez a 60 segundos versus temperatura. Comparación entre los diferentes polímeros.	103

Gráfica 5.4.1	Resultados de aplicar los modelos de: (a) Maxwell, (b) Voigt, (c) Tres elementos y (d) Cuatro elementos a los resultados de la prueba de deformación lenta para el asfalto modificado con polímero SBS-Estrella al 5%.	106
Gráfica 5.4.2	Módulo elástico E_1 del modelo de cuatro elementos versus contenido de polímero SBS-Estrella, a cada una de las temperaturas de prueba.	110
Gráfica 5.4.3	Viscosidad η_3 del modelo de Burger versus contenido de polímero SBS-Estrella.	113
Gráfica 5.4.4	Viscosidad versus rigidez. Asfalto modificado con SB-Lineal.	113
Gráfica 5.4.5	Módulo elástico E_1 versus rigidez. Asfalto modificado con SBS-Estrella	114
Gráfica 5.4.6	Viscosidad η_3 del modelo de cuatro elementos versus contenido de enlaces 1,2 vinilos en el modificador SBS-Lineal.	115
Gráfica 5.5.1	Energía de fractura versus rigidez a 60 segundos: efecto de la temperatura de prueba.	117
Gráfica 5.5.2	Energía de fractura contra rigidez a 60 segundos: efecto del tipo de polímero.	118
Gráfica 5.6.1	Curvas maestras de capacitancia mecánica para los PMA con SB-Lineal construidas a través del método de MASTER a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.	119
Gráfica 5.6.2	Corrimientos calculados a partir de las curvas maestras de la prueba de deformación lenta en función de la temperatura para PMA con SBS-Estrella ($T_{ref}: -20\text{ }^\circ\text{C}$)	121
Gráfica 5.6.3	Curvas maestras de la capacitancia mecánica de la prueba de deformación lenta a -15 y $-30\text{ }^\circ\text{C}$ para asfaltos modificados con SBS-Estrella	122
Gráfica 5.6.4	Comparación entre modelos WLF y Arrhenius.	124
Gráfica 5.6.5	Curvas maestras de la rigidez a diferentes temperaturas.	124
Gráfica 5.7.1.1	Factores de corrimiento contra temperatura para asfaltos modificados con distintos polímeros comerciales.	127
Gráfica 5.7.2.1	Módulo de almacenamiento como función de la frecuencia a $40\text{ }^\circ\text{C}$ para asfaltos modificados con SBS - Estrella y AC-20.	132

Gráfica 5.7.2.2	Diagrama Black para asfaltos modificados con SBS - Estrella.	133
Gráfica 5.7.2.3	Ángulo de desfase contra frecuencia reducida para asfaltos modificados con (a) 3.5% y (b) 12% de polímero.	135
Gráfica 5.7.2.4	Diagrama Black para asfaltos modificados con SB-Lineal y EGA.	135
Gráfica 5.7.2.5	Módulo de almacenamiento contra frecuencia reducida para asfaltos modificados con 3.5% (a) y 12% (b) de polímero.	137
Gráfica 5.7.2.6	Índice de susceptibilidad térmica (a) elástica y (b) viscosa contra contenido de polímero.	138
Gráfica 5.7.3.1	Parámetro de acanalamiento ($G^*/\text{sen}\delta$) contra temperatura.	139
Gráfica 5.7.3.2	(a) Temperatura límite superior (TLS) y (b) parámetro de acanalamiento ($G^*/\text{sen}\delta$) contra contenido de polímero.	140
Gráfica 5.7.3.3	Índice de Susceptibilidad Térmica de Acanaliamiento (ISTA) contra contenido de polímero.	141

Tablas		Página
Tabla 2.1.1	Pruebas de caracterización de asfaltos y asfaltos modificados	12
Tabla 4.1.2.1	Características de los polímeros modelo	47
Tabla 4.7.1	Especificaciones técnicas del reómetro AR2000	59
Tabla 5.2.1	Resultados de los experimentos de repetibilidad de la prueba de Dynatup	72
Tabla 5.3.1	Resultados de la rapidez de cambio de la rigidez (m) de la prueba de deformación lenta. Asfaltos modificados con polímeros comerciales.	105
Tabla 5.4.1	Error porcentual acumulado (EPA*) de los modelos aplicados a la prueba de deformación lenta para asfaltos modificados con polímero SB-Lineal.	109
Tabla 5.4.2	Tiempo de retardación (τ_r) del modelo de Burger para los PMA con los distintos modificadores.	112
Tabla 5.6.1	Error de la determinación de los factores de corrimiento (a_T) para curvas maestras de la prueba de deformación lenta.	120
Tabla 5.7.1.1	Energías de Activación para los factores de corrimiento de distintos asfaltos modificados con polímero.	128
Tabla 5.7.1.2	Constantes de la ecuación WLF para AC-20 y los PMA.	129
Tabla 5.7.1.3	Fracción de volumen libre y coeficiente de expansión térmica para AC-20 y asfaltos modificados con polímero.	130

I. INTRODUCCIÓN

La aplicación de polímeros en la industria de los asfaltos ha ido aumentando y desarrollándose a lo largo de las últimas décadas, en buena medida por la posibilidad que existe de controlar la interacción del polímero con el asfalto, incrementando así el potencial de modificar sus propiedades mecánicas, ampliando la gama de aplicaciones de este material, como en el caso de los recubrimientos e impermeabilizantes y resolver muchos de los problemas que presenta el asfalto al aplicarse en la construcción de carreteras. Estos problemas son ocasionados por diferentes tipos de deformación, como pueden ser la deformación permanente por efecto de altas temperaturas (rutting), la fractura asociada con la fatiga y al efecto de bajas temperaturas. De esta manera, el empleo de polímeros para reducir esta clase de deformaciones adquiere una gran importancia. Los asfaltos modificados con polímero tienen la ventaja de poseer un mayor intervalo de aplicación, pues su rendimiento a baja y alta temperaturas es notablemente superior al del asfalto sin modificar. A bajas temperaturas, el asfalto es por naturaleza un material frágil y poco resistente; sin embargo, al mezclarlo con cierto tipo de polímeros el comportamiento del asfalto a estas condiciones se ve modificado, obteniéndose un material reforzado con mayor resistencia a fracturarse por efecto de la baja temperatura. Por otro lado, a temperaturas altas, el asfalto tiende a presentar una deformación plástica permanente, debido a la capacidad que tiene para fluir a esas condiciones; la modificación con polímero tiende a reducir esa capacidad de flujo, incrementando su resistencia a la deformación plástica. Por ello, la medición de las propiedades mecánicas de los asfaltos modificados es de gran importancia, pues a través de su evaluación es posible determinar la eficiencia de los diferentes materiales que se utilizan como modificadores de asfalto.

En este trabajo, se realizó un estudio de las propiedades mecánicas de asfaltos modificados con copolímeros de estireno-butadieno, con el fin de analizar el efecto que pudieran tener sobre las propiedades mecánicas del asfalto modificado: el tipo y contenido de polímero, así como la temperatura de prueba. Para este fin, se realizaron análisis de la morfología de las fases en las mezclas asfalto-polímero, para tener una idea de la distribución del polímero en el asfalto y se llevaron a cabo pruebas mecánicas empleando técnicas y equipos que se emplean comúnmente en el estudio del asfalto,

como son: la prueba de deformación lenta utilizando un analizador mecánico dinámico (DMA) y reometría oscilatoria de esfuerzo cortante de pequeña amplitud. Además, se aplicó una técnica que resulta novedosa para la caracterización de este tipo de materiales, como es la prueba de impacto dinámico por caída de dardo, medida con un equipo Instron Dynatup, dado que no se ha reportado anteriormente su uso para la caracterización de asfaltos y asfaltos modificados.

Este proyecto se desarrolló como parte de los trabajos de investigación sobre asfaltos modificados que se llevan a cabo en el grupo de polímeros de la Facultad de Química, como parte del proyecto PAPIIT-104500, en colaboración con el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CID) de Grupo DESC, en los cuales se estudia el diseño de nuevos materiales poliméricos para la modificación de asfalto.

II. ANTECEDENTES

II.1 GENERALIDADES SOBRE ASFALTO MODIFICADOS

A. HISTORIA

El asfalto ha destacado a lo largo de muchos siglos como un material impermeable efectivo, como materia base para construir caminos y como agente ligante, por lo que su uso se remonta casi a la misma aparición de las civilizaciones antiguas. El término asfalto se ha prestado a muchas confusiones semánticas, ya que se usa indistintamente para identificar al betún que se obtiene del petróleo (bitumen) y a la mezcla de éste con agregados minerales. En muchos textos se emplea también el término ligante asfáltico (asphalt binder) para denominar al betún y en muchas ocasiones se usa el calificativo de cemento asfáltico (AC) para los mismos fines. En este trabajo empleamos el término asfalto y ligante asfáltico indistintamente para describir al betún, y a la mezcla de asfalto con agregados minerales se le nombró como pavimento asfáltico, concreto asfáltico o mezcla asfáltica, dependiendo de las características de la mezcla.

El primer registro que se tiene del uso del asfalto como agente impermeable data alrededor del año 3800 A.C. en Sumeria. En Mohenjo Daro, en el valle del Indostán, se conservan piezas de un tanque para agua que data aproximadamente alrededor del año 3000 A.C.; este recipiente contiene asfalto en sus paredes con el fin de evitar fugas de agua. También se cree que el asfalto fue empleado en tiempos de Nabucodonosor para la construcción de palacios y en Egipto para los procesos de momificación. Los griegos y los romanos ya usaban el asfalto puro como material para la construcción de caminos. En épocas más recientes, el primer uso documentado del asfalto para la construcción de caminos ocurrió en Francia en 1802 y posteriormente en Filadelfia en 1838. En 1870 se construyó por primera vez un pavimento con asfalto, esto tuvo lugar en Newark, New Jersey. En 1902 el asfalto comenzó a ser refinado del petróleo, lo cual impulsó el desarrollo de la industria del pavimento asfáltico en los Estados Unidos.

El uso de polímeros para la modificación de asfalto ha jugado un rol importante en la industria de los pavimentos desde hace tiempo. En 1873, Samuel Whiting patentó un pavimento de asfalto conteniendo 1% en peso de látex obtenido de la planta balata, siendo



la primera vez, documentada, que se creó un asfalto modificado con polímero. Sin embargo, no fue sino hasta 1902 que una compañía de pavimentos francesa empleó un asfalto modificado con hule para la construcción de caminos. Posteriormente, tanto en Francia como en Inglaterra, comenzaron a ensayarse numerosos pavimentos que contenían hule, siendo el antecedente de la actual industria de los PMA (polymer modified asphalts), que han demostrado ser materiales que mejoran significativamente las propiedades de los pavimentos asfálticos.

B. COMPOSICIÓN DEL ASFALTO

A diferencia de la estructura química de otros compuestos, como los polímeros, el asfalto contiene una variedad enorme de compuestos químicos. Dado que el asfalto tiene su origen en el petróleo, el cual es un producto formado a partir de materia orgánica, se explica que alrededor del 90 al 95 % en peso del asfalto está compuesto de carbono e hidrógeno; lo restante consiste de heteroátomos y metales. Los heteroátomos, tales como el oxígeno, el azufre y el nitrógeno a menudo remplazan átomos de carbono en la estructura molecular del asfalto. El tipo y la cantidad de heteroátomos que existen en un asfalto dependen de la fuente del crudo y de su envejecimiento. Algunos heteroátomos, especialmente el azufre, reaccionan más fácilmente que el carbono y el hidrógeno para incorporar oxígeno. La oxidación es la primera etapa del proceso de envejecimiento aunque la evaporación de componentes ligeros y la degradación asociada con la luz también contribuyen. Los átomos de metales, tales como vanadio, níquel y hierro, están presentes sólo como trazas, típicamente menos de 1%. La importancia de los metales en el asfalto se debe a que funcionan como una “huella digital” de la fuente del crudo. En general, hay tres tipos básicos de moléculas en el asfalto: alifáticas, cíclicas y aromáticas. Las alifáticas o parafínicas son moléculas lineales en forma de cadena; las cíclicas o nafténicas son anillos tridimensionales saturados constituidos de átomos de carbono con varios átomos adjuntos; y los compuestos aromáticos son anillos de átomos de carbono planos y estables. De acuerdo con los criterios de fraccionamiento originados de los métodos de separación de Corbett y Rostler, el asfalto puede dividirse en dos grupos al solvatar el asfalto con n-pentano o n-heptano: los asfaltenos, constituidos por los compuestos más pesados e insolubles y los maltenos o petrolenos que incluyen los compuestos saturados, nafténicos aromáticos y aromáticos polares [Superpave 1995, Lewandowski 1994].



Tradicionalmente, el asfalto es considerado como un sistema coloidal consistente de una suspensión de micelas de asfaltenos de alto peso molecular dispersas en un medio de aceites de bajo peso molecular (maltenos). Se considera que las micelas son asfaltenos junto con una interfase adsorbida de resinas aromáticas de alto peso molecular que funciona como una película estabilizante de la solvatación. El modelo coloidal describe al asfalto como un sistema multifase. En presencia de cantidades suficientes de resinas y aromáticos con poder de solvatación adecuado, los asfaltenos son totalmente emulsificados y las micelas resultantes tienen una buena movilidad dentro del asfalto. Estos asfaltos son conocidos como asfaltos tipo “sol”. Ahora bien, cantidades insuficientes de resinas y aromáticos (poder de solvatación bajo) pueden provocar una asociación de micelas. Estos asfaltos son conocidos como asfaltos tipo “gel”. En la Figura 2.1.1 se presenta un esquema con los asfaltos tipo “sol” y tipo “gel”. La mayoría de los asfaltos son sistemas mezclados sol-gel. Para caracterizar la estabilidad del sistema coloidal se ha propuesto un índice de inestabilidad coloidal (índice Gästel), el cual se define como la relación de la suma de las cantidades de asfaltenos y saturados entre la suma de la cantidad de resinas y aromáticos, mientras mayor sea la relación, más baja es la estabilidad coloidal.

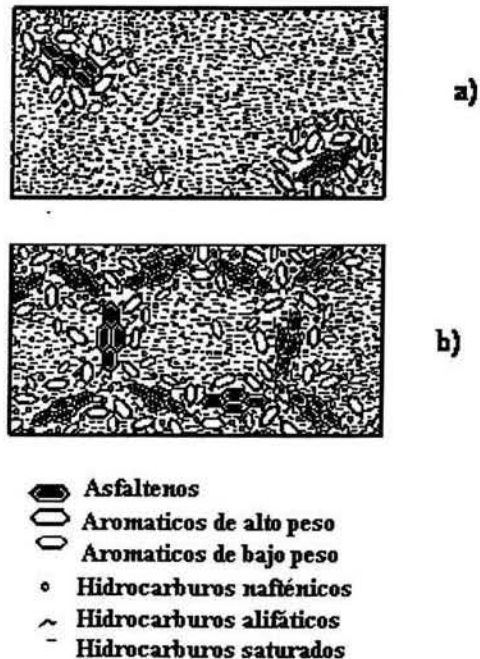


Figura 2.1.1 Asfaltos tipo sol y tipo gel. a) tipo sol; b) tipo gel



Otro modelo que intenta describir la estructura del asfalto es el modelo del fluido polar dispersado (polar-dispersed fluid model) el cual sustenta que las especies químicas anfotéricas (compuestos que contienen componentes ácidos y bases fuertes al mismo tiempo) le dan al asfalto su comportamiento viscoso. Ambos modelos requieren que una fase dispersa forme alguna red en una matriz no polar. Esta matriz no polar hincha las cadenas de polímero cambiando la estabilidad coloidal del sistema.

C. ORIGEN DEL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DEL ASFALTO: (PUNTO DE VISTA QUÍMICO)

La reología de un asfalto a una cierta temperatura está determinada tanto por su constitución química como por su estructura debida al arreglo físico de sus componentes. Cualquier cambio en su constitución o estructura se traducirá en diferencias en el comportamiento reológico del asfalto. Por ello, es posible interpretar el comportamiento viscoelástico de estos materiales entendiendo su estructura y composición. Así, en el asfalto, los enlaces químicos que mantienen unidas las moléculas son relativamente débiles y son rotos fácilmente por calor o por esfuerzos cortantes, lo cual explica su naturaleza viscoelástica. Por ejemplo, las fuerzas de enlace intermolecular son destruidas cuando el asfalto es calentado y fluye libremente. Cuando el asfalto se enfría, los enlaces débiles se reforman y la estructura química retorna, pero no necesariamente en la misma estructura de antes del calentamiento. Todas las moléculas del asfalto caen en una de dos categorías: polares o no polares. Las moléculas polares forman una “red” y dan al asfalto sus propiedades elásticas. Las moléculas no polares forman el cuerpo del material alrededor de la red y contribuyen a las propiedades viscosas del asfalto. Moléculas polares y no polares existen conjuntamente en una mezcla homogénea. Las interacciones débiles entre las moléculas resultan en un comportamiento del asfalto a elevadas temperaturas como fluido newtoniano pues se sabe que el cambio de viscosidad es función del cambio de temperatura.

Considerando la clasificación de los asfaltos en tipo sol y tipo gel se pueden realizar algunas otras interpretaciones. Los asfaltos tipo gel se caracterizan por tener un comportamiento reológico no-newtoniano, un cambio en la viscosidad respecto con la temperatura relativamente pequeño y baja ductilidad. Asfaltos tipo sol exhiben un

comportamiento reológico newtoniano y son fuertemente susceptibles a la temperatura y dúctiles. Las dos clasificaciones representan extremos y la mayoría de los asfaltos son de naturaleza intermedia. Se ha demostrado que los asfaltenos son los responsables del comportamiento no-newtoniano y de las altas viscosidades, además de que muestran baja susceptibilidad térmica, mientras que las resinas son más susceptibles térmicamente. Debido a la dependencia con la temperatura de la estructura del asfalto, la superposición temperatura tiempo puede ser inválida a altas temperaturas.

D. DEPENDENCIA DEL COMPORTAMIENTO DEL ASFALTO CON LA TEMPERATURA

Comportamiento a temperaturas altas: bajo condiciones de temperatura alta el asfalto se comporta como un líquido viscoso. Si fuera posible observar lentamente el flujo del asfalto caliente se verían películas de moléculas adyacentes deslizándose una sobre otra. La fuerza de resistencia o fricción entre el movimiento de estas películas respecto una de la otra se puede interpretar a través de la viscosidad, pues ésta relaciona el esfuerzo aplicado al fluido con la deformación que sufre. A temperaturas moderadas el asfalto se comporta como un líquido con fluidización (shear thinning) dado que su viscosidad disminuye al aumentar la rapidez de deformación. Algunos asfaltos modificados se comportan como líquidos con engrosamiento cortante (shear thickening), pues su viscosidad aumenta al aumentar la rapidez de corte. En general, los asfaltos presentan un gran comportamiento plástico a temperaturas elevadas. Esta es una de las razones por las que se origina el llamado acanalamiento en las carreteras, pues el asfalto se deforma y después no le es posible recuperarse de la deformación para regresar a su estado inicial.

Comportamiento a temperaturas bajas: en climas fríos o bajo cargas aplicadas rápidamente el cemento asfáltico se comporta como un sólido elástico. Cuando el material sufre un esfuerzo excesivo, más allá de su capacidad o resistencia, puede ocurrir la fractura, por lo que a pesar de ser un sólido elástico, el asfalto también puede ser frágil y romperse cuando es excesivamente cargado. Al bajar la temperatura ocurre una acumulación de esfuerzos debidos a la diferencia en la contracción térmica de los diferentes componentes del asfalto, lo que hace de él un material muy frágil a temperaturas por debajo de 0 °C.



E. PRINCIPALES PROBLEMAS EN EL PAVIMENTO ASFÁLTICO

Como se sabe, una de las principales aplicaciones del asfalto se lleva a cabo en la construcción de pavimentos para carreteras debido a su bajo costo y a su versatilidad en comportamiento mecánico. Sin embargo, no está exento de presentar ciertos problemas, como es el caso de la deformación permanente a altas temperaturas debido a su comportamiento plástico, la fractura por fatiga asociada con la carga constante y la fractura térmica que ocurre a bajas temperaturas por la acumulación de esfuerzos térmicos y el cambio de comportamiento de dúctil a frágil. El acanalamiento o “rutting” es la deformación permanente del pavimento asfáltico causado por la acumulación de deformación plástica con repetidas aplicaciones de cargas por arriba de la temperatura de servicio (40-65 °C). La fractura térmica es causada cuando el asfalto es expuesto a un ciclo térmico en donde la temperatura alcanza un valor mínimo crítico. Las grietas aparecen generalmente perpendiculares a la dirección del tráfico. La fractura por fatiga asociada con la carga ocurre después de cumplirse el tiempo de vida del pavimento y resulta usualmente en severos daños estructurales.

F. MODIFICACIÓN DE ASFALTO CON POLÍMERO

Como se ha visto, el asfalto es un material que presenta ciertos problemas relacionados con su respuesta a las condiciones ambientales y de aplicación. Por este motivo se ha buscado mejorar sus propiedades con el fin de reducir la presencia de estos problemas. Un camino ha sido la modificación a través de la adición de compuestos minerales (cargas), la reacción química de algunos de sus compuestos o la modificación con polímeros. El propósito de modificar asfaltos con polímero es reducir el endurecimiento aparente por envejecimiento, reducir la susceptibilidad a la humedad y mejorar la adhesión de la carpeta al agregado.

Otras razones son obtener mezclas más suaves a temperaturas de servicio bajas y reducir el riesgo de fractura, obtener mezclas más rígidas a altas temperaturas y reducir el acanalamiento o “rutting”, incrementar la resistencia y estabilidad de las mezclas, reducir la fractura a bajas temperaturas, mejorar la resistencia a la fatiga, mejorar la resistencia a la oxidación y al envejecimiento y reducir la susceptibilidad térmica.

Para funcionar como modificadores, los polímeros deben cumplir con ciertas características: a) ser compatibles con el asfalto, b) resistir la degradación a las temperaturas de mezclado, c) ser capaz de ser procesados por mezclado convencional, d)



mantener sus propiedades principales durante el almacenamiento, aplicación y servicio cuando se mezcle con el asfalto y e) ser atractivos en costo.

Los polímeros que pueden funcionar como modificadores de asfalto se pueden dividir en tres grupos generales: termoplásticos, que incluyen copolímeros de estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP), terpolímero etil-vinil-acetato (EVA), terpolímero de etil-acetato de butilo (EBA), terpolímero de etileno-acrilato de butilo-metacrilato de glicidilo (EGA); termorígidos, que incluyen resinas tipo amino y fenólicas, poliéster insaturado, epóxidos y poliuretanos y elastómeros, en donde están incluidos el hule natural (NR), el polibutadieno (PB), el polisopreno (PI), policloropreno (neopreno) y los copolímero estireno-butadieno (SBR).

G. PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DE ASFALTO

En la industria de los asfaltos existen diversas pruebas que tienen como función caracterizar a los asfaltos de tal manera que se les pueda dar un grado. Las pruebas tradicionales para especificar asfaltos son: 1) la prueba de penetración, 2) la prueba de punto de reblandecimiento, conocida como “ring and ball” y 3) la prueba de viscosidad Brookfield a 160 °C. La prueba de penetración consiste en permitir que una aguja cargada con un cierto peso (100 g) y a una temperatura constante (25 °C) penetre en una muestra de asfalto contenido en un recipiente durante un tiempo de 5 segundos, midiéndose la distancia que penetra en décimas de milímetro. Mientras mayor sea el valor de penetración, el asfalto será más suave. Esta prueba está estandarizada bajo los términos de la American Society for Testing and Materials (ASTM) como el método ASTM-D5-83. En la prueba de punto de reblandecimiento una esfera de acero de 3.5 g se coloca sobre una muestra de asfalto contenida en un anillo de latón; éste se suspende en un baño de agua, para temperaturas menores a 85 °C, o glicerina, para temperaturas mayores de 85 °C, que se calienta con una velocidad de 5 °C/min. Eventualmente, el asfalto se reblandece y la esfera de acero comienza a deformar al asfalto arrastrándolo al caer. En el momento en que la esfera de acero con asfalto toca la base debajo del anillo, la prueba termina y se anota la temperatura en que esto sucedió. Esta temperatura se conoce como temperatura de reblandecimiento y mientras menor sea significa que el asfalto es más suave. Esta prueba también está estandarizada como el método ASTM D 36. La viscosidad Brookfield es una técnica para



determinar viscosidad cinemática de un material a una cierta temperatura, describiéndose en el método ASTM D 2170 la prueba de viscosidad Brookfield para asfaltos.

Así como existen pruebas tradicionales para caracterizar asfaltos a temperaturas altas, también hay pruebas clásicas para medir la resistencia de los asfaltos a baja temperatura. Estas pruebas son: 1) la penetración a 4 °C, 2) ductilidad a 4 °C, 3) el punto frágil de Frass (Frass brittle point) y 4) el método de Shell para determinar la temperatura crítica de fractura. A bajas temperaturas la carpeta se vuelve rígida y su capacidad de deformarse elásticamente se pierde debido a que los componentes neutros (no polares) en la carpeta asfáltica se vuelven más ordenados o estructurados haciendo la carpeta más frágil. La penetración y la prueba de ductilidad a baja temperatura tienen el problema de que no se llevan a cabo a una temperatura lo suficientemente baja como para representar el comportamiento mecánico real a temperatura baja. La prueba del punto frágil de Frass consiste en colocar asfalto sobre una placa delgada de metal, se dobla la placa y se disminuye la temperatura hasta que se observa la fractura en la película de asfalto. El método de Shell consiste en observar la formación de microgrietas en una superficie de asfalto o PMA mientras la temperatura es reducida a una rapidez constante. Dentro de las investigaciones del Programa Estratégico de Investigación de Carreteras (SHRP por sus siglas en inglés) se crearon otros métodos de caracterización de asfaltos y asfaltos modificados, entre ellos los más importantes son: 1) el reómetro de corte dinámico (DSR), 2) el reómetro de viga cargada (BBR) y 3) la prueba de tensión directa (DTT). El DSR (Dynamic Shear Rheometer) es usado para caracterizar tanto el comportamiento viscoso como el elástico del asfalto midiendo el módulo cortante complejo (G^*) y el ángulo de fase (δ). G^* es una medida de la resistencia total de un material a ser deformado cuando es expuesto a repetidos pulsos de esfuerzo cortante. Consiste de dos componentes: elástico (recuperable) y viscoso (no recuperable). El ángulo delta (δ) es un indicador de las cantidades relativas de deformación recuperable y no recuperable. El valor de G^* y δ para asfaltos son dependientes de la temperatura y de la frecuencia de carga. A altas temperaturas, el asfalto se comporta como un fluido viscoso sin capacidad de recuperación, por tanto, carecería del componente elástico de G^* y δ valdría 90°. A muy bajas temperaturas, el asfalto se comporta como un sólido elástico el cual se recupera de la deformación completamente, en este caso no hay componente viscoso de G^* y δ vale 0°. La



operación del DSR es sencilla; el asfalto se coloca entre dos platos paralelos, uno que es fijo mientras el otro oscila a una frecuencia de 10 rad/s, el equipo determina el módulo complejo y el ángulo de desfase para cada ciclo de oscilación a diferentes temperaturas.

El BBR es usado para medir qué tanto se deforma una mezcla bajo una carga constante a temperatura constante, determinándose la rigidez, que no es otra cosa que un módulo calculado como el inverso de la capacitancia mecánica, que es la función reológica natural de la prueba de deformación lenta o “creep”. El valor deseado de rigidez se alcanza cuando el asfalto ha sido cargado por dos horas a la temperatura mínima de diseño del pavimento. Sin embargo, usando el concepto de la superposición temperatura-tiempo, se ha confirmado que elevando la temperatura de prueba 10°C, se puede obtener una rigidez igual después de únicamente 60 segundos. Como especificación se requiere que la rigidez no exceda los 300 MPa a 60 s. El otro parámetro que se obtiene de la prueba de BBR, m , representa la rapidez de cambio en la rigidez, $S(t)$, contra el tiempo. Para obtener m , la rigidez es calculada a muchos tiempos de carga; el valor de m es la pendiente de la curva $\log S$ versus \log tiempo, a cualquier tiempo, t . La especificación requiere que el valor de m sea mayor o igual a 0.3 a 60 s.

El equipo que mide la cantidad de deformación del ligante asfáltico antes de la falla a muy bajas temperaturas se conoce como la prueba de tensión directa. Esta prueba se aplica a asfaltos con valor de rigidez por arriba de 300 MPa, pues se considera que son lo suficientemente dúctiles a bajas temperaturas como para presentar estiramiento antes de la ruptura. Numerosos estudios de comportamiento de asfaltos a baja temperatura han demostrado que hay una fuerte relación entre la rigidez del asfalto y la cantidad de estiramiento que sufre antes de la fractura. Los asfaltos que muestran un estiramiento considerable antes de la falla son llamados dúctiles; aquellos que rompen sin mucho estiramiento son llamados frágiles. La prueba se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas donde generalmente el asfalto exhibe un comportamiento frágil: 0 °C a -36 °C. En la prueba DTT la falla es definida como la carga cuando el esfuerzo alcanza un valor máximo. El esfuerzo de falla (σ_f) es la carga de falla dividida entre la sección transversal original del espécimen.

En la Tabla 2.1.1 se presenta un resumen de las pruebas más características que se aplican en el análisis de asfalto y asfalto modificado, especificando el intervalo de temperatura en el que se utilizan, si son estándares o no, sus ventajas y desventajas.

Prueba	Temperatura de aplicación	Estándar	Ventaja	Desventaja	Referencia
Penetración	25 °C y 4 °C	Sí	Permite estimar la rigidez con facilidad	Es una prueba termomecánica y puntual, por lo que sólo se conoce el comportamiento mecánico del material a una temperatura.	ASTM-D-5-83
Ring & ball	30-100 °C	Sí	Permite estimar la temperatura de ablandamiento con facilidad.	Sólo da un valor de temperatura en el que cambia el comportamiento mecánico del material.	ASTM-D-36-86
Viscosidad Brookfield	160 °C	Sí	Muy sencilla.	Posible degradación del material.	ASTM-D 4402-87
Ductilidad	4 °C	No	-----	La temperatura de prueba no es suficientemente baja.	-----
Punto frágil de Frass	Hasta alcanzar la temperatura de ruptura	No	El equipo necesario no es muy especializado	No funciona con PMA	-----
Método de Shell	Rampa de 10 a -30 °C	No	Es un método con mayor control.	No funciona con PMA	----
DSR	40 a 100 °C	Sí	Permite determinar el comportamiento o viscoelástico del asfalto	Las pruebas son largas. No es posible estimar la zona de comportamiento lineal	AASHTO-TP5
BBR	-30 a 0 °C	Sí	Hay valores de rigidez para especificación	No funciona con materiales muy rígidos	AASHTO-TP1
DTT	-36 a 0 °C	No	Permite obtener propiedades de ductilidad y elongación	No funciona con materiales poco rígidos	AASHTO-TP3

Tabla 2.1. 1 Pruebas de caracterización de asfaltos y asfaltos modificados.



II.2 REVISIÓN DE TRABAJOS SOBRE ASFALTOS MODIFICADOS

Los asfaltos modificados con polímero han sido objeto de estudio desde hace varias décadas, pero ha sido en los últimos veinticinco años cuando su desarrollo ha alcanzado mayor plenitud. Ha habido grandes esfuerzos, sobre todo en el campo de la aplicación de los PMA en carreteras, como los realizados por el SHRP de EUA con la especificación Superpave, para estandarizar las pruebas de caracterización de los PMA aplicando un mayor conocimiento científico y esclarecer las razones del comportamiento del asfalto ante el efecto de ciertas variables.

Uno de los primeros factores que se consideran para el estudio de los PMA es la morfología de sus fases y la compatibilidad entre ellas. En el caso de las mezclas con copolímeros estireno-butadieno con asfalto, usualmente el copolímero debe ser rico en butadieno y contener tan sólo el 30-40% de estireno, debe tener dos bloques de poliestireno o el apropiado número de ramas para obtener una configuración lineal (SBS) o radial (SBx) y el peso molecular del poliestireno debe exceder de 10,000 para obtener dominios ricos en PS. Con este sistema pueden observarse varias opciones: 1) fase continua asfalto: con un porcentaje del 6% en peso de hule, el polímero forma una fase dispersa en el asfalto, los dominios de polímero representan polímero hinchado solvatado por la fase de asfalto; para SBR en la fase rica en polímero el polibutadieno es hinchado por la fracción no-asfáltica mientras que el estireno permanece en dominios puros; 2) fase continua hule: el polímero viene a ser la fase continua al añadir más hule y la transición es seguida por un cambio a propiedades de tipo poliméricas; 3) redes físicas de polímero: los copolímeros con bloques terminales de poliestireno pueden formar una red en el asfalto a través de entrecruzamiento físico de los dominios de poliestireno; y 4) redes químicas de polímero: el polímero puede ser químicamente enlazado en el asfalto o a las moléculas de asfalto [Lewandowski 1994]. En sus investigaciones, Lu [1997] y Lu et al [1997] han encontrado algunos efectos del tipo de polímero y de asfalto sobre la morfología de los PMA. Comparado con ligantes modificados con 3% de elastómero (SBS, SEBS), aquellos que contienen termoplásticos (EVA y EBA) con el mismo contenido de polímero muestran una dispersión mucho más fina, observando además una mejor dispersión del polímero con asfaltos con alto contenido de aromáticos y bajo contenido de asfaltenos, aunque Wloczysiak [1997, dos publicaciones] asegura que la compatibilidad no depende únicamente de la composición



genérica (en términos de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), sino también de la polaridad del asfalto (naturaleza química de estos diferentes grupos genéricos, especialmente las resinas y los asfaltenos). Lu halló que el porcentaje mínimo de polímero para asegurar la formación de una fase continua de éste depende en gran medida del asfalto base y del polímero en sí, y en la mayoría de los casos, la aparición de una estructura polimérica continua inicia con un contenido de polímero de cerca del 6%. Este efecto ya había sido observado por Kraus [1980] al encontrar que a muy baja concentración, el polímero crea inclusiones de forma irregular y a concentraciones mayores estas inclusiones se unen para constituir una red continua en la matriz de asfalto y eventualmente se convierte en la única fase continua. Kraus observó además que la temperatura tiene un efecto sobre la morfología. Calentando por debajo de 100 °C no hay cambio en la morfología, pero a 160 °C es evidente el comienzo de disolución comenzando la formación de una fase homogénea que al enfriar presenta una separación a 143 °C. Disolución y separación son características de cada sistema, dependiendo de las combinaciones de asfalto/polímero, pero en general el comportamiento siempre es el mismo. La temperatura, T_s , a la cual el sistema se vuelve homogéneo es función de la concentración de polímero, el contenido de asfaltenos del ligante, el peso molecular del polímero y el contenido de estireno.

Por otra parte, Adedeji [1996] estudió la transformación de la microestructura de un SBS mezclado con asfalto variando la composición del asfalto de 0 a 96%. El asfalto disuelve parcialmente el bloque medio de PB del SBS produciendo microdominios saturados de PB junto con macrodominios de asfalto. Cuando la concentración de asfalto se varió de 10 a 90% en peso, la fase del asfalto se separó en un número variable de dominios, mientras que las regiones ricas de SBS formaron una matriz continua, observándose la presencia de redes de SBS a bajas magnificaciones en el microscopio de fluorescencia, denominándose como microredes.

Se ha definido la temperatura límite de rigidez que es conocida como la temperatura de fractura, la cual ocurre cuando el esfuerzo (criogénico) se iguala a la fuerza de tensión del asfalto y el espécimen espontáneamente se fractura. El mejor método para determinar la temperatura de fractura es la combinación de la prueba de espécimen controlado por el

esfuerzo térmico (Thermal Stress Restrained Specimen Test –TSRST–) y la prueba de tensión directa (DTT), con la TSRST se mide el esfuerzo de tensión provocado por la contracción de la muestra al disminuir la temperatura, la prueba de tensión directa se lleva a cabo a diferentes temperatura y a una rapidez de deformación constante. Se grafican el esfuerzo de tensión y la resistencia a la tensión contra la temperatura y la intersección marca la temperatura de fractura, como se muestra en la Figura 2.2.1 [Lewandowski 1994]. Isacson [1998] utilizó la técnica de TSRST para establecer relaciones estadísticas entre las características reológicas de ligantes y la temperatura de fractura de los asfaltos. El principio básico de la prueba es mantener constante la longitud de la muestra de asfalto durante el enfriamiento; así, conforme se disminuye la temperatura, la tensión térmica dentro de la muestra aumenta hasta llegar a un punto de ruptura. Isacson demostró estadísticamente la existencia de relaciones entre características reológicas del ligante (ángulo de fase y módulo complejo) obtenidas de análisis mecánico dinámico y propiedades a bajas temperaturas (temperatura de fractura).

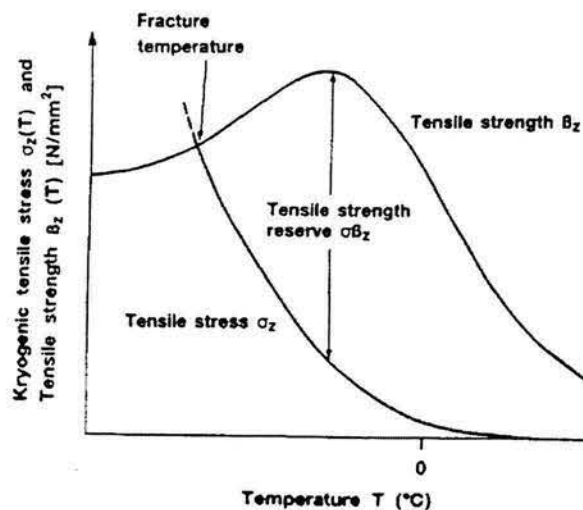


Figura 2.2.1 Temperatura límite de rigidez. [Lewandowski 1994]

De igual manera, Fortier y Vinson [1998] aplicaron la técnica TSRST para evaluar la resistencia a la fractura a bajas temperaturas y el rendimiento de envejecimiento de asfaltos modificados. El principio básico del sistema de prueba es mantener un espécimen de asfalto a longitud constante durante el enfriamiento y medir el esfuerzo térmico de tensión

inducido en el espécimen. La pendiente de la curva esfuerzo-temperatura se incrementa gradualmente hasta que alcanza cierta temperatura y entonces se vuelve constante. La pendiente de esta línea recta es el gradiente del esfuerzo respecto a la temperatura (ds/dT). Este gradiente indica la rapidez de acumulación de esfuerzo en el espécimen provocada por el enfriamiento. Esto refleja el efecto combinado del coeficiente de contracción térmica y la rigidez de la mezcla. La pendiente tiende a disminuir una vez más cerca del punto de ruptura. Esta disminución puede relacionarse con la formación inicial de microgrietas, las cuales se producen debido al microdaño o falla frágil en la matriz del ligante. La temperatura en la cual la pendiente se vuelve lineal es llamada temperatura de transición. A temperaturas por arriba de la temperatura de transición, los esfuerzos se relajan más rápido que si se desarrollara de un esfuerzo inducido térmicamente. Conforme la temperatura se aproxima a la temperatura de transición, el asfalto se vuelve más suave y la relajación continúa, pero a una rapidez menor que el desarrollo del esfuerzo térmico. A temperatura por debajo de la transición, la relajación es insignificante en comparación con el desarrollo del esfuerzo térmico. La curva de esfuerzo-temperatura se divide entonces en dos partes: relajación y no relajación. Los resultados encontrados por Fortier y Vinson de las pruebas aplicadas a los ligantes muestran una mejora en las propiedades viscoelásticas a bajas temperaturas del asfalto modificado. Con pruebas en asfalto puro, la interacción entre el ligante y el agregado no es probada y la adhesión entre ellos claramente tiene un importante papel en el comportamiento reológico de una mezcla asfáltica. La falla de mezclas de asfalto modificado sin fractura aparente se observa comúnmente en los resultados de las pruebas de TSRST pero no de forma sistemática. Este comportamiento a baja temperatura es probablemente debido a la formación de microgrietas tanto en el ligante como en el agregado y a la pérdida de adhesión entre ambos. Los beneficios de modificadores en el asfalto para la resistencia a la fractura a bajas temperaturas y el rendimiento de envejecimiento pueden ser determinados a través de TSRST.

En unas de las primeras investigaciones sobre propiedades a baja temperatura, Shim-Ton *et al* [1979] determinaron la influencia de cuatro diferentes materiales elastoméricos (dos productos reciclados y dos hules líquidos) sobre las propiedades dinámicas a baja temperatura del ligante, mostrándose que el PB líquido es el más eficiente a bajas temperaturas. Una comparación del índice de penetración de los PMA con la viscosidad

Brookfield revela que la adición de hule reduce marcadamente la susceptibilidad a la temperatura. El módulo de almacenamiento tiende a disminuir y los máximos en la tangente de pérdida y en el módulo de pérdida se recorren a temperaturas más bajas conforme la concentración de hule aumenta. Las mediciones dinámicas de las propiedades viscoelásticas del ligante revelan una transición inusual cerca de 0 °C, donde el asfalto pasa de un estado viscoso a un estado rígido vítreo y, aparentemente, los aditivos elastoméricos más efectivos para reducir la temperatura de fragilidad (brittle temperature) del ligante son aquellos que tienen una baja temperatura de transición de segundo orden, como el cis-PB. Finalmente, la temperatura de fragilidad se reduce aproximadamente 1 °C por cada parte añadida de hule. Posteriormente, al aplicar funciones reológicas y termomecánicas, los resultados encontrados por Nadkarni et al [1985] indican que la modificación química con anhídrido maleico mejoró notablemente tanto la resistencia a la fractura a bajas temperaturas como la fuerza de cohesión a alta temperatura. La mezcla con SBS mejoró la resistencia a la fractura a baja temperatura, pero no lo hizo con la fuerza de cohesión a alta temperatura y con la resistencia al flujo. La temperatura en el pico máximo de G'' es usada como un parámetro de temperatura de fractura, pues el pico de G'' representa los mecanismos en el nivel molecular disponibles para disipar energía, y por tanto aliviar la tensión.

En pruebas a baja temperatura, Lu [1997] y Lu *et al* [2001] encontraron que la modificación con polímero reduce el punto de ruptura Fraass, sin embargo, la reducción es pequeña y para la mayoría de los ligantes modificados éste no disminuye proporcionalmente con el incremento en el contenido de polímero. Como en la prueba de Fraass se aplica una alta rapidez de deformación a las muestras, la diferencia en las propiedades de fractura del ligante modificado y del asfalto puro puede ser reducida por esta prueba, esto significa que el punto de ruptura de Fraass probablemente no puede relacionar adecuadamente el rendimiento del polímero con las propiedades a baja temperatura del ligante. Además, en la región de baja temperatura (por debajo de 0 °C) todos los ligantes modificados mostraron un módulo complejo más bajo que el del asfalto normal. Sin embargo, el módulo vítreo G_v , (cerca de 1 GPa) de los ligantes es influenciado de manera insignificante por la modificación de polímero. De pruebas de deformación lenta o creep, Lu encontró que los PMA generalmente muestran una rigidez obtenida de la

prueba de deformación lenta más baja que la correspondiente al asfalto normal, especialmente a temperaturas más bajas que $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. La mejora aumenta con el incremento en contenido de polímero, pero varía con el tipo de polímero y con el asfalto base. Con respecto al efecto de la modificación de polímero sobre la capacidad de relajación del esfuerzo del ligante se observan aumentos y reducciones en el valor de m (m es la pendiente de la curva $\log Svs\log t$), dependiendo de la temperatura de prueba y del tiempo de carga, por lo que no hay conclusiones en este rubro. Finalmente, Lu halló que los PMA con baja susceptibilidad térmica deben ser más resistentes a la fractura y al acanalamiento a baja y alta temperatura, respectivamente.

Kraus [1980] realizó pruebas de tensión a bajas temperaturas, haciendo mediciones de esfuerzo-deformación a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta una elongación de 250%. A $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1 min^{-1} de rapidez de deformación la mayoría de los asfaltos fallaron con elongaciones de 2% o menos y con concentraciones de polímero por debajo del valor crítico para la formación de la red polimérica se producen únicamente incrementos modestos en la elongación de fractura.

En sus investigaciones, Brülé [1988] encontró que el paso de una fase continua asfáltica, que es frágil, a una fase continua de polímero es acompañado por la transición de un comportamiento frágil a un comportamiento dúctil a baja temperatura, notándose que la inversión de la matriz ocurre a contenidos de polímero mayores al 7.5%, aunque esto depende del tipo de asfalto y de polímero. Por otra parte, al trabajar con asfaltos modificados con copolímeros SBS y polipropileno atáctico, Piazza [1980] encontró que al agregar más SBS tipo estrella el punto de ruptura F_{raas} disminuye del orden de -10 a -30 , dependiendo del tipo de ligante, dando evidencia de que un comportamiento más satisfactorio se obtiene de las mezclas que contienen SBS sobre las que tienen polipropileno atáctico pues tienen una mayor elongación a la ruptura, mayor tensión a la cedencia y un punto de ruptura más bajo. Además, por debajo de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, la capacitancia mecánica de estado estacionario obtenida de pruebas de deformación lenta, aumenta al incrementar el contenido de SBS y arriba de esta temperatura se ve lo opuesto, mientras que por arriba de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ la viscosidad de las mezclas con SBS aumenta cuando se incrementa el contenido de SBS y por debajo de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo contrario, la viscosidad disminuye al aumentar el contenido de hule.

Uno de los primeros intentos por utilizar las teorías de mecánica de fractura para interpretar el comportamiento mecánico de los PMA fue el realizado por Morrison y Hesp [1994, 1995] al investigar los beneficios obtenidos por la adición de pequeñas cantidades de poliolefinas cloradas (plastómero polietileno clorado y elastómero olefínico clorado) hules reciclados y desvulcanizados al ligante asfáltico. La adición de pequeñas cantidades de estos polímeros al ligante asfáltico resultó en mejoras significativas sobre modificadores convencionales tanto a altas como a bajas temperaturas, pues al aumentar el contenido de polímero la energía de fractura aumentó. Se utilizó el factor de intensidad del esfuerzo crítico (K_{IC}) y la energía de fractura (G_{IC}) de acuerdo con las siguientes fórmulas de la teoría de Griffith de la mecánica de fractura elástica lineal (MFEL):

$$K_{IC} = \frac{P_f S}{BW^{3/2}} \left\{ 3 \left(\frac{a}{W} \right)^{1/2} \left[1.99 - \frac{a}{W} \left(1 - \frac{a}{W} \right) \left(2.15 - 3.93 \frac{a}{W} + 2.7 \frac{a^2}{W^2} \right) \right] / 2 \left(1 + 2 \frac{a}{W} \right) \left(1 - \frac{a}{W} \right)^{3/2} \right\}$$

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2 (1 - \nu^2)}{E}$$

donde;

K_{IC} = resistencia a la fractura, [J/m]

P_f = carga de falla aplicada, [MPa]

S = separación de carga, [m]

B = altura del espécimen, [m]

W = ancho del espécimen, [m]

a = longitud de la grieta, [m]

E = Módulo de Young, MPa

ν = relación de Poisson

Morrison y Hesp sugieren que el factor de intensidad de esfuerzo o resistencia a la fractura, como lo llaman, del ligante no envejecido es un mejor parámetro porque determina una propiedad material (una energía de fractura independiente de la forma del espécimen y de las condiciones de carga) del ligante asfáltico bajo condiciones de temperatura y campo de esfuerzo controlados. También sugieren que un mecanismo de grieta tipo alfiler (crack-



pinning) o grieta afilada (crack blunting) es el responsable del incremento en el reforzamiento.

Posteriormente, Garcés Rodríguez, Morrison y Hesp [1996] examinaron los efectos que tienen cargas finamente dispersas sobre la fractura a bajas temperaturas de ligantes asfálticos y mezclas de concreto asfáltico. Fueron usados varios sistemas de ligantes modelo conteniendo diversas cantidades de esferas de vidrio con distribución angosta de tamaño de partícula para estudiar el comportamiento de asfaltos cargados, encontrándose que el incremento relativo en resistencia a la fractura que se observó para sistemas cargados podría ser predicho por la teoría de Evans del mecanismo de fractura tipo alfiler (crack pinning) y que este incremento sólo fue dependiente de la fracción volumétrica de la fase cargada dispersa, hallando además que la adhesión interfacial es un factor importante que afecta el comportamiento de fractura a bajas temperaturas de ligantes asfálticos cargados. El mecanismo de grieta tipo alfiler consiste en que una segunda fase en forma de partículas se adiciona a la matriz frágil llevándose a cabo cierta energía disipativa o mecanismo de reforzamiento alrededor de cada inclusión. La resistencia a la fractura de compuestos frágiles aumenta debido a la presencia de esta segunda fase dispersa. De acuerdo con la teoría esto ocurre porque el frente superficial de la grieta se mueve a través del material y es obstaculizada por las inclusiones, o en otras palabras, “clavado” (pinned). El frente de la grieta incrementa su tamaño como resultado de ser clavada por las partículas; en este proceso se necesita energía tanto para crear la nueva superficie de fractura como para formar el nuevo tamaño de grieta. La teoría de Evans considera que la contribución de la línea de tensión se debe al incremento de resistencia a la fractura del compuesto. Se asume que la grieta es plana y perpendicular al esfuerzo aplicado y tiene una profundidad inicial de C^* . La grieta se enfrenta a un arreglo lineal de obstáculos y como resultado se forman pequeñas grietas semicirculares entre los obstáculos. Evans explica que un esfuerzo adicional se producirá para superar los obstáculos y por tanto el esfuerzo en la presencia de una segunda fase con partículas σ_A diferirá del esfuerzo realizado en la matriz pura σ_c .

En un trabajo posterior, Hesp et al [2000] llevaron a cabo pruebas de enfriamiento restringido a muestras de concreto asfáltico que fueron preparadas con dos diferentes asfaltos modificados con distintas cantidades de SBS y se correlacionaron la rigidez de doblamiento de barra (bending beam), la pendiente de la curva de deformación lenta (m) y

la deformación de falla a la tensión (ϵ_f) de varios asfaltos modificados con los resultados de las pruebas de enfriamiento restringido. Cuando las muestras modificadas con SBS's y las no modificadas fueron expuestas a ciclos graduales de enfriamiento mostraron diferencias significativas en su comportamiento de fractura. Los especímenes no modificados fallaron más a menudo de un modo catastrófico mientras las muestras modificadas resistieron más la formación de grietas macroscópicas. Una conclusión importante de este trabajo es que en los sistemas estudiados se encontró que las fallas inician en la interfase ligante-agregado por lo que las propiedades de fractura del ligante (binder) determinan si estas grietas iniciales se propagan o no. Este resultado es importante para la aplicación de los PMA en la construcción de pavimento asfáltico, pues la resistencia a la fractura del pavimento dependerá en gran medida de la resistencia mecánica del ligante. Hay que destacar que en este trabajo en particular Hesp es muy crítico en el sentido de que plantea la problemática del estudio de la resistencia a la fractura de los asfaltos modificados y no modificados, destacando que hay que establecer el método de prueba más recomendable para probar los asfaltos o el concreto asfáltico a bajas temperaturas, el criterio de falla que debe ser empleado; cuál es exactamente el mecanismo de falla, qué mejoras se pueden hacer conociendo este mecanismo y cuál es el mínimo de polímero que se necesita añadir para tener mejoras significativas.

Finalmente, Hoare y Hesp [2000] realizaron pruebas de fractura en una configuración de carga a tres puntos a especímenes con tres diferentes tamaños, con y sin ranura, discutiendo algunas de las diferencias entre las mediciones de deformación de falla y resistencia a la fractura. Los resultados demuestran que hay un gran intervalo de sensibilidades a la ranura y energías de fractura para ligantes modificados, sugiriendo que la transición dúctil-frágil no puede ser un verdadero indicador por lo que la energía de fractura puede ser una mejor opción, dado que es independiente del tamaño de muestra y configuración. Por otra parte, proponen dos mecanismos de crecimiento de la grieta, uno estable y otro inestable. Si la energía de deformación elástica que es almacenada en un pavimento asfáltico a través de contracción térmica excede el trabajo requerido para propagar una grieta, existirá entonces una situación de crecimiento inestable o catastrófico de grieta mientras que si las micro grietas que se forman a temperaturas y tensiones subcríticas pueden crecer lentamente en tamaño y no son impedidas habrá un crecimiento estable. Tanto el crecimiento de micro

grietas que preceden fallas catastróficas como la fractura por fatiga térmica pueden ser descritas por la ley de Paris, la cual relaciona la rapidez de crecimiento de grieta con propiedades materiales más fundamentales tales como la resistencia a la tensión y la energía de fractura del material:

$$\Delta C = A(\Delta K)^n$$

donde

ΔC = cambio en el tamaño de la grieta causado por un ciclo de enfriamiento simple [m],

ΔK = cambio del factor de intensidad del esfuerzo causado por un ciclo simple [$\text{N/m}^{3/2}$]

A, n = parámetros de la ley de Paris para concreto asfáltico

Champion et al [2001] desarrollaron una metodología para estudiar las relaciones entre el comportamiento de fractura y la morfología de asfaltos modificados con polímero usados como ligantes (binder), usando mecánica de fractura elástica lineal y microscopía electrónica de barrido criogénico y microscopía de barrido láser y ambiental. Champion et al utilizaron el factor de intensidad del esfuerzo crítico (K_{IC}) como parámetro para definir la resistencia a la fractura, encontrando que los asfaltos modificados con EBA, SB y SBS obtuvieron valores más altos de K_{IC} comparados con los de asfaltos modificados con EMA y EVA debido al comportamiento elastomérico de la fase polimérica que permitía una más eficiente disipación de la energía durante la propagación de la grieta. De todos los sistemas, la mezcla preparada con 4% de SB entrecruzado (Styrelf) y la mezcla física no entrecruzada del mismo dieron las mejores propiedades de fractura.

Kim y Hussein [1997] presentaron los resultados de una evaluación experimental de la resistencia a la fractura de concreto asfáltico a temperaturas bajas. Se realizaron dos procedimientos, uno en el que se evaluó la resistencia a la fractura a una temperatura de control, $-5\text{ }^\circ\text{C}$, siguiendo de condicionamiento a las temperaturas de prueba especificadas. El segundo procedimiento consiste en evaluar la resistencia a la fractura a las temperaturas acondicionadas. Los resultados muestran que la resistencia a la fractura (K_{IC}) cambia de manera que se incrementa al bajar la temperatura de -5 a $-15\text{ }^\circ\text{C}$ y entonces comienza a disminuir. Una adhesión mecánica debido al fortalecido agarre de la matriz de asfalto como resultado de la contracción diferencial térmica (CDT) es responsable del incremento de la resistencia a las cargas aplicadas. La reducción de la resistencia a la fractura por debajo de -

15 °C se explica como el efecto del daño interno debido a la CDT que es consecuencia de la gran diferencia en los coeficientes de contracción térmica entre los agregados y el cemento asfáltico.

Mull *et al* [2002] evaluaron la resistencia a la fractura de pavimento asfáltico modificado químicamente con hule reciclado con base en el concepto de integral J usando especímenes semicirculares. Mull asegura que dado que los pavimentos asfálticos son materiales heterogéneos, difícilmente se pueden caracterizar totalmente a través del módulo elástico, por ello, la caracterización por resistencia a la fractura es una aproximación más adecuada dado que los defectos (presentes en el pavimento) se pueden representar por una ranura y se mide la resistencia a la propagación de la grieta. La respuesta inicial de la curva carga versus deflexión para el pavimento asfáltico es casi lineal; inmediatamente antes de alcanzar el valor máximo se observa una respuesta no lineal, la curva decae lentamente debido a la unión mecánica entre el agregado y la carpeta asfáltica. Las muestras presentaron una prominente no linealidad, lo cual es indicativo de un mecanismo de reforzamiento, mostrándose que el asfalto modificado químicamente tuvo un valor de J_c de casi el doble que el no modificado y el modificado normal. A partir de la curva de carga versus deflexión se obtiene el valor de energía normalizada con el espesor en el punto máximo y con estos valores se obtiene J_c de la fórmula:

$$J_c = \left(\frac{U_1}{b_1} - \frac{U_2}{b_2} \right) \frac{1}{a_2 - a_1}$$

donde:

U es la energía de deformación a la falla, [J]

b es el espesor de la muestra, [m]

a es el tamaño de la ranura, [m]

Si se considera a J_c como un parámetro del material, entonces no depende de la temperatura ni de la geometría del espécimen, sin embargo esto sucede sólo con materiales que se comportan de manera elástica lineal que presentan tan sólo una ligera cedencia o con materiales con comportamiento elástico-plástico. Por ello, es necesario estandarizar una técnica para determinar J_c de los asfaltos modificados y no modificados. Comparando los resultados del método de integral J con los resultados de otros estudios para determinar la

resistencia a la fractura se observa que hay consistencia en este método, por lo que futuros esfuerzos deben encaminarse a desarrollar un método uniforme para obtener J_c .

En otras investigaciones sobre fractura de pavimento asfáltico, Bhurke *et al* [1997] encontraron que la morfología de fractura del concreto asfáltico es dependiente de la morfología del ligante. Observaron una estructura de red en películas delgadas de ligante asfáltico encontrando que la morfología de fractura y las propiedades de ingeniería del concreto asfáltico son dependientes de la morfología de red del ligante asfáltico. La adición de polímero al ligante asfáltico causa cambios en la naturaleza de la estructura de red y su efecto puede ser determinado cualitativamente caracterizando la morfología de fractura. Bhurke *et al* también realizaron mediciones de resistencia a la fractura por integral de contorno J, desarrollando un protocolo experimental para medir la integral J crítica (J_{IC}). En el concreto asfáltico, la falla cohesiva se define como la falla cuando la grieta se propaga a través del ligante asfáltico únicamente. El mecanismo de falla cohesiva inicia con la formación de huecos en la fase del ligante; estos huecos crecen y se interconectan dejando algunos fibrilos que actúan como puentes de la grieta, este fenómeno, tal y como se describe es parecido al mecanismo de "crazing". La presencia de fibrilos aumenta con la modificación con polímero, y es notable su comportamiento de deformación: los fibrilos son delgados y largos y parecen estar interconectados, son más elásticos y tienen mayor elongación a la ruptura. La cantidad de fibrilos aumenta proporcionalmente con la concentración de polímero y depende del tipo de polímeros: con Elvaloy la cantidad es menor incluso que en el asfalto no modificado y es mayor con el látex de SBR. Para concreto asfáltico modificado con SEBS la resistencia a la fractura a bajas temperaturas mejoró en comparación al no modificado y se encontró que esta mejora es dependiente de la concentración de polímero. Un resultado importante encontrado por Bhurke *et al* es que con Elvaloy no se encontró mejora en la energía de fractura del pavimento asfáltico.

El punto central en la mecánica del modelo de ruptura térmica usado en Superpave es la predicción de esfuerzos inducidos térmicamente basándose en una curva maestra y en el concepto del factor de corrimiento. La versión original de Superpave tiene procedimientos para la construcción automatizada de curvas maestras de capacitancia mecánica de deformación lenta a partir de la medición de propiedades de la mezcla. Buttlar *et al* [1998] detalla el desarrollo de un programa de computadora llamado MASTER, el cual construye

la curva maestra automáticamente. En su trabajo, Buttlar encontró que MASTER concuerda adecuadamente con determinaciones manuales de los factores de corrimiento para 36 mezclas investigadas. El programa es robusto, produciendo factores de corrimiento sensatos cuando se analizan materiales térmicamente dañados. En general, los pasos que sigue el programa son los siguientes: 1) ajustar los datos de $\log D(t) - \log$ tiempo a un polinomio de segundo grado para cada temperatura; 2) obtener los factores de corrimiento para cada temperatura usando los datos ajustados; 3) discretizar las curvas ajustadas de capacitancia mecánica – tiempo reducido a 10 puntos por temperatura. Es conveniente reportar los factores de corrimiento en términos de $\log(1/a_T)$ porque esta cantidad corresponde al número de décadas que la curva de capacitancia mecánica es corrida a lo largo del eje del tiempo.

Cuando la curva de capacitancia mecánica en la temperatura intermedia no es paralela a las curvas adyacentes se forma un doblez doble en la curva maestra. Un mejor método para la construcción de la curva maestra sería primero correr la curva de capacitancia mecánica de la temperatura más baja para alinearla con la curva de capacitancia mecánica de la temperatura más alta. La curva de capacitancia mecánica de la temperatura intermedia es corrida para alinearla con la nueva curva; este método produciría una curva maestra que representaría una mezcla asfáltica más rígida que la forma original, por tanto, se podrá predecir una mayor cantidad de fractura térmica y se obtendrá una evaluación más conservadora del rendimiento de la mezcla. Los factores de corrimiento a_T tradicionalmente se determinan de forma visual, teniendo esta técnica un error de cerca del 20%, además se obtiene muy poca superposición entre las curvas y no se evita el doblez doble de curvas no paralelas, por tanto, los factores de corrimiento no se pueden obtener exactamente.

Las propiedades reológicas de los asfaltos y asfaltos modificados han sido materia de estudio desde hace varios años. Bouldin y Collins [1990] demostraron que para el óptimo funcionamiento a temperaturas altas es necesaria la presencia de una red; en este caso, se forma una meseta y la respuesta elástica del sistema puede volverse virtualmente independiente de la temperatura en un intervalo amplio de temperatura. El sistema polímero/asfalto formará la red conforme los siguientes factores: 1) la concentración de polímero, 2) la naturaleza química del polímero, 3) las propiedades físicas del polímero y 4) la naturaleza de las interacciones entre el polímero y el asfalto. Los autores proponen dos

relaciones: $G'_T=[G'(25^\circ\text{C})/G'(60^\circ\text{C})]$ y $G'_m/G'_u=[G'(60^\circ\text{C modificado})/G'(60^\circ\text{C no modificado})]$, la primera relación es una medida de la susceptibilidad térmica de la elasticidad del sistema, mientras que la segunda relación da un sentido de cuánto ayuda el polímero a la elasticidad. Se desea que la mezcla resultante muestre pequeños valores de G'_T y grandes valores de G'_m/G'_u . Bouldin y Collins indican que la superposición tiempo temperatura es válida en un intervalo entre -30 a 80°C y que la dependencia del factor de corrimiento horizontal con la temperatura obedece una relación de Arrhenius.

En sus trabajos, Lesueur *et al* [1996, 1998] realizaron una revisión de la literatura que mostró que la mayoría de los autores proponen que el principio de superposición tiempo-temperatura se aplica al asfalto en todo el intervalo de temperatura. Sin embargo, los resultados presentados en sus trabajos demostraron que falla a temperaturas altas, especialmente para materiales con alto contenido de asfaltenos y alto contenido cristalino. También muestran que las propiedades viscoelásticas del asfalto son bimodales: están gobernadas tanto por la fase sólida (asfaltenos) como por la fase continua (maltenos) y que la respuesta reológica de las mezclas puede calcularse usando el modelo de Palierne, conociendo las propiedades mecánicas de cada fase, la fracción volumétrica de la fase dispersa y la tensión interfacial entre las fases. Debido al carácter coloidal del asfalto (fase sólida –asfaltenos- dispersa en una fase líquida –maltenos-) las propiedades mecánicas se mejoraron notablemente por dos razones: 1) el hinchamiento del polímero causa una disminución en el contenido de maltenos de la matriz por lo que el contenido de asfaltenos aumenta provocando que el módulo aumente; 2) la presencia de la fase dispersa modifica la respuesta reológica de los materiales como lo describe el modelo de Palierne. Se sugiere que un alto contenido de asfaltenos y en fracciones cristalinas provoca desviaciones del PSTT a altas temperaturas. En particular, las gráficas del ángulo de fase versus frecuencia reducida y los diagramas Black muestran una gran dispersión en el intervalo de altas temperaturas, mientras que las curvas de G' y G'' se aprecian sin problemas. Lesueur propone que la mejora de las propiedades mecánicas de los PMA no se origina únicamente por la presencia de una fase dispersa rica en polímero sino también de la destilación física del asfalto original pues un polímero altamente hinchado creará una matriz muy dura con una alta fracción volumétrica de inclusiones suaves. Tales materiales tendrían una matriz más frágil y conllevarían una inversión de fases con muy poco contenido de hule.



Contrariamente, un polímero ligeramente hinchado generaría una mezcla con una matriz casi similar al AC original pero con una fracción volumétrica baja de partículas duras de polímero.

Por otra parte, Wloczysiak *et al* [1997 dos publicaciones] al trabajar con mezclas de asfalto con SBS proponen relaciones entre las mediciones viscoelásticas y las características morfológicas como son el número de fases, la composición de las fases y el contenido de las fases en la mezcla y una aproximación teórica basada en la termodinámica de mezclado para explicar la relación entre la composición y las características morfológicas. Sugieren que es posible observar tres transiciones en el comportamiento reológico de estos PMA: (1) una transición debajo de 0 °C, la cual se observa como un punto de inflexión en la curva de E' , un máximo en la curva de E'' y un pico en la curva de δ ; (2) una segunda transición cercana a 40 °C con un punto de inflexión en la curva de E' , un pseudopico en la curva de E'' y un máximo en la curva de δ ; y (3) una tercera transición cercana a 100 °C que se nota por una caída de E' , un pico o pseudopico en E'' y un incremento en δ . La primera transición es caracterizada por completo tanto por el primer pico del módulo de pérdida ($T_{E''_{max}}$) como por el valor del primer máximo en el ángulo de pérdida (δ_{max1}); esta primera transición puede ser atribuida a la fase de polibutadieno hinchado y su posición y su amplitud dependen de su composición y su contenido en la mezcla. La segunda transición, que puede ser completamente definida por las coordenadas del segundo pico del ángulo de pérdida ($T_{\delta_{max2}}$ y δ_{max2}), se asocia con la fase del asfalto. La tercera transición puede atribuirse a la fase de poliestireno hinchado, pero es más complicado para calcular con precisión su amplitud y su posición. Para facilitar el análisis Wloczysiak considera al sistema asfalto-polímero como un sistema de dos fases con tres componentes. El sistema se entiende como: compuestos del asfalto incompatibles con el polímero (asfaltenos), B; los componentes del asfalto compatibles con el polímero, NA; y el polímero P. Hay que destacar que este modelo es igual al coloidal considerando que el asfalto está constituido por maltenos y asfaltenos, siendo los maltenos el elemento que es compatible tanto con los asfaltenos como con el polímero.

Carreau *et al* [2000] investigó las propiedades viscoelásticas lineales de asfaltos modificados con elastómero SB. Carreau sustenta que el principio de superposición tiempo-temperatura es válido para el asfalto puro y los asfaltos modificados con los que trabajó,



además, la adición del elastómero incrementa drásticamente el módulo de almacenamiento y reduce considerablemente la susceptibilidad térmica, incrementando la resistencia a la deformación. Finalmente, Carreau define una función para estimar la sensibilidad con la temperatura del elemento elástico de la siguiente manera:

$$G'_T = \frac{G'(30^\circ C, 10Hz)}{G'(60^\circ C, 10Hz)}$$

Wang *et al* [2001] estudió los cambios en las propiedades reológicas de ligantes asfálticos al medirlas a diferentes tamaños de separación entre platos (gap) para simular el intervalo de espesores de película de mezclas típicas. Para los asfaltos probados, G^* disminuye conforme el gap disminuye, de 1 a 0.01 mm la reducción es del 70 al 80%. Para la mayoría de los asfaltos, δ permanece constante cuando el gap cambia. Los asfaltos modificados con elastómeros son más sensibles al cambio en tamaño de gap, mientras que el asfalto oxidado muestra una sensibilidad menor. El modelo de película desenredada resultante de la adhesión parece ser la más adecuada para explicar este fenómeno en asfaltos mientras que el tamaño de partícula de la fase dispersa de los aditivos no puede correlacionarse con la influencia del gap en el comportamiento reológico.

La revisión de trabajos previos sobre asfaltos y asfaltos modificados nos indica que existe mucha información sobre las propiedades mecánicas de estos materiales a temperaturas altas, por arriba de los 60 °C, habiendo pruebas de caracterización para ese intervalo de temperatura que han sido aplicadas durante varios años, llegando algunas a convertirse en pruebas estándares de caracterización. Sin embargo, los estudios realizados sobre las propiedades mecánicas de los asfaltos y los PMA son pocos y en general demuestran que las pruebas existentes no permiten obtener una completa caracterización de los materiales, por lo que en este campo de estudio aún es necesario continuar con el trabajo de investigación para crear pruebas que finalmente brinden la mayor información posible sobre el comportamiento de estos materiales utilizando pruebas estándares de fácil aplicación.

II.3 MODELOS MECÁNICOS DE VISCOELASTICIDAD

(Experimento de deformación lenta o fluencia)

Una manera de representar el comportamiento viscoelástico de los materiales es a través del uso de modelos que describan y reproduzcan los procesos desarrollados en este tipo de materiales. Existen dos tipos de modelos, los modelos consistentes de analogías mecánicas y los modelos moleculares. En nuestro caso nos ocuparemos de los modelos mecánicos, los cuales consisten de combinaciones de elementos mecánicos como resortes o amortiguadores (Fig. 2.3.1) que reproducen aproximadamente la respuesta viscoelástica de sistemas reales.

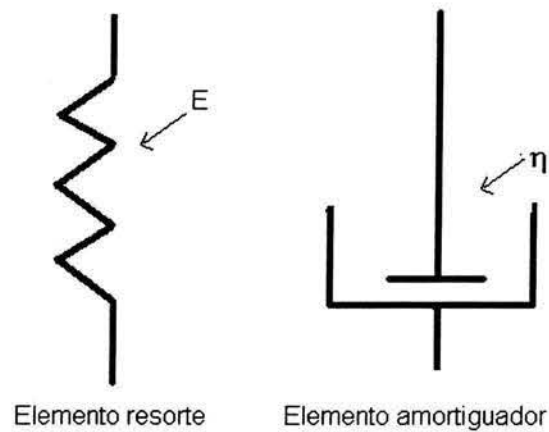


Fig. 2.3.1 Resorte y amortiguador

Consideremos un experimento de elongación por tensión; el modelo más sencillo que abarca la mayor parte del comportamiento físico exhibido por cuerpos sujetos a elongación uniaxial es un resorte que cumple la ley de Hooke (resorte hookeano). Este cuerpo es puramente elástico y todos los efectos inerciales son despreciados. Por tanto, si un resorte hookeano es sujeto a un esfuerzo instantáneo σ_0 , éste responderá instantáneamente con una deformación ϵ_0 . σ_0 y ϵ_0 se relacionan mediante la ecuación

$$\sigma_0 = E\epsilon_0$$



La constante de proporcionalidad se conoce como el módulo de Young. Con la aplicación del esfuerzo instantáneo se asume que se produce únicamente una deformación constante; esto nos hace ver que pocas sustancias obedecen la ley de Hooke (algunos materiales como el acero la obedecen en un intervalo relativamente amplio de esfuerzos y deformaciones) pero puede servir como una buena aproximación para representar respuestas elásticas instantáneas.

Para los fluidos, sin embargo, la característica principal no es la elasticidad, sino la viscosidad. Para relacionar el esfuerzo con la deformación de un fluido el modelo más sencillo que existe es la ley de Newton

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

que representa una ecuación constitutiva para un comportamiento viscoso lineal simple. La analogía mecánica de la ley de Newton es un amortiguador, que es simplemente un cilindro lleno de un líquido con viscosidad η .

A. MODELO DE MAXWELL

El modelo de Maxwell es el más simple para describir a los materiales viscoelásticos. Consiste de un resorte, que representa al elemento elástico, en serie con un amortiguador, que representa al elemento viscoso (Fig. 2.3.2). El modelo de Maxwell es usado para representar la relajación de esfuerzos.



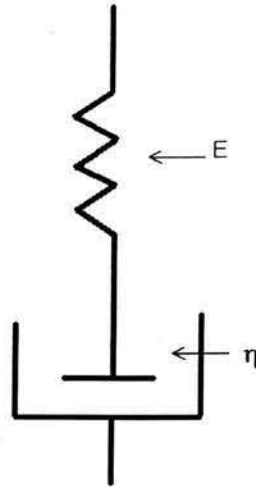


Fig. 2.3.2 Modelo de Maxwell

La relación entre la viscosidad, correspondiente al amortiguador y el módulo elástico, que corresponde al resorte, está dada a través de un tiempo característico del material (para el experimento de deformación lenta será un tiempo de retardación (τ_r); para el experimento de relajación de esfuerzos será un tiempo de relajación (τ):

$$\eta = \tau_r E \quad (\text{A.1})$$

la ecuación que representa este modelo es la siguiente:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (\text{A.2})$$

La ecuación A.2 no es más que una combinación lineal del comportamiento perfectamente elástico dada en la derivada temporal de la ley de Hooke (primer término de la derecha) y del comportamiento perfectamente viscoso dado por la ley de Newton (segundo término de la derecha).

En el experimento de deformación lenta el esfuerzo es constante, $\sigma = \sigma_0$, sustituyendo en la ec. A.2;

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma_0}{dt} + \frac{\sigma_0}{\eta}$$

0

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta} \quad (\text{A.3})$$

$$d\varepsilon = \frac{\sigma}{\eta} dt$$

integrando de $t = 0$ a $t = t$ y de $\varepsilon = \varepsilon_0$ a $\varepsilon = \varepsilon(t)$

$$\int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon(t)} d\varepsilon = \frac{\sigma}{\eta} \int_0^t dt$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \frac{\sigma_0}{\eta} t \quad (\text{A.4})$$

en términos de capacitancia mecánica la ecuación A.4 queda:

$$D(t) = D_0 + \frac{t}{\eta} \quad (\text{A.5})$$

B. MODELO DE VOIGT

Este es otro elemento simple que ha sido usado con frecuencia en conexión con el comportamiento viscoelástico. Consiste de los mismos elementos del modelo de Maxwell, con la diferencia de que están en paralelo en lugar de estar en serie (Fig. 2.3.3).

La restricción de este modelo es que la deformación debe ser la misma en ambos elementos. El esfuerzo debe ser entonces la suma de los esfuerzos en los dos elementos individuales. Por tanto, la ecuación de movimiento para un elemento de Voigt es



$$\sigma(t) = \varepsilon(t)E + \eta \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \quad (\text{B.1})$$

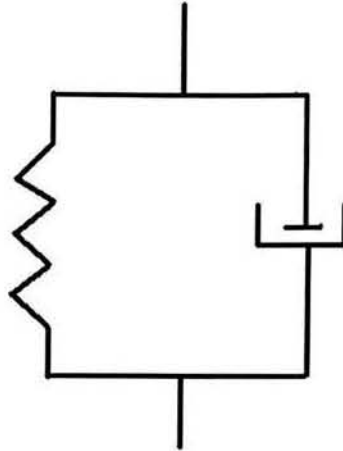


Fig. 2.3.3 Modelo de Voigt

Este modelo usualmente se emplea únicamente para el experimento de deformación lenta, dado que no es fácilmente aplicable para el experimento de relajación de esfuerzos.

En el experimento de deformación lenta (creep) el esfuerzo es constante, $\sigma = \sigma_0$, por lo que la ecuación B.1 queda

$$\sigma_0 = \varepsilon(t)E + \eta \frac{d\varepsilon(t)}{dt}$$

dividiendo entre la viscosidad η

$$\frac{\sigma_0}{\eta} = \frac{E}{\eta} \varepsilon(t) + \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \quad (\text{B.2})$$

de la ecuación A.1 $1/\tau_r = E/\eta$ y sustituyendo en B.2



$$\frac{\sigma_0}{\eta} = \frac{1}{\tau_r} \varepsilon(t) + \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \quad (\text{B.3})$$

la ecuación B.3 es de la forma

$$\frac{dy}{dt} + Py = Q$$

cuya solución general es

$$y = e^{-\int P dt} \left(\int Q e^{\int P dt} dt + C \right)$$

en nuestro caso $P = 1/\tau_r$ y $Q = \sigma_0/\eta$

por tanto la solución es

$$\varepsilon = e^{-\frac{t}{\tau_r}} \left[\tau_r \frac{\sigma_0}{\eta} e^{\frac{t}{\tau_r}} + C \right] \quad (\text{B.4})$$

considerando la condición frontera, a $t = 0$, $\varepsilon = 0$ (no hay respuesta instantánea dado que los elementos están en paralelo y por tanto en competencia) resulta que $C = -\sigma_0/E$ y B.4 queda

$$\varepsilon = e^{-\frac{t}{\tau_r}} \left[\frac{\sigma_0}{E} (e^{\frac{t}{\tau_r}} - 1) \right]$$

arreglando términos

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_r}}) \quad (\text{B.5})$$

a tiempos largos obtenemos la respuesta elástica



$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E} \quad (\text{B.6})$$

Para hacer el análisis a tiempos cortos es necesario realizar la expansión en serie del término exponencial en B.5.

La expresión de la serie de Taylor es

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)x^n}{n!}$$

considerando la función exponencial el resultado es

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots$$

por tanto, el término exponencial de B.5 puede desarrollarse para dar

$$e^{-\frac{E}{\eta}t} = 1 - \frac{E}{\eta}t + \frac{\left(\frac{E}{\eta}\right)^2 t^2}{2} + \dots$$

utilizando los dos primeros términos de la serie, B.5 queda

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \left(1 - 1 + \frac{E}{\eta}t\right)$$

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{\eta}t \quad (\text{B.7})$$

C. MODELO DE TRES ELEMENTOS

El modelo de tres parámetros, o sólido viscoelástico lineal estándar, es usado muy a menudo. Este modelo consiste de un resorte en serie con un elemento de Voigt (Fig. 2.3.4).



En este modelo E_1 representa la respuesta elástica instantánea, η_2 representa la viscosidad del amortiguador y E_2 representa el elemento elástico en paralelo con el amortiguador.

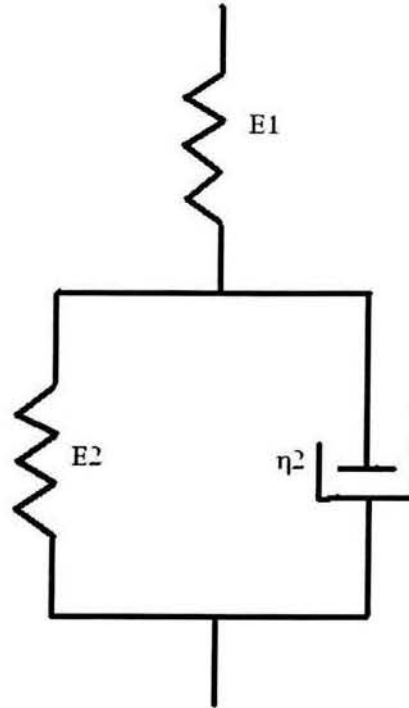


Fig. 2.3.4 Modelo de tres elementos

Para el experimento de deformación lenta (creep), el modelo está sujeto a un esfuerzo estático σ . Bajo la acción de este esfuerzo se produce una deformación elástica ϵ_e debido a la deformación del resorte. Dado que el resorte se considera como lineal o Hookeano, se tiene

$$\sigma = E_1 \epsilon_e \quad (\text{C.1})$$

El esfuerzo σ actúa también sobre el elemento de Voigt, existiendo una contribución del esfuerzo sobre el elemento elástico, caracterizado por E_2 , y otra contribución sobre el elemento amortiguador, caracterizado por η_2 . Hagamos que la deformación inelástica asociada con el elemento de Voigt sea ϵ_a . Entonces el esfuerzo debido al elemento elástico

es $E_2\epsilon_a$ y el esfuerzo debido al amortiguador, asumiendo comportamiento newtoniano, es $\eta_2(d\epsilon_a/dt)$. Por tanto el esfuerzo total, σ , se puede escribir como

$$\sigma = E_2\epsilon_a + \eta \frac{d\epsilon_a}{dt} \quad (C.2)$$

La deformación total, ϵ , es la suma de la deformación elástica e inelástica, de ahí

$$\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_a \quad (C.3)$$

y

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{d\epsilon_e}{dt} + \frac{d\epsilon_a}{dt} \quad (C.4)$$

substituyendo ϵ_e de la ecuación C.3 y $d\epsilon_a/dt$ de la ecuación C.2 obtenemos

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{E_1} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta_2} - \frac{E_2\epsilon_a}{\eta_2} \quad (C.5)$$

pero ϵ_a puede escribirse

$$\epsilon_a = \epsilon - \epsilon_e = \epsilon - \sigma/E_1 \quad (C.6)$$

de ahí la ecuación C.6 queda

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{E_1} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta_2} - \frac{E_2\epsilon}{\eta_2} + \frac{E_2\sigma}{\eta_2 E_1} \quad (C.7)$$

agrupando términos se tiene

$$\frac{d\epsilon}{dt} + \frac{E_2\epsilon}{\eta_2} = \frac{1}{E_1} \frac{d\sigma}{dt} + \left(\frac{E_1 + E_2}{\eta_2 E_1} \right) \sigma \quad (C.8)$$



La ecuación C.8 es una versión simplificada de una representación más general de viscoelasticidad lineal en el cual el esfuerzo y la deformación están relacionados con una ecuación diferencial de la forma:

$$A_0\sigma + A_1 \frac{d\sigma}{dt} + A_2 \frac{d^2\sigma}{dt^2} \dots = B_0\varepsilon + B_1 \frac{d\varepsilon}{dt} + B_2 \frac{d^2\varepsilon}{dt^2} \dots \quad (C.9)$$

Si una carga a tensión es colocada sobre un espécimen viscoelástico, la elongación continuará incrementando con el tiempo. El sólido lineal estándar también muestra esta característica. Las ecuaciones apropiadas se obtienen de la ecuación C.8 haciendo $\sigma = \sigma_0 =$ constante, la ecuación C.8 se reduce a

$$\frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{E_2\varepsilon}{\eta_2} = \left(\frac{E_1 + E_2}{\eta_2 E_1} \right) \sigma_0 \quad (C.10)$$

la ecuación C.10 es de la forma

$$\frac{dy}{dt} + Py = Q$$

cuya solución general es

$$y = e^{-\int P dt} \left(\int Q e^{\int P dt} dt + C \right)$$

en nuestro caso $P = E_2/\eta_2$ y $Q = (\sigma_0/\eta_2)(E_1+E_2)/E_1$

de ahí, la solución es

$$\varepsilon = \sigma_0 \left(\frac{1}{E_2} + \frac{1}{E_1} \right) + C e^{-\frac{E_2 t}{\eta_2}} \quad (C.11)$$



evaluando C.11 a $t=0$, $\epsilon = \epsilon_0 = \sigma_0 / E_1$ obtenemos el valor de C

$$C = -\frac{\sigma_0}{E_2}$$

y por tanto C.11 queda

$$\epsilon = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{E_2 t}{\eta_2}} \right) \quad (\text{C.12})$$

evaluando C.12 a $t = 0$ obtenemos la respuesta instantánea

$$\epsilon = \frac{\sigma_0}{E_1} \quad (\text{C.13})$$

a tiempos cortos

$$\epsilon = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{\eta_2} t \quad (\text{C.14})$$

a tiempos largos se alcanza un estado estacionario con un valor constante de deformación

$$\epsilon_f = \sigma_0 \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right) \quad (\text{C.15})$$

por tanto este modelo no puede representar el comportamiento de materiales que a tiempos largos continua deformándose linealmente con el tiempo sin alcanzar una deformación constante.



D. MODELO DE CUATRO ELEMENTOS

Dado que el modelo de tres elementos no puede representar en su totalidad el comportamiento de los materiales en un experimento de deformación lenta, es necesario añadir un término que permita reproducir esta contribución de deformación viscosa. De esta idea surge el modelo de cuatro elementos o modelo de Burger al añadir un amortiguador lineal, con viscosidad η_3 , al modelo de tres elementos (Fig. 2.3.5). El efecto neto será la presencia de un término de deformación que será lineal con el tiempo.

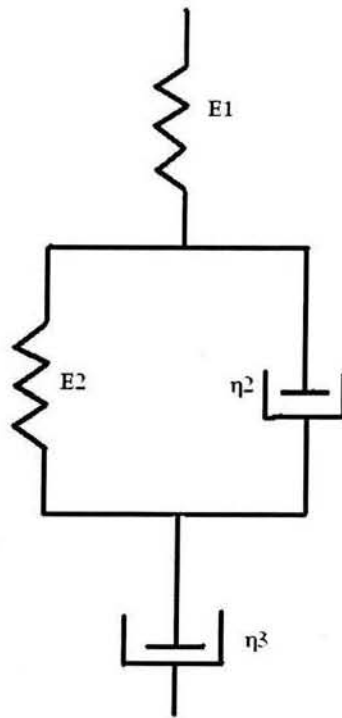


Fig. 2.3.5 Modelo de cuatro elementos.

Siguiendo el mismo desarrollo que para el modelo de tres elementos, la ecuación para la deformación en el experimento de deformación lenta para el modelo de cuatro elementos queda:

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{E_2 t}{\eta_2}} \right) + \frac{\sigma_0}{\eta_3} t \quad (D.1)$$



Analizando la respuesta instantánea a $t = 0$ D.1 queda

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E_1} \quad (\text{D.2})$$

esta respuesta corresponde al primer resorte del modelo.

A tiempos cortos, realizando la expansión en series del término exponencial y tomando los dos primeros términos de esta expansión, el resultado que se obtiene es

$$\varepsilon = \frac{\sigma_0}{E_1} + \left(\frac{\sigma_0}{\eta_2} + \frac{\sigma_0}{\eta_3} \right) t \quad (\text{D.3})$$

y a tiempos largos

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right) \sigma_0 + \frac{\sigma_0}{\eta_3} t \quad (\text{D.4})$$

II.4 PRINCIPIO DE SUPERPOSICIÓN TIEMPO-TEMPERATURA

La equivalencia entre el tiempo y la temperatura en su forma más simple implica que el comportamiento viscoelástico a una temperatura puede ser relacionado con otro estado viscoelástico a otra temperatura por un cambio en la escala de tiempo. La forma más sencilla de aplicar el principio de superposición tiempo-temperatura es construir una curva maestra de las funciones reológicas eligiendo una temperatura particular y aplicando un corrimiento horizontal en una escala logarítmica del tiempo para lograr que las curvas de las funciones reológicas a otras temperaturas empalmen suavemente con la curva a esta temperatura particular. Las teorías moleculares de viscoelasticidad lineal sugieren que debe haber un corrimiento vertical adicional debido al cambio de temperatura y de densidad en el material y que está dado por el factor:

$$b_T = \frac{T_o \rho_o}{T \rho} \quad (2.4.1)$$

El significado físico de esta corrección vertical surge de que las teorías moleculares sugieren que las funciones reológicas cambian con la temperatura en el intervalo de transición de acuerdo con la teoría de elasticidad. En la práctica, este factor de corrección tiene un pequeño efecto sobre el intervalo de temperaturas de comportamiento viscoelástico comparado con los grandes cambios en el comportamiento viscoelástico.

De acuerdo con el trabajo de Williams, Landel y Ferry [Ferry, 1982] la relación entre los factores de corrimiento y la temperatura para todos los polímeros amorfos es aproximadamente idéntica. Esta relación está dada por la siguiente expresión, que se conoce como la ecuación WLF:

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)} \quad (2.4.2)$$



donde C_1 y C_2 son constantes, y T_s es una temperatura de referencia. Esta ecuación originalmente se consideró una ecuación empírica y las constantes C_1 y C_2 se determinaban arbitrariamente eligiendo $T_s = 243$ K.

Para dar una interpretación más fundamental de la ecuación WLF hay que hacer consideraciones de la transición vítrea dilatométrica y del concepto de volumen libre. La transición vítrea puede ser definida con base en mediciones dilatométricas. Si el volumen específico de un polímero es medido contra la temperatura, un cambio de pendiente se observa a una temperatura característica, la cual recibe el nombre de T_g .

La ecuación WLF puede ser reescrita en términos de esta temperatura de transición dilatométrica de tal forma:

$$\log a_T = \frac{C_1^g (T - T_g)}{C_2^g + (T - T_g)} \quad (2.4.3)$$

donde C_1^g y C_2^g son nuevas constantes y $T_g = T_s - 50$ °C.

Ahora es posible dar una base teórica plausible para interpretar la ecuación WLF en términos del concepto de volumen libre. En líquidos, el concepto de volumen libre ha probado su eficacia en la discusión de propiedades de transporte tal como la viscosidad y difusión. Estas propiedades relacionan la diferencia $v_f = v - v_0$, donde v es el volumen macroscópico total, v_0 es el volumen ocupado y v_f es el volumen libre. El volumen libre fraccional, $f = v_f/v$ puede ser escrito entonces como:

$$f = f_g + \alpha_f (T - T_g) \quad (2.4.4)$$

donde f_g es el volumen libre fraccional en la transición vítrea T_g y α_f es el coeficiente de expansión del volumen libre.

Si se ignoran los cambios en el módulo E respecto a la temperatura comparados con los cambios respecto a la viscosidad η , esto sugiere que el factor de corrimiento a_T para un cambio de temperatura de T_g a T está dada por:

$$a_T = \frac{\eta_T}{\eta_{T_g}} \quad (2.4.5)$$

La ecuación de viscosidad de Doolittle relaciona la viscosidad con el volumen libre a través de la expresión:



$$\eta = A \exp\left(B \frac{v}{v_f}\right) \quad (2.4.6)$$

donde A y B son constantes. Al sustituir (2.4.6) en (2.4.5) la expresión para el factor de corrimiento queda:

$$\ln a_T = b \left\{ \frac{1}{f} - \frac{1}{f_g} \right\} \quad (2.4.7)$$

y sustituyendo (2.4.4) en (2.4.7) se obtiene:

$$\log a_T = - \frac{(b/2.303 f_g)(T - T_g)}{f_g / \alpha_f + T - T_g} \quad (2.4.8)$$

la cual es la ecuación WLF.

De ahí, se obtiene que las constantes de la ecuación WLF son

$$C_1 = \frac{b}{2.303 f_g}$$

$$C_2 = \frac{f_g}{\alpha_f}$$

III. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

III.1 OBJETIVOS GENERALES

- ❖ Analizar las propiedades mecánicas de los PMA a bajas y altas temperaturas.
- ❖ Proponer nuevas técnicas de caracterización para el estudio de asfaltos modificados.
- ❖ Deducir relaciones entre los diferentes parámetros obtenidos de cada técnica.

III.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Analizar el efecto de la cantidad de polímero adicionada al asfalto sobre las propiedades mecánicas de los PMA.
- Analizar el efecto del tipo de polímero utilizado sobre las propiedades mecánicas de los PMA.

III.3 HIPÓTESIS

- La modificación de asfalto con polímero provocará que las propiedades mecánicas de éste cambien significativamente, y las técnicas de caracterización aplicadas permitirán determinar dicho cambio.



IV. EXPERIMENTAL

IV.1 MATERIALES

IV.1.1 Ligante asfáltico

Para la realización de las mezclas se usó asfalto AC-20 originario de la refinería de Salamanca, México. Las propiedades físicas del asfalto son las siguientes: viscosidad a 60 °C: 16-24 cp (ASTM D 2171); viscosidad cinemática a 135 °C: 300 cS (ASTM D 2170); penetración a 25 °C: 60 dmm (ASTM D 5). La composición química del asfalto es la siguiente: 9.84% de compuestos saturados, 44.9% de compuestos nafténicos aromáticos, 27.6% de compuestos polares aromáticos y 17.6% de asfaltenos.

IV.1.2 Modificadores

Como modificadores se emplearon tres polímeros comerciales y tres polímeros modelo sintetizados vía aniónica. Los polímeros comerciales utilizados fueron un copolímero en bloque lineal de estireno-butadieno (SB) con un contenido del 25% de estireno total (Solprene® 1205); un copolímero en bloque radial de tres ramas de estireno-butadieno-estireno (SBS) con un contenido del 30% de estireno (Solprene® 411); y un terpolímero de etileno-acrilato de butilo-metacrilato de glicidilo (Elvaloy® 4170). Los tres polímeros tienen aplicación comercial en la modificación de asfaltos.

Los polímeros modelo que se usaron fueron sintetizados vía polimerización aniónica; los tres son copolímeros en bloque lineal de estireno-butadieno-estireno (SBS) teniendo aproximadamente 30% de estireno y un peso molecular numeral promedio de 150,000 g/mol. El contenido de enlaces 1,2 vinilos de estos tres polímeros fue diferente. En la Tabla 4.1.2.1 se enumeran las características de éstos, obtenidas por resonancia magnética nuclear y cromatografía de permeación en gel (GPC).

Tabla 4.1.2.1 Características de los polímeros modelo.

Polímero	% Estireno	%Vinilos	Mn (g/mol)	IPD
SBS-10(1)	25.0	8.6	166,000	1.03
SBS-30(f)	27.4	38	151,000	1.14
SBS-31	30.6	46.4	140,000	1.08

IV.2 PREPARACIÓN DE ASFALTOS MODIFICADOS CON POLÍMERO

Los asfaltos modificados fueron preparados mezclando el asfalto con los polímeros a diferentes concentraciones. Con los hules comerciales (S-1205, S-411 y Elvaloy) se realizaron mezclas al 3.5, 5, 8 y 12% en peso; con los polímeros modelo (SB-10(1), SB-30(f) y SB-31) se hicieron al 3.5 y al 12% en peso.

Las mezclas se prepararon de la siguiente manera, el asfalto se calentó en un recipiente de 300 mL hasta 180 °C, se agitó a 2000 rpm con un mezclador Euromix® 33/300P de alta velocidad, se mantuvo una atmósfera inerte con un ligero flujo de nitrógeno y se adicionó el polímero a un gasto de 2 g/min aproximadamente, finalmente se continuó mezclando por espacio de 50 minutos, para alcanzar una mezcla homogénea. El sistema de mezclado se muestra en la Figura 4.2.1.

El control de la temperatura es muy importante y se debe cuidar que ésta se mantenga en 180 ± 5 °C, pues rebasando este intervalo se corre el riesgo de que las propiedades del asfalto, como la viscosidad o los módulos, se modifiquen por efecto de la oxidación del material. Al realizar las mezclas con alto porcentaje de hule se debe tener precaución en que exista una buena incorporación y que no se formen aglomerados de hule, pues esto implica que no se están integrando los materiales y al final se tendrá una mezcla poco homogénea.

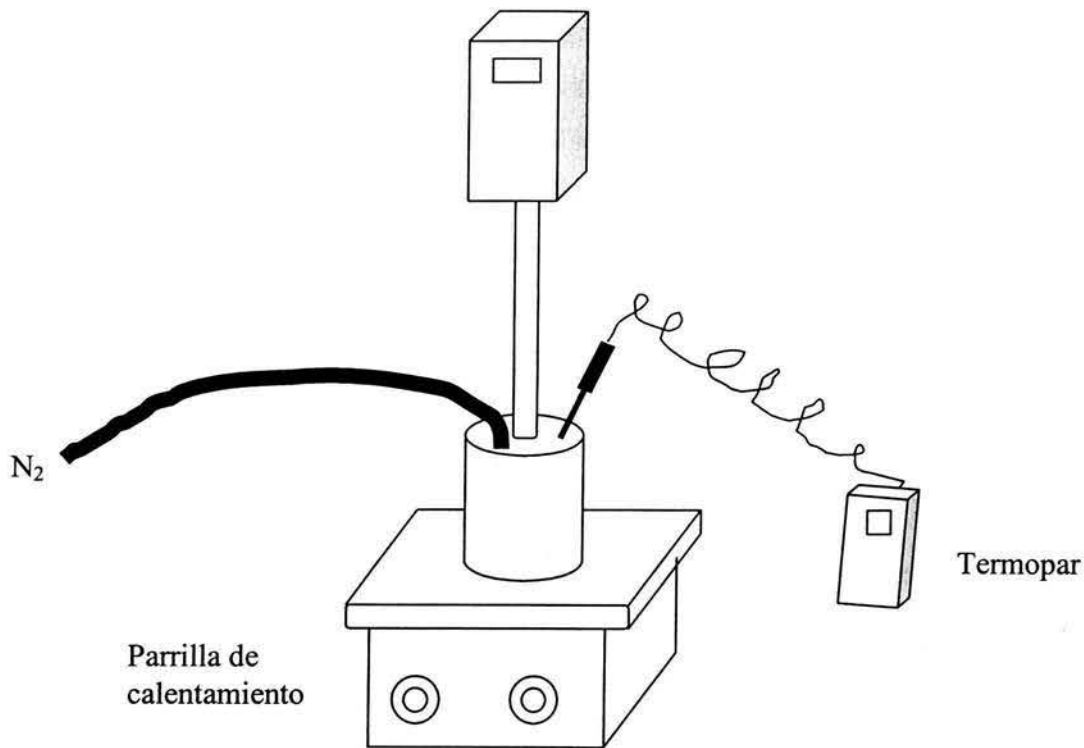


Figura 4.2.1 Sistema de mezclado para modificar asfalto con polímero.

IV.3 PREPARACIÓN DE PLACAS POR PENSADO PARA PRUEBA DE DYNATUP Y DEFORMACIÓN LENTA

Para la prueba de impacto dinámico por caída de dardo (Dynatup) se prepararon placas de PMA con dimensiones de 100x100x3 mm, utilizando una prensa Carver de 15 toneladas de capacidad. Se colocaron aproximadamente 30 g de PMA en un molde metálico con las dimensiones deseadas, entonces el molde con el asfalto se situó entre los dos platos de la prensa, se ajustó la temperatura a 120 °C y una vez alcanzada esta temperatura se acondicionó la muestra durante diez minutos. Después de ese tiempo se prensó el material con 1 tonelada fuerza durante minuto y medio y posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente. Finalmente se quitó la placa del molde teniendo cuidado de no deformarla.

Una vez obtenidas las placas, éstas fueron almacenadas en un refrigerador para su acondicionamiento para las pruebas a bajas temperaturas, las placas se mantenían durante 24 horas dentro del refrigerador.

En el analizador mecánico dinámico se hicieron pruebas de deformación lenta (creep); las muestras se preparan con las mismas condiciones de prensado, sólo se utilizó un molde con dimensiones 36x12.8x3.2 mm. Del mismo modo que las placas para la prueba de Dynatup, las placas para la prueba de deformación lenta fueron acondicionadas a -5 °C aproximadamente durante 24 horas antes de realizar las pruebas.

IV.4 MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA

La morfología de las muestras de PMA fue observada a través de microscopía óptica acoplada a fluorescencia utilizando un microscopio Olympus BX50 y las fotografías fueron tomadas con una cámara Olympus DP11. La luz de fluorescencia fue emitida con una lámpara BX-FLA para modalidad de luz reflejada. Se realizaron observaciones a distintas magnificaciones, 4x, 40x y 100x. Los filtros empleados para cada magnificación fueron los siguientes: para 4x se usó filtro para banda azul (U-MWB2, λ : 450-480 nm); para 40x filtro de banda verde (U-MSWG, λ : 480-550 nm) y para 100x banda de azul-violeta (U-MWBV2, λ : 400-440 nm).

La microscopía de fluorescencia se emplea para estudiar la microestructura de los PMA debido a que la mayoría de las estructuras están en el intervalo de tamaño de 10-100 μ m. La superficie de la muestra se bombardea con luz azul y la fluorescencia re-emitida es de un color (energía) que depende de la muestra, y por lo tanto se puede observar con un microscopio óptico. La fase polimérica fluoresce con luz amarilla (aparece blanco) y el asfalto permanece oscuro [Lewandowski 1994].

Como ejemplo, en la Figura 4.4.1 se muestra una micrografía de fluorescencia de un asfalto modificado con polímero. Las zonas blancas corresponden a la fase rica de hule hinchado con maltenos, mientras que la zona oscura corresponde a la matriz de asfalto, fase rica en asfaltenos. Debido al hinchamiento del hule la fracción volumétrica correspondiente

aumenta considerablemente, por lo que es necesario determinar esta fracción analizando las micrografías. Por lo tanto, se determina el porcentaje de área blanca y de esta manera se puede conocer la fracción de las fases. Además de la fracción volumétrica, las fotos obtenidas por microscopía de fluorescencia permiten observar la formación de redes poliméricas dentro del asfalto; esto ocurre a cierta concentración de polímero y es debido al incremento en la fracción volumétrica del hule por efecto del hinchamiento; en estas condiciones se tiene una inversión de las fases [Kraus 1980].

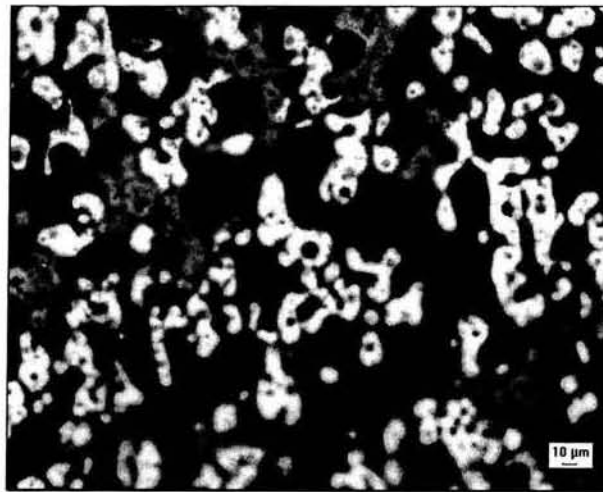


Figura 4. 4.1 Microscopía de fluorescencia de un asfalto modificado con polímero.

IV.5 PRUEBA DE IMPACTO DINÁMICO POR CAÍDA DE DARDO (DYNATUP)

Las pruebas de impacto dinámico por caída de dardo se llevaron a cabo utilizando un impactómetro Instron Dynatup de torre para caída modelo 8250. Se colocaron las muestras en un soporte de mordazas neumáticas, ubicado dentro de una cámara ambiental, para realizar las pruebas a bajas temperaturas. Este tipo de prueba cumple con la norma ASTM D 3763-95^a, que es un método que se ha utilizado para estimar la resistencia de plásticos a la perforación a alta velocidad.

Todas las pruebas fueron hechas dejando caer una masa total de 3.073 kg desde una altura tal que permitió alcanzar una velocidad de 3.5 m s^{-1} , que es la recomendada en la norma ASTM D 3763-95^a y que es la misma velocidad de las pruebas de tipo Izod y Charpy

[ASTM-D 256]. Se utilizaron placas de 10 cm x 10 cm y aproximadamente 3 mm de espesor, se realizaron pruebas a 0, -5, -10 y -20 °C.

En esta prueba, un sensor de carga colocado en el dardo mide la fuerza generada dentro del espécimen deformado a intervalos de tiempo constantes, con lo que se obtiene una curva de carga contra tiempo; además, la velocidad del martillo es medida en el punto de contacto con el espécimen. Asumiendo que la velocidad del martillo no es función de la energía absorbida por la muestra y que los efectos de la gravedad durante el lapso en que se lleva a cabo la fractura son despreciables, es posible obtener la curva de carga contra deflexión a partir de la curva de carga contra tiempo. La integración de la curva de carga contra deflexión permite estimar la energía absorbida durante la fractura, por lo que se obtiene también la curva de energía contra tiempo, como se muestra a manera de ejemplo en la Figura 4.5.1. Esta figura muestra las gráficas que se obtienen del equipo Dynatup; la curva con escala en el eje izquierdo de las ordenadas corresponde a la carga, la curva con escala en el eje derecho de las ordenadas corresponde a la energía y el eje de las abscisas corresponde al tiempo.

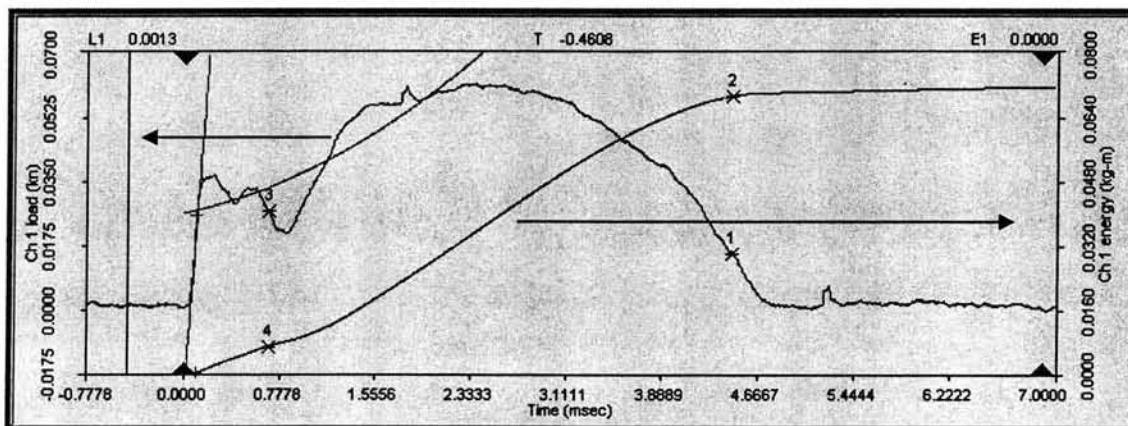


Figura 4. 5.1 Curva de carga contra deflexión.

En la Figura 4.5.2 se muestra un esquema con la descripción de las partes del impactómetro. El equipo está conectado a una interfase que controla el registro de la información obtenida del Dynatup 8250 y ésta a su vez está conectada a una computadora que permite su control y almacena los datos de las pruebas a través de un programa. Este

programa permite obtener las curvas de carga y energía contra tiempo (Figura 4.5.1) y también es posible elaborar gráficas de deflexión contra tiempo. A partir de esta información se pueden obtener varios tipos de energía: de fractura, de cedencia, total, en la máxima carga, de impacto, así como los valores respectivos de carga para estas condiciones; lo cual caracteriza la resistencia mecánica de los materiales al sufrir un impacto.

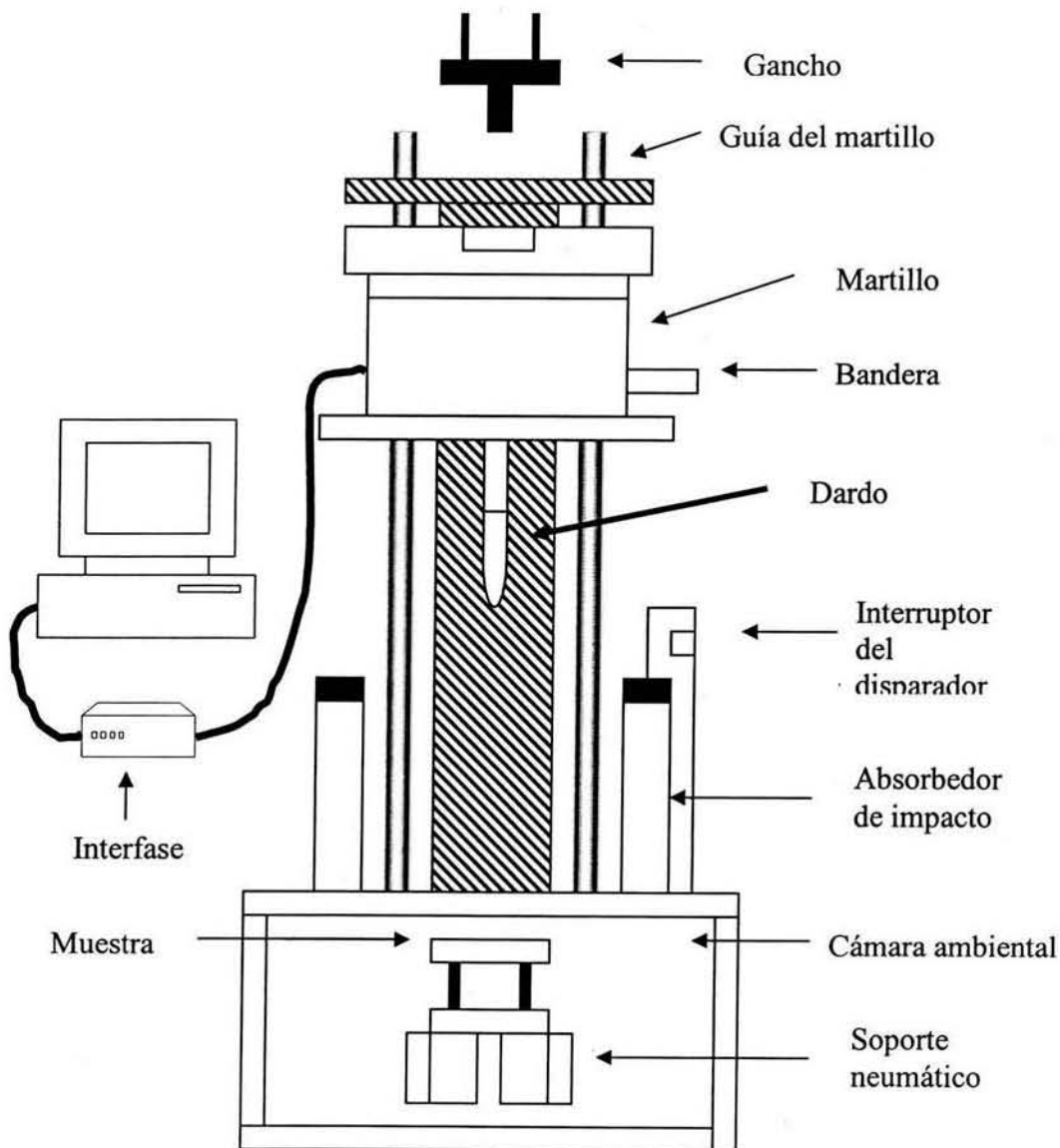


Figura 4.5.2 Esquema del equipo Dynatup para prueba de impacto.

Para realizar pruebas con asfaltos se fijaron los siguientes valores de los parámetros del equipo, que a continuación se mencionan: el intervalo de tiempo en que se realiza la medición fue de 20 ms, porque se observó que a valores más pequeños se pierde la información y valores más grandes disminuyen la sensibilidad de los resultados; la masa total del martillo fue de 3.072 kg, la cual incluye la masa de las pesas, la masa del dardo, de la extensión del dardo y del tornillo para sujetar al dardo; el valor del filtro para la señal del dardo se estableció en 100 kHz, dado que con valores más pequeños se presenta una mayor cantidad de ruido en la señal y un valor más grande causa fallas en la resolución; el intervalo de carga se fijó en 3.785 kN, pues con este valor la señal de carga que se obtiene como respuesta al impacto tiene la mejor resolución y no se pierde información de la curva de carga contra tiempo; la fuerza de las mordazas neumáticas para sujetar las muestras fue de 60 psi, para prevenir una posible ruptura en las placas debido a la presión ejercida sobre ellas por las mordazas.

El procedimiento de la prueba consistió en acondicionar la cámara ambiental durante una hora a la temperatura de prueba, una vez acondicionada se fija la bandera del disparador para comenzar el registro de la señal (la bandera es una placa metálica que pasa a través de un detector para establecer el instante en que el equipo comienza a registrar la señal del sensor de carga). La bandera se fija colocando una muestra, se baja el dardo hasta tocar la superficie de la muestra y entonces se asegura la bandera de tal forma que esté alineada con el interruptor del disparador. Una vez fija la bandera, se hacen pruebas de velocidad y se ajusta la altura desde la que caerá el martillo para que pueda alcanzar la velocidad deseada (3.5 m s^{-1}); una vez hecho esto se llevan a cabo las pruebas. Se coloca una muestra en el soporte neumático, se cierra la cámara ambiental, se espera 5 minutos para acondicionar el sistema equipo-muestra, en el programa se suministra el espesor de la placa, se sujeta la placa con las mordazas neumáticas y se deja caer el martillo con el dardo.

La interpretación de las curvas de carga-deflexión es importante, pues se puede deducir el modo de falla del material y consecuentemente elucidar acerca del comportamiento que tendrá al aplicársele una carga. Se ha considerado que existen cuatro modos de falla, los cuales se muestran en la Figura 4.5.3, que son: frágil, frágil-dúctil, dúctil-frágil y dúctil. En

el modo de falla frágil la respuesta mecánica del material es prácticamente elástica, por lo que la curva de carga versus deflexión es una línea recta. En el modo de falla frágil-dúctil los mecanismos de propagación de fractura predominantes son los elásticos, aunque hay presencia de deformación plástica, provocando que exista un ligero comportamiento dúctil. En cambio, en el modo de falla dúctil-frágil, el comportamiento dominante es la deformación dúctil, con una ligera presencia de comportamiento elástico. Finalmente, el modo de falla dúctil presenta una respuesta mecánica debida casi por completo a la deformación plástica del material. Hay que resaltar que los modos de falla completamente frágil y completamente dúctil son casos límite, y que la mayoría de los modos de falla observados para los materiales viscoelásticos están dentro de las categorías frágil-dúctil y dúctil-frágil.

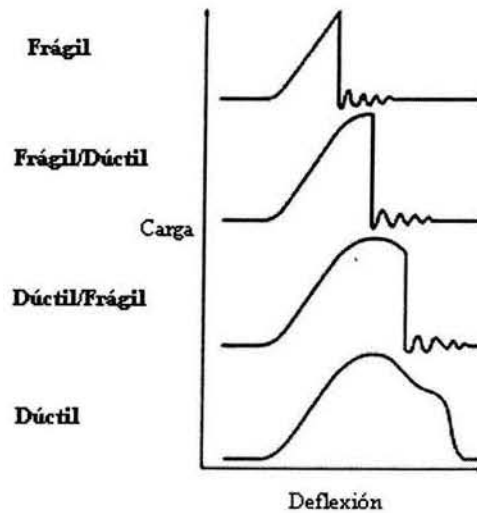


Figura 4. 5.3 Modos generales de falla para materiales de acuerdo con la forma de la curva de carga contra deflexión.

Por otro lado, el análisis del tipo de fractura que se produjo en el material permite tener una idea del modo de fractura del espécimen. Se distinguen dos tipos de fractura, como se muestra en la Figura 4.5.4: cuando el modo de falla es frágil, primero se forman grietas radiales, que inician del punto de contacto y se propagan hacia los extremos de la muestra y que posteriormente pueden dar origen a la formación de grietas circunferenciales, que son el segundo tipo de fractura que se pueden formar. Sin embargo, puede ocurrir que la fractura ocurra de modo caótico, destruyéndose el espécimen por completo sin presentar fracturas con un orden definido.

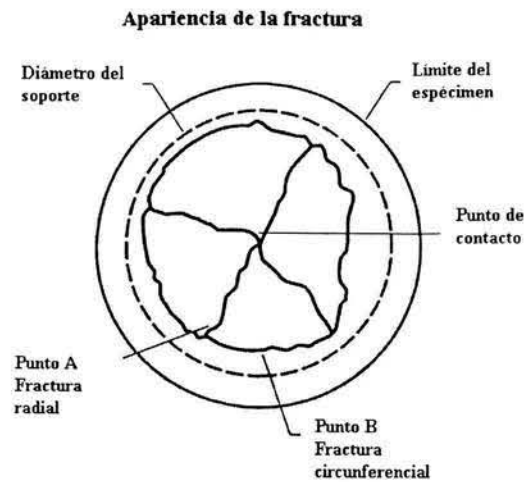


Figura 4. 5.4 Apariencia de la fractura.

En la Figura 4.5.5 se muestra que es posible observar la respuesta de las fracturas radiales y circunferenciales en la curva de carga-deflexión, aunque no es tan evidente en la mayoría de los casos debido a que en muchas ocasiones puede observarse la presencia de múltiples picos, que es característico de la fractura de materiales compuestos.

En el caso de comportamiento dúctil, la muestra presentará evidencias de deformación plástica antes de manifestarse la fractura y la zona deformada tendrá una sección extrudida uniforme.

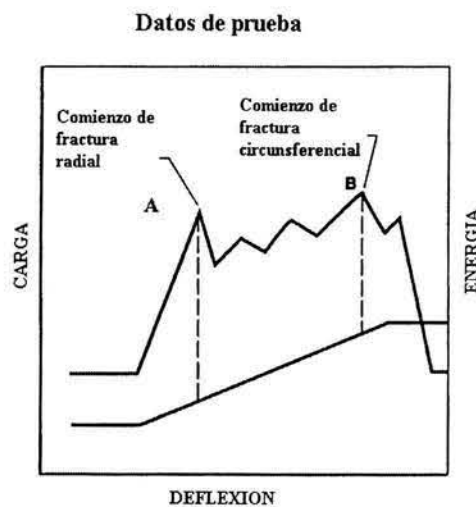


Figura 4.5.5 Interpretación de puntos de la curva de carga-deflexión. (Múltiples puntos de pendiente cero)

IV.6 PRUEBA DE DEFORMACIÓN LENTA (CREEP)

La prueba de deformación lenta se llevó a cabo en un equipo de análisis mecánico dinámico de TA Instrument modelo 2980 usando una geometría de 3 puntos de carga y se hicieron pruebas a 0, -10 y -20 °C. Las dimensiones de las muestras fueron de 24x12x3 mm aproximadamente, y se colocaron en la mordaza de tres puntos de carga, tal y como se muestra en la Figura 4.6.1. La prueba de deformación lenta consiste en aplicar una carga o esfuerzo constante durante un periodo para deformar el material, posteriormente se lleva a cabo otra prueba en la que se quita dicha carga para registrar la recuperación del material en función del tiempo, todo esto a una temperatura constante.

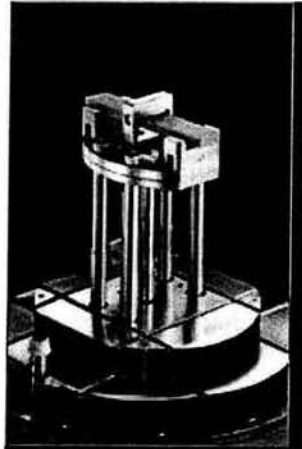


Figura 4. 6.1 Configuración de 3 puntos de carga.

El equipo registra la deformación en función del tiempo, como se muestra en la Figura 4.6.2, a partir de lo cual se calcula la capacitancia mecánica. Los parámetros del instrumento para realizar la prueba de deformación lenta fueron los siguientes:

Esfuerzo:	0.001 MPa
Tiempo de prueba	4 min
Tiempo de recuperación	5 min

La intención de realizar esta prueba es simular el experimento del reómetro de barra cargada (Bending Beam Rheometer o BBR) y determinar el valor de la rigidez a 60 segundos (S) y la rapidez de cambio de la rigidez (m). Entendiendo la rigidez del material

como la resistencia que ofrece a sufrir una deformación lenta, y de acuerdo con la prueba BBR se define como se muestra en la ecuación 4.1 [Superpave 1995]:

$$S(t) = \frac{PL^3}{4bh^3\delta(t)} \quad (4.1)$$

donde

$S(t)$ = rigidez al tiempo t [MPa]

P = carga aplicada constante, [N]

L = distancia entre soportes de la barra, [mm]

b = ancho de la barra, [mm]

h = espesor de la barra, [mm]

$\delta(t)$ = deflexión al tiempo t [mm]

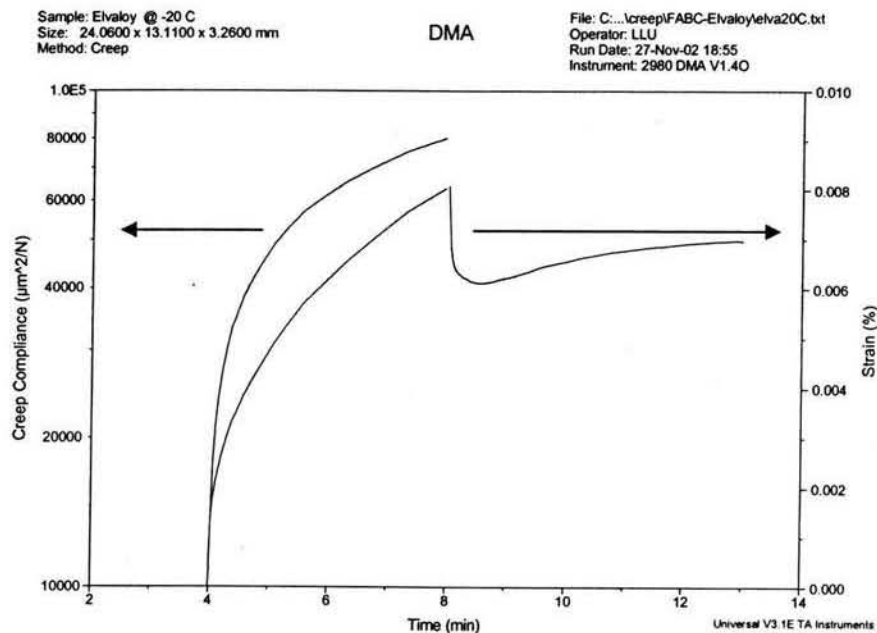


Figura 4. 6.2 Capacitancia mecánica y % de deformación contra el tiempo para la prueba de deformación lenta.

Sin embargo, para la prueba realizada en el DMA es posible calcular la rigidez dividiendo el esfuerzo entre la deformación. Para obtener m se grafica $\log(S)$ versus $\log(t)$ y el valor absoluto de la pendiente de esta curva es m . Según la especificación de la SHRP (Método ASHTO ---) la rigidez a 60 segundos debe ser menor a 300 MPa y el valor de m debe ser mayor a 0.3.

IV.7 REOMETRÍA

Para realizar las mediciones reométricas se utilizó un equipo Advanced Rheometer 2000 (AR 2000) de TA Instruments (Figura 4.7.1), con una configuración de platos paralelos. Se hicieron pruebas oscilatorias cortantes de pequeña amplitud, realizando barridos de frecuencia de 0.1 a 100 rad/s con un porcentaje de deformación constante y a diferentes temperaturas, con el fin de construir curvas maestras.



Figura 4. 7.1 Equipo AR 2000

El AR 2000 pertenece a una generación de equipos que permiten llevar a cabo experimentos en los que se controla el esfuerzo que se aplica al material. El esfuerzo controlado puede ser aplicado y liberado según se desee, pudiéndose medir el comportamiento del material directamente. Uno de los componentes más importantes de este equipo es el soporte de aire, dado que éste funge como un medio lubricante que asegura la aplicación del torque libre de fricción. Las especificaciones técnicas del AR 2000 se presentan en la Tabla 4.7.1.

En principio, el tipo de experimentos que se realizan en el reómetro son experimentos dinámicos. Con el fin de obtener información correspondiente a tiempos muy cortos, el esfuerzo (o la deformación) puede ser variado periódicamente, usualmente de forma sinusoidal. Un experimento dinámico con frecuencia ω es cualitativamente equivalente a un experimento transitorio, con un tiempo $t = 1/\omega$. Si el comportamiento viscoelástico es

lineal, se encuentra que la deformación también será de forma sinusoidal pero estará fuera de fase con respecto al esfuerzo con un ángulo de desfase δ (Figura 4.7.2).

Tabla 4.7.1 Especificaciones técnicas del reómetro AR 2000

Especificaciones del reómetro AR 2000	
Intervalo de torque	0.1 mNm a 200 mNm
Intervalo de frecuencia	0.12 μ Hz a 100 Hz
Intervalo de velocidad angular	Esfuerzo controlado: 10^{-8} a 300 rad s^{-1} Deformación controlada: 10^{-2} a 300 rad s^{-1}
Resolución del desplazamiento angular	40 nrad
Deformación mínima	0.000006
Intervalo de fuerza normal	1 a 5000 g

Si el material es completamente elástico la señal de esfuerzo y de deformación estarán en fase ($\delta = 0^\circ$); por el contrario, si el material es completamente viscoso la deformación estará desfasada 90° respecto al esfuerzo ($\delta = 90^\circ$); por lo que el comportamiento viscoelástico es un caso intermedio entre el comportamiento elástico y el viscoso ($0^\circ < \delta < 90^\circ$).

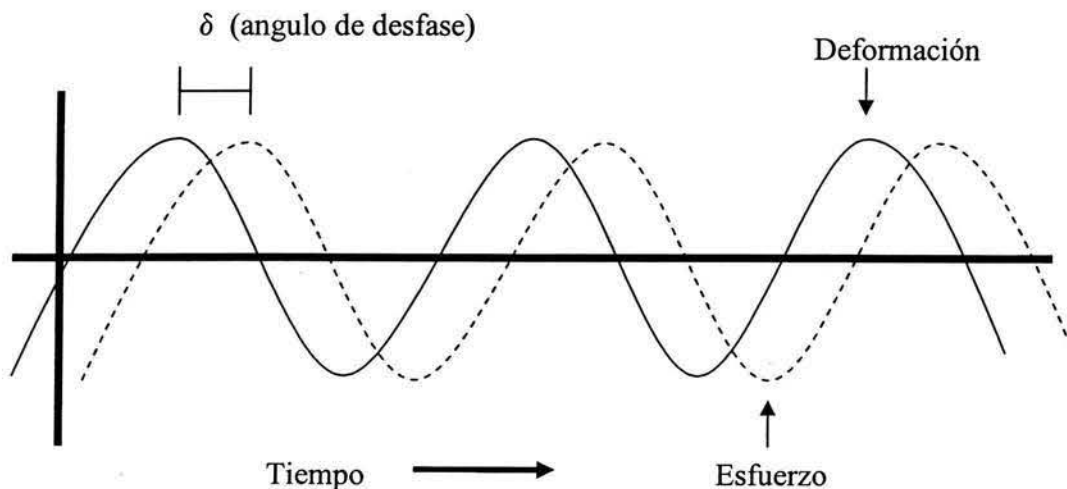


Figura 4.7.2 Experimento dinámico con esfuerzo y deformación, variando ambos de forma sinusoidal.

Considerando que los efectos de cambio secuenciales en la deformación son aditivos, se propuso [Ferry 1982] una ecuación constitutiva que relaciona al esfuerzo con la deformación:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t')\dot{\gamma}(t')dt' \quad (4.2)$$

donde $\sigma(t)$ = esfuerzo como función del tiempo, $\dot{\gamma} = \frac{\partial \gamma}{\partial t}$ es la rapidez de corte, $G(t-t')$ es el módulo de relajación y la integración se lleva a cabo sobre todos los tiempos pasados t' hasta el tiempo corriente t .

Considerando una deformación sinusoidal

$$\gamma = \gamma^0 \text{sen } \omega t \quad (4.3)$$

donde γ^0 es el máximo de la amplitud de la deformación; entonces, la rapidez de deformación resulta:

$$\dot{\gamma} = \omega \gamma^0 \text{cos } \omega t \quad (4.4)$$

sustituyendo $\dot{\gamma}$ (4.4) en la ecuación constitutiva (4.2), y denotando $t-t'$ como s se obtiene:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \int_0^{\infty} G(s) \omega \gamma^0 \text{cos}[\omega(t-s)] ds = \\ &\gamma^0 \left[\omega \int_0^{\infty} G(s) \text{sen } \omega s ds \right] \text{sen } \omega t + \gamma^0 \left[\omega \int_0^{\infty} G(s) \text{cos } \omega s ds \right] \text{cos } \omega t \end{aligned} \quad (4.5)$$

El término en $\text{sen } \omega t$ está en fase con γ y el término en $\text{cos } \omega t$ está 90° fuera de fase, las cantidades en corchetes son función de la frecuencia, por lo que se pueden definir dos nuevas variables:

$$G' = \omega \int_0^{\infty} G(s) \text{sen } \omega s ds \quad (4.6)$$

y

$$G'' = \omega \int_0^{\infty} G(s) \text{cos } \omega s ds \quad (4.7)$$



donde G' es llamado el módulo de almacenamiento, pues está relacionado con la respuesta elástica del material, G'' es conocido como el módulo de pérdida ya que se relaciona con la disipación de energía por efectos viscosos.

La ecuación constitutiva queda:

$$\sigma = \gamma^0 (G' \text{sen} \omega t + G'' \cos \omega t) \quad (4.8)$$

Por otra parte, considerando al esfuerzo en forma sinusoidal

$$\sigma = \sigma^0 \text{sen}(\omega t + \delta) = \sigma^0 \cos \delta \text{sen} \omega t + \sigma^0 \text{sen} \delta \cos \omega t \quad (4.9)$$

donde σ^0 es la amplitud del esfuerzo y δ es el ángulo de desfase entre el esfuerzo y la deformación, se puede deducir que

$$\begin{aligned} G' &= \left(\frac{\sigma^0}{\gamma^0} \right) \cos \delta \\ G'' &= \left(\frac{\sigma^0}{\gamma^0} \right) \text{sen} \delta \\ \frac{G''}{G'} &= \tan \delta \end{aligned} \quad (4.10)$$

Es evidente que con cada medición dinámica es posible obtener dos cantidades independientes. En el caso del reómetro, la amplitud del esfuerzo y de la deformación son conocidas y el ángulo de desfase es medido al obtener la diferencia entre la señal alimentada y la respuesta, por lo que se puede obtener el valor tanto de G' como de G'' en cada medición.

El equipo se utilizó con la modalidad de Peltier® (el Peltier es un plato de calentamiento con un sistema electrónico de control de temperatura) para el intervalo de temperatura 40 a 120 °C, y se usó una configuración de platos paralelos con dimensiones de 25 mm. La técnica para colocar la muestra consistió en lo siguiente: cortar un círculo de aproximadamente 20 mm de diámetro y 3 mm de espesor, colocar en el plato inferior; calentar la muestra hasta 80 °C; colocar el plato superior a una separación de 1050 μm ;

quitar el sobrante del asfalto, de tal forma que la muestra sólo quede entre los platos; colocar el plato superior a una separación de $1000 \mu\text{m}$; ajustar la temperatura hasta alcanzar el valor deseado; mantener las condiciones durante diez minutos para alcanzar el equilibrio térmico; ajustar la fuerza normal y el desplazamiento a un valor de cero y dar comienzo a la prueba.

Se realizaron tres tipos de prueba, todas oscilatorias (Figura 4.7.3): 1) barrido de deformación a temperatura y frecuencia constantes, para determinar la zona de comportamiento viscoelástico lineal; 2) rampa de temperatura, manteniendo un porcentaje de deformación y frecuencia constantes; y 3) barrido de frecuencia a distintas temperaturas, con el porcentaje de deformación constante, para construir las curvas maestras.

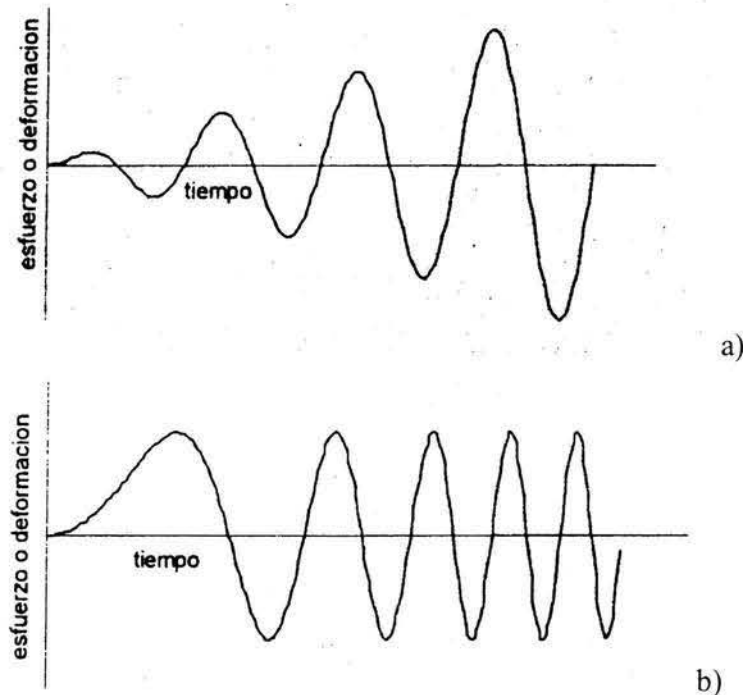
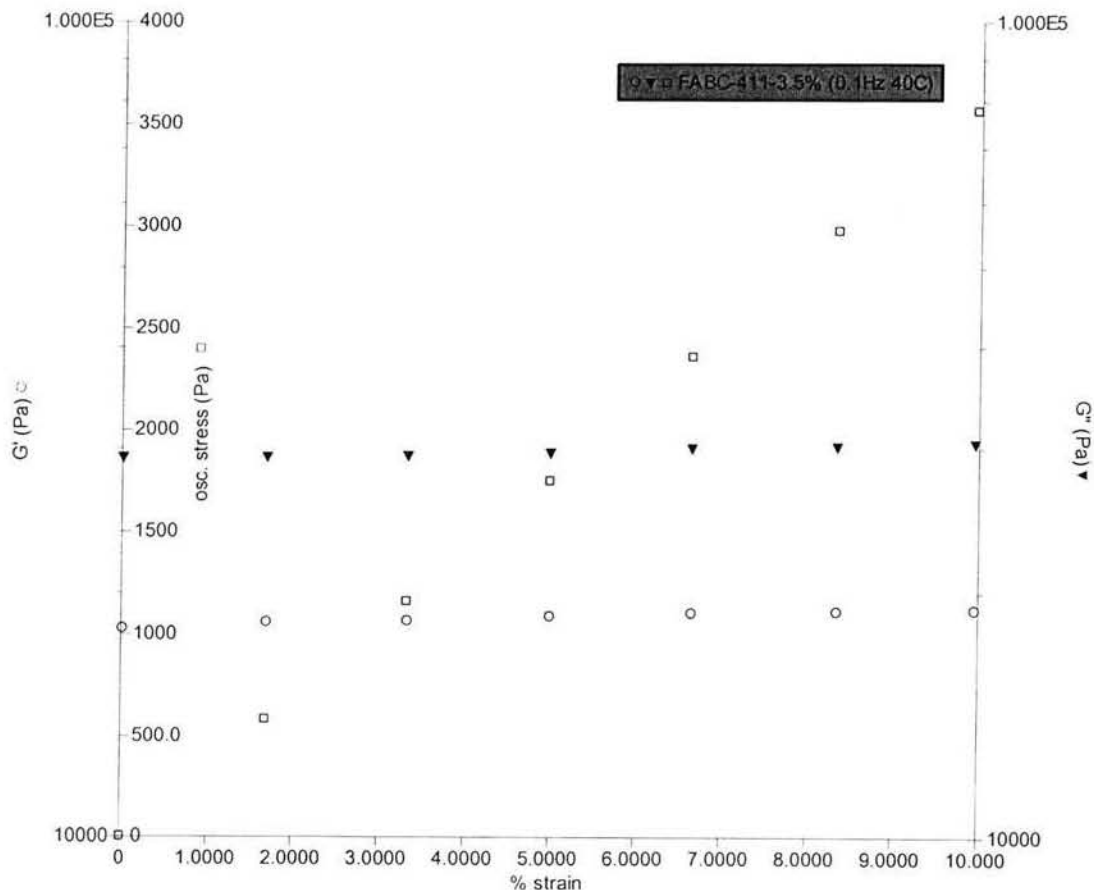


Figura 4. 7.3 a) Barrido de esfuerzo o deformación a una frecuencia constante, b) Barrido de frecuencia a un esfuerzo o deformación (amplitud) constante.

La rampa de temperatura se realizó de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ en la configuración de Peltier. Para establecer el intervalo de comportamiento lineal del material, se realizaron pruebas de barrido de deformación, a la frecuencia a la cual se realizará la prueba, y a distintas temperaturas. El intervalo de respuesta lineal se obtiene si se cumplen varios criterios: la onda de respuesta debe ser sinusoidal y no debe presentar deformaciones; los módulos de

perdida (G'') y de almacenamiento (G') permanecen constantes respecto a la deformación; y se debe conservar una relación lineal entre el esfuerzo y la deformación. De esta manera, se elige un valor de deformación dentro del intervalo que cumpla con los requerimientos enunciados anteriormente. En la Gráfica 4.7.1 se muestra a manera de ejemplo el barrido de deformación de la muestra FABC-SBS-Estrella-3.5% a 40 °C; se puede observar que G' y G'' permanecen constantes a lo largo del intervalo de 0.1% a 10% de deformación y la relación entre el esfuerzo y la deformación es lineal también en todo ese intervalo, por lo que se concluye que a estas condiciones el material presenta comportamiento viscoelástico lineal.



Gráfica 4. 7.1 Barrido de deformación para determinar la zona lineal, FABC-SBS-Estrella-3.5% a 40 °C

El método del barrido de temperatura consiste en colocar y acondicionar la muestra a una temperatura deseada; entonces se aplica una rapidez de calentamiento de 2 °C/min, a una

frecuencia de 10 rad/s, aplicando un porcentaje de deformación lo suficientemente pequeño para que la respuesta del material esté en la zona lineal.

Las pruebas de barrido de frecuencia se realizaron en el intervalo de 0.1 - 100 rad s⁻¹ a cuatro temperaturas: 40, 70, 100 y 130 °C; y del mismo modo que para la rampa de temperatura, se determinó primero la zona de comportamiento lineal del material a la temperatura de prueba y a las dos frecuencias límites. Con la información obtenida en estas condiciones, se construyeron curvas maestras, utilizando el principio de superposición de tiempo-temperatura, de acuerdo con el modelo de WLF [Ferry, 1982].

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A través del mezclado del asfalto con el polímero se obtienen asfaltos modificados con propiedades diferentes a los materiales originales, debido a la posibilidad de interacciones que ocurre entre ellos y que dependen de la naturaleza de ambos materiales. Los polímeros que se emplearon en este trabajo fueron elastómeros (copolímeros de estireno-butadieno, que variaban en peso molecular, estructura y composición), y un polímero termoplástico (Elvaloy). La razón fundamental de probar estos polímeros es que se ha demostrado que los copolímeros de estireno-butadieno funcionan muy bien como modificadores de asfalto. Kraus [1982] observó que al trabajar con esos copolímeros existían ciertos requerimientos estructurales para que puedan funcionar como modificadores. Deben contener al menos dos bloques de poliestireno, arreglados en forma lineal o ramificada, y el copolímero debe ser rico en butadieno, conteniendo típicamente 30 a 40% de estireno. Por tal motivo se probaron dos copolímeros comerciales de estireno-butadieno, uno lineal y otro ramificado, así como tres copolímeros SBS con diferente contenido de enlaces 1,2 vinilos en el bloque de butadieno. Por otra parte, el Elvaloy es un terpolímero de etileno-acrilato de butilo-metacrilato de glicidilo (en adelante identificado como EGA) capaz de reaccionar con algunos compuestos del asfalto, por lo que funciona bien como modificador, a pesar de que se ha visto que los termoplásticos (como el EVA o el EBA) no son tan buenos modificadores como los SBS [Lu e Isacson 1997].

V.1 MORFOLOGÍA

Al adicionar el polímero al asfalto a una temperatura elevada y con agitación a alta velocidad y alto esfuerzo cortante, éste se dispersa a través de la matriz de asfalto interactuando con él, de tal manera que es posible que se generen diferentes morfologías (con morfología se refiere al arreglo de tipo estructural tridimensional que toman las fases presentes después del mezclado) dependiendo del tipo de asfalto, del tipo de polímero que se agregue, la cantidad de éste y de las condiciones de mezclado [Kraus 1982, Lewandowski 1994; Lu e Isacson 1997, Lu 2001].

Empleando microscopía de fluorescencia, Kraus [1982] encontró que las mezclas de copolímero estireno-butadieno exhibían morfologías multifase. Hay dos macrofases,

una de polímero hinchado por algunos de los constituyentes de bajo peso molecular del asfalto (maltenos) y otra fase bituminosa rica en asfaltenos, que son los componentes insolubles del asfalto en n-heptano. En la macrofase polimérica se considera que coexisten dos microfases: PB hinchado con maltenos y dominios de PS.

Para analizar las morfologías de los asfaltos modificados con polímero se empleó microscopía de fluorescencia. En la Figura 5.1.1 se muestran las micrografías del asfalto modificado con el copolímero SBS-Estrella, con contenidos de polímero de 3.5% y 12%, la fase clara corresponde al polímero y la fase oscura al asfalto. La distribución que se observa es de partículas de tamaño homogéneo y finamente dispersas, lo que indica que existe una buena incorporación del hule SBS-Estrella en el asfalto. Es posible apreciar las dos macrofases descritas por Kraus [1982], observándose el efecto de incrementar el contenido de polímero SBS-Estrella, pues la mezcla con 12% de hule presenta una macrofase polimérica más abundante que al 3.5%, existiendo además un incremento en el volumen del polímero por efecto de su hinchamiento debido a su interacción con los maltenos que es más evidente conforme aumenta la concentración de polímero.

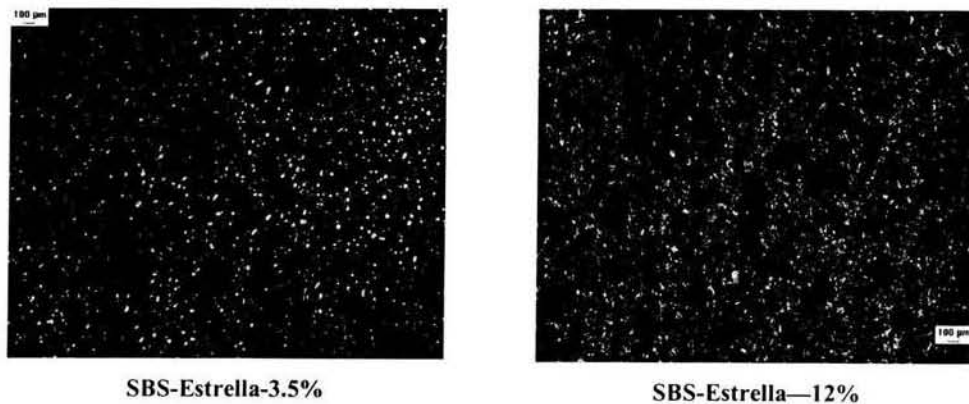


Figura 5.1. 1 Micrografías de fluorescencia de PMA con SBS-Estrella, ampliación 4x.

Las mezclas realizadas con el copolímero SB-Lineal presentan un incremento más notable en la macrofase polimérica al aumentar el contenido de polímero, lo cual se observa en la figura 5.1.2. En particular, la micrografía del PMA al 12% de SB-Lineal muestra la presencia de una fase continua o “red” de polímero hinchado. El hinchamiento en los polímeros SBS-Estrella y SB-Lineal es muy semejante debido a que están compuestos de las mismas unidades monoméricas en sus cadenas, por lo que el bloque de PB en ambos casos es el que presenta un mayor hinchamiento debido al

efecto de los maltenos, mientras que el bloque (o los bloques, en el caso del SBS-Estrella) de PS forma microdominios dentro del asfalto.

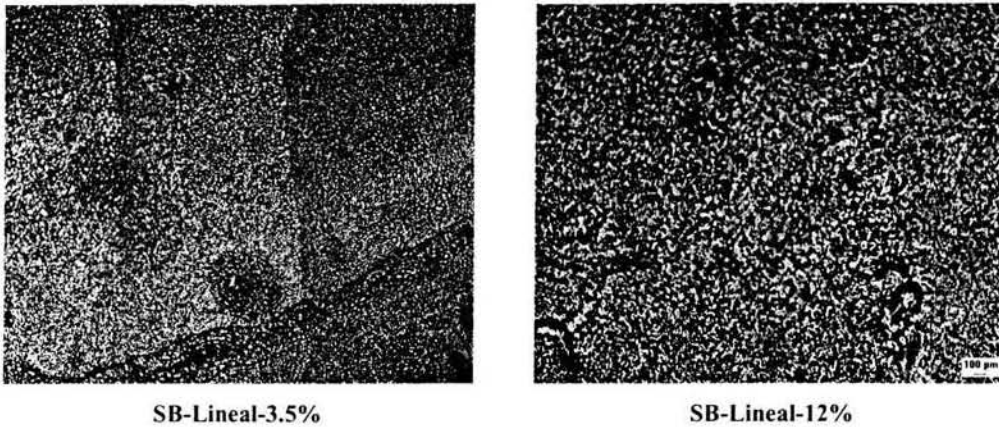


Figura 5.1. 2 Micrografías de fluorescencia de asfaltos modificados con SB-Lineal, ampliación 4x.

En el caso de las micrografías de los asfaltos modificados con el terpolímero EGA (Figura 5.1.3), se aprecia que la mezcla al 3.5% presenta una distribución de partículas de polímero dispersas, tal como se obtuvo con los dos copolímeros de SB a esta concentración. Sin embargo, la mezcla al 12% de EGA muestra un incremento superior en la fase polímero al mostrado por los demás polímeros. Este efecto puede deberse a la interacción química que presenta el EGA con el asfalto.

Para los tres polímeros, a la concentración de 3.5%, se nota la presencia de una fase continua de asfalto con partículas de polímero dispersas, mientras que al 12% de polímero se puede ver que la fase continua es la fase polimérica con pequeños dominios de asfaltos dispersos. Esto indica que al incrementar el contenido de polímero se puede obtener una fase polimérica continua. El porcentaje para asegurar la formación de esta fase depende en gran medida del tipo de asfalto y de polímero [Kraus 1982, Lu e Isacson 1997].

Hay una diferencia entre las morfologías de los asfaltos modificados con 12% de SBS-Estrella y SB-Lineal, pues se distingue un mayor volumen en la fase polimérica en la mezcla con SB-Lineal en comparación con la mezcla con SBS-Estrella. Para explicar esto, debemos tomar en cuenta algunos puntos: 1) el bloque de PB de ambos polímeros interacciona con los maltenos a través de los mismos efectos fisicoquímicos; 2) el SBS-Estrella presenta cuatro bloques de PS, en comparación con el SB-Lineal que sólo tiene uno; 3) ambos pueden ser capaces de formar macrorredes de polímero hinchado. Las diferencias estructurales entre estos dos polímeros deben ser las causantes de las

distinciones en la morfología de las mezclas. Debido a la poca compatibilidad de los dominios de PS con los maltenos y a su incompatibilidad con los asfaltenos, es probable que el mayor número de cadenas de PS en el SBS-Estrella provoque que haya un efecto de solvatación sobre los dominios de PS, lo cual se traduce en una mejor dispersión y consecuentemente dificulta la formación de la macrorred del tipo que se forma en las mezclas con SB-Lineal.

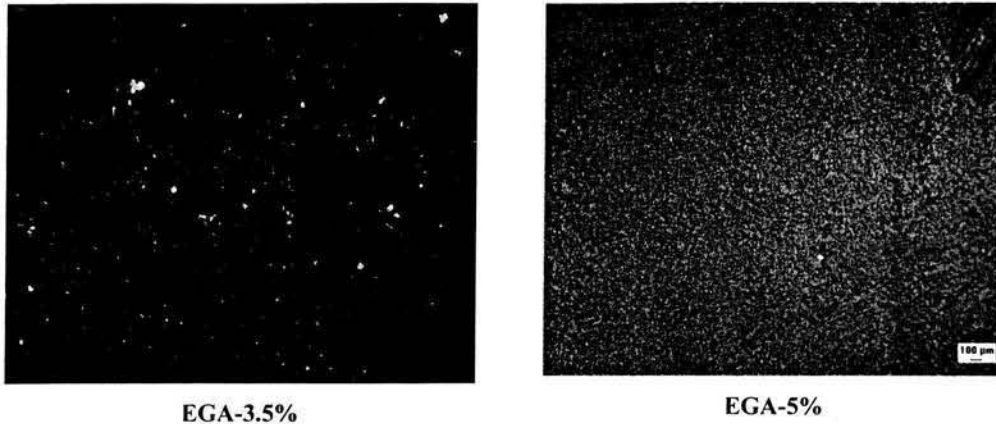


Figura 5.1. 3 Micrografías de fluorescencia de asfaltos modificados con EGA, ampliación 4x.

En la Figura 5.1.4 se presentan micrografías de fluorescencia a una mayor amplitud para mezclas al 12% de SB-Lineal, SBS-Estrella, EGA y un SBS-Lineal. En esta ampliación se observan diferencias en la fase polimérica de las mezclas con SB-Lineal y SBS-Estrella. El SB-Lineal produce una red continua de la fase polimérica hinchada, mientras que el SBS-Estrella no lo hace. También se aprecia que hay una mayor fracción volumétrica de la fase polimérica en la mezcla con SB-Lineal que en la mezcla con SBS-Estrella. Este mayor hinchamiento puede deberse a que en el SB-Lineal el bloque de PB está más “expuesto” al efecto de los maltenos, al contrario del SBS-Estrella que presenta el impedimento de las cadenas de PS, que como se mencionó anteriormente, pueden provocar un efecto de solvatación que evite la interacción de los maltenos con el bloque de PB. Por otra parte, debido a que el peso molecular del SB-Lineal es aproximadamente la mitad del SBS-Estrella, para la misma masa de copolímero, la cantidad de moléculas (cadenas) de SB-Lineal es el doble que la de SBS-Estrella. Esto significa que existe un mayor número de cadenas de SB-Lineal que pueden interaccionar con los maltenos, de tal forma que el bloque de PB en este polímero puede hincharse más.

Como se ve en la Figura 5.1.4, las mezclas realizadas con SBS-Lineal presentan una fase continua de polímero formando una red tridimensional. La diferencia entre las morfologías del SBS-Estrella y del SBS-Lineal se debe a que el SBS-Estrella tiene un mayor peso molecular que el SBS-Lineal y la estructura del polímero estrella provoca una mayor dificultad de solvatación por parte de los compuestos ligeros del asfalto. Además, los copolímeros SBS-Lineal, al igual que el SB-Lineal, tienen un peso molecular de aproximadamente la mitad del SBS-Estrella, lo que significa que hay más moléculas de SBS-Lineal que de SBS-Estrella, provocando que haya una mayor interacción entre maltenos y cadenas de SBS-Lineal, por lo que estas últimas tienen una mayor capacidad de hincharse que las moléculas de SBS-Estrella. Por otra parte, dado que el asfalto contiene alrededor de un 20% de asfaltenos, la compatibilidad entre el asfalto y los polímeros se reduce.

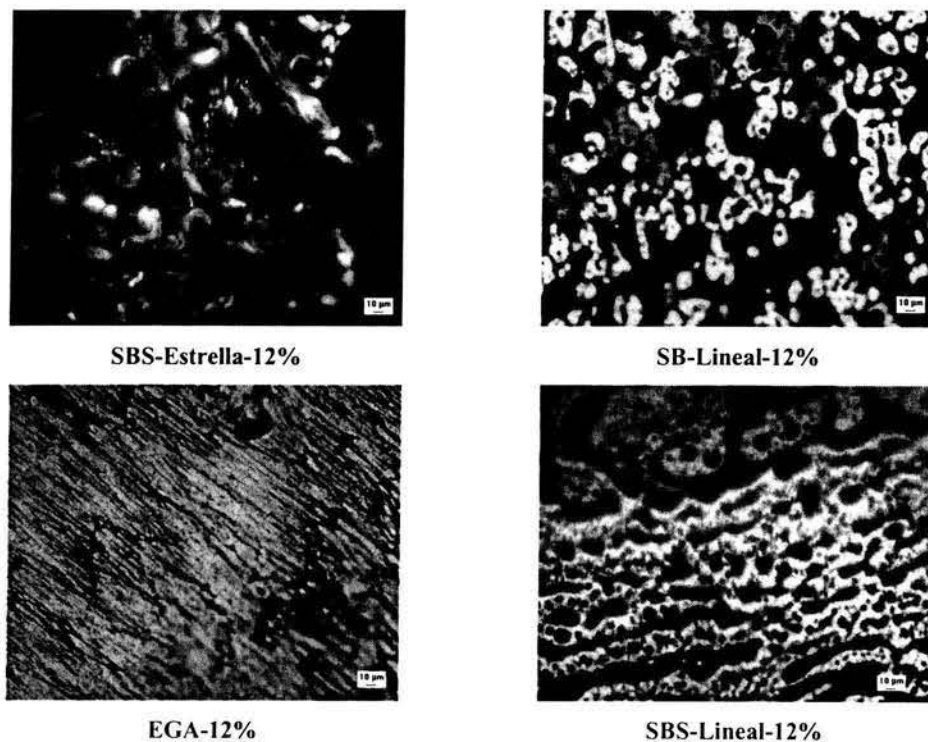


Figura 5.1. 4 Micrografías de fluorescencia de asfaltos modificados con 12% de polímero, ampliación de 40x

En el caso de las mezclas con el terpolímero EGA, anteriormente se mencionó que se distingue un incremento notable en la fracción volumétrica de la fase polimérica. La razón de este aumento, a diferencia de lo que ocurre con el SB-Lineal, se debe a que

ocurre una reacción entre el grupos funcional glicidilo del EGA y del asfalto, logrando así que se vuelvan compatibles y en consecuencia ocurre la formación de una red (Figura 5.1.4). Se ha propuesto que ocurre una reacción de adición entre el anillo epóxido del EGA y algunas moléculas de asfaltenos que contienen grupos ácido-carboxílicos, pues éstos pueden abrir el anillo epóxido para formar un éster aromático [Becker et al 2001, Información página web Dupont].

La importancia de conocer la morfología de fases de las mezclas radica en que las propiedades mecánicas de los PMA pueden mejorar notablemente dependiendo de la efectividad en la incorporación del polímero en el asfalto. Además, como lo han supuesto Kraus [1982] y Adedeji [1996], se espera que la formación de una fase continua de polímero asegure un incremento positivo en las propiedades de la mezcla.

Por otra parte, se han realizado estudios en los que se han utilizado modelos matemáticos para simular la morfología de las fases en los PMA, como el modelo de percolación, y para predecir el comportamiento mecánico de estos compuestos, como el modelo de Kerner y el modelo de Ashby-Gibson [Hernández et al 1997, Blanco et al 1995]. Esta es una posibilidad que en un futuro podría explotarse para relacionar la morfología de los PMA con sus propiedades mecánicas y reológicas.

V.2 RESISTENCIA A LA FRACTURA

Con el fin de proponer una vía de análisis diferente para medir la resistencia a la fractura de asfaltos modificados a baja temperatura, en este trabajo se propone el uso de la prueba de impacto dinámico por caída de dardo (Dynatup), dado que con esta técnica es posible obtener un perfil de la respuesta que ofrece el material al aplicársele una carga, lo cual ofrece información sobre el comportamiento mecánico del mismo además de que esta prueba permite obtener valores de energía de fractura. Como lo han expuesto Hesp [2000], Lu e Isacsson [1997], Isacsson [1998] y Champion [2001], las técnicas habituales de prueba (como el punto de fractura de Fraass, el BBR y el DTT) para determinar las propiedades mecánicas de los PMA a bajas temperaturas no son lo suficientemente concluyentes, por lo que proponer nuevas técnicas se hace necesario. En este apartado se presentan los resultados de esta técnica, exponiendo en primera instancia el análisis de la factibilidad de la prueba para ser aplicada a Los PMA, para después examinar los modos de fractura, el efecto del tipo de polímero y de su contenido en la mezcla sobre la resistencia a la fractura.

V.2.1 Validación de la prueba

Para verificar la factibilidad de aplicar la técnica de Dynatup para caracterizar los PMA, se realizaron varias pruebas de fractura a un asfalto modificado con 5% de polímero a 0 °C, enfocándose en los resultados de energía de fractura, energía total y carga máxima. En las figuras 5.2.1 y 5.2.2 se muestran los diagramas de control para la energía de fractura y la carga máxima, respectivamente. De las pruebas de repetibilidad que se realizaron, los diagramas de control se construyeron tomando un nivel σ de 1 (el intervalo tiene un ancho de dos veces la desviación estándar (σ)) para establecer los límites de control. En ellos se puede observar que de los ensayos, más del 80% está dentro del intervalo de control, siendo ésta una buena respuesta considerando el nivel de σ utilizado. Para realizar el análisis del error experimental de la prueba, se eliminaron los puntos que están fuera de los límites de control, pues se consideraron como ensayos fallidos.

Se analizaron los resultados empleando una distribución t-student con un nivel de confianza de 90% y siete grados de libertad con el fin de establecer el error experimental de la técnica. En la tabla 5.2.1 se muestran los resultados del error de la prueba para las tres variables principales: energía total, energía de fractura y carga máxima.

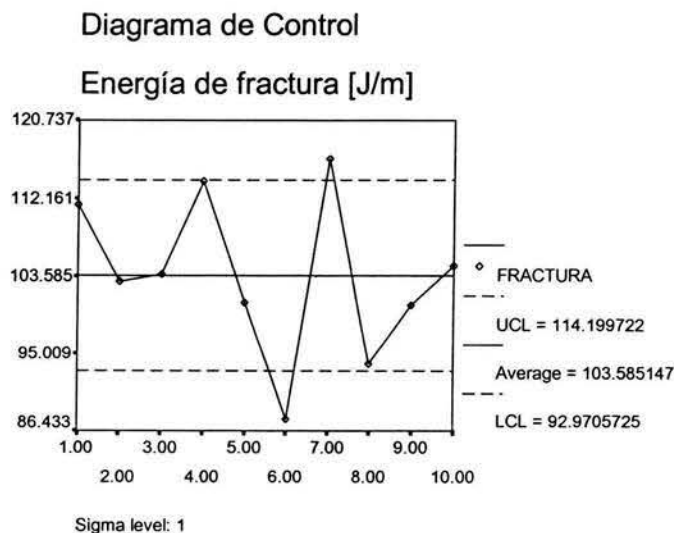
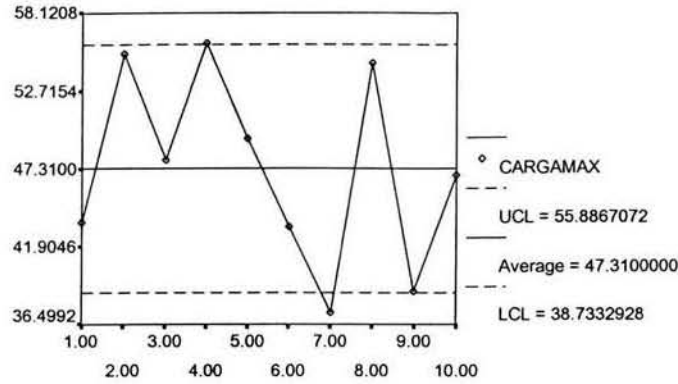


Figura 5.2.1 Diagrama de control de la energía de fractura de un asfalto modificado con 5% de polímero SB-lineal, a 0 °C.

Diagrama de Control

Carga Máxima [N]



Sigma level: 1

Figura 5.2 2 Diagrama de control de la carga máxima de un asfalto modificado con 5% de polímero SB-lineal, a 0 °C.

Tabla 5.2. 1 Resultados de los experimentos de repetibilidad de la prueba de Dynatup

Nombre de la muestra	Temperatura °C	Espesor mm	Energía total normalizada (J/m)	Energía de fractura (J/m)	Carga máxima (N)
CAT-C-01	0	3.02	101.98	111.37	43.6
CAT-C-02	0	3.14	109.82	103.05	55.3
CAT-C-03	0	3.12	106.88	103.71	47.9
CAT-C-05	0	3.02	103.94	100.65	49.4
CAT-C-06	0	3.03	91.19	87.70	43.3
CAT-B-02	0	2.51	130.41	116.42	37.3
CAT-B-04	0	2.45	131.40	100.46	38.8
CAT-B-05	0	2.51	118.65	104.70	46.9
Promedio		2.85	111.78	103.51	45.31
Desv. est.		0.30199	14.08	8.43	5.84
Error estandar		0.0955	4.45	2.66	1.84
Intervalo de confianza (+/-)			8.16	4.88	3.38

Nivel de confianza: 90%
Distribución t-student

1-alfa/2 = 0.95
t-student= 1.8331

(7 grados de libertad)

Error de la prueba de Dynatup para energía de fractura:

4.72
5 % aprox

Error de la prueba de Dynatup para energía total:

7.30
7 % aprox

Error de la prueba de Dynatup para carga máxima:

7.48
7 % aprox



El error encontrado para cada variable fue menor de 10%, por lo que si se consideran las recomendaciones presentes en la norma ASTM para la prueba de fractura empleando sensores de desplazamiento [ASTM D 3763-95^a] en donde el error máximo es 10%, el error de esta prueba es aceptable.

V.2.2 Modos de fractura

Es conocido desde hace tiempo [Lewandowski 1994, Superpave 1995] que a bajas temperaturas el comportamiento del cemento asfáltico es como un sólido elástico con una alta rigidez, debido a que los componentes neutros (no polares) en el ligante asfáltico se vuelven más estructurados, haciéndolo más frágil al perder su capacidad de deformarse. Este comportamiento cambia cuando el asfalto se mezcla con polímero, pues la respuesta a bajas temperaturas deja de ser completamente elástica para actuar ahora como un material con un comportamiento que va de dúctil-frágil a completamente dúctil. Al realizar las pruebas de impacto dinámico por caída de dardo fue posible apreciar el modo de falla de los materiales observando el estado final de los especímenes probados (estudio cualitativo) y analizando las curvas de carga-tiempo (estudio cuantitativo). En la Figura 5.2.3 se muestran como ejemplo las fotografías de dos especímenes, uno (a) que exhibió un modo de fractura frágil y otro (b) cuya fractura fue dúctil; y en las figuras 5.2.4 y 5.2.5 se presentan las correspondientes curvas de carga-tiempo

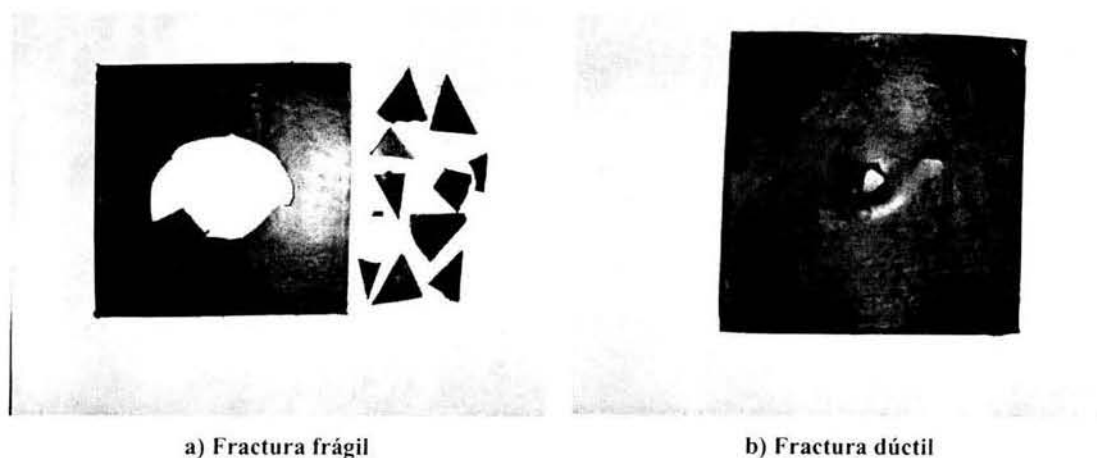


Figura 5.2.3 Modos de fractura de asfaltos modificados con polímero: a) Fractura frágil, b) Fractura dúctil.

El modo de falla frágil en los PMA se caracteriza por producir una fractura destructiva, pues ocurre el desprendimiento de varias partes del espécimen. En este tipo de falla el mecanismo de propagación de la fractura puede ser ordenado o caótico; se dice que es ordenado cuando se forman grietas radiales y grietas circunferenciales, como se describió en la parte experimental, a diferencia de la propagación caótica que causa que el espécimen se fracture en muchas partes y sin ningún orden. El comportamiento caótico se observó a las temperaturas de prueba más bajas ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), principalmente en las muestras de asfalto solo y en los PMA con bajo contenido de polímero (3.5%). Una posible explicación a este fenómeno puede darse considerando la morfología de las mezclas; como se dijo anteriormente, el ligante asfáltico es frágil y quebradizo a bajas temperaturas, y cuando no tiene hule o tiene muy poco, no existe un componente que disipe los esfuerzos y el material se fractura desordenadamente, de tal manera que parece que la presencia de un bajo contenido de partículas dispersas de polímero no influye en el modo de falla (aunque sí lo hacen en la resistencia a la fractura, como se verá más adelante) pues la propagación de la fractura se llevará a cabo a través del medio más frágil, en este caso la matriz bituminosa y su comportamiento es parecido al asfalto solo.

En la Figura 5.2.4 se muestra la curva de carga versus tiempo para un espécimen de asfalto modificado con 12% de SB-Lineal a una temperatura de prueba de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; el modo de fractura es completamente frágil y el que haya sólo un máximo indica que la propagación de la fractura es ordenada. En este caso, la baja temperatura de prueba provoca que el material muestre un comportamiento mecánico frágil, a pesar de contener un alto porcentaje de polímero. Este tipo de respuesta es un caso extremo, pues la mayoría de los asfaltos modificados mostraron un comportamiento frágil-dúctil.

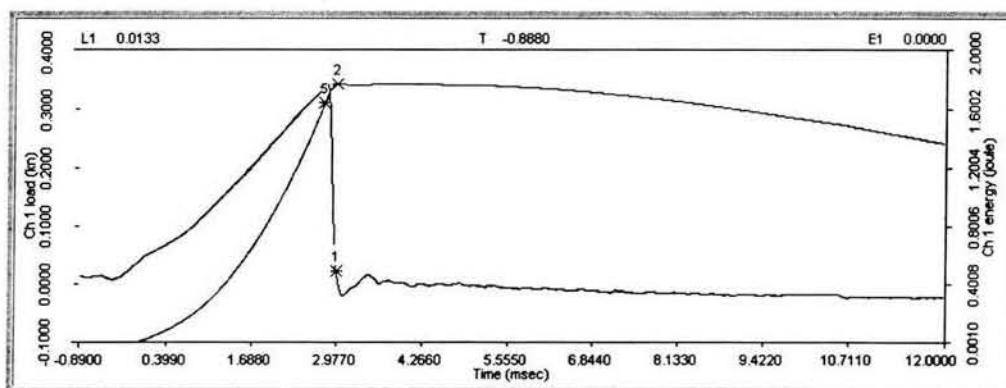


Figura 5.2.4 Modo de fractura frágil; asfalto modificado con 12% de SB-lineal, temperatura de prueba de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El modo de falla dúctil en los PMA presenta deformación plástica relativamente grande y no hay una apreciable propagación de fractura, sino que la falla ocurre debido a la penetración del dardo y por lo tanto no hay desprendimiento de partes del espécimen. Este modo de falla se presentó principalmente a la temperatura de prueba más alta (0 °C) y con alto contenido de polímero (12%), como el caso del asfalto modificado con 12% de SB-Lineal (Figura 5.2.5) que exhibió una curva de carga-tiempo característica del comportamiento dúctil. Esto se debe a que en este PMA ahora la fase continua es la del polímero, como lo indica la foto correspondiente en la Figura 5.1.4; el cual compensa la fragilidad de la fase asfáltica.

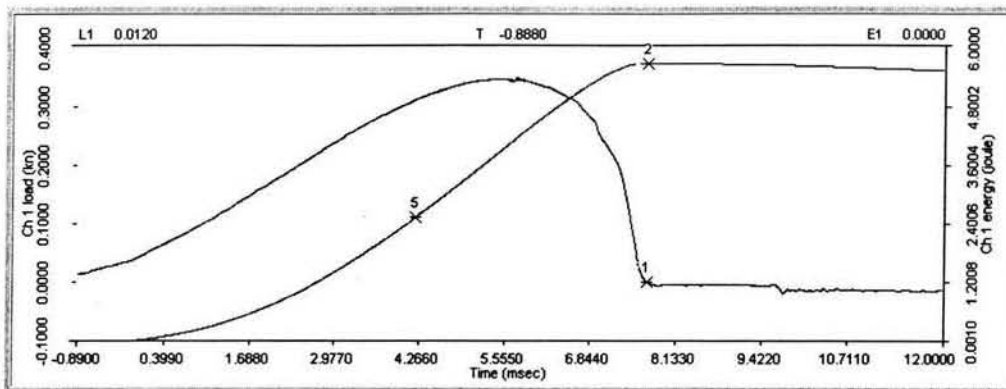


Figura 5.2.5 Modo de fractura dúctil, asfalto modificado con 12% de SB-lineal, temperatura de prueba de 0 °C.

La mayoría de los PMA mostraron un modo de falla de tipo frágil-dúctil, pues en las curvas de carga-tiempo se observaron tanto la respuesta elástica como la plástica, tal como se puede ver a manera de ejemplo en la Figura 5.2.6, donde se presentan las curvas de carga versus tiempo de asfaltos modificados con 5% de SB-Lineal, así como en el resto de los resultados de la prueba de Dynatup en el Apéndice A.

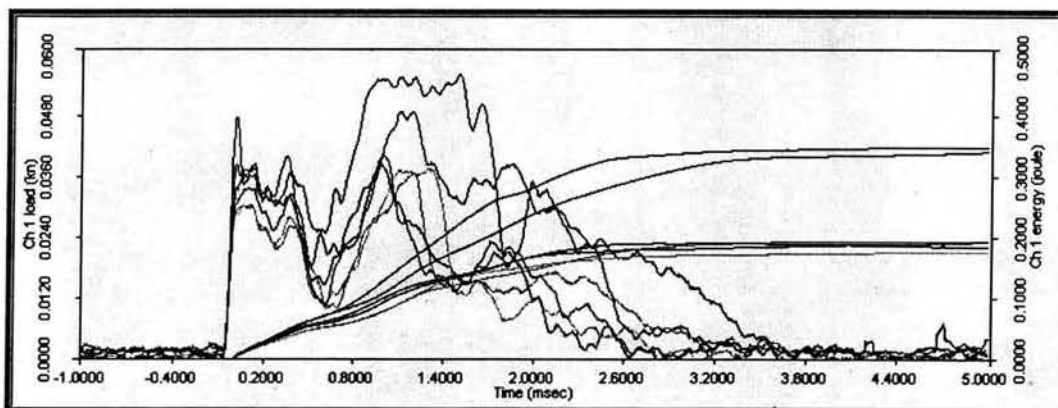


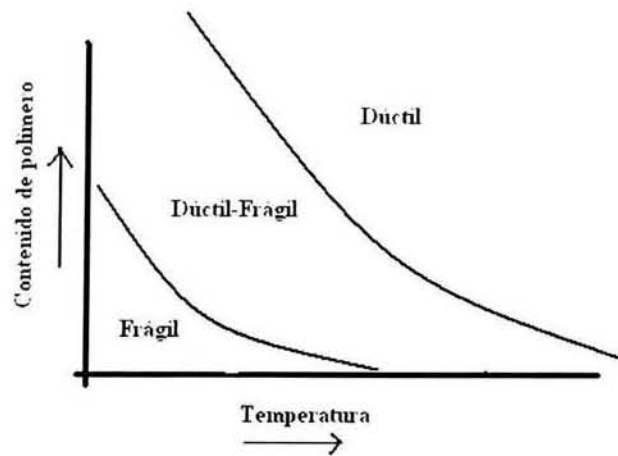
Figura 5.2.6 Curvas de carga-tiempo para SB-lineal-5%, prueba de Dynatup.

Los especímenes presentaron formación de grietas radiales y circunferenciales (sin ocurrir desprendimiento de partes en todas las pruebas), también mostraron deformación plástica y algunas veces, fracturas caóticas. Esto puede deberse a la combinación del comportamiento de ambas fases en la mezcla; por un lado, el asfalto es frágil en el intervalo de temperaturas en el que se trabajó, por lo que en el caso de las mezclas al 3.5% en peso de polímero, donde la fase continua era el ligante asfáltico, presentaban comportamiento frágil, pero debido a la presencia de la fase polimérica, también presentaban un comportamiento dúctil, además, a esas concentraciones de polímero, la red no es suficientemente densa para disipar los esfuerzos, como se ve en la Figuras 5.1.1 a 5.1.3; y en el caso de las mezclas al 12% en peso de polímero, donde la fase continua era la polimérica, presentaron un mayor comportamiento dúctil, pero acompañado de respuesta frágil debido a los dominios de asfalto dispersos en la red polimérica.

Estos resultados permiten comprobar que la respuesta también es dependiente de la temperatura de prueba y del contenido de polímero. Utilizando los resultados de la prueba de Dynatup y con la observación de cada uno de los especímenes probados, se hizo un esquema de la influencia de estos parámetros en el modo de falla de los PMA, el cual se muestra en la Figura 5.2.7. En el esquema se observa que al aumentar la temperatura, la falla que presentó un mismo material pasa de frágil a frágil-dúctil y de ahí a dúctil; conforme se aumenta el contenido de polímero ocurre la misma tendencia. El cambio de pendiente que se observa en las fronteras se debe a la inversión de las fases presentes en la mezcla, pues ocurre un cambio drástico en el comportamiento mecánico debido a las diferentes propiedades que presentan cada una de las fases.

Para tratar de entender el mecanismo de propagación de la fractura, en la Figura 5.2.8 se muestra una micrografía de barrido de la fractura de un asfalto modificado con un polímero SBS. En ella puede verse cómo la fractura crece a través de la matriz frágil de asfalto, creando nueva superficie conforme se genera la grieta. Esta generación de nueva superficie provoca que las partículas de polímero sean deformadas plásticamente, de tal manera que algunas de ellas se elongan, formando puentes entre las dos superficies de la fractura. Esto concuerda con los resultados de Champion [2001], pues él propone que la propagación de la fractura en asfaltos modificados con copolímeros SB o SBS ocurre a través de un mecanismo de grieta-enlazada (crack-bridging). De acuerdo con este mecanismo, el polímero se elonga conforme la grieta se propaga a través de los dominios de polímero; para que esto ocurra requiere que la adhesión entre las fases sea

adecuada y que el comportamiento del polímero a la temperatura de prueba sea de tipo elastomérico [Champion 2001]. Este mecanismo conduce a provocar una mayor disipación de energía debido a la deformación plástica inducida por las partículas de polímero, que se traduce en un aumento en la resistencia a la fractura. Con esta hipótesis se explica el hecho de que el modo de falla que exhibieron la mayoría de las mezclas con este tipo de polímeros (SB o SBS) haya sido frágil-dúctil, pues todas ellas presentaron morfologías con partículas de polímero dispersas en una matriz de asfalto.



Modo de falla de asfalto modificado con polímero.

Figura 5.2 7 Esquema del modo de falla de PMA (sólidos) dependiendo del contenido de polímero y de la temperatura.

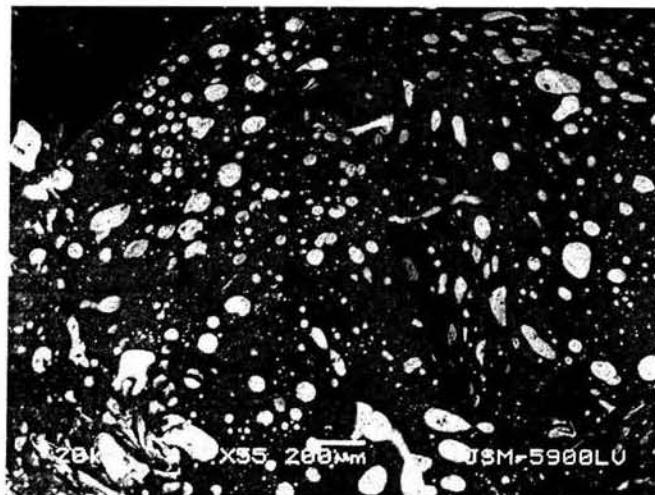


Figura 5.2 8 Micrografía de barrido de asfalto modificado con 6% de polímero.

Por otro lado, en contraste con los resultados mostrados por los SBR, las curvas de carga-tiempo correspondientes al asfalto modificado con el terpolímero EGA mostraron que la disipación de la fractura es frágil con un crecimiento inestable en muchos casos; no se observa un modo de falla evidente a pesar de exhibir una fase polimérica continua. Esto puede atribuirse al hecho de que la transición vítrea del EGA es mayor que la de la matriz de asfalto, por lo que es muy probable que a las temperaturas de prueba las partículas de EGA se hayan encontrado en el estado vítreo y por tanto se comporten de modo frágil. Al ocurrir la fractura no existe deformación plástica de las partículas de polímero y al propagarse lo hace de manera frágil, resultado que concuerda con lo observado por Champion [2001] para asfaltos modificados con copolímeros basados en polietileno.

La curva de carga-tiempo de la prueba de impacto dinámico permite observar la contribución de cada una de las fases a la resistencia a la fractura. En la Figura 5.2.9 se presentan las curvas de carga-tiempo para el asfalto AC-20 sin modificar. Las curvas, a pesar de haberse llevado a cabo a diferentes temperaturas, presentan el mismo tipo de respuesta a lo largo de la prueba. Primero se observa una respuesta elástica, con un máximo, el cual puede relacionarse con la formación de grietas radiales. Después se presenta una pequeña contribución de deformación plástica, acompañada de un segundo máximo que puede atribuirse a la creación de grietas circunferenciales. Finalmente, las curvas presentan diversos picos que se asocian con la contribución del crecimiento inestable de las fracturas.

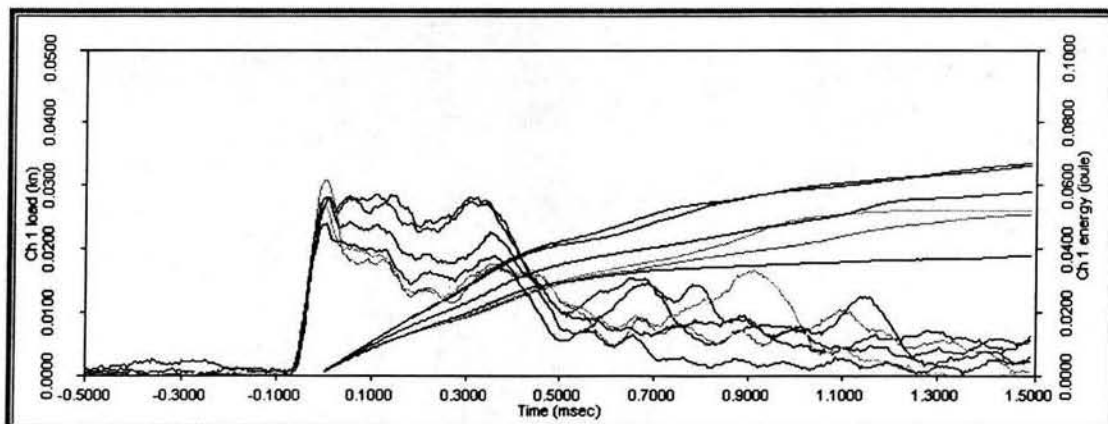


Figura 5.2. 9 Curvas de carga-tiempo para AC-20, prueba Dynatup.

En las curvas de carga contra tiempo de los asfaltos modificados (Apéndice A) puede apreciarse la contribución de la fase del asfalto, como se muestra en la Figura 5.2.10. La primera respuesta que se obtiene después del impacto es justamente la misma que la del AC-20 sin modificar, para después ocurrir la respuesta debido a la presencia de la fase polimérica. Conforme va aumentando el contenido de polímero, en el caso de las mezclas realizadas con los copolímeros de estireno y butadieno, la respuesta atribuida a la fase del polímero se hace más evidente y la correspondiente al asfalto puro va desapareciendo, debido a que los valores de carga para las muestras de PMA incrementan su valor, por lo que la respuesta relacionada con el asfalto se vuelve relativamente pequeña. En general, la zona de la curva de carga versus tiempo que se atribuye a la fase polimérica presenta un comportamiento dúctil y conforme aumenta la fracción volumétrica de esta fase el comportamiento del material se vuelve aún más dúctil.

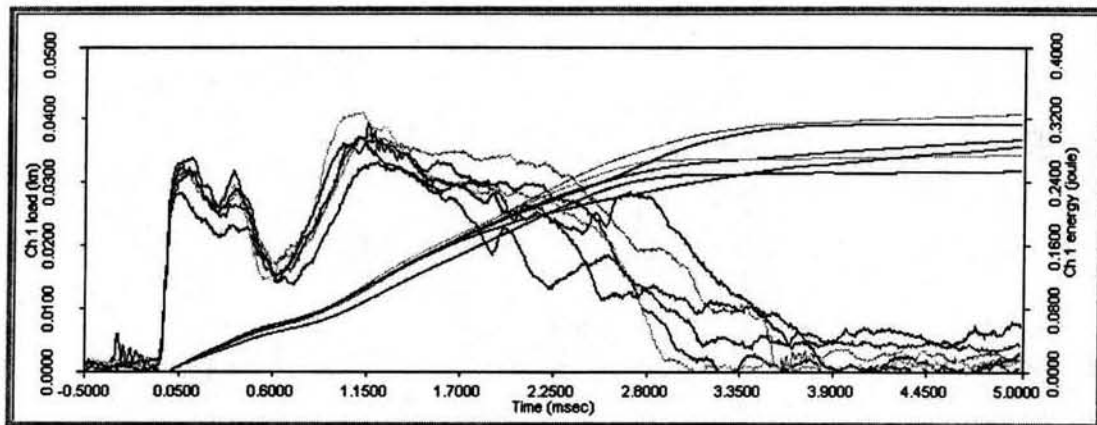


Figura 5.2. 10 Curvas de carga-tiempo para SBS-Estrella-5%, prueba de Dynatup.

Por el contrario, en el caso de las mezclas realizadas con EGA la contribución del asfalto no desaparece de las curvas de carga versus tiempo, pues la contribución de la fase asfáltica sigue siendo evidente incluso en las curvas de los asfaltos modificados con 12% de EGA. Es notable que conforme aumenta el contenido de polímero, la respuesta se torna más inestable. Una posible explicación a este fenómeno es que a esas concentraciones de EGA (8 y 12%) se forma una fase continua que es frágil en el intervalo de temperatura en que se realizaron las pruebas.

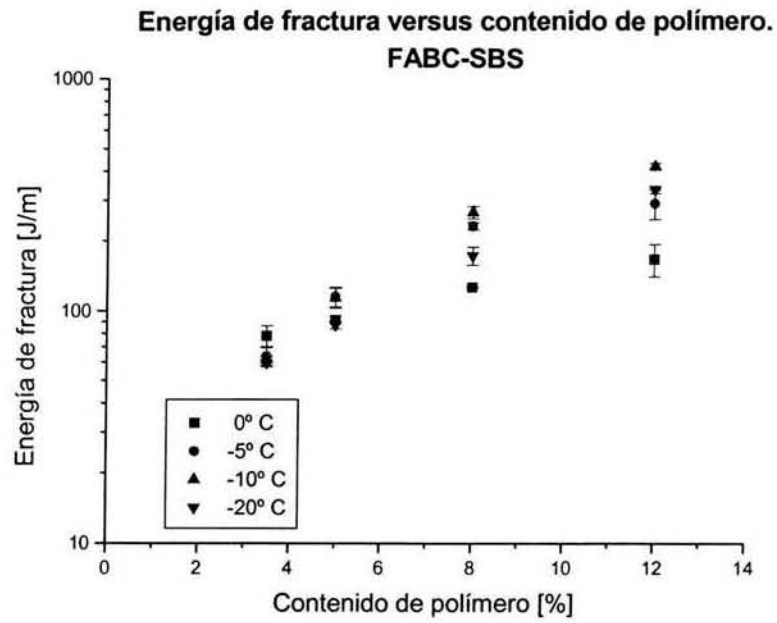
ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

V.2.3 Dependencia de la energía de fractura y la carga máxima con el contenido de polímero

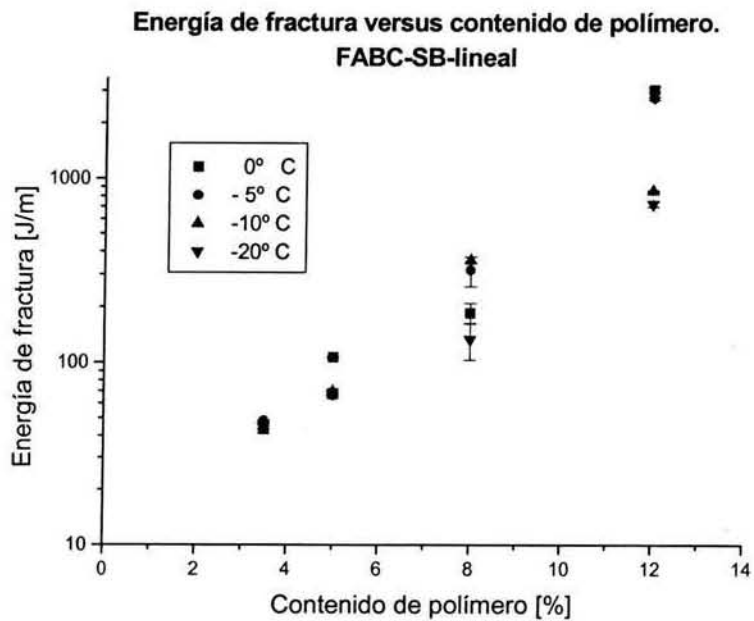
Uno de los principales objetivos de modificar asfaltos con polímero es incrementar su resistencia a la fractura a baja temperatura, entre otros. Como se presentó en los antecedentes, no existe una prueba aceptada universalmente para determinar la resistencia de los PMA a bajas temperaturas, por lo que se han propuesto varias técnicas [Hesp 2000, Morrison 1995, Superpave 1995, Garcés-Rodríguez 1996, Bhurke 1997, Fortier 1998, Isacsson 1998, Roque 1998, Dongré 2000, Mull 2002]. La prueba de impacto dinámico Dynatup permite obtener parámetros que se pueden relacionar directamente con la resistencia a la fractura que ofrece el material a las condiciones de prueba.

Los primeros resultados que se presentan son la influencia del contenido de polímero en la energía de fractura de muestras de asfalto modificado. En la Gráfica 5.2.1 y 5.2.2 se muestran los resultados para las mezclas con SBS-Estrella y SB-Lineal, respectivamente. En ambos sistemas, se observa que al aumentar el contenido de polímero se incrementa la energía de fractura de manera considerable independientemente de la temperatura de prueba; la diferencia entre el valor observado al 3.5% y al 12% es de un orden de magnitud para el caso de las mezclas con SBS-Estrella, y de hasta dos órdenes de magnitud para las mezclas preparadas con SB-Lineal. Por ejemplo; en la Figura 5.2.1 se ve que las muestras de PMA con 3.5% de SBS exhibieron una energía de fractura aproximadamente entre 50 y 70 J/m, en tanto que la de las muestras con 12% fue entre 150 y 350 J/m. Este efecto es más notorio con el SB-Lineal (Figura 5.2.2) en donde los valores de energía de fractura para 3.5% de polímero estuvieron entre 30 y 50 J/m y las mezclas al 12% exhibieron valores de energía de fractura de hasta 3000 J/m.

Los resultados de energía de fractura de los asfaltos modificados con el terpolímero EGA se muestran en el Apéndice B; ahí se aprecia que el incremento de polímero no mejora la resistencia a la fractura del asfalto de manera significativa como en el caso de los copolímeros de estireno y butadieno.



Gráfica 5.2.1 Energía de fractura versus contenido de polímero SBS-Estrella.

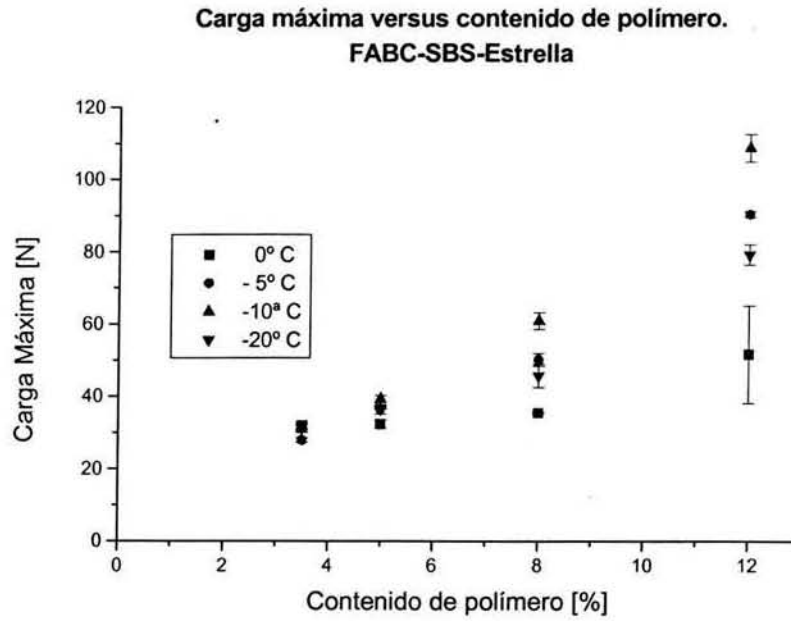


Gráfica 5.2.2 Energía de fractura versus contenido de polímero SB-Lineal.

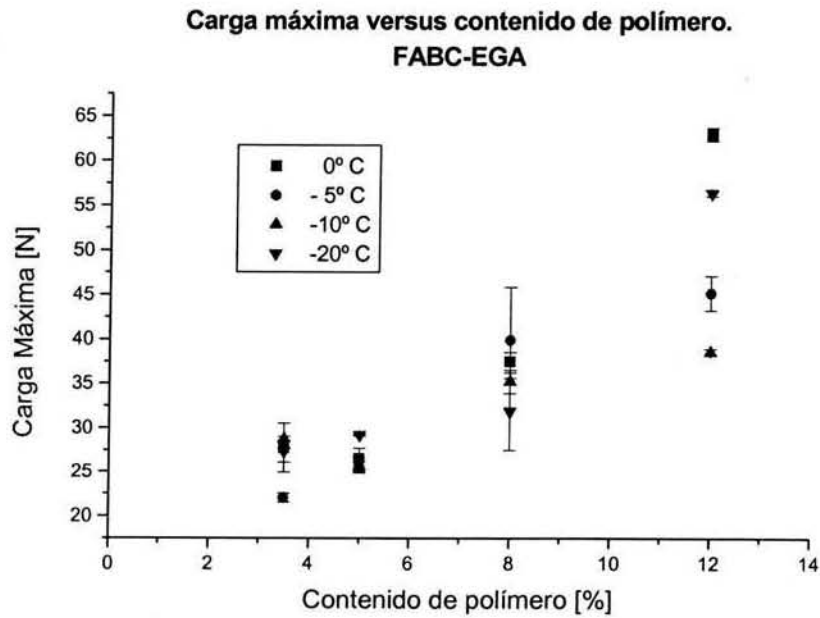
Otro parámetro importante que sirve como indicador de la resistencia a la fractura es la carga máxima que soporta la muestra en la prueba de impacto; se utiliza como un criterio para establecer el inicio de la falla del material y en la teoría de mecánica de fractura se emplea, en algunos casos, para calcular parámetros que indican la resistencia a la fractura. En las Figuras 5.2.3 y 5.2.4 se muestran los resultados de la carga máxima contra el contenido de polímero para el SBS-Estrella y el EGA, respectivamente. Se aprecia que al igual que la energía de fractura, el valor de la carga máxima aumenta conforme se incrementa el contenido de polímero, pero la diferencia entre los valores de carga máxima de las mezclas al 3.5% y al 12% no es tan grande como se observó con la energía de fractura. Esto se debe a que la carga máxima es un valor puntual, mientras que la energía de fractura se obtiene de la integración de toda la curva de carga-tiempo. Por ello se considera que la energía de fractura es un parámetro con mayor sensibilidad a los cambios que ocurren en el comportamiento mecánico del material en la prueba de impacto.

Resultados semejantes fueron obtenida por Champion *et al* [2001] al estudiar las propiedades de fractura de asfaltos modificados con EVA, EBA, EMA, SBR y SBS, sólo que en ese caso se empleó una técnica basada en la mecánica de fractura elástica lineal (MFEL) del material, por lo que en lugar de obtener energía de fractura estimaron el factor de intensidad del esfuerzo (K_{IC}). Establecieron los valores del factor de intensidad del esfuerzo (K_{IC}) como criterio de resistencia a la fractura, encontrando que al aumentar la cantidad de polímero K_{IC} era mayor, y por tanto, la resistencia a la fractura aumentaba. Champion atribuyó este fenómeno al incremento en la fracción volumétrica de la fase dispersa, aunque considera que se deben tomar en cuenta otros parámetros, como son la morfología y la adhesión entre las fases.

Del mismo modo, Morrison [1995] concuerda con Champion [2001] al probar asfaltos modificados con PB líquido y hules de llanta modificados; encontró que K_{IC} aumentaba al incrementar el contenido de polímero y en otro trabajo [1994] halló que la energía de fractura, G_{IC} , calculada a partir de la teoría de mecánica de fractura de Griffith, aumentaba al realizar las mezclas con una mayor cantidad de poliolefinas cloradas.



Gráfica 5.2.3 Carga máxima versus contenido de polímero SBS-Estrella.



Gráfica 5.2.4 Carga máxima versus contenido de polímero EGA.

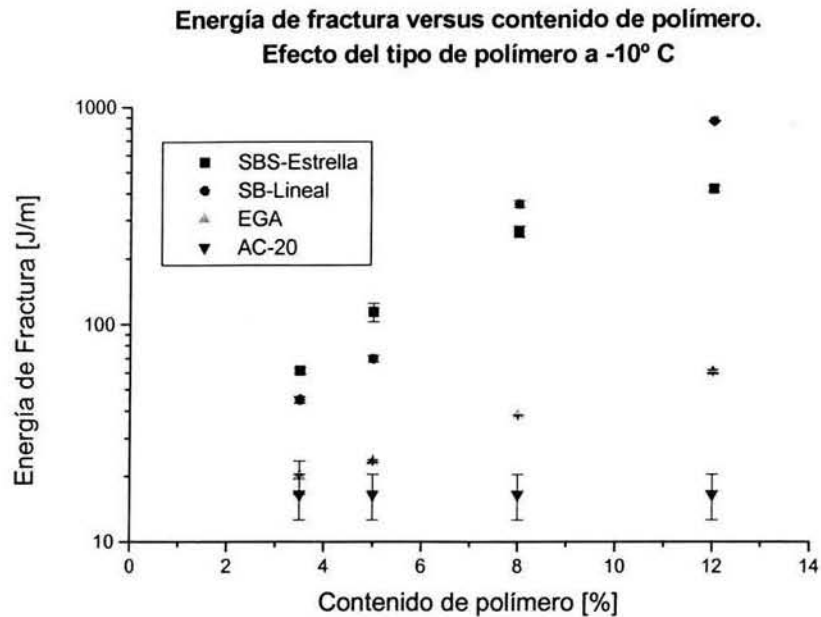
Para explicar el incremento en la energía de fractura al aumentar el contenido de polímero se puede considerar, como lo hace Champion [2001], que están involucrados el tipo de morfología, la fracción volumétrica de las fases y la adhesión que existe entre ellas. Así, para los resultados de este trabajo, la influencia del contenido de polímero sobre la energía de fractura y la carga máxima de los PMA puede atribuirse principalmente al aumento en la fracción volumétrica de la fase polimérica, ya que ésta se incrementa conforme se agrega más polímero, como consecuencia de que los maltenos hinchan al polímero, orientando la morfología hacia la formación de una fase continua de polímero hinchado, el cual propicia que los mecanismos de propagación de la fractura cambien de tal manera que ocurre un aumento en la disipación de la energía por efecto de una mayor fracción volumen de la fase del polímero.

Los efectos de adhesión entre las fases y la morfología de la mezcla influyen sobre la resistencia del material a fracturarse [Champion 2001], pero a pesar de que el contenido de polímero influye sobre estos efectos, el aumento en la fracción volumétrica es la variable que los afecta de manera más determinante. La resistencia que ofrece el material a la fractura está determinada por la morfología que tienen las partículas reforzantes y la adhesión de ellas con el medio continuo, razón por la cual es importante la cantidad relativa de polímero y más aun su fracción volumétrica.

V.2.4 Efecto del tipo de polímero sobre la energía de fractura

El tipo de polímero influirá de manera importante sobre las propiedades del asfalto modificado, debido a que su naturaleza fisicoquímica determina su interacción con los componentes del asfalto, como lo han mostrado investigaciones anteriores [Shim-Ton 1979, Kraus 1980, Morrison 1994, Morrison 1995, Bhurke 1997, Lu e Isacson 1997, Hoare 2000, Crossley 2000 (dos publicaciones), Champion 2001, Lu 2001].

En las gráficas 5.2.5 y 5.2.6 se muestran los resultados de Energía de Fractura (EF) y Carga Máxima (CM) obtenidos de la prueba de Dynatup a -10 °C, de asfaltos modificados con los diferentes polímeros investigados; en el Apéndice B se muestran los resultados a las otras temperaturas: 0, -5 y -20 °C.



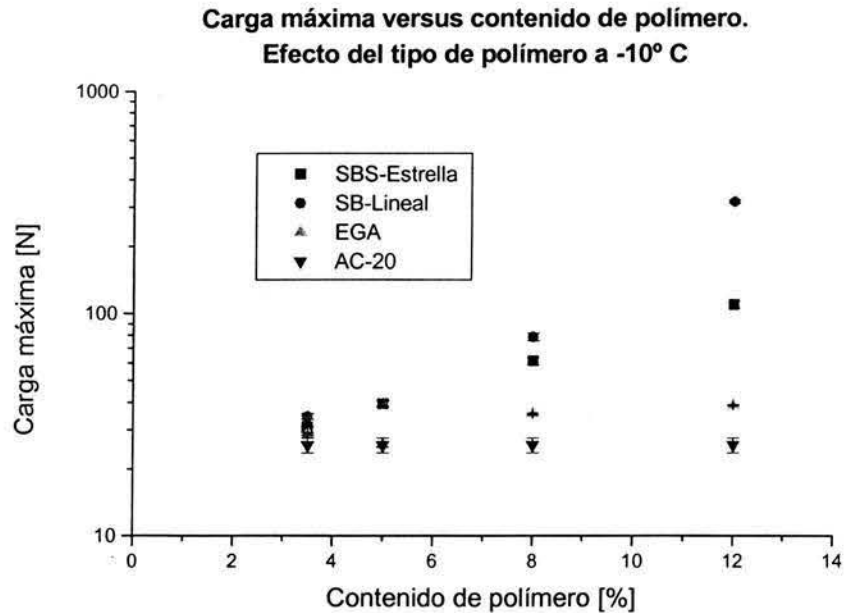
Gráfica 5.2.5 Energía de fractura versus contenido de polímero. Efecto del tipo de polímero a -10 °C. (Los datos de AC-20 se ponen como referencia)

El primer resultado que resalta es que independientemente del tipo de polímero utilizado y en el intervalo de temperatura de prueba investigado (-20 °C a 0°C) la resistencia a la fractura aumenta conforme aumenta la cantidad de polímero. Es notable el incremento de la energía de fractura, y esto se debe a que la fase polimérica propicia que se den diferentes mecanismos de disipación de energía y propagación de la fractura dentro del material. Por ejemplo, en el peor de los casos (EGA), con un contenido de polímero del 5% se observó un valor en la EF de 20 J/m, mientras que la muestra con 12% de EGA tuvo una EF de 50 J/m; este efecto es mucho más notable con los otros dos modificadores. En la Gráfica 5.2.5 también se observa que el error obtenido en la EF para las muestras de AC-20 fue mayor que para las muestras de PMA, debido al modo de falla caótico que presentaron las muestras de AC-20.

Comparando estos resultados se puede apreciar que la energía de fractura de los asfaltos modificados con los copolímero de estireno-butadieno es mucho mayor que la obtenida con la mezcla realizada con el terpolímero EGA, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por Champion [2001] y por Hoare [2000], en el sentido de que los

copolímeros de estireno-butadieno, por tener un comportamiento elastomérico, funcionan mejor que los plastómeros que contienen etileno, como el EGA. Incluso, Champion [2001] explicó que la adición de polímero incrementaba la resistencia a la fractura a baja temperatura, pero el mejoramiento es mayor con copolímeros estireno-butadieno que con copolímeros basados en polietileno debido a que los mecanismos de reforzamiento implicados en la propagación de la fractura son diferentes para cada tipo de polímero. Hoare [2000], en un estudio de la resistencia a la fractura a baja temperatura de ligantes asfálticos modificados con copolímeros estireno-butadieno y con polímeros etileno-acetato de vinilo (conocidos como EVA), mostró que los asfaltos modificados con elastómeros SB ofrecen mayor resistencia a la fractura que los asfaltos modificados con EVA.

El hecho de que los asfaltos modificados con EGA hayan tenido una EF menor que la de los copolímeros a base de estireno-butadieno puede deberse a varios factores. Por un lado, la temperatura de transición vítrea del EGA ($T_g \approx 50$ °C) está por arriba de las temperaturas de prueba (0, -10 y -20 °C), por lo que a esas temperaturas el EGA se encuentra en su estado vítreo, lo cual significa que la fase del polímero dentro de la mezcla es rígida y al llevarse a cabo la fractura no ocurre la deformación de las partículas del modificador y, consecuentemente, no habrá disipación de energía. Por otra parte, la propagación de la fractura se lleva a cabo a través del medio más frágil, en este caso la fase asfáltica, por lo que la falla ocurrirá de un modo catastrófico, como se explicó anteriormente. En las curvas de carga-tiempo para las mezclas con bajo contenido de EGA (3.5%), que se muestran en el Apéndice A, la respuesta que se aprecia se puede atribuir principalmente a la fase del asfalto, pues la forma de la curva es semejante a la del asfalto solo, es decir, que la presencia de las partículas de polímero sólo contribuye en el reforzamiento a través de un mecanismo de retardación de la fractura, según el cual las partículas actúan como obstáculos o absorbedores de energía. En el caso de las mezclas con contenido alto de EGA (12%), las curvas de carga-tiempo muestran un comportamiento de falla caótico, que se atribuye a la presencia de una fase continua de polímero en su estado vítreo y de naturaleza frágil, lo que modifica el mecanismo de propagación de la falla pero sin contribuir en el reforzamiento del asfalto.

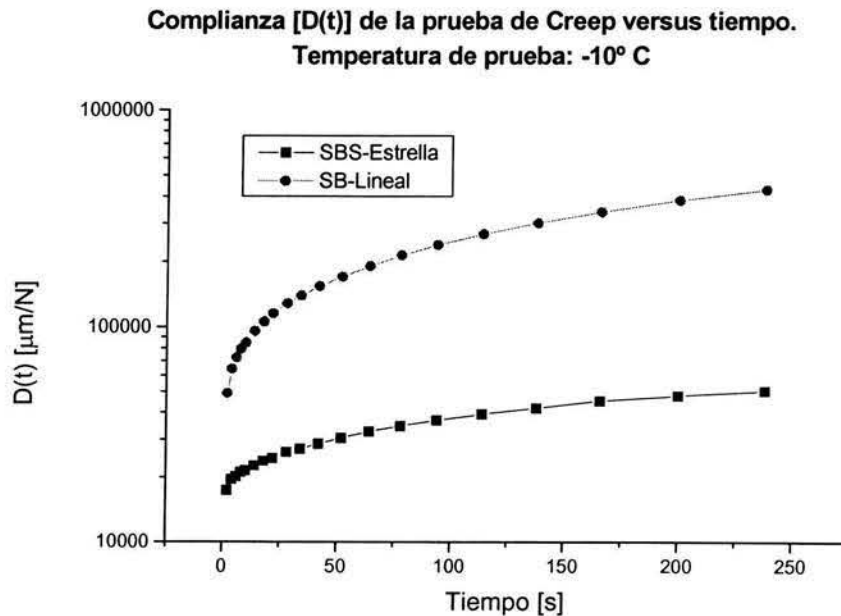


**Gráfica 5.2 6 Carga máxima versus contenido de polímero. Efecto del tipo de polímero a -10 °C.
(Los datos de AC-20 se ponen como referencia)**

Se estudiaron tres sistemas de asfalto modificado con copolímeros de estireno-butadieno: asfalto/SB-Lineal, asfalto/SBS-Estrella, y asfalto/SBS-Lineal. Los copolímeros de estireno-butadieno tienen un buen desempeño para mejorar la resistencia a la fractura del asfalto, debido a que presentan dos transiciones vítreas; por un lado la del butadieno, que tiene un valor por debajo de los 0 °C (entre -90°C y -50 °C), y que es menor a la del asfalto (-28 °C aprox.), lo que les permite tener comportamiento elastomérico a las condiciones en que se realizaron las pruebas; y por otro la del estireno, cercana a los 100 °C. Esta doble transición le da la propiedad a los copolímeros SB de ser dúctiles y elásticos al mismo tiempo, ventaja que se ve reflejada en los mecanismos de propagación de fractura de los asfaltos modificados al ser sometidos a pruebas de impacto. La capacidad de disipar energía por deformación plástica dependerá en mucho de la transición vítrea del bloque de butadieno, pues si esta es mayor, el bloque de butadieno perderá ductilidad y por tanto su capacidad de deformación será menor.

Las diferencias entre los resultados de EF y CM obtenidos para los asfaltos modificados con el copolímero dibloque SB, el copolímero estrella SBS y los copolímeros SBS lineales pueden explicarse a través de las propiedades de los polímeros, de la

compatibilidad con el ligante asfáltico y de los mecanismos de propagación de la fractura. El contenido de estireno en todos los copolímeros es de 30% aproximadamente; por otra parte, el SBS-Estrella es de mayor peso molecular, mientras que el SB-Lineal y los SBS lineales son de peso molecular semejante. El copolímero SB-Lineal presenta una rigidez menor que el SBS-Estrella, como se puede observar en la Gráfica 5.2.7, donde se presenta la capacitancia mecánica de la prueba de deformación lenta para ambos polímeros a -10 °C. En esa gráfica se aprecia que el SB-Lineal presenta una menor resistencia a la deformación al sufrir un esfuerzo constante en comparación con el SBS-Estrella, por lo que puede decirse que este último es un material más rígido. Las pruebas de microscopía mostraron que, con un bajo contenido de polímero (3.5%), el copolímero SB-Lineal presentó una fracción volumétrica de la fase polimérica menor que la mostrada por el SBS-Estrella; por el contrario, con un contenido alto (12%), el SB-Lineal mostró una fracción volumétrica mayor que el SBS-Estrella; además, la mezcla de SB-Lineal al 12% presenta una fase polimérica continua, mientras que con el SBS-Estrella no se aprecia aún la formación de una red. Por el contrario, el SBS-Lineal a esta concentración (12%) sí muestra la formación de una red, a diferencia del SBS-Estrella.



Gráfica 5.2. 7 Capacitancia mecánica de la prueba de deformación lenta de copolímeros SB-Lineal y SBS-Estrella a -10°C



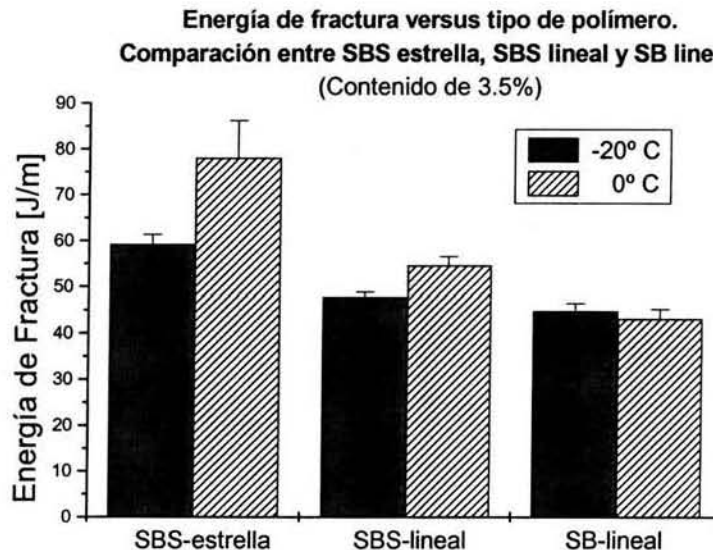
En general, los resultados de EF y CM muestran que los asfaltos modificados con SBS-Estrella presentaron una mayor resistencia a la fractura que los modificados con el SB-Lineal en todas las mezclas con bajo contenido de polímero (3.5% y 5%), como se puede observar en la Gráfica 5.2.8. En cambio, las mezclas con un contenido de polímero mayor (8% y 12%), mostraron que la EF y CM fueron mayores para los PMA hechos con SB-Lineal que con el modificador SBS-Estrella (Gráfica 5.2.9).

En las gráficas 5.2.8 y 5.2.9 se muestran un comparativo entre los valores de EF para los PMA con un contenido de polímero del 3.5% y 12%, respectivamente, de los copolímeros de estireno-butadieno para temperaturas de prueba de 0° y -20 °C. Se aprecia que con la concentración de 3.5%, y a ambas temperaturas, el SBS-Estrella mostró el mayor valor de EF, seguido por el SBS-Lineal y finalmente el SB-Lineal. Por el contrario, a la concentración de 12% de polímero, los mayores valores de EF fueron obtenidos para los PMA con SB-Lineal, seguido del SBS-Lineal y finalmente el SBS-Estrella.

El SBS-Estrella funciona mejor con bajos contenidos de polímero debido a su mayor peso molecular y a su mejor dispersión dentro de la matriz asfáltica, pues como lo demostró Brulé [1988], hay una relación entre la morfología y las propiedades físicas de los PMA; los ligantes con morfologías dispersas y matriz de asfalto no son deformables a bajas temperaturas. Además, la buena resistencia de los dominios del PS formados dentro de la matriz del asfalto provocará un reforzamiento del ligante.

Una posible explicación de porqué los PMA con alto contenido del copolímero SB-Lineal (8 y 12%) hayan presentado mayor energía de fractura que las que contienen SBS-Estrella puede deberse al efecto de la fracción volumétrica de la fase polimérica dentro del asfalto modificado. Como se presentó anteriormente, los ligantes modificados con SB-Lineal mostraron un volumen de la fase polimérica mayor que la que se observó con el SBS-Estrella, pudiendo esto afectar el mecanismo de propagación de la fractura. Ésta se propaga dentro de la mezcla a través de un mecanismo de grieta-enlazada, en donde la deformación elástica y plástica de las partículas es una contribución muy importante en la energía de fractura, por lo que al existir una mayor fracción volumétrica de la fase polimérica, habrá un incremento en la resistencia a la fractura debido a un aumento en la deformación de la fase polimérica, provocando a su vez un mayor comportamiento dúctil y mejor disipación de la energía de fractura.

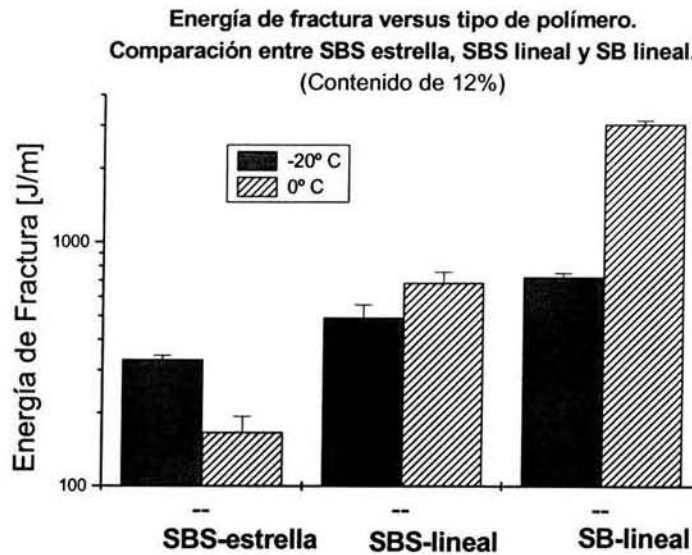
Además, el SB-Lineal es un material con menor rigidez que el SBS-Estrella, como se mostró en la Gráfica 5.2.7, por lo que las partículas de SB-Lineal pueden deformarse más que las del SBS-Estrella, provocando que la energía necesaria para que ocurra la fractura sea mayor. Estos resultados concuerdan con el trabajo de Champion [2001], pues encontró que la resistencia a la fractura era mayor para mezclas con SB-Lineal que con SBS-Estrella, atribuyendo este comportamiento a la capacidad de las partículas de SB a deformarse plásticamente y a la buena adhesión con la fase asfáltica, mientras que las partículas de SBS-Estrella presentan una menor adhesión y desprendimiento de la matriz de asfalto al ocurrir la fractura. Hoare [2000] por su parte encontró que a -18°C , la mezcla con SB-Lineal funcionaba mejor que los copolímeros SBS-Estrella, atribuyendo esto al incremento que da el SB-Lineal al flujo viscoso del material.



Gráfica 5.2.8 Comparación de la energía de fractura de asfaltos modificados con 3.5% de SBS-Estrella, SBS-Lineal y SB-Lineal.

A baja concentración de polímero, el SBS-Lineal tuvo una menor EF que el SBS-Estrella pero mayor que el SB-Lineal. Este comportamiento puede deberse a que a esa concentración, el SBS-Lineal no presenta una dispersión de la fase polimérica tan eficiente como en el caso del SBS-Estrella, pero tiene una mejor incorporación que el SB-Lineal. Por otra parte, en concordancia con los resultados presentados por Hoare [2000], el SBS-Lineal permite obtener una mayor EF que el SBS-Estrella debido a que a esta concentración el SBS-Lineal forma una fuerte red continua mientras que el SBS-

Estrella presenta una morfología de dos fases con partículas dispersas, como se mostró en las microscopías de fluorescencia. Sin embargo, a pesar de presentar una red polimérica continua, el SBS-Lineal muestra valores de EF menores a los obtenidos con SB-Lineal. Este resultado puede deberse a que los dominios de SB-Lineal en el asfalto tienen una mayor capacidad de deformarse plásticamente que los dominios de SBS-Lineal.

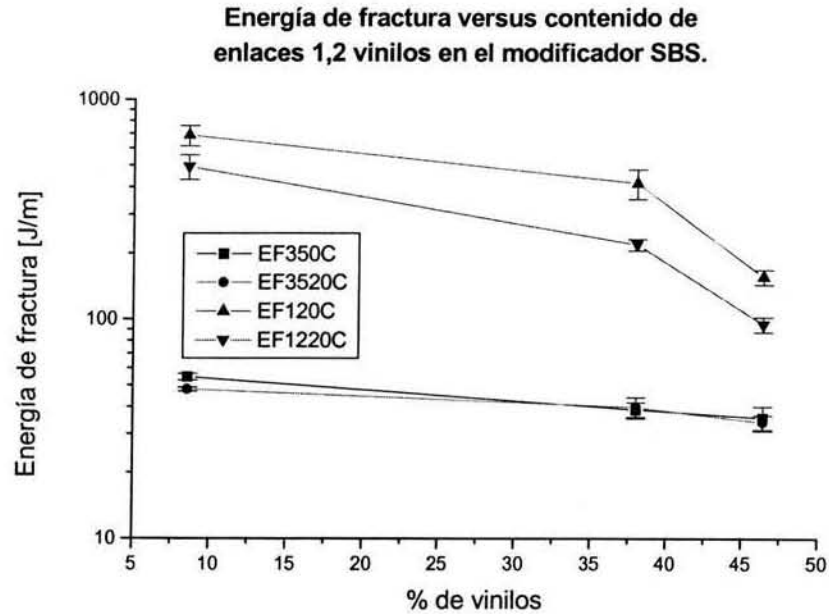


Gráfica 5.2.9 Comparación de la energía de fractura de asfaltos modificados con 12% de SBS-Estrella, SBS-Lineal y SB-Lineal.

V.2.5 Efecto del contenido de vinilos

Se ha visto que los copolímeros de estireno-butadieno son buenos modificadores para incrementar la resistencia a la fractura del ligante asfáltico. La razón principal de esta mejora se debe al comportamiento elastomérico de estos polímeros a bajas temperaturas. El PB es el bloque que otorga estas propiedades a los copolímeros SB debido a su baja temperatura de transición vítrea. Sin embargo, la Tg del PB depende de la cantidad relativa de los isómeros que lo constituyen, es decir, de la microestructura [Vladimir 2000]. Por esta razón, se consideró interesante estudiar, aunque de manera breve, el efecto de la microestructura del bloque de PB sobre la resistencia a la fractura con asfaltos modificados con copolímeros SBS-Lineales.

Se probaron tres copolímeros SBS-Lineales con diferente contenido de enlaces 1,2 vinilos en el bloque de PB. En la Gráfica 5.2.10 se muestran los resultados de energía de fractura contra el contenido de enlaces 1,2 vinilos, obtenidos de muestras de asfaltos modificados con 3.5% y 12% de copolímeros SBS-Lineales, a las temperaturas de prueba de 0°C y -20 °C.



Gráfica 5.2 10 Efecto del contenido de enlaces 1,2 vinilos de los modificadores SBS-Lineal sobre la energía de fractura.

Se observa que conforme aumenta el contenido de enlaces 1,2 vinilos en la cadena del copolímero SBS-Lineal, la EF disminuye. Este comportamiento se debe a que la temperatura de transición vítrea del PB aumenta al incrementarse el contenido de enlaces 1,2 vinilos [Hsieh 1996]. Este aumento en la Tg del PB provocará que el copolímero sea más rígido, disminuyendo el comportamiento elastomérico y por tanto las partículas de polímero tendrán menos capacidad de deformarse al propagarse la fractura a través del material, disminuyendo la resistencia a la fractura.

V.3 RESISTENCIA A LA DEFORMACIÓN LENTA (CREEP)

Además de poseer una buena resistencia a la fractura, que es la capacidad de un material de disipar energía durante la formación y propagación de una grieta, se requiere que los asfaltos modificados sean capaces de disipar los esfuerzos provocados por contracción térmica y por carga constante. Para evaluar este tipo de resistencia se aplica la prueba de deformación lenta o creep, ya que permite caracterizar esta parte del comportamiento mecánico de los PMA; a través de parámetros tales como la capacitancia mecánica y la rigidez. El estudio de las propiedades de los ligantes asfálticos a baja temperatura ha llevado a desarrollar diversas técnicas y metodologías de prueba, entre ellas las propuestas por el Programa Estratégico de Investigación de Carreteras (SHRP por sus siglas en inglés) de EUA: la reometría de viga cargada (BBR) y la prueba de tensión directa (DDT) [Superpave 1995, ASTM D XXX2-93]. El método de reometría de viga cargada, tiene su origen en la teoría de viga elástica, y consiste en realizar pruebas de deformación lenta en deflexión a una temperatura constante. Esta idea se aplicó a un equipo de análisis mecánico dinámico (DMA) con la misma configuración de carga en tres puntos y ajustando las condiciones para que fueran lo más parecidas a las del BBR, reómetro que es recomendado por la SHRP, con la diferencia de que no se trabajó con muestras envejecidas. De los resultados de esta prueba se obtuvieron las curvas de capacitancia mecánica contra tiempo; se calculó la rigidez y la rapidez de cambio de la rigidez a 60 s, para observar el efecto que tiene el contenido de polímero y de la temperatura de prueba sobre el comportamiento del PMA.

Del experimento de aplicar una fuerza al material de prueba y medir la deformación en función del tiempo, se puede obtener la capacidad del material para deformarse (o conservar su forma), propiedad que se conoce como capacitancia mecánica. La determinación de la capacitancia mecánica ($D(t)$) no es directa, resulta de relacionar la deformación que manifiesta el material a un tiempo dado ($\epsilon(t)$), con el esfuerzo que se aplica para lograr esa deformación:

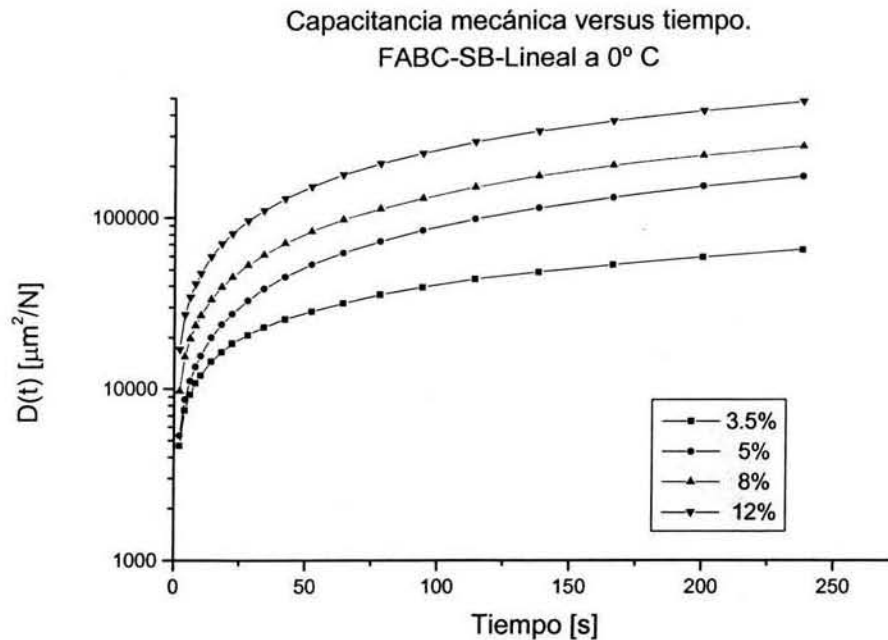
$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma}$$

Las pruebas se llevaron a cabo en el intervalo de respuesta lineal, es decir, en el intervalo de valores de deformación y de esfuerzo en el que la capacitancia mecánica no es función de la magnitud del esfuerzo aplicado.

V.3.1 Capacitancia mecánica (Compliance)

A manera de ejemplo, en la Gráfica 5.3.1 se presentan los resultados de la capacitancia mecánica a 0°C de asfalto modificado con diferentes cantidades del copolímero SB-Lineal. El resto de los resultados se presentan en el Apéndice C. En todos los casos, independientemente del tipo de modificador, se observó que conforme se incrementó la cantidad de polímero los valores de capacitancia mecánica aumentaron, indicando esto que la presencia del polímero hace que el PMA sea menos rígido que el asfalto solo.

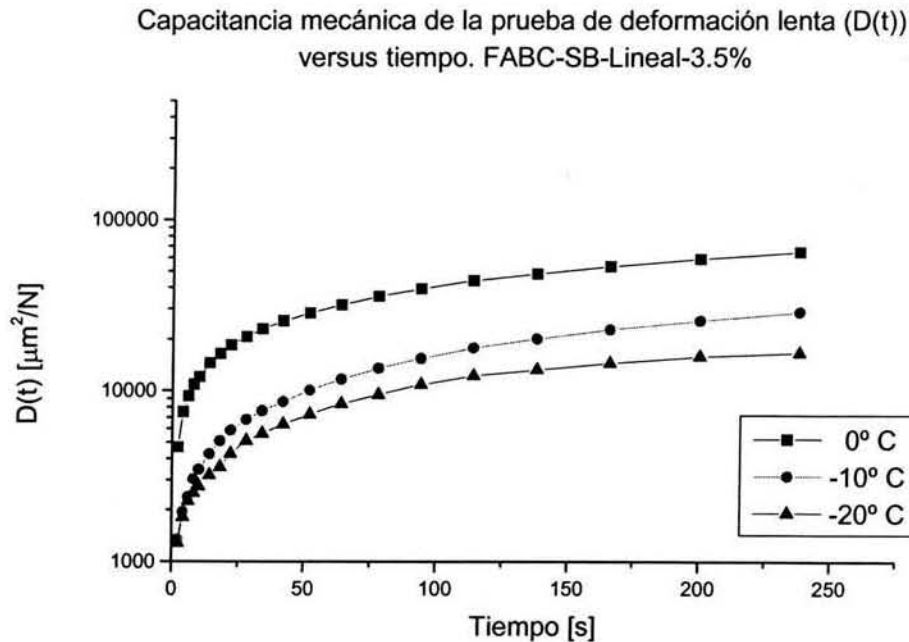
Entre mayor sea la capacitancia mecánica de los asfaltos modificados, mayor será su capacidad para disipar esfuerzos inducidos, y por tanto resistirán mejor la fractura a baja temperatura. De los resultados mostrados en la Gráfica 5.3.1 puede apreciarse que al aumentar el contenido de polímero, los valores de capacitancia mecánica se incrementan. Esto significa que al aumentar el contenido de polímero, la capacitancia mecánica aumenta debido a que los dominios de polímero incrementan la capacidad del asfalto para disipar esfuerzos, de tal manera que a bajas temperaturas los asfaltos modificados son más resistentes que el asfalto puro a la formación de fracturas por efectos de contracción térmica. Este comportamiento coincide con los resultados de Button *et al* [1987] al realizar pruebas de deformación lenta sobre muestras de concreto asfáltico (el concreto asfáltico es una mezcla de asfalto con agregados minerales), al encontrar que la adición de polímero en el asfalto incrementa su capacitancia mecánica y por tanto aumenta su capacidad de disipar esfuerzos.



Gráfica 5.3. 1 Resultados de la prueba de deformación lenta: capacitancia mecánica versus tiempo de asfalto modificado con polímero SB-Lineal. Efecto del contenido de polímero.

En la Gráfica 5.3.2 se presentan los resultados de la prueba de deformación lenta para un PMA con 3.5% de SB-Lineal a diferentes temperaturas. Se observa que al bajar la temperatura de prueba los valores de capacitancia mecánica disminuyen, debido al aumento de la viscosidad del material, lo que provoca que el PMA sea más rígido. La capacidad de disipar los esfuerzos disminuye conforme la temperatura se acerca a la temperatura de transición vítrea de la matriz de asfalto, aunque la respuesta del material siga siendo la de un sólido viscoelástico. La diferencia que existe entre la capacitancia mecánica a -10° y -20° $^{\circ}\text{C}$ es menor que la que existe entre 0° y -10° $^{\circ}\text{C}$, lo cual se puede explicar considerando que conforme la temperatura disminuye el material cada vez es menos susceptible al cambio de temperatura, porque comienza a ser más parecido a un material en su estado vítreo. Resultados semejantes fueron obtenidos por Piazza *et al* [1978] al trabajar con asfaltos modificados con polímeros termoplásticos realizando pruebas de deformación lenta en torsión. Piazza encontró que la capacitancia mecánica de estado estacionario (J_e°) disminuye conforme la temperatura es menor, y existe un efecto del contenido de polímero que provoca que a bajas temperaturas, al aumentar la cantidad de polímero, J_e° comience a

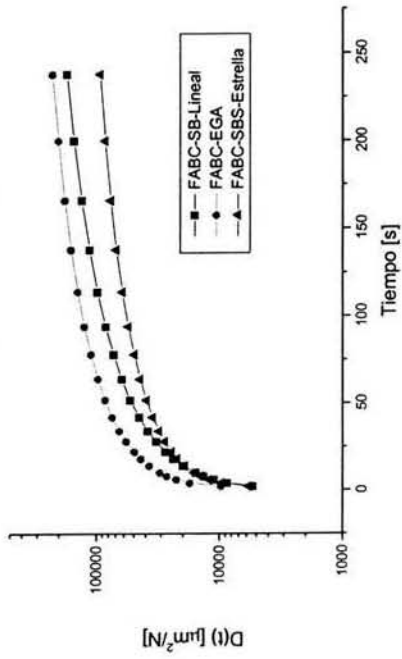
aumentar. Del mismo modo, Kraus [1980] llevó a cabo pruebas de deformación lenta en modo de tensión expresando los resultados como una función basada en el esfuerzo instantáneo, obteniendo una función, D_z , que es únicamente una aproximación a la capacitancia mecánica (D), encontrando que la capacitancia mecánica disminuye considerablemente al bajar la temperatura.



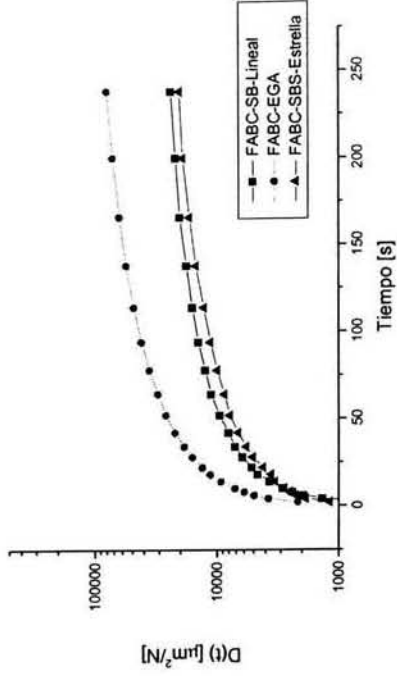
Gráfica 5.3. 2 Resultados de la prueba de deformación lenta: capacitancia mecánica versus tiempo de asfalto modificado con 3.5% de SB-Lineal. Efecto de la temperatura de prueba.

Al igual que con la resistencia a la fractura, el tipo de polímero tiene gran importancia sobre la resistencia a la deformación lenta a baja temperatura del PMA debido a las diferentes formas de interacción que se dan entre el polímero y los componentes del asfalto. En la Figura 5.3.3 se presentan curvas de capacitancia mecánica de PMA con los diferentes modificadores a 5% y 12% y a 0°C y -20°C , con el fin de apreciar el efecto del tipo de polímero sobre la respuesta a la deformación lenta. En general, la capacitancia mecánica es mayor para los asfaltos modificados con el terpolímero EGA, seguido por los PMA con SB-Lineal y finalmente los modificados con SBS-Estrella. Por lo tanto, el EGA da lugar a PMA menos rígidos, mientras que el SBS-Estrella da lugar a PMA más rígidos.

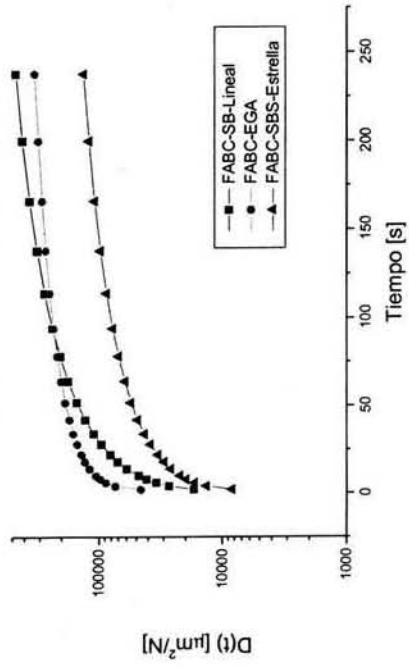
Capacitancia mecánica de deformación lenta $D(t)$ versus tiempo.
Efecto del tipo de polímero a 0°C y 5% de polímero



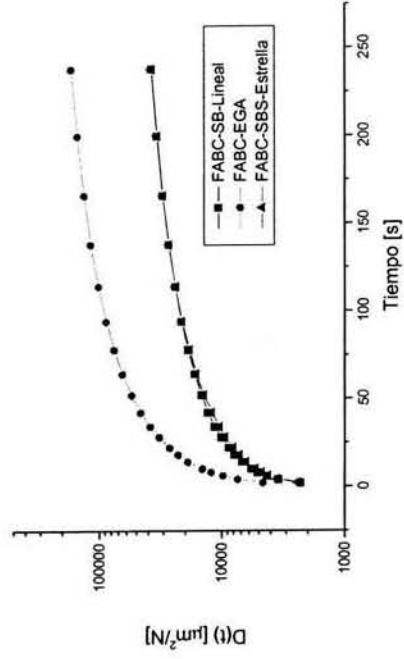
Capacitancia mecánica de deformación lenta $D(t)$ versus tiempo.
Efecto del tipo de polímero a -20°C y 5% de polímero



Capacitancia mecánica de deformación lenta $D(t)$ versus tiempo.
Efecto del tipo de polímero a 0°C y 12% de polímero



Capacitancia mecánica de deformación lenta $D(t)$ versus tiempo.
Efecto del tipo de polímero a -20°C y 12% de polímero



Gráfica 5.3.3 Capacitancia mecánica de la prueba de deformación lenta de los PMA con los tres tipos de polímero.



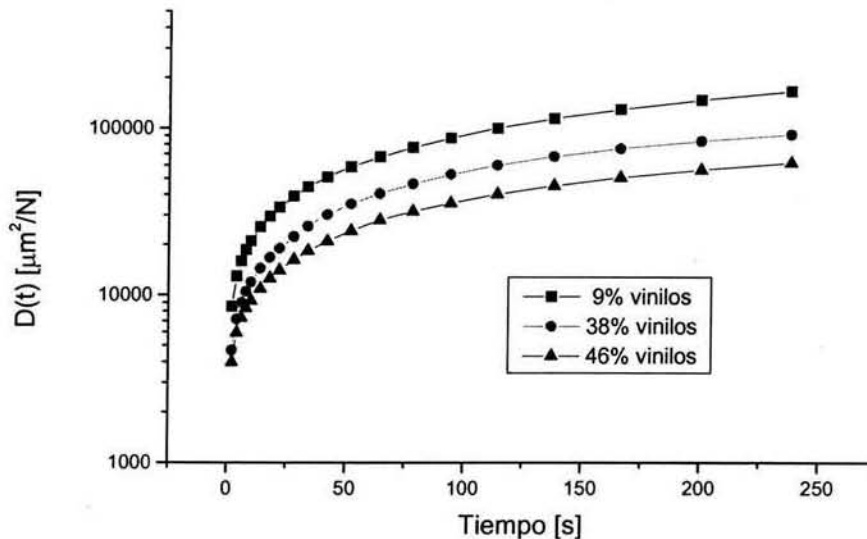
El hecho de que los PMA con EGA muestren una mayor capacitancia mecánica puede deberse al peso molecular del modificador, ya que es mucho más pequeño que el de los copolímeros SB, y consecuentemente la viscosidad de estos materiales será lo suficientemente pequeña para permitir que el PMA fluya aún a temperaturas bajas, como las de prueba, por lo que al aplicársele un esfuerzo habrá una deformación importante relacionada con la poca rigidez del material. Otra posible explicación es la formación de microgrietas, pues las pruebas realizadas con asfalto puro terminan con la fractura del espécimen; lo mismo puede suceder con las muestras de EGA, dado que éste se encuentra en su estado vítreo a las temperaturas en que se realizaron los experimentos y por consiguiente el material es frágil, tal y como se mostró con los resultados de resistencia a la fractura, lo que podría permitir la formación de pequeñas grietas y por tanto, un aumento en la deformación que se verá reflejada en mayor capacitancia mecánica.

En el caso de los copolímeros SB, en general las mezclas realizadas con el SB lineal presentan valores de capacitancia mecánica mayores a los del SBS estrella, aunque en algunos casos los PMA de SB lineal son más rígidos, como se verá más adelante en los resultados de rigidez a 60 segundos. En la Gráfica 5.3.3 se aprecia que conforme baja la temperatura las curvas de capacitancia mecánica del SB lineal y del SBS estrella son más parecidas. La razón de este comportamiento puede deberse a que los dominios de polímero son semejantes, como se ha mencionado anteriormente con los resultados de morfología, además de que su transición vítreo ocurre en el mismo intervalo de temperatura. Sin embargo, a la temperatura de prueba más alta, la capacitancia mecánica de los asfaltos modificados con SB lineal es mayor que la de las mezclas con SBS estrella. Esto puede deberse a que el SBS estrella es más rígido y tiene un mayor peso molecular que el SB lineal.

Por otra parte, la capacitancia mecánica tiende hacia un valor asintótico conforme el tiempo de aplicación del esfuerzo crece, debido a los mecanismos de relajación que ocurren en el material; este valor asintótico en la capacitancia mecánica se conoce como capacitancia mecánica en el estado estacionario.

El efecto de los enlaces 1,2 vinilos en el bloque de PB del modificador SBS sobre la capacitancia mecánica en el PMA se muestra en la Gráfica 5.3.4. El comportamiento de las curvas indica que al aumentar el contenido de enlaces 1,2 vinilos, la capacitancia mecánica disminuye y por tanto el asfalto modificado se vuelve más rígido y pierde capacidad de disipar esfuerzos. Esta disminución puede deberse al hecho de que los hules con mayor contenido de enlaces 1,2 vinilos son más rígidos debido a que tienen una temperatura de transición vítrea mayor y tienen mayor capacidad de reaccionar con el medio que los rodea; por lo que a las condiciones de prueba están cerca de su estado vítreo.

**Compliance de deformación lenta versus tiempo. Efecto del contenido de vi
Contenido de polímero: 12%; Temperatura de prueba: -10° C**



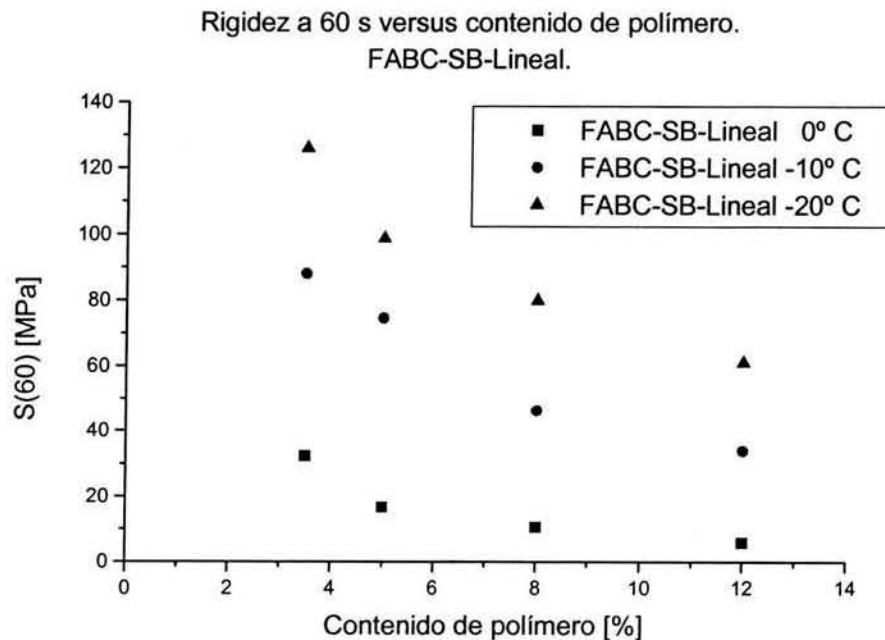
Gráfica 5.3. 4 Efecto de contenido de enlaces 1,2 vinilos en la capacitancia mecánica de deformación lenta de PMA.

V.3.2 Rigidez a 60 s

En la prueba de deformación lenta se ha definido un parámetro indicador del comportamiento del ligante asfáltico en la región de temperaturas bajas: la rigidez a 60 s (S(60)). En general, es el inverso de la capacitancia mecánica, que es la variable natural de este tipo de pruebas; por lo que también es una variable dependiente del tiempo. Con el propósito de comparar diferentes tipos de asfaltos, en los estudios realizados por la SHRP,

empíricamente se concluyó que el valor del recíproco de D a los 60 segundos de iniciada la prueba de deformación lenta podría utilizarse para estimar la rigidez del asfalto, llegando a establecer qué asfaltos con una S(60) mayor a 300 MPa son indeseablemente rígidos. El uso de S(60) se debe a la aplicación del principio de superposición de tiempo-temperatura, pues a 60 segundos y a una temperatura 10 °C más arriba de la de diseño es posible obtener un valor similar al que se obtendría después de dos horas de prueba y a la temperatura de diseño [Superpave 1995]. En la metodología que se propone en este trabajo, se usó S(60) como parámetro comparativo entre los asfaltos, aunque con ciertas diferencias: no se establecieron temperaturas de diseño, pues sólo se evaluó al ligante asfáltico modificado, y no se emplearon muestras envejecidas para cumplir con el requerimiento de comportamiento elástico, pues como se ha visto de los resultados de fractura, los asfaltos modificados con polímero presentan este comportamiento a temperaturas bajas, por lo que es posible aplicar esta prueba a muestras no envejecidas.

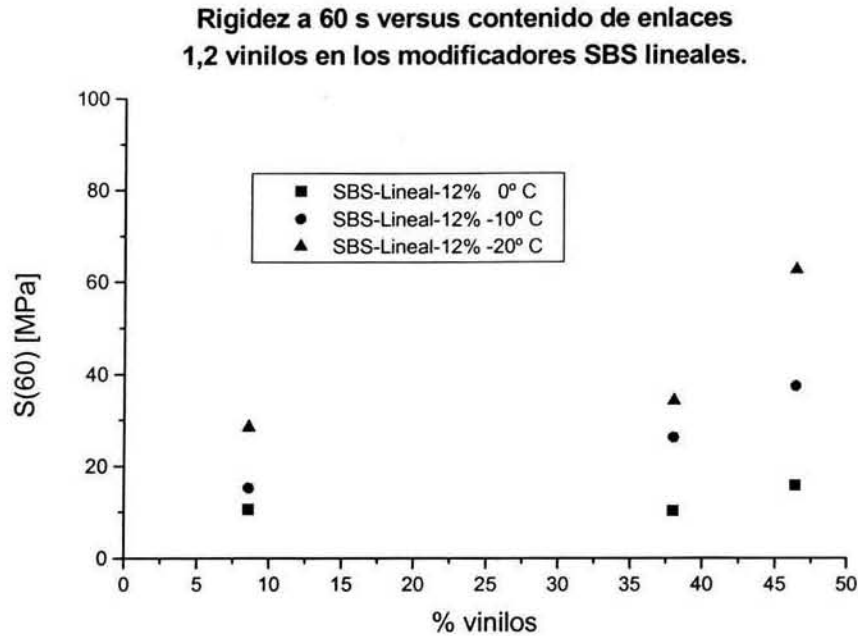
A manera de ejemplo, en la Gráfica 5.3.5 se presentan los resultados de S(60) para asfaltos modificados con SB-Lineal contra el contenido de polímero; el resto de los resultados se encuentran en el Apéndice C.



Gráfica 5.3. 5 Rigidez a 60 segundos de asfalto modificado con polímero SB-Lineal.

Puede observarse que en todos los casos el $S(60)$ disminuye conforme aumenta el contenido de polímero en el asfalto modificado; también se observa que al disminuir la temperatura la rigidez aumenta y que no rebasa el límite de 300 MPa. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Lu e Isacsson [1997] y por Lu [2001] al estudiar asfaltos modificados con diferentes tipos de polímeros, como termoplásticos, termorígidos y elastómeros. Lu encontró que los PMA generalmente muestran una rigidez de deformación lenta más baja que la correspondiente al asfalto normal, especialmente a temperaturas más bajas que $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. La mejora aumenta con el incremento en contenido de polímero, pero varía con el tipo de polímero y con el asfalto base. El hecho de que la rigidez aumente al disminuir la temperatura es resultado de que a estas condiciones el material se comporta más como un sólido elástico que como uno viscoelástico, con menor capacidad de disipar esfuerzos a través de la deformación de la muestra. La disminución de $S(60)$ al incrementarse el contenido de polímero puede explicarse en términos de la capacidad que tienen las partículas de polímero inmersas en el asfalto para disipar la energía, en función de su composición, tamaño y distribución en la mezcla; además de que ocurre un cambio en el comportamiento mecánico del asfalto a baja temperatura; de ser el asfalto puro un material frágil y quebradizo, con el polímero se comporta de manera más dúctil, por lo que es capaz de una mayor disipación de la tensión provocada por expansión o contracción térmica. Los valores de rigidez disminuyen conforme el tiempo de prueba es mayor debido a la relajación del material que tiende a alcanzar un valor límite que se corresponde con la capacitancia mecánica al estado estacionario.

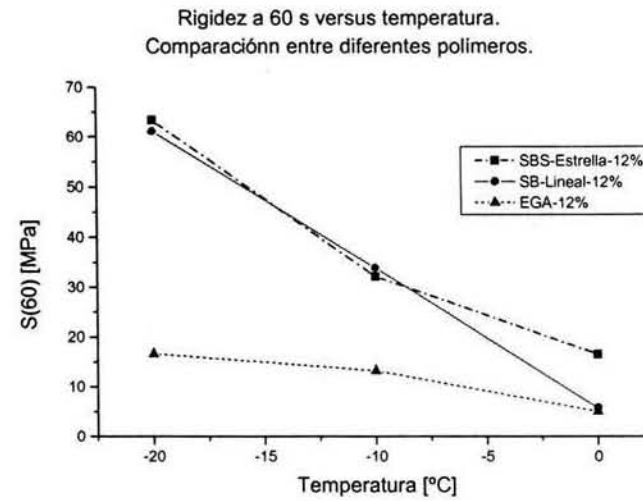
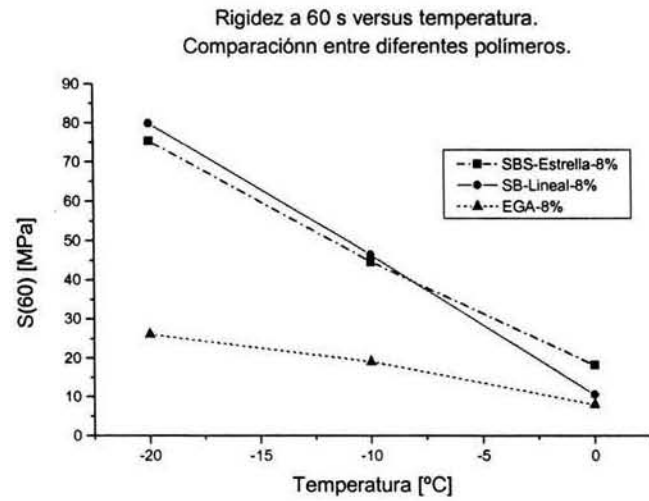
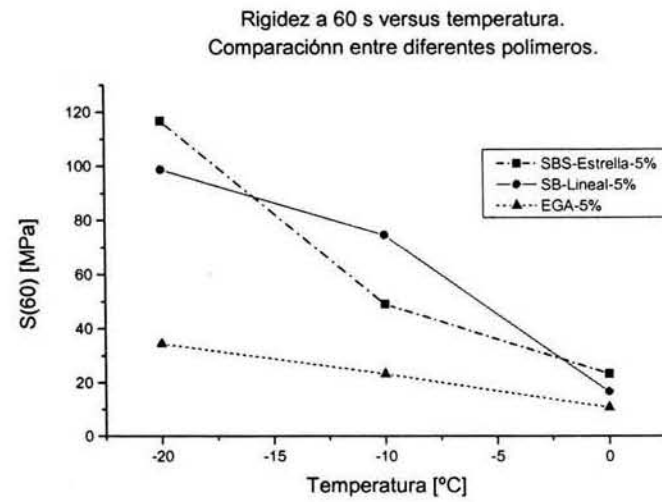
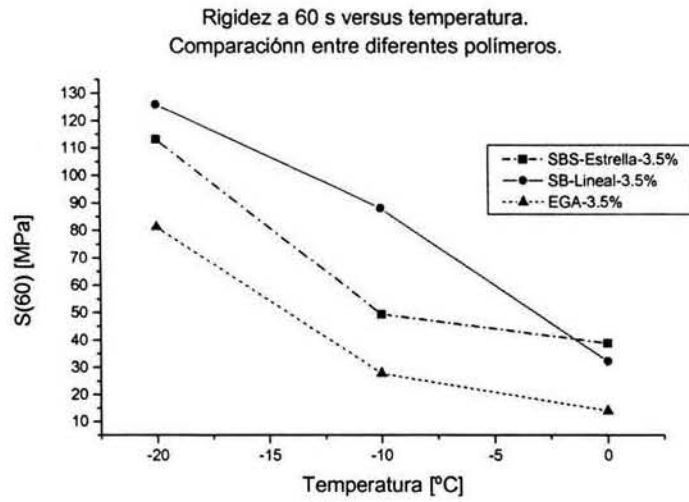
El valor de $S(60)$ en función del contenido de enlaces 1,2 vinilos en el bloque de PB de los modificadores SBS-Lineales puede apreciarse en la Gráfica 5.3.6. Se observa que al aumentar el contenido de enlaces 1,2 vinilos la rigidez aumenta, y sucede en todas las temperaturas de prueba investigadas. Este comportamiento puede deberse a que el aumento del contenido de enlaces 1,2 vinilos provoca que el polímero sea más rígido por el aumento en la temperatura de transición vítrea, además de que la viscosidad de la mezcla aumenta también, como se verá en los resultados de modelamiento que se presentan más adelante.



Gráfica 5.3. 6 Efecto del contenido de enlaces 1,2 vinilos en modificadores SBS en la rigidez a 60 segundos de asfaltos modificados.

El efecto del tipo de polímero se puede ver en la Gráfica 5.3.7, donde se presentan los resultados de $S(60)$ contra la temperatura para cada una de las concentraciones de polímero, comparándose los tres tipos de polímeros comerciales empleados. Se aprecia que las mezclas realizadas con EGA presentaron los valores de rigidez más bajos en todo el intervalo de temperatura. El peso molecular del EGA es más bajo que el de los copolímeros de SB, causando que la viscosidad de las mezclas hechas con él sea menor, por tanto, al tener una menor viscosidad el material tendrá una mayor posibilidad de disipar los esfuerzos al tener una mayor capacidad de deformación.

Los resultados mostrados por los asfaltos modificados con copolímeros SB muestran una tendencia tal que al aumentar el contenido de polímero la rigidez de las mezclas con SBS estrella y SB lineal tienen valores parecidos, sobre todo a las temperaturas más bajas, lo cual puede estar relacionado con la temperatura de transición vítrea de los polímeros, que están en el mismo intervalo, coincidiendo estos resultados con los resultados de capacitancia mecánica mostrados anteriormente.



Gráfica 5.3. 7 Rigidez a 60 segundos versus temperatura. Comparación entre los diferentes polimeros.



Sin embargo, a la temperatura de prueba más alta los PMA con SB lineal siempre mostraron una rigidez menor, lo cual se atribuye a un comportamiento más dúctil de estos materiales en comparación a aquellos modificados con el SBS estrella. La viscosidad de estos materiales no es tan baja como en el caso de las mezclas con EGA debido a su mayor peso molecular; lo que provocará una mayor rigidez para este tipo de muestras.

Lu e Isacson [1997] y Lu [2001] encontraron que los elastómeros (SBS y SEBS) reducían en mayor grado la rigidez en comparación con los termoplásticos (EBA y EVA) pero sólo en un cierto intervalo de temperatura por debajo del límite donde la rigidez alcanza un valor de 300 MPa, atribuyendo este hecho a la influencia del tipo de asfalto y a las condiciones de prueba, como son el tiempo de carga y la temperatura de prueba, por lo que no hubo una conclusión acerca de la influencia del tipo de polímero sobre la rigidez. De igual modo, con las pruebas realizadas a los asfaltos modificados con EGA y los copolímeros de SB es difícil dar alguna afirmación concluyente acerca de esto debido a la dependencia respecto a las características del asfalto y a las condiciones de prueba.

V.3.3 Rapidez de cambio de la rigidez

La rapidez de cambio de la rigidez, m , es la pendiente de la curva $\log(\text{rigidez})-\log(\text{tiempo})$, por lo que m puede definirse como la derivada $d(\log(S(t))/d(\log(t)))$. Está relacionada con la capacidad del material para relajar la tensión provocada por la contracción o expansión térmica y los esfuerzos aplicados; mientras mayor sea m , mayor será la capacidad del material de disipar los esfuerzos; se estableció empíricamente [Superpave 1995] la especificación de que m debe ser mayor o igual a 0.3 para que el ligante asfáltico se considere con buenas propiedades.

En la Tabla 5.3.1 se presentan, a manera de ejemplo, los resultados de m para las mezclas realizadas con los polímeros comerciales. Ahí se puede ver que todos los materiales presentaron valores de m mayores a 0.3, cayendo en general en el intervalo de 0.5 a 0.8. Estos valores de m indican que la presencia del polímero contribuye a una mejor disipación de los esfuerzos a los que se ha expuesto al PMA. Idealmente, al reducir la temperatura el valor de m debería ser menor. Sin embargo, en los resultados no se observa una tendencia del valor de m ni con la temperatura ni con el contenido de polímero, por lo que no es posible obtener una conclusión sobre el comportamiento de este parámetro.

Lu e Isacson [1997] y Lu [2001] encontraron que el efecto de la modificación del asfalto con polímero sobre la capacidad de relajación de esfuerzos muestra que el valor de m puede aumentar y disminuir, dependiendo de la temperatura de prueba y del tiempo de carga, por lo que no es posible establecer conclusiones definitivas sobre este tema.

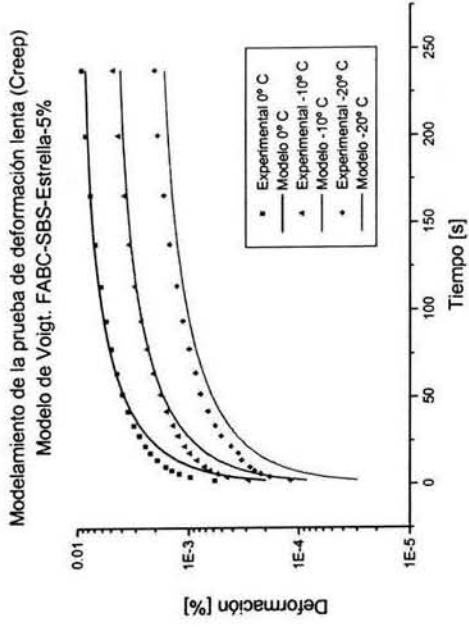
Tabla 5.3. 1 Resultados de la rapidez de cambio de la rigidez (m) de la prueba de deformación lenta. Asfaltos modificados con polímeros comerciales.

Contenido de polímero	FABC-411			FABC-1205			FABC-Elvaloy		
	0 °C	-10 °C	-20 °C	0 °C	-10 °C	-20 °C	0 °C	-10 °C	-20 °C
3.5%	0.6909	0.6712	0.6236	0.5363	0.6594	0.5682	0.6682	0.6835	0.6702
5%	0.5659	0.5887	0.6107	0.7392	0.6297	0.7316	0.6411	0.6581	0.7722
8%	0.5737	0.7012	0.6332	0.6955	0.558	0.5558	0.6291	0.6735	0.6169
12%	0.5711	0.5921	0.5915	0.7068	0.6118	0.5889	0.3823	0.6394	0.7812

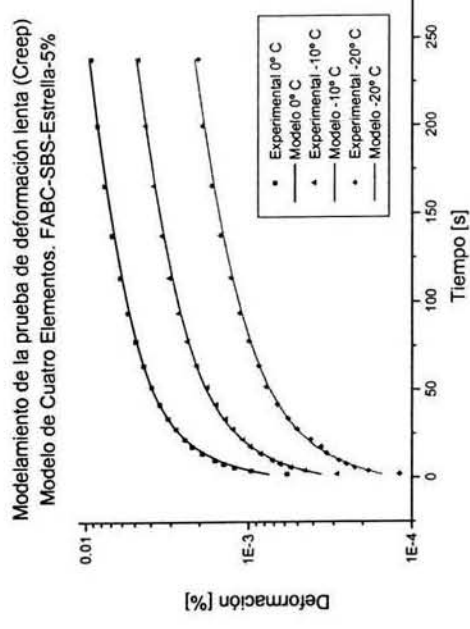
V.4 MODELAMIENTO

Los datos de la prueba de deformación lenta fueron reproducidos por medio de modelos mecánicos que utilizan combinaciones de resortes y amortiguadores con el fin de estudiar desde este punto de vista el comportamiento viscoelástico del material. Como antes se dijo, el resorte representa al comportamiento puramente elástico (hookeano) y el amortiguador al comportamiento puramente viscoso (newtoniano); se probaron cuatro modelos: Maxwell, Voigt, tres elementos o sólido viscoelástico, y cuatro elementos o modelo de Burger. El desarrollo de los modelos se presentó anteriormente en el capítulo de Antecedentes, donde se mostraron las ecuaciones y las expresiones derivadas del análisis a tiempos cortos y a tiempos largos, que permiten calcular los parámetros de cada modelo (pgs. 28-40).

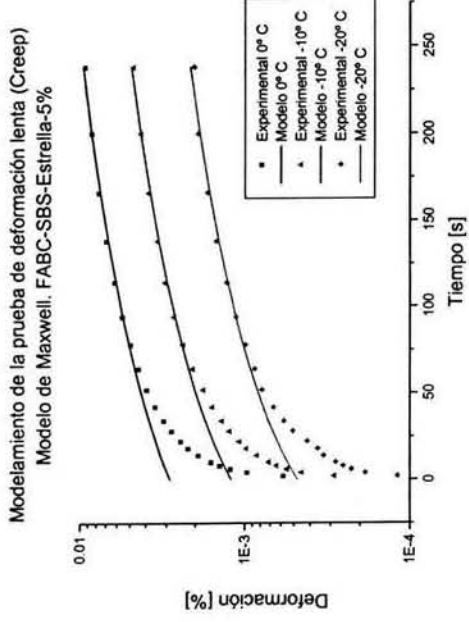
En la Gráfica 5.4.1 se muestran, a manera de ejemplo, los resultados de la aplicación de dichos modelos a los resultados de la prueba de deformación lenta para la muestra de asfalto modificado con 5% del copolímero SBS estrella; el resto de los resultados se encuentran en el Apéndice D. El comportamiento mostrado en esta gráfica es representativo de los demás sistemas y a las diferentes concentraciones.



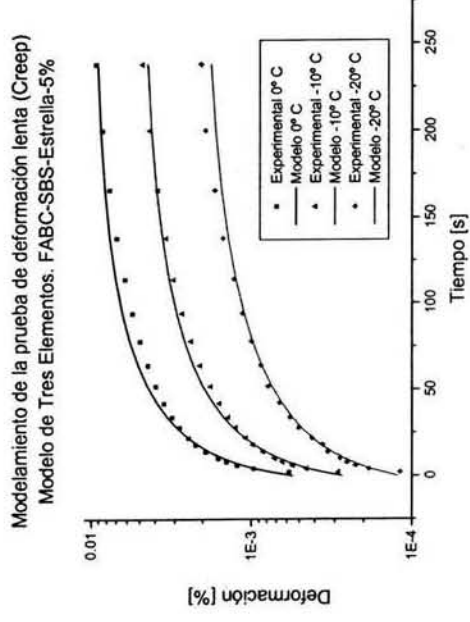
(b)



(d)



(a)



(c)

Gráfica 5.4.1 Resultados de aplicar los modelos de: (a) Maxwell, (b) Voigt, (c) Tres elementos y (d) Cuatro elementos a los resultados de la prueba de deformación lenta para el asfalto modificado con polímero SBS-Estrella al 5%.



El modelo de Maxwell, que se muestra en la Gráfica 5.4.1-(a), con el resorte y el amortiguador en serie, produce una curva de deformación que presenta una respuesta elástica instantánea correspondiente al resorte, para después mostrar una esquina afilada donde se genera el cambio del comportamiento. La respuesta del amortiguador continuará manifestándose mientras el material siga deformándose por efecto de la carga. Se observa que este modelo no describe adecuadamente las pruebas de deformación lenta, pues es incapaz de reproducir la curvatura característica de los materiales viscoelásticos, como son los asfaltos modificados. El modelo predice una respuesta elástica instantánea mucho mayor que la real; sin embargo, describe adecuadamente la zona de flujo o zona newtoniana.

El modelo de Voigt, que se muestra en la Gráfica 5.4.1-(b), constituida por un resorte y un amortiguador conectados en paralelo, produce una curva de deformación cualitativamente semejante a la respuesta de un sólido, mostrando una respuesta dependiente del tiempo en donde la resistencia del amortiguador retarda la recuperación del resorte. A pesar de que se elimina la esquina afilada producida por el modelo de Maxwell en la zona de transición y se muestra la curvatura, el ajuste con los resultados de los asfaltos modificados no es bueno, ni en la respuesta elástica inicial ni en la zona de flujo. En general, el modelo predice resultados por debajo de los datos experimentales a lo largo de toda la curva.

Dado que el modelo de Voigt carece de respuesta elástica instantánea, una buena aproximación es emplear el modelo de tres elementos o modelo del sólido viscoelástico lineal, el cual consiste de un resorte y un elemento de Voigt conectados en serie. En la Gráfica 5.4.1-(c) se ve que este modelo describe mejor las dos primeras zonas de la curva de deformación contra tiempo, es decir, la respuesta elástica, representada por el resorte, y la zona de transición, bien representada por el elemento de Voigt; sin embargo, no tiene una buena aproximación con la zona de flujo o zona newtoniana, porque a tiempos largos se predice un valor estacionario de la deformación, es decir, un valor de deformación independiente del tiempo, lo cual no coincide con los resultados obtenidos experimentalmente.

Por todo lo anterior, se consideró conveniente agregar un nuevo elemento a este modelo: un amortiguador en serie después de los otros elementos, al cual se le conoce como modelo de cuatro elementos o modelo de Burger. Este modelo, por tanto, contiene cuatro parámetros relacionados con cada uno de sus elementos: al primer resorte se

asocia un módulo elástico (E_1), al elemento de Voigt le corresponden un segundo módulo elástico (E_2) y una viscosidad (η_2), mientras que el amortiguador final presenta una segunda viscosidad (η_3). Como se ve en la Gráfica 5.4.1-(d), el modelo de cuatro elementos ajusta muy bien los resultados de la prueba de deformación lenta, tanto en la respuesta elástica, como en la zona de transición y en la zona de flujo. Este modelo ya ha sido empleado para el análisis de las propiedades viscoelásticas de elastómeros de tipo poli(éster uretano) en pruebas de deformación lenta, obteniendo buenos resultados al aplicarlo en un nivel molecular [Wang 2001], y para modelar las propiedades viscoelásticas de polímeros y otros materiales para la prueba de deformación lenta [Menard 1999].

La razón del buen ajuste del modelo de Burger se debe a que, en su conjunto, los elementos que lo constituye representa adecuadamente el comportamiento real del material. De esta forma, existe una respuesta instantánea asociada al comportamiento elástico de la matriz continua, representada por el valor del módulo E_1 . La zona de transición entre el comportamiento elástico y el viscoso se asemeja exactamente al elemento de Voigt, pues se complementan las respuestas del resorte (E_2) y el amortiguador (η_2) haciendo que la respuesta de esta zona ocurra lentamente; esto se debe a que el amortiguador retrasa la respuesta del resorte, presentando un tiempo de retardación característico ($\tau_r = \eta_2/E_2$), por lo que el ajuste de los datos de esta zona se lleva a cabo satisfactoriamente, además de que se tiene una contribución del otro amortiguador (η_3). Finalmente, la última zona o zona de flujo representa el comportamiento Newtoniano del material, descrita por el amortiguador, cuyo parámetro es la viscosidad η_3 , que en la curva se aprecia como una línea recta. El hecho de que con las condiciones experimentadas, los asfaltos modificados sean bien representados por el modelo de Burger, indica que se trata de materiales viscoelásticos, lo que nos indica que los asfaltos modificados presentan un importante comportamiento de flujo a bajas temperaturas.

Para calificar la capacidad de los modelos para describir los datos de la prueba de deformación lenta, se calculó el error porcentual acumulado (EPA) de cada uno de ellos; en la Tabla 5.4.1 se muestra a manera de ejemplo los resultados para los asfaltos modificados con copolímero SB-Lineal; el resto de los resultados están contenidos en el apéndice D.

Tabla 5. 4.1 Error porcentual acumulado (EPA*) de los modelos aplicados a la prueba de deformación lenta para asfaltos modificados con polímero SB-Lineal.

Error Porcentual Acumulado					
Muestra	Temperatura	Maxwell	Voigt	Tres Elementos	Burger
SB-Lineal-3.5%	0 °C	1.697E-03	2.577E-04	2.861E-04	1.012E-05
	-10 °C	1.707E-04	3.880E-05	1.801E-05	1.744E-06
	-20 °C	1.863E-04	6.250E-05	7.221E-06	3.250E-06
SB-Lineal-5%	0 °C	2.579E-03	2.613E-03	1.730E-03	2.778E-05
	-10 °C	3.343E-04	5.737E-05	1.790E-05	4.870E-06
	-20 °C	2.832E-04	9.512E-06	8.091E-06	3.413E-06
SB-Lineal-8%	0 °C	7.489E-03	4.981E-03	2.733E-03	9.730E-05
	-10 °C	9.271E-04	1.457E-04	4.654E-05	9.257E-06
	-20 °C	2.008E-04	4.442E-05	1.605E-05	1.739E-06
SB-Lineal-12%	0 °C	2.597E-02	1.742E-02	9.878E-03	2.927E-04
	-10 °C	1.513E-03	4.380E-04	8.595E-05	2.101E-05
	-20 °C	3.598E-04	5.534E-05	3.958E-05	2.792E-06

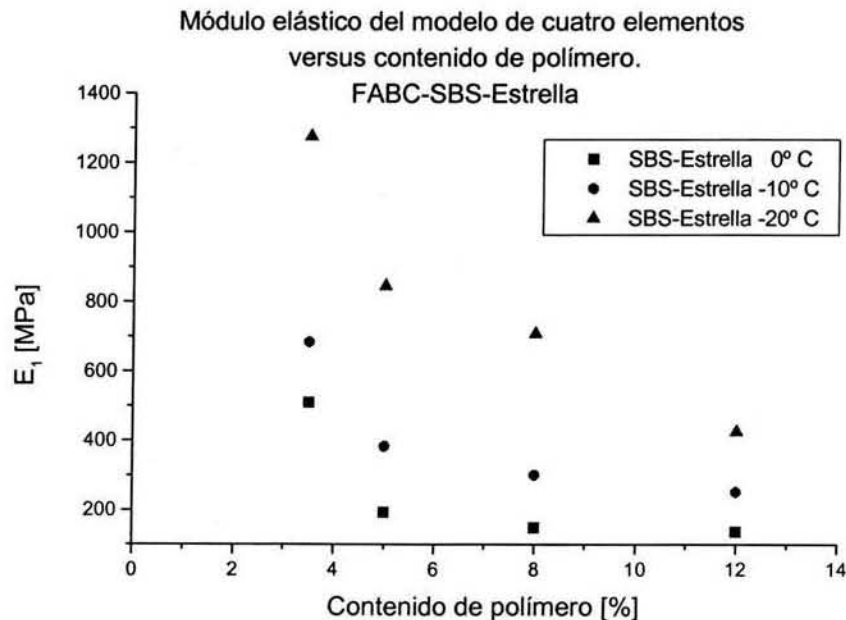
* EPA = $100 * \sum (\varepsilon_M - \varepsilon_E)^2$ donde ε_M = Deformación modelada y ε_E = Deformación experimental.

En general, el orden de magnitud de los EPA es pequeño, debido a que su cálculo empleó los valores de deformación, los cuales son del orden de 10^{-4} , por tanto, no debe pensarse que el error es despreciable, sino que la función de los EPA es meramente comparativa entra cada uno de los modelos, y mientras menor sea el EPA, mejor es el ajuste. El modelo que presentó el mayor EPA fue el modelo de Maxwell, como era de esperarse, seguido por el modelo de Voigt, después el modelo de tres elementos y finalmente el modelo de Burger. Esto confirma lo que se había dicho anteriormente, el modelo de Burger, dentro de los modelos mecánicos probados, es el que representó mejor el comportamiento viscoelástico de los asfaltos modificados con polímero para la prueba de deformación lenta. Sin embargo, queda la posibilidad de que otros modelos mecánicos, como un modelo de Maxwell generalizado o un Voigt-Kelvin generalizado, puedan funcionar también para representar este tipo de pruebas, ya que tienen la ventaja de poseer numerosos tiempos característicos que podrían relacionarse con los diversos

fenómenos moleculares que ocurren en materiales tan complejos como los asfaltos modificados.

Los parámetros obtenidos del modelo de Burger fueron analizados en función del contenido de polímero y la temperatura de la prueba con el fin de entender más el comportamiento mecánico de las muestras. En este apartado se presentan algunos ejemplos de estos resultados, los demás pueden encontrarse en el Apéndice D, presentándose en primer término los resultados para E_1 , posteriormente los resultados de los tiempos de retardación (τ_r) correspondientes a la zona de transición, y finalmente los valores de η_3 , la viscosidad en la zona de flujo.

En la Gráfica 5.4.2 se presentan los resultados del módulo elástico E_1 para asfaltos modificados con SBS estrella. Este parámetro tiene valores más altos conforme la temperatura de prueba es menor, lo cual es un resultado esperado, considerando que al disminuir la temperatura los asfaltos modificados presentan un mayor comportamiento elástico, como ya se demostró con las pruebas de fractura.



Gráfica 5.4. 2 Módulo elástico E_1 del modelo de cuatro elementos versus contenido de polímero SBS-Estrella, a cada una de las temperaturas de prueba.

Por lo que toca al efecto del contenido de polímero, se ve claramente que conforme aumenta la cantidad de polímero en el asfalto, la respuesta elástica es menor. Esto se debe a que la presencia del polímero induce un comportamiento viscoelástico en el PMA a bajas temperaturas, debido a que la fase polimérica tiene mayor capacidad de deformación plástica a estas condiciones que el asfalto puro, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en las pruebas de resistencia a la fractura.

Para describir el comportamiento del material en la zona de transición se ha utilizado el tiempo de retardación de la parte del modelo correspondiente al elemento de Voigt, τ_r , porque este elemento predomina en esta zona. El método más recomendado para calcular τ_r es determinar el valor del tiempo en el máximo de la derivada de la curva $\log \epsilon$ vs $\log t$; ese tiempo corresponde a τ_r ; sin embargo, la curva $\log \epsilon$ vs $\log t$ debe ser de tipo sigmoidal para que pueda encontrarse el máximo [Menard 1999]. En los resultados obtenidos en este trabajo, en ninguno de los materiales la curva $\log \epsilon$ vs $\log t$ exhibió una forma sigmoidal, por lo que no se pudo aplicar el criterio mencionado anteriormente. Por ello, el cálculo de τ_r se realizó estimando individualmente los parámetros E_2 y η_2 , al llevar a cabo el ajuste del modelo con los datos experimentales, y determinando la relación $\tau_r = E_2/\eta_2$. El inconveniente de usar este procedimiento es que la estimación de E_2 y η_2 se ve afectada por la presencia del amortiguador independiente, pues en el análisis a tiempos cortos, el término dependiente del tiempo contiene tanto a τ_r como a η_3 .

En la Tabla 5.4.2 están contenidos los valores de τ_r calculados del modelo de Burger, para los asfaltos modificados por los tres polímeros comerciales para diferentes contenidos de polímero y las tres temperaturas de prueba. Se aprecia que en ninguno de los casos hay una tendencia clara entre τ_r y el contenido de polímero ni con la temperatura de prueba, tal vez debido al efecto del amortiguador independiente en la zona de transición. El intervalo de tiempo en el que se encuentran estos tiempos de retardación es entre 25 y 50 segundos; esto es importante señalarlo porque los valores de rigidez a 60 segundos, analizados en secciones anteriores, ubican la respuesta del material en ese valor de tiempo dentro de la zona de flujo newtoniana de la prueba.

Tabla 5.4. 2 Tiempo de retardación (τ_r) en segundos del modelo de Burger para los PMA con los distintos modificadores.

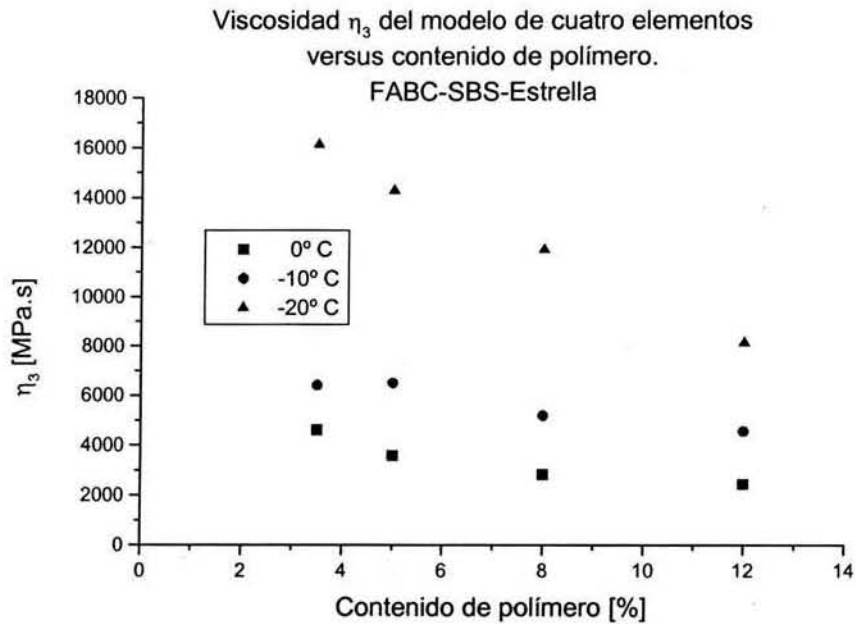
Tiempo de retardación (τ_r) del elemento de Voigt del modelo de Burger									
	FABC-SBS-Estrella			FABC-SB-Lineal			FABC-EGA		
	0 °C	-10 °C	-20 °C	0 °C	-10 °C	-20 °C	0 °C	-10 °C	-20 °C
3.50%	39.30	37.21	32.22	26.63	31.35	39.53	32.17	36.29	34.19
5%	27.30	29.95	35.83	34.89	33.11	36.41	28.37	32.30	49.63
8%	30.30	39.69	49.48	32.52	33.46	28.74	26.46	33.98	32.68
12%	27.30	35.76	38.94	33.96	38.13	26.84	21.16	31.27	47.17

La zona de flujo o zona newtoniana está caracterizada principalmente por la viscosidad del último amortiguador, pues del análisis a tiempos largos queda claro que el término dependiente del tiempo sólo contiene a η_3 , aunque esta viscosidad también está involucrada en la zona de transición, como se vio del análisis a tiempos cortos.

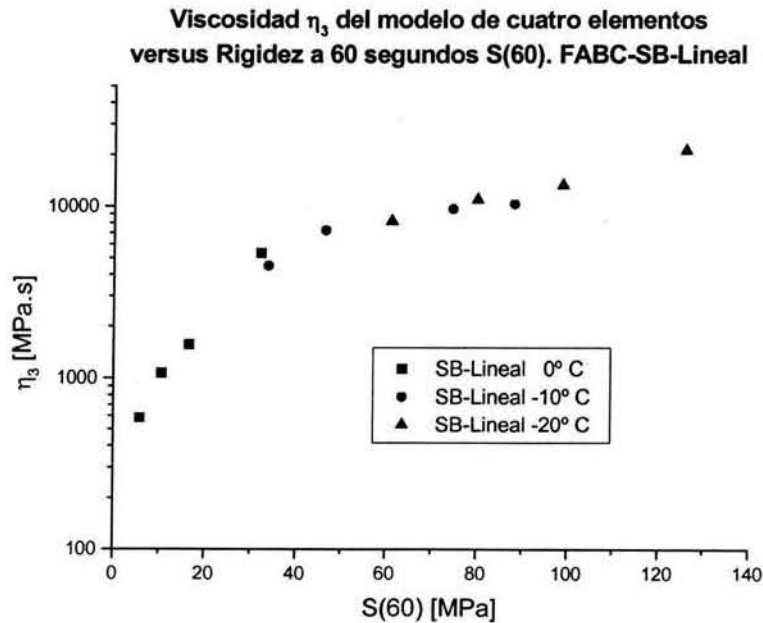
La viscosidad η_3 disminuye con el aumento en contenido de polímero en la mezcla y con el aumento de la temperatura de prueba, como se puede observar en los resultados presentados en la Gráfica 5.4.3. Esto indica que los asfaltos modificados con polímero tienen una mayor capacidad de fluir a bajas temperaturas en comparación al asfalto sólo y esta capacidad es mayor cuanto más polímero se agrega, lo cual permite una mayor disipación de la tensión provocada por contracción o expansión térmica y de los esfuerzos aplicados al material. Este resultado concuerda con los de Piazza [1980], quién al trabajar con asfaltos modificados con SBS, encontró que la viscosidad de estado estacionario, es decir, la viscosidad independiente del tiempo, disminuía al aumentar el contenido de polímero, a temperaturas debajo de -10 °C. En el Apéndice D se encuentran los resultados para los demás asfaltos modificados. En comparación a las viscosidad de los PMA con SBS-Estrella, la viscosidad es menor para las mezclas realizadas con el terpolímero EGA, debido al menor peso molecular de este polímero, tal y como se había mencionado anteriormente, mientras que los asfaltos modificados con copolímeros de SB presentan viscosidades del mismo orden de magnitud, sobre todo a las temperaturas más bajas.

Como se mencionó anteriormente, la rigidez a 60 segundos se encuentra dentro de la zona de flujo, por lo que existe una buena correlación entre η_3 y $S(60)$. Esto queda demostrado por los resultados presentados en la Gráfica 5.4.4, donde se muestran, a manera de ejemplo, los datos de η_3 contra la rigidez a 60 segundos para asfaltos

modificados con SB lineal. Se aprecia que conforme baja la temperatura la viscosidad aumenta, provocando que el material tenga una mayor rigidez.



Gráfica 5.4. 3 Viscosidad η_3 del modelo de Burger versus contenido de polímero SBS-Estrella.



Gráfica 5.4. 4 Viscosidad versus rigidez. Asfalto modificado con SB-Lineal.

El módulo elástico E_1 , correspondiente a la respuesta instantánea del material, puede relacionarse también con la rigidez $S(60)$. En la Gráfica 5.4.5 se presentan resultados para mezclas modificadas con SBS-Estrella. Se observa que de igual manera, al bajar la temperatura la respuesta elástica instantánea es mayor, causando un aumento en la rigidez, aunque hay una mayor dispersión de los datos de este parámetro que con la viscosidad de la zona newtoniana.

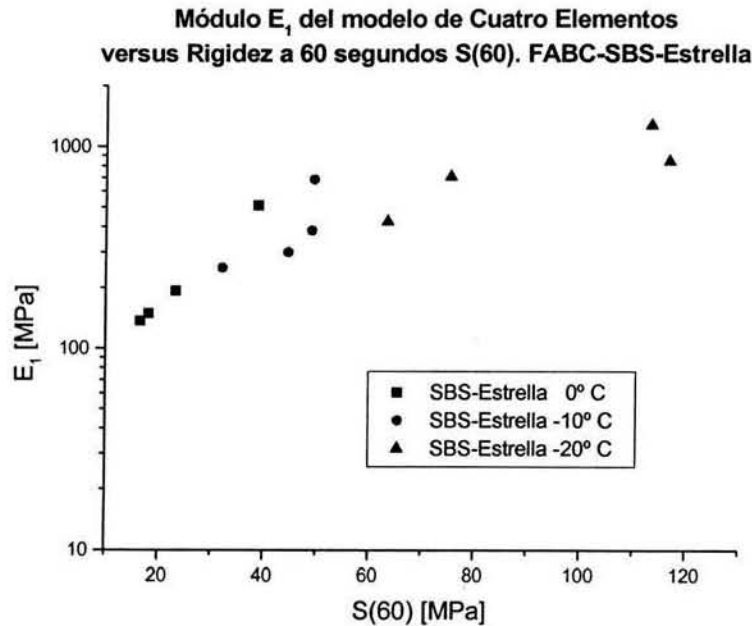
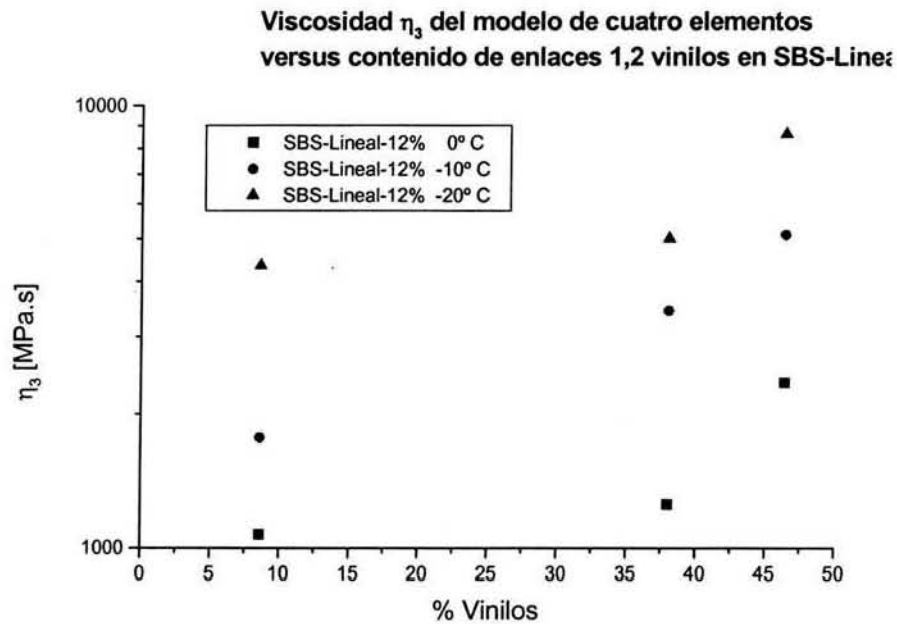


Tabla 5.4. 5 Módulo elástico E_1 versus rigidez. Asfalto modificado con SBS-Estrella

Finalmente, en la Gráfica 5.4.6, se presenta el efecto del contenido de enlaces 1,2 vinilos en el SBS-Lineal sobre la viscosidad de la zona de flujo para los asfaltos modificados con 12% de polímero. Al aumentar el contenido de vinilos la viscosidad aumenta, posiblemente debido a dos factores; primero, a que el polímero con mayor cantidad de enlaces vinilos presenta una mayor temperatura de transición vítrea por lo que será más rígido y probablemente más viscoso; segundo, es posible que los enlaces vinilos, por ser grupos colgantes de la cadena de polímero, interactúen con algunos compuestos del asfalto, provocando ese aumento en la viscosidad. El efecto de disminuir la temperatura de prueba es análogo a los otros casos: produce un incremento en la η_3 del sistema.

Estos resultados muestran que al aplicar modelos mecánicos (como el de Burger) para representar el comportamiento de la prueba de deformación lenta a bajas temperaturas es posible obtener propiedades reológicas, como el módulo elástico y la viscosidad de la zona de flujo, que pueden vincularse con el comportamiento mecánico del asfalto modificado con polímero y con algunas propiedades inherentes a él, como la rigidez y la capacidad de disipación de la tensión provocada por contracción térmica y los esfuerzos aplicados, lo cual contribuye a una mejor caracterización de estos materiales.



Gráfica 5.4. 6 Viscosidad η_3 del modelo de cuatro elementos versus contenido de enlaces 1,2 vinilos en el modificador SBS-Lineal.

V.5 ENERGÍA DE FRACTURA VERSUS RIGIDEZ

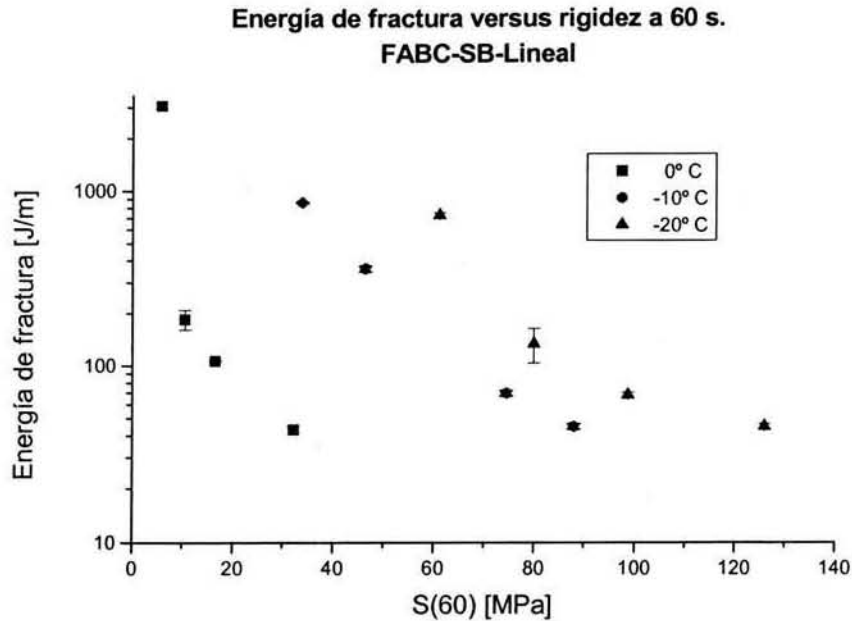
El estudio de las propiedades a baja temperatura de asfaltos modificados se ha hecho en términos de diferentes parámetros, tales como la rigidez y la energía de fractura, que están involucrados en la resistencia de estos materiales a baja temperatura; hasta el momento no se ha encontrado correlación entre dichos parámetros. Si bien la rigidez debe representar de algún modo las propiedades de resistencia a la falla o el reforzamiento, para algunos asfaltos sin embargo, especialmente los modificados con

polímero, no se han correlacionado la rigidez y las propiedades de resistencia a baja temperatura [Superpave 1995].

En este trabajo se ha propuesto una prueba de impacto dinámico por caída de dardo para calcular la energía de fractura de los asfaltos modificados con el fin de representar la resistencia a la fractura de estos materiales a baja temperatura. Así mismo, se han llevado a cabo pruebas de deformación lenta, de las que se han obtenido diversos parámetros, tales como la rigidez $S(60)$, que están relacionados con el comportamiento mecánico y la capacidad del material para disipar esfuerzos y tensión provocada por contracción térmica. En este apartado se presentan los resultados de vincular la rigidez $S(60)$ con la energía de fractura, con la intención de investigar la posibilidad de establecer relaciones entre ellos.

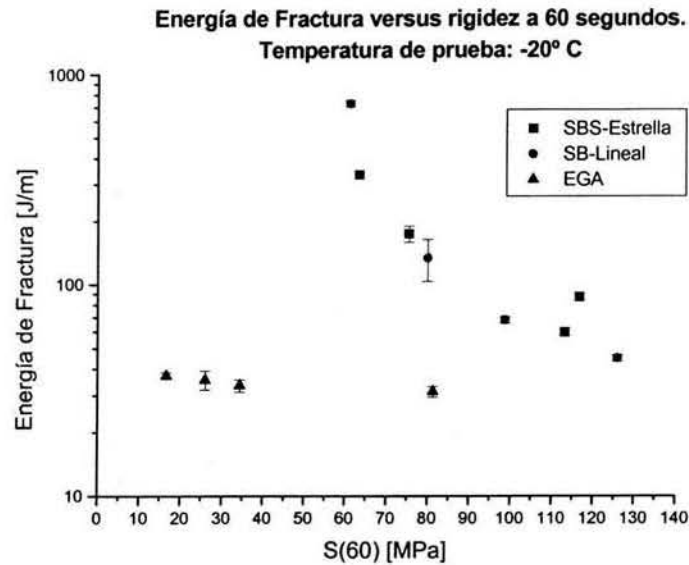
En la Gráfica 5.5.1 se muestran a manera de ejemplo los resultados de EF contra $S(60)$ para asfaltos modificados con SB-Lineal, a diferentes temperaturas de prueba. En esta gráfica se ve que la rigidez y la energía de fractura guardan cierta relación entre ellas, pues se observa un incremento monótonico de la rigidez del material respecto a la disminución de energía de fractura. Esto se debe a que conforme los asfaltos son más rígidos tienden a comportarse más como un sólido elástico, por lo que a bajas temperaturas es probable que sean más frágiles. En las pruebas de impacto dinámico por caída de dardo se encontró que los asfaltos con un mayor comportamiento dúctil tienen más capacidad de disipar la fractura, lo cual implica una mayor resistencia. Por ello, los asfaltos modificados que tienen una mayor rigidez carecen de esa capacidad de disipar la fractura por falta del comportamiento dúctil, disminuyendo por tanto su energía de fractura. Sin embargo, no se observa una correlación evidente entre la energía de fractura y la rigidez a 60 segundos, pues los resultados a diferentes temperaturas de prueba no se superponen, como se aprecia en la Gráfica 5.5.1. En este caso, el efecto de la rigidez sobre la energía de fractura sólo puede apreciarse a la misma temperatura de prueba dependiendo tan sólo del contenido de polímero.

El hecho de que no sea posible observar una correlación entre la energía de fractura y la rigidez a cualquier condición de prueba puede deberse a los diferentes mecanismos de propagación de la fractura, dado que estos dependen en gran medida de la temperatura de prueba ya que el tipo de comportamiento mecánico (frágil-dúctil) puede cambiar.



Gráfica 5.5.1 Energía de fractura versus rigidez a 60 segundos: efecto de la temperatura de prueba.

La relación entre energía de fractura y rigidez también depende del tipo de polímero, como puede verse en la Gráfica 5.5.2, donde se presentan los resultados para los tres polímeros comerciales a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los datos de los asfaltos modificados con copolímeros SB presentan la tendencia que ya se había observado entre la energía de fractura y la rigidez a 60 segundos: al aumentar la rigidez, la energía de fractura disminuye. Sin embargo, los datos de los asfaltos modificados con EGA están alejados de la tendencia mostrada por los copolímeros SB. Los mecanismos de propagación de la fractura difieren entre las mezclas con copolímeros SB que con las realizadas con EGA; mientras que con los ligantes modificados con copolímeros SB ocurre un mecanismo de grieta enlazada (crack-bridging) que conlleva gran deformación plástica, las muestras con EGA tienen un comportamiento frágil atribuido a la temperatura de transición vítrea que se encuentra por arriba de las temperaturas de prueba. Esta diferencia en los mecanismos de propagación de la fractura probablemente es la causante de que los datos de energía de fractura contra rigidez de las mezclas con EGA no se correspondan con los de los copolímeros SB.

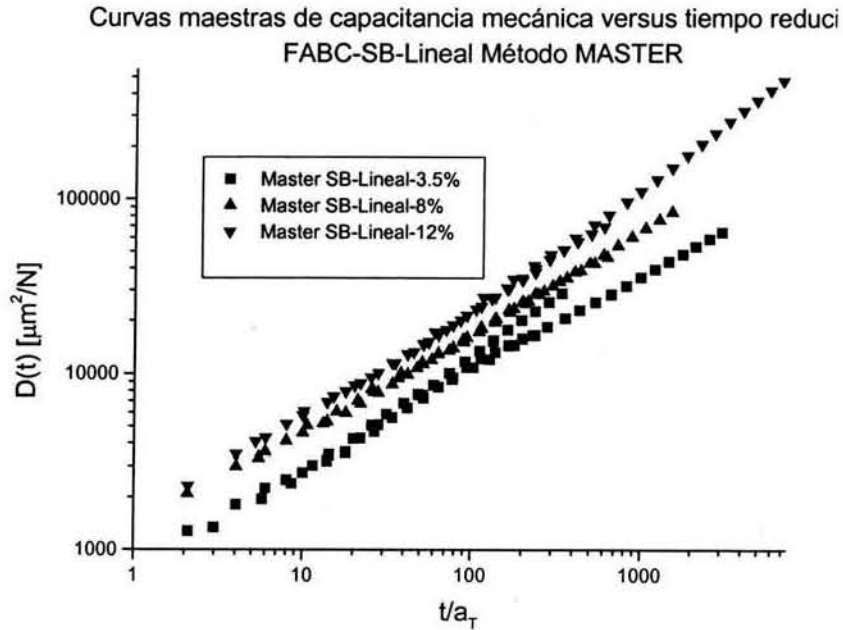


Gráfica 5.5. 2 Energía de fractura contra rigidez a 60 segundos: efecto del tipo de polímero.

V.6 CURVAS MAESTRAS DE LA PRUEBA DE DEFORMACIÓN LENTA

La prueba de deformación lenta se lleva a cabo en un intervalo de tiempo relativamente pequeño para predecir el comportamiento del material cuando los tiempos necesarios para la deformación son más largos. Una manera de obtener datos de la prueba de deformación lenta a tiempos más largos es aplicar el principio de superposición de tiempo-temperatura el cual consiste en crear curvas maestras uniendo las curvas de respuesta que se han realizado a diferentes temperaturas. En este caso se construyeron curvas maestras de cada material a partir de sus respectivas curvas de capacitancia mecánica contra tiempo, utilizando para ello las curvas obtenidas de las pruebas de deformación lenta a 0°, -10° y -20 °C. Se aplicó la metodología descrita por Buttlar et al [1998], que fue descrita en el capítulo de Antecedentes y que se identificó como el método MASTER, según la cual la superposición se realiza mediante métodos gráficos, calculando los factores de corrimiento (a_T) a través de la minimización de una función objetivo, definida como la suma de los errores cuadráticos de la distancia que se debe recorrer en el eje del tiempo para empalmar las curvas. Las curvas maestras se construyeron tomando como temperatura de referencia -20 °C.

En la Gráfica 5.6.1 se presentan, a manera de ejemplo, las curvas maestras para asfaltos modificados con SB-Lineal construidas a esta temperatura. Se puede observar que las curvas maestras de capacitancia mecánica aumentan varios órdenes de magnitud en la escala de tiempo en comparación con las pruebas originales, debido a la superposición tiempo-temperatura. Esto permite obtener la respuesta de los materiales a tiempos bastante largos, sin tener que llevar a cabo pruebas que serían muy lentas. El comportamiento que ya se había observado en las pruebas de deformación lenta, en cuanto a que un aumento en el contenido de polímero incrementa la capacitancia mecánica del material, se observa también en las curvas maestras, tal y como se muestra en la Gráfica 5.6.1.



Gráfica 5. 6. 1 Curvas maestras de capacitancia mecánica para PMA con SB-Lineal construidas a través del método de MASTER a -20 °C.

Visualmente, se aprecia que las curvas maestras se han superpuesto en buena medida, aunque hay algunos puntos que no se empalman con el resto de la curva. En general, el método de MASTER funcionó adecuadamente para realizar la superposición y calcular los factores de corrimiento de los asfaltos modificados con los polímeros comerciales, como puede apreciarse en la Tabla 5.6.1, donde se presentan la suma de los cuadrados del error (SSE por sus siglas en inglés) obtenidos del cálculo de los corrimientos. Estos errores fueron aceptables, de acuerdo con el criterio propuesto por Buttlar [1998], quién

menciona que el SSE debe ser menor a 0.1 para asegurar que la curva maestra no presente “dobles”, y propone un método para eliminarlos en caso de que existan. En este trabajo, sólo dos muestras tuvieron errores por arriba de 0.1, pero no se aplicó la corrección propuesta por Buttlar dado que no se observaron los “dobles”.

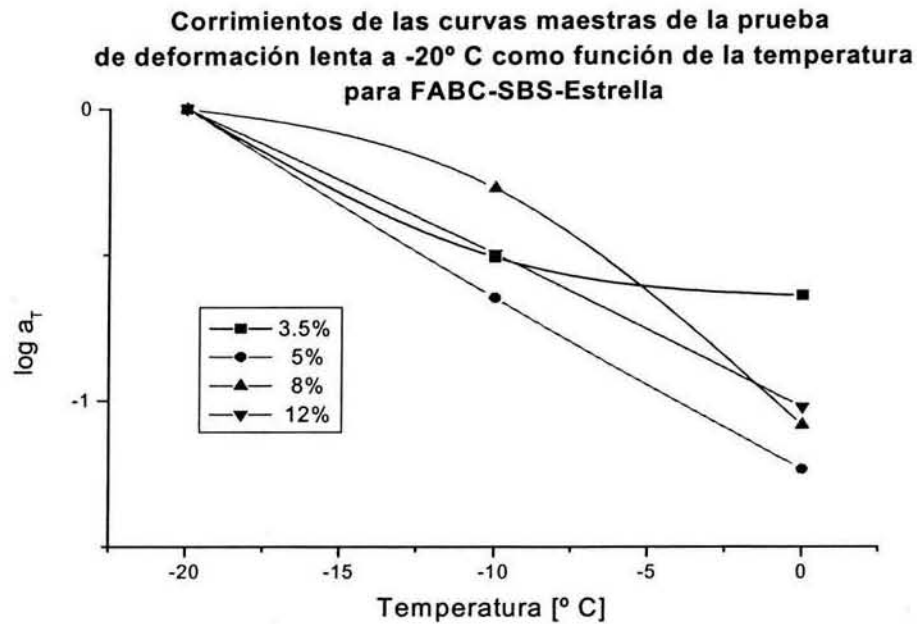
Tabla 5. 6. 1 Error de la determinación de los factores de corrimiento (a_T) para curvas maestras de la prueba de deformación lenta. *

Contenido de Polímero	SSE					
	FABC-SB-Lineal		FABC-SBS-Estrella		FABC-EGA	
	-10	0	-10	0	-10	0
3.5%	0.059002	0.003217	0.011422	0.019100	0.000698	0.000007
5%	0.057807	0.000104	0.002570	0.004895	0.065567	0.050583
8%	0.000039	0.003015	0.027316	0.009270	0.023083	0.000553
12%	0.003491	0.017924	0.000002	0.001495	0.111324	0.414432

* Temperatura de referencia: -20 °C

Además, se graficaron los valores del logaritmo de los corrimientos ($\log a_T$) contra la temperatura. En la Gráfica 5.6.2 se presentan los resultados correspondientes a asfaltos modificados con SBS estrella, sabiendo que para que los datos de ($\log a_T$) puedan ajustarse a alguno de los modelos que describen la superposición de tiempo-temperatura, la correspondencia con la temperatura debe ser lineal o lo más cercano a ello. Este criterio se aplica tanto a ligantes como a mezclas asfálticas. Khosla [1988], al realizar pruebas de mitigación de fractura a baja temperatura en mezclas asfálticas, trabajó con curvas maestras para la rigidez a temperaturas por debajo de -5 °C, encontrando correspondencias aproximadamente lineales entre el logaritmo de los factores de corrimiento y la temperatura.

De acuerdo a lo anterior, en los resultados presentados en la Gráfica 5.6.2 se aprecia que sólo las muestras al 5 y 12% cumplen cabalmente con un comportamiento lineal, por lo cual los datos de estas muestras sí permiten hacer predicciones acerca de su comportamiento a otras temperaturas. Piazza y Arcozzi han reportado irregularidades como las que exhibieron las muestras al 3.5% y 8% de SBS-Estrella respecto de la tendencia de los corrimientos con la temperatura; ellos trabajaron con muestras modificadas con copolímeros SBS y sus curvas maestras fueron obtenidas a partir de pruebas de deformación lenta en torsión y a temperaturas por debajo de -5 °C.

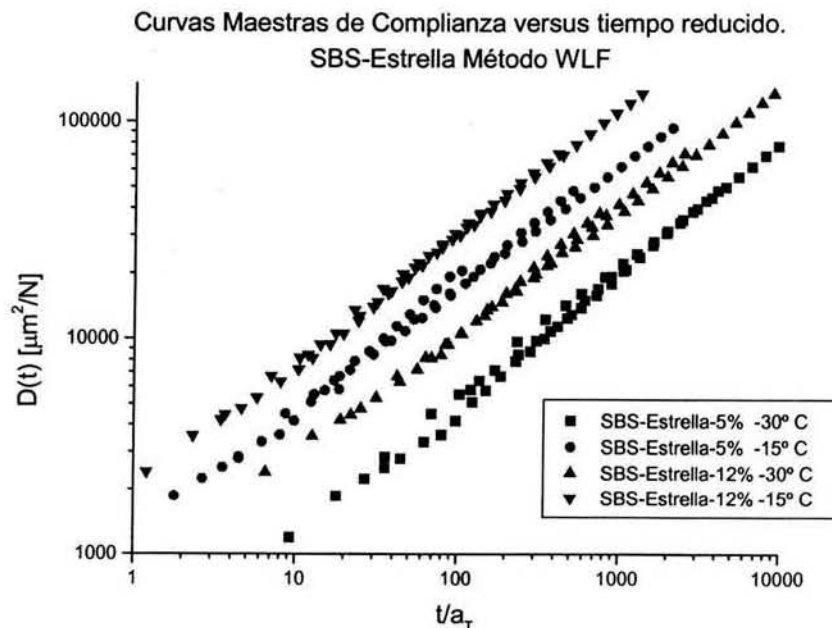


Gráfica 5.6. 2 Corrimientos calculados a partir de las curvas maestras de la prueba de deformación lenta en función de la temperatura para PMA con SBS-Estrella (T_{ref} : -20 °C).

Al comparar el error SSE con las correspondientes curvas de la Gráfica 5.6.2 se aprecia que para las muestras al 5 y 12% de contenido de polímero, las cuales no muestran irregularidades, el error SSE es menor a 0.005 para ambas temperaturas. Lo mismo ocurre con los asfaltos modificados con el SB al 8% y con el EGA al 3.5%, los cuales presentan errores por debajo de 0.005. Por tanto, puede pensarse que para obtener una buena aproximación de los corrimientos a través del método de MASTER y que puedan ajustarse con algún modelo, WLF o Arrhenius, el error SSE debe ser inferior a 0.005. El método de minimización puede mejorarse para intentar reducir este error; sin embargo, algunos de los valores de SSE difícilmente cambiarán, debido a que simplemente las curvas no se superponen completamente. El comportamiento de ($\log a_T$) con la temperatura no depende únicamente de la estimación de los corrimientos, si no que también se ve afectado por las condiciones y la configuración de la prueba de deformación lenta, ya que la respuesta del material puede ser función de otros factores además de la temperatura, como son la magnitud del esfuerzo aplicado, el tiempo de aplicación del esfuerzo y la preparación de la muestra.

Con el fin de ajustar los corrimientos y poder determinarlos a temperaturas diferentes a la que se usó de referencia para calcular los a_T originales, se aplicaron los modelos WLF y Arrhenius. En la Gráfica 5.6.3 se muestran curvas maestras para la capacitancia mecánica a -15 y -30 °C para asfaltos modificados con 5 y 12% de SBS-Estrella construidas a través del modelo WLF. Estos resultados permiten decir que el modelo WLF funciona adecuadamente para la superposición de las curvas de capacitancia mecánica a esas temperaturas, por lo que es posible predecir el comportamiento de estos materiales en todo el intervalo de temperatura que abarcaron las pruebas, además de poder hacer pequeñas extrapolaciones, como en el caso de las curvas a -30 °C.

Los valores de las constantes de la ecuación WLF para la muestra al 5% fueron 12.72 y 186 para C1 y C2, respectivamente, en tanto que para la muestra al 12% fueron 17.92 y 370, que son del mismo orden de magnitud que los reportados en otros trabajos para asfaltos modificados y sin modificar, aunque en esos trabajos las pruebas eran de tipo oscilatorio y cortante [Lesueur 1996].



Gráfica 5. 6. 3 Curvas maestras de la capacitancia mecánica de la prueba de deformación lenta a -15 y -30 °C para asfaltos modificados con SBS-Estrella.

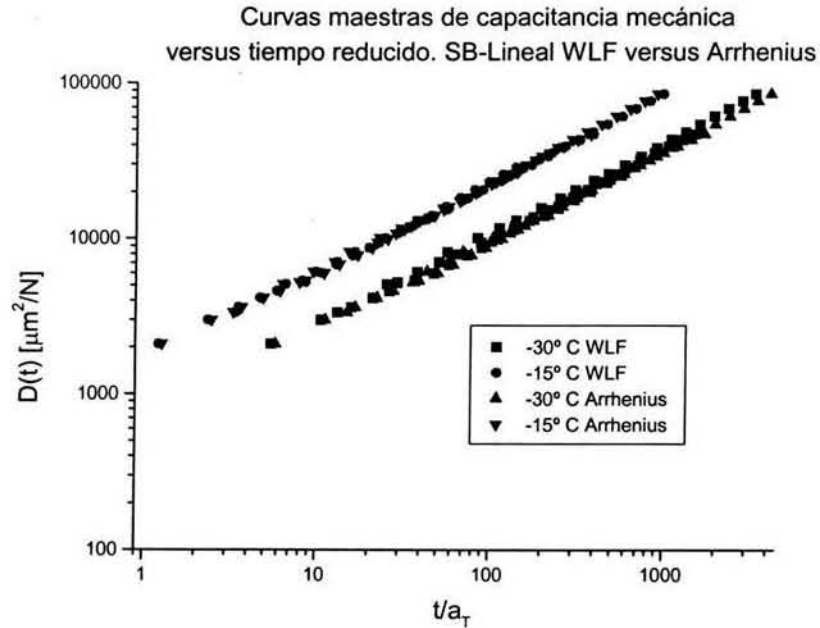
Otra manera de representar la dependencia del comportamiento viscoelástico con la temperatura es a través de las teorías de estados de transición o teorías de barrera, en donde se relaciona la respuesta viscoelástica de los materiales con una energía de activación. En el caso de la superposición tiempo-temperatura, la dependencia de los corrimientos horizontales (a_T) con la temperatura se ajusta a una ecuación tipo Arrhenius. En la Gráfica 5.6.4 se comparan las curvas maestras construidas a través de los modelos WLF y Arrhenius para un asfalto modificado con 8% de SB-Lineal.

Es claro que la diferencia entre las curvas es despreciable, por lo que cualquiera de los modelos puede funcionar para representar la dependencia de los factores de corrimiento con la temperatura. Sin embargo, debe tenerse presente que la interpretación física de cada uno de los modelos es diferente, pues mientras que la ecuación de Arrhenius involucra la transición de un estado a otro (estado en T_0 a estado en T) donde el cambio de las propiedades viscoelásticas ocurre al alcanzar una energía “barrera”, la ecuación WLF se interpreta a través del concepto de volumen libre; así, la transición ocurre debido a un cambio en el volumen libre creado por el acomodo molecular al pasar de un estado a otro [Ferry, 1982].

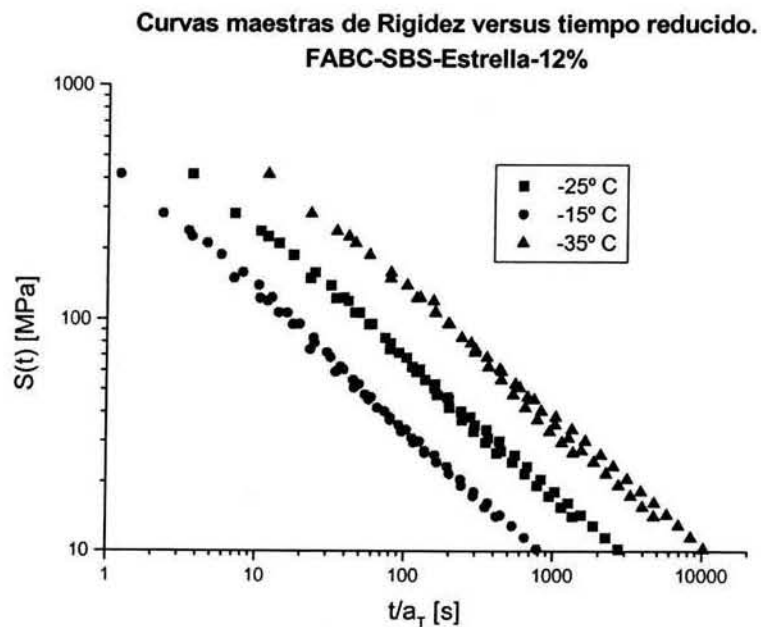
Finalmente, como se mencionó anteriormente, el objetivo de construir curvas maestras a partir de los datos de capacitancia mecánica de la prueba de deformación lenta fue obtener un intervalo de respuesta mayor del comportamiento del material, pero además, como lo han reportado los investigadores de SHRP [Superpave 1995], es posible aplicar el principio de superposición de tiempo temperatura, y el valor de la rigidez a las 2 horas de prueba, que corresponde a la rigidez a 60 segundos a una temperatura 10 °C mayor. En la Gráfica 5.6.5 se muestran tres curvas maestras para la rigidez a diferentes temperaturas correspondientes a un asfalto modificado con 12% de SBS estrella. El valor de la rigidez a 2 horas no coincide con el correspondiente a la curva 10 °C mayor a 60 segundos, y ni siquiera lo hace con una curva 20 °C mayor. Nuestras curvas maestras muestran que al aumentar 10 °C y a un mismo valor de rigidez, el tiempo disminuye tres veces; es decir, el valor de rigidez a 2 horas (7200 s.) de una curva a -35 °C se corresponde con el valor de 2400 s. (aprox.) de una curva a -25 °C.

La diferencia entre nuestro método y el método del BBR puede deberse a que: 1) no se trabajo con asfaltos envejecidos, 2) las dimensiones de las muestras son diferentes, esto es importante ya que la rigidez depende de la separación entre los puntos de carga y del

espesor en un orden al cubo. Estos resultados demuestran la importancia de obtener curvas maestras, pues a partir de ellas se obtiene información muy particular del tipo de prueba y material que se está analizando.



Gráfica 5. 6. 4 Comparación entre modelos WLF y Arrhenius.



Gráfica 5. 6. 5 Curvas Maestras de la rigidez a diferentes temperaturas.

V.7 PRUEBAS REOLÓGICAS OSCILATORIAS DE PEQUEÑA AMPLITUD DE TIPO CORTANTE

El estudio de las propiedades reológicas de los materiales brinda información muy valiosa acerca de su comportamiento mecánico, ya que por definición, la reología se encarga del estudio de las relaciones entre el esfuerzo y la deformación en sustancias que tienen la capacidad de “fluir”, total o parcialmente. Ya hemos visto en las pruebas de deformación lenta el comportamiento de los PMA ante un tipo de deformación (flexión) y a baja temperatura. Para completar el estudio de las propiedades mecánicas de los asfaltos modificados con polímero se realizaron pruebas reológicas de tipo cortante oscilatorio de pequeña amplitud, a temperaturas por arriba de la temperatura ambiente y barridos de temperatura a frecuencia constante.

V.7.1 Superposición tiempo-temperatura

Con el fin de estudiar las propiedades reológicas de los PMA se construyeron curvas maestras aplicando el principio de superposición de tiempo-temperatura (PSTT) y tomando como temperatura de referencia a 40 °C; y se calcularon los factores de corrimiento para cada una de las muestras. Ferry estableció tres criterios que se deben cumplir para poder aplicar el PSTT. El primer criterio establece que la forma de las curvas originales a diferentes temperaturas debe coincidir en un intervalo de frecuencias relativamente amplio; el segundo criterio establece que los valores de a_T deben ser capaces de superponer todas las funciones reológicas; y según el tercer criterio, la dependencia de los corrimientos con la temperatura debe ser consistente con datos reportados anteriormente para el mismo sistema.

El procedimiento para construir las curvas maestras consiste en realizar mediciones de variables reológicas, como G' y G'' , a través de un barrido de frecuencia a diferentes temperaturas; las curvas obtenidas se convierten a una gráfica log-log (por ejemplo, $\log G'$ vs \log Frecuencia), se elige una de las curvas a cierta temperatura como referencia y se realiza un corrimiento horizontal del resto de las curvas. En este trabajo se empleó el software TA-Data Análisis para realizar la superposición de las curvas. A manera de ejemplo, en la Figura 5.7.1.1 se presenta la curva para un asfalto modificado con 12% de polímero SBS-Estrella, en donde se aprecia la manera en que las curvas a diferentes

temperaturas se superponen para formar una única curva a la temperatura de referencia (40 °C). Las flechas indican los corrimientos horizontales ($\log a_T$) necesarios para superponer las curvas. En la Figura 5.7.1.1 también puede apreciarse que las curvas a diferentes temperaturas tienen una forma semejante en un intervalo amplio de frecuencias, con lo que se cumple el primer criterio establecido por Ferry [1980].

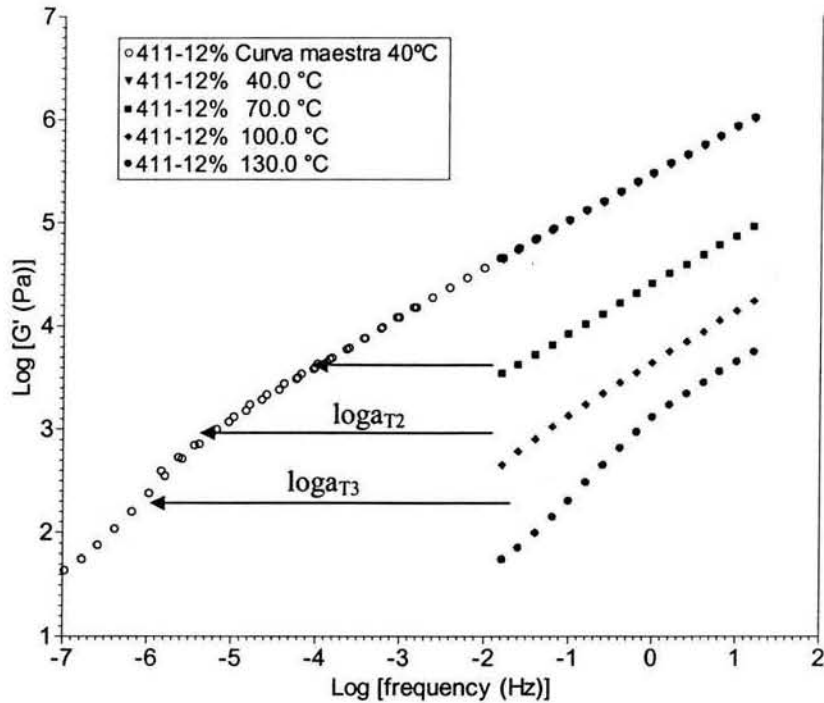
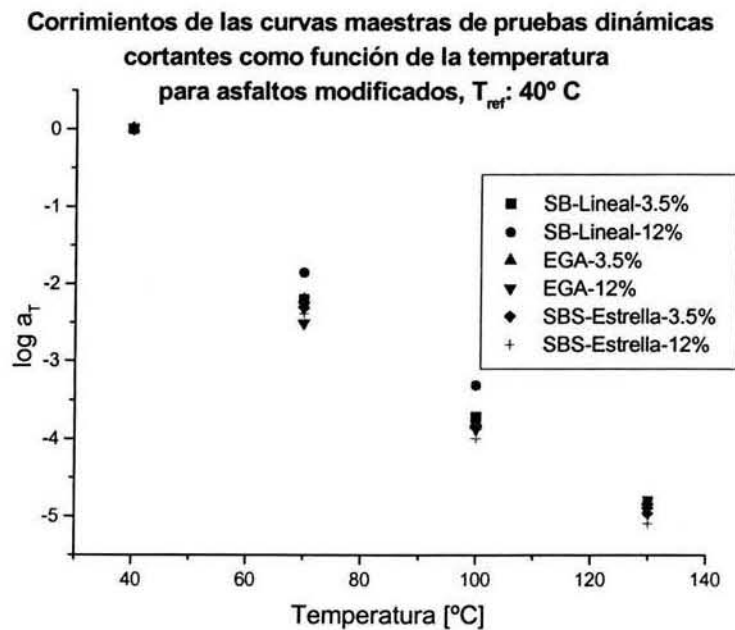


Figura 5.7.1. 1 Curva maestra de asfalto modificado con 12% de polímero SBS-Estrella.

Los corrimientos se calcularon como el promedio entre los correspondientes para las curvas maestras del módulo de almacenamiento (G') y del módulo de pérdida (G''), utilizando el programa de análisis de datos de TA Instruments y siguiendo el procedimiento descrito por Herrera [Herrera 2003]. El valor de los corrimientos para ambas curvas fue muy parecido, cumpliendo con el segundo criterio de Ferry de que los factores de corrimiento deben funcionar para superponer todas las funciones reológicas. Estos factores de corrimiento se ajustaron a los modelos WLF y Arrhenius con el fin de aplicar el principio de superposición de tiempo-temperatura y estimar los parámetros correspondientes a cada uno de los modelos. El comportamiento de los corrimientos ($\log a_T$) respecto a la temperatura se muestra en la Gráfica 5.7.1.1, para asfaltos modificados con los distintos tipos de polímeros comerciales al 3.5% y al 12%, donde

se aprecia una tendencia aproximadamente lineal, lo cual también se observó corresponde con algunos de los resultados mostrados para los corrimientos obtenidos de las curvas maestras de la prueba de deformación lenta. El comportamiento de los factores de corrimiento con la temperatura no muestra las irregularidades presentes en los resultados de la prueba de deformación lenta, lo que permite decir que es más confiable hacer extrapolaciones con las pruebas de tipo cortante oscilatorias, ya que con este tipo de pruebas es posible aplicar el PSTT con mayor confianza al momento de ajustar los datos a los modelos WLF y Arrhenius.



Gráfica 5.7.1.1 Factores de corrimiento contra temperatura para asfaltos modificados con distintos polímeros comerciales.

Es notable que no exista una gran diferencia entre los corrimientos para asfaltos modificados con distinto tipo de polímero ni entre los corrimientos de los asfaltos modificados con diferente cantidad de polímero. Sin embargo, esto no significa que no exista un efecto, respecto del asfalto solo. Al aplicar el modelo de Arrhenius a los factores de corrimiento obtenidos de la construcción de las curvas maestras a $40^{\circ}C$ se obtuvo la energía de activación, que como se mencionó anteriormente, indica la “barrera” que se necesita superar para lograr un cambio de un estado a otro, la cual es independiente de la temperatura.

En la Tabla 5.7.1.1 se presentan los valores de energía de activación obtenidas al ajustar los factores de corrimiento al modelo de Arrhenius para los distintos asfaltos modificados y para el asfalto puro. La magnitud de los valores de energía de activación es consistente con los reportados en otros trabajos para el mismo intervalo de temperatura, pues para temperaturas más bajas el valor de energía de activación está por arriba de los 200 kJ/mol, por lo que el tercer criterio de aplicabilidad del PSTT también se cumple [Carreau 2000, Lesueur 1996, Herrera 2003]. En la Tabla 5.7.1.1 se observa que hay un cambio apreciable en el valor de la energía de activación de los asfaltos modificados respecto al asfalto puro, incluso a los niveles más bajos de modificación, destacando que la magnitud de la E_a para 3.5% y 12% son prácticamente iguales. Este comportamiento indica que con las cantidades de polímero utilizadas se modificó el comportamiento reológico del asfalto sustancialmente, de tal forma que la dependencia de los factores de corrimiento con la temperatura se ve alterada, y no hay una dependencia clara de la energía de activación con el contenido de polímero. El hecho de que la energía de activación disminuya con la adición del polímero en el asfalto significa que el PMA es menos susceptible con la temperatura que el asfalto solo. Esto concuerda con los resultados presentados por Carreau [2000] y por Herrera [2003], al mostrar que en algunas mezclas la energía de activación disminuía al agregar polímero al asfalto, en el caso de Carreau, y a los maltenos, en el caso de Herrera.

Tabla 5.7.1. 1 Energías de Activación para los factores de corrimiento de distintos asfaltos modificados con polímero.

Modelo de Arrhenius: Energía de Activación [kJ/mol]				
AC-20	Contenido de Polímero [%]	FABC-SBS-Estrella	FABC-SB-Lineal	FABC-EGA
149.2	3.5	133.6	133.65	131.28
	5	135.4	135.8	129.8
	8	137.6	127.42	122.3
	12	137.2	128.0	130.6

Al aplicar el modelo WLF a los factores de corrimiento se obtuvieron ajustes con dos parámetros, C1 y C2, que son las constantes de la ecuación WLF. En la Tabla 5.7.1.2 se muestran los valores de estas constantes correspondientes a los asfaltos modificados con polímero y para el asfalto puro. La magnitud de las constantes coincide con los valores

reportados o empleados en otros trabajos para el intervalo de temperaturas altas [Lesueur 1996, Palade 2000, Carreau 2000]. Existe un cambio en los valores de las constantes al agregar el polímero; esto se aprecia al comparar los valores para el AC-20 puro con los datos para asfaltos modificados. Para los asfaltos modificados con SBS-Estrella no hay un comportamiento claro en el cambio de las constantes en función del contenido de polímero; en el caso de las mezclas con SB-Lineal el valor tanto de C1 como de C2 aumenta al incrementar el contenido de hule, caso contrario de lo que ocurre con los PMA modificados con EGA en donde el valor de las constantes disminuye.

Tabla 5.7.1. 2 Constantes de la ecuación WLF para AC-20 y los PMA.

AC-20		% wt	FABC-SBS-Estrella		FABC-SB-Lineal		FABC-EGA	
C1	C2		C1	C2	C1	C2	C1	C2
12.1	121.4	3.5	11.7	121.2	11.8	129.8	12.2	135.4
		5	10.4	111.5	13.7	154.5	11.0	114.3
		8	12.1	122.5	14.9	194.0	10.0	107.7
		12	11.7	116.6	23.4	352.5	9.3	81.4

Sin embargo, los valores de C1 y C2 en sí mismas no dan ninguna explicación de lo que ocurre físicamente con los asfaltos modificados con polímero, por ello es de interés el análisis de estas constantes a través de la teoría de volumen libre, tal y como lo describe Ferry, en donde se establece que las constantes de la ecuación WLF tienen una relación directa con la fracción de volumen libre en el estado de referencia y con el coeficiente de expansión térmica del volumen libre mediante las siguientes ecuaciones:

$$C1 = B / 2.303f_0$$

$$C2 = f_0 / \alpha_f$$

donde B es una constante, f_0 es la fracción del volumen libre en la temperatura de referencia y α_f es el coeficiente de expansión térmica. Por tanto, las constantes C1 y C2 dan información del estado de referencia a la que se realizó la superposición y no dependen del estado final. Para conocer el valor de la fracción del volumen libre en un estado a diferente temperatura se aplica la siguiente relación:

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

El desarrollo de la teoría de volumen libre se muestra con más detalle en los antecedentes o puede recurrirse a los trabajos de Ferry [1982].



En las tablas 5.7.1.3 se muestran los valores que se obtuvieron de la fracción del volumen libre en el estado de referencia (40 °C), el coeficiente de expansión térmica del volumen libre y la fracción del volumen libre a diferentes temperaturas para asfalto puro y para mezclas con diferente contenido de SBS-Estrella, SB-Lineal y EGA.

Tabla 5.7.1.3 Fracción de volumen libre y coeficiente de expansión térmica para AC-20 y asfaltos modificados con polímero.

AC-20		%	FABC-SBS-Estrella		FABC-SB-Lineal		FABC-EGA	
f_0/B	α_f/B $\times 10^4$		f_0/B	α_f/B $\times 10^4$	f_0/B	α_f/B $\times 10^4$	f_0/B	α_f/B $\times 10^4$
0.03574	2.54	3.5	0.03726	3.07	0.03695	2.85	0.03552	2.62
		5	0.04160	3.73	0.03165	2.05	0.03964	3.47
		8	0.03600	2.94	0.02905	1.50	0.04351	4.04
		12	0.03708	3.18	0.01858	0.527	0.04694	5.77

En la tabla anterior se reportan los valores de f_0 y α_f divididos entre la constante B, dado que para calcular esta constante se necesita información experimental del cambio del volumen con la temperatura. Sin embargo, los valores característicos de B son del orden de 0.9 ± 0.3 , por lo que suponer que $B=1$ es una buena aproximación [Ferry 1982]. Los valores de f_0 y α_f para el AC-20 y los asfaltos modificados con polímero tienen un orden de magnitud semejante a los reportados por Ferry [1982] para varios sistemas poliméricos; desafortunadamente no es posible comparar con otros resultados para sistemas de asfalto y PMA debido a que no los hay reportados en la literatura.

Se aprecia que el valor de f_0 para los PMA modificados con 3.5% de polímero es prácticamente el mismo que para el AC-20; esto indica que a este nivel de modificación no hay un cambio considerable en el volumen libre. Al aumentar el contenido de polímero comienza a observarse un cambio en el valor de la fracción del volumen libre. Con los asfaltos modificados con SB lineal se aprecia que el volumen libre disminuye al incrementarse la cantidad de hule. Esto puede deberse al hinchamiento de la fase polimérica dentro del asfalto por efecto de los maltenos, pues este aumento de volumen

tenderá a ocupar el volumen libre existente en el asfalto original. Caso contrario ocurre con el sistema modificado con EGA, ya que al agregarse más polímero el volumen libre aumenta, este efecto puede deberse a la naturaleza reactiva del EGA, pues en cierta medida las cadenas de este polímero quedarán “fijas” a la matriz del asfalto, a través de la inserción del polímero con los asfaltenos, por lo que se crearán nuevos espacios como consecuencia de esta unión química entre el EGA y los componentes del asfalto. Con los asfaltos modificados con SBS estrella no se aprecia un cambio considerable, tal vez debido a la buena dispersión de este polímero y al poco hinchamiento que sufre. Existe dificultad al interpretar el efecto del volumen libre sobre el comportamiento mecánico de los asfaltos modificados debido a las diferentes interacciones que existen entre las fases de estos sistemas.

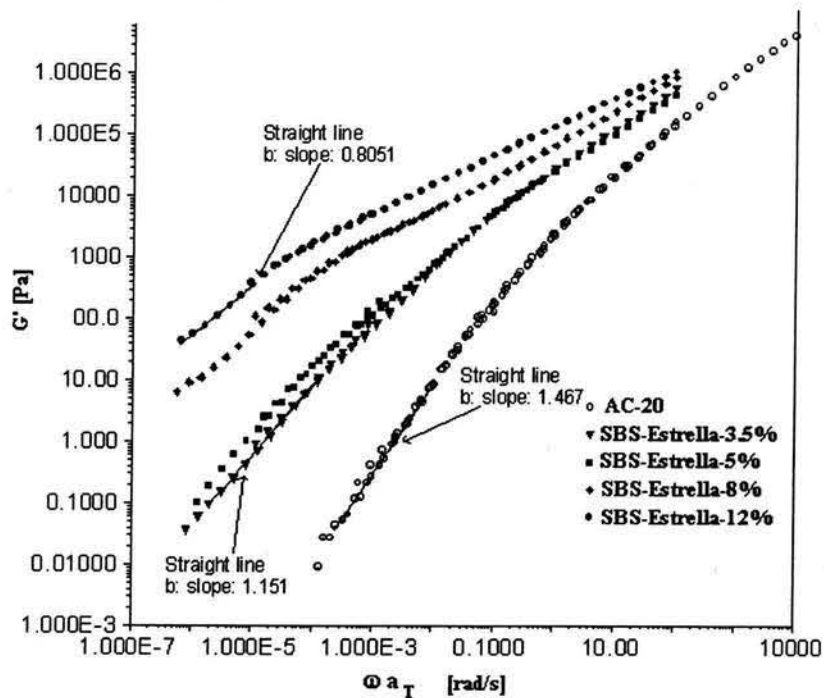
V.7.2 Análisis de las propiedades reológicas como función de la frecuencia

Otro aspecto del comportamiento reológico de los asfaltos modificados puede apreciarse a través de las curvas de las funciones reológicas, como G' , G'' o el ángulo de desfase (δ), como funciones de la frecuencia o de la temperatura. Se presentan los resultados del comportamiento reológico de los PMA como función de la frecuencia.

En la Gráfica 5.7.2.1 se muestran los resultados de G' como una función de la frecuencia reducida a 40 °C para asfaltos modificados con SBS estrella. Se aprecia que la mayor diferencia entre el valor de G' de los asfaltos modificados respecto al del asfalto puro ocurre en la zona de bajas frecuencias. El G' a bajas frecuencias es muy sensible a la adición de componentes deformables dispersos, siendo éste un comportamiento típico de polímeros modificados con elastómero, para los cuales el comportamiento reológico a baja frecuencia es dominado por el comportamiento del componente elástico disperso [Carreau 2000].

En la Gráfica 5.7.2.1 se observa que la pendiente del módulo de almacenamiento correspondiente a la zona de bajas frecuencias para el AC-20 presenta un valor de aproximadamente 1.5, que es relativamente cercano al valor característico de la zona terminal (que es 2) que exhiben los polímeros fundidos, y el cual fue encontrado por

Carreau [2000] también para asfalto puro, aunque en su trabajo no se especifica el tipo de asfalto utilizado. Conforme se agrega más polímero la pendiente de G' disminuye, reduciendo su valor mientras más polímero se agregue, lo que sugiere que la presencia de polímero forma una red flexible inmersa en la matriz de asfalto haciendo más elástico al material.

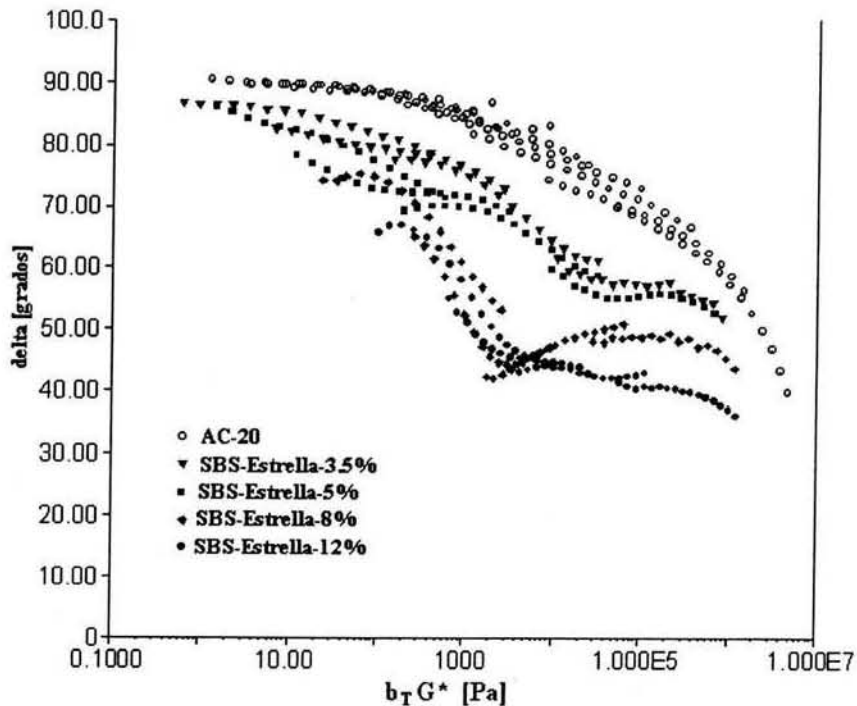


Gráfica 5.7.2.1 Módulo de almacenamiento como función de la frecuencia reducida a 40 °C para asfaltos modificados con SBS -Estrella y AC-20.

Otro efecto sobre el comportamiento reológico en los PMA que se aprecia al incrementar el contenido de polímero es que el módulo G' aumenta mucho más en la zona de baja frecuencia y disminuye ligeramente en el intervalo de altas frecuencias. Este comportamiento corresponde, tal y como lo describe Carreau [2000], a mezclas de polímeros inmiscibles, en donde el incremento del módulo de almacenamiento a bajas frecuencias se atribuye a la deformación de la fase dispersa.

Por otro lado, como se ha mencionado anteriormente, la aplicabilidad del principio de superposición tiempo-temperatura ha sido cuestionada para el caso de los asfaltos, y en mayor grado para los asfaltos modificados con polímero debido a que no se les considera materiales termorreológicamente simples [Lesueur 1996, 1998, Palade 2000]. La base de ese cuestionamiento ha surgido al emplear los llamados diagramas Black,

que consisten en trazar la gráfica del ángulo de desfase o pérdida contra el módulo complejo reducido ($b_T G^*$). En los diagramas Black no es necesario determinar los factores de corrimiento a_T , pues sólo es necesario el factor de corrimiento b_T , que es muy sencillo de calcular, y se evita así la confusión que puede surgir al determinar los factores de corrimiento a_T por traslación gráfica de G' y G'' . De esta manera, estos diagramas pueden servir como una prueba adicional para determinar la simplicidad termorreológica y, como apunta Palade [2000], el uso de una ecuación WLF (o Arrhenius) para modelar las relaciones entre funciones reológicas y la temperatura no debe confundirse con una prueba de simplicidad termorreológica. En la Gráfica 5.7.2.2 se muestra el Diagrama Black para los PMA con SBS-Estrella variando el contenido de polímero y para el AC-20 solo.



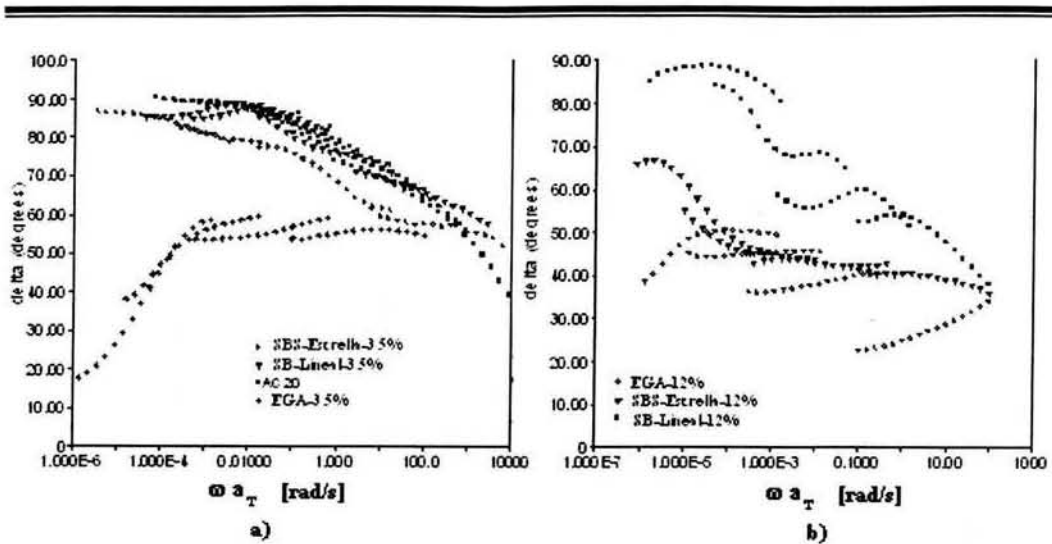
Gráfica 5.7.2. 2 Diagrama Black para asfaltos modificados con SBS -Estrella.

En la gráfica anterior, puede observarse que no hay una buena superposición de las curvas, lo que indica ciertas desviaciones de la simplicidad termorreológica. Esto puede deberse al alto contenido de asfaltenos en el AC-20, ya que como lo han apuntado Lesueur y Palade (en el caso de Palade, trabajó con un asfalto con 20% de asfaltenos, semejante al AC-20 utilizado en este trabajo), una mayor presencia de asfaltenos

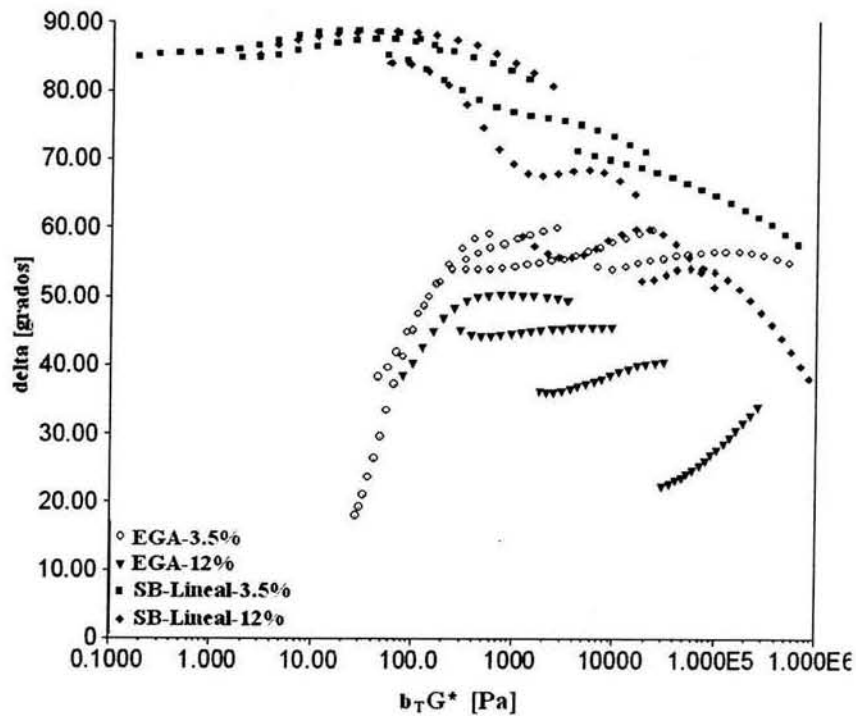
provoca que el PSTT no se cumpla a temperaturas altas, aunque también puede deberse a posibles modos de relajación del polímero [Lesueur 1996, Palade 2000]. A pesar de ello, es posible apreciar que hay un cambio en el comportamiento reológico de los asfaltos modificados respecto al AC-20 solo, el cual es más evidente en los niveles de modificación más altos, en donde ocurre una considerable disminución del ángulo de desfase, lo que indica un incremento en la contribución elástica del material; mientras que en los niveles de modificación más bajos, el comportamiento de los PMA es más parecido al del AC-20, como se ha observado en las otras pruebas. Esta misma tendencia fue observada por Lu [2001] al trabajar con asfaltos modificados con SBS, quién encontró que por arriba del 6% de contenido de polímero el comportamiento reológico del asfalto cambiaba fundamentalmente; por lo que la respuesta reológica de los PMA presenta una fuerte contribución debida al polímero.

En la Gráfica 5.7.2.3 se muestran las gráficas de ángulo de desfase contra frecuencia reducida para los PMA con distintos polímeros y a diferente contenido de polímero. Las gráficas muestran una gran dispersión para los asfaltos modificados con SB-Lineal y EGA, especialmente a altos contenidos de polímero (Gráfica 5.7.2.3 (a)). Es notable el aumento de la dispersión en las curvas al incrementarse el contenido de polímero de 3.5 a 12%. Esto indica que la presencia del polímero como fase dispersa posiblemente provoca que ocurran otras transiciones, modos de relajación o cambios de estructura asociados a la naturaleza propia del polímero, por lo que no es viable aplicar el PSTT. De los resultados, parece ser que los asfaltos modificados con SBS estrella son los que presentan menores desviaciones de la simplicidad termorreológica, mientras que los PMA que contienen SB lineal y EGA están muy lejos de ser materiales termorreológicos simples.

Para confirmar la no aplicabilidad del PSST para asfaltos modificados con EGA y SB-Lineal se usaron los correspondientes diagramas Black, mostrados en la Gráfica 5.7.2.4 para los PMA al 3.5 y 12% de estos polímeros. Al igual que con las gráficas de ángulo de desfase, se observa una muy pobre superposición de los datos, sobre todo para el caso de mezclas con EGA. También se observa la tendencia de que al aumentar el contenido de polímero la superposición empeora, por las razones expuestas anteriormente.



Gráfica 5.7.2. 3 Ángulo de desfase contra frecuencia reducida para asfaltos modificados con (a) 3.5% y (b) 12% de polímero.



Gráfica 5.7.2. 4 Diagrama Black para asfaltos modificados con SB-Lineal y EGA.

Por otro lado, las curvas de G' contra frecuencia reducida no presentan dispersión, como las de ángulo de desfase, para estos materiales, por lo que es posible deducir algunas conclusiones sobre el comportamiento reológico de estos materiales, siempre y cuando se tenga en cuenta las limitaciones de estas curvas debido a la no aplicabilidad del PSTT.



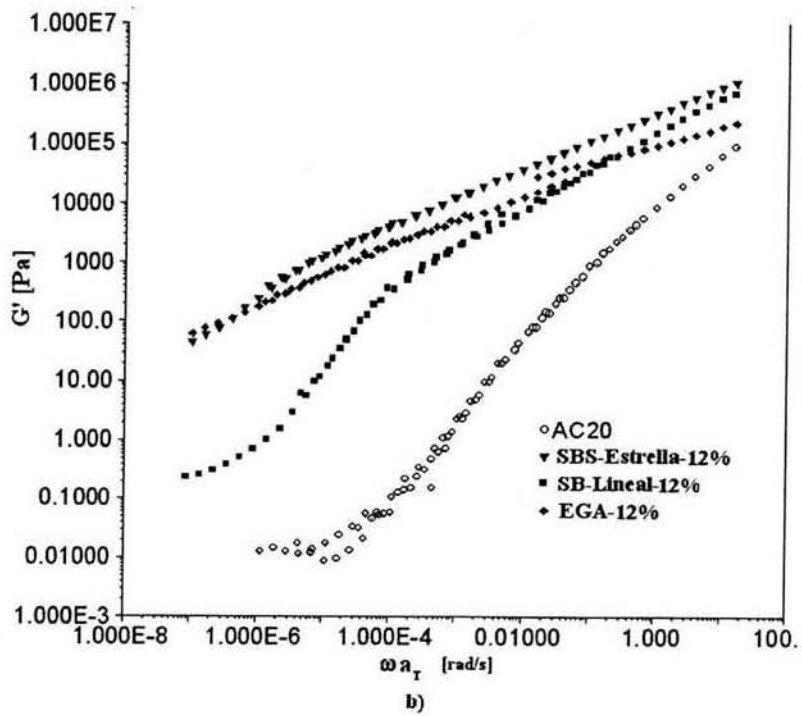
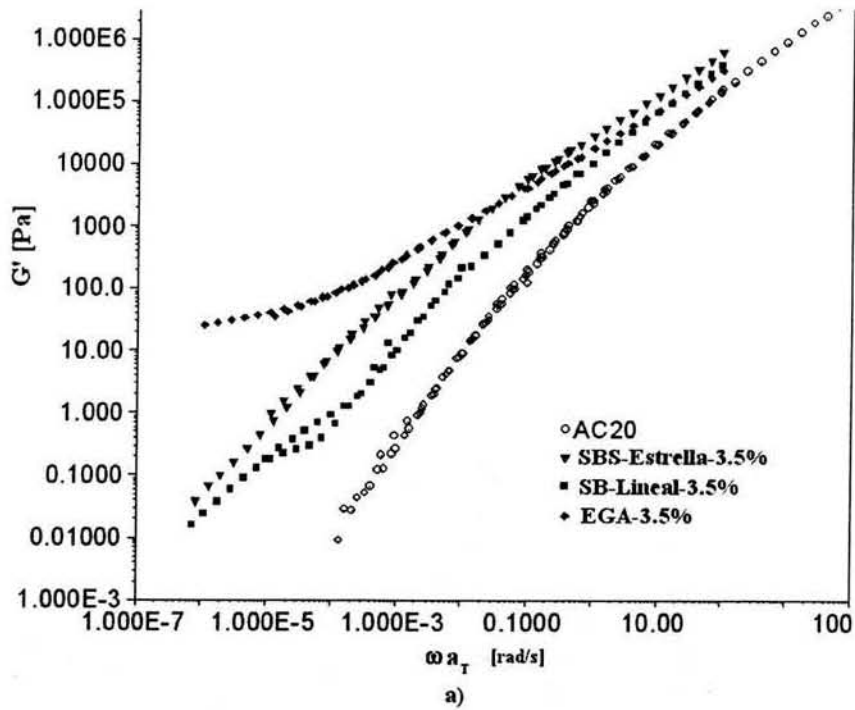
En la Gráfica 5.7.2.5 se muestran las curvas de módulo de almacenamiento (G') contra la frecuencia reducida para muestras modificadas con 3.5 y 12% de cada uno de los polímeros. A bajo contenido de polímero, las mezclas con EGA presentan el valor de G' mayor en el intervalo de bajas frecuencias, seguido por el SBS estrella y por último el SB lineal. Así, se esperaría que a temperaturas altas el mayor carácter elástico de las muestras de EGA provoque que tenga una mayor resistencia a la deformación por flujo, acanalamiento o “rutting”, mientras que los asfaltos con SB lineal, por ejemplo, no presentarán una mejora significativa. Por el contrario, en el intervalo de frecuencias altas, los asfaltos modificados con EGA tienen un valor de G' menor que el de los PMA hechos con SBS estrella, por lo que es de esperarse que a temperaturas más bajas las mezclas con EGA no tengan un buen funcionamiento, mientras que las de SBS estrella si lo tengan. Al aumentar el contenido de polímero al 12% se aprecia un aumento considerable en el valor de G' en la región de frecuencias bajas, siendo más evidente para las muestras con SBS estrella. En ese nivel de modificación se espera que las mezclas realizadas con SBS estrella funcionen mejor a temperaturas altas, o tengan un rendimiento semejante, que los asfaltos con EGA. En la zona de frecuencias altas sigue observándose que el EGA no contribuye mucho en la modificación y mejoramiento de las propiedades del asfalto, mientras que el SBS estrella y el SB lineal presentan un aumento en G' mayor, por lo que a baja temperatura se espera que estos polímeros refuercen más la resistencia del asfalto.

Como una forma de medir la susceptibilidad térmica de los asfaltos modificados, Carreau [2000] propuso el uso de un índice de susceptibilidad térmica elástica, definido como la relación entre los módulos de almacenamiento a 30 °C y a 60 °C a una frecuencia de 10 Hz, dado que este valor representa los ciclos de carga del tráfico actual. A su vez, Olivier y Tredrea [1996] definen también un índice de susceptibilidad térmica con base en el módulo complejo cortante a 20 y 60 °C como la relación de la diferencia de los módulos entre la diferencia de temperaturas. En este trabajo se calcularon dos índices de susceptibilidad térmica: uno definido en términos del módulo G' (elástico), y otro definido en términos de G'' (viscoso). Los índices son los siguientes:

$$ISTE = \log\left(\frac{G'(40^\circ C)}{G'(100^\circ C)}\right)$$

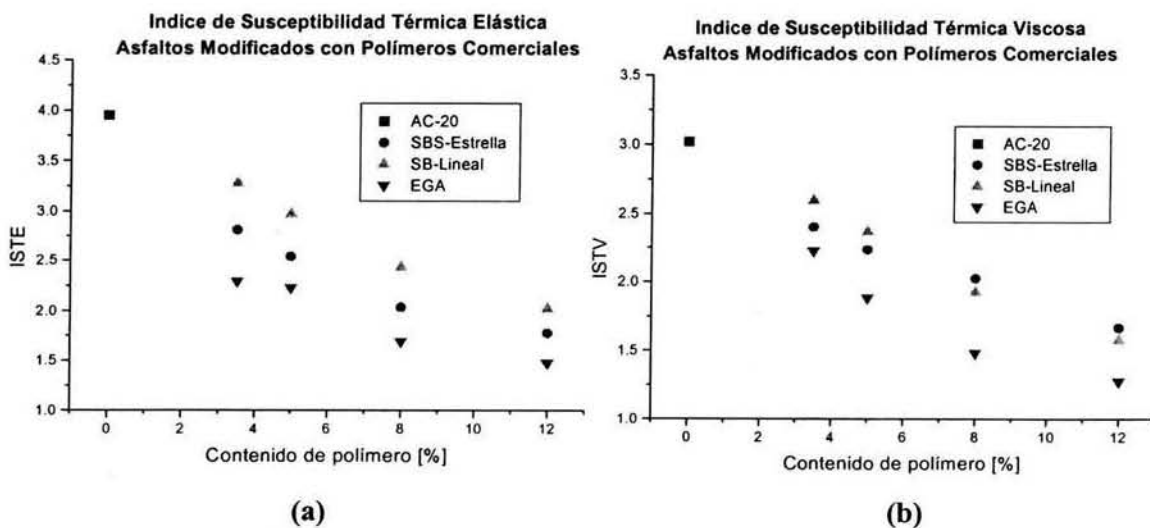
$$ISTV = \log\left(\frac{G''(40^\circ C)}{G''(100^\circ C)}\right)$$

donde ISTE es el índice de susceptibilidad térmica elástica e ISTV es el índice de susceptibilidad térmica viscosa, ambos calculados a una frecuencia de 10 rad/s.



Gráfica 5.7.2. 5 Módulo de almacenamiento contra frecuencia reducida para asfaltos modificados con 3.5% (a) y 12% (b) de polímero.

En la Gráfica 5.7.2.6 se muestran el ISTE y el ISTV contra el contenido de polímero para los PMA. Un valor grande de cualquiera de los índices de susceptibilidad térmica significa que el material se ve afectado en mayor grado por la temperatura, es decir, al cambiar la temperatura las propiedades reológicas se modifican de manera importante. En ambas gráficas se aprecia que al agregar polímero, incluso con un nivel de modificación bajo (3.5%), la susceptibilidad térmica del asfalto disminuye, por lo que los PMA tendrán un mejor desempeño a temperaturas altas. Al ir aumentando el contenido de polímero, la susceptibilidad térmica disminuye, indicando que la presencia de una mayor fracción de la fase polimérica en el asfalto provoca que las propiedades del material no se vean tan afectadas por el efecto de la temperatura. Las mezclas hechas con EGA son las que mostraron menores índices de susceptibilidad, seguidas por los PMA hechos con SBS estrella y finalmente los que contienen SB lineal, por lo que los asfaltos modificados con EGA mostraron que tienen módulos G' y G'' menos sensibles a los cambios de temperatura, mientras que las mezclas con SBS-Estrella y SB-Lineal muestran susceptibilidad diferente para G' (el más sensible es el SB-Lineal), es decir, el comportamiento elástico, pero mostraron susceptibilidad semejante para G'' , comportamiento viscoso, en función del incremento del contenido de polímero. Estos parámetros, a pesar de ser útiles para observar la dependencia de las funciones reológicas con la temperatura, pueden estar limitados para dar un panorama completo del comportamiento reológico de los materiales, por lo que es conveniente realizar pruebas de barrido de temperatura para completar la información.

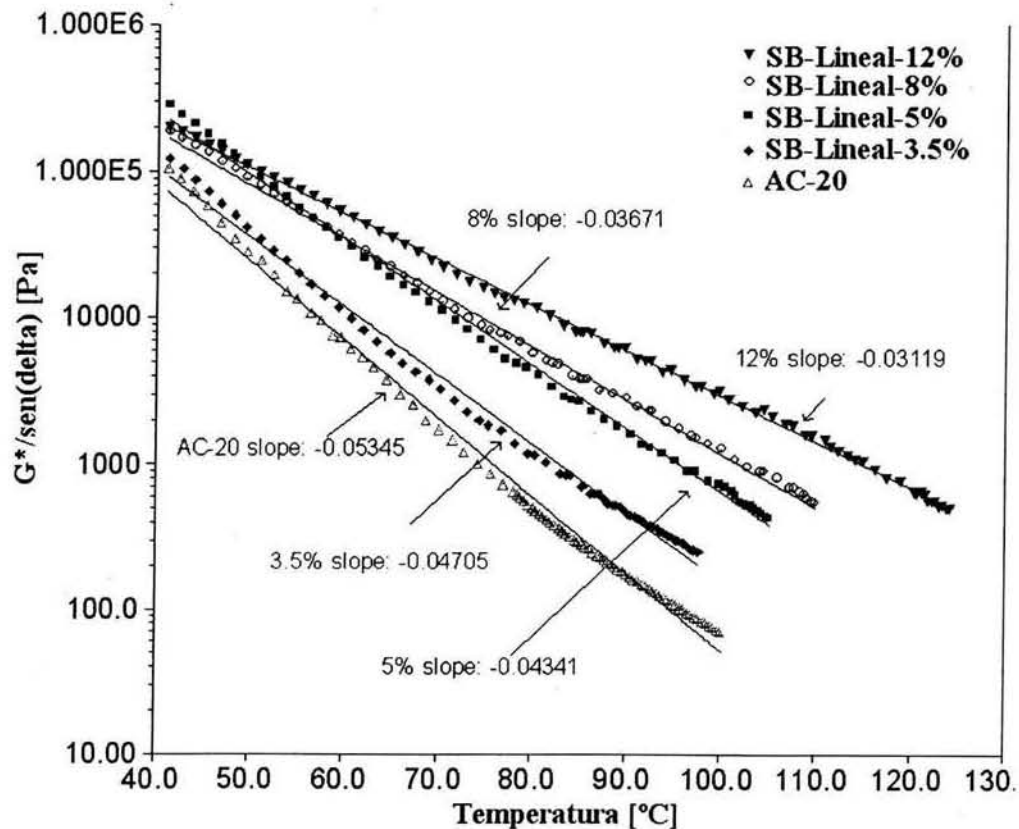


Gráfica 5.7.2. 6 Índice de susceptibilidad térmica (a) elástica y (b) viscosa contra contenido de polímero.

V.7.3 Análisis del comportamiento reológico como función de la temperatura

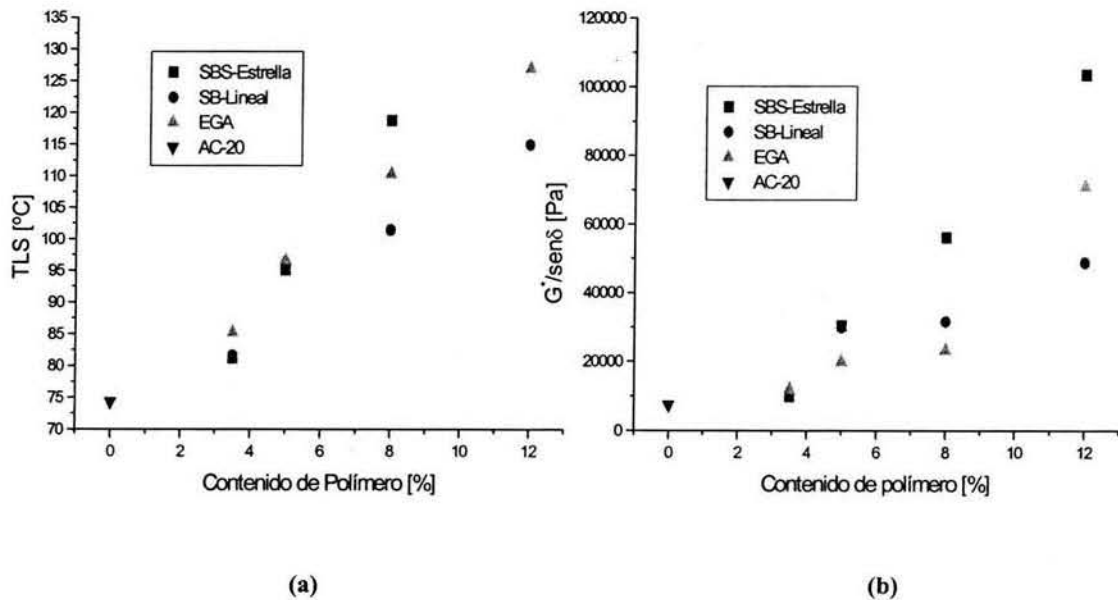
De acuerdo a las investigaciones del SHRP un parámetro útil que se relaciona con el acanalamiento o “rutting”, es la función $G^*/\text{sen}\delta$, pues un incremento en el valor de ésta, significa una mayor resistencia al acanalamiento. Las pruebas de rampa de temperatura se realizaron a una frecuencia de 10 rad/s; con los datos obtenidos se trazó la grafica $G^*/\text{sen}\delta$ contra la temperatura.

A manera de ejemplo, en la Gráfica 5.7.3.1 se muestran los resultados de $G^*/\text{sen}\delta$ para asfaltos modificados con SB lineal como función de la temperatura, mostrándose además la pendiente de las curvas para apreciar la susceptibilidad térmica de la función reológica. Se observa que la presencia de polímero se traduce en un incremento de $G^*/\text{sen}\delta$ en todo el intervalo de temperatura y al aumentar el contenido de polímero $G^*/\text{sen}\delta$ aumenta y la pendiente de las curvas disminuye, lo cual indica que el aumento de la fracción de la fase polimérica propicia que el material sea menos sensible a los cambios de temperatura.



Gráfica 5.7.3. 1 Parámetro de acanalamiento ($G^*/\text{sen}\delta$) contra temperatura.

Con el fin de comparar los materiales y observar el efecto del tipo de polímero y del contenido del mismo, se tomó el valor de temperatura límite superior o TLS, que es la temperatura a la cual $G^*/\text{sen}\delta$ vale 1000 Pa y el valor del factor de acanalamiento, $G^*/\text{sen}\delta$, a 60 °C (Gráfica 5.7.3.2). La temperatura límite superior y el factor de acanalamiento son mejorados debido a una mayor respuesta elástica del material y la magnitud de este incremento depende directamente del contenido de polímero. Al aumentar la fase polimérica en la mezcla los materiales tienen una mayor resistencia a la deformación permanente provocada por el aumento de temperatura. Esta mayor resistencia puede apreciarse al comparar las curvas de $G^*/\text{sen}\delta$ que se muestran en la Gráfica 5.7.3.1. La magnitud de las curvas del factor de acanalamiento va aumentando conforme el contenido de polímero es mayor, lo que significa que se necesita una mayor energía para poder deformar al material. Estos resultados están en concordancia con los trabajos realizados por Lu al trabajar con asfaltos modificados con SBS, en donde encontró la misma tendencia del factor de acanalamiento con el contenido de polímero [Lu e Isacsson 1997].



Gráfica 5.7.3. 2 (a) Temperatura límite superior (TLS) y (b) parámetro de acanalamiento ($G^*/\text{sen}\delta$) contra contenido de polímero.

Los resultados obtenidos de las pruebas de rampa de temperatura arrojan la misma conclusión que se obtuvo de las pruebas en función de la frecuencia acerca de la

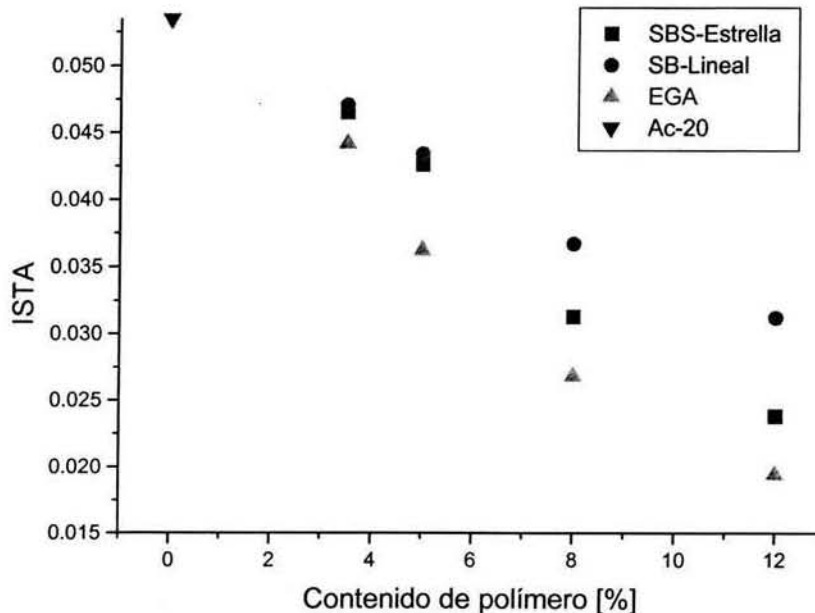
susceptibilidad térmica de los materiales. Definiendo un nuevo índice de susceptibilidad térmica como el valor absoluto de la pendiente de la curva de $G^*/\text{sen}\delta$:

$$\text{ISTA} = | \text{pendiente}(G^*/\text{sen}\delta) |$$

donde ISTA es índice de susceptibilidad térmica de acanalamiento.

Hay que resaltar que todos los índices de susceptibilidad térmica fueron definidos y calculados a la misma frecuencia, es decir, a 10 rad/s.

Al igual que el ISTE, los resultados que se muestran en la Gráfica 5.7.3.3 indican que las mezclas realizadas con EGA tienen una menor sensibilidad a los cambios de temperatura, seguidos por los asfaltos modificados con SBS estrella y finalmente los hechos con SB lineal. Sin embargo, a diferencia del ISTE, a bajo contenido de polímero (3.5 y 5%), el ISTA no muestra gran diferencia entre las mezclas con SB lineal y SBS estrella, mientras que con contenidos altos (8 y 12%) la diferencia entre las susceptibilidades de ambos tipos de PMA es comparable entre los dos índices. Por el contrario, el ISTV no concuerda en los resultados para las mezclas con alto contenido de polímero. Dado que el cálculo del ISTA resulta de llevar a cabo una prueba de rampa de temperatura, en principio debe ser un parámetro que represente mejor la susceptibilidad térmica de los asfaltos modificados, aunque es posible emplear otros parámetros obtenidos de pruebas de barrido de frecuencia, como el ISTE.



Gráfica 5.7.3. 3 Índice de Susceptibilidad Térmica de Acanalamiento (ISTA) contra contenido de polímero.

VI. CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo fue estudiar las propiedades mecánicas de asfaltos modificados con copolímeros de estireno-butadieno (SBR) y un terpolímero de etileno-acrilato de butilo-metacrilato de glicidilo (EGA) a baja y alta temperaturas, empleando varias técnicas de caracterización, para comprender el comportamiento mecánico de los asfaltos modificados con polímero.

Se partió de la siguiente hipótesis: en las condiciones que se llevaron a cabo las mezclas de asfalto y polímero, la presencia del polímero provoca un cambio en las propiedades mecánicas del asfalto y las técnicas de caracterización aplicadas permiten determinar dicho cambio.

Así, para alcanzar tal objetivo, se determinó la morfología de los PMA, a través de microscopía de fluorescencia; la resistencia a la fractura a través de pruebas de impacto dinámico por caída de dardo (Dynatup); la resistencia a la deformación lenta (creep) empleando un analizador mecánico dinámico (DMA); y el comportamiento reológico a través de pruebas oscilatorias de tipo cortante de pequeña amplitud.

Se pudo observar que al aumentar el contenido de polímero en el asfalto hubo un cambio en la morfología de las fases presentes en la mezcla; conforme se agrega más polímero, la fracción volumétrica de la fase polimérica se incrementa, de tal manera que al alcanzar un cierto contenido de polímero (en general arriba de 8%) se forma una fase polimérica continua. Además, la morfología de las fases en el PMA también depende de las características de los polímeros usados como modificadores, tales como la composición química, la estructura y el peso molecular del polímero. El cambio de la morfología de las fases y el aumento en la fracción volumétrica de la fase polimérica tiene un efecto notorio sobre las propiedades mecánicas del asfalto. Por lo que se refiere al comportamiento mecánico del asfalto modificado, se observó que conforme se agrega más polímero, el comportamiento mecánico de los PMA's a baja temperatura pasa de ser frágil, a ser frágil-dúctil. Los mecanismos de propagación de la fractura también se modifican por el aumento en la fracción volumétrica de la fase polimérica, debido a que ésta tiene una mayor capacidad de disipar los esfuerzos a los que se somete el material, lo que se ve reflejado en un aumento en la energía de fractura. Como era de esperarse, el tipo de polímero influye sobre los mecanismos de disipación de la fractura: los PMA

con copolímeros SB presentaron un mecanismo de tipo grieta-enlazada, que conlleva una gran disipación de energía por deformación plástica de los dominios de polímero; en tanto que los modificados con EGA mostraron que la propagación de la fractura se llevaba a cabo a través de la matriz frágil de asfalto. Esto explica porqué el terpolímero EGA no mejora en la resistencia a la fractura del asfalto a baja temperatura, a diferencia de los copolímeros SB que sí lo hacen. Al comparar los resultados de los SB, se observó que el SBS-Estrella obtuvo el mayor valor de energía de fractura a bajas concentraciones de polímero (3.5%), mientras que el SB-Lineal dio mejores resultados a concentraciones altas (12%).

Las pruebas de deformación lenta mostraron que un aumento en el contenido de polímero provoca que el valor de capacitancia mecánica aumente y que, con respecto a la temperatura a la cual se lleva a cabo esta prueba, la capacitancia mecánica de los PMA disminuye conforme disminuye la temperatura de la prueba. Por otro lado, los PMA modificados con EGA mostraron mayores valores de capacitancia mecánica que aquellos modificados con copolímeros SB. Por lo que toca a la rigidez a 60 segundos, ésta disminuye conforme aumenta el contenido de polímero y aumenta al incrementarse la temperatura de la prueba.

Al modelar los resultados de la prueba de deformación lenta, los mejores ajustes se obtuvieron al aplicar el modelo de Burger (modelo mecánico de cuatro elementos). Se observó que el valor de los parámetros de este modelo: el módulo elástico (E_1) y la viscosidad (η_3) son función del contenido de polímero en el asfalto, de tal forma que al aumentar el contenido de polímero E_1 y η_3 disminuían. Del mismo modo, estos parámetros se relacionaron con $S(60)$ a diferentes temperaturas de prueba, mostrando que al aumentar $S(60)$ tanto E_1 y η_3 incrementan su valor. La energía de fractura y $S(60)$ guardan una relación que indica que al aumentar $S(60)$ la energía de fractura disminuye, debido al comportamiento frágil atribuido a los materiales rígidos. Sin embargo, esta relación depende en gran medida del tipo de polímero usado como modificador y de la temperatura de prueba.

En cuanto a la posibilidad de aplicar el principio de superposición tiempo temperatura (PSTT) para construir curvas maestras y de diagramas Black de los PMA, se encontró que al aumentar el contenido de polímero existen mayores desviaciones de la simplicidad termorreológica. Las desviaciones observadas en los PMA con SBS-Estrella fueron menores que las observadas en los SB-Lineal y EGA. Por otra parte, las

pruebas reológicas a alta temperatura mostraron que al aumentar el contenido de polímero en el asfalto el módulo de almacenamiento, G' , aumentaba, existiendo mayor diferencia en la zona de baja frecuencia. Los PMA con EGA mostraron mayores valores de G' en la zona de baja frecuencia, seguido por aquellos con SBS-Estrella y por último los modificados con SB-Lineal. Para facilitar la evaluación de la susceptibilidad térmica de los diferentes PMA's, se definieron tres índices: ISTE, a partir del módulo elástico G' ; ISTV, a partir del módulo viscoso G'' ; e ISTA, a partir del factor de acanalamiento $G^*/\sin\delta$. Los tres permiten determinar la susceptibilidad térmica del material, pero se prefiere el ISTA, porque éste se obtiene de una prueba de barrido de temperatura. Al aumentar el contenido de polímero en el asfalto los tres índices disminuyen, lo que indica menor susceptibilidad térmica. De los tres modificadores, el EGA fue el que redujo en mayor medida la susceptibilidad térmica, seguido por el SBS-Estrella y finalmente el SB-Lineal.

Finalmente, se observó que al incrementarse el contenido de enlaces 1,2 vinilos en el bloque de PB de los modificadores SBS-Lineales ocurren cambios importantes en las propiedades de los PMA: la energía de fractura disminuye, la rigidez aumenta y la viscosidad del asfalto aumenta.

Los resultados de este trabajo permiten sugerir que en futuras investigaciones de las propiedades mecánicas de asfaltos modificados con polímeros, se podría continuar el estudio de la resistencia a la fractura a baja temperatura, a través de pruebas dinámicas de impacto, buscando correlacionar los parámetros obtenidos con esta técnica con los que se obtienen con técnicas que se han aplicado más ampliamente, como DMA a baja temperatura, para tener una visión más amplia del comportamiento de estos materiales compuestos.

Referencias

1. Adedeji, A., T. Grünfelder, F. Bates, C. Macosko; "Asphalt modified by SBS triblock copolymer: structure and properties"; *Polym. Eng. Sci.*, **36**, No. 12, 1996, 1707-1723
2. ASTM D 3763-95a Standard test method for High speed puncture properties of plastics using load and displacement sensors.
3. ASTM-D 36-86 (Reapproved 1989) Standard test method for softening point of bitumen (ring and ball apparatus).
4. ASTM-D 4402-87 Standard test method for viscosity determinations of unfilled asphalts using the Brookfield thermosel apparatus.
5. ASTM-D 5-83 Standard test method for penetration of bituminous materials.
6. ASTM-D XXX2-93 Standard test method for determining the flexural creep stiffness of asphalt binder using the bending beam rheometer (BBR).
7. Becker, Y., M. Méndez, Y. Rodríguez; "Polymer Modified Asphalt", *Visión Tecnológica*, **V 9**, 2001; 39-50;
(http://www.pdvsa.com/intevp/vision_tecnologica/visionV9N2/TEXTO-198.pdf)
8. Bhurke, A., E. Shin, L. T. Drzal; "Fracture morphology and fracture toughness measurement of polymer modified asphalt concrete"; *Transportation Research Record*, **V 1590**; 1997; 23-33
9. Blanco, R., Rodríguez, R., García Garduño, M., Castaño, V.; "Morphology and tensile properties of styrene-butadiene copolymer reinforced asphalt"; *J. Appl. Polym. Sci.*; **V 56**; 1995; 57-64
10. Blankenship, P. B., A. Myers, A. Clifford, T. Thomas, H. King, G. King; "Are all PG 70-22s the same? Lab tests on KY I-64 field samples"; *Asphalt Paving Technology*; **V 67**; 1998; 493-552
11. Bonnot, J.; "Rheologische Eigenschaften von Bitumen – Interpretation der Prüfergebnisse (1)"; *Bitumen*, **V 58**, No 4; 1996; 162-172
12. Bonnot, J.; Rheologische Eigenschaften von Bitumen – Interpretation der Prüfergebnisse (2); *Bitumen*, **V 59**, No 1; 1997; 6-17
13. Bouldin, M. G., J. H. Collins, A. Berker; "Rheology and microstructure of polymer/asphalt blends"; *Rubber Chemistry & Technology*; **64**, No. 4; 1990; 577-600
14. Braz, D., R. Lopes, L. da Motta; "Computed tomography: an evaluation of the effect of adding polymer to asphaltic mixtures used in paving"; *Applied Radiation and isotopes*; **53**, 2000, 725-729
15. Brülé, B., Y. Brion, A. Tanguy; "Paving asphalt polymer blends: relationships between composition, structure and properties"; *Asph. Pav. Tech.*, **V 57**, 1988, 41-64
16. Buttlar, W. G., R. Roque, B. Reid; "Automated procedure for generation of creep compliance master curve for asphalts mixtures"; *Transportation Research Record*, **V 1630**; 1998; 28-36
17. Button, J., D. N. Little, Y. Kim, J. Ahmed; "Mechanistic evaluation of selected asphalt additives"; *Asph. Pav. Tech.*, **V 56**, 1987, 62-90
18. Carreau, P. J.; M. Bousmina; F. Bonniot; "The viscoelastic properties of polymer-modified asphalts"; *Can. J. Chem. Eng.*; **V 78**; 2000; 495-503

19. Champion, L., J. Gerard, P. Planche, D. Martin, D. Anderson; "Low temperature fracture properties of polymer modified asphalts relationships with the morphology"; *J. Mater. Sci.*; **36**; 2001; 451-460
20. Christensen, D. W., Y. A. Mehta; "Reference standards for use with indirect tension test"; *Transportation Research Record*, **V 1630**; 1998; 37-41
21. Costello, B.A. de L.; "The use of the method of incomplete creep to asses the resistance to rutting of bituminous materials"; *TA Instruments*
22. Crossley, G., S. A. Hesp; "New class of reactive polymer modifiers for asphalts"; *Transportation Research Record*, **V 1728**; 2000; 52-59
23. Crossley, G. A., S. A. Hesp; "New class of reactive polymer modifiers for asphalt"; *Transportation Research Record*, **V 1728**; 2000; 68-74
24. Daniel, J. S., Y. R. Kim, Hyun-Jong Lee; "Effects of aging on viscoelastic properties of asphalt-aggregate mixtures"; *Transportation Research Record*, **V 1630**; 1998; 21-27
25. Dongré, R., M. G. Bouldin, D. A. Maurer ; "Field validation of new superpave low-temperature binder specification procedure"; *Transportation Research Record*, **V 1728**; 2000; 60-67
26. Drescher, A., D. E. Newcomb, w. Zhang; "Interpretation of indirect tension test based on viscoelasticity"; *Transportation Research Record*, **V 1590**; 1997; 45-52
27. Escobar, V.; "Estudio de la relación estructura-propiedades de copolímeros funcionalizados de estireno-butadieno, hidrogenados selectivamente"; *Facultad de Química, UNAM*; 1999
28. Ferry, J.; "Viscoelastic properties of polymers"; *Wiley and Sons*; New York; 1980
29. Fortier, R., T. S. Vinson ; "Low temperature cracking and aging performance of modified asphalt concrete specimens"; *Transportation Research Record*, **V 1630**; 1998; 77-86
30. Garcés-Rodríguez, M., G. Morrison, J. vanLoon, S. A. Hesp; "Low temperature failure in particulate filled asphalt binders and asphalt concrete mixes"; *Asphalt Paving Technol.*, **V 65**; 1996; 159-186
31. Hernández, G., R. Rodríguez, R. Blanco, V. Castaño; "Mechanical properties of the composite asphalt-styrene-butadiene copolymer at high degree of modification"; *Intern. J. Polymer. Mater.*; **35**, 1997; 129-144
32. Herrera, R.; "Estudio reológico de mezclas maltenos-copolímeros estireno-butadieno"; *Tesis de maestría*; *Facultad de Química, UNAM*, 2003
33. Hesp, S., T. Terlouw, W. C. Vonk; "Low temperature performance of SBS-modified asphalt mixes"; *Asph. Pav. Tech.*, **V 69**, 2000, 41-64
34. Hoare, T. R., S. A. Hesp; "Low temperature fracture testing of asphalt binders"; *Transportation Research Record*, **V 1728**; 2000; 36-42
35. Hsieh, H. L.; R. P. Quirk; "Anionic Polymerization. Principles and practical applications"; *Marcel Dekker, Inc.*; 1996; USA
36. Instron Dynatup 8250 Drop Weight Impact Tester: Operating Instructions
37. Isacsson, U., H. Zeng; "Cracking of asphalt at low temperature as related to bitumen rheology"; *J. Mater. Sci.*; **33**; 1998; 2165-2170
38. Jones, S. D., K. C. Mahboub, R. M. U. Bahia; "Applicability of Superpave to modified asphalts"; *Transportation Research Record*, **V 1630**; 1998; 42-50
39. Judycki, J., B. Dolzycki, J. Dembowski; "Einfluss von Additiven in Bitumen auf die Eigenschaften von Splitt-Mastix-Asphalt bei tiefen Temperaturen"; *Bitumen*; **V 60**, No. 1; 1998; 32-33

40. Khosla, N. P., S. Z. Zahran; "A mechanistic evaluation of mixes containing conventional and polymer modified (Styrelf) asphalts"; *Asph. Pav. Tech.*, **V 57**, 1988, 274-302
41. Kim, K. W., M. El Hussein; "Variation of fracture toughness of asphalt concrete under low temperature"; *Construction and Building Materials*, **V 11**, Nos 7-8; 1997; 403-411
42. Kraus, G., K. W. Rollmann; "Morphology and mechanical behavior of bitumens modified with butadiene-styrene block copolymers"; *Research & Development Report*, July 8, 1980
43. Kraus, G.; "Modification of asphalt by block polymers of butadiene and styrene"; *Rubber Chemistry & Technology*; **55**, No. 5; 1982; 1389-1402
44. Lacroix, C., M. Aressy, P. Carreau; "Linear viscoelastic behavior of molten polymer blends: a comparative study of the Palierne and Lee and Park models"; *Rheol. Acta*; **V. 36**; 1997; 416-428
45. Lesueur, D., J. F. Gerard, P. C. Claudy, J. M. Letoffe, J. P. Planche, D. Martin; "A structure related model to describe asphalt linear viscoelasticity"; *J. Rheol.*; **V 45**, No. 5; 1996; 813-836
46. Lesueur, D., J. F. Gerard, P. C. Claudy, J. M. Letoffe, J. P. Planche, D. Martin; "Polymer modified asphalts as viscoelastic emulsions"; *J. Rheol.*; **V 42**, No. 5; 1998; 1059-1074
47. Lewandowski, L. H.; "Polymer modification of paving asphalt binders"; *Rubber Chemistry & Technology*; **67**, no. 3; 1994; 447-480
48. Li, G., S. Pang, Y. Zhao; "Micromechanical modeling of polymer modified asphalt at low temperatures"; *Journal of Elastomers and Plastics*; **V. 32**; 2000; 283-301
49. Lu, X., U. Isacson; "Laboratory Investigation of polymer modified bitumens containing SEBS, EVA and EBA", S.T.; S.E.; 1997
50. Lu, X.; "On polymer modified road bitumens"; report for the Royal Institute of Technology of Sweden, 1997
51. Lu, X., U. Isacson; "Compatibility and storage stability of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens"; *Materials and Structures*, **V. 30**, 1997; 1-9
52. Lu, X., U. Isacson; "Modification of road bitumens with thermoplastic polymers"; *Polymer Testing*; **V 20**, 2001; 77-86
53. Maciel Luna, M. G.; "Reología de polímeros empleados en fluidos de perforación de pozos petroleros"; Tesis de Maestría en Ingeniería Química (Procesos); Facultad de Química, UNAM
54. Marasteanu, M., D. A. Anderson; "Establishing linear viscoelastic conditions for asphalts binders"; *Transportation Research Record*, **V 1728**; 2000; 1-6
55. Martínez-Boza, F., P. Partal, F. Navarro, C. Gallegos; "Rheology and microstructure of asphalt binders"; *Rheol. Acta*, **40**; 2001, 135-141
56. Menard, K. P.; *Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction*; CRC Press; 1999
57. Morrison, G. R., J. K. Lee, S. A. Hesp; "Chlorinated polyolefins for asphalt binder modification"; *J. Appl. Polym. Sci.*; **V 54**; 1994; 231-240
58. Morrison, G. R., S. A. Hesp; "A new look at rubber-modified asphalts binders"; *J. Mater. Sci.*; **V. 30**, No. 10; 1995; 2584-2590
59. Mull, M. A., K. Stuart, A. Yehia; "Fracture resistance characterization of chemically modified crumb rubber asphalts pavements"; *J. Mater. Sci.*; **V 37**; 2002; 557-566

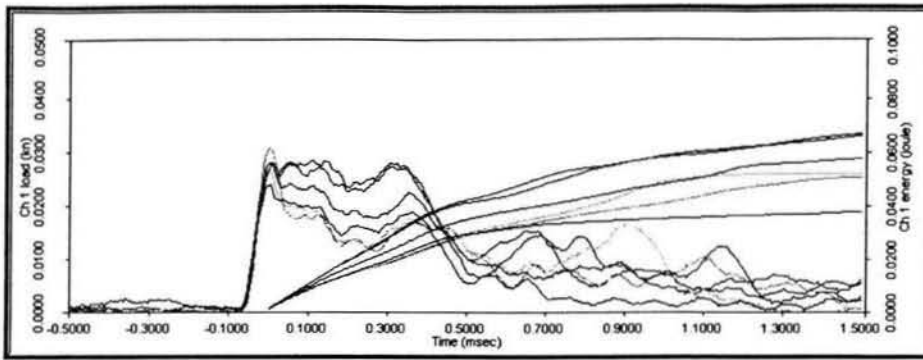
60. Nadkarni, V., A. Shenoy, J. Mathew; "Thermomechanical behavior of modified asphalts"; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*; **Vol. 24**, No. 3, 1985; 478-484
61. Oliver, J. W. H., P. F. Tredrea; "The change in properties of polymer modified binders with simulated field exposure"; *Asphalt Paving Technology*, **V 65**; 1996; 570-603
62. Palade, L. I., P. Attané, S. Camaro; "Linear viscoelastic behavior of asphalt and asphalt based mastic"; *Rheol. Acta* ; **V 39**, 2000; 180-190
63. Piazza, S., A. Arcozzi, C. Verga; "Modified bitumens containing thermoplastic polymers"; *Rubber Chemistry & Technology*; **53**, 1980; 994-1005
64. Rong-Ming Ho, A. Adedeji, D. Giles, D. Hajduk, C. Macosko, F. Bates; "Microstructure of triblock copolymers in asphalt oligomers"; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*; **V. 35**, 1997; 2857-2877
65. Roque, R., W. Buttlar, B. E. Ruth, S. W. Dickinson; "Short-loading-time stiffness from creep, resilient modulus, and strength test using superpave indirect tension test"; *Transportation Research Record*, **V 1630**; 1998; 10-20
66. Shenoy, A.; "Developing unified rheological curves for polymer-modified asphalts – Part I. Theoretical analysis"; *Mater. Struct.*; **V 33**; 2000; 425-429
67. Shenoy, A.; "Developing unified rheological curves for polymer-modified asphalts – Part II. Experimental verification"; *Mater. Struct.*; **V 33**; 2000; 430-437
68. Sherwood, J. A., N. L. Thomas, X. Qi; *Transportation Research Record*, **V 1630**; 1998; 53-61
69. Shim-Ton, J., K. Kennedy, M. Piggott, R. Woodhams; "Low temperature dynamic properties of bitumen-rubber mixtures"; *Rubber Chemistry and Technology*, **53**, 1979; 88-106
70. Smith, B. J., S. A. Hesp; "Crack pinning in asphalt mastic and concrete"; *Transportation Research Record*, **V 1728**; 2000; 75-81
71. Stastna, J., L. Zanzotto, O. Vacin; "Damping of shear vibrations in asphalt modified with styrene-butadiene-styrene polymer"; *Transportation Research Record*, **V 1728**; 2000; 15-20
72. Superpave, "Performance graded asphalt binder specification and testing" by Asphalt Institute Superpave, SP-1; 1995
73. The shell Bitumen handbook
74. Varma, R., H. Takeichi, J. I. All, Y. Ozawa, T. Kyu; "Miscibility studies on blends of kraton block copolymer and asphalt"; *Polymer*; **43**, 2002; 4667-4671
75. Wang, H., D. G. Thompson, J. R. Schoonover, S. Aubuchon, R. A. Palmer; *Macromolecules*; **V. 34**; 2001; 7084-7090
76. Wen, G., Y. Zhang, K. Sun, Z. Chen; "Vulcanization characteristics of asphalt/SBS blends in the presence of sulfur"; *J. Appl. Polym. Sci.*; **82**, 2001; 989-996
77. Wen, G., Yong Zhang, Yinxi Zhang, K. Sun, Y. Fan; "Rheological characterization of storage stable SBS modified asphalts"; *Polymer Testing*; **V 21**; 2002; 295-302
78. Wloczysiak, P., A. Vidal, E. Papirer; "Relationships between rheological properties, morphological characteristics, and composition of bitumen-styrene butadiene copolymers mixes. I. A three phase system"; *J. Appl. Polym. Sci.*; **V. 65**; 1997; 1595-1607
79. Wloczysiak, P., A. Vidal, E. Papirer; "Relationships between rheological properties, morphological characteristics, and composition of bitumen-styrene

-
- butadiene copolymers mixes. I. A thermodynamical interpretation"; J. Appl. Polym. Sci.; V. 65; 1997; 1609-1618
80. Zanzotto, L., J. Stastna, K. Ho; "Characterization of regular and modified bitumens via their complex modulus"; J. Appl. Polym. Sci.; V 59; 1996; 1897-1905
81. Zhai, H., H. Bahia, S. Erickson; "Effect of film thickness on rheological behavior of asphalt binders"; Transportation Research Record, V 1728; 2000; 7-14
82. Zhu, H.; "A contact mechanism based theory of Maxwell matrix composites"; Inter. J. Sol. and Struc.; V. 38; 2001; 4477-4488
83. <http://www.dupont.com/asphalt/react.html>

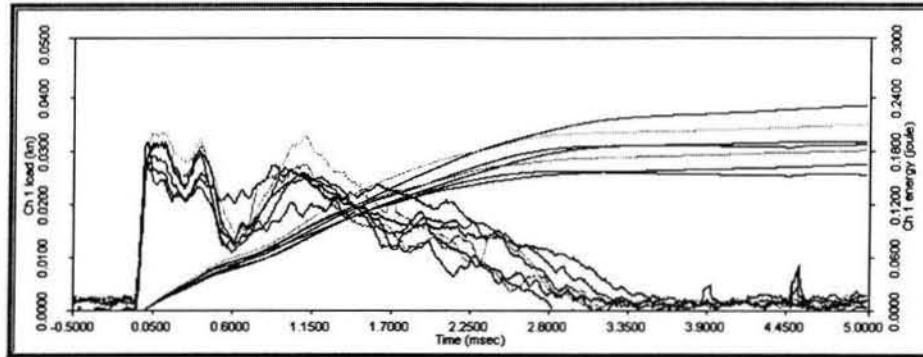
APÉNDICE A

Curvas de Carga vs Tiempo.

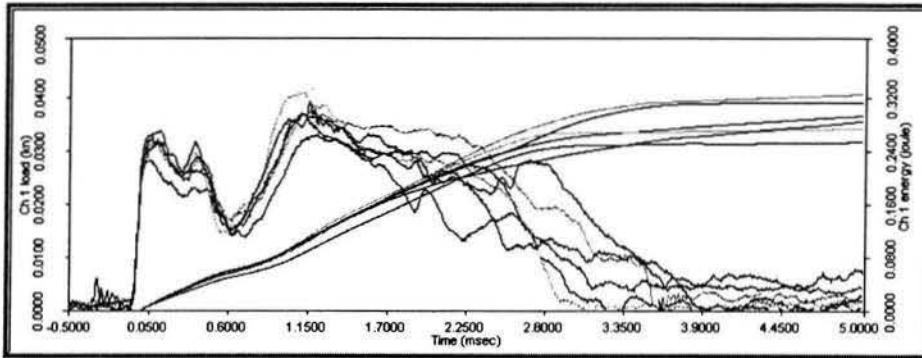




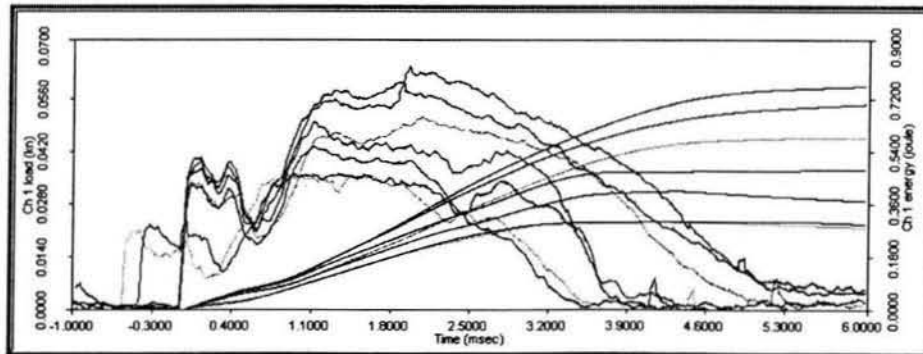
Gráfica A.1 AC20



Gráfica A.2 SBS-Estrella-3.5%

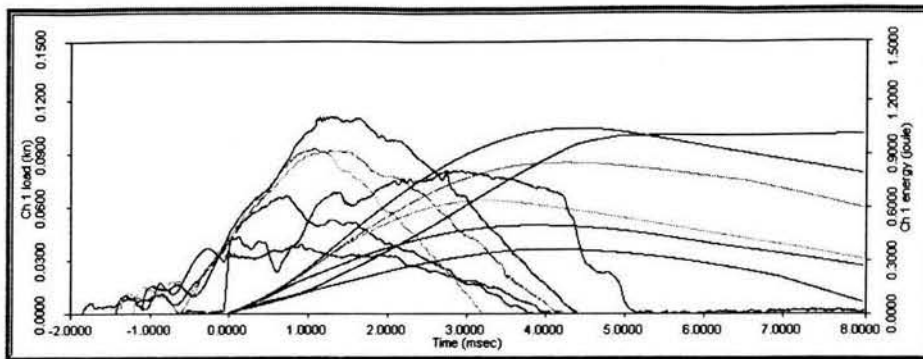


Gráfica A.3 SBS-Estrella-5%

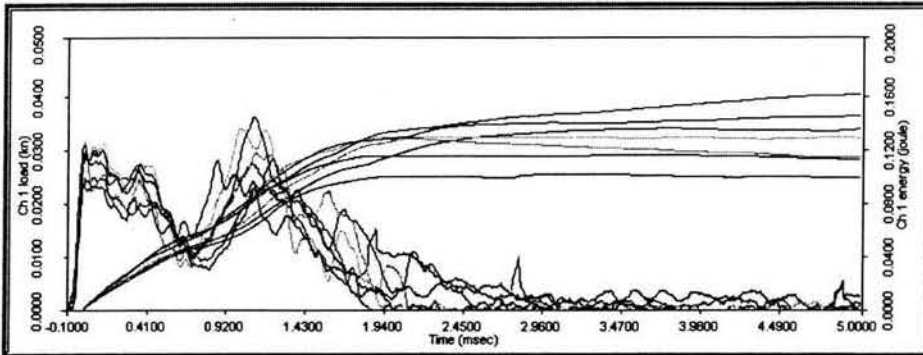


Gráfica A.4 SBS-Estrella -8%

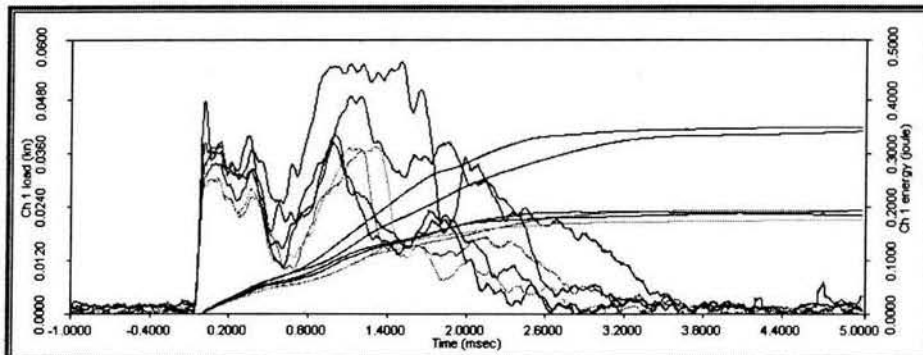




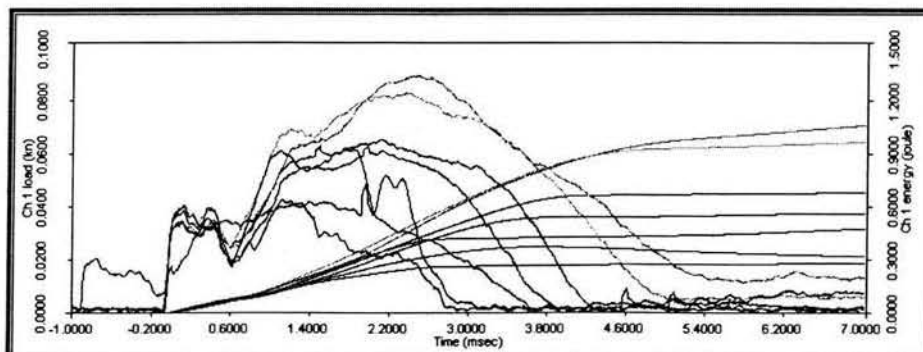
Gráfica A.5 SBS-Estrella -12%



Gráfica A.6 SB-Lineal-3.5%

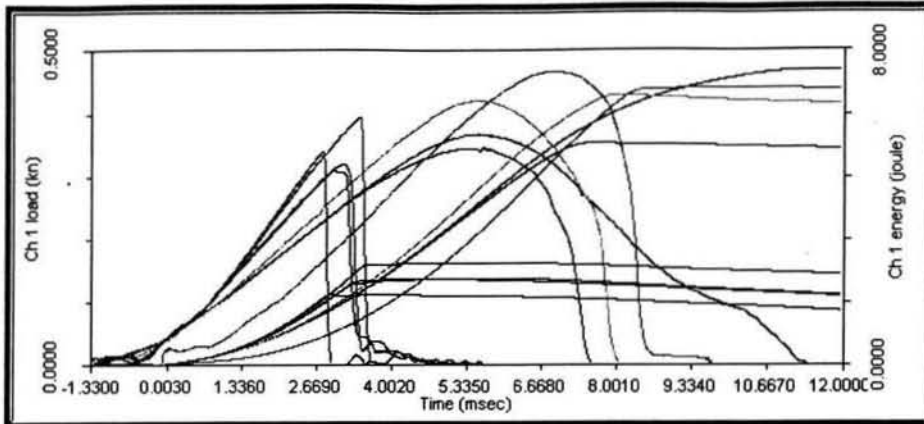


Gráfica A.7 SB-Lineal -5%

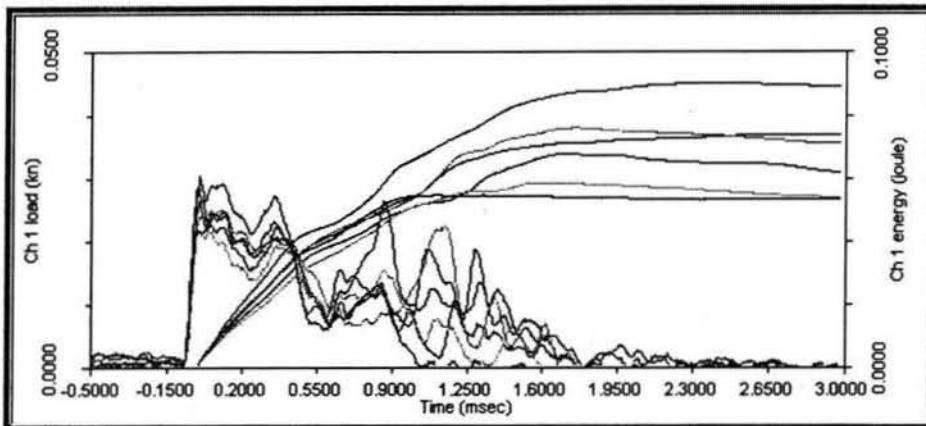


Gráfica A.8 SB-Lineal -8%

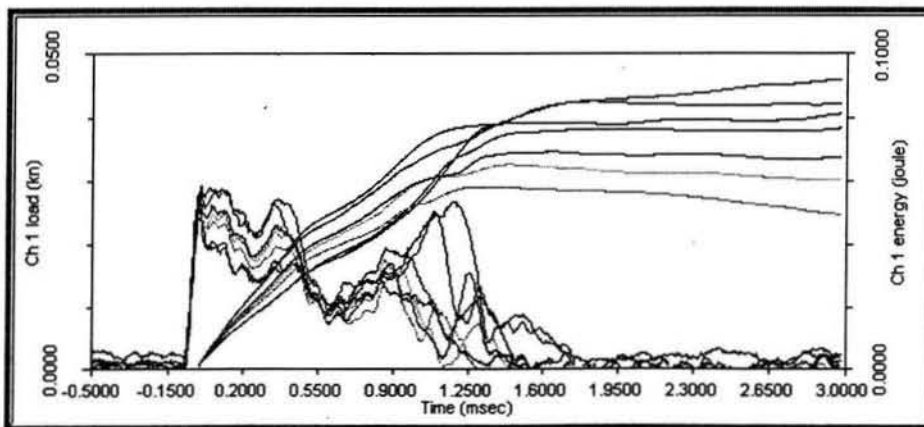




Gráfica A.9 SB-Lineal -12%

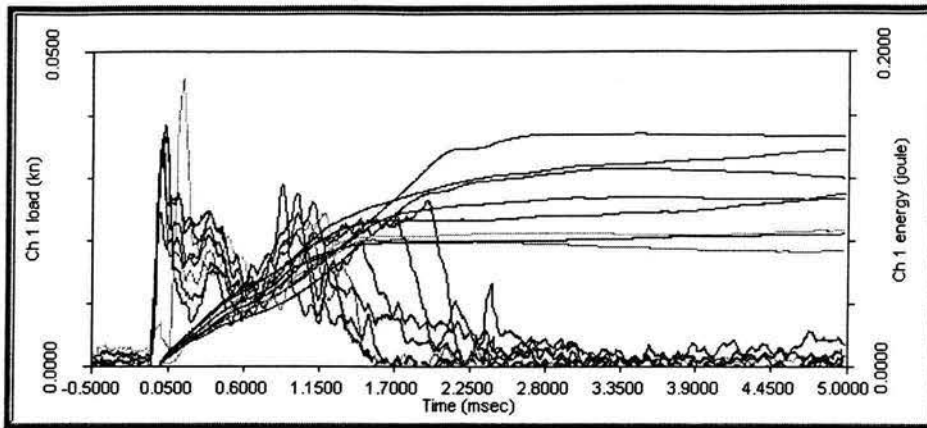


Gráfica A.10 EGA-3.5%

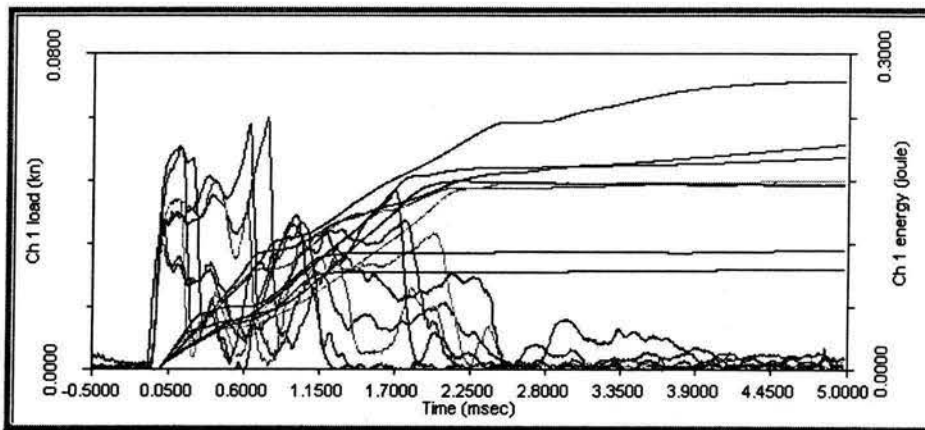


Gráfica A.11 EGA-5%





Gráfica A.12 EGA-8%



Gráfica A.13 EGA-12%

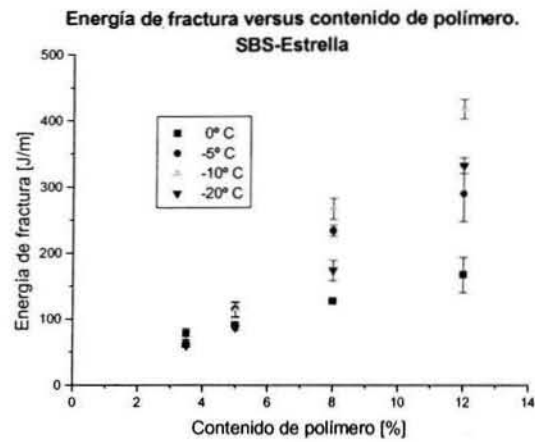


APÉNDICE B

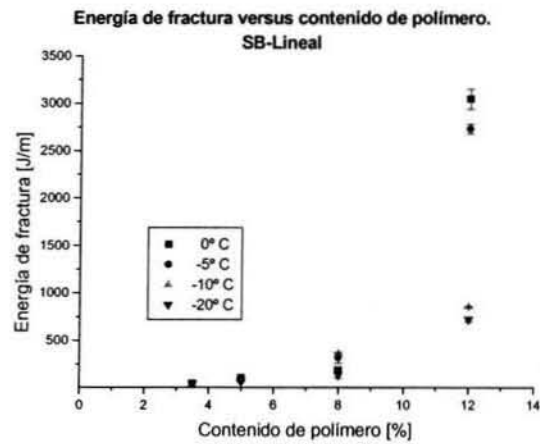
Resultados Dynatup



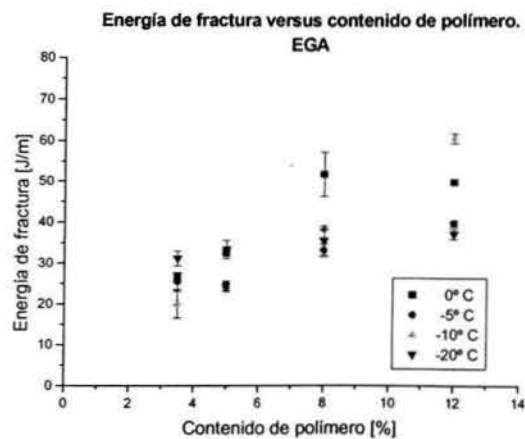
B.1 Energía de fractura versus contenido de polímero.



Gráfica B. 1 EF versus contenido de polímero SBS-Estrella.



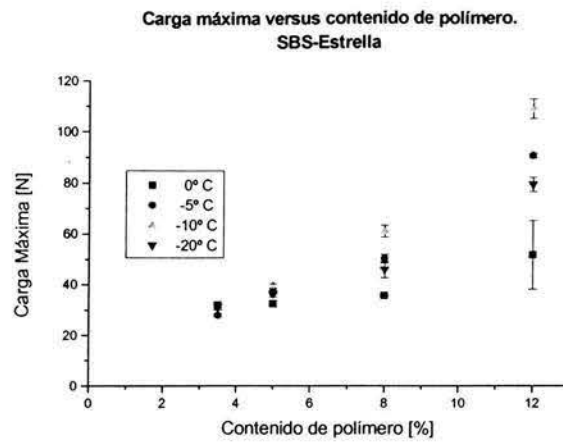
Gráfica B. 2 EF versus contenido de polímero SB-Lineal.



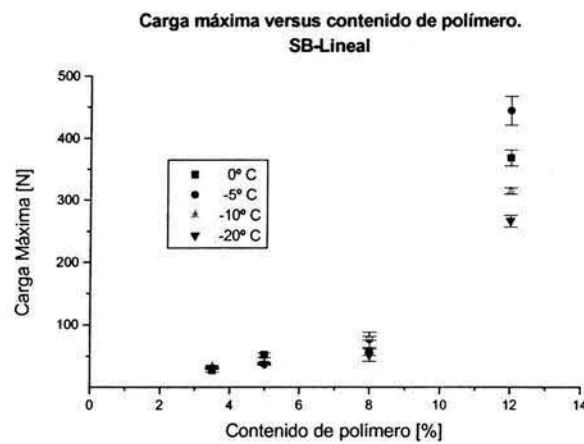
Gráfica B. 3 EF versus contenido de polímero EGA.



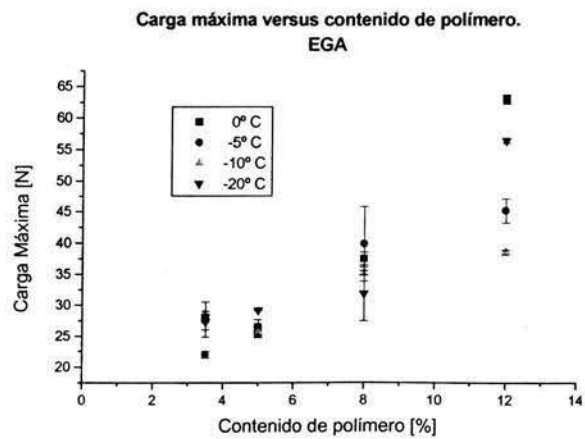
B.2 Carga máxima versus contenido de polímero.



Gráfica B. 4 CM versus contenido de polímero SBS-Estrella.



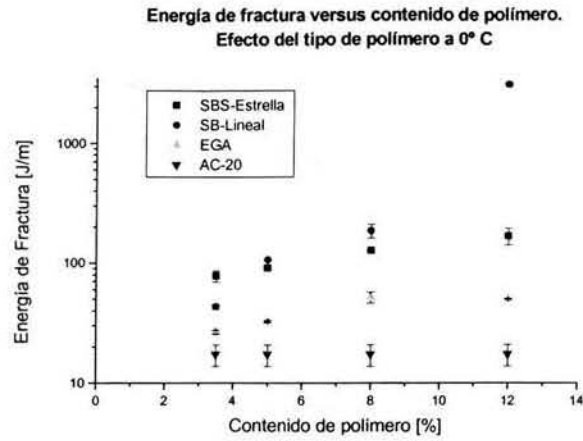
Gráfica B. 5 CM versus contenido de polímero SB-Lineal.



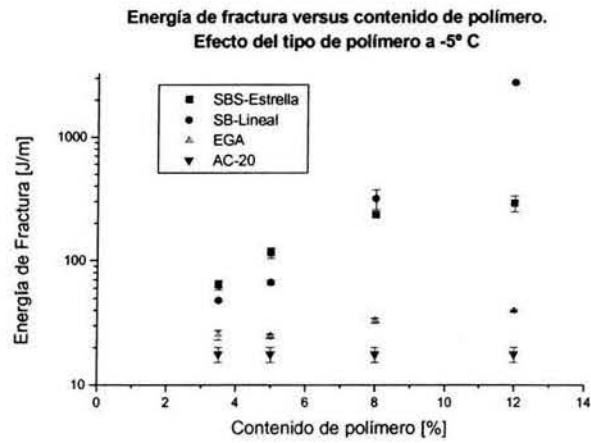
Gráfica B. 6 CM versus contenido de polímero EGA



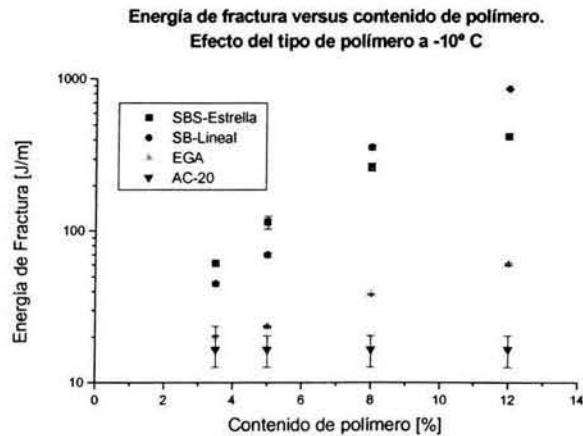
B.3 Energía de fractura: efecto del tipo de polímero.



Gráfica B. 7 EF versus contenido de polímero. Efecto del tipo de polímero a 0° C.

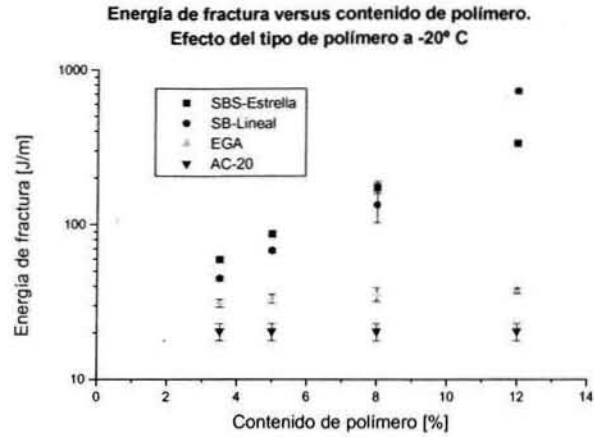


Gráfica B. 8 EF versus contenido de polímero. Efecto del tipo de polímero a -5° C



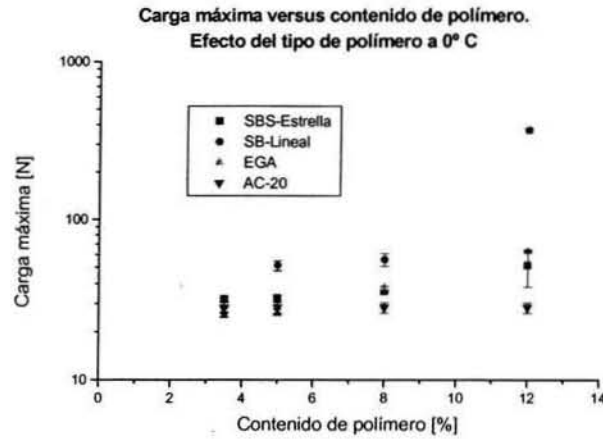
Gráfica B. 9 EF versus contenido de polímero. Efecto del tipo de polímero a -10° C



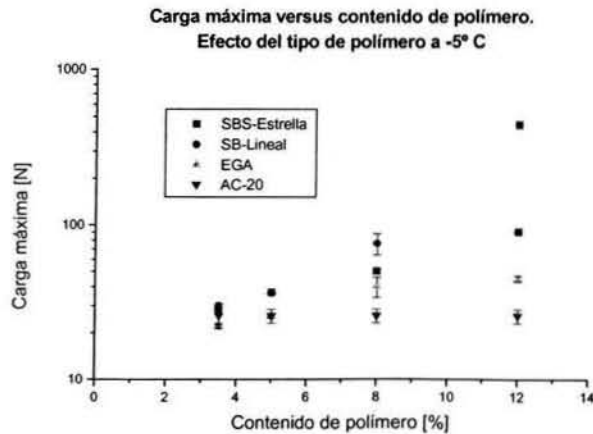


Gráfica B. 10 EF versus contenido de polímero. Efecto del tipo de polímero a -20° C

B.4 Carga máxima: efecto del tipo de polímero.

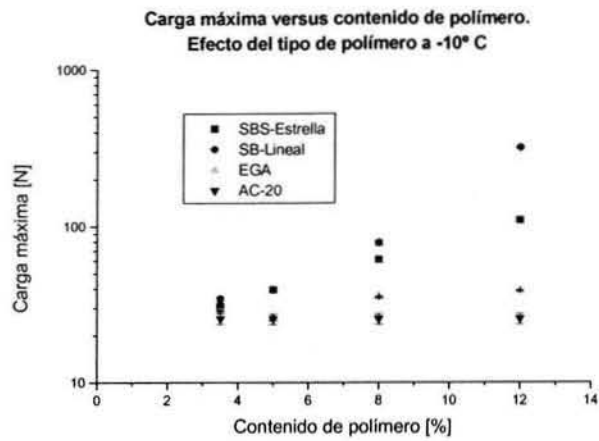


Gráfica B. 11 CM versus contenido de polímero. Efecto del tipo de polímero a 0° C

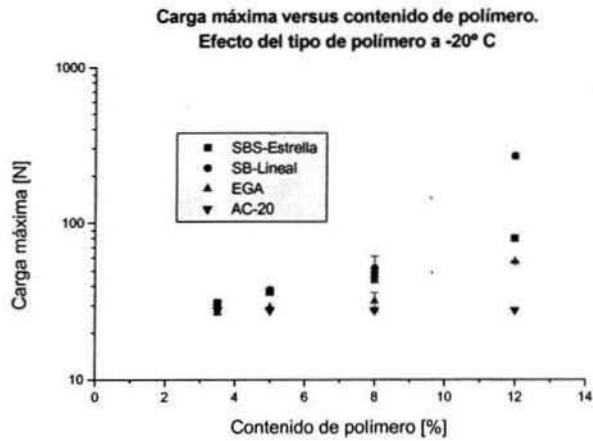


Gráfica B. 12 CM versus contenido de polímero. Efecto del tipo de polímero a -5° C





Gráfica B. 13 CM versus contenido de polímero. Efecto del tipo de polímero a -10° C



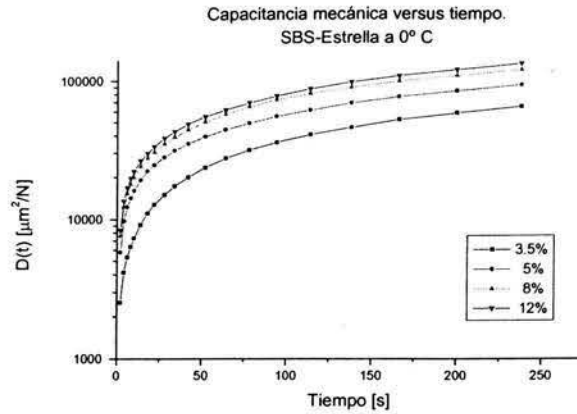
Gráfica B. 14 CM versus contenido de polímero. Efecto del tipo de polímero a -20° C



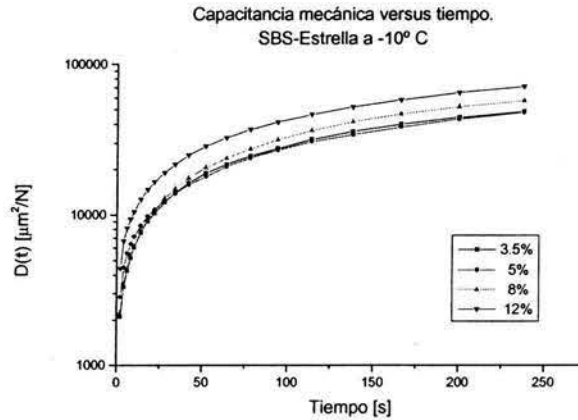
APÉNDICE C

Resultados de prueba de deformación lenta (Creep).

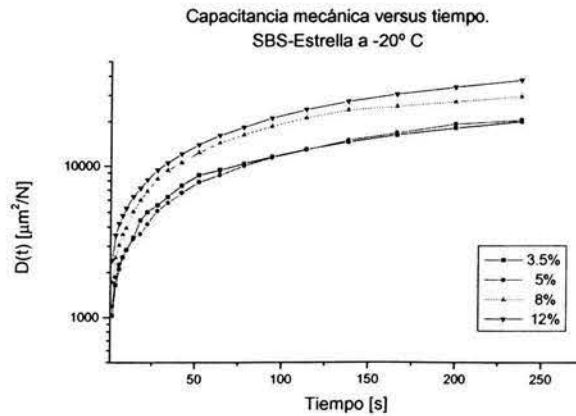
C.1 Curvas de capacitancia mecánica versus tiempo.



Gráfica C. 1 Capacitancia mecánica versus tiempo para PMA con diferente contenido de polímero SBS-Estrella a 0 °C

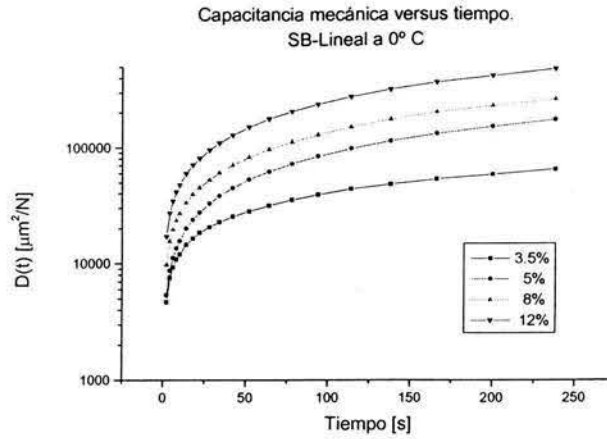


Gráfica C. 2 Capacitancia mecánica versus tiempo para PMA con diferente contenido de polímero SBS-Estrella -10 °C

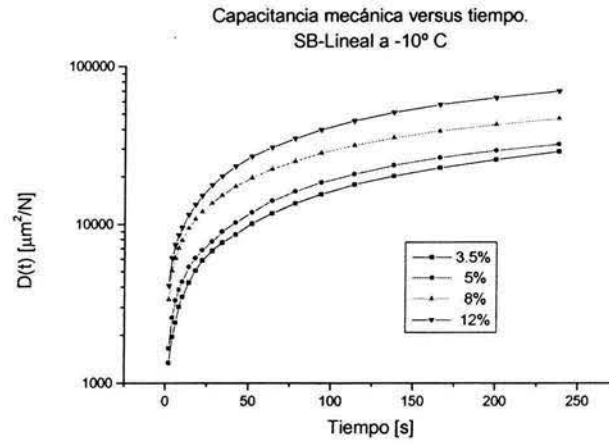


Gráfica C. 3 Capacitancia mecánica versus tiempo para PMA con diferente contenido de polímero SBS-Estrella -20 °C

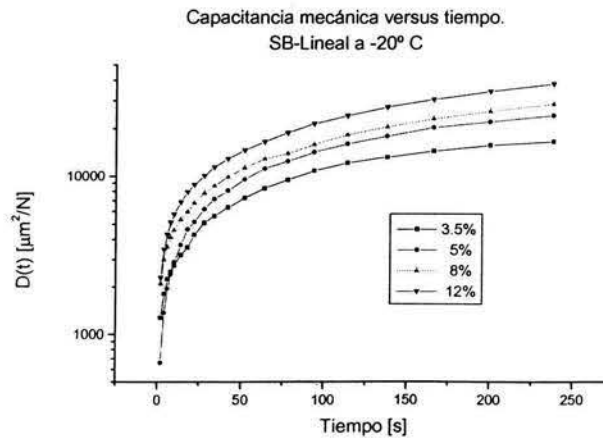




Gráfica C. 4 Capacitancia mecánica versus tiempo para PMA con diferente contenido de polímero SB-Lineal a 0 °C

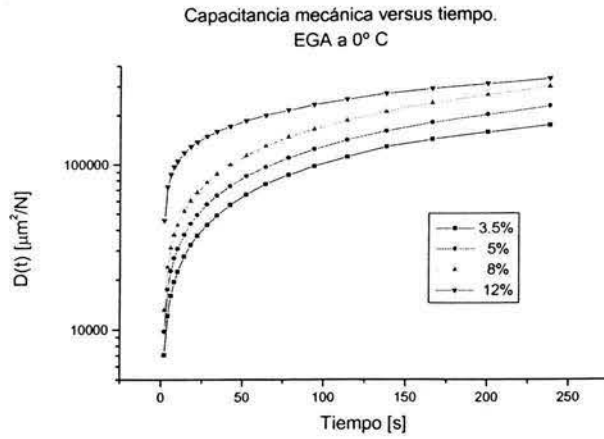


Gráfica C. 5 Capacitancia mecánica versus tiempo para PMA con diferente contenido de polímero SB-Lineal a -10 °C

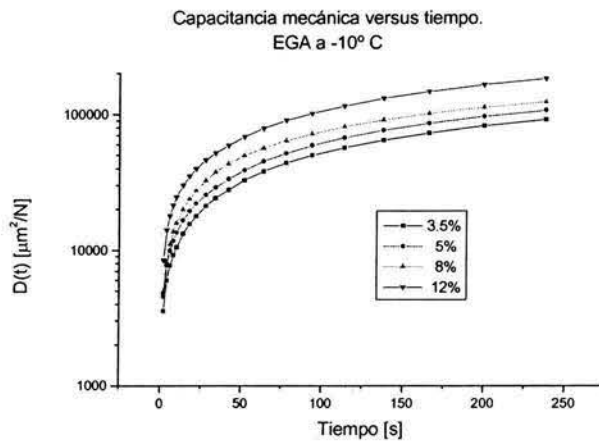


Gráfica C. 6 Capacitancia mecánica versus tiempo para PMA con diferente contenido de polímero SB-Lineal a -20 °C

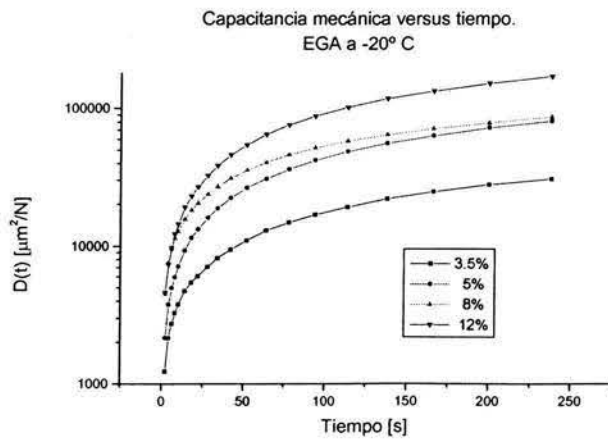




Gráfica C. 7 Capacitancia mecánica versus tiempo para PMA con diferente contenido de polímero EGA a 0 °C



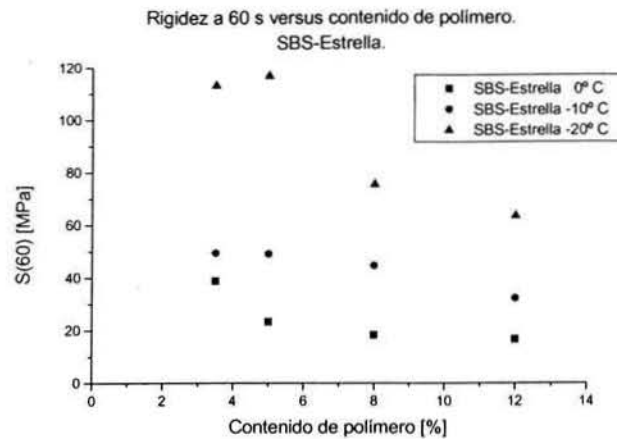
Gráfica C. 8 Capacitancia mecánica versus tiempo para PMA con diferente contenido de polímero EGA a -10 °C



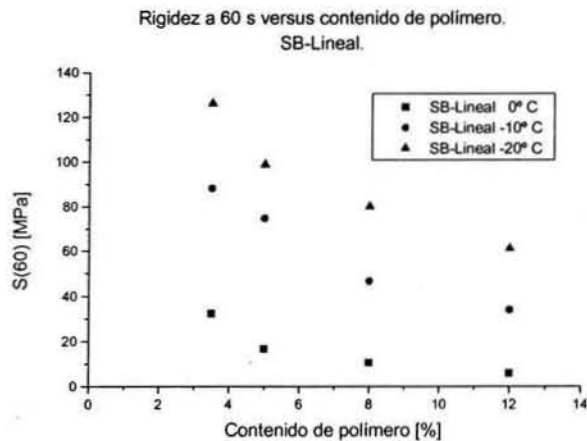
Gráfica C. 9 Capacitancia mecánica versus tiempo para PMA con diferente contenido de polímero EGA a -20 °C



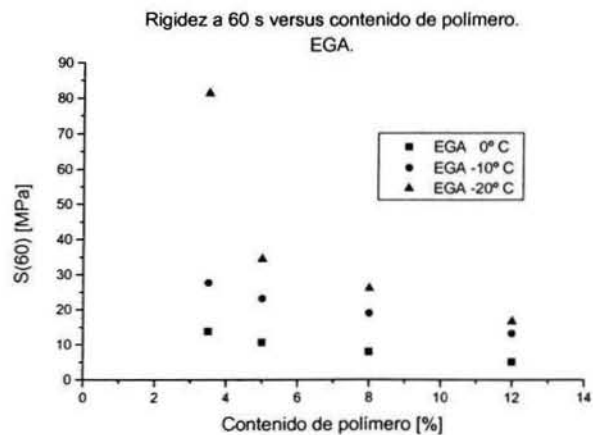
C.2 Rigidez versus contenido de polímero.



Gráfica C. 10 S(60) versus contenido de polímero SBS-Estrella.



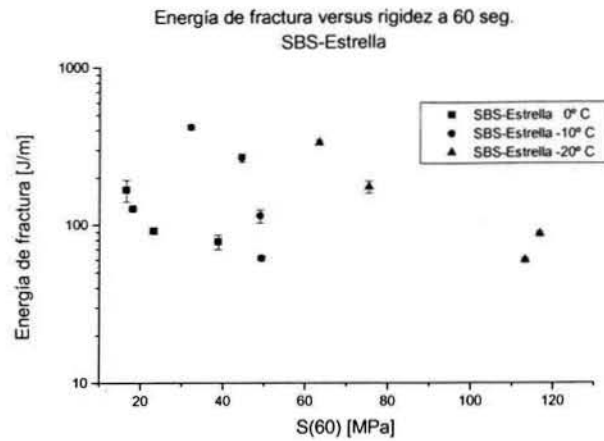
Gráfica C. 11 S(60) versus contenido de polímero SB-Lineal.



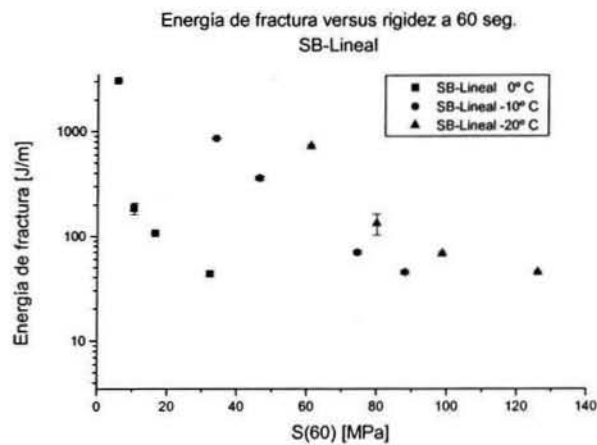
Gráfica C. 12 S(60) versus contenido de polímero EGA.



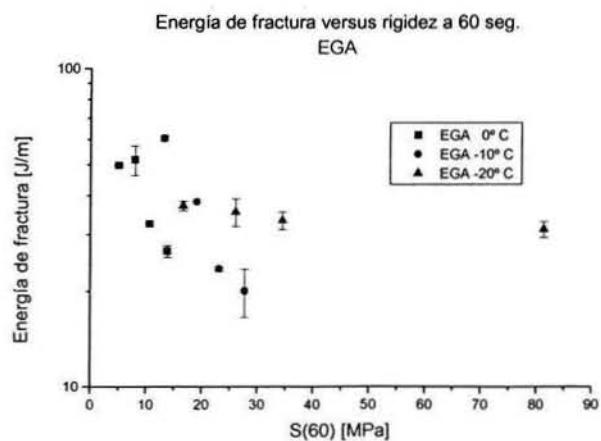
C.5 Energía de fractura versus rigidez a 60 s y viscosidad η_3 .



Gráfica C. 13 EF versus S(60) para SBS-Estrella.



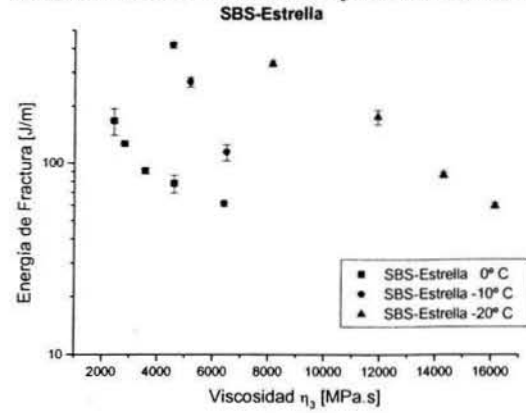
Gráfica C. 14 EF versus S(60) para SB-Lineal.



Gráfica C. 15 EF versus S(60) para EGA

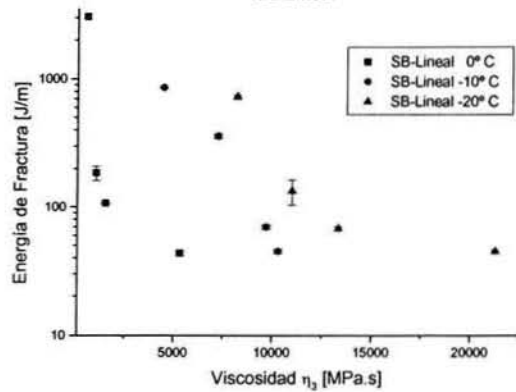


Energía de Fractura versus viscosidad η_3 del modelo de Burger.



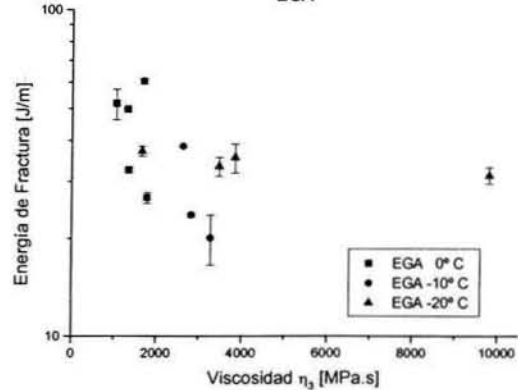
Gráfica C. 16 EF versus viscosidad η_3 para SBS-Estrella.

Energía de Fractura versus viscosidad η_3 del modelo de Burger.
SB-Lineal



Gráfica C. 17 EF versus viscosidad η_3 para SB-Lineal.

Energía de Fractura versus viscosidad η_3 del modelo de Burger.
EGA



Gráfica C. 18 EF versus viscosidad η_3 para EGA.



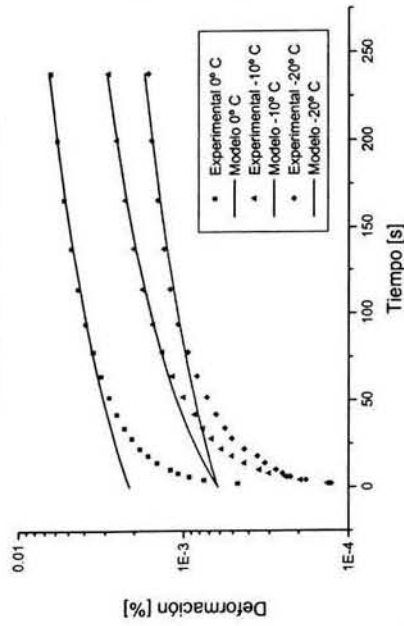
APÉNDICE D

Resultados del modelamiento de la prueba deformación lenta (Creep).

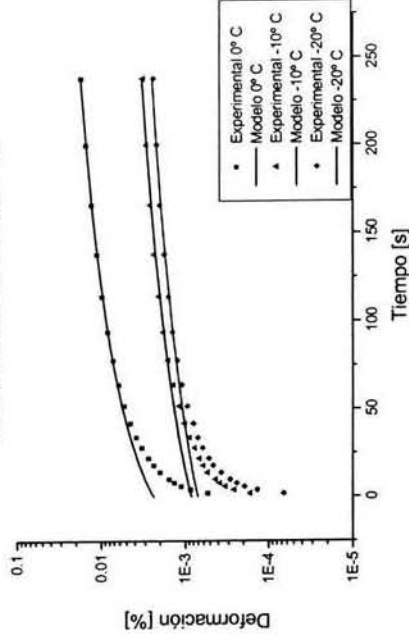


D.1 Modelo de Maxwell.

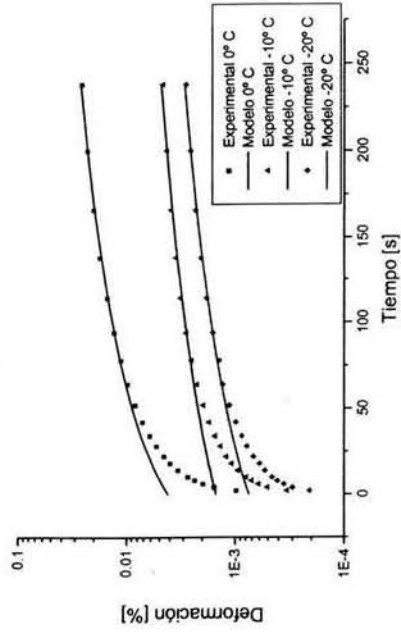
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Maxwell. SB-Lineal-3.5%



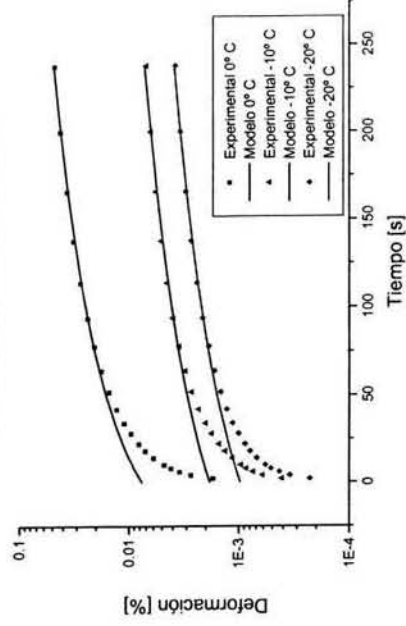
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Maxwell. SB-Lineal-5%



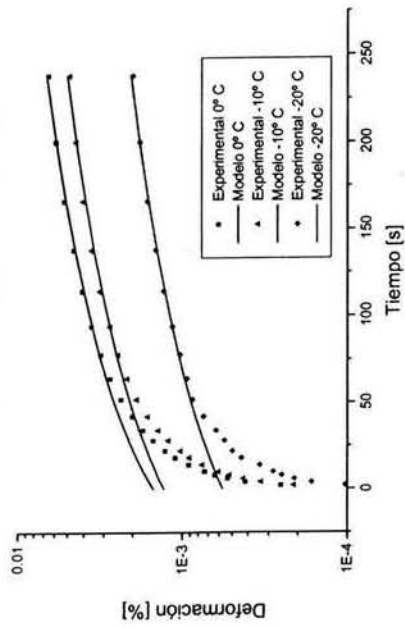
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Maxwell. SB-Lineal-8%



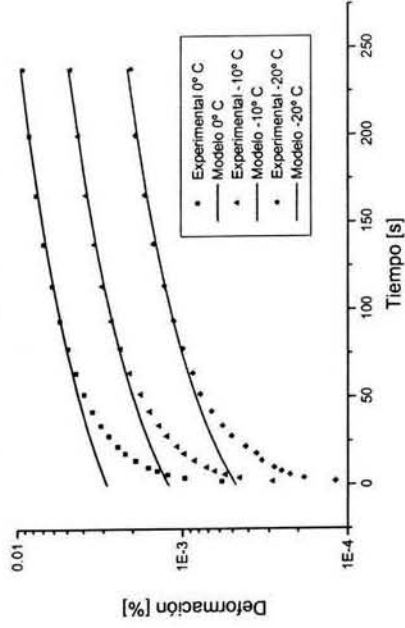
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Maxwell. SB-Lineal-12%



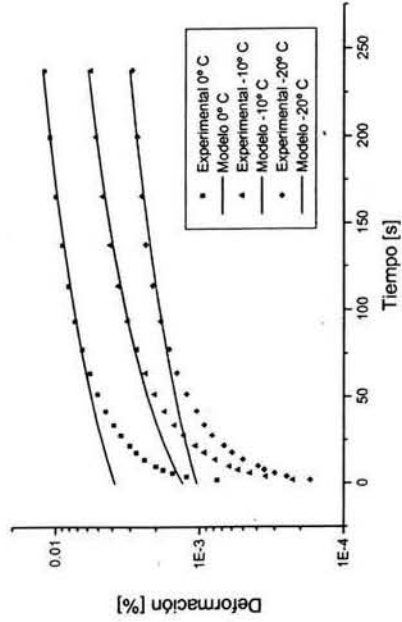
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Maxwell. SBS-Estrella-3.5%



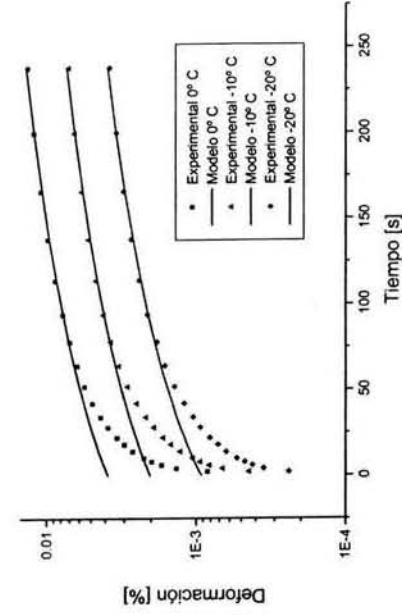
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Maxwell. SBS-Estrella-5%

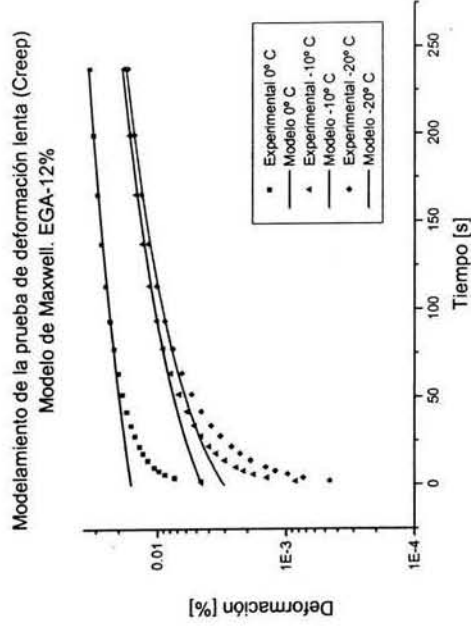
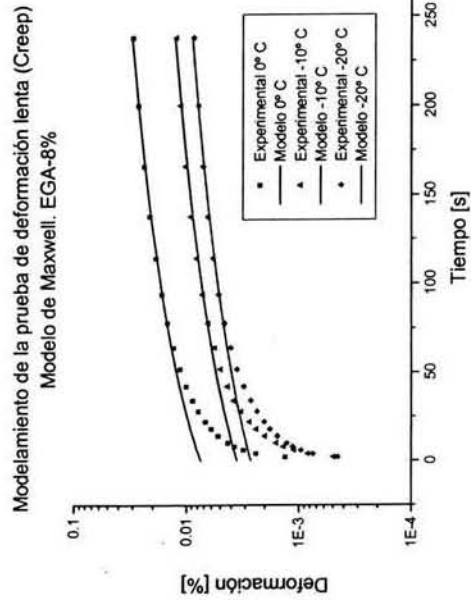
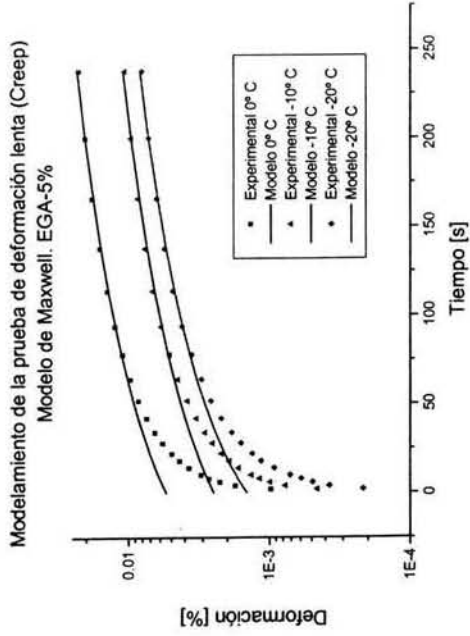
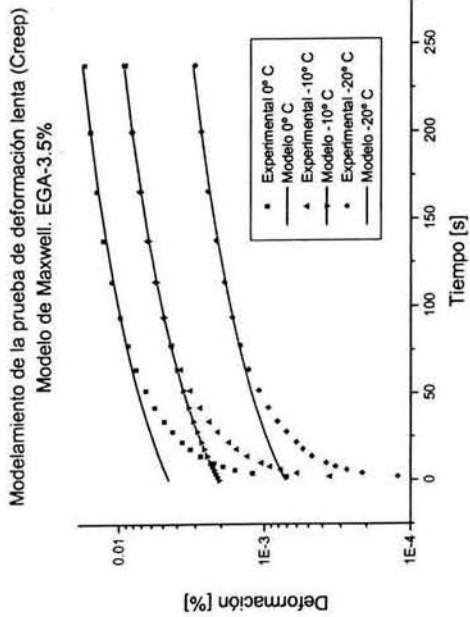


Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Maxwell. SBS-Estrella-8%



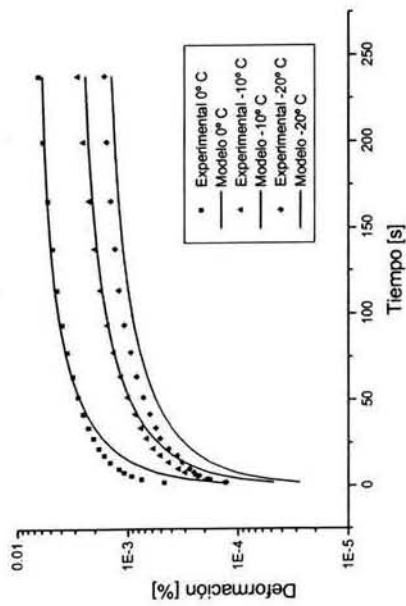
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Maxwell. SBS-Estrella-12%



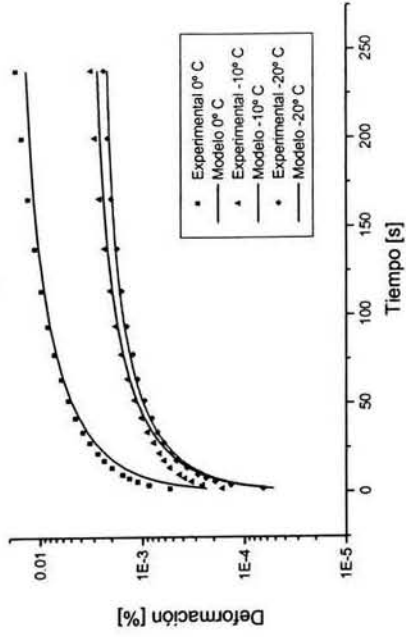


D.2 Modelo de Voigt.

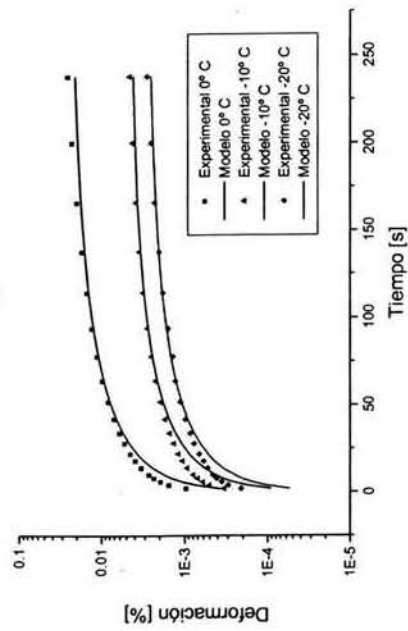
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Voigt. SB-Lineal-3.5%



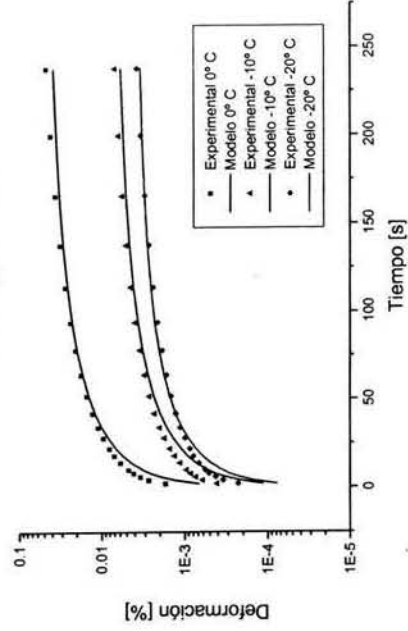
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Voigt. SB-Lineal-5%



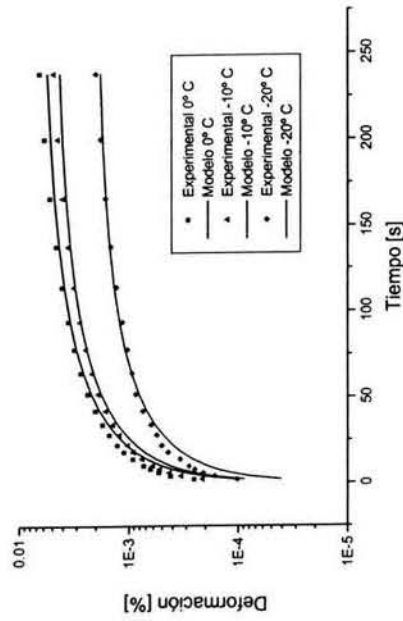
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Voigt. SB-Lineal-8%



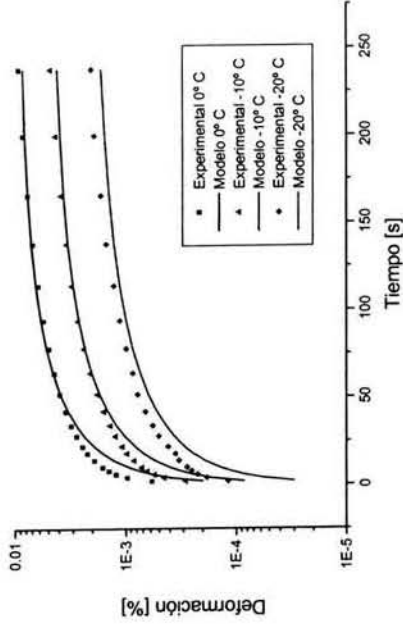
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Voigt. SB-Lineal-12%



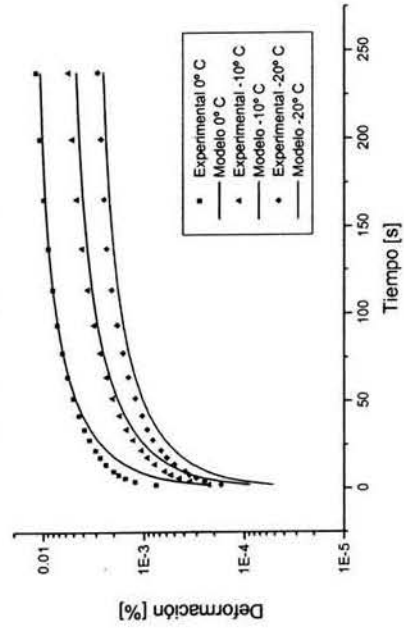
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Voigt. SBS-Estrella-3.5%



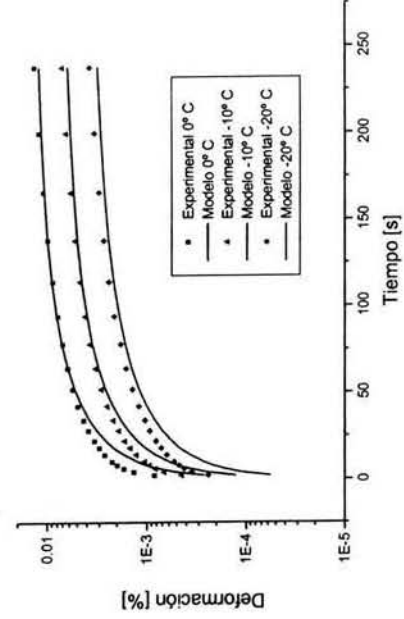
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Voigt. SBS-Estrella-5%

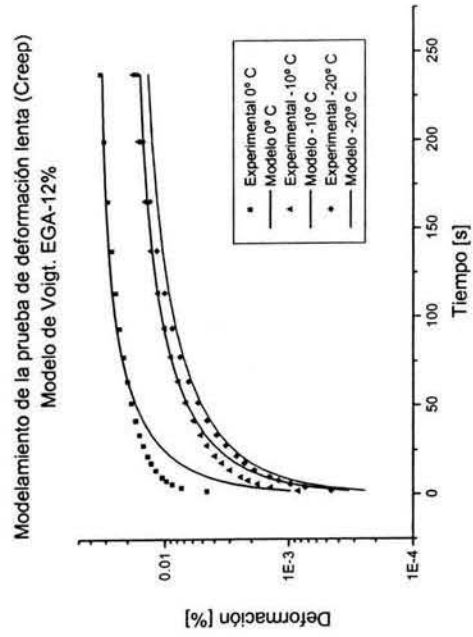
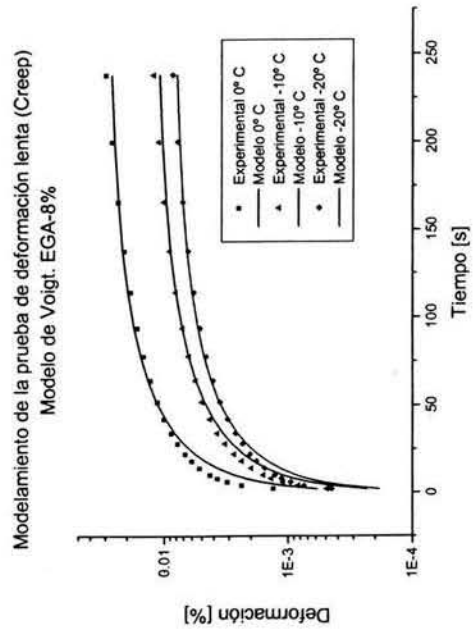
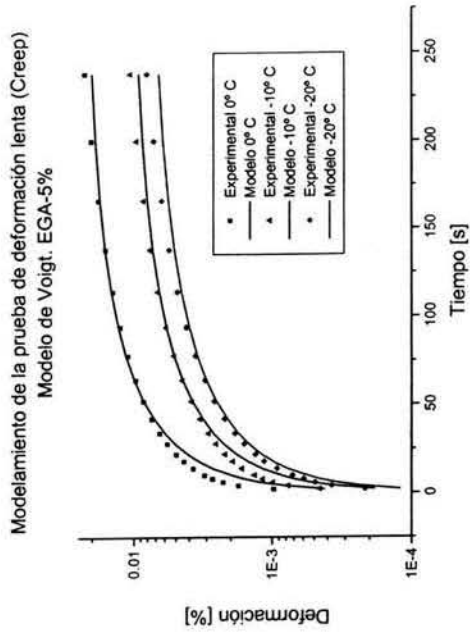
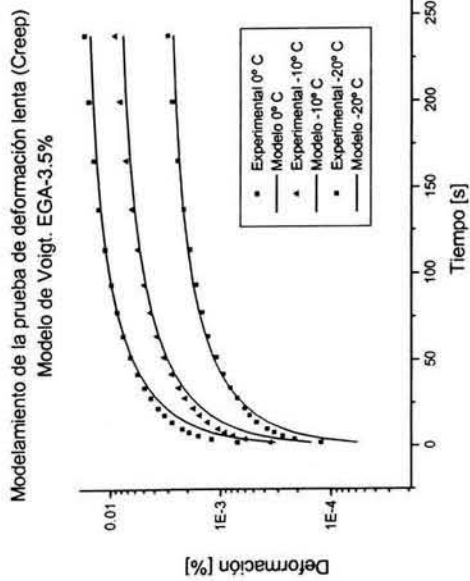


Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Voigt. SBS-Estrella-8%



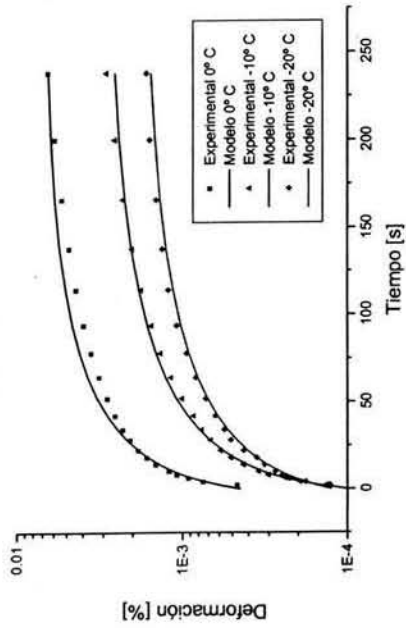
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Voigt. SBS-Estrella-12%



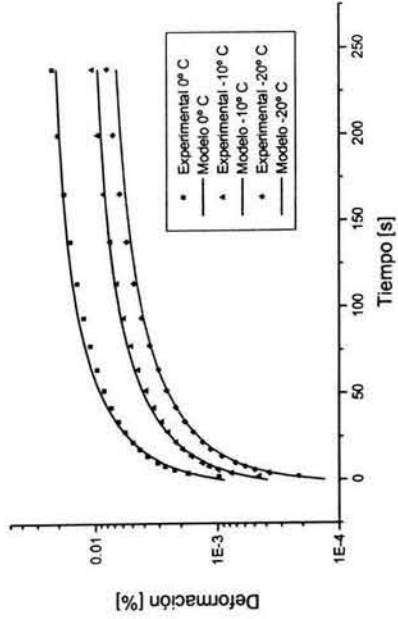


D.3 Modelo de Tres Elementos.

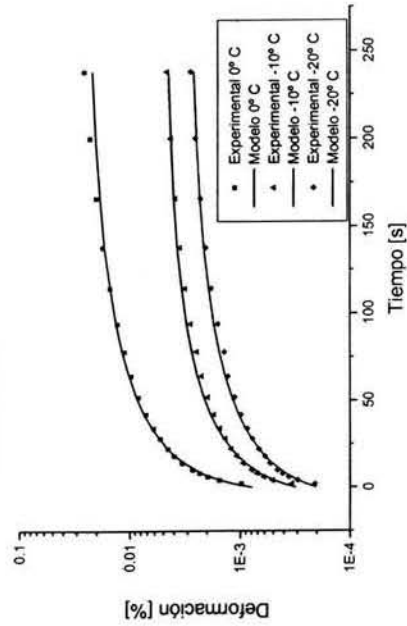
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Tres Elementos. SB-Lineal-3.5%



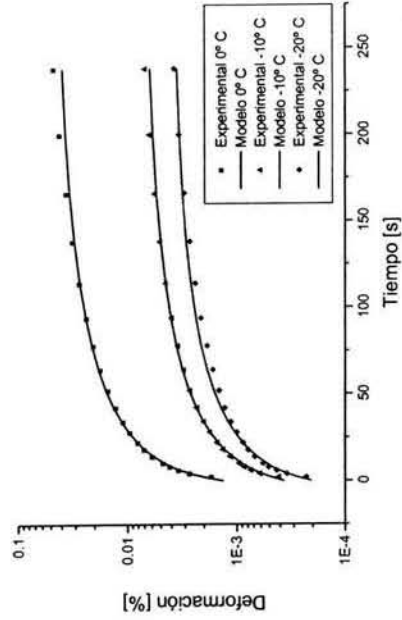
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Tres Elementos. SB-Lineal-5%



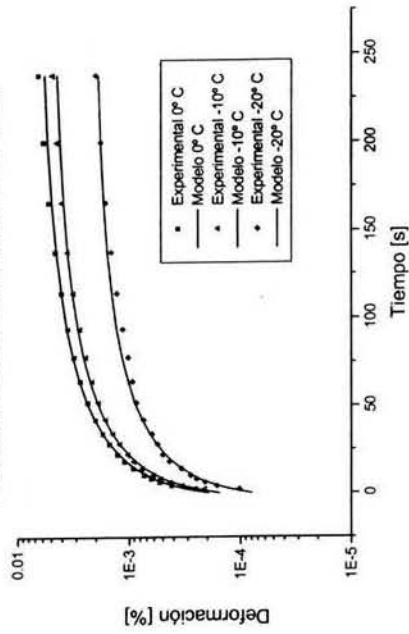
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Tres Elementos. SB-Lineal-8%



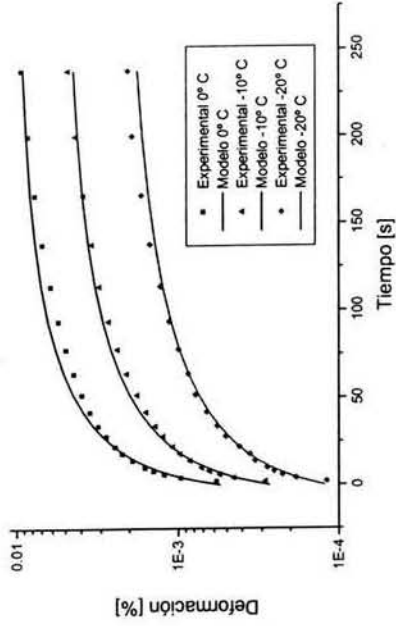
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Tres Elementos. SB-Lineal-12%



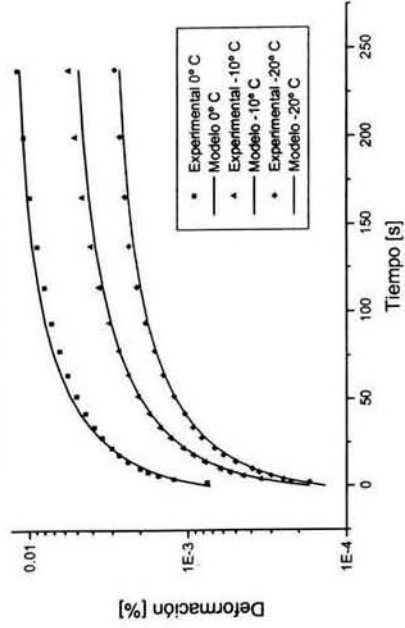
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Tres Elementos. SBS-Estrella-3.5%



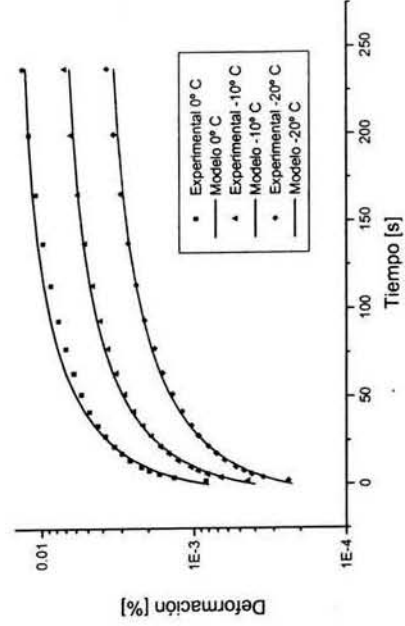
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Tres Elementos. SBS-Estrella-5%



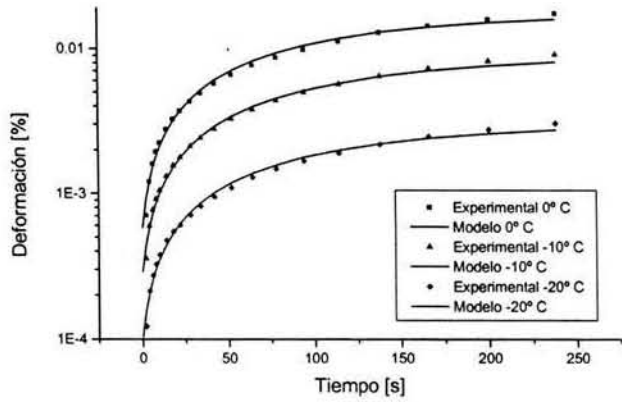
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Tres Elementos. SBS-Estrella-8%



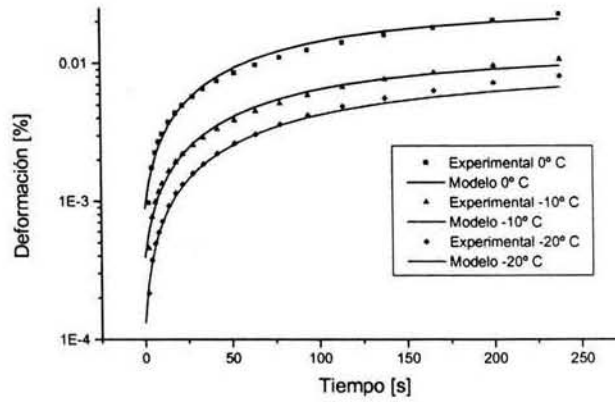
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Tres Elementos. SBS-Estrella-12%



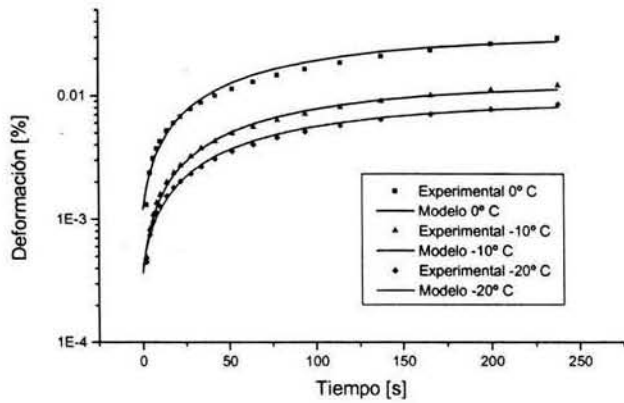
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Tres Elementos. EGA-3.5%



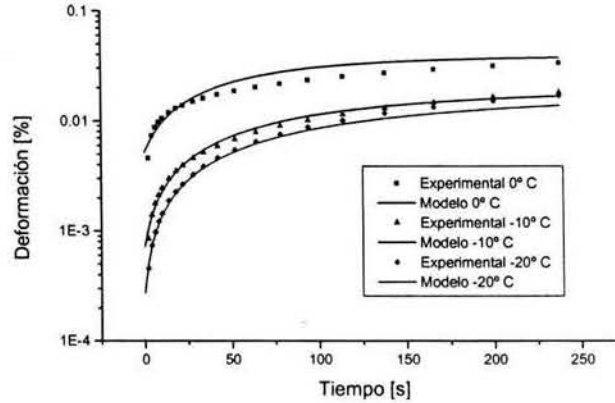
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Tres Elementos. EGA-5%



Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Tres Elementos. EGA-8%

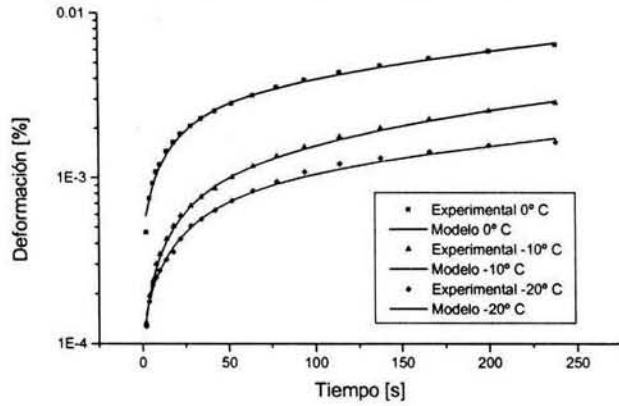


Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Tres Elementos. EGA-12%

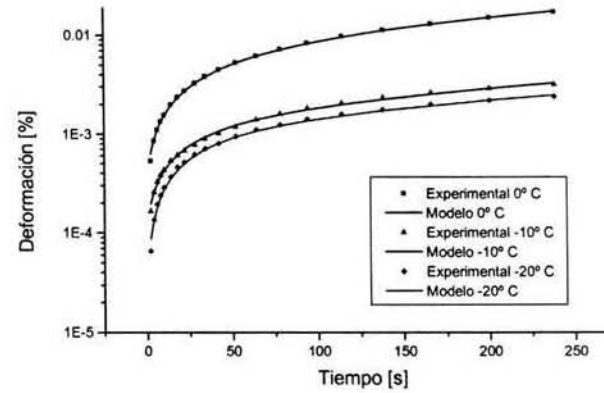


D.4 Modelo de Cuatro Elementos.

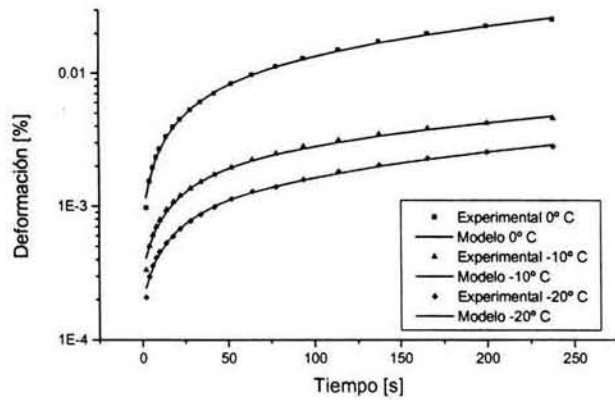
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Cuatro Elementos. SB-Lineal-3.5%



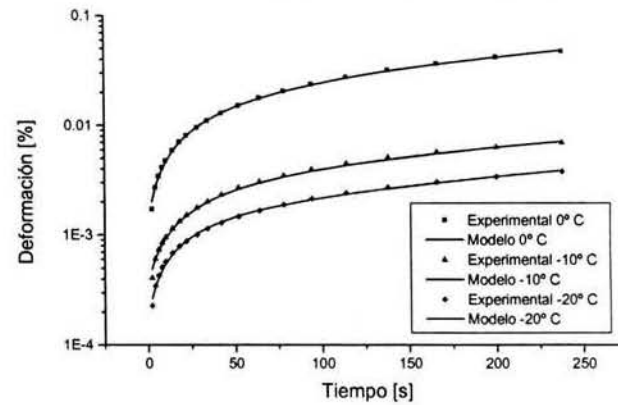
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Cuatro Elementos. SB-Lineal-5%



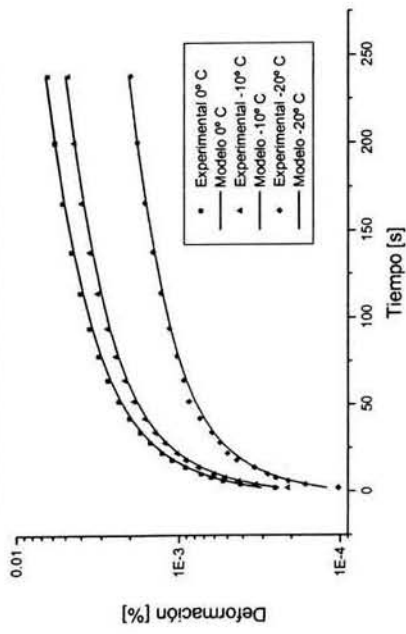
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Cuatro Elementos. SB-Lineal-8%



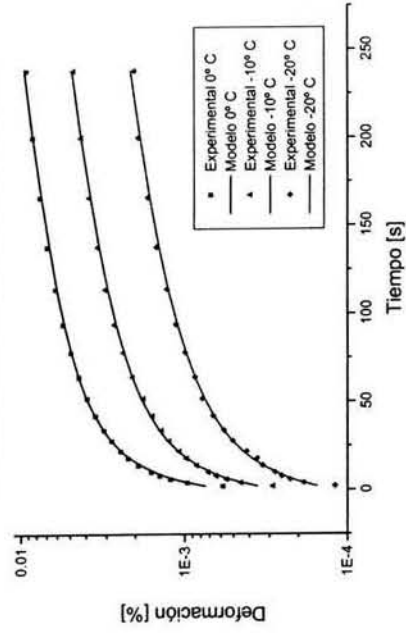
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Cuatro Elementos. SB-Lineal-12%



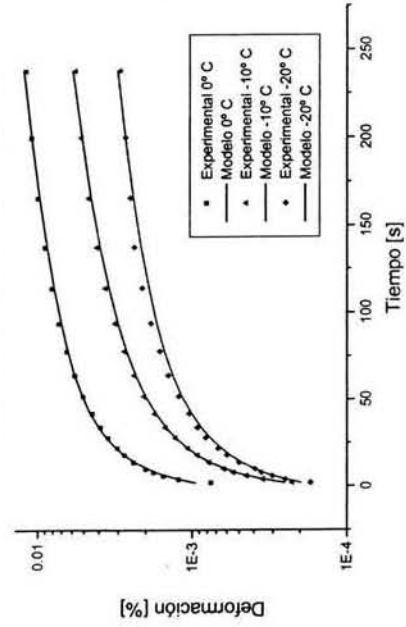
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Cuatro Elementos. SBS-Estrella-3.5%



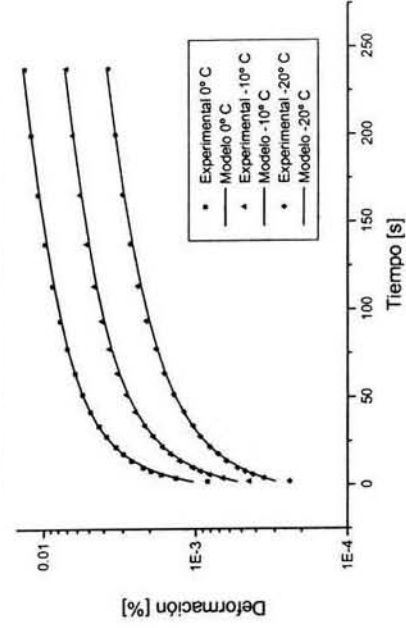
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Cuatro Elementos. SBS-Estrella-5%



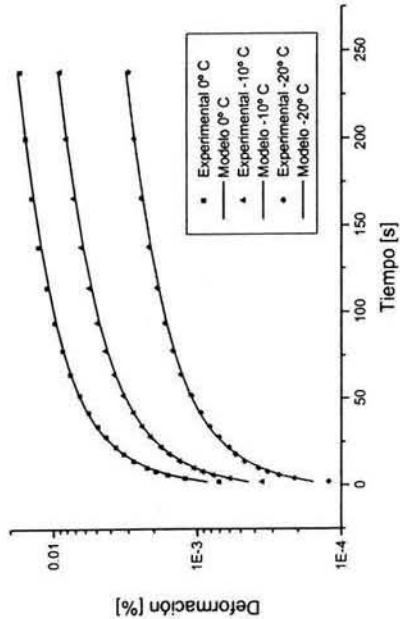
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Cuatro Elementos. SBS-Estrella-8%



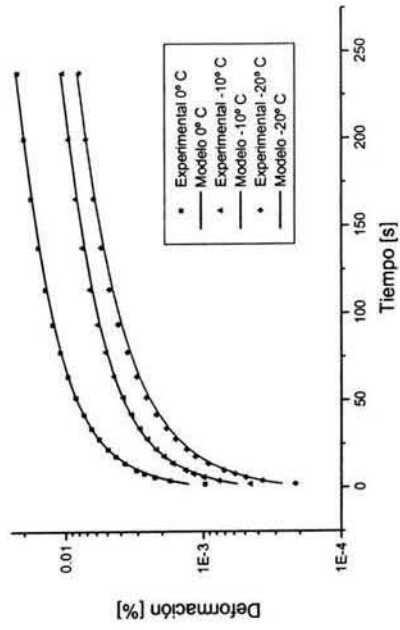
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Cuatro Elementos. SBS-Estrella-12%



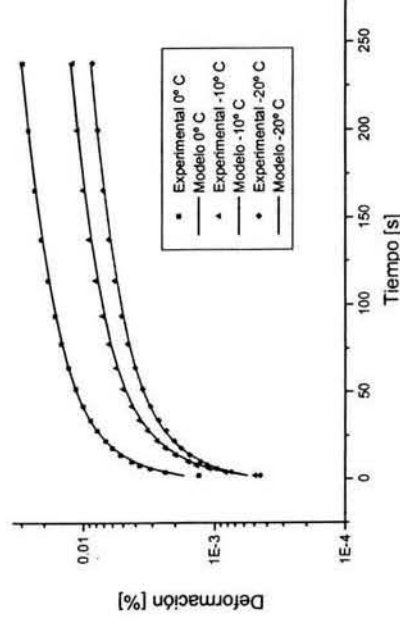
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Cuatro Elementos. EGA-3.5%



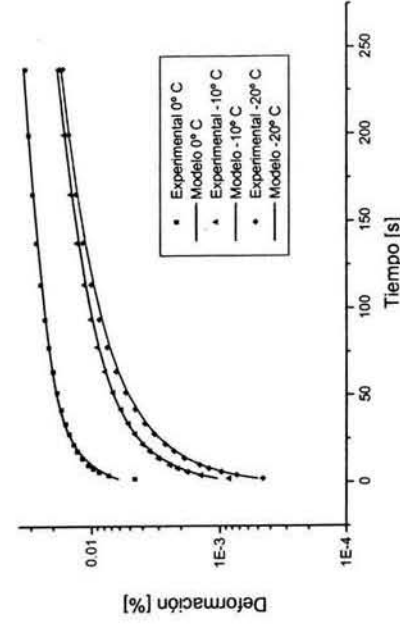
Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Cuatro Elementos. EGA-5%



Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Cuatro Elementos. EGA-8%



Modelamiento de la prueba de deformación lenta (Creep)
Modelo de Cuatro Elementos. EGA-12%



D.5 Error porcentual acumulado del ajuste de los modelos mecánicos..

Muestra	Temperatura	Error Porcentual Acumulado (%)			
		Maxwell	Voigt	Tres Elementos	Burger
SBS-Estrella-3.5	0° C	1.142E-03	2.412E-04	1.026E-04	1.639E-05
	-10° C	8.469E-04	9.532E-05	3.538E-05	1.228E-05
	-20° C	1.439E-04	1.382E-05	1.026E-05	2.068E-06
SBS-Estrella-5%	0° C	3.201E-03	4.218E-04	4.317E-04	2.235E-05
	-10° C	5.862E-04	1.338E-04	5.233E-05	5.586E-06
	-20° C	9.504E-05	7.208E-05	2.030E-05	2.431E-06
SBS-Estrella-8%	0° C	6.292E-03	7.464E-04	3.702E-04	4.767E-05
	-10° C	9.218E-04	2.730E-04	1.279E-04	1.811E-05
	-20° C	6.081E-04	1.064E-04	1.601E-05	1.823E-05
SBS-Estrella-12%	0° C	5.786E-03	9.569E-04	6.002E-04	3.822E-05
	-10° C	1.773E-03	3.391E-04	7.052E-05	1.705E-05
	-20° C	3.513E-04	1.807E-04	2.957E-05	5.401E-06
SB-Lineal-3.5%	0° C	1.697E-03	2.577E-04	2.861E-04	1.012E-05
	-10° C	1.707E-04	3.880E-05	1.801E-05	1.744E-06
	-20° C	1.863E-04	6.250E-05	7.221E-06	3.250E-06
SB-Lineal-5%	0° C	2.579E-03	2.613E-03	1.730E-03	2.778E-05
	-10° C	3.343E-04	5.737E-05	1.790E-05	4.870E-06
	-20° C	2.832E-04	9.512E-06	8.091E-06	3.413E-06
SB-Lineal-8%	0° C	7.489E-03	4.981E-03	2.733E-03	9.730E-05
	-10° C	9.271E-04	1.457E-04	4.654E-05	9.257E-06
	-20° C	2.008E-04	4.442E-05	1.605E-05	1.739E-06
SB-Lineal-12%	0° C	2.597E-02	1.742E-02	9.878E-03	2.927E-04
	-10° C	1.513E-03	4.380E-04	8.595E-05	2.101E-05
	-20° C	3.598E-04	5.534E-05	3.958E-05	2.792E-06

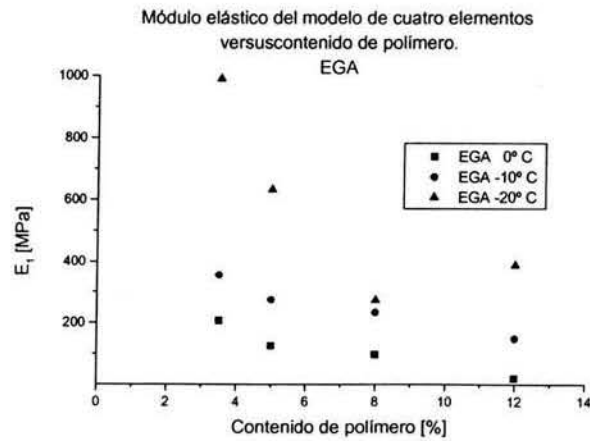
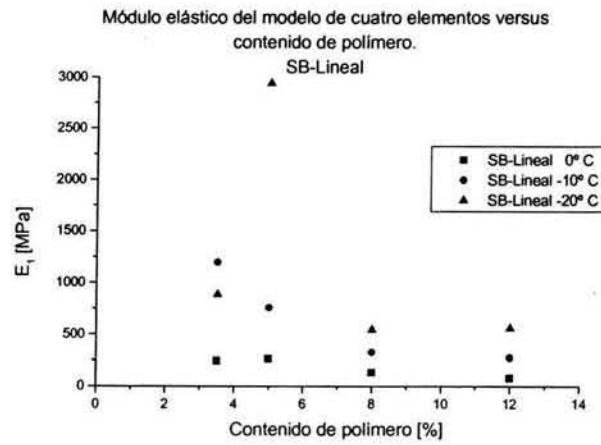
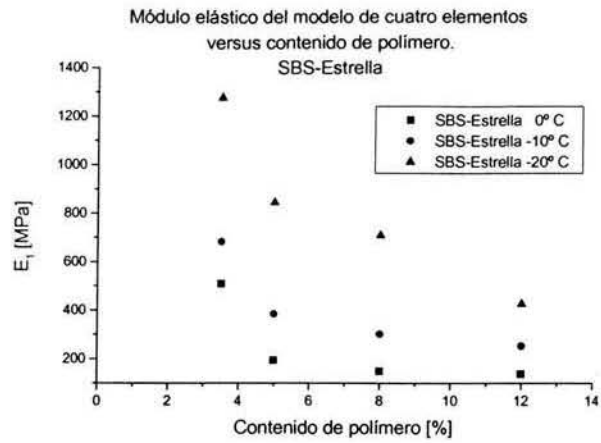


Muestra	Temperatura	Error Porcentual Acumulado (%)			
		Maxwell	Voigt	Tres Elementos	Burger
EGA-3.5%	0° C	1.032E-02	1.104E-03	4.870E-04	1.216E-04
	-10° C	2.100E-03	4.269E-04	1.834E-04	2.330E-05
	-20° C	2.478E-04	2.579E-05	1.933E-05	2.863E-06
EGA-5%	0° C	1.251E-02	1.849E-03	1.273E-03	8.089E-05
	-10° C	2.884E-03	5.059E-04	2.239E-04	3.183E-05
	-20° C	1.198E-03	4.450E-04	3.700E-04	3.900E-05
EGA-8%	0° C	2.320E-02	3.026E-03	3.062E-03	1.315E-04
	-10° C	6.417E-03	4.427E-04	1.828E-04	6.445E-05
	-20° C	3.390E-03	1.946E-04	9.619E-05	2.758E-05
EGA-12%	0° C	7.015E-02	2.830E-02	3.415E-02	6.007E-04
	-10° C	9.085E-03	1.273E-03	6.772E-04	7.685E-05
	-20° C	5.630E-03	2.240E-03	2.116E-03	1.370E-04

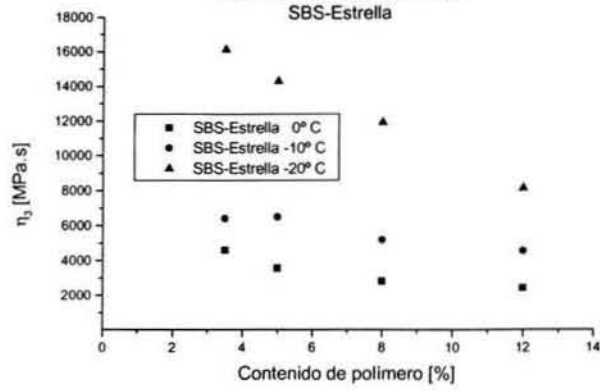
Muestra	Temperatura	Error Porcentual Acumulado (%)			
		Maxwell	Voigt	Tres Elementos	Burger
FAV-10-12%	0° C	7.489E-03	4.981E-03	2.733E-03	9.730E-05
	-10° C	4.282E-03	1.738E-03	6.522E-04	3.304E-05
	-20° C	2.301E-03	2.846E-04	1.120E-04	1.713E-05
FAV-30-12%	0° C	9.171E-03	3.821E-03	1.435E-03	5.906E-05
	-10° C	3.095E-03	7.083E-04	1.784E-04	4.676E-05
	-20° C	3.070E-03	1.610E-04	8.055E-05	7.024E-05
FAV-31-12%	0° C	6.984E-03	1.132E-03	5.480E-04	5.671E-05
	-10° C	1.196E-03	3.281E-04	5.931E-05	1.123E-05
	-20° C	5.488E-04	3.736E-05	1.769E-05	6.152E-06



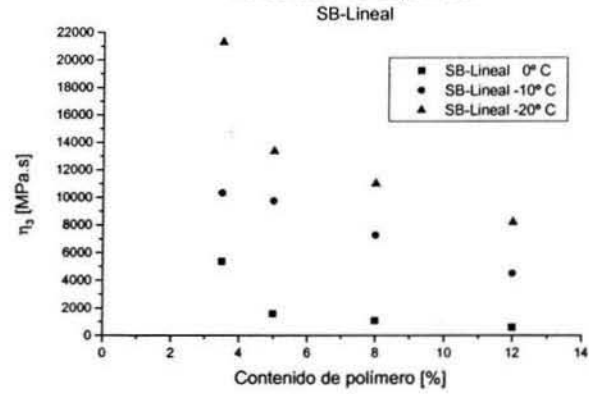
D.6 Parámetros del modelo de cuatro elementos versus contenido de polímero.



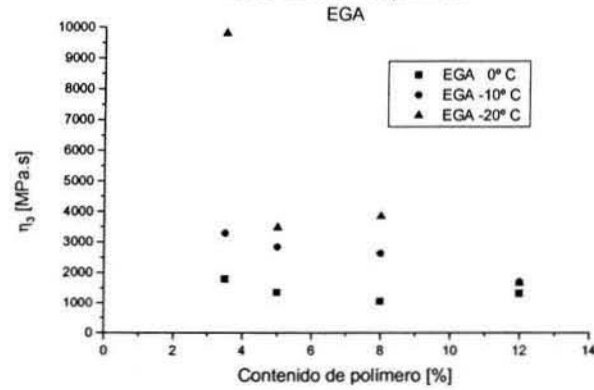
Viscosidad η_3 del modelo de cuatro elementos versus contenido de polímero.



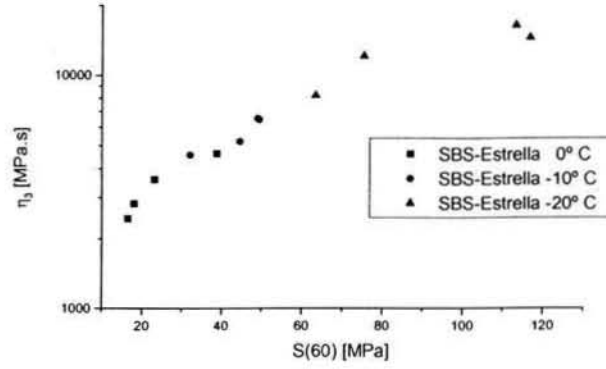
Viscosidad η_3 del modelo de cuatro elementos versus contenido de polímero.



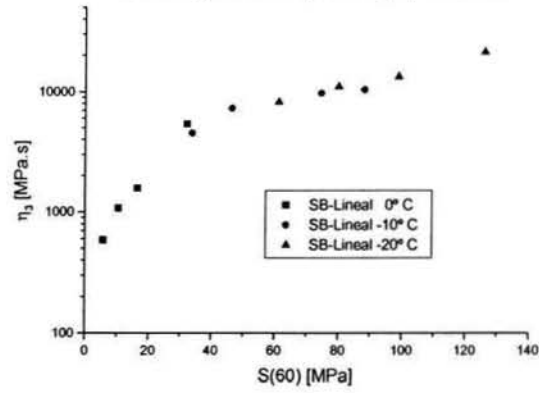
Viscosidad η_3 del modelo de cuatro elementos versus contenido de polímero.



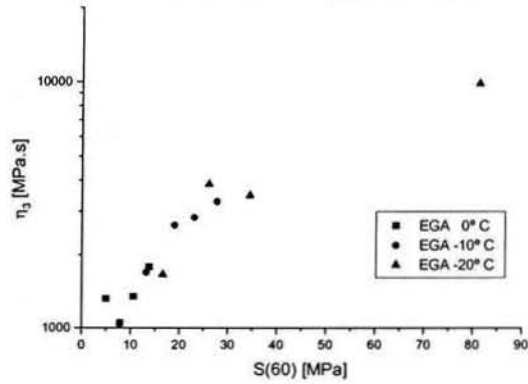
Viscosidad η_3 del modelo de cuatro elementos versus Rigidez a 60 segundos S(60). SBS-Estrella



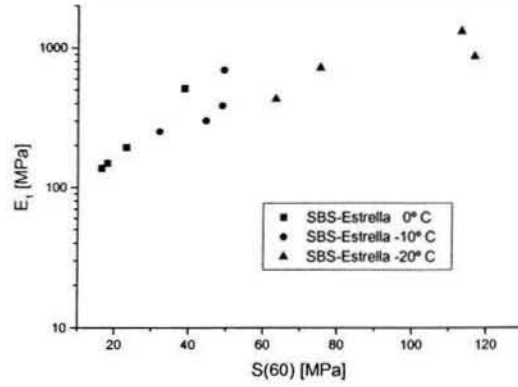
Viscosidad η_3 del modelo de cuatro elementos versus Rigidez a 60 segundos S(60). SB-Lineal



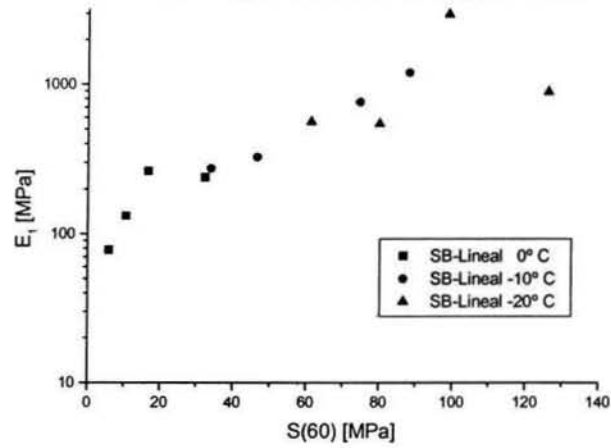
Viscosidad η_3 del modelo de cuatro elementos versus Rigidez a 60 segundos S(60). EGA



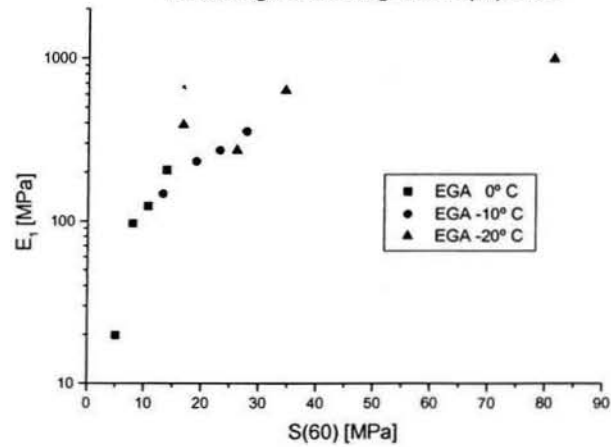
Módulo E_1 del modelo de cuatro elementos versus Rigidez a 60 segundos $S(60)$. SBS-Estrella



Módulo E_1 del modelo de cuatro elementos versus Rigidez a 60 segundos $S(60)$. SB-Lineal



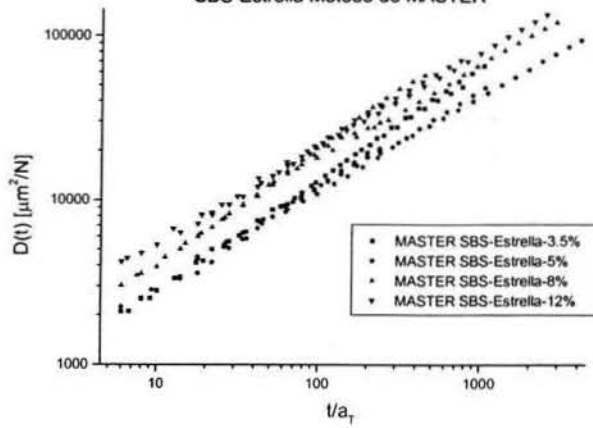
Módulo E_1 del modelo de cuatro elementos versus Rigidez a 60 segundos $S(60)$. EGA



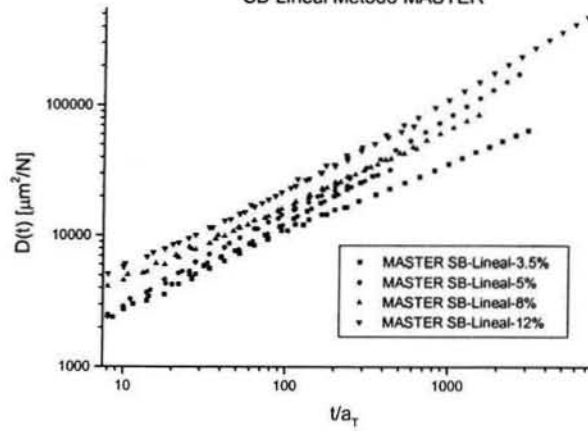
APÉNDICE E

Curvas Maestras de la prueba deformación lenta (Creep).

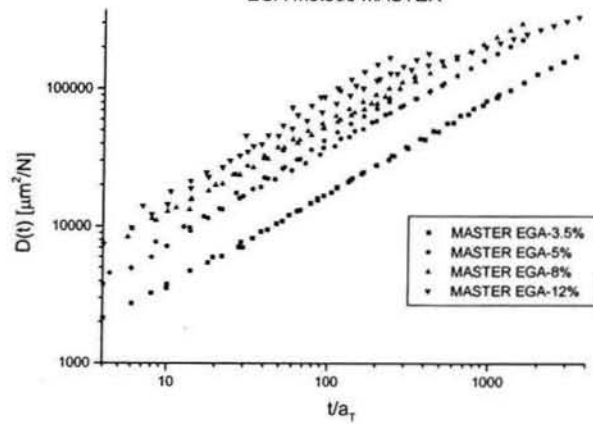
Curvas Maestras de capacitancia mecánica versus tiempo reducido
SBS-Estrella Método de MASTER



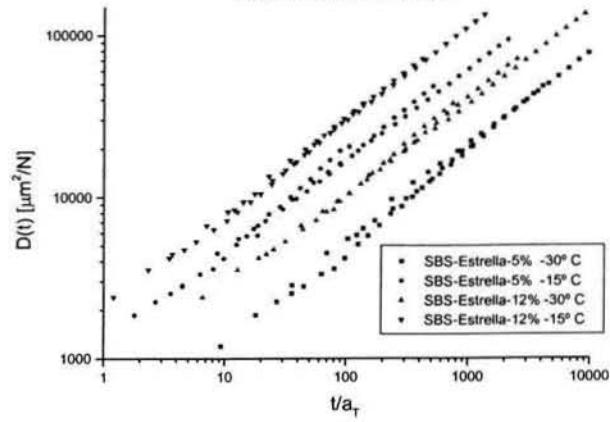
Curvas Maestras de capacitancia mecánica versus tiempo reduci
SB-Lineal Método MASTER



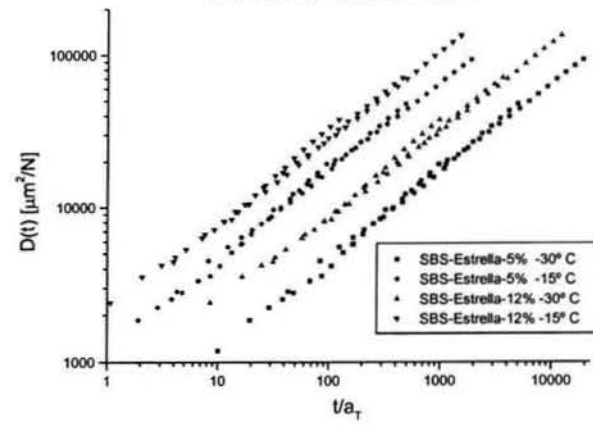
Curvas Maestras de capacitancia mecánica versus tiempo reducido
EGA Método MASTER



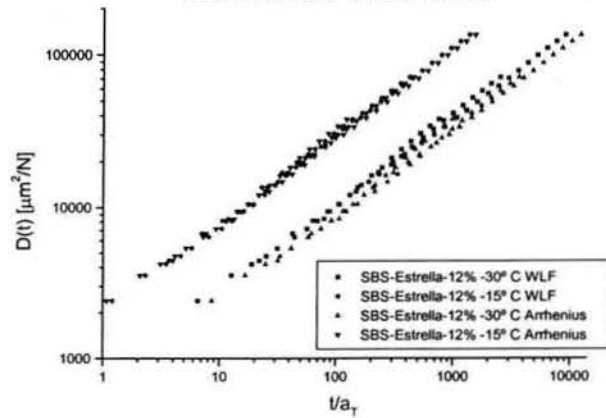
Curvas Maestras de capacitancia mecánica versus tiempo reducido
SBS-Estrella Método WLF



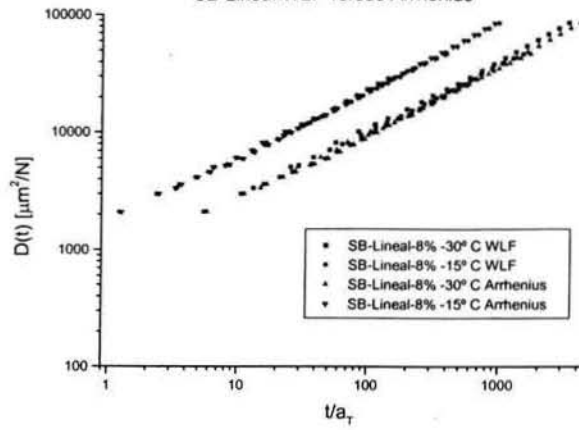
Curvas Maestras de capacitancia mecánica versus tiempo reducido
SBS-Estrella Método Arrhenius



Curvas Maestras de capacitancia mecánica versus tiempo reducido
SBS-Estrella WLF versus Arrhenius



Curvas Maestras de capacitancia mecánica versus tiempo reducido
SB-Lineal WLF versus Arrhenius



Curvas Maestras de capacitancia mecánica versus tiempo reducido.
EGA-3.5% Método WLF versus Arrhenius

