



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00040

Matrícula: 095357781

ESTUDIO REOLOGICO
ESTRUCTURAL DEL COMPOSITO
ASFALTO-COPOLIMERO DE SBS EN
AMPLIO INTERVALO DE
CONCENTRACION

En México, D.F., se presentaron a las 10:00 horas del día 9 del mes de septiembre del año 2010 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. ROBERTO ALEXANDER KATZ KAUFFMANN
- DR. JOSE ROGELIO RODRIGUEZ TALAVERA
- DR. ANGEL MANZUR GUZMAN
- DR. RAFAEL HERRERA NAJERA
- DR. ROBERTO OLAYO GONZALEZ

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS

DE: RICARDO BLANCO PEREZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



RICARDO BLANCO PEREZ
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES
MEREDIA

PRESIDENTE

DR. ROBERTO ALEXANDER KATZ
KAUFFMANN

VOCAL

DR. JOSE ROGELIO RODRIGUEZ TALAVERA

VOCAL

DR. ANGEL MANZUR GUZMAN

VOCAL

DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

SECRETARIO

DR. ROBERTO OLAYO GONZALEZ

**ESTUDIO REOLOGICO ESTRUCTURAL DEL
COMPOSITO ASFALTO-COPOLIMERO
DE SBS EN AMPLIO INTERVALO DE CONCENTRACION**

Tesis que presenta
Ricardo Blanco Pérez
Para Obtener el grado de
Doctor en Ciencias
(Reología de Polímeros)



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD
AUTONOMA
METROPOLITANA

UNIDAD
IZTAPALAPA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS
(REOLOGIA DE POLIMEROS)

PRESENTA

RICARDO BLANCO PEREZ

MEXICO, D.F.

2010

Agradecimientos:

Este escrito tardó mucho tiempo en concretarse y fue posible gracias al apoyo, comprensión y cariño de mi familia y de muchas personas externas alrededor mío. Tengo la esperanza, de que quede como recuerdo a mis hijos Ricardo, Eduardo y Alejandra, amén de que a ellos ó a alguien más le pueda servir su contenido.

Agradezco sobremanera el tiempo dedicado por el Dr. Rogelio Rodríguez Talavera en la conclusión de este trabajo, a pesar de habernos separado circunstancialmente mucho tiempo del tema, pero que finalmente fue retomado.

Durante el desarrollo del trabajo y de los artículos correspondientes agradezco al Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses su valiosa participación, sin la cual no hubiera podido transmitir adecuadamente la información.

En fechas recientes expreso enérgicamente el apoyo recibido por el Ing. Ramón Pérez Córdova, con el cual colaboro en la empresa que él dirige y que sin ese soporte, tal vez no hubiera concluído.

Así mismo menciono y nuevamente agradezco a los Doctores Roberto Olayo González, Roberto Alexander Katz, Angel Manzur Guzmán y Jaime Bonilla, quiénes han revisado últimamente el escrito y de los cuales obtuve valiosas sugerencias.

Por último deseo mencionar de manera especial el esfuerzo, el impulso, apoyo y recomendaciones de mi amigo, Dr. Rafael Herrera Nájera para rehacer el documento.

Dedicado a: Mi esposa Paty, por su comprensión, cariño y apoyo.

México, D.F. a 9 de Septiembre del 2010

CONTENIDO

RESUMEN

| | |
|---------------------------------|----------|
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| Objetivo General y Particulares | 9 |

CAPITULO I **10**

ESTABILIDAD, COMPATIBILIDAD Y MISCIBILIDAD EN MEZCLAS ASFALTO-POLIMERO

| | | |
|-------|---|----|
| I.1 | Definiciones de Estabilidad, Compatibilidad y Miscibilidad | 10 |
| I.2 | Compatibilidad Polímero – Polímero | 12 |
| I.3 | Compatibilidad Asfalto – Polímero | 15 |
| I.3.1 | Generalidades del Asfalto | 15 |
| I.3.2 | Generalidades de Polímeros Compatibles con Asfalto | 19 |
| I.3.3 | Generalidades del Composito Asfalto-Polímero-Compatibilidad | 22 |

CAPITULO II **27**

MODELOS PARA PREDECIR PROPIEDADES MECANICAS Y REOLOGICAS DE ASFALTOS MODIFICADOS

| | | |
|------|--|----|
| II.1 | Modelo de Takayanagi | 28 |
| II.2 | Modelo de Kerner | 29 |
| II.3 | Modelo de Percolación de Hammersley | 30 |
| II.4 | Modelo de Ashby-Gibson | 33 |
| II.5 | Modelo de Doolittle de Volumen Libre y WLF | 35 |
| II.6 | Modelo WLF- extendido | 36 |
| II.7 | Modelo de Christensen – Anderson | 39 |
| II.8 | Modelo de Wagner | 41 |

ESTUDIO REOLOGICO -
ESTRUCTURAL DEL COMPOSITO
ASFALTO-COPOLIMERO DE SBS
EN AMPLIO INTERVALO DE
CONCENTRACION

2010

DIRECTOR DE TESIS: DR. ROGELIO RODRIGUEZ TALAVERA

Asfalto:
Polímero:
Reología:

Del Griego: Ásphaltos
Del Griego: Polymerés
Del Griego: Rhéos-Logos

Yo solo sé, que no sé nada: Del Griego: Sócrates

Yo solo sé: que investigué cada vez mas de cada vez menos hasta que me dí cuenta que sé casi todo de casi nada.

(La Biblia: Jueces 4.4)....tembló la tierra, gotearon los cielos, las nubes en agua se fundieron. LOS MONTES SE LICUARON delante de Yahveh, el del Sinaí....
TODO (toda la materia) ES SUSCEPTIBLE A FLUIR .

Agradecimientos:

Este escrito tardó mucho tiempo en concretarse y fue posible gracias al apoyo, comprensión y cariño de mi familia y de muchas personas externas alrededor mío. Tengo la esperanza, de que quede como recuerdo a mis hijos Ricardo, Eduardo y Alejandra, amén de que a ellos ó a alguien más le pueda servir su contenido.

Agradezco sobremanera el tiempo dedicado por el Dr. Rogelio Rodríguez Talavera en la conclusión de este trabajo, a pesar de habernos separado circunstancialmente mucho tiempo del tema, pero que finalmente fue retomado.

Durante el desarrollo del trabajo y de los artículos correspondientes agradezco al Dr. Víctor Manuel Castaño Meneses su valiosa participación, sin la cual no hubiera podido transmitir adecuadamente la información.

En fechas recientes expreso enérgicamente el apoyo recibido por el Ing. Ramón Pérez Córdova, con el cual colaboro en la empresa que él dirige y que sin ese soporte, tal vez no hubiera concluído.

Así mismo menciono y nuevamente agradezco a los Doctores Roberto Olayo González, Roberto Alexander Katz, Angel Manzur Guzmán y Jaime Bonilla, quiénes han revisado últimamente el escrito y de los cuales obtuve valiosas sugerencias.

Por último deseo mencionar de manera especial el esfuerzo, el impulso, apoyo y recomendaciones de mi amigo, Dr. Rafael Herrera Nájera para rehacer el documento.

Dedicado a: Mi esposa Paty, por su comprensión, cariño y apoyo.

México, D.F. a 9 de Septiembre del 2010

CONTENIDO

RESUMEN

INTRODUCCIÓN 1

Objetivo General y Particulares 9

CAPITULO I 10

ESTABILIDAD, COMPATIBILIDAD Y MISCIBILIDAD EN MEZCLAS ASFALTO-POLIMERO

I.1 Definiciones de Estabilidad, Compatibilidad y Miscibilidad 10

I.2 Compatibilidad Polímero – Polímero 12

I.3 Compatibilidad Asfalto – Polímero 15

I.3.1 Generalidades del Asfalto 15

I.3.2 Generalidades de Polímeros Compatibles con Asfalto 19

I.3.3 Generalidades del Composito Asfalto-Polímero-Compatibilidad 22

CAPITULO II 27

MODELOS PARA PREDECIR PROPIEDADES MECANICAS Y REOLOGICAS DE ASFALTOS MODIFICADOS

II.1 Modelo de Takayanagi 28

II.2 Modelo de Kerner 29

II.3 Modelo de Percolación de Hammersley 30

II.4 Modelo de Ashby-Gibson 33

II.5 Modelo de Doolittle de Volumen Libre y WLF 35

II.6 Modelo WLF- extendido 36

II.7 Modelo de Christensen – Anderson 39

II.8 Modelo de Wagner 41

CAPITULO III

49

RESULTADOS Y ANALISIS DE MUESTRAS DE ASFALTO Y ASFALTO MODIFICADO DESPUES DE HABER OBTENIDO PROPIEDADES: FISICAS, MECANICAS DE TENSION, REOLOGICAS E IMÁGENES ESTRUCTURALES POR MEDIO DE MICROSCOPIA.

| | |
|---|----|
| III.1 Experimentación | 46 |
| III.1.1 Selección de materias primas y elaboración de los AMPs | 47 |
| III.2 Caracterización y medición de propiedades | 50 |
| III.3 Resultados de Propiedades de Consistencia Física-Típicas | 51 |
| III.4 Resultados de Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía de Fluorescencia | 55 |
| III.5 Resultados y Discusión de Propiedades Mecánicas Tensiles | 60 |
| III.6 Resultados de Propiedades Reológicas en la Región de Viscoelasticidad Lineal | 64 |

CAPITULO IV

77

RESULTADOS DE MODELACIÓN DE PROPIEDADES MECANICAS TENSILES Y REOLOGICAS EN LA REGION DE VISCO-ELASTICIDAD LINEAL DE AMPs

| | |
|---|----|
| IV.1 Modelación de Propiedades Mecánicas Tensiles | 77 |
| Modelo DKT | 77 |
| Modelo de Percolación | 78 |
| Modelo de Asbhy Gibson | 80 |
| IV.2 Modelación de Propiedades Reológicas en el intervalo Visco Elástico lineal | 83 |
| Predicción de G^* utilizando la curva supermaestra | 84 |
| Modelo DKT y Percolación aplicado a funciones reológicas | 85 |
| Modelo Christensen Anderson | 86 |

| | |
|---|------------|
| CAPITULO V | 87 |
| MODELACIÓN DE PROPIEDADES REOLÓGICAS EN LA REGION DE VISCO-ELASTICIDAD NO LINEAL DE AMPs | |
| V.1 Comportamiento <i>Visco elástico No Lineal</i> | 89 |
| Asfalto puro | 89 |
| AMP al 14% | 93 |
| CONCLUSIONES | 96 |
| PERSPECTIVAS | 98 |
| BIBLIOGRAFIA | 99 |
| NOMENCLATURA | 107 |

ANEXOS

- A) ANÁLISIS DE ASFALTOS CON GPC
- B) PROCESO Y EQUIPO DE MEZCLADO, NIVEL LABORATORIO
- C) TECNICA DE PREPARACION DE MUESTRAS PARA MICROSCOPIA
ELECTRONICA DE TRANSMISION Y PRUEBA DE ESTABILIZACION
- D) LISTA DE RESULTADOS REOLÓGICOS EN ARCHIVOS EXCEL D1 Y D2
- E) DESCRIPCION DEL EQUIPO DE CARACTERIZACION TIPICO
- F) DESCRIPCION DEL TRATAMIENTO DE MEZCLAS CON SOLVENTE
- G) SOFTWARE PARA OBTENCIÓN DE G^* , VIA CURVAS SUPERMAESTRAS

RESUMEN

En la **Introducción** se describe la historia de los últimos 20 años y estado del arte actual del Sistema Polimérico Compuesto ASFALTO-SBS (**Asfalto Modificado con Polímero SBS AMPs ó Composito de ASFALTO-SBS**), se comentan las aplicaciones principales en pavimentos e impermeabilizantes y se mencionan las diferencias cuando se modifica el asfalto con polímero y cuando no es así, en términos de la viscosidad en estado estacionario. Se describen varios de los trabajos (y sus autores) que se han hecho en este campo, lo cual permite particularizar y establecer el objetivo principal y los objetivos colaterales de esta tesis.

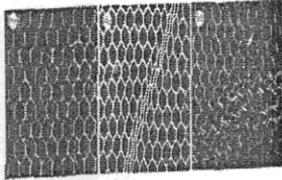
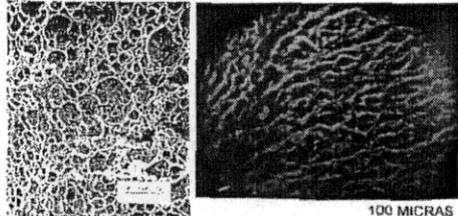
En el **Capítulo I**, se describen las generalidades de los sistemas poliméricos compuestos (compositos), compatibilidad, miscibilidad, termodinámica y desde luego se enfoca al sistema objeto de estudio ASFALTO-SBS, características estructurales, propiedades físicas y químicas, parámetros de solubilidad. También se ilustran microestructuras típicas de los **AMPs** y se hace una descripción esquemática.

En el **Capítulo II**, se describen varios modelos aplicables a los **AMPs**. Desde los clásicos mecánico-reológicos, basados en una microestructura dada: Dickie-Takayanagi-Kerner^{32,33}, Percolación³⁴ (Hammersley), pasando por un modelo desarrollado hace apenas un par de décadas exclusivo del sistema **AMPs**, conocido como el Modelo de Christensen-Anderson. Así mismo se propone como herramienta predictiva un modelo WLF-extendido basado principalmente en el modelo de volumen libre de Doolittle³⁶ y en los trabajos de Fujita-Kishimoto⁴² y Manzur⁸⁹. Un modelo totalmente estructural es mostrado y posteriormente usado en términos de las fuerzas que actúan en una estructura celular tipo panal de abejas. Finalmente se utiliza también un modelo propiamente fenomenológico, general, conocido como Wagner que parte de ecuaciones básicas constitutivas y nos permite determinar propiedades reológicas en régimen de viscoelasticidad lineal y no lineal, vía el espectro de relajación. En la Tabla mostrada se resumen los modelos y estructuras típicas para modelar las propiedades mecánicas y reológicas.

En el **Capítulo III**, se muestran los resultados obtenidos y se discute el comportamiento del sistema **AMPs** función de la concentración de SBS entre



- 1) Primero los resultados de propiedades típicas: Penetración, Ablandamiento, Viscosidad.
- 2) Seguido están las propiedades mecánicas representadas por el módulo de Young, E [Pa] obtenido de los curvas de esfuerzo deformación.
- 3) Con el fin de correlacionar estructura y propiedades aparecen ahora una serie de microfotografías obtenidas vía Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía de Fluorescencia con diferentes cantidades de SBS en Asfalto. Una microestructura y esquema típico es el mostrado en la Tabla.

| Propiedad | Modelo | Microestructuras Fundamentales para Modelado |
|--|---|---|
| Mecánica Módulo de Young [Pa] ASTM 638 | Mecánico: a) Dickie-Kerner (Inclusiones) b) Takayanagi (Resorte y Amortiguador) c) Hammersley (Percolación) Microestructural: a) Asbhy-Gibson (Predicción Morfológica) |  Esquema Típico de AMPs celular ó panal de abejas negro – Asfalto blanco – Polímero SBS Microscopía Transmisión Fluorescencia 50 micras |
| Reológica, Módulo G' Módulo G'' [Pa] | Reológico: a) Dickie-Takayanagi, b) Percolación c) Christensen-Anderson d) Wagner e) WLF-extendido |  Microestructura Típica de AMPs celular ó panal de abejas 100 MICRAS |
| Física | Penetración, [dmm] ASTM D-5 Ablandamiento, [°C] ASTM D-36 Viscosidad, [cps] ASTM D-4402 | Microestructura Típica de AMPs celular ó panal de abejas negro – Asfalto blanco – Polímero SBS amarillo – Polímero SBS |

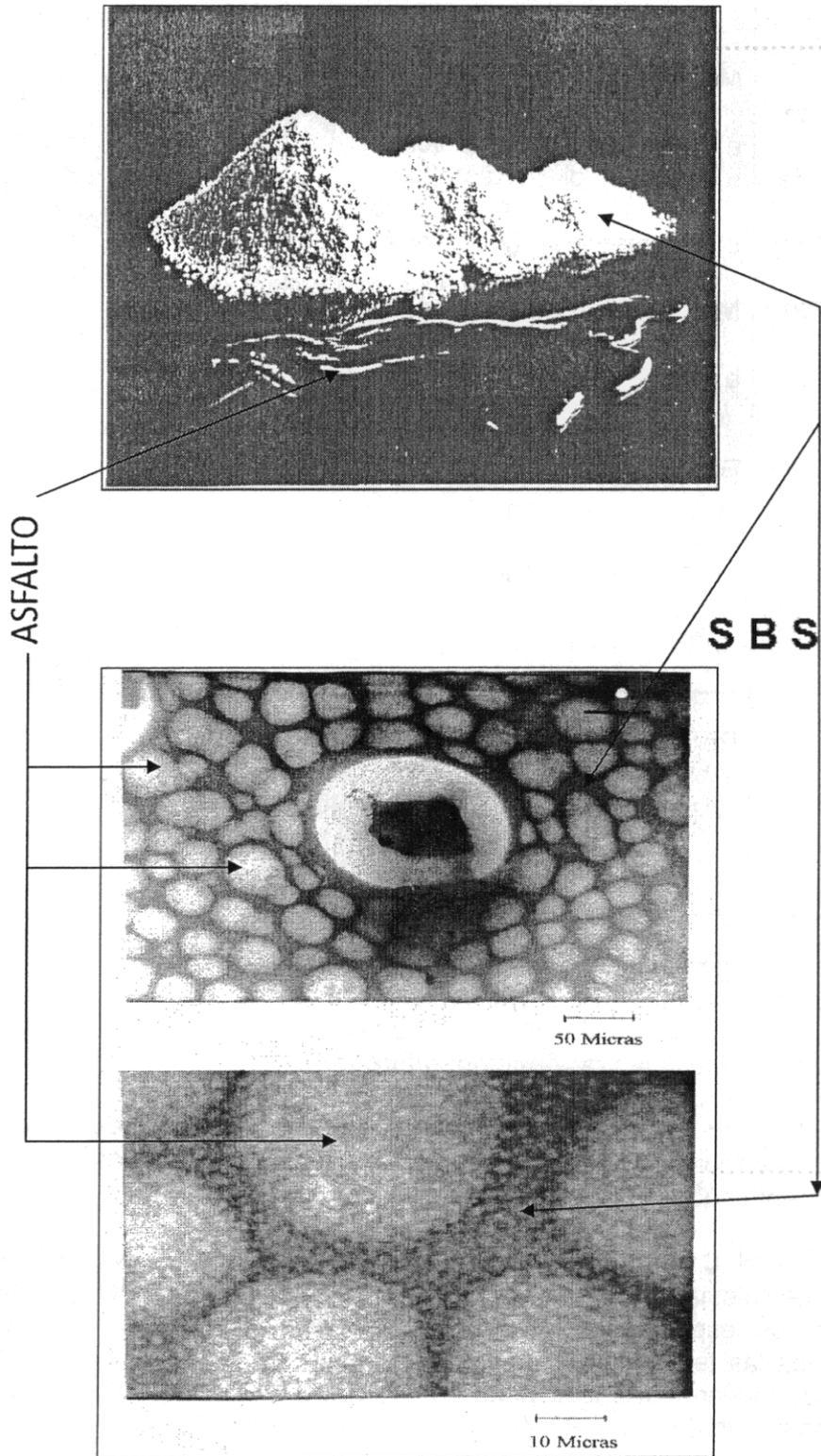
4) En este mismo Capítulo se muestran los resultados reológicos puros y su tratamiento inmediato de reunirlos en una serie de curvas maestras y supermaestras por medio de desplazamientos alternos en temperatura-concentración & concentración-temperatura

El **Capítulo IV** compara los resultados experimentales de propiedades mecánicas y reológicas con los valores obtenidos de los diferentes modelos y se argumenta sobre la bondad de los ajustes.

Finalmente el **Capítulo V** presenta resultados de viscoelasticidad no lineal totalmente calculados a partir de datos de viscoelasticidad lineal por medio de conocer los espectros de relajación de cada composito. Así mismo se mencionan las tendencias actuales y las perspectivas mediatas. Se resalta el hecho de hacer viscoelasticidad no lineal para entender mas acerca del comportamiento del composito **AMPs**, sobre todo a las altas frecuencias.

Para los que no conocen la apariencia macroscópica y microscópica de los ingredientes que constituyen al **AMPs**, en seguida están sus apariencias.

ASFALTO-SBS



ASFALTO y SBS JUNTOS ANTES Y DESPUES DE MEZCLAR. MICROFOTOGRAFÍA DEL SISTEMA AL 10% DE SBS TOMADA CON MICROSCOPIA ELECTRONICA

INTRODUCCION

Generalidades

En las últimas dos décadas (1990-2010) al mundo le interesó mejorar la calidad del asfalto ó bitumen ya que se trata de un producto con múltiples aplicaciones, dos de las cuales resaltan más por el volumen de consumo: los Impermeabilizantes y los Pavimentos. Durante la vida útil de un asfalto en servicio existen varios tipos de fallas que pueden reducir la calidad y el rendimiento del pavimento de carreteras. Estos se pueden agrupar en tres categorías principales: rodamiento, craqueo por fatiga y craqueo térmico. El rodamiento es básicamente inducido por carga de tráfico y deformaciones permanentes, especialmente en regiones con climas cálidos, donde existe una reducción en la viscosidad. El segundo tipo de falla también está relacionada con el tráfico, craqueo ó fracturas por fatiga, que aparecen como grietas en forma de tela-araña causadas por la aplicación de ciclos de esfuerzo asociados al paso de los vehículos. El último tipo de falla, el craqueo térmico, está relacionado con los ciclos día-noche de ciertas estaciones de año, donde las variaciones térmicas dan como resultado grietas casi uniformemente espaciadas, orientadas ortogonalmente a la dirección de la carretera. Contrariamente a las deformaciones, el craqueo térmico es más probable en un clima frío que lleva al asfalto al estado vítreo, reduciendo así la capacidad de disipación de la tensión. Es importante subrayar que todas las fallas descritas están directamente relacionadas con el comportamiento visco-elástico de la carpeta. De hecho, todas las normas desarrolladas en el campo, desde la vieja anillo-bola ó alguna norma moderna Superpave¹, se basan en el comportamiento visco-elástico de los materiales y por lo tanto pertenece al campo de la Reología. En el aspecto práctico la Reología es una de las herramientas mas poderosas para estudiar a estos materiales compuestos, junto con la Microscopía.

Son diversas las formas de modificar las propiedades del asfalto, pero la que actualmente resulta ser mejor, es la que utiliza polímeros que generan compositos parcialmente compatibles, con cantidades relativamente bajas y que incrementan *en mucho el comportamiento en la aplicación y en la durabilidad*. El conocimiento de la estructura del composito Asfalto-Polímero desde el inicio hasta el final de su elaboración y de la cual dependen las propiedades, es aún incompleta y controversial, debido principalmente a la complejidad de la composición química (principalmente la del asfalto). En este trabajo se correlaciona la morfología con las propiedades de los asfaltos (**BA**s) y asfaltos modificados (**AMP**s) para explicar su comportamiento.

La importancia de modificar el asfalto con polímeros para mejorar sus propiedades, sobre todo en aplicaciones en pavimentos e impermeabilizantes se manifestó cuando en USA en el período mencionado con una inversión de 150 millones de dólares aproximadamente se inicio un programa de optimización en la calidad y el uso del asfalto conocido como SHRP (Strategic Highway Research Program)¹,

programa dirigido precisamente para obtener una caracterización reológica de asfalto y asfalto modificado para determinar el llamado Grado Rendimiento (PG-Performance Grade) de este material durante el uso práctico. Un gran esfuerzo se ha invertido para obtener una clasificación con base científica del asfalto. Sin embargo, tres cuestiones son las principales a preguntarse cuando se formula: ¿Qué tipo de asfalto necesito para un uso particular?, (2) ¿Qué tipo de asfalto se encuentra disponible en el mercado? y (3) ¿Cómo se puede producir ó modificar el asfalto que necesito del que dispongo?

Las dos primeras preguntas pueden ser contestadas de la bibliografía disponible y de la información generada por el SHRP y por el trabajo de un sin número de investigadores donde se han podido evidenciar los beneficios de la modificación del asfalto con polímeros (Bouldin y Collins¹⁶ 1991; Khattak y Baladi² 1998; King y King³ 1986; Lewandoski⁴ 1994; Shuler⁵ 1987; Krauss^{6,7} 1987 ; Macosko⁸ 1991, Bahía⁹ 1996), sin embargo otros investigadores no han encontrado beneficios (Al Dhaleen¹⁰ 1992) ó por el contrario han visto efectos contrarios (Brown¹¹ 1992)

La última pregunta, necesita todavía mas investigación básica, principalmente debido a la compleja morfología del asfalto y del asfalto modificado. Es precisamente el contribuir a contestar esta última pregunta parte de la motivación de este trabajo.

Durante los últimos años, el número de vehículos por habitante ha aumentado considerablemente. Tráfico, velocidad y carga también han aumentado. Esto significa que la mayoría de las carreteras están sometidas a una sobrecarga que no fue considerada durante el proceso de diseño. Esto acorta la vida de la acera, aumenta la demanda de mantenimiento y, en consecuencia, incrementa los costos. Es en este contexto que nuevas soluciones se buscan con el fin de mejorar el desempeño del pavimento. Los Asfaltos Modificados con Polímeros fueron desarrollados principalmente por esta razón. Muchos de estos desarrollos han buscado la relación entre las propiedades y la microestructura de los **AMPs**, incluyendo desde luego la compatibilidad y las interacciones entre los componentes (Collins¹⁶ 1991; King y King³ 1986; Krause and Hall¹⁷ 1983; Shuler⁵ ,1987; Shin¹⁸ 1996; Blanco 1995¹⁹,1996²⁰,1997²¹, 2004²²). Los efectos del envejecimiento acelerado en las propiedades reológicas y la susceptibilidad a la temperatura de los **AMPs** los investigó Goodrich²³1988, Bouldin y Collins¹⁶ 1991, Chiu²⁴ en 1994; King y Brulé²⁶ en 1990; Bahía y Anderson⁹ en 1996 y Marasteanu y Anderson²⁵ en 1999.

AMPs son mezclas de asfalto y uno o más polímeros; normalmente se añaden en porcentajes que van del 1% al 15% en peso de SBS. La tarea principal de la modificación de asfalto es mejorar las propiedades tal que se reduzcan las fallas mencionadas al principio y, por lo tanto, un aumento de la durabilidad global y la reducción de costos de mantenimiento. Otras ventajas son: mayor resistencia a la abrasión, a la oxidación y al envejecimiento, y la posibilidad de aplicar un pavimento más delgado en comparación con el convencional. Una vida más larga y mejor calidad de la carretera están directamente relacionados con los requisitos

de seguridad y los requisitos económicos, además de ayudar a superar el problema de los costos iniciales que pueden ser dobles cuando se usan asfaltos no modificados (**BA**s). El rendimiento del sistema está directamente relacionado con el efecto de los polímeros en las propiedades reológicas. No todos los polímeros pueden ser usados como modificadores de asfalto. Por ejemplo, la viscosidad a alta temperatura de la carpeta no se debe cambiar mucho después de la adición de polímero, ya que en la construcción de carreteras, existen procesos y aparatos que todavía se utilizan. En la práctica, el único cambio necesario para la producción de **AMP**s debe ser la adición del polímero y la unidad de mezclado de asfalto-polímero. Sin embargo, el requisito más importante y restrictivo es la compatibilidad de polímero con asfalto. Como regla general, sabemos que materiales con polaridades similares tienen una alta probabilidad de ser miscibles, así mismo sabemos que para tener una mezcla con éxito debe existir similitud entre los parámetros solubilidad de Hildebrandt. El asfalto se caracteriza químicamente de manera genérica en 4 fracciones principales: 1) Aceites Parafínicos 2) Aceites Nafténicos 3) Aceites Aromáticos y 4) Asfaltenos, en el Capítulo 1, se describen con más precisión estas fracciones. Los cuatro componentes de los asfaltos interactúan de manera diferente con el polímero. Los parámetros de solubilidad de Hildebrandt de cada uno han sido evaluados y se encontró que los asfaltenos son siempre los menos compatibles. Por lo tanto, si determinar la verdadera estructura del asfalto puro es difícil, la situación se complica más cuando se adiciona polímero, no sólo porque es otro componente, sino también porque interactúa preferentemente con los maltenos (los 3 aceites mencionados), lo que nos lleva a una extracción local de solvente que altera el equilibrio coloidal original. En función de todos los parámetros involucrados, la mezcla final puede tener diferentes morfologías, pero la deseada es una forma de condición bifásica en la que la fase rica en el polímero y la fase rica en asfaltenos coexisten en una escala micro-metaestable en equilibrio⁶⁸. Desde un punto de vista termodinámico, estas dos fases siempre tienden a separarse. Que lo hagan o no es principalmente una condición cinética que adquiere una importancia crucial durante un almacenamiento prolongado a altas temperaturas, cuando existe reducción de viscosidad a favor de una separación impulsada por diferencia de densidad. Si la fase rica en polímero se segrega macroscópicamente en el tanque de almacenamiento, hay una pérdida completa de las propiedades deseadas, más la probabilidad de que la bomba habitual no sería capaz de mover el material. Este es el riesgo principal de operación en producción. Una vez que el material se enfría a temperatura ambiente, la viscosidad es lo suficientemente alta como para "congelar" la morfología y evitar la separación. Normalmente con membranas impermeabilizantes para techos, en el ciclo de producción de asfalto modificado inmediatamente sigue la fase de impregnación en una membrana reforzante de poliéster ó fibra de vidrio, no requiriendo de almacenamiento. Esta es la razón por

la que polímeros menos compatibles se puede añadir a asfaltos para membranas. En el caso del material del pavimento, el almacenamiento de alta temperatura es necesario, al menos durante el transporte a la zona de aplicación. Por supuesto, este almacenamiento puede ser prolongado debido al mal tiempo ú otras causas de retraso.

El punto principal en la modificación de asfaltos con polímeros, por lo tanto, es la formación de una mezcla termodinámicamente inestable, pero cinéticamente estable⁶⁸ (la estabilidad está limitada por el tiempo máximo de almacenamiento a alta temperatura), en la que el polímero es parcialmente hinchado por los componentes más ligeros del asfalto. Este punto debe ser aclarado. Como se mencionó anteriormente, en el caso de carpetas de pavimento, la cantidad de polímero suele estar entre 1% y 5% en masa, mientras que para los impermeabilizantes oscila entre 6% y 12% en masa. Durante la elaboración de la mezcla, la microscopía de fluorescencia revela la aparición de la morfología de dos fases. La fase rica en polímero que es hinchada por la parte aromática del asfalto, parece de color amarillo, mientras que la fase rica en asfaltenos es oscura. Debido al hinchamiento, la fase rica en polímero ocupa una fracción volumétrica mayor que la de la masa de polímero en la mezcla, y la fase de la inversión se alcanza cuando el contenido de polímero es suficientemente alto como para que esta fase forme un continuo y la fase rica en asfaltenos sea la dispersa (inversión de fases). Esto es muy importante porque en estas condiciones, las propiedades reológicas de los **AMPs** se empiezan a inclinar hacia las propiedades del polímero. Sin embargo, esto ocurre sólo debido a la solubilidad parcial y la compatibilidad que permite que el polímero mantenga su estructura morfológica y, por tanto, sus características físicas. Esto puede entenderse mejor teniendo en cuenta los dos casos extremos de compatibilidad total y compatibilidad nula. En el primer caso, las macromoléculas poliméricas estarían totalmente dispersas en el asfalto, perdiendo así su capacidad para formar dominios. Además, la mayoría de los anudamientos de las cadenas poliméricas se pierden y las propiedades reológicas, se abaten. El material es monofásico, con una estabilidad de almacenamiento óptima, sin embargo el efecto de la adición del polímero esencialmente se limita a un simple aumento en el peso molecular (M_w) promedio, con pequeñas mejoras en las propiedades reológicas. En el segundo caso, cuando se proporciona suficiente energía calorífica ó mecánica el polímero se funde y se dispersa en gotas esféricas dentro de la matriz asfáltica. Estas gotas tendrán una tendencia muy alta hacia la separación y, desde el punto de vista reológico, su presencia será similar al efecto que tiene una carga no reforzante. Por supuesto, ninguno de estos dos casos es deseable. El objetivo de la mezcla es la obtención de un estado intermedio en el que el polímero se hincha por el material asfáltico, formando una red cuya estructura se mantenga. Esta condición se asemeja mucho a la de los geles, explicando cómo relativamente pequeñas cantidades de polímero puede tener efectos significativos en las propiedades. El hecho es evitar estos dos casos extremos, de tal forma que el procedimiento de elaboración de la mezcla es crítica, y su éxito ó fracaso depende de la composición del polímero y

del asfalto y, obviamente, de las condiciones de operación (temperatura, tiempo de mezclado y dispositivo de corte). Cuando la estructura de polímero se conserva, las propiedades de la mezcla están básicamente determinadas por este modificador y no conocer exactamente la estructura ó composición química del asfalto se puede perdonar. Sin embargo, la optimización del proceso sigue siendo un problema que puede ser resuelto por la experiencia del operador y por amplias pruebas de laboratorio. Una gran variedad de polímeros han sido utilizados como modificadores, y que se puede subdividir en tres categorías principales. En orden de preferencia tenemos los siguientes: los elastómeros termoplásticos, plastómeros y polímeros reactivos, que contienen grupos funcionales reactivos, como el anhídrido succínico ó anhídrido maléico capaces de formar enlaces químicos con las moléculas de asfalto. En algunos casos, la interacción química entre el asfalto y el modificador puede ser favorecido por la adición de un compuesto de bajo peso molecular que actúa como agente compatibilizador (Proceso But-Asphalt, Proceso Styr-Elf) ó ácidos minerales (Proceso Innovalt-Elvaloy). Sin embargo, en cuando se conoce la naturaleza física (y mejor si se conoce su química básica) del asfalto y algunas propiedades reológicas de los ingredientes (como la viscosidad) se puede lograr la mezcla buscada aprovechando solo las interacciones naturales del Asfalto y del Polímero.

Comparativo BAs y AMPs:

En el período de los años 2003 al 2006, se realizaron varios trabajos relacionados con la viscosidad de corte de los BAs y AMPs^{63,67}. Desde un punto de vista cualitativo, el comportamiento de la viscosidad de corte es parecida para el asfalto puro como lo muestra Polacco⁶⁸ et.al. en la Figura 1. A bajas velocidades de deformación se tiene una larga meseta donde el asfalto se comporta como un líquido newtoniano, hasta llegar a una velocidad de corte crítica, en el que se inicia un adelgazamiento y la viscosidad disminuye muchos órdenes de magnitud en un intervalo corto de velocidades de corte $[\dot{\gamma}]$. Así mismo, al aumentar la temperatura de ensayo, la velocidad de corte crítica también aumenta. Este comportamiento no es sorprendente, porque el esfuerzo de corte aplicado altera el equilibrio coloidal y por lo tanto la orientación y/o disgregación de micelas asfálticas ó de los agregados de micelas. La fuerte disminución de la viscosidad del asfalto en la región Newtoniana cuando aumenta la temperatura se debe a los compuestos malténicos y en el rango de temperaturas investigado, no está probablemente relacionada con cambios significativos en la estructura de asfalto. En cambio, la viscosidad de la fase de malténica tiene un efecto significativo en el esfuerzo que actúa en las micelas y por lo tanto sobre el valor crítico de la velocidad de corte en donde empieza el adelgazamiento. Un resultado similar fue encontrado por Pérez-Lepe⁶⁹, demostró que el envejecimiento artificial reduce el valor de la velocidad de corte crítica, al cual se inicia el adelgazamiento. En este caso, el efecto está relacionado con la evaporación parcial de los componentes ligeros del asfalto, que genera una fase malténica mas dura.

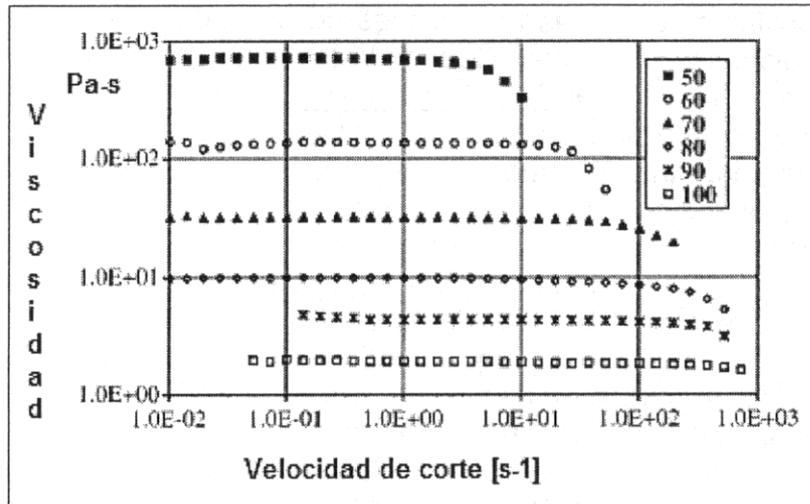


Figura 1. Comportamiento de la viscosidad de asfalto puro como función de la velocidad de corte y la temperatura (°C en la leyenda). Polacco et.al⁶⁸

La situación es completamente distinta en el caso de los **AMPs**, en donde básicamente tenemos cuatro de curvas de viscosidad, cualitativamente representadas en la Figura 2. La **curva 1** muestra dos regiones distintas de adelgazamiento. La primera inicia a velocidades de corte donde el asfalto puro se comporta de acuerdo con la meseta Newtoniana. La segunda aparece a velocidades de corte críticas, donde el asfalto puro empieza su adelgazamiento. Este tipo de comportamiento lo presentan clásicamente los cristales líquidos de bajo peso molecular⁷⁰, el carbono mesomorfo⁷¹ y especialmente los polímeros de cristal líquido⁷²⁻⁷⁵ Onogi y Asada⁷⁰ definen la parte decreciente como " región I ", la meseta intermedia como "región " II " y el adelgazamiento final como " Región III ". Más tarde, Sigillo y Grizzuti⁷⁵ denominan la Meseta de Newton " Región 0 ".

Los copolímeros en bloque tienen un comportamiento newtoniano más que elástico (región 0) a velocidades corte muy bajas⁷⁶⁻⁷⁸, esto debido al movimiento rígido de los polidominios del poliestireno junto con la difusión de cadenas de polímeros individuales. Como los copolímeros en bloque pueden tener transiciones de orden y desorden al ser sometidas a esfuerzos de corte⁷⁹⁻⁸⁵, un reordenamiento de los dominios de poliestireno es la causa más probable de la aparición de la región I, mientras que la estructura de las micelas asfálticas es la que está involucrada en la Región III. Esta explicación se apoya en el hecho de que un aumento en la temperatura favorece el primer mecanismo y desplaza la ubicación de la Región I a la izquierda (notar el desplazamiento de la Región III hacia la derecha). De hecho, a altas temperaturas, las dos regiones de corte aparecen más claras que en las bajas temperaturas.

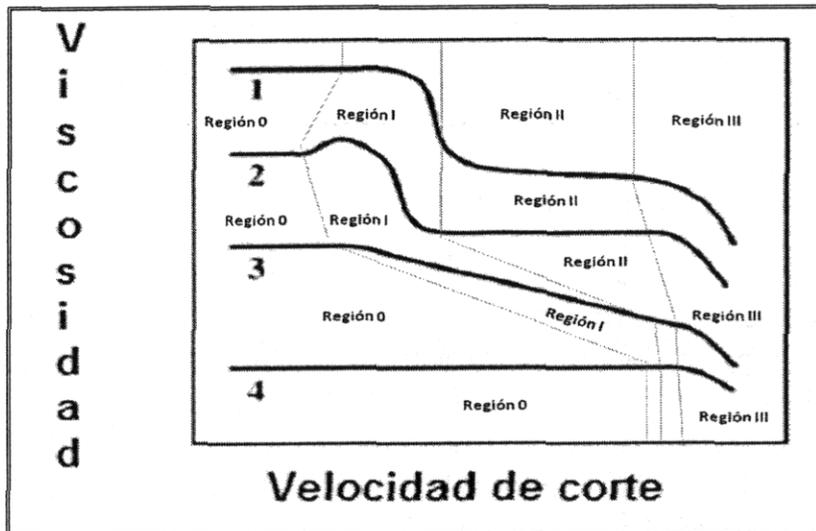


Figura 2. Comportamiento Cualitativo de la Viscosidad de Corte en Asfaltos Modificados

La **curva 2** de la Figura 60 se observa típicamente a 130 ° C en un asfalto modificado al 7 % en peso de SBS⁶⁸. En este caso, la meseta de Newton (región 0) es breve, seguido por un pequeño intervalo en la velocidad de corte que aumenta la viscosidad, seguido inmediatamente de un fuerte adelgazamiento por corte (región I). Posteriormente se tiene una meseta que se extiende sobre varias décadas (región II) hasta llegar a velocidades de corte que generan un adelgazamiento final (región III). El hombro mostrado en la región I de la curva 2 se puede explicar debido a la formación de una red física por asociación de los dominios de poliestireno que no es permanente y que cuando se incrementa la temperatura se obtiene suficiente energía para que las cadenas puedan saltar de un dominio a otro. El mismo fenómeno puede ser inducido a través de un corte aplicado⁶⁸. Bajo una presión lo suficientemente alta, algunos bloques poliestirénicos puede cambiar de posición en el dominio e incluso desprenderse de él, siendo obligados a "saltar" a otro de dominio, determinando así un reordenamiento de la red. El resultado es un aumento en el número de enlaces cruzados que es responsable del incremento en la viscosidad. Más de un límite, la tensión cortante aplicada, desata los entrecruzamientos y la fuerza de la red disminuye adelgazando a la viscosidad.

La **curva 3** aparece con más frecuencia, cuando se usan modificadores del tipo copolímero Etil-Vinil.Acetato. En este caso, las regiones I y III no están claramente separadas, la meseta intermedia desaparece, y un corte gradual de adelgazamiento es observable. Este comportamiento puede ser explicado por el mismo mecanismo descrito para las anteriores curvas, teniendo en cuenta las

diferentes características de las redes físicas formada por los bloques y los copolímeros olefínicos. Los copolímeros de bloque se producen por polimerización aniónica; por lo tanto tienen un peso molecular estrecho y permiten la formación de los dominios de poliestireno de tamaño uniforme conectados por segmentos suaves de longitud uniforme.

Los copolímeros olefínicos se sintetizan por polimerización con radicales, que generan productos con mayor peso molecular y a una distribución aleatoria de los comonómeros. Por lo tanto se forman dominios semicristalinos rígidos de diferentes dimensiones y regularidad estructural que forman por asociación, segmentos ricos en etileno con longitud variable. Como consecuencia, los nodos rígidos no son de fuerza comparable, y es por eso que no muestran un adelgazamiento brusco. En otras palabras no hay un valor definido del esfuerzo necesario para activar la naturaleza transitoria de la red, pero hay una participación gradual de los dominios dependiendo de su fuerza. Al estar el sistema sometido a cambios graduales en el corte, la estructura de la red sufre cambios progresivos y se va deshaciendo, empezando con los dominios más débiles hasta llegar a los "más fuertes". Esto se refleja en el comportamiento de la viscosidad. Un comportamiento de la curva 3 también se ha observado en asfaltos modificados con Polietileno [PE]^{86,88} y con copolímeros SEBS⁶⁶. El caso de PE es comparable al de EVA, mientras que el SEBS está en aparente contradicción con SBS, pero eso es explicable ya que tiene menos compatibilidad con el asfalto. De hecho, los segmentos blandos no están homogéneamente hinchados por el asfalto y esto nos lleva a tener una red con conexiones que puede tener fuerza y movilidad variable. Por último, la **curva 4** es similar a la descrita para el asfalto puro. Para un asfalto modificado este comportamiento es muy raro, esto solo sucede a concentraciones de polímero bajas y a temperaturas altas. No obstante curvas de este estilo son siempre obtenidas al utilizar un modificador reactivo como el Elvaloy. Esto sucede independientemente de la concentración de polímero (si se mantiene por debajo del límite de formación de gel), el tiempo de curado a alta temperatura y de la temperatura de la medición. Las razones de este comportamiento son muy claras. Su alta compatibilidad con asfaltos conduce a una disolución completa (100% compatible) formando una sola fase maltenos - polímeros. Como consecuencia, no hay formación de cristales de polietileno en la mezcla, y, sin curar, la presencia del polímero sólo provoca un aumento muy pequeño en viscosidad, debido a su alto peso molecular. Después de la la reacción de curado, el sistema sufre un aumento de viscosidad en casi dos órdenes de magnitud. Esto es en parte debido a las reacciones de entrecruzamiento. Sin embargo, el aumento de la viscosidad en el Elvaloy tiene como límite el punto de gelación.

En conclusión, no pueden existir redes, ni físicas, ni químicas en este tipo de asfaltos modificados por lo que la estructura del asfalto después de polímero es muy similar a la original. En consecuencia, las curvas de viscosidad son también muy similares.⁶⁴

Con base a lo anterior los objetivos de esta Tesis son:

Objetivo General:

Obtener las propiedades físicas, mecánicas y reológicas de los **AMPs** resultantes entre el Asfalto y el SBS en amplio el espectro de concentración, desde 0% (Asfalto puro) a 100% (SBS puro) y las respectivas microestructuras para conocer como el polímero se organiza.

Objetivos Particulares:

- 1) Analizar los datos resultantes, tratarlos y reunirlos para obtener información reológica adicional, con el objeto de conocer mas el comportamiento del material.
- 2) Modelar y Predecir las propiedades mecánicas y reológicas a partir de modelos conocidos y a partir de ecuaciones reológicas constitutivas (modelo de Wagner)
- 3) Proponer un modelo predictivo tipo WLF aplicable a frecuencia-temperatura-concentración y obtener una curva supermaestra.

CAPITULO I

ESTABILIDAD, COMPATIBILIDAD Y MISCIBILIDAD EN MEZCLAS ASFALTO-POLIMERO

I.1 Definiciones de Estabilidad, Compatibilidad y Miscibilidad

En las primeras etapas de la Ciencia de Polímeros, los términos estabilidad, compatibilidad y miscibilidad eran usados indistintamente, de hecho la "miscibilidad" entre polímeros era tratada como un caso especial en el campo de las mezclas ó aleaciones poliméricas. Sin embargo ahora, con los avances en la termodinámica de mezclas y con la comercialización vertiginosa de materiales compuestos, requiere que estos tres términos queden claramente establecidos.

En un principio algunos investigadores^{27,28} usaron el término de compatibilidad en mezclas polímero - polímero, cuando el comportamiento del material resultante era el de una fase, es decir cuando el mezclado de las especies se verificaba a nivel microscópico ó molecular y el material lucía homogéneo (al menos por un tiempo).

No obstante otros autores relacionaron el término, con una buena adhesión entre las especies participantes, lo que daba como consecuencia una mejora apreciable en las propiedades del material compuesto; en esta misma línea de pensamiento la mezcla era compatible cuando el proceso de mezclado era relativamente sencillo.

Una tercera interpretación de compatibilidad en polimezclas se usó para indicar la estabilidad del compuesto, al no haber una apreciable separación de fases.

Estas tres interpretaciones están íntimamente ligadas, ya que las mezclas que no exhiben separación de fases tienen un mejoramiento en sus propiedades por lo que tienen cierto grado de afinidad a nivel molecular ó a nivel microscópico.

Con relación a la compatibilidad, el término que tal vez sería mas apropiado de usar es el de solubilidad, ya que se esta indicando que el mezclado es a nivel molecular, no obstante la solubilidad es entendible en mezclas solvente - soluto, solvente - solvente o solvente - polímero, pero en una mezcla polímero - polímero (aún cuando el sistema sea idealizado), la "solubilidad" no permite describir apropiadamente la naturaleza del material, es por ello que se ha escogido el término " miscibilidad " para indicar que el mezclado entre polímeros se verifica a nivel molecular, teniendo por lo tanto el material compuesto un comportamiento de una sola fase homogénea; en este caso se dice que el sistema tiene una " compatibilidad " al 100 % ²⁷.

Por otro lado, existen mezclas en donde los constituyentes no están dispersos a nivel molecular, sino que se segregan de manera caprichosa formando estructuras a nivel mesoscópico metaestables en estos casos se dice que el grado de

compatibilidad de la mezcla es parcial. Si además estas condiciones prevalecen con el tiempo, se dice que la mezcla es estable.

Finalmente el tercer caso que se presenta al mezclar polímeros es cuando no hay compatibilidad alguna y por lo tanto el sistema exhibe una separación de fases completa⁶. Los conceptos expuestos se resumen a continuación:

| | | |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Compatibilidad al 100 % | = Mezcla Miscible | = Mezcla a nivel microscópico |
| Compatibilidad Parcial | = Mezcla con fases segregadas | = Mezcla a nivel mesoscópico |
| Compatibilidad nula | = Mezcla con fases separadas | = Mezcla a nivel macroscópico |

Para ilustrar esquemáticamente el concepto de Compatibilidad en la Figura 3 se han representado los tres casos que pueden ocurrir en una mezcla polímero – polímero.

En base a lo anterior es posible establecer una definición de Compatibilidad en los siguientes términos:

"La compatibilidad Asfalto - Polímero es el grado de afinidad que tienen las especies en la mezcla, la cual se manifiesta al tener un sistema termodinámicamente inestable sin separación de fases (cinéticamente estable) de propiedades mejoradas. Lo anterior es posible porque la especies poliméricas se encuentran interactuando a nivel microscópico ó a nivel mesoscópico "

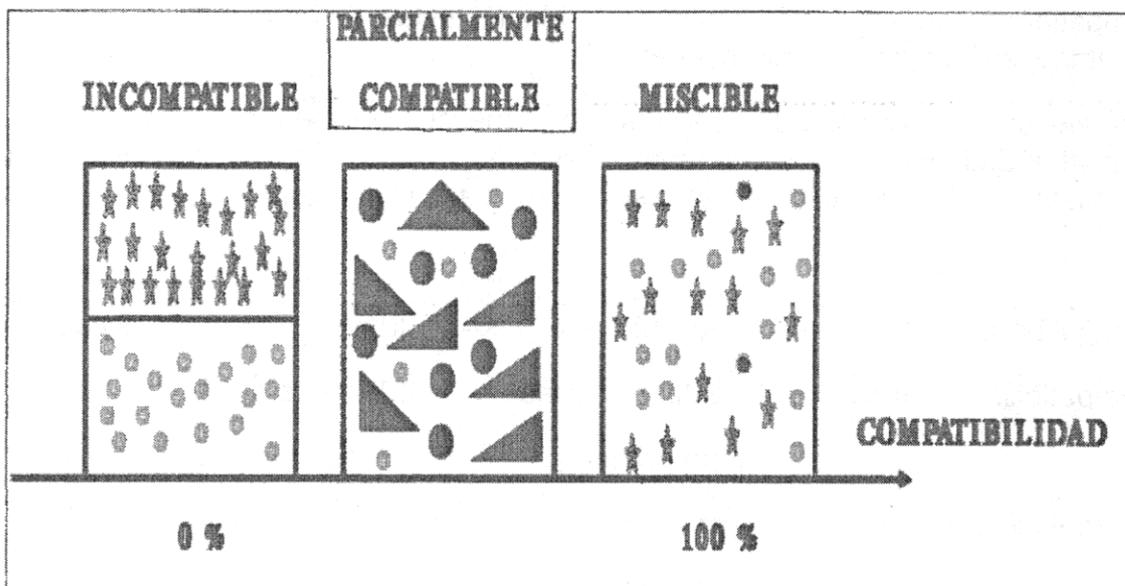


Figura 3. Esquema de la Compatibilidad Polímero - Asfalto

1.2 Compatibilidad Polímero - Polímero

El grado de compatibilidad en mezclas polímero - polímero depende de :

- 1) La termodinámica del sistema
- 2) La morfología de las cadenas poliméricas
- 3) La cinética de segregación

Si la energía libre de mezclado ($\Delta G_m < 0$) pudiera ser calculada para un intervalo amplio de composiciones, entonces sería posible calcular los valores de temperatura, presión y composición a los cuales se formarían arreglos moleculares estables ó metaestables, o en otras palabras sería posible estimar el grado de compatibilidad en las polimezclas.

A pesar de los avances en termodinámica de macromoléculas la estimación de ΔG_m para una mezcla miscible o una mezcla parcialmente compatible es realmente compleja, es por ello que el análisis de compatibilidad para el sistema objeto de esta tesis, Asfalto - Polímero, se hace en función de técnicas experimentales.

Para tener una idea de la complejidad para estimar la compatibilidad de mezclas polímero-polímero, es necesario mostrar los principios termodinámicos fundamentales que norman estos sistemas^{28,29}.

En el caso de moléculas simples, por ejemplo solvente - solvente ó solvente - soluto, la energía libre de Gibbs es calculada por medio de la relación :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \dots (1), \text{ Si la mezcla es ideal } \Delta H_m = 0 \dots (2) \text{ y}$$

$$\Delta S_m = -k(N_1 + N_2)(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \dots (3)$$

$$\Delta G_m = kT(N_1 + N_2)(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \dots (4)$$

si la mezcla es real $\Delta H_m = (N_1 + N_2)zw_{x_1x_2} \dots (5)$

con

$$w = \frac{1}{2}\epsilon_{11} + \frac{1}{2}\epsilon_{22} - \epsilon_{12} \dots (6)$$

$$\Delta G_m = (N_1 + N_2)zw_{x_1x_2} + kT(N_1 + N_2)(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \dots (7)$$

N_i = No. de moléculas de la especie $i = 1, 2$; k = cte. Boltzman

x_i = Fracción mol de especie $i = 1, 2$; T = Temperatura abs.

z = No. de coordinación ; w = energía de intercambio = energía de interacción entre componentes.

Si el caso es ahora un sistema polímero - solvente, la teoría de campo medio de Flory - Huggins²⁹ permite estimar como:

$$\Delta H_m = (N_1V_1 + N_2V_2)(zw\phi_1\phi_2/V_1) \dots (8)$$

$$\Delta S_m = -k(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \dots (9)$$

$$\Delta G_m = \frac{kT}{V_1} (N_1 V_1 + N_2 V_2) \{ \Phi_1 \ln \Phi_1 + \Phi_2 (V_1/V_2) \ln \Phi_2 + \chi \Phi_1 \Phi_2 \} \dots (10)$$

$$\Delta G_m = (N_1 V_1 + N_2 V_2) kT \{ (\phi_1/V_1) \ln \phi_1 + (\phi_2/V_2) \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 / V \} \dots (11)$$

ϕ_i = fracción volumen de la especie i

$$V = \sum V_i \quad N_i = \text{moléculas de la especie } i$$

parámetro de Flory y Huggins

$$\chi = \frac{zw}{kT}$$

Finalmente para un sistema Polímero - Polímero, los cambios conceptuales provenientes del sistema Solvente - Polímero, pueden ser grandes o triviales además en este sistema se pueden presentar dos clases de compatibilidad, la miscible y la parcial.

En el caso " sencillo ", cuando el sistema es 100 % compatible, el concepto de red o lattice de Flory - Huggins, no puede ser rechazado inmediatamente, aunque es difícil usar una red del tamaño del solvente dejando muchos espacios vacíos ya que ambos componentes deben conservar su naturaleza de cadena polimérica, sin embargo como los parámetros de red no entran directamente, la ec. (3) puede ser escrita en función de un segmento con volumen V_s interactuando con el entorno, el cual conserva convenientemente la energía de interacción w de la ec.(6) alrededor del mismo valor, entonces:

$$\Delta H_m = V_z w \phi_1 \phi_2 / V_s \dots (12)$$

$$\Delta S_m = -k(N_1 \ln \Phi_1 + N_2 \ln \Phi_2) \dots (13)$$

$$\Delta G_m = V k T \{ (\phi_1/V_1) \ln \phi_1 + (\phi_2/V_2) \ln \phi_2 \} + z w \phi_1 \phi_2 / V_s \dots (14)$$

en estas expresiones hay que notar que la magnitud de la entropía combinatoria decrece en ambos términos, porque el volumen del polímero V_1 , hace despreciable la contribución de la energía libre de mezclado. El valor de V_s también puede ser grande comparado con volúmenes moleculares de solventes típicos. Para el caso en que el sistema presenta compatibilidad parcial, la estimación de ΔG_m se vuelve realmente complicada ya que ahora la estimación debe ser un promedio de todos los arreglos estructurales posibles, motivo por el cual el estudio termodinámico de la mezcla Asfalto - Copolímero queda fuera del alcance de esta tesis, remitiéndose al estudio de compatibilidad desde el punto de vista experimental.

I.3 Compatibilidad Asfalto - Polímero

I.3.1 Generalidades del Asfalto

EL asfalto puede ser descrito como una mezcla compleja de hidrocarburos con pequeños porcentajes de azufre, nitrógeno y oxígeno; su análisis químico se reporta en términos de dos fracciones principales; 1) La primera se refiere a la fracción pesada, denominada como asfaltenos, cuyo peso molecular oscila de 4000 a 7000, son productos sólidos a temperatura ambiente y su naturaleza química consiste en hidrocarburos aromáticos polares que contienen heteroátomos y elementos metálicos con alto grado de asociación; 2) La segunda es una fracción ligera denominada de maltenos con pesos moleculares de 700 a 4000. La parte malténica puede subdividirse en dos fracciones principales, siendo éstas la siguientes: 2a) las resinas con pesos moleculares entre 2000 y 4000 y son sustancias solubles en disolventes clorados y sulfurados que actúan como agentes peptizantes de los asfaltenos, su naturaleza química consiste en hidrocarburos aromáticos conteniendo heteroátomos, bases nitrogenadas polares; a las resinas también se les conoce simplemente como Aceites Aromáticos (Polares). 2b) los Aceites, que pueden ser de tipo 2bi) Aromático-Nafténico son productos solubles en tolueno/metanol con menor peso molecular que oscila entre los 1000 y 2000 con naturaleza química de hidrocarburos aromáticos no polares es por ello que también es conocida esta fracción como aceites aromáticos no polares ó simplemente como Aceites Nafténicos. 2bii) Por último la fracción de aceites de menor peso molecular que oscila entre los 600 a 1000 conocida como Aceites Saturados y que se conocen también como Parafinas, son sustancias solubles en n-heptano y están constituidas principalmente por hidrocarburos del tipo alifático.¹²⁻¹⁵ ver Figura 4 y 5.

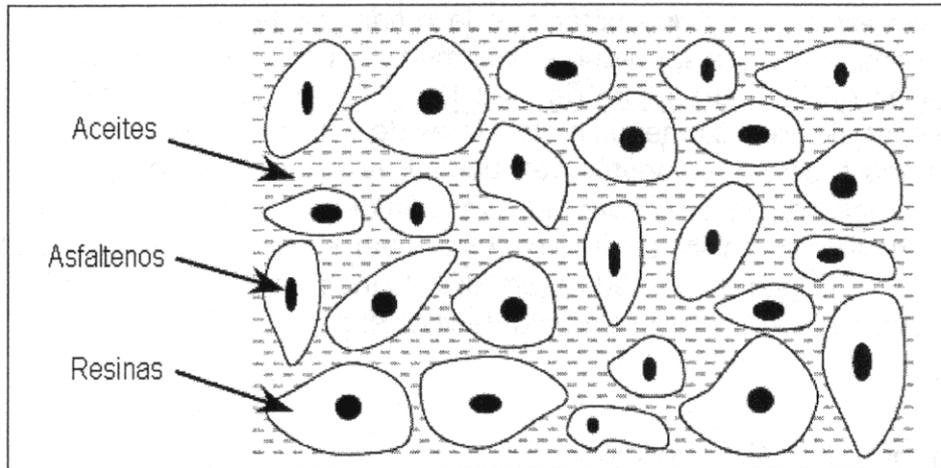


Figura 4. Constituyentes del Asfalto

Las propiedades de cada asfalto dependen de los porcentajes de cada fracción y de acuerdo con las referencias mencionadas el asfalto adecuado para mezclas poliméricas debe ser bajo en contenido de asfaltenos y debe poseer suficientes aceites aromáticos para disolver al polímero a las temperaturas de mezclado. Los asfaltos oxidados son poco recomendados ya que poseen contenidos de asfaltenos altos debido a la oxidación de las resinas y aceites que se convierten en asfaltenos.

Un asfalto puede ser "arreglado" para convertirse en material adecuado para su mezclado con copolímero, con la adición de resinas ó aceites. En la Figura 6 se muestra el efecto de la aromaticidad de la fracción malténica en la compatibilidad al 10 % en peso de copolímero de butadieno y estireno en un asfalto no oxidado. El asfalto que se usa en este trabajo es el que se comercializa normalmente por PEMEX y se trata de un asfalto no oxidado, conocido como AC-20. En la actualidad PEMEX comercializa dos tipos de asfaltos no oxidados, uno "duro" AC-20 y uno "blando" AC-5, cuya representación esquemática se aprecia en la Figura 5, así mismo en la Tabla 1 están algunos datos de estos asfaltos.

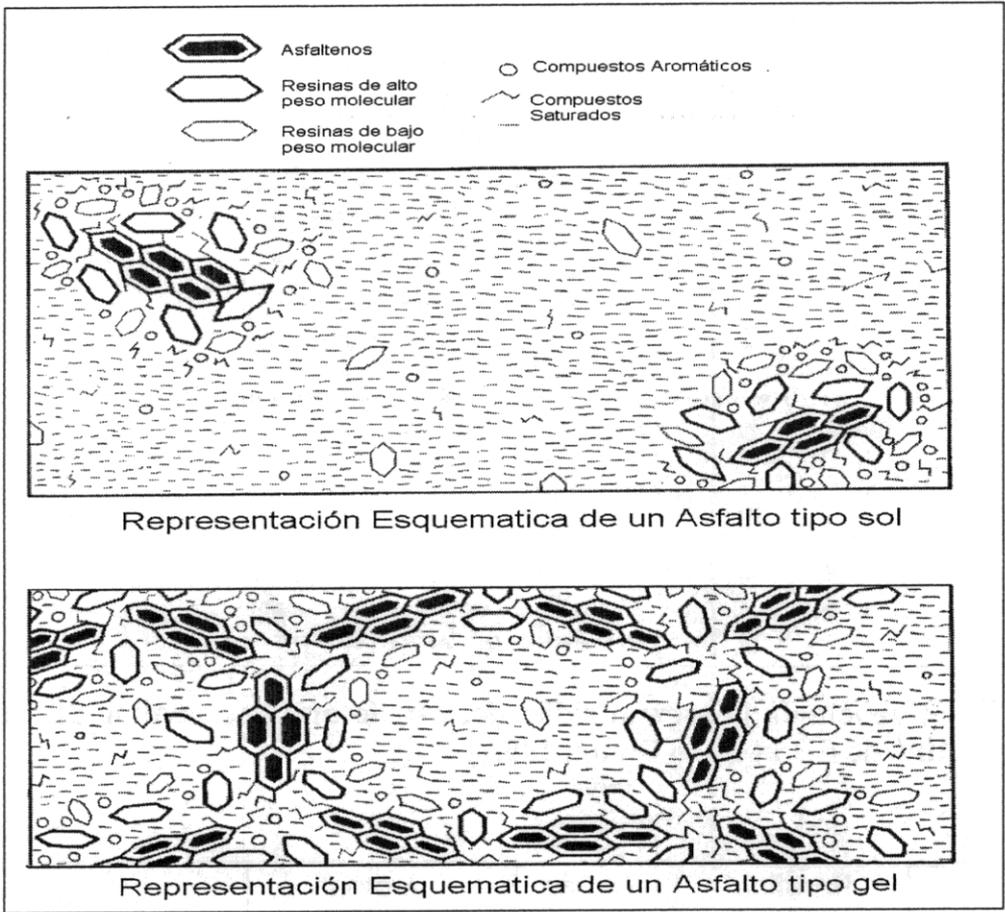


Figura 5. Representación Esquemática de Asfalto "Suave" tipo "SOL" AC-5 y "Duro" tipo "GEL" AC-20 (Shell, Handbook,1990)¹³

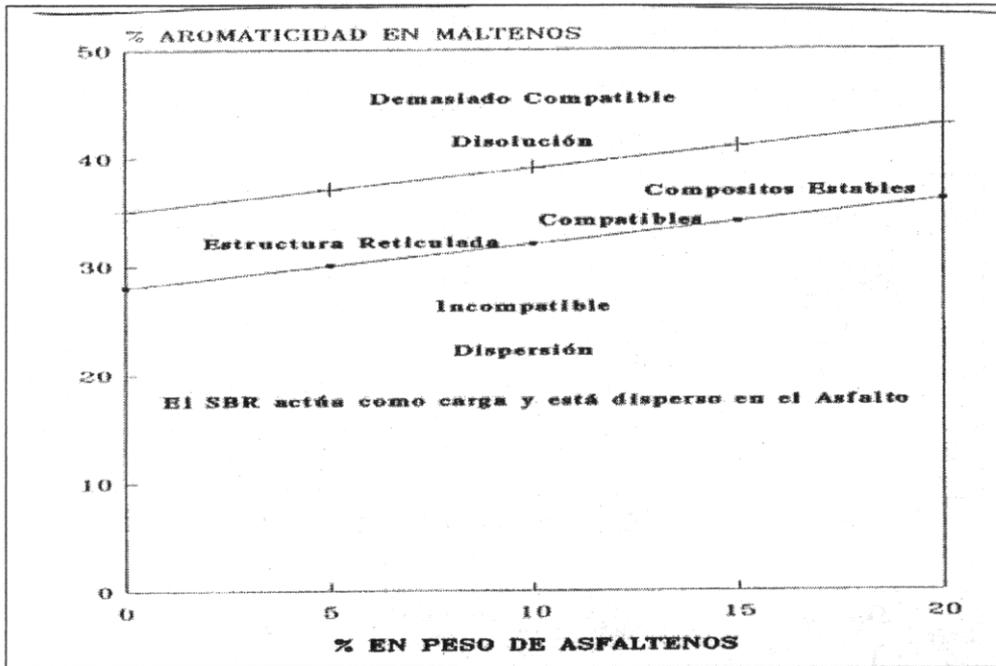


Figura 6. Influencia de la aromaticidad del asfalto en la compatibilidad de una mezcla al 10% de SBS (Shell Chem. 1987)¹²

| Asfalto | Parafina ó Saturado % | Nafténico ó Aromático no Polar % | Aromático ó Resina Polar % | Asfalteno% | &* |
|---------|-----------------------------|--|-------------------------------------|------------|------|
| AC-5 | 19 | 40 | 31 | 10 | 17.6 |
| AC-10 | 14 | 42 | 33 | 11 | 17.8 |
| AC-20 | 11 | 39 | 37 | 13 | 17.9 |

Tabla 1. Composición del Asfalto AC-5, AC-10, AC-20^{MR}

* & Parámetro de Solubilidad de Hildebrand $(J/m^3)^{0.5} \times 10^{-3}$

^{MR} Petróleos Mexicanos S.A. de C.V.

La distribución de los compuestos asfálticos permite crear estructuras definidas tipo sol y tipo gel (Figura 5) de acuerdo con el modelo de fluido polar disperso de Anderson (1991)⁸⁷ ó el modelo micelular de Nellensteyn (1924)⁸⁷ donde se tienen estructuras tipo sol, cuando los asfaltenos aparecen separados una cierta distancia unos de otros, como estrellas (soles) en un firmamento (maltenos). Este tipo de asfaltos normalmente son suaves (como el AC-5 de PEMEX).

A su vez cuando el arreglo es de asfaltenos muy juntos y/o encadenados, la denominación es de asfalto tipo gel, teniendo una microestructura como de una red. Estos asfaltos normalmente son duros (como el AC-20 de PEMEX).

Diversas técnicas químicas han intentado determinar la composición del asfalto en las fracciones mencionadas, puesto que de ellas dependen propiedades físicas como : a) Ablandamiento, b) Penetración y c) Viscosidad.

Dentro de los métodos químicos clásicos están las técnicas de S.A.R.A. (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos) de Rostler y Corbet³⁰, que han sido vigentes durante 40 años. No obstante estas técnicas tienen limitaciones importantes: son poco precisas y son caras. Algunas estructuras químicas básicas de estos constituyentes aparecen en la Figura 7. Recientemente (alrededor del año 2000) ha aparecido una técnica, derivada del S.A.R.A, mas eficiente denominada cromatografía de película fina y el equipo es denominado IatroScan (Anexo E).

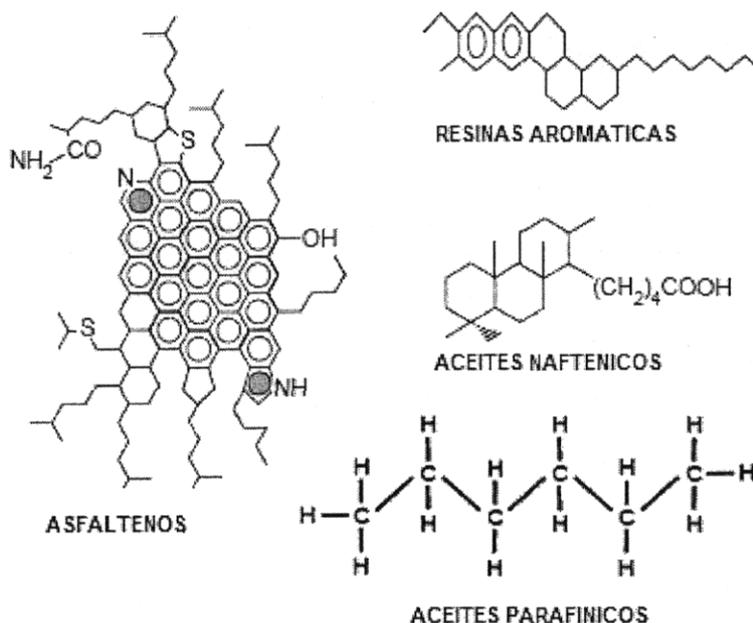


Figura 7. Estructuras Químicas Básicas de los constituyentes del Asfalto

1.3.2 Generalidades de Polímeros Compatibles con Asfalto

Los resultados de algunas investigaciones en este tipo de composito, indican que los polímeros más compatibles con asfaltos son aquellos con parámetros de solubilidad de Hildebrand 16 a 18 (J/m³)^{0.5} x 10⁻³. Polímeros típicos que se encuentran en los valores indicados son los mencionados en 1.3.3.

Polímeros con parámetros de solubilidad cerca de 16 se disuelven en caliente en asfaltos con alto contenido de parafinas (saturados). Polímeros con parámetros⁴⁴ cerca de 18 requieren altos contenidos de aceites aromáticos.

Los polímeros lineales modifican el comportamiento de la viscosidad frente a la temperatura, pero no forman estructuras reticuladas, por lo que no son mejoradas las propiedades elásticas, ni la fuerza cohesiva. Polímeros entrecruzados o vulcanizados químicamente, modificarían la viscosidad y las propiedades elásticas y cohesivas, pero sería prácticamente imposible de disolver. Algunos plásticos y hules de desperdicio también se han usado para modificar asfaltos, pero más bien han servido como cargas, no tanto como modificadores de propiedades.

El polímero elegido específicamente para este trabajo es: Solprene 411 (SBS) de Dynasol . Aunque el trabajo se centra principalmente en la mezcla Asfalto-SBS, el estudio pretende dejar las bases para analizar cualquier sistema Asfalto-Polímero. Esquemáticamente en las Figuras 8 y 9, se aprecian las estructuras de los copolímeros SBS lineal (Solprene 1205) y radial (Solprene 411) de Dynasol. En la Tabla 2 se muestran las características del polímero indicado.

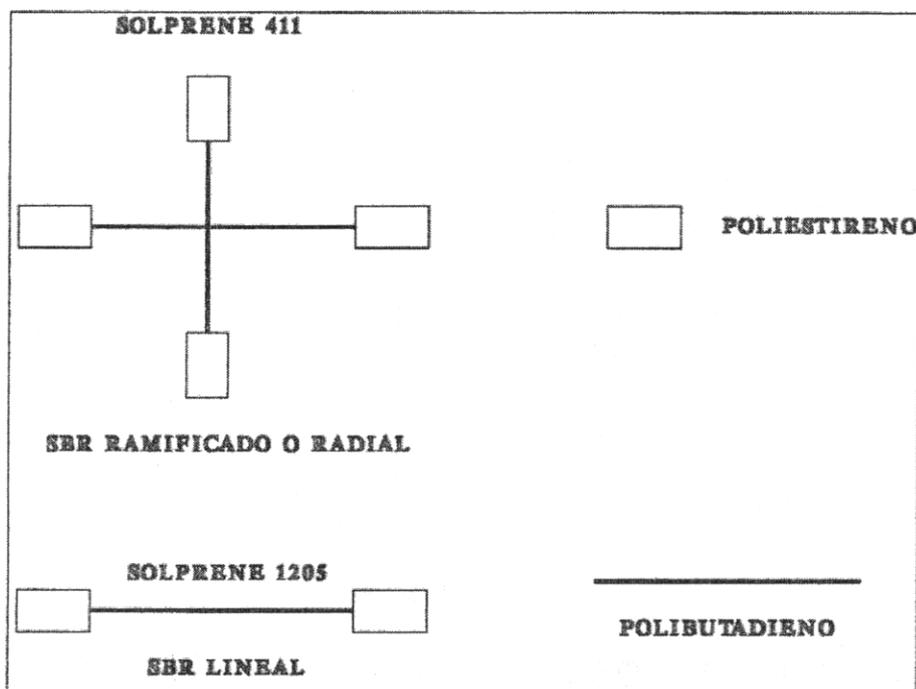


Figura 8. Morfología del SBS - 411

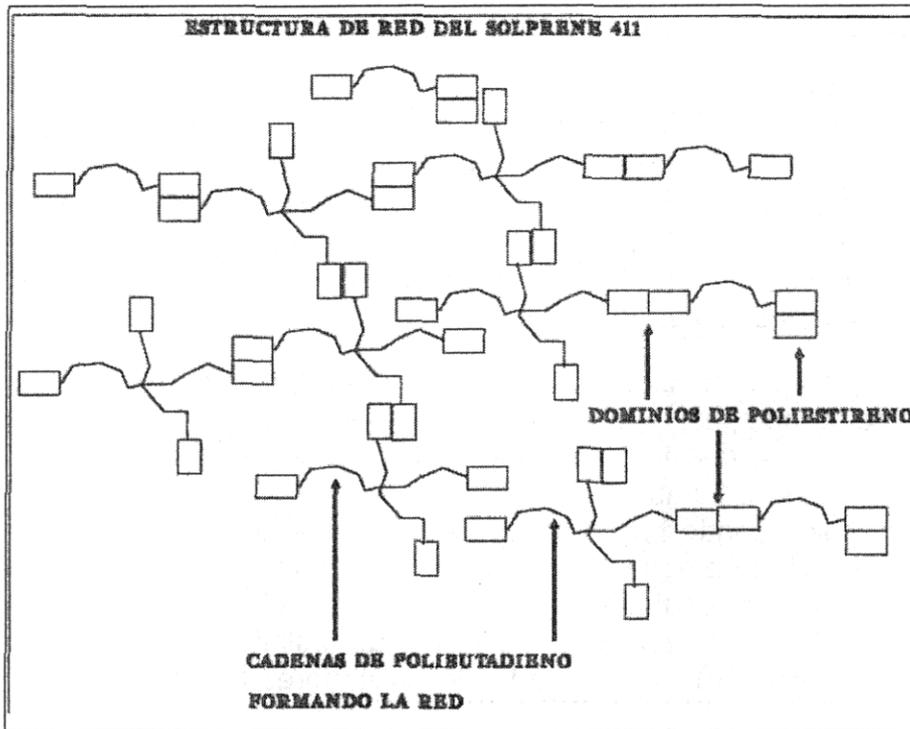


Figura 9. Estructura de cadena del S-411

| POLIMERO | RELACION BUTADIENO / ESTIRENO | % ESTIRENO | (Mw) [gr/grmol] | DENSIDAD [Kg/Lt] | &* |
|--------------|-------------------------------------|---------------|--------------------|---------------------|------|
| SOLPRENE 411 | 70/30 | 30 | 300000 | 0.94 | 17.6 |

Tabla 2 .Características del Polímero elegido en este trabajo.

* & Parámetro de Solubilidad de Hildebrand $[(J/m^3)^{0.5} \times 10^{-3}]$

1.3.3 Generalidades del Composito Asfalto – Polímero -Compatibilidad

Los termoplásticos elastoméricos radiales (**SBS**) y los termoplásticos del tipo poliolefinas amorfas de Polipropileno (**APP**), son los materiales que más se han usado como agentes modificantes de asfalto para impermeabilizantes y el (**SBS**), (**EVA**) y (**EGA**) para pavimentos. Estos materiales poseen los requerimientos termodinámicos para modificar efectivamente al asfalto tal como se indicó; la característica primordial es que formen un composito parcialmente compatible, lo que permite que las propiedades sean mejoradas.

El polímero (material modificador) puede ser miscible ó 100% compatible, Figura 10; parcialmente compatible, Figura 11; ó incompatible, Figura 12 con el asfalto. Cuando la mezcla resulta incompatible su apariencia es la de dos fases, sin cohesión, ni ductilidad (las fases pueden observarse muchas veces a simple vista); en cambio cuando hay compatibilidad parcial la segregación de fases es uniforme y reticulada (la observación puede ser con microscopía de transmisión ó con microscopía óptica de fluorescencia, Anexo E). En la Figura 13 se muestra un diagrama clásico de composición química de asfaltos mostrando zonas de compatibilidad para SBS y APP de los investigadores belgas Cogneau-Goose y Thyron³¹.

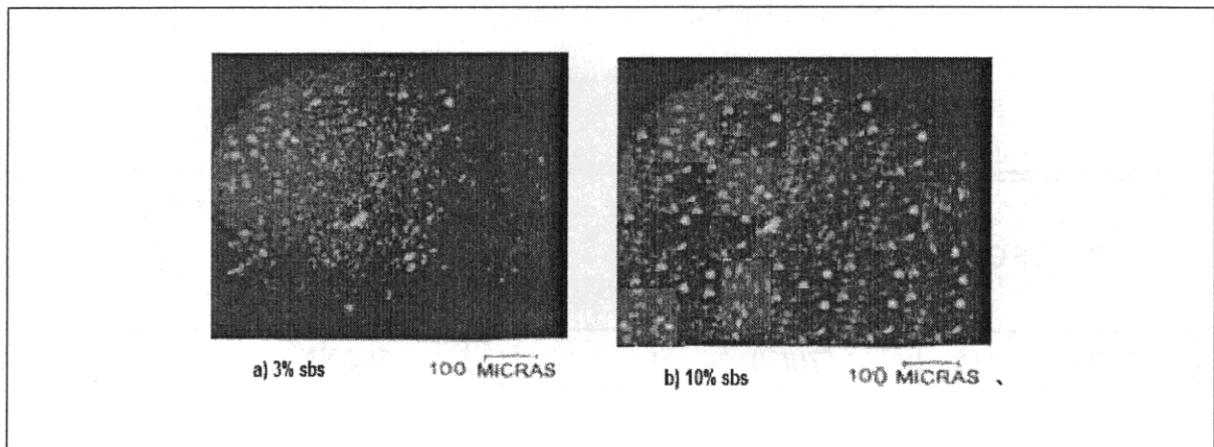


Figura 10. Mezcla Miscible ó 100% Compatible-Microscopía de Fluorescencia, las partículas de SBS (puntos amarillos) se encuentran distribuidas finamente como soles en el firmamento (asfalto) y no forman estructuras a) 3% sbs b) 10% sbs, entonces el material actúa como carga reforzante.

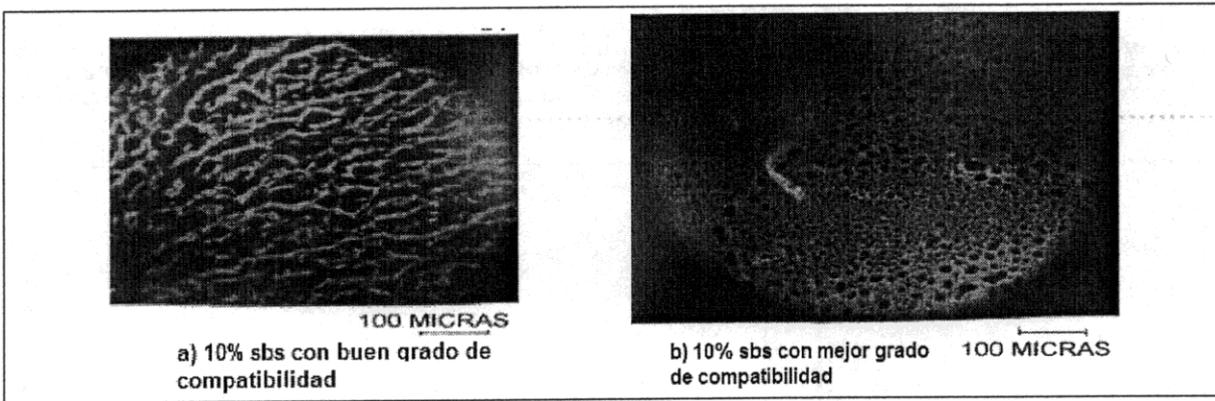


Figura 11. Mezcla Parcialmente Compatible – Microscopía de Fluorescencia, a) el sbs (amarillo-verdoso) forma filamentos y tiende a reticularse (un buen AMPs parcialmente compatible), b) el sbs se ha reticulado y forma una estructura panal de abejas (un mejor AMPs parcialmente compatible).

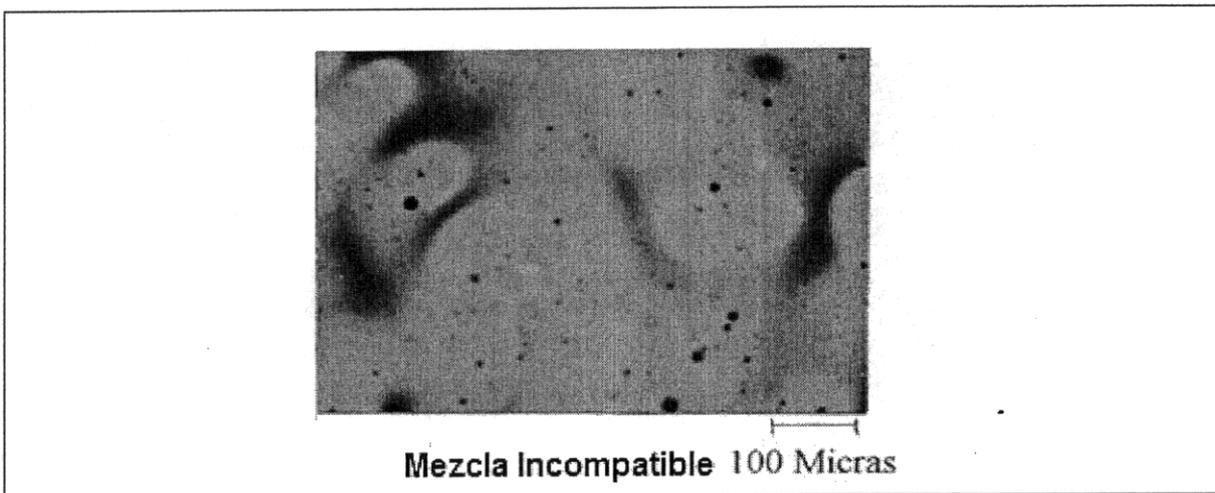
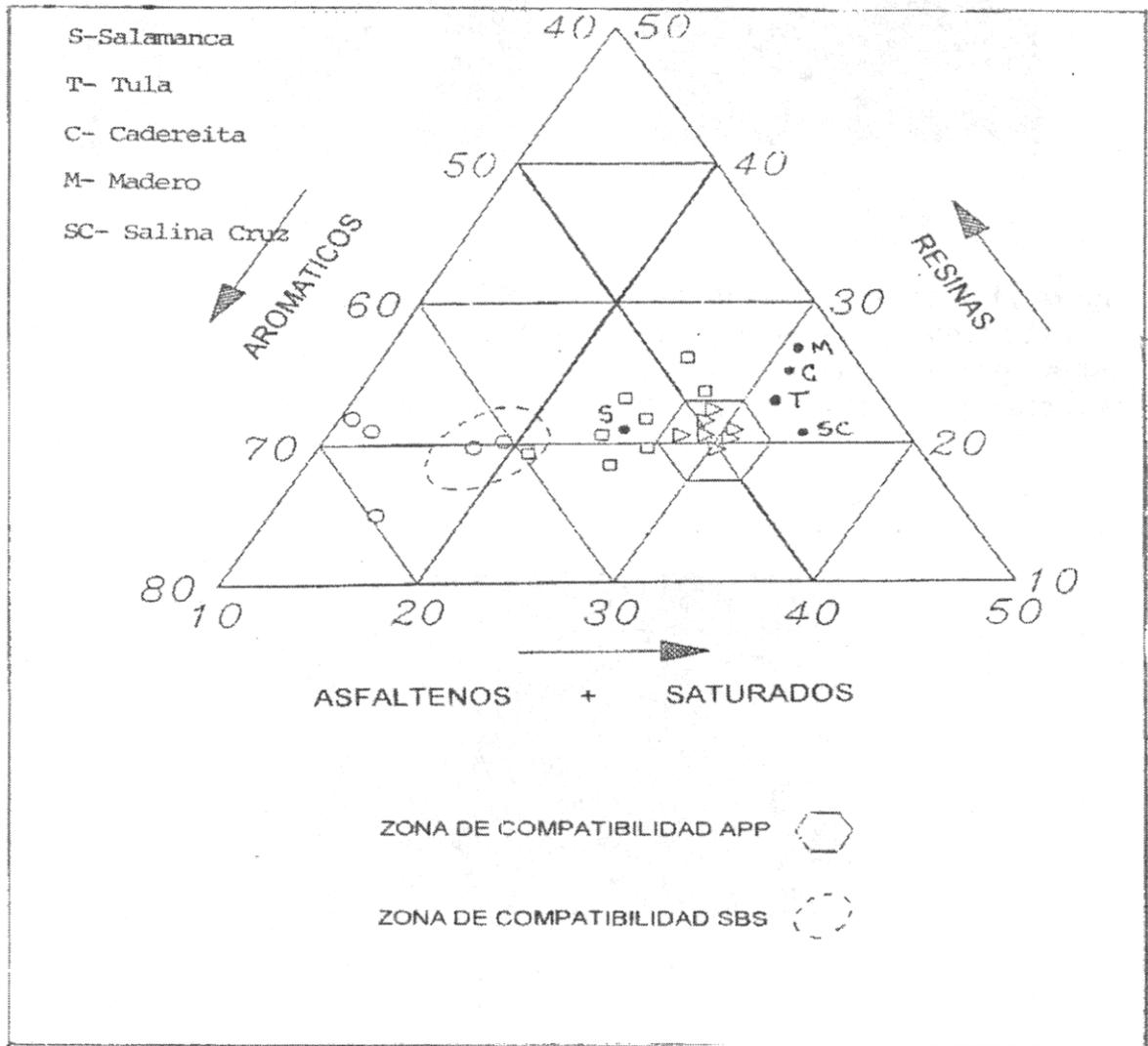


Figura 12. Mezcla Incompatible – Microscopía de Fluorescencia, el sbs (amarillo) se segrega del asfalto, actuando entonces como una carga no reforzante, las propiedades del AMPs son poco favorecidas por la presencia del polímero.

Por medio del IatroScan los investigadores Cogneau-Goose-Thyrion de la compañía Alphamin (Bélgica) realizaron un estudio para determinar el grado de Compatibilidad de Asfaltos con APP y SBS y sus resultados están reportados en un diagrama de composición como el mostrado



Composición Química de Asfaltos mostrando zonas de compatibilidad de SBS y APP, y la ubicación de Asfaltos Mexicanos.

Figura 13. Diagrama Triangular que representa la composición Química de diversos Asfaltos , mostrando zonas de compatibilidad SBS y APP. Así mismo se ubican en el diagrama varios de los Asfaltos Mexicanos.

Polímeros ligeramente compatibles o incompatibles, requieren de un proceso térmico o químico para tener éxito en la modificación. Un polímero puede ser incompatible con la mayoría de los asfaltos, pero compatible con un asfalto en particular. La compatibilidad es por lo tanto función del tipo de asfalto y del tipo de polímero. Esta compatibilidad puede ser mejorada con aditivos y estabilizadores. De lo anterior, la caracterización adecuada de asfalto y polímero es muy importante. De los tres casos mencionados, el que nos interesa analizar mas, es el parcialmente compatible ya que este **AMPs** es el que mejores propiedades tiene por la formación de estructuras específicas que son las responsables de mejorar las propiedades mecánicas y reológicas. La mezcla parcialmente compatible ASFALTO-SBS presenta una morfología multifásica⁶ la cual es ilustrada esquemáticamente en la Figura 14.

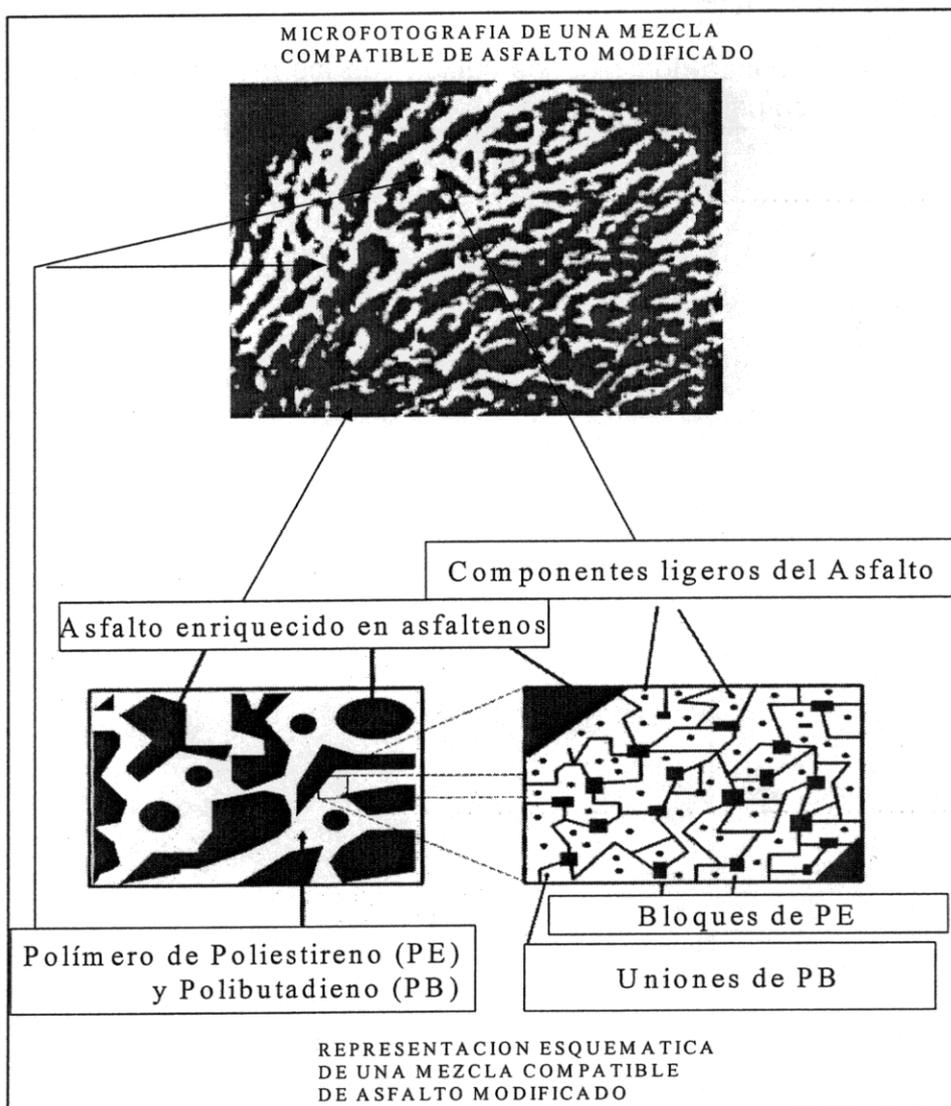


Figura 14. Representación esquemática de una mezcla parcialmente compatible de Asfalto Modificado con SBS radial (Solprene 411).

En este sistema tenemos dos macrofases:

MACROFASE I: Polímero enriquecido, hinchado por los constituyentes ligeros del asfalto (maltenos) y es esencialmente el Copolímero de SBS, tal como se representa en la Figura 14.

MACROFASE II: Asfalto enriquecido, constituido por los componentes pesados del asfalto (asfaltenos), con contenido de polímero casi nulo.

En la MACROFASE I existen a su vez dos microfases, microfase 1 (mf1) y microfase 2 (mf2) :

mf1 : Polibutadieno hinchado

mf2 : Poliestireno formando dominios los cuales son los responsables directos del entrecruzamiento físico para formar la red.

CAPITULO II

MODELOS PARA PREDECIR PROPIEDADES MECANICAS Y REOLOGICAS DE ASFALTOS MODIFICADOS

Desde los años 60's diversos investigadores han propuesto expresiones analíticas (modelos matemáticos) para obtener las respuestas viscoelásticas de las aleaciones poliméricas ó de los materiales compuestos (composites ó compositos) y que ahora nos son útiles en el sistema Asfalto-SBS; en estos modelos se relaciona la respuesta viscoelástica con la frecuencia y la temperatura y en algunos casos con la concentración. Las propiedades elásticas ó mecánicas a bajas deformaciones de materiales poliméricos amorfos y homogéneos son determinadas por procesos de relajación molecular. Los cambios en la historia térmica y mecánica ó adicionando solventes afectan las respuestas mecánicas, pero todo ello puede ser explicado en términos de los cambios en el entorno molecular que rodea a las cadenas poliméricas. Para compositos termodinámicamente inestables, pero cinéticamente estables las respuestas de relajación molecular son las propias de cada componente, ya que las respuestas están en función directa de la composición y la estructura de la mezcla.

En principio los modelos matemáticos pueden describir las respuestas mecánicas en términos de las propiedades de los constituyentes de la mezcla. Soluciones exactas de los modelos a los problemas mecánicos solo se han obtenido en pocos casos, pero muchas fórmulas empíricas y semiempíricas han sido desarrolladas. En este capítulo son descritos algunos de los modelos que existen para relacionar las respuestas elásticas (propiedades mecánicas) y las respuestas viscoelásticas (propiedades reológicas) lineales isotérmicas con la estructura y la composición de materiales compuestos.

Dentro de los modelos que son utilizados en la actualidad para predecir el comportamiento mecánico-reológico de polímeros-compuestos y que aquí se aplicaron en la predicción del comportamiento de los **AMPs**, tenemos a los **clásicos** como:

- 1) Modelo de Takayanagi³³
- 2) Modelo de Kerner²⁷
- 3) Modelo de Hammersley³⁴
- 4) Modelo de Asbhy- Gibson³⁵
- 5) Modelo de Doolittle – WLF³⁶, modelo molecular basado en la teoría de volumen libre extrapolado a mezclas poliméricas en combinación con el principio de superposición tiempo-Temperatura WLF.

- 6) Modelo WLF-extendido a concentración²², basado en los trabajos de Fujita & Kishimoto⁴² y Manzur⁴⁶, que genera curvas supermaestras.

Otro modelo usado aquí, que pertenece al grupo de modelos **específicos** para predecir propiedades reológicas de los **AMPs**, que son pilares de la investigación moderna en este tema y que los encontramos descritos en los trabajos de Lesseur³⁸, está el:

- 7) Modelo de Christensen-Anderson³⁷.

Finalmente aplicamos un modelo reológico universal basado en ecuaciones constitutivas, que explican comportamientos visco-elásticos lineales y no lineales, conocido como:

- 8) Modelo de Wagner³⁹

El alcance y principales parámetros de cada uno de estos modelos se describen a continuación:

II.1 Modelo de Takayanagi

Los modelos de Takayanagi 1 y 2 representados en la Figura 15 pueden ser considerados como una generalización de los modelos de resorte y amortiguador de Maxwell. En estos modelos se supone que cada bloque contribuye con su propia respuesta mecánica. Aunque aparenta ser un modelo de dos parámetros, existe la restricción de que $\lambda_I \psi_I = \lambda_{II} \psi_{II} = \phi_2$, la cual implica que el modelo solo requiere un parámetro ajustable, además se ha discutido que en ciertos casos un modelo funciona mejor que el otro, no obstante ha sido probado por Dickie y Kaplan⁶, que los dos modelos son equivalentes ya que se obtienen resultados iguales, escogiendo los parámetros adecuados en cada caso.

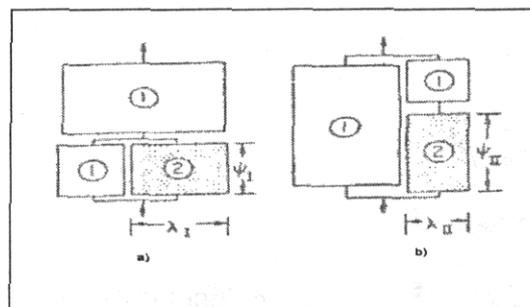


Figura 15. Modelos de Takayanagi : a) 1 y b) 2.

La expresión que se deriva del modelo para obtener el módulo de corte del **AMPs** G_c teniendo como parámetro α es:

$$\frac{G_c}{G_1} = \frac{\phi_1 G_1 + (\alpha + \phi_2) G_2}{(1 + \alpha \phi_2) G_1 + \alpha \phi_1 G_2} \dots (15), \quad \lambda_1 = \frac{\phi_2}{\psi_1} = \frac{(\alpha + \phi_2)}{(1 + \alpha)}$$

donde $G_c = G$ del material compuesto, $G_1 = G$ del componente 1, en este caso el asfalto, $G_2 = G$ del SBS
 $\phi_1 =$ fracción volumen de 1, $\phi_2 =$ fracción volumen de 2

II.2 Modelo de Kerner

El modelo de Kerner está representado en la Figura 16 y consiste de una estructura ideal. En este esquema la estructura del **AMPs** composito consiste de una partícula esférica que forma una fase, dispersada en una matriz continua de otro material que forma el medio continuo.

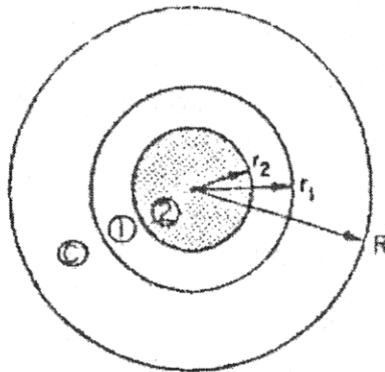


Figura 16. Modelo de Kerner para estimar propiedades elásticas.

En este método es necesario definir la magnitud relativa de r_1 y r_2 , el valor

seleccionado es: $(r_2/r_1)^3 = \phi_2$ y $\frac{G_c}{G_1} = \frac{\phi_1 G_1 + (\alpha_1 + \phi_2) G_2}{(1 + \alpha_1 \phi_2) G_1 + \alpha_1 \phi_1 G_2} \dots (16)$

$G_c = G$ (puede ser G', G'', G^*) de **AMPs**

$G_1 = G$ del componente 1, en este caso el asfalto, $G_2 = G$ del SBS

$\phi_1 =$ fracción volumen de 1, $\phi_2 =$ fracción volumen de 2

La expresión que Kerner obtuvo (Dickie, 1978) para el módulo de corte es de la misma forma que el modelo de Takayanagy, sólo que el parámetro α ya no es empírico y es sustituido por α_1 que depende de la relación de Poisson μ_1 de la fase continua:

$$\alpha_1 = 2(4 - 5\mu_1)/(7 - 5\mu_1) \dots (17)$$

La expresión para el módulo volumétrico K en este modelo es:

$$\frac{K_c}{K_1} = \frac{\phi_1 K_1 + (\beta_1 + \phi_2) K_2}{(1 + \beta_1 \phi_2) K_1 + \beta_1 \phi_1 K_2} \dots (18)$$

donde $\beta_1 = (1 + \mu_1)/2(1 - 2\mu_1) \dots (19)$ El módulo de Young y la relación de Poisson para el composito, pueden ser calculados usando las ecuaciones (20), (21) y (22).

$$E = 2G(1 + \mu) = \dots (20) \quad E = 3K(1 - 2\mu) \dots (21) \quad \mu = (3K - 2G)/(6K + 2G) \dots (22)$$

II.3 Modelo de Hammersley ó de Percolación

El modelo de Hammersley es conocido como de Percolación y en general puede representarse como el paso de un fluido en una red de canales, en donde se han bloqueado algunos de ellos al azar.

La teoría de percolación está relacionada con el efecto de variar en un sistema la abundancia de interconexiones existentes al azar. La transición de percolación se lleva a cabo cuando se incrementa la conectividad, densidad, ocupación ó concentración.

El proceso de percolación de enlaces puede ser visualizado en términos de un flujo generalizado a través de un medio representado por tuberías interconectadas, algunas de las cuales tienen válvulas cerradas, como se muestra en la Figura 17 B. Esta analogía de plomería puede servir también para construir los sitios de percolación como se muestra en la Figura 17 A. Ahora las válvulas son colocadas en las uniones (intersecciones) en lugar que en las tuberías de la red de plomería. Es claro de este esquema, que puede ser considerado un proceso de percolación combinado, el cual corresponde a válvulas colocadas tanto en las tuberías como en las uniones. Este modelo es llamado de percolación de enlaces y sitios, y es un ejemplo de un generalización de la teoría de percolación convencional. El modelo de percolación puede ser usado para una diversidad de fenómenos, como es el caso de la presencia de una transición de fase muy estrecha en la cual súbitamente aparecen conectividades de largo alcance. Algunos ejemplos importantes del uso de los conceptos de percolación son: a) La transición vítrea para movimientos atómicos. b) La transición de Anderson para movimientos electrónicos. c) La transición sol-gel para la gelación sin solvente. El modelo de percolación puede ser explicado mediante el siguiente experimento: supóngase una red de comunicación, representada por una red cuadrada de interconexiones, esta red esta limitada por dos centros de comunicación alejados, pero perfectamente conectados a través de los entrecruzamientos de la red. Uno se preguntaría por el número de uniones ó enlaces necesarios que deben de ser cortados para poder aislar a los dos centros de comunicación. La respuesta a esta pregunta es considerada como la parte medular de la teoría de percolación:

"La presencia de una transición súbita en la cual aparece ó desaparece la conectividad del sistema a largo alcance".

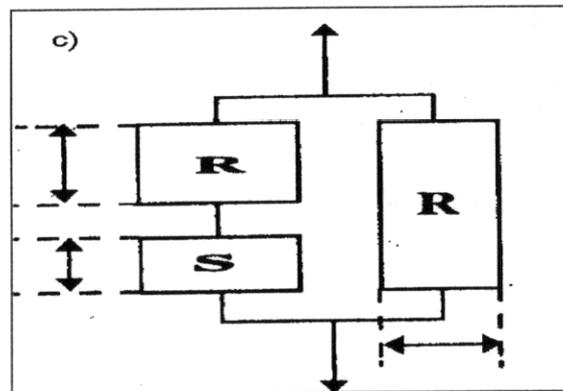
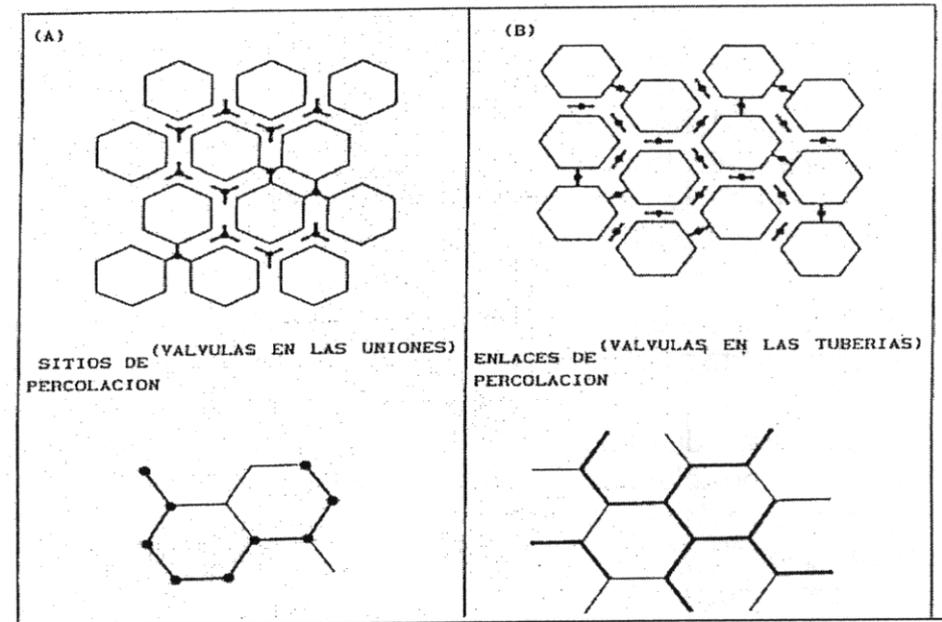


Figura 17. A) y B) Analogía de plomería para diferenciar sitios de enlace de percolación. C) Esquema del Modelo de Percolación de un material compuesto.

Así también en la Figura 17 C se muestra el arreglo de dos fases una rígida **R** y una suave **S** para estimar G_c , a partir de este esquema, es posible establecer relaciones matemáticas que permiten calcular el Módulo de corte del compuesto a partir de los componentes originales, estas expresiones se dan a continuación:

$$\frac{G_c^*}{G_i^*} = \frac{[(1 - \alpha \phi^\beta) + (\alpha \phi^\beta) \phi] G_m^* + [(\alpha \phi^\beta)(1 - (\alpha \phi^\beta) - \phi)] G_i^*}{\phi G_m^* + [(1 - (\alpha \phi^\beta) - \phi)] G_i^*} \dots (23)$$

$$G_c^* = G_i^* \frac{[(1 - \alpha \phi^\beta) + (\alpha \phi^\beta) \phi] + [(\alpha \phi^\beta)(1 - (\alpha \phi^\beta) - \phi)] (G_i^* / G_m^*)}{\phi + [(1 - (\alpha \phi^\beta) - \phi)] (G_i^* / G_m^*)} \dots (24)$$

G_c^* = Módulo Dinámico de Corte del material compuesto (composito)

G_m^* = Módulo Dinámico de Corte de la matriz (asfalto)

G_i^* = Módulo Dinámico de Corte de la inclusión (copolímero)

α, β = Parámetros de ajuste del modelo de percolación.

Todos estos parámetros dependen de la frecuencia (w en Hz) de excitación de la muestra. ϕ = Fracción volumen de i , este caso \approx a Fracción Masa

Las ecuaciones anteriores describen propiedades elásticas (procesos a frecuencia cero), no obstante es posible extender estos modelos para obtener propiedades viscoelásticas (procesos a frecuencias diferentes de cero) aplicando el principio de estados correspondientes³²; es decir mediante la sustitución del módulo elástico por el módulo complejo correspondiente, por ejemplo E^* (módulo dinámico tensil) por E (módulo tensil o de Young), así como el módulo de corte G por el complejo G^* . En el caso del modelo de Kerner-Takayanagi, aplicando el principio de correspondencia, las ecuaciones resultantes son:

$$(G_c)' = (G_1)'(A/C) - (G_1)''(B/C) \dots (25)$$

$$(G_c)'' = (G_1)''(A/C) - (G_1)''(B/C) \dots (26)$$

$$\tan \delta_c = \frac{(G_c)''}{(G_c)'} = \frac{(B/A) + \tan \delta_1}{1 - \tan \delta_1 (B/A)} \quad \text{y donde :}$$

$$A = \phi_1(1 + \alpha_1 \phi_2)[(G_1)'^2 + (G_1)''^2] + \phi_1(\alpha_1 + \phi_2)\alpha_1[(G_2)'^2 + (G_2)''^2] +$$

$$[\phi_1^2 \alpha_1 + (\alpha_1 + \phi_2)(1 + \alpha_1 \phi_2)][(G_1)'(G_2)' + (G_1)''(G_2)'']$$

$$B = (\alpha_1 + 1)^2 \phi_2 [(G_2)''(G_1)' - (G_1)''(G_2)']$$

$$C = (1 + \alpha_1 \phi_2)^2 [(G_1)'^2 + (G_1)''^2] + \phi_1^2 \alpha_1^2 [(G_2)'^2 + (G_2)''^2] +$$

$$2(1 + \alpha_1 \phi_2)\phi_1 \alpha_1 [(G_2)'(G_1)' + (G_2)''(G_1)'']$$

Con lo anterior el modelo de Kerner - Takayanagi dinámico para calcular el módulo de corte dinámico G^* , queda entonces como:

$$\frac{G_c^*}{G_m^*} = \frac{\phi_m G_m^* + (\alpha + \phi_i) G_i^*}{(1 + \alpha \phi_i) G_m^* + \alpha \phi_m G_i^*} \dots (27)$$

donde los valores de G' y G'' se obtienen de las ecuaciones (25) y (26) y estimando

$$G_c^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

De la misma forma el modelo de Hammersley ó de Percolación dinámico queda como:

$$\frac{G_c^*}{G_i^*} = \frac{[(1 - \alpha \phi^\beta) + (\alpha \phi^\beta) \phi] G_m^* + [(\alpha \phi^\beta)(1 - (\alpha \phi^\beta) - \phi)] G_i^*}{\phi G_m^* + [(1 - (\alpha \phi^\beta) - \phi)] G_i^*} \dots (28)$$

II.4 Modelo de Asbhy - Gibson

El Modelo permite estimar las propiedades mecánicas de materiales celulares bi y tri dimensionales (materiales de estructura como de panal de abejas) por medio del análisis de la microestructura en términos del pandeo elástico y el colapso plástico de las "vigas" que forman las paredes de la estructura. Muchos materiales naturales y artificiales presentan microestructuras de tipo celular conocidas también como estructuras de panal de abejas tal como se muestra en la Figura 18 ; En el modelo de Ashby y Gibson (Asbhy y Gibson, 1982), las propiedades mecánicas de los materiales son estimadas aplicando la mecánica bi- y/o tri-dimensional a estas estructuras.

En el modelo de Ashby - Gibson cada pared (de SBS) que forma el panal es modelada como una viga de espesor $[e]$, diámetro $[d]$, longitud $h + l \sin \theta$ y ancho b de acuerdo con el esquema de las Figuras 18 y 19.

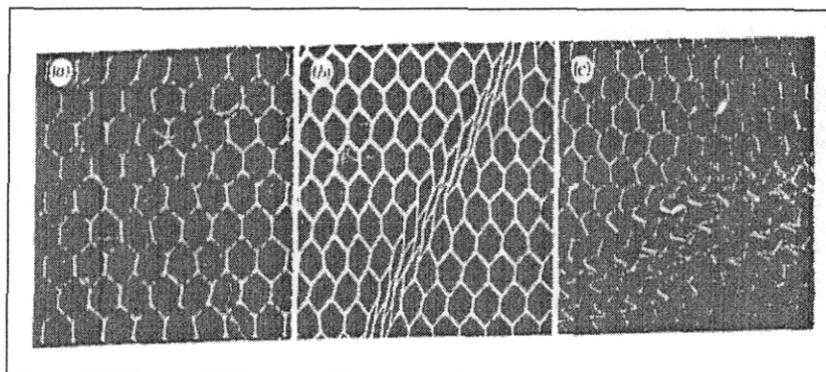


Figura 18. Representación esquemática de estructura celular, bajo deformación

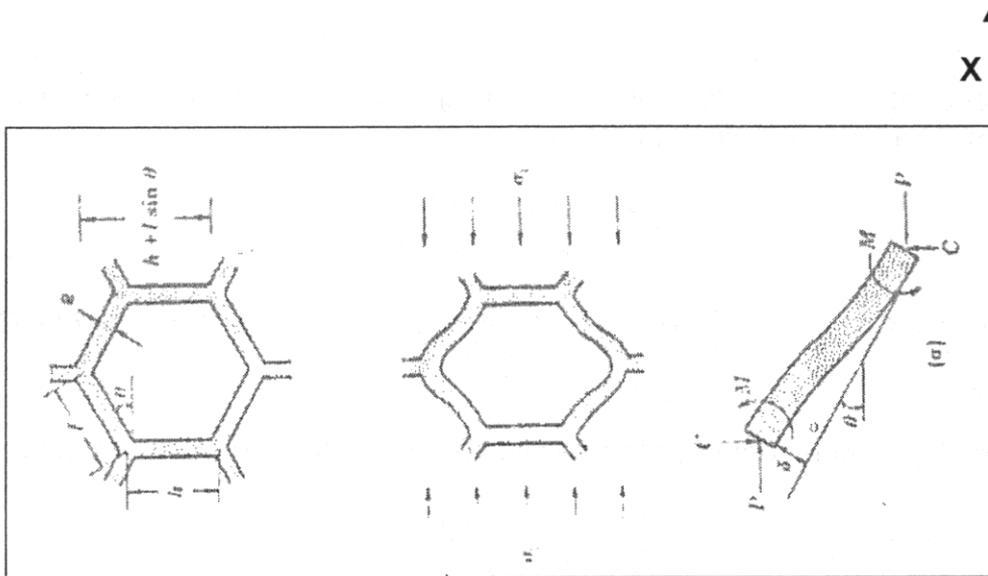


Figura 19. Deformación de celda sometida a carga en la dirección x.

Del análisis de la deformación de la viga:

$$F = \sigma A = (h + l \sin \theta) b \quad F = \sigma (h + l \sin \theta) b \dots (29)$$

$$\delta = \text{deflexión} = \frac{Fl^3 \sin \theta}{12 E_s I} \dots (30)$$

con $I = \frac{be^3}{3} \dots (31)$ y de (30) la componente paralela al eje x es $\delta \sin \theta$ por lo tanto la deformación en este eje es

$$\varepsilon = \frac{\delta \sin \theta}{l \cos \theta} \dots (32) \quad \rightarrow \quad E = \frac{Fl^3 \sin^2 \theta}{12 E_s I l \cos \theta} \dots (33)$$

Por lo tanto el Módulo de Young del Composito en el eje x es :

$$(E = \sigma / \varepsilon) \Rightarrow E_c = \frac{12 E_s I \cos \theta}{(h + l \sin \theta) b l^2 \sin^2 \theta} \dots (34)$$

ó

$$E_c = \frac{4 E_s e^3 \cos \theta}{(h + l \sin \theta) l^2 \sin^2 \theta} \dots (35)$$

II.5 Modelo de Doolittle de Volumen Libre y WLF

Las propiedades viscoelásticas de polímeros fundidos están controladas por el coeficiente monomérico de fricción ζ_0 , la Masa Molecular (MM) y la distribución de peso molecular del sistema (MMd). A pesos moleculares altos, las interacciones moleculares están caracterizadas por Me, el peso molecular de anudamientos. ζ_0 es una medida de la resistencia local que impide el movimiento de un segmento de la cadena polimérica. La magnitud del módulo (G' , G'' ó G^*) de la meseta (rubbery plateau) está controlada por Me. Los valores de ζ_0 y Me son constantes para un tipo de polímero determinado. No obstante si dos especies poliméricas diferentes (en este caso se considera que el asfalto actúa como otro polímero) se mezclan íntimamente a una escala de mesofases los valores de ζ_0 y Me del fundido deben variar. Termodinámicamente la mezcla es íntima a escala de mesofases y por lo tanto compatible si la energía libre de mezclado es negativa. Para un experimento dado, una mezcla puede ser considerada como compatible si las propiedades de la mezcla no muestran transiciones individuales de sus componentes. Experimentos de alta frecuencia ó baja temperatura examinan la libertad de movimientos en el esqueleto molecular y en cadenas laterales. Por lo tanto estos resultados proporcionarían información de la miscibilidad entre mesofases de la mezcla ASFALTO-SBS. Por otro lado experimentos de bajas frecuencias ó alta temperatura, que miden procesos de relajación molecular de toda la molécula deben probar la compatibilidad molecular. El sistema ASFALTO-SBS es un sistema que se ha reportado como compatible, aunque dependiendo del tipo de asfalto no siempre se presenta compatibilidad en todo intervalo de concentraciones. Cuando el sistema tiene un grado de compatibilidad en todo intervalo de concentración las mediciones reológicas deben mostrar cambios en el peso molecular efectivo de anudamientos Me, y posiblemente en ζ_0 . Además el sistema debe tener la habilidad de superimponer datos en amplios intervalos de temperatura y concentración, es decir poder hacer desplazamientos en Temperatura y Concentración, ya que los mecanismos de relajación molecular de ambos componentes tienen la misma dependencia con temperatura y con concentración, esto será probado si se cumplen las teorías moleculares de volumen libre aplicadas tanto a temperatura como concentración.

Williams, Landel y Ferry^{40,41}, mostraron con gran precisión que un factor de desplazamiento a_T puede ser obtenido a partir de la ecuación de volumen libre de Doolittle. Fujita y Kishimoto⁴² mostraron como obtener una ecuación para factor de desplazamiento a_C a partir de la ecuación de Doolittle usando un procedimiento similar a WLF.

II.6 Modelo de WLF-Extendido

Considerando que partimos de una mezcla Asfalto-SBS compatible en todo intervalo de concentración, siendo V_1 =volumen ocupado por el ASFALTO y V_2 = volumen ocupado por el SBS; v_1 =fracción volumen de asfalto y v_2 =fracción volumen de SBS

El Volumen total de la mezcla es:

$$V = V_1 + V_2 \dots\dots\dots(36)$$

De acuerdo con los conceptos hasta ahora aceptados, los espacios locales vacíos de una mezcla simple o compleja, ó de un fundido se pueden expresar en términos de un volumen conocido como volumen libre f . El promedio de volumen libre del componente 1 y 2 sería el volumen libre de la mezcla, que se puede escribir de la forma:

$$V_f = (V_f)_1 + (V_f)_2 \dots\dots\dots(37)$$

donde $(V_f)_2$ = Volumen libre promedio del SBS puro a la misma temperatura de la mezcla. $(V_f)_1$ = el nuevo volumen libre producido en el sistema por la adición del asfalto. Se debe considerar que la magnitud de $(V_f)_1$, aumenta cuando aumenta V_1 , por un factor de proporcionalidad entre esos dos volúmenes. Este factor es solo dependiente de la temperatura y del par SBS-ASFALTO si lo nombramos como $\gamma(T)$ entonces:

$$V_f = \gamma(T) V_1 + (V_f)_2 \dots\dots\dots(38)$$

dividiendo (38) entre (36) y reorganizando, se obtiene la fracción de volumen libre f , de la siguiente forma:

$$f = ((V_f)_2 / V_2) + (\gamma(T) - (V_f)_2 / V_2) v_1 \dots\dots\dots(39)$$

La relación $(V_f)_2 / V_2$ es la fracción volumen libre del SBS puro a T , cuando $v_1 = 0$ y puede ser escrito como $f(T, 0)$ si usamos la notación $f(T, v_1)$, para valores de f para la mezcla a una temperatura T , en la cual la fracción de volumen del asfalto en la mezcla es v_1 . Entonces la ec.(39) se puede escribir en la forma siguiente:

$$f(T, v_1) = f(T, 0) + \beta(T) v_1 \dots\dots\dots(40)$$

donde $\beta(T) = \gamma(T) - f(T, 0) \dots\dots\dots(41)$

Ahora la viscosidad macroscópica de la mezcla se puede expresar por la relación:

$$\eta = F N_2 \zeta_0 \dots\dots\dots(42)$$

donde N_2 es el número total de unidades monoméricas del polímero contenidas por unidad de volumen de mezcla y ζ_0 es el coeficiente monomérico de fricción, como se había mencionado y F es un factor de proporcionalidad.

Entonces si $1/\zeta_0$ representa la facilidad que cada monómero tiene de desplazarse de una posición a otra por energía térmica en el campo de fuerzas moleculares locales a su alrededor, entonces esta movilidad es menor conforme aumentan los espacios vacíos de la mezcla. Ya que esto último depende del promedio de volumen libre f de la mezcla, es razonable suponer una relación explícita entre ζ_0 y f. Fujita y Kishimoto⁴² suponen que esta relación es similar a la propuesta por Doolittle:

$$\ln \zeta_0 = \ln A + 1/f(T, V_1) \dots\dots\dots(43)$$

donde A es una constante que depende del tamaño y forma del monómero, así como de la estructura particular SBS-ASFALTO.

En la ecuación original de Doolittle una constante B aparece como el coeficiente del término 1/f, que en este caso es considerado como B=1. Esto es porque en la derivación de la ec. (40) a partir de $f(T, v_1)$ no se ha dado ninguna definición explícita del volumen libre, esto es porque no se ha establecido una manera única de definir este volumen. Hasta ahora V_f representa lo mejor del verdadero volumen libre. En otras palabras por conveniencia de la descripción de la fracción de volumen libre, la cantidad f es determinada por un factor de proporcionalidad todavía desconocido La constante B en la ecuación original de Doolittle puede ser incluida en este factor desconocido hasta definir V_f de manera unívoca, esto es matemáticamente equivalente a que B=1.

El factor F de la ec.(42) esta relacionado con el requerimiento físico de que en un flujo viscoso los saltos de los monómeros no toman lugar de manera independiente de los otros, ya que deben ser saltos coordinados. Esto es porque los monómeros están unidos entre sí por los enlaces covalentes conformando la cadena polimérica. El trabajo de Gratch y Loshaek⁽⁴³⁾ muestra que si una mezcla esta concentrada como para permitir nudos entre cadenas, su viscosidad a una concentración fija y a una temperatura dada aumenta linealmente con una potencia a la 3.4 del peso molecular

$$F = KMw^{3.4} \dots\dots\dots(44)$$

donde K depende de la densidad de nudos entre cadenas.

Sustituyendo (43) y (44) en (42)

$$\eta(T, v_1) = K' M_w^{3.4} N_2 \text{EXP}[1/f(T, v_1)] \dots \dots \dots (45)$$

donde K' es una constante, dividiendo

$$\eta(T, v_1) / \eta(T, v_1^*) = [(N_2)_{v_1=v_1} / (N_2)_{v_1=v_1^*}] \text{EXP}\{[1/f(T, v_1) - 1/f(T, v_1^*)]\} \dots \dots \dots (46)$$

donde v_1^* es el valor de v_1 escogido como referencia para comparar viscosidades a diferente concentración a una temperatura fija. Por lo tanto a temperatura constante

$$(N_2)_{v_1=v_1} / (N_2)_{v_1=v_1^*} = (1-v_1) / (1-v_1^*) \dots \dots \dots (47)$$

y con la relación de factor de desplazamiento

$$a_c = \eta(T, v_1)(1-v_1^*) / \eta(T, v_1^*)(1-v_1) \dots \dots \dots (48)$$

la relación entre a_c y f queda como:

$$\text{Ln } a_c = [1/f(T, v_1) - 1/f(T, v_1^*)] \dots \dots \dots (49)$$

ahora introduciendo la ec.(45) en (49) la relación queda como:

$$-\text{Ln } a_c = \frac{\beta(T)(v_1 - v_1^*)}{f(T, v_1^*) [f(T, v_1^*) + \beta(T)(v_1 - v_1^*)]} \dots (50)$$

Si en lugar del asfalto se toma como concentración de referencia el sbs la forma de la ecuación quedaría de la siguiente manera:

$$-\frac{1}{\text{Ln } a_c} = f(T, v^*) + \frac{[f(T, v^*)]^2}{\beta(T)} \frac{1}{(v - v^*)} \dots (51)$$

donde v^* es la fracción volumen de referencia del sbs ($v^* = v_2^*$), entonces si se grafica $(\text{Ln } a_c)^{-1}$ v.s. $(v - v^*)^{-1}$ debe ser una línea recta. Si esto es así, entonces el sistema se comportaría como una WLF pero aplicada a concentración.

Los desplazamientos a_T también son obtenidos por medio de la teoría de volumen libre y las constantes C_1 y C_2 son obtenidas de acuerdo con las expresiones siguientes:

$$f = 1 / (2.303 C_1) \dots (52) \quad \text{y} \quad \alpha = f / C_2 \dots (53)$$

Con lo anterior se puede indicar que tanto C_1 y C_2 , pueden ser obtenidos del volumen libre ya sea para $\log a_c$ ó $\log a_T$. Las expresiones para estas constantes y los desplazamientos correspondientes y los valores de f , α y β sería:

$$\text{Log } a_c = \frac{(1/2.303 f_T)(v - v^*)}{(f_T / \beta_T) + (v - v^*)} \dots (54)$$

$$C_1 = \frac{1}{2.303 f_T} \quad C_2 = \frac{f_T}{\beta_T}$$

$$\text{Log } a_T = \frac{(1/2.303 f_v)(T - T^*)}{(f_v / \alpha_v) + (T - T^*)} \dots (55)$$

$$C_1 = \frac{1}{2.303 f_v} \quad C_2 = \frac{f_v}{\alpha_v}$$

Ahora bien si se define explícitamente el volumen libre es posible determinar α y β explícitamente también, así como calcular los desplazamientos a_c y a_T con las ecuaciones (54) y (55).

II.7 Modelo de Christensen - Anderson

Christensen y Anderson (1992) realizaron análisis mecánico dinámico en ocho asfaltos de acuerdo con el programa de investigación estratégico de carreteras (SHRP) con el fin de desarrollar y de verificar los modelos matemáticos que describen el comportamiento visco-elástico del cemento asfáltico. El análisis fue realizado en el intervalo de frecuencias de 0.1 a 100 rad/s y de temperaturas de - 35 a 60 °C en la que la modelación está basada en una función de distribución logarítmica para describir los espectros de la relajación. Se describe el módulo complejo como sigue:

$$|G^*(\omega)| = G_g \left[1 + \left(\frac{\omega_c}{\omega} \right)^{\frac{\log 2}{R}} \right]^{\frac{R}{\log 2}} \dots (56)$$

ω = frecuencia en (rad/s) ω_c = frecuencia de cruce, en (rad/s)

G^* = módulo complejo en (Pa);

R = índice reológico, el cual se determina como:

$$R = \log \left(\frac{G_g}{|G^*(\omega)|} \right)_{\omega=\omega_c} \dots\dots(57)$$

El ángulo de fase se describe como:

$$\delta(\omega) = \frac{90}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^R} \dots\dots(58)$$

ω_c y R son parámetros que tienen considerable significado físico. ω_c , es la frecuencia en la cual el ángulo de fase es de 45° . Se ha encontrado en varios experimentos que esta frecuencia coincide con la intersección de las asíntotas vítrea y viscosa de la curva del módulo complejo. Por lo tanto, la frecuencia de cruce se considera un parámetro de localización en la curva maestra. El índice reológico representa el ancho del espectro de relajación y se considera un parámetro de forma de la curva maestra. Asfaltos que tienen valores grandes de R exhiben espectros de relajación mas amplios.

La dependencia de los factores de corrimiento con la temperatura es propuesta por estos autores usando funciones tipo WLF y Arrhenius.

$$\log a_T = \frac{H_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_d} \right) \dots\dots(59)$$

donde H_a = energía de activación para el flujo abajo de T_d en (J/mol);
 T_d = Temperatura de referencia en $^\circ K$ y R = Constante de gas ideal = 8.314 (J/mol $^\circ K$).

El modelo propuesto por Christiansen y Anderson es relativamente simple en forma, con respecto a modelos anteriores, sin embargo algunas discrepancias fueron observadas por los autores para los módulos por debajo de 10^5 Pa cuando se comparan los datos generados por el modelo y los datos experimentales. Determinaron que el modelo era bueno para caracterizar respuestas intermedias y altas del módulo, aunque limitado cuando se quieren valores en los límites asintóticos.

II.8 Modelo de Wagner

El modelo de Wagner es un modelo reológico, desarrollado para la predicción de las propiedades viscoelásticas de polímeros. Puede ser considerado como una forma práctica, simplificada del modelo de Bernstein-Kearsley-Zapas. El modelo fue desarrollado por el doctor en ingeniería química Manfred Wagner.

Para las condiciones isotérmicas, el modelo puede ser escrito como:

$$\sigma(t) = -p\mathbf{I} + \int_{-\infty}^t M(t-t')h(I_1, I_2)\mathbf{B}(t') dt' \quad \dots(60) \text{ donde:}$$

- $\sigma(t)$ es el tensor de esfuerzo en función del tiempo t ,
- p es la presión
- \mathbf{I} es tensor unitario
- M es la función de memoria, usualmente expresada como una suma de términos exponenciales para cada modo de relajación.

$$M(x) = \sum_{k=1}^m \frac{g_i}{\theta_i} \exp\left(\frac{-x}{\theta_i}\right) \dots\dots(61), \text{ donde para cada modo de relajación, } g_i \text{ es el módulo de relajación y } \theta_i \text{ es el tiempo de relajación;}$$

- $h(I_1, I_2)$ es el amortiguamiento elongacional, función que depende del primer y segundo tensor invariante del tensor \mathbf{B} .

La función de amortiguamiento elongación es usualmente escrita como:

$$h(I_1, I_2) = m^* \exp(-n_1 \sqrt{I_1 - 3}) + (1 - m^*) \exp(-n_2 \sqrt{I_2 - 3}) \dots\dots(62),$$

La ecuación de Wagner puede ser aplicada en casos no isotérmicos por medio de la corrección del factor desplazamiento de tiempo-temperatura.

Lo primero que hay que hacer es obtener el módulo de relajación y la función de memoria en la región viscoelástica y usar los datos de viscosidad de corte para determinar la función de amortiguamiento del material, con lo cual se puede determinar la viscosidad transiente y la primera diferencia normal del esfuerzo en estado estable (N1). Así mismo se puede predecir el deslizamiento y la recuperación por cedencia.

El modelo permite también obtener el módulo de relajación en la región viscoelástica no lineal. Finalmente es posible obtener la viscosidad elongacional de acuerdo con

Cogswell. El modelo de Wagner es una modificación al modelo de Lodge⁶⁰, en el cual la región no lineal es descrita por medio de la función de memoria dependiente del tiempo y la deformación $\mu(t, \gamma)$. El modelo de Wagner parte del modelo de Lodge⁶⁰ por medio de la representación de la función de memoria como el producto de dos funciones: la función visco-elástica lineal (independiente de la deformación) $\mu(t)$ y la función de amortiguamiento (dependiente de la deformación) $h(\gamma)$. El modelo constitutivo resultante, la relación entre esfuerzo y deformación es obtenido entonces por medio de la ec. (63):

$$\sigma(t) = \int_0^t \mu(t-t') h(t, t') \gamma(t, t') dt' + \gamma(t) h(t) \int_{-\infty}^0 \mu(t-t') dt' \quad \dots\dots(63)$$

donde: $\sigma(t)$ es el esfuerzo

$\mu(t-t')$ es la función memoria evaluada en $(t-t')$

t es el tiempo al cual el esfuerzo o deformación está siendo evaluado

t' representa tiempos previos a t

$h(\gamma)$ es la función de amortiguamiento y γ es el esfuerzo, con

$$\int_{-\infty}^0 \mu(t-t') dt' = G(t), \text{ Donde } G(t) \text{ es el módulo de relajación lineal visco-elástico.}$$

Las soluciones analíticas de las ecuaciones para estimar el esfuerzo y la deformación dependen del comportamiento de las funciones memoria y amortiguamiento, así del comportamiento funcional de la deformación. Las funciones memoria han sido representadas típicamente con series de potencias exponenciales, concepto usado aquí para los cálculos. En tanto, la funcionalidad de la función de amortiguamiento se ha representado de diferentes maneras.

$$h(I_1, I_2) = 1 / [1 + a(I_g - 3)] \dots\dots(64) \quad \text{donde } I_g = \beta I_1 + (1 - \beta) I_2$$

$$h(\gamma) = \exp(-n_1 \gamma) \dots\dots(65)$$

de otra forma es posible usar una doble función de amortiguamiento exponencial como lo sugiere Laun: $h(\gamma) = f_1 (\exp(-n_1 |\gamma|)) + (1 - f_1) (\exp(-n_2 |\gamma|)) \dots\dots(66)$

1) Soluciones para la respuesta de corte a velocidad de deformación constante

Para una situación donde la deformación es constante (p.e. velocidad de corte constante a un tiempo dado), la ecuación se resuelve para estimar la viscosidad y la primera diferencia de esfuerzos normales:

a) Viscosidad (η)

$$\eta(t, \dot{\gamma}) = f_1 \sum_{i=1}^n a_i \lambda_i^2 / (1 + n_1 \lambda_i \dot{\gamma})^2 \{1 - \exp[-D_1 t] * [1 - n_1 \lambda_i \dot{\gamma} D_1 t]\} \\ + (1 - f_1) \sum_{i=1}^n a_i \lambda_i^2 / (1 + n_2 \lambda_i \dot{\gamma})^2 \{1 - \exp[-D_2 t] * [1 - n_2 \lambda_i \dot{\gamma} D_2 t]\} \dots (67)$$

b) Primera diferencia de esfuerzos normales (N_1)

$$N_1(t, \dot{\gamma}) = \dot{\gamma}^2 \{ f_1 \sum_{i=1}^n a_i D_1^3 \{1 - \exp[-D_1 t] * [1 + D_1 t - D_1^2 (n_1 \lambda_i \dot{\gamma} / 2) t^2]\} \\ + (1 - f_1) \sum_{i=1}^n a_i D_2^3 \{1 - \exp[-D_2 t] * [1 + D_2 t - D_2^2 (n_2 \lambda_i \dot{\gamma} / 2) t^2]\} \dots (68)$$

Donde: t = tiempo $\dot{\gamma}$ = velocidad de corte a la cual la función es evaluada

n_1, n_2 términos sensible a la deformación de la función de amortiguamiento

f_1 factor de ponderación de la función de amortiguamiento

a_i factores de ponderación de los términos exponenciales (los cuales constituyen al espectro de relajación) de la función de memoria

λ_i Tiempos característicos de relajación de la función de memoria

$$D_1 = (1 + n_1 \lambda_i \dot{\gamma}) / \lambda_i$$

$$D_2 = (1 + n_2 \lambda_i \dot{\gamma}) / \lambda_i$$

2) Solución para respuestas de corte a esfuerzo constante

a) Deslizamiento

La solución de la ec. (60) para deformación cuando el esfuerzo se mantiene constante con el tiempo nos lleva a la siguiente ecuación:

$$\gamma(t) = (\sigma + A_1(t)) / (A_0(t) + h(\gamma(t))G(t)) \dots (69) \quad \text{donde:}$$

σ es el esfuerzo

$h(t)$ es la función de amortiguamiento a un tiempo dado

$$h(t) = f_1 \exp(-n_1|\gamma(t)|) + (1-f_1) \exp(-n_2|\gamma(t)|) \dots (70)$$

$$A_0(t) = \int_0^t \mu(t-t') \gamma(t, t') dt'$$

$$A_1(t) = \int_0^t \mu(t-t') \gamma(t, t') h(t, t') dt'$$

$$\gamma(t, t') = \gamma(t) - \gamma(t')$$

$$h(t, t') = f_1 \exp(-n_1|\gamma(t, t')|) + (1-f_1) \exp(-n_2|\gamma(t, t')|) \dots (71)$$

Una vez que la deformación ha sido determinada, este valor es usado en la ecuación para determinar la primera diferencia de esfuerzos normales durante la deformación a esfuerzo constante

$$N_1(t) = \gamma^2(t) [A_0(t) + h(t)G(t)] - 2\gamma(t)A_1(t) + A_2(t) \dots (72) \text{ donde:}$$

$$A_2(t) = \int_0^t \mu(t-t') \gamma^2(t, t') h(t, t') dt'$$

b) Recuperación de la deformación

La solución de la ec. (60) para la deformación cuando el esfuerzo decae después de haber sido constante un período de tiempo dado nos lleva a las siguientes ecuaciones:

$$\gamma(t_n) = \gamma(t_0) - [A_1(t_n) / (A_0(t_n) + h(\gamma(t_n))G(t_n))] \dots (73)$$

donde: t_0 es el tiempo al cual cesa el esfuerzo y $t_n \geq t_0$.

1) Elongación uniaxial a velocidad de extension constante

a) Viscosidad extensional

La solución de la ecuación bajo deformación uniaxial a velocidad de deformación constante ($\dot{\epsilon}$) requiere un cambio en el tensor de deformación que considera la naturaleza de la deformación (Wagner 1976):

$$C_t^{-1}(t') = \begin{vmatrix} \exp [2\dot{\epsilon}s] & 0 & 0 \\ 0 & \exp [-\dot{\epsilon}s] & 0 \\ 0 & 0 & \exp [-\dot{\epsilon}s] \end{vmatrix} \dots(74)$$

Donde $s = (t - t')$ entonces la ecuación se convierte en :

$$\begin{aligned} \sigma(t) = & \exp[2\dot{\epsilon}t] \int_0^t \mu(t-t') h(t, t') \exp[-2\dot{\epsilon}t'] dt' - \\ & \exp[-\dot{\epsilon}t] \int_0^t \mu(t-t') h(t, t') \exp[\dot{\epsilon}t'] dt' + \\ & h(t) \{ \exp[2\dot{\epsilon}t] - \exp[-\dot{\epsilon}t] \} \int_{-\infty}^0 \mu(t-t') dt' \dots\dots(75) \end{aligned}$$

donde $\sigma(t)$ es el esfuerzo

$h(t)$ es la función de amortiguamiento a un tiempo t

$$h(t) = f_1 \exp(-n_1 \{ \exp [2\dot{\epsilon}t] - \exp [-\dot{\epsilon}t] \}) + (1-f_1) \exp(-n_2 \{ \exp [2\dot{\epsilon}t] - \exp [-\dot{\epsilon}t] \})$$

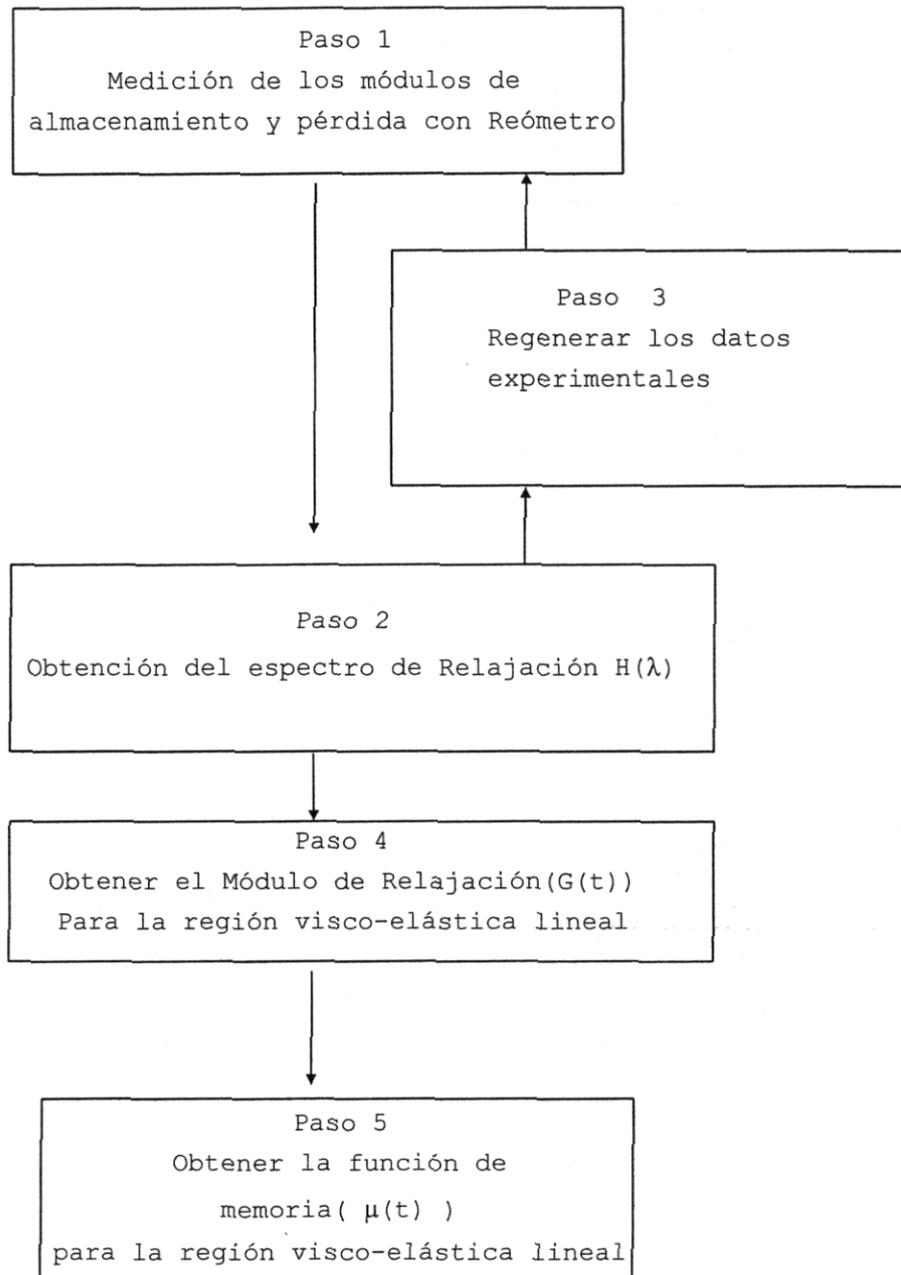
$h(t, t')$ es la función de amortiguamiento al tiempo $(t-t')$

$$h(t, t') = f_1 \exp(-n_1 \{ \exp [2\dot{\epsilon}(t-t')] - \exp [-\dot{\epsilon}(t-t')] \}) + (1-f_1) \exp(-n_2 \{ \exp [2\dot{\epsilon}(t-t')] - \exp [-\dot{\epsilon}(t-t')] \})$$

La viscosidad elongacional es calculada usando una función de amortiguamiento sugerida por Wagner³⁹ (1976) y por Papanastasiou (1981), y usada por Verney (1993) y Tzoganakis (1996) para resinas PP. Notar que el modelo Wagner requiere básicamente dos funciones, la función memoria y la función de amortiguamiento. Estas funciones fueron determinadas calculando previamente el espectro de relajación a partir de los datos experimentales. Como se puede observar el diagrama de flujo que se muestra abajo, resume los diferentes pasos en el uso del modelo de Wagner.

Determinación de las funciones de memoria y de amortiguamiento

Los siguientes diagramas muestran los pasos a seguir para obtener las funciones de memoria y amortiguamiento:



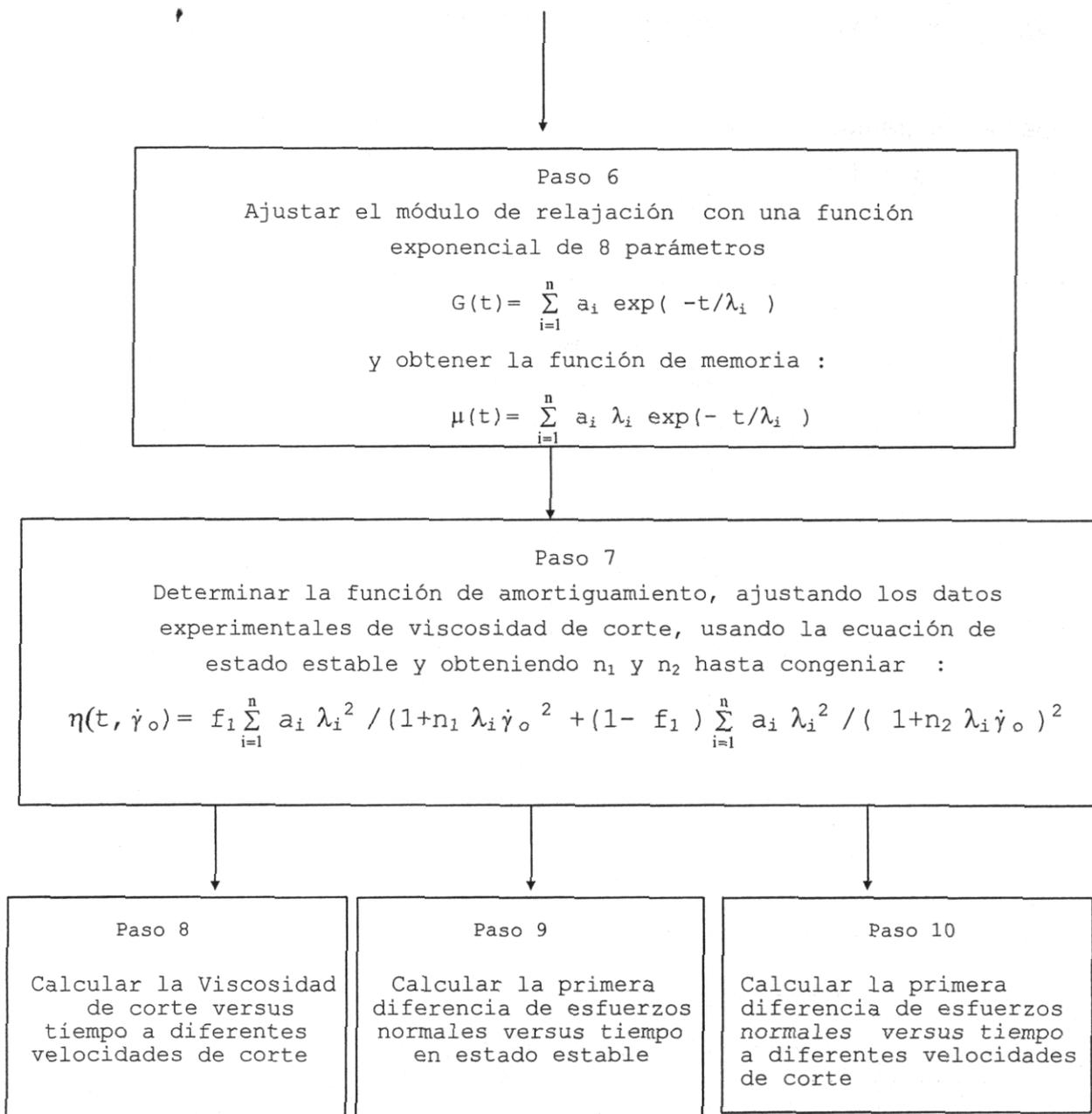


Figura 20. Diagrama de flujo que muestra el procedimiento a seguir para obtener las funciones de memoria y amortiguamiento del Modelo de Maxwell.

CAPITULO III

Resultados y Análisis de muestras de Asfalto y Asfalto Modificado después de haber obtenido Propiedades: Físicas, Mecánicas de Tensión, Reológicas e Imágenes Estructurales por medio de Microscopía.

En este capítulo se presentan los resultados y análisis de muestras de Asfalto y Asfalto Modificado después de haber obtenido propiedades: Físicas, Mecánicas de Tensión, Reológicas e Imágenes estructurales por medio de Microscopía.

Las propiedades de consistencia física, típicas, son un recurso rápido de caracterización de los **BAs** y los **AMPs**, entre las que destacan: ablandamiento, penetración y viscosidad.

Estos resultados pretenden establecer una relación cualitativa/cuantitativa entre la morfología de los **AMPs** y su resistencia a la deformación elongacional (Módulo de Young), las propiedades físicas mencionadas, así como las reológicas. En todos los casos, las materias primas fueron muestras comerciales. A continuación se muestran estos resultados.

III.1 Experimentación

III.1.1 Selección de Materias Primas y elaboración de los **AMPs**

Las materias primas se caracterizaron antes de ser usadas para elaborar los **AMPs**. Estos materiales fueron obtenidos mediante la mezcla comercial de copolímero de estireno-butadieno (Solprene S-411 de Dynasol^{MR} S.A.de C.V.) con un asfalto comercial (AC-20, cemento asfáltico 20 de, Petróleos Mexicanos^{MR}). Los compuestos fueron preparados mezclando el asfalto con el copolímero con un agitador de alto esfuerzo cortante, denominado Mezclador Silverson (ver anexo B). La temperatura de la mezcla se mantuvo dentro del rango de 180-200°C la mezcla se considera completa con inspección visual y microscópica. En las Tablas 3, 4 y anexo A, se muestra la caracterización de estas materias primas.

| ASFALTO | PARAFINAS | AROMATICOS | RESINAS | ASFALTENOS | MODULO DE YOUNG |
|---------|-----------|------------|---------|------------|-----------------|
| AC-20 | 11% | 39% | 40% | 10% | 0.13 MPa |

Tabla 3. Caracterización del AC-20

| COPOLIMERO | BUTADIENO/ESTIRENO | DENSIDAD | MODULO DE YOUNG |
|------------|--------------------|------------------------|-----------------|
| SBS 411 | 70/30 | 0.94 g/cm ³ | 52 MPa |

Tabla 4. Caracterización del S-411

Se elaboraron **AMPs** en todo rango de concentración desde 0% a 100% utilizando tolueno como solvente a partir del 50% para poder dispersar a los componentes, en el anexo F se muestra la influencia que tiene este solvente en el comportamiento general.

III.2 Caracterización y medición de propiedades :

Las propiedades mecánicas están representadas por la relación esfuerzo deformación y el módulo de Young correspondiente y la medición se realizó con un *Tensilómetro Instron* descrito en el anexo D, se pudieron hacer curvas esfuerzo-deformación en prácticamente todos AMPs elaborados; para la realización de las pruebas se siguió la metodología del ASTM D-638. Los parámetros principales de medición fueron: Temperatura = 20-23 °C, y velocidad de deformación de 5 cm/min.

En el caso de las pruebas de consistencia física típicas la caracterización se limitó hasta los **AMPs** de máximo 20%, también siguiendo las normas ASTM correspondientes, mencionadas un poco mas adelante.

La caracterización reológica se limitó hasta 40%, que fue la máxima concentración sin usar tolueno. Las mediciones se realizaron en reómetro dinámico Bholin (anexo D) determinando el módulo de almacenamiento G', módulo de disipación G" y módulo dinámico complejo G* a diferentes temperaturas (desde [40°C] hasta [80°C/180°C], dependiendo de la mezcla) en un intervalo de frecuencias de 0.04 a 20 Hz, habiendo efectuado previamente los barridos de deformación (amplitud) correspondientes para establecer la región de visco-elasticidad lineal.

En cuanto a la morfología de cada **AMPs** se consiguió con microscopio electrónico de transmisión (JEOL 100 CX) y microscopio óptico de fluorescencia (Nikon). Para el caso de la microscopía electrónica, las muestras se preparan disolviendo el compuesto en tolueno (Baker, grado reactivo) y se evapora el disolvente para producir una película con un espesor de alrededor de 0,1 µm. Estas películas fueron teñidas con vapores OsO₄ para tener un buen contraste⁴⁷ (ver anexo C). Para este tipo de materiales la microscopía de fluorescencia resulta la mas rápida

de realizar ya que no requiere ningún tipo de preparación especial, pero es limitada en cuanto a la magnificación.

III.3 Resultados de Propiedades de Consistencia Física-Típicas

En la Tabla 5 tenemos una serie de resultados de propiedades de consistencia física muy usadas en los laboratorios de Control de Calidad por ser rápidas y fáciles de obtener ya que no se requieren equipos sofisticados, como los que apreciamos en el anexo E, entre las principales están: Penetración, Ablandamiento y Viscosidad. Normalmente estas propiedades son medidas siguiendo estándares de la ASTM, como los que se mencionan a continuación:

| | |
|------------------------------|-------------|
| Penetración | ASTM D-5 |
| Temperatura de Ablandamiento | ASTM D-36 |
| Viscosidad Brookfield | ASTM D-4402 |

Los resultados de varios **AMPs** nos permiten tener el gráfico de dispersión de la Figuras 21 [A,B,C] y 22 [A,B] para Viscosidad y Ablandamiento. Al hacer el análisis de regresión-dispersión el estadístico nos permite obtener ecuaciones de correlación y así obtener datos mostrados en la Tabla 5.

| % en peso de SBS en el AMPs | Viscosidad [cps] Brookfield a 180°C | Ablandamiento en [°C] | Penetración a 25°C en [dmm] |
|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 0 | 179 | 48 | 70 |
| 4 | 427 | 71 | 61 |
| 8 | 1019 | 95 | 53 |
| 10 | 1574 | 105 | 42 |
| 14 | 3758 | 121 | 38 |
| 15 | 4672 | 123 | 30 |
| 20 | 13868 | 129 | 25 |

Tabla 5. Caracterización Física de Mezclas

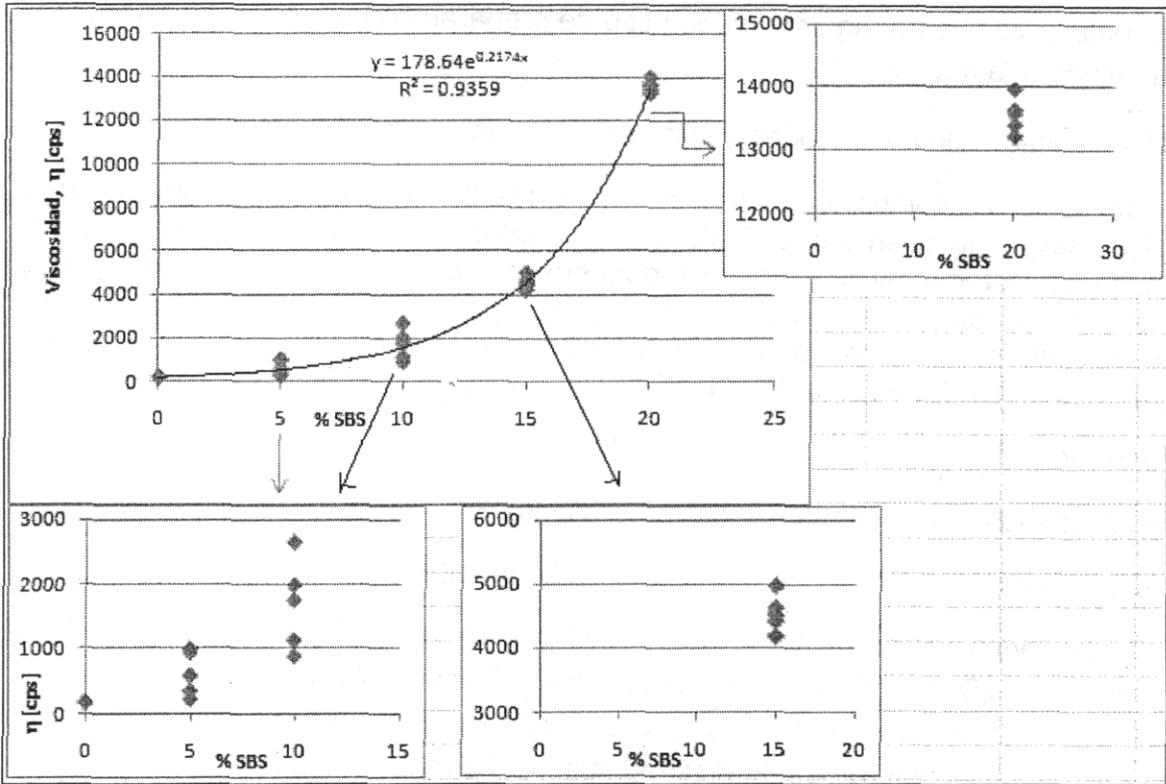


Figura 21 A. Dispersión de datos experimentales de viscosidad como función de la cantidad de SBS y su análisis de regresión

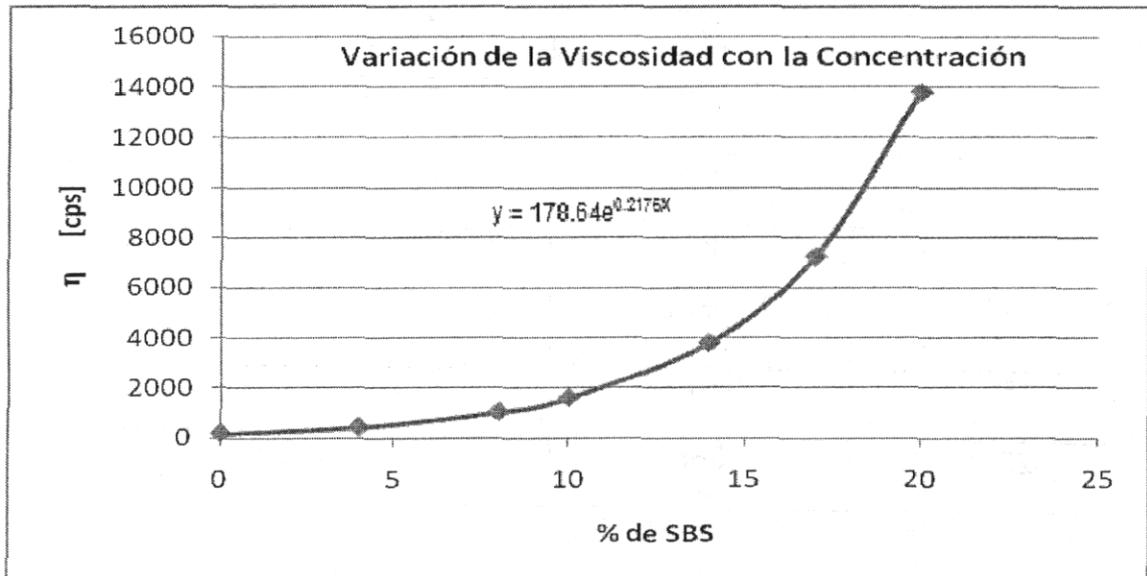


Figura 21 B. Viscosidad como función de la cantidad de SBS

En esta gráfica se puede apreciar fácilmente que conforme aumenta la cantidad de polímero la viscosidad aumenta en forma continua con respecto a la concentración

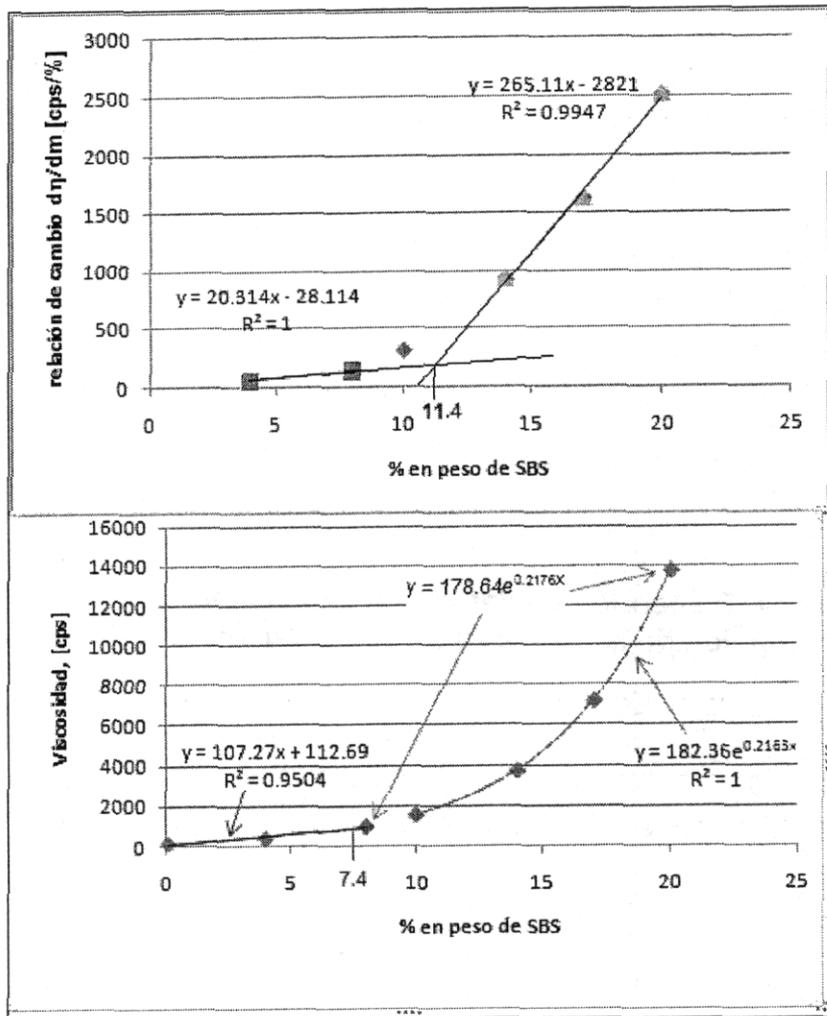


Figura 21 C. Viscosidad y relación de cambio de ella con la variación del % de SBS como función de la cantidad de SBS

Analizando con cuidado la Figura 21 C, con el par de gráficas mostradas, la primera nos da [la tasa de cambio (viscosidad - % de masa)] = $[d\eta/dm]$; mediante el trazo de la línea tendencia de los primeros 3 puntos vs. la línea tendencia de los últimos 4 puntos, se observa que esas dos líneas se encuentran en la posición [% en peso de sbs] = $m = 11.4\%$; así mismo en la gráfica 2 [viscosidad-%masa, $\eta-w$] ajustando los 3 primeros puntos (ecuación de correlación = $107.27x + 112.69$, línea roja) y los 4 últimos (ecuación de correlación = $182.36e^{0.2163x}$, curva verde) se aprecia coinciden en $w = 7.4\%$. Este intervalo característico puede implicar que algo puede estar sucediendo a nivel microestructura. Un análisis parecido en la propiedad de Ablandamiento nos lleva a las Figuras 22 A,B.

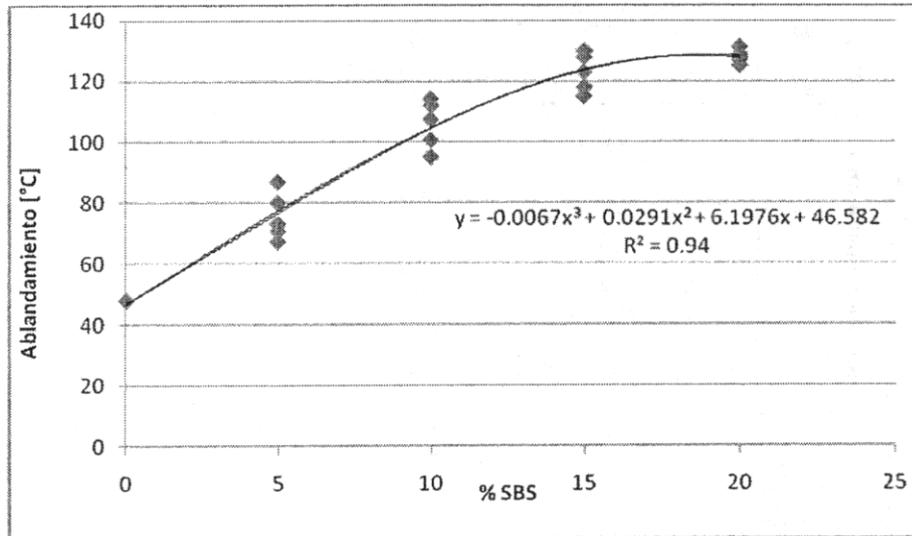


Figura 21 A. Dispersión de datos experimentales de ablandamiento como función de la cantidad de SBS y su análisis de regresión

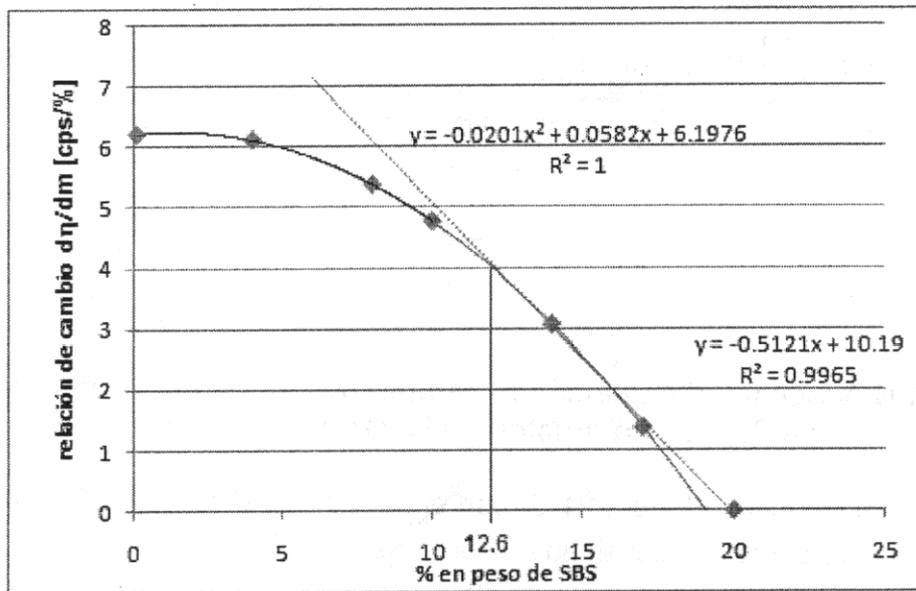


Figura 22 B. Relación de cambio del Ablandamiento con el % de SBS como función de la cantidad de SBS

En estas últimas figuras también notamos que entre 10% y 12.6 % de SBS ocurre un cambio significativo en el comportamiento del Ablandamiento. Lo anterior refuerza lo sugerido con la viscosidad entre 7.4% y 11.4%, que algo está sucediendo en esa zona de concentración. Estas observaciones aparecen nuevamente al analizar como van cambiando las micro-estructuras en la sección III.4, así como con los resultados mecánicos de III.5 y los reológicos del III.6

III.4 Resultados de Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía de Fluorescencia

Si ahora miramos con atención las microfotografías de Transmisión y Fluorescencia de los **AMPs** a las diferentes concentraciones, notaremos como el SBS se va acomodando de manera sistemática en el Asfalto y se nota un cambio de configuración brusca entre 8% y 10%, y por lo tanto se puede determinar que el sistema está sufriendo una inversión de fases en esa zona. Este punto de inversión se conoce como la concentración crítica para la inversión de fases (C_{pi}). Como se mencionó mas evidencia sobre C_{pi} aparecerá en las secciones y capítulos siguientes. Se aprecia claramente en las Figuras siguientes que conforme aumenta la cantidad de SBS la configuración cambia paulatinamente. Cuando la concentración está al 4% y al 6% tenemos que el polímero forma la fase discreta partículas cuasiesféricas incrustadas en el asfalto tal como lo muestran las microfotos de las Figuras 23 y 24.

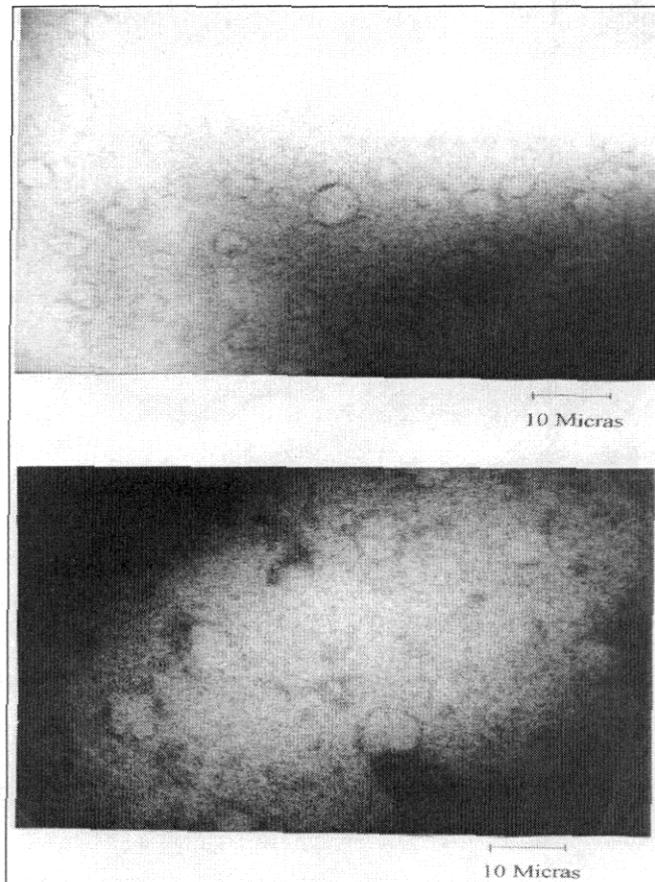


Figura 23 . Microestructura de la Mezcla Asfalto 96% - SBS 4% obtenida por Microscopía de Transmisión Electrónica

La Figura 23 muestra una microfotografía de un **AMPs** al 4%. Aquí, es posible ver que la fase discreta (el polímero) está formando pequeñas partículas esféricas incluídas en el asfalto e hinchadas por los maltenos. La Figura 24 A es similar, pero en este caso la concentración es del 6%, además aparece una microfotografía, Figura 24 B, obtenida con Microscopía de Fluorescencia, también al 6%. En este caso también es posible observar las inclusiones (SBS) como soles en una noche estrellada (asfalto), pero sin el grado de detalle de la anterior.

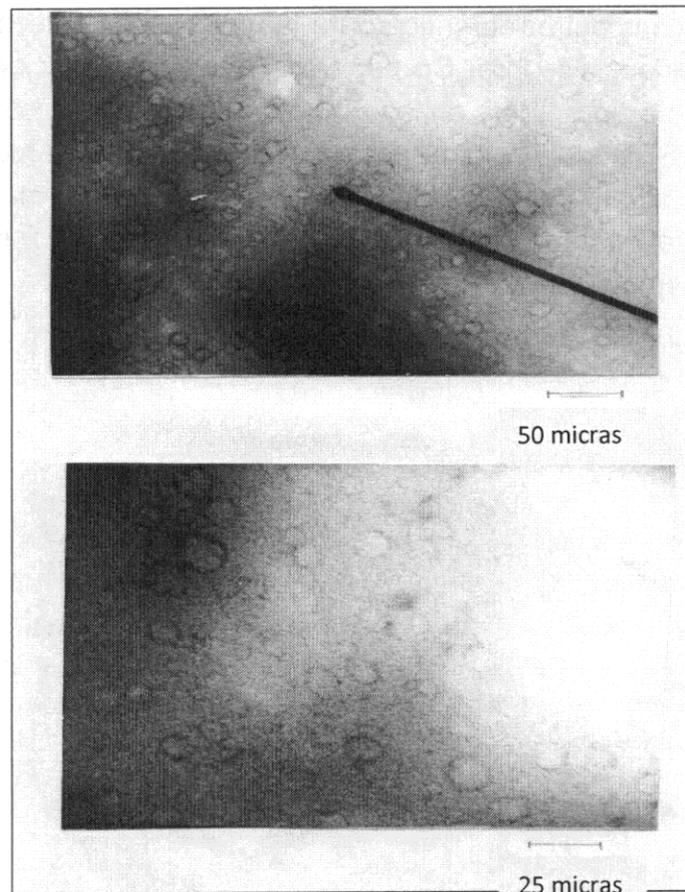


Figura 24 A. Microestructura de la Mezcla Asfalto 94% - SBS 6%. Transmisión Electrónica. El perímetro de los círculos negros esta formado por SBS hinchado por maltenos del asfalto que en la foto aparece como un fondo blancuzco

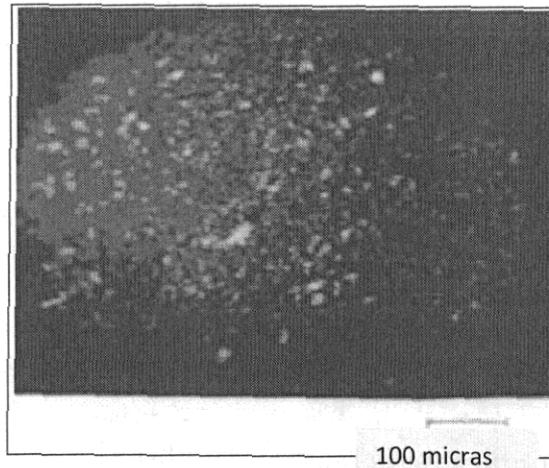


Figura 24 B, obtenida con Microscopía de Fluorescencia, también al 6% los círculos amarillos corresponden al SBS en fondo oscuro que corresponde al asfalto, aunque aquí no se nota que están hinchados por maltenos.

Por otra parte al acercarnos a la concentración de 8%, las partículas de SBS antes aisladas, ahora se empiezan a aglomerar formando racimos ó filamentos de SBS como lo muestra la Figura 25 A y 25 B.

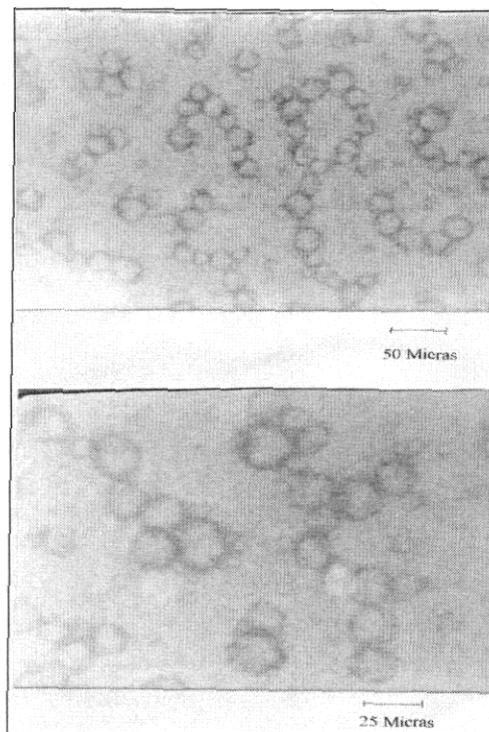
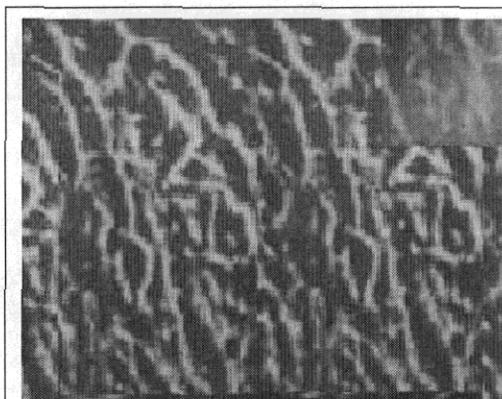


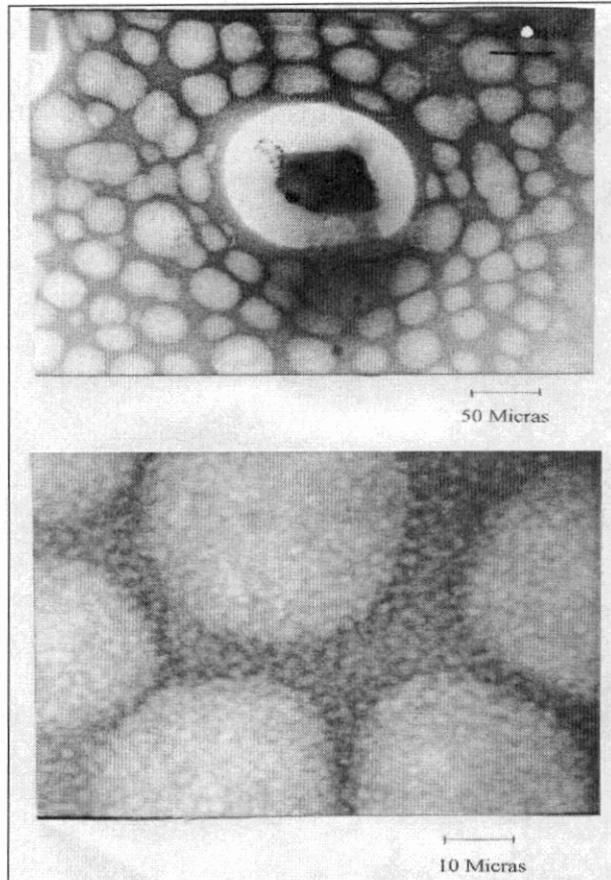
Figura 25 A. Microestructura de la Mezcla Asfalto 92% - SBS 8%. Electrónica Transmisión. Las inclusiones a estas concentraciones forman racimos ó filamentos de SBS



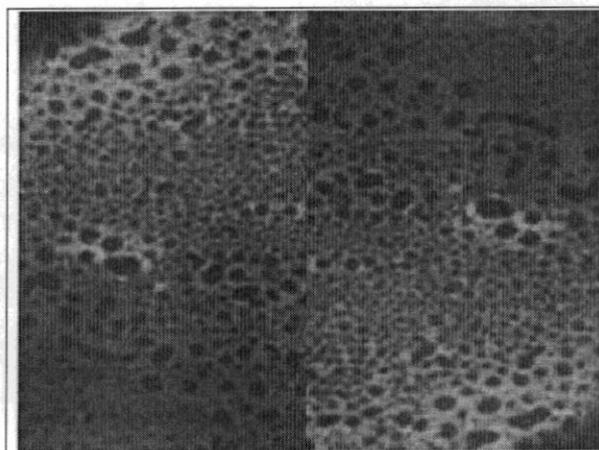
----- 50 Micras

Figura 25 B. Microestructura de la Mezcla Asfalto 92% - SBS 8%. Microscopía de Fluorescencia. Las inclusiones a estas concentraciones forman racimos ó filamentos de SBS

Finalmente una vez alcanzada la concentración del 10% de SBS, las estructuras presentan una configuración diferente; en este caso, las fases se han invertido y el polímero se convierte en la matriz continua, mientras que el asfalto adopta el papel de la fase discreta. Lo anterior es apreciable con ambas técnicas microscópicas. En estas micrografías, la morfología es similar a un material celular (panal de abejas). En las Figuras 26 A y 26 B se muestran las estructuras mencionadas tomadas con Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía de Fluorescencia, respectivamente.



**Figura 26 A. Microestructura de la Mezcla Asfalto 90% - SBS 10%.
 La zona blanca con puntillos negros corresponde al asfalto
 La zona negra con inclusiones blancas corresponde al polímero**



**Figura 26 B. Microestructura de la Mezcla Asfalto 90% - SBS 10%.
 La zona negra corresponde al asfalto
 La zona amarilla-verdosa corresponde al polímero**

Es por lo anterior que la concentración crítica ó de inversión de fases (**C_{pi}**) para estos **AMPs** se establezca entre 8-12% de SBS. Por último en la Figura 27 es posible ver las micrografías a la concentración de 14% de polímero.

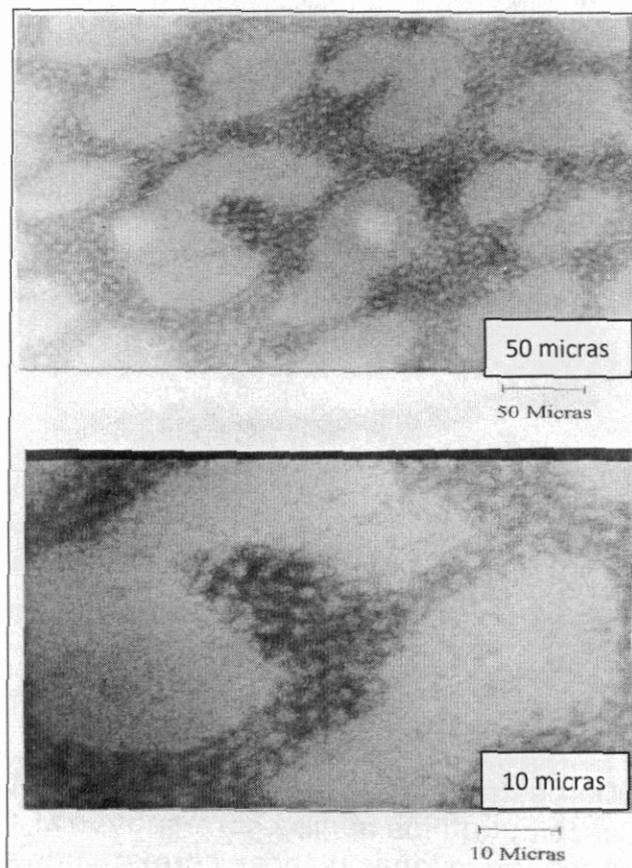


Figura 27. Microestructura de la Mezcla Asfalto 86% - SBS 14%.

III.5 Resultados de Propiedades Mecánicas Tensiles

En las Figura 28 se muestra la Relación Esfuerzo – Deformación de las mezclas a diferentes niveles de modificación desde 0% hasta 100% usando un Tensilómetro Instron, la velocidad de deformación fue a 25°C y 50 mm/ min, Anexo E. En la Tabla 6 se encuentran tabulados los datos generados de estas gráficas. Por medio de estas curvas se puede calcular el Módulo Tensil ó de Young, que es una medida de la rigidez del producto. La estimación se efectúa en la zona de deformación elástica.

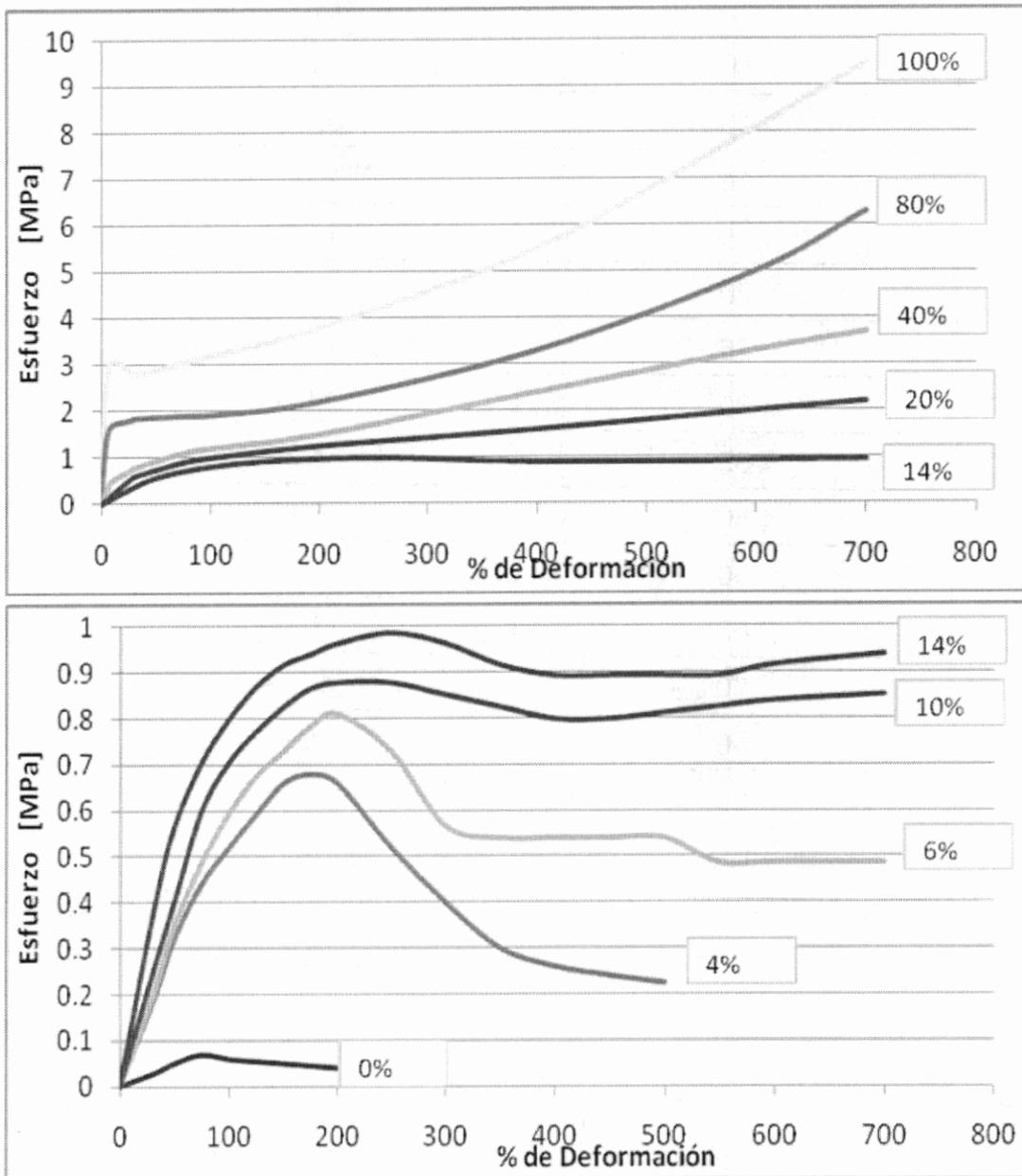


Figura 28. Relación Esfuerzo – Deformación de los AMPs bajo estudio a diferentes niveles de concentración de SBS en ASFALTO.

| % SBS | Experimental |
|-------|--------------|
| 0 | 0.10 |
| 4 | 0.6 |
| 10 | 0.8 |
| 14 | 1.2 |
| 15 | 1.5 |
| 20 | 1.7 |
| 25 | 2.2 |
| 30 | 3.5 |
| 35 | 4 |
| 40 | 5 |
| 50 | 6 |
| 60 | 7 |
| 70 | 14 |
| 80 | 28 |
| 90 | 43 |
| 100 | 52 |

Tabla 6. Valores Experimentales de Módulo de Young, E en [MPa] de AMPs

Los gráficos correspondientes a estos datos se muestran en las Figuras 29 A y B

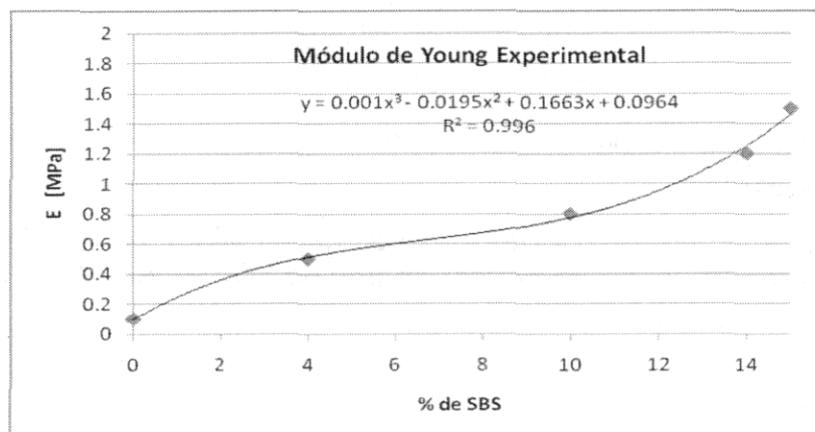


Figura 29 A. Módulo de Young como función de la concentración de SBS en el intervalo 0-14%

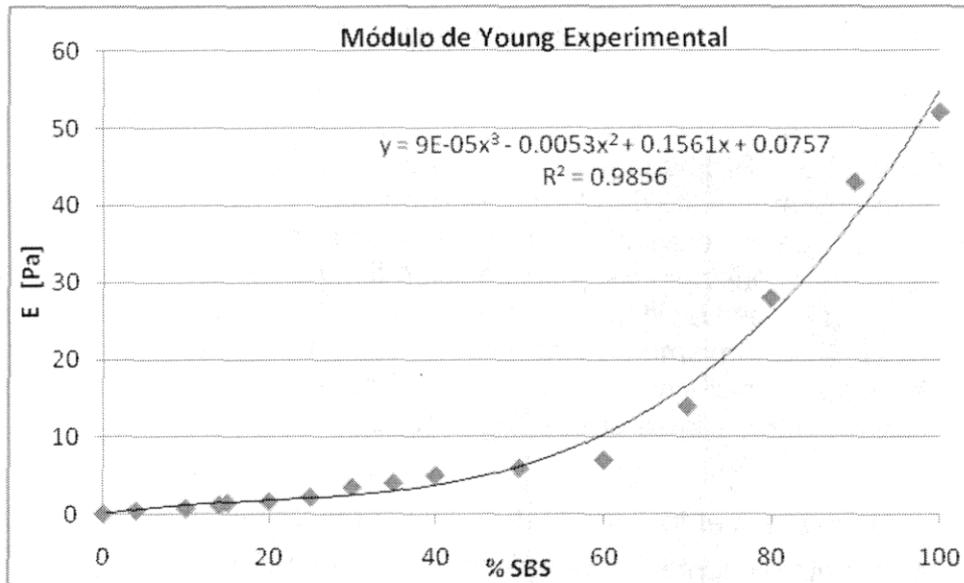


Figura 29 B. Módulo de Young como función de la concentración de SBS en el intervalo 0-100%

Lo que podemos notar en la Figura 29 A es que en el intervalo de concentraciones bajas de 0 a 14% el comportamiento del Módulo muestra que a una concentración de 6.5% se tiene un punto de inflexión, donde la curva cambian su concavidad, indicando tal vez un cambio estructural del **AMP**. Sin embargo analizando la curva de la Figura 29 B, el punto de inflexión lo encontramos al 19.5%, luego entonces el intervalo es muy abierto entre 6.5% y 19.5% donde el Módulo de Young manifiesta algún cambio estructural.

Sin embargo regresando a la Figura 28, las curvas de esfuerzo deformación muestran que a partir del 10%, el esfuerzo para estirar el material después del punto de cedencia trata de mantenerse constante y no decae rápidamente como a concentraciones menores, esto sucede entre 10% y 14% y no es sino hasta el 20% cuando el esfuerzo se incrementa continuamente con la cantidad de SBS en el **AMP** siguiendo patrones similares de comportamiento hasta el final donde el comportamiento es solo del SBS puro, donde se nota bien, el punto de cedencia seguido de su trayectoria ascendente. Entonces una vez mas vemos que el comportamiento de los **AMPs** cambia notoriamente, ahora en la zona de 8% y 20%, estando la media, justo en 14%.

III.6 Propiedades Reológicas en la región de Viscoelasticidad Lineal

Continuando con el estudio del sistema AC-20 – S-411 descrito se buscó ahora la relación que existe entre la Morfología y el comportamiento viscoelástico lineal del Asfalto Modificado. Las Propiedades Reológicas fueron determinadas a diferentes frecuencias y temperaturas, cuidando que la zona sea siempre visco-elástica lineal. Primeramente los datos experimentales fueron tratados para obtener curvas maestras, mediante el principio de superposición tiempo–Temperatura, tal como lo mandan los canones, es decir mediante la relación de Williams, Landel y Ferry tradicional (WLF_{t-T}), así mismo se usa una variante a esta última para incluir a la concentración y se ha denominado como WLF extendida (WLF_{t-T-c}), obteniendo una curva supermaestra, a la se puede llegar por 2 caminos:

- Doble desplazamiento Temperatura-Concentración ($Loga_{TC}$)
- Doble desplazamiento Concentración-Temperatura ($Loga_{CT}$).

Los resultados se muestran en términos de tablas y curvas para cada uno de los **AMPs**; todos los resultados se encuentran en el anexo D. En las siguientes Figuras se muestran tan solo algunos de ellos. Para el asfalto puro (**AMPs** al 0% de SBS) los resultados son mostrados en las Figuras 30 y 31. Así mismo el **AMPs** al 4% de SBS se presenta con las Figuras 32 y 33. En todos los casos se usó el método de las variables reducidas de WLF para obtener las respectivas curvas maestras.

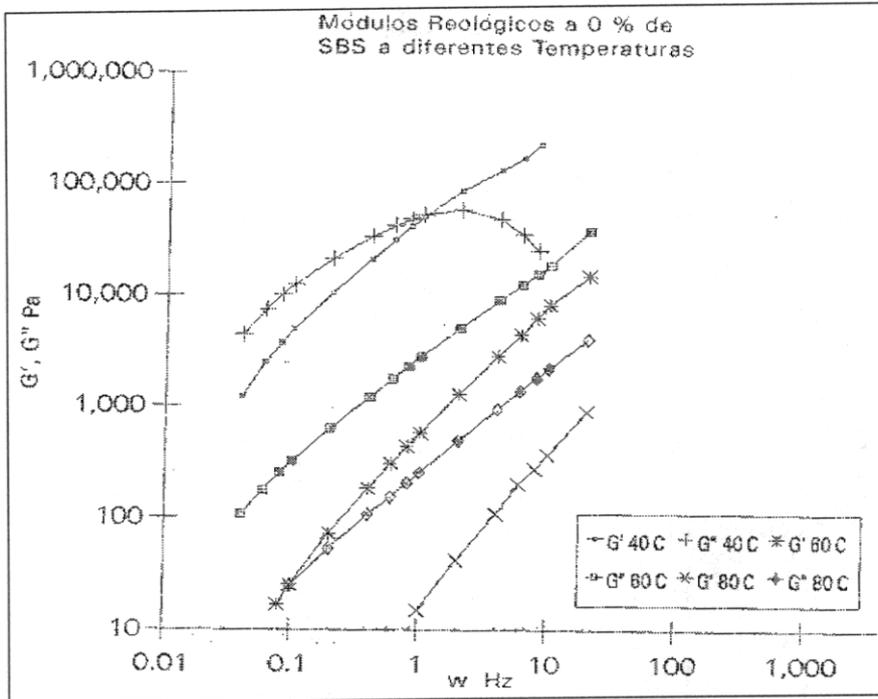


Figura 30. Gráfica del comportamiento de G' y G'' del asfalto puro como función de la frecuencia a diferentes temperaturas.

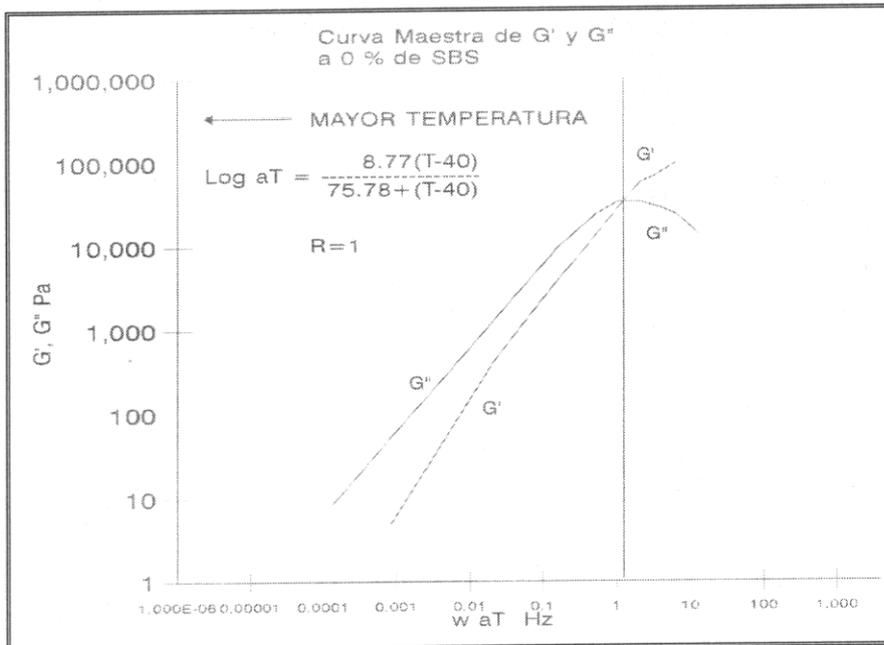


Figura 31. Curvas Maestras G' y G'' a 0% de SBS (Asfalto Puro), mostrando la frecuencia de cruce alrededor de 2 Hz. y la ecuación para $\text{Log } a_T$.

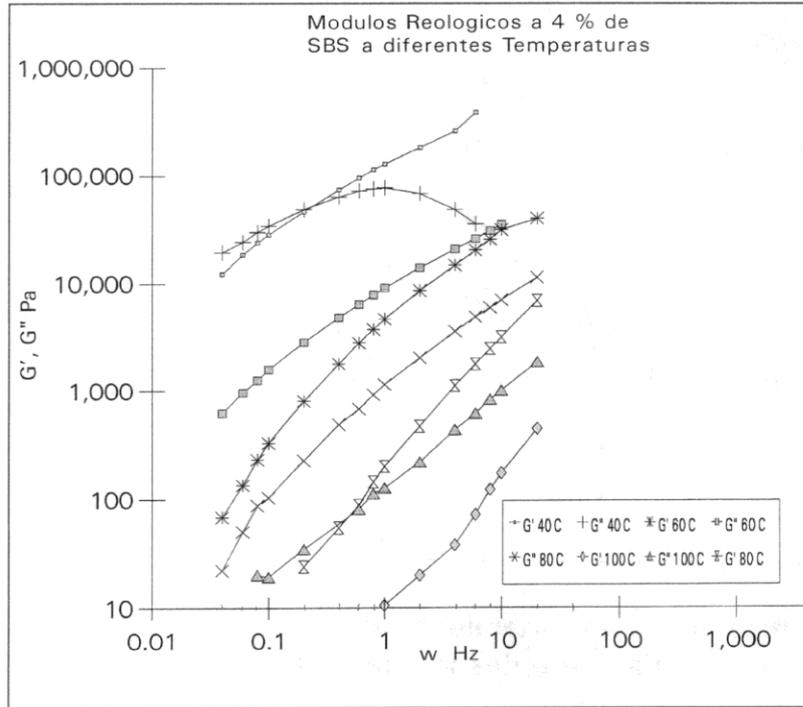


Figura 32. Gráfica del comportamiento de G' y G'' de la mezcla al 4% de SBS en asfalto.

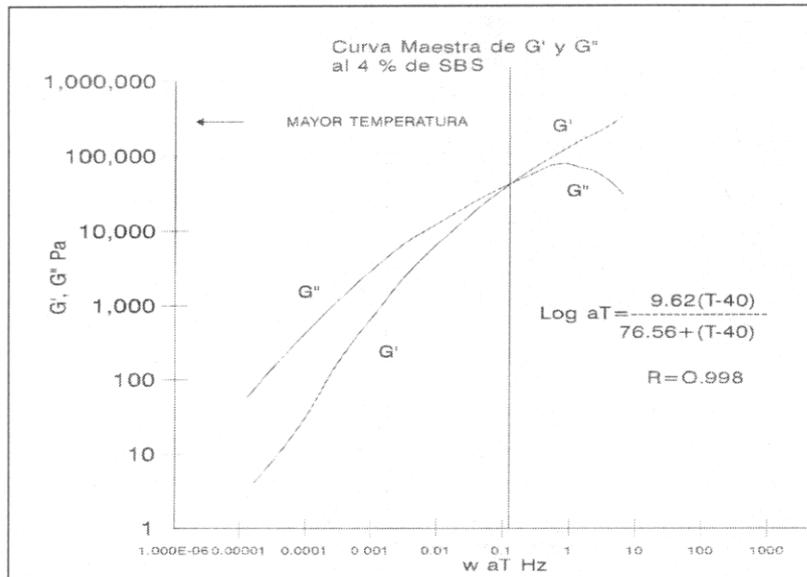


Figura 33. Curvas Maestras G' y G'' a 4% de SBS mostrando el valor de Log a_T y la frecuencia de cruce alrededor de 0.15 Hz

A un tratamiento similar es sometido el módulo complejo de cada AMP y el resultado final es el gráfico de la Figura 34, que muestra las curvas maestras a cada concentración.

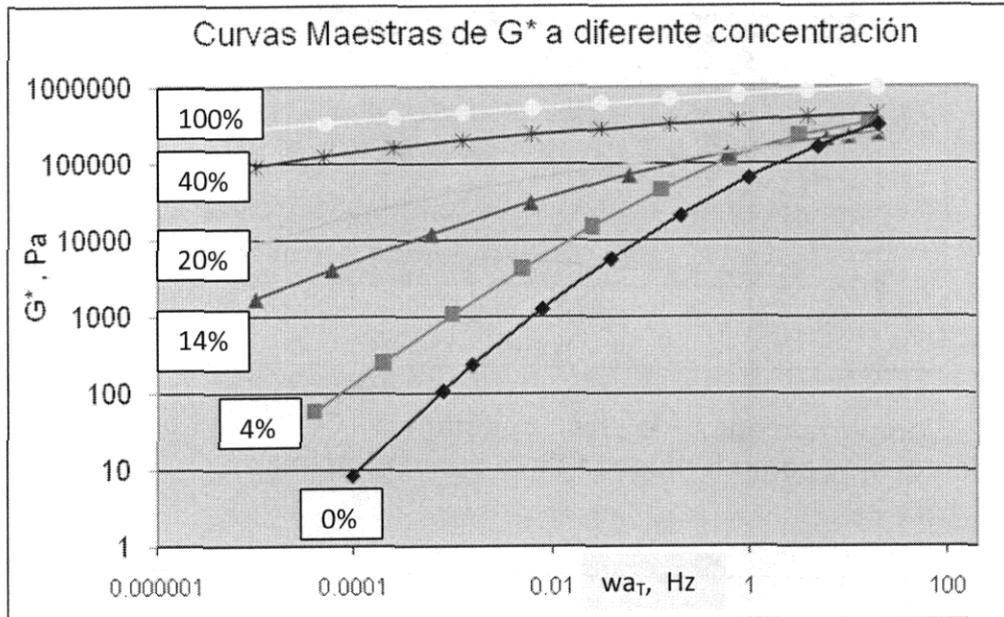


Figura 34. Comportamiento Generalizado de Curvas Maestras de G^* de Mezclas Asfalto-SBS

El comportamiento reológico de las mezclas bajo estudio se ha ilustrado claramente en las figuras mostradas arriba. Fácilmente distinguimos en cada concentración los módulos dinámicos de almacenamiento G' y de disipación G'' como funciones de la frecuencia a cada temperatura para que a partir de ellos podamos tener las curvas maestras correspondientes a cada concentración. En todos los casos se seleccionó 40°C como la temperatura referencia de tal forma que todos desplazamientos $\text{Log } a_T$ están calculados de acuerdo a esta referencia. Este mismo tratamiento es aplicable al módulo dinámico complejo G^* y la gráfica final que reúne a todas las curvas maestras está mostrada en la Figura 34. Las constantes de los factores de desplazamiento C_1 y C_2 de cada una de estas curvas maestras de G^* se muestran en la Tabla 7 y su comportamiento general con la concentración en la Figura 35, así mismo se estima f y α de acuerdo con las ecuaciones 52 y 53.

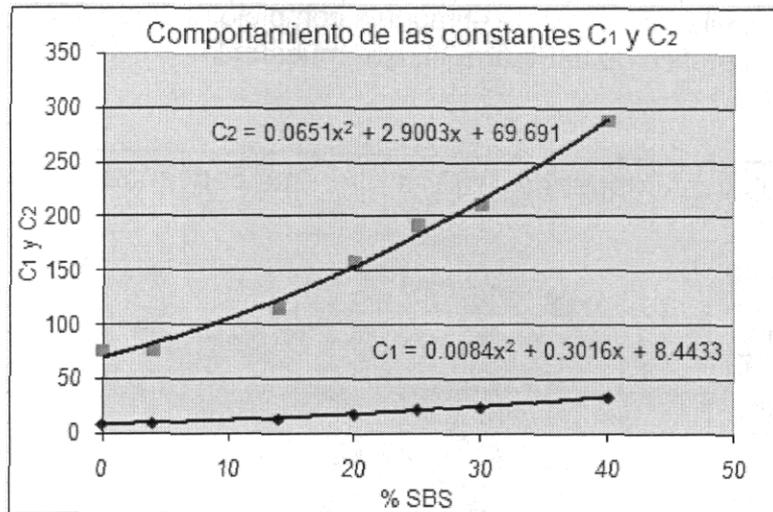


Figura 35. Comportamiento de las constantes C_1 y C_2 del factor de desplazamiento a_T w como funciones de la concentración

| % de SBS | C_1 | C_2 | f | a |
|----------|-------|-------|----------|----------|
| 0 | 8.7 | 75.8 | 0.049512 | 0.000653 |
| 4 | 9.8 | 78.5 | 0.045184 | 0.000591 |
| 14 | 13.5 | 115.2 | 0.03214 | 0.000279 |
| 20 | 17.9 | 157.3 | 0.024285 | 0.000154 |
| 25 | 22.4 | 191.9 | 0.019385 | 0.000101 |
| 30 | 24.5 | 211.5 | 0.017723 | 8.38E-05 |
| 40 | 33.8 | 288.5 | 0.012847 | 4.45E-05 |

Tabla 7. Valores de las constantes C_1 y C_2 del factor de desplazamiento a_T a diferentes concentraciones

La Figura 34 sugiere que podríamos hacer un desplazamiento sobre las frecuencias otra vez, pero ahora a cada concentración y así conseguir una curva supermaestra única. Este segundo desplazamiento se ha denominado como WLF-extendido^{42,46}. El procedimiento seguido es igual que en el caso de las temperaturas, realizar una serie de superposiciones horizontales hacia una curva de referencia, que en este caso se ha seleccionado como la curva a 40%. En la Figura 36 se muestra el procedimiento para obtener la curva supermaestra y en la Figura 37 está el análisis de regresión correspondiente que permite obtener los valores de las constantes $C'_1=1111$ y $C'_2=71$ del factor de desplazamiento $\text{Log } a_C$.

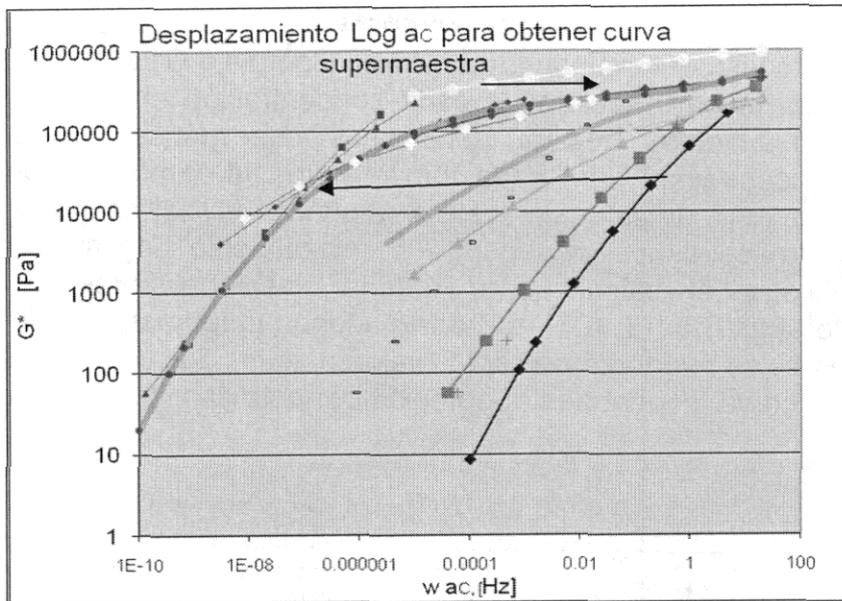


Figura 36. Deslizamientos horizontales de curvas maestras hacia la curva maestra de referencia (sbs al 40%) y obtención de la curva supermaestra .

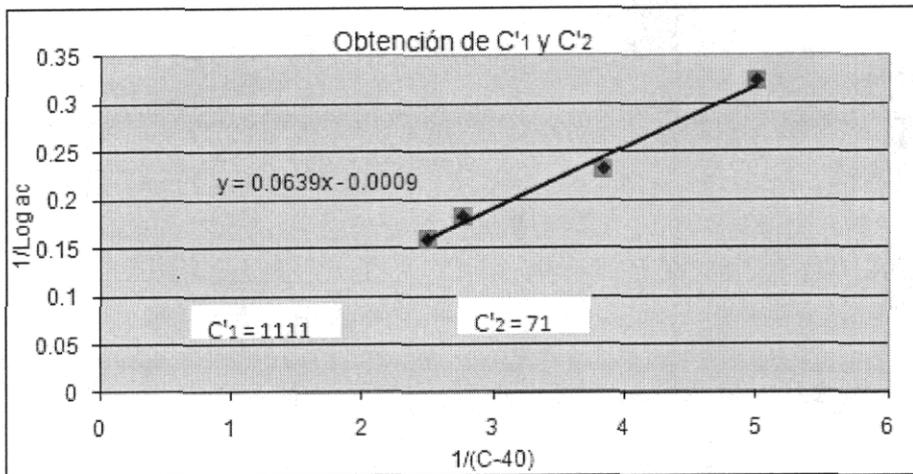


Figura 37. Obtención de las constantes C'_1 y C'_2 del factor de desplazamiento $\text{Log } a_c$ como función de la concentración

Ya que esta curva supermaestra fue obtenida primero por un desplazamiento a lo largo de la temperatura ($\text{Log } a_T$) y después por otro a lo largo de la concentración ($\text{Log } a_c$), entonces este doble desplazamiento se ha denotado como $\text{Log } a_{TC}$.

Esta no es la única manera de obtener una curva supermaestra. Si ahora la información se procesa determinando el Módulo Complejo G^* a tres temperaturas fijas y obtenemos curvas maestras a cada concentración en cada temperatura mediante desplazamientos $\text{Log } a_C$, tendremos una gráfica con tres curvas maestras de concentración para cada temperatura, tal como se muestra en la Figura 38. Este conjunto de curvas maestras se pueden utilizar ahora, para generar una curva supermaestra por un segundo desplazamiento $\text{Log } a_T$. En la misma Figura se muestra el cálculo para obtener las constantes del segundo desplazamiento al graficar $(T-40)^{-1}$ vs $(\text{Log } a_T)^{-1}$ siendo la temperatura de referencia $T^*=40^\circ\text{C}$ y además se pueden apreciar los valores de las dos constantes, $C_1 = 11.1$ y $C_2 = 102.1$. La curva supermaestra obtenida por este camino se ha denominado $\text{Log } a_{CT}$.

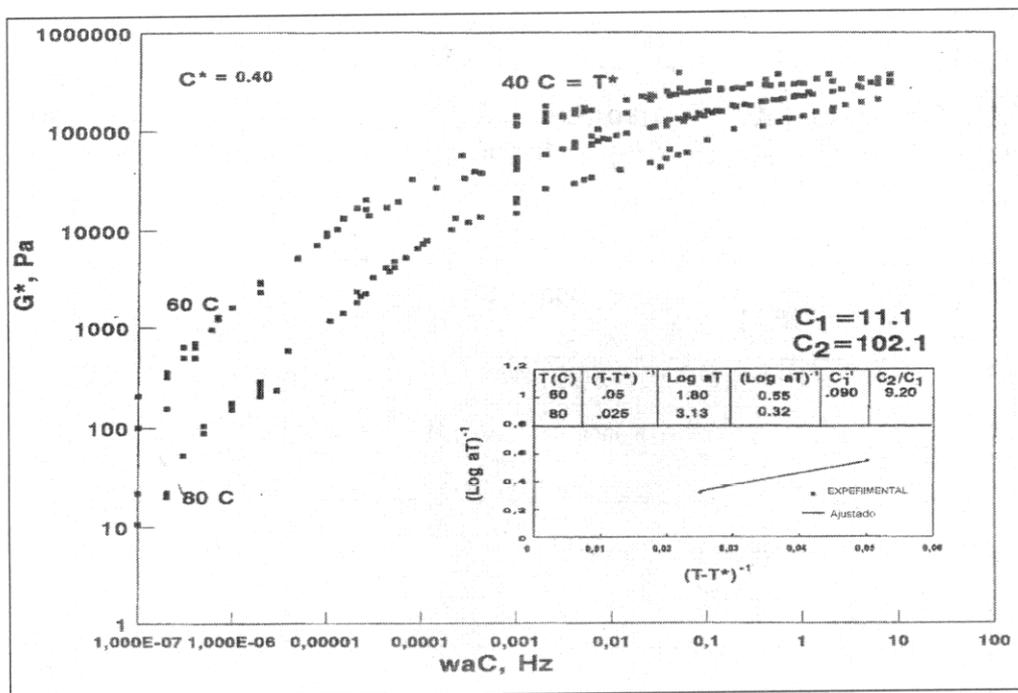


FIGURA 38. Curvas Maestras de G^* que permiten obtener el factor de desplazamiento $\text{Log } a_{CT}$.

Ahora, si las comparamos y las ponemos juntas, mostrando además la curvas maestras G^* de los componentes puros (Asfalto y SBS), tenemos el gráfico de la Figura 39.

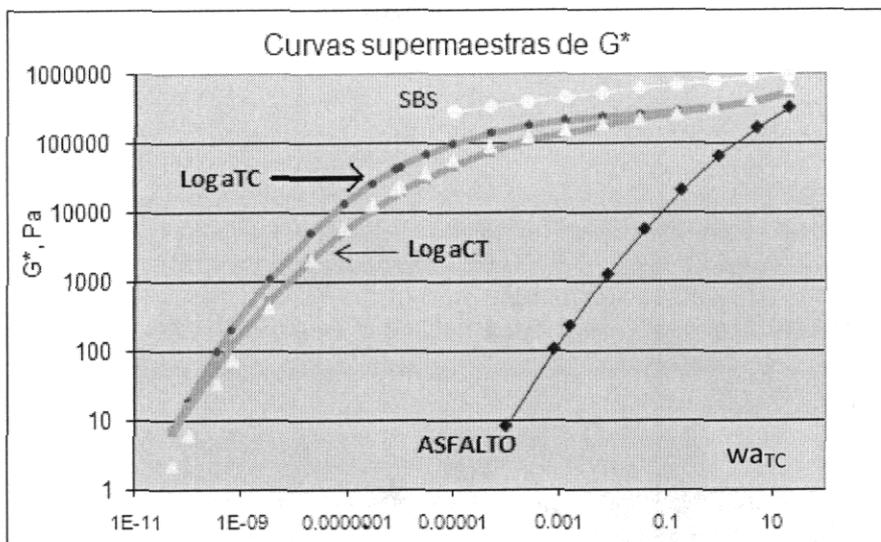


Figura 39. Curvas supermaestras superpuestas obtenidas por el camino a_{TC} y el camino a_{CT} , comparando con las respectivas maestras de componentes puros.

Luego entonces al empalmar la curva supermaestra obtenida por el camino $\text{Log } a_{TC}$ con la supermaestra obtenida por $\text{Log } a_{CT}$, se observa que tenemos dos curvas de comportamiento similar, pero no igual, lo que implica que el sistema tuvo la habilidad de superimponer los datos reológicos (representados por G^*) en amplios intervalos de temperatura y concentración, y que los desplazamientos temperatura-concentración ($\text{Log } a_{TC}$) y concentración-temperatura ($\text{Log } a_{CT}$) nos llevan a curvas parecidas, pero no iguales debido a que el sistema no es termo reológicamente simple en todo el intervalo probado. La expresión empírica de ajuste siguiente se obtuvo al combinar ambas curvas:

$$\text{Log } G^* = 5.5256 + 0.0953(\text{Log } w) + 0.0262(\text{Log } w)^2 + 0.0058(\text{Log } w)^3 \quad (76)$$

Esta expresión nos permite saber el valor de G^* como función de la frecuencia, temperatura y concentración a determinada frecuencia reducida ($a_{TC}w$) y por lo tanto nos sirve para modelar la reología de este tipo de mezclas.

Tratamiento adicional a los datos reológicos nos permite analizar el comportamiento de la pendiente de la componente elástica de las curvas maestras ($d\text{Log } G'/d\text{Log } w$), como función de la concentración a tres temperaturas, que apreciamos en la Figura 40. Finalmente tenemos una evidencia cuantitativa más contundente que las que nos habían mostrado las propiedades físicas y mecánicas tensiles, que muestra la inversión de fases en los **AMPs**. El cambio del régimen viscoso (la matriz es el asfalto) al elástico (la matriz ahora es el copolímero) es fácil de observar a través del comportamiento de las pendientes a diferentes temperaturas de la componente elástica [$d(\text{Log } G')/d(\text{Log } w)$] (Figura 40), donde este cambio de régimen se da alrededor de la concentración de inversión de fases ($C_{pi}=8\%-10\%$).

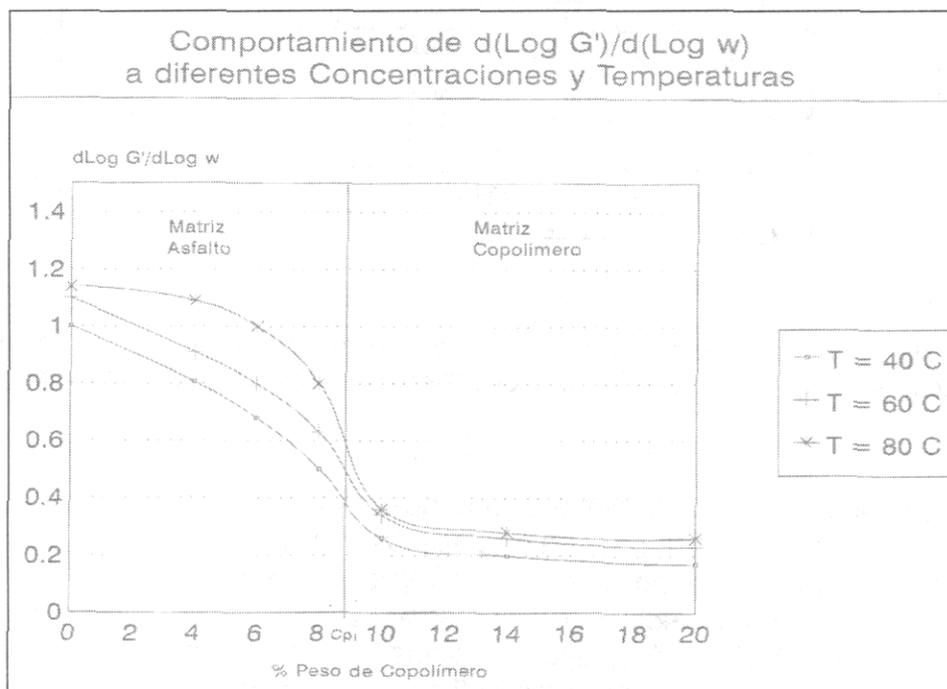


Figura 40. Comportamiento de la pendiente de la componente elástica, mostrando claramente un cambio drástico entre 8% y 10% de SBS.

En la Figura 41 también se alcanza a apreciar un cambio alrededor de las concentraciones 8% y 10% en la viscosidad dinámica η^* como función de la concentración a tres frecuencias y a tres temperaturas, reforzando la conclusión de que en ese intervalo se tiene una concentración crítica que da pauta a la inversión de fases.

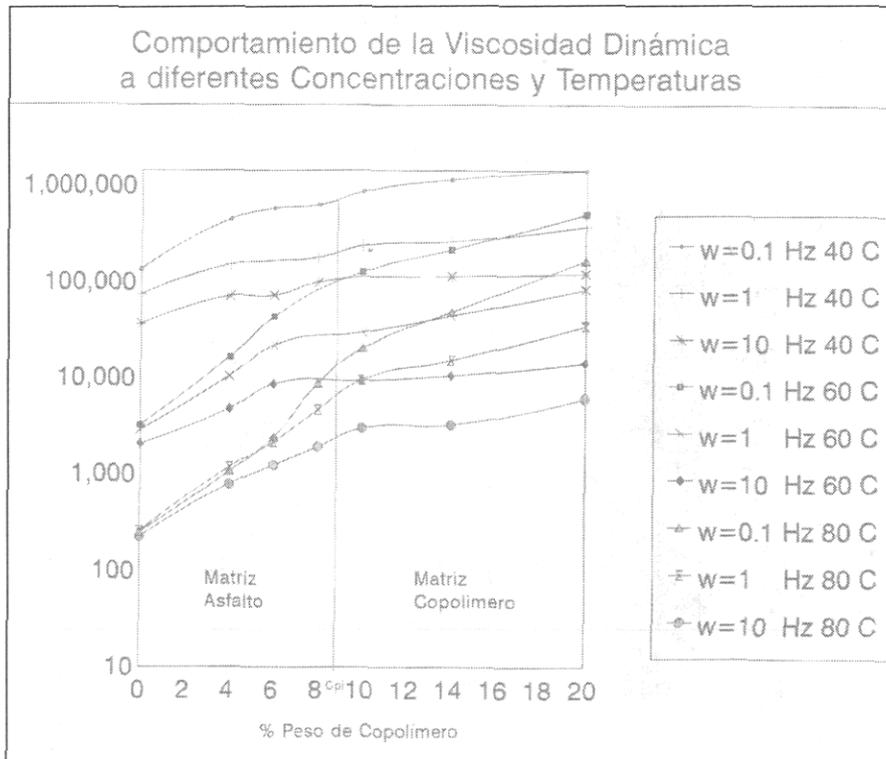


Figura 41. Comportamiento de la viscosidad dinámica (η^* [Pa-s])

Discusión del comportamiento Viscoelástico lineal:

En general, en el dominio viscoelástico lineal el asfalto convencional se comporta de manera similar a un polímero de bajo peso molecular⁴⁸. Existe una controversia acerca de si el asfalto y el asfalto modificado son "materiales simples" y si el principio de superposición tiempo-Temperatura aplica, y como aquí se ha visto pudiera extenderse a concentración. Muchos autores han presentado curvas maestras^{50,51,88}, donde el factor de desplazamiento horizontal a_T , tiene una dependencia con la temperatura ya sea por las relaciones de Arrhenius ó de Williams-Landel-Ferry. A veces, un desplazamiento vertical, debido a la expansión térmica demostraría también su correlación simple. Aún mas, como aquí se ha planteado la superposición de las curvas supermaestras indicaría un comportamiento "termo-reológicamente simple" y en el capítulo anterior se mostró que existe una desviación entre las curvas. En cualquier caso, aunque se ha utilizado de manera efectiva muchas veces, este concepto sigue siendo polémico para los asfaltos y los asfaltos modificados y como Lesueur³⁸ lo ha mencionado no se aplica en todos los casos, especialmente a altas temperaturas (bajas frecuencias), además destaca que después de envejecimiento el Módulo Elástico

elástico (G') y el Módulo de pérdida (G'') parecen superponerse, pero el ángulo de fase (ó $\text{Tan } \delta$) muestra una dispersión en las frecuencias bajas.

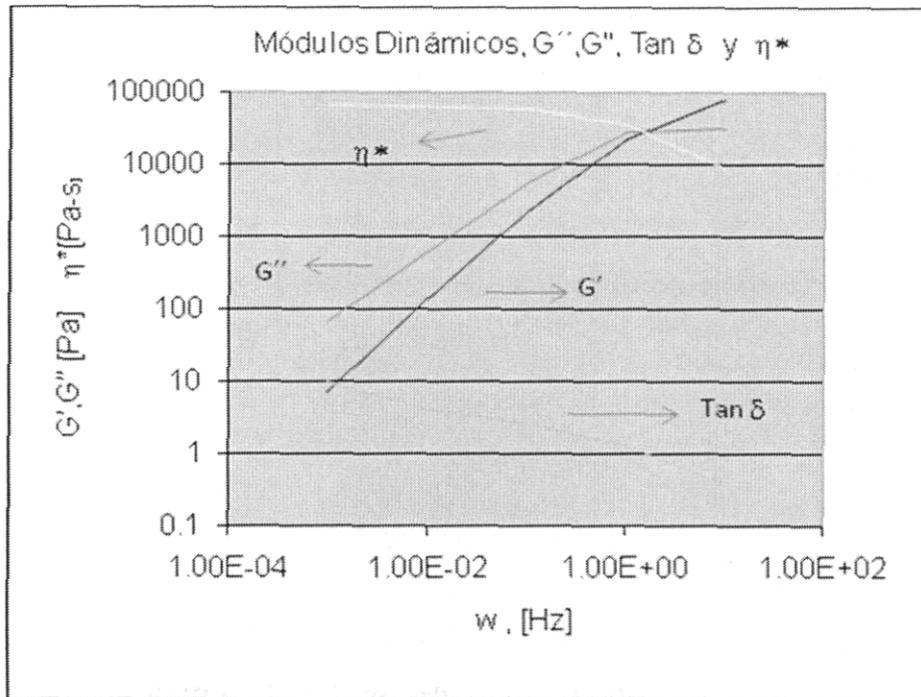


Figura 42. Curvas Maestras dinámicas de G' y G'' , $\text{Tan } \delta$ y η^* de Asfalto puro mostrando las tres regiones viscoelásticas

Aumento en la cantidad de asfaltenos y/o polímero ha sido reconocido como una posible causa de la no equivalencia entre la temperatura y la frecuencia. Del mismo modo, la adición de ceras en el asfalto puede llevar a la superposición a un error en las frecuencias bajas. Es probable que este fallo aparezca en la región de frecuencias donde la fase dispersa (las micelas de asfaltenos ó de las ceras ó polímeros añadidos) ha experimentado una transición como la reorganización estructural ó cristalización. Lesseur mismo muestra un ejemplo del fracaso de la superposición para un Asfalto Modificado³⁸. En la literatura, hay una gran cantidad de datos viscoelásticos lineales como los que hasta ahora se han mostrado. La mayoría de los datos se han obtenido realizando un barrido de frecuencias en el reómetro dinámico oscilatorio usando geometría de cono y plato. Sin embargo, muchos autores han utilizado el análisis térmico dinámico-mecánico con barrido de temperatura. Como ya se han mostrado en el capítulo anterior, todas las curvas maestras de Asfalto puro y de Asfaltos Modificados se puede dividir en tres partes, como se muestra en Figura 42 (réplica de la Figura 31 mostrando además $\text{Tan } \delta$ y η^*).

a) Zona de baja frecuencia (alta temperatura) con comportamiento Newtoniano, en donde el material se comporta como un líquido clásico, donde $G'(\omega) \approx \omega^2$ y $G''(\omega) \approx \omega$, correspondiendo con algunas analogías de los modelos de Rouse y Zimm para soluciones de polímeros lineales⁴⁰. Dependiendo de la composición del asfalto esta región se inicia alrededor de 60-70 °C, temperatura por encima de la cual los enlaces débiles de los asfaltenos se empiezan a romper y las moléculas se peptizan y dispersan en los maltenos; en esta región la viscosidad de corte cero y su dependencia con la temperatura son suficientes para caracterizar el material.

b) En seguida tenemos la zona intermedia mostrando claramente las propiedades viscoelásticas donde se puede apreciar claramente el punto de cruce entre G' y G'' en 2 Hz

c) Finalmente la región de baja temperatura asociada al sólido que inicia en el máximo de G'' (alrededor de -20°C).

Estas tres regiones se aprecian también con los Asfaltos Modificados, la diferencia principal está en la zona de transición de flujo Newtoniano a no newtoniano, así como la región que limita el cruce de G' con G'' como se aprecia en la Figuras 31,33 y 42. En la Figura 43, se puede ver el comportamiento de los valores de las frecuencias de cruce w_c conforme se incrementa la cantidad de SBS.

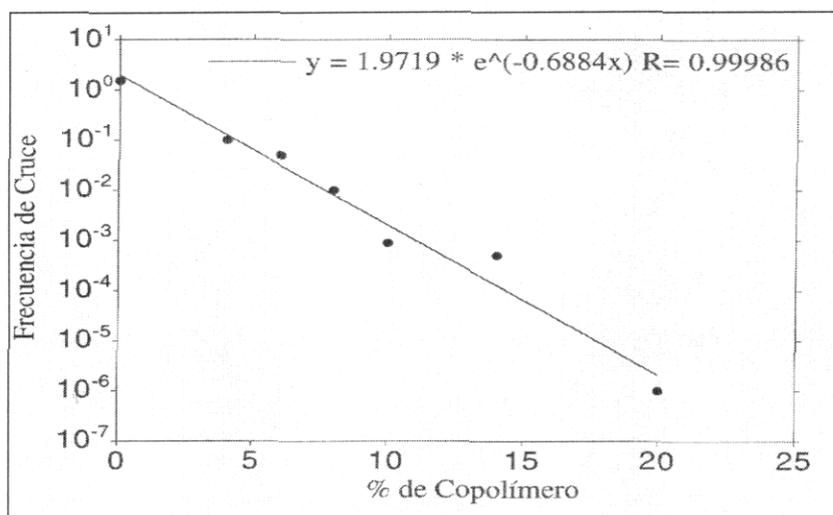


Figura 43. Posición (frecuencia) en donde se cruzan G' y G'' maestras a diferente composición.

Básicamente, la aparición del comportamiento Newtoniano se va dando a menores frecuencias (tiempos ó Temperaturas mayores). De hecho, en esta región los polímeros están a una temperatura por arriba su transición de vidrio ó de la temperatura de fundido. Por el lado de las frecuencias altas, en la región vítrea no hay efectos notables de la presencia del polímero⁴⁹. Los principales diferencias en las curvas maestras, que afectan apreciablemente el comportamiento reológico,

aparecen en la región visco-elástica intermedia, donde se conserva todavía la estructura del polímero. En la Figura 44 se muestra muy claramente estas dos últimas observaciones por medio del Módulo de relajación $G(t)$, obtenido de la aproximación de Ninomiya-Ferry⁶¹.

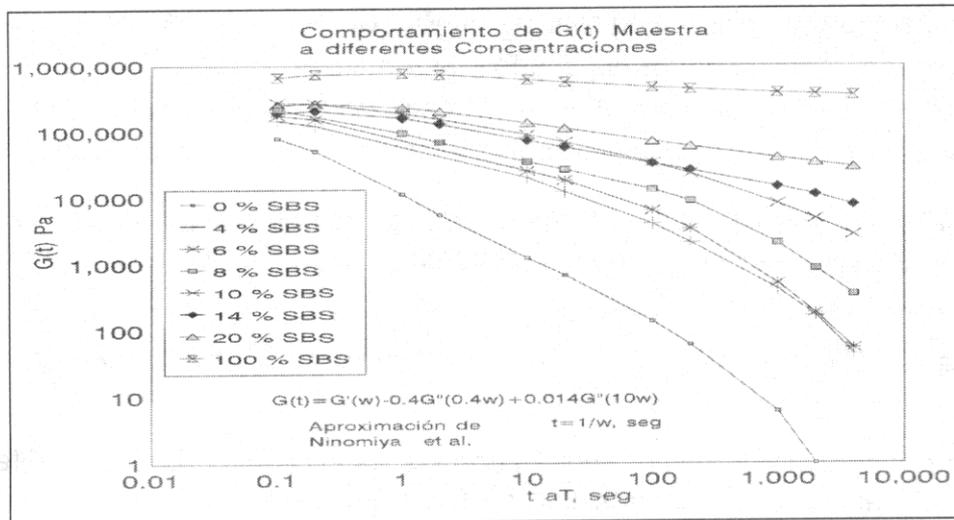


FIGURA 44. Comportamiento del módulo de relajación de corte a diferentes concentraciones obtenido de las curvas maestras G' y G'' .

CAPITULO IV

Resultados de Modelación de Propiedades Mecánicas Tensiles y Reológicas en la región de Visco-Elasticidad Lineal de AMPs

En este capítulo, después de haber mostrado los resultados experimentales de los **AMPs** y después de haber visto que los materiales poseen microestructuras específicas se procede a modelar las propiedades mecánicas (Módulo de Young) y las propiedades reológicas (G' , G'' , G^*) en el intervalo de visco-elasticidad lineal.

IV.1 Modelación Propiedades Mecánicas

El módulo de Young es calculado por medio de tres modelos mencionados en el Capítulo II :

- Dickie- Kerner -Takayanagi (DKT) (ec. 16)
- Hammersley Percolación (ec.23)
- Asbhy -Gibson (ec.35)

modelo D-K-T

A pesar de haber mostrado que el modelo DKT aplica a inclusiones simples ó complejas, lo hemos utilizado en todo el intervalo de concentraciones medido para conocer su predicción a través de la (Ec.16) aplicada al módulo de Young, E con la consideración de que $\mu=0.5$, por lo que $E=3G$ y $\alpha_1 =0.67$.

$$\frac{E_c}{E_1} = \frac{\phi_1 E_1 + (\alpha_1 + \phi_2) E_2}{(1 + \alpha_1 \phi_2) E_1 + \alpha_1 \phi_1 E_2} \dots (16)$$

$E_c = E$ (puede ser E' , E'' , E^*) de **AMPs**

$E_1 = E$ del componente 1, en este caso el asfalto, $E_2 = E$ del SBS

$\phi_1 =$ fracción volumen de 1, $\phi_2 =$ fracción volumen de 2

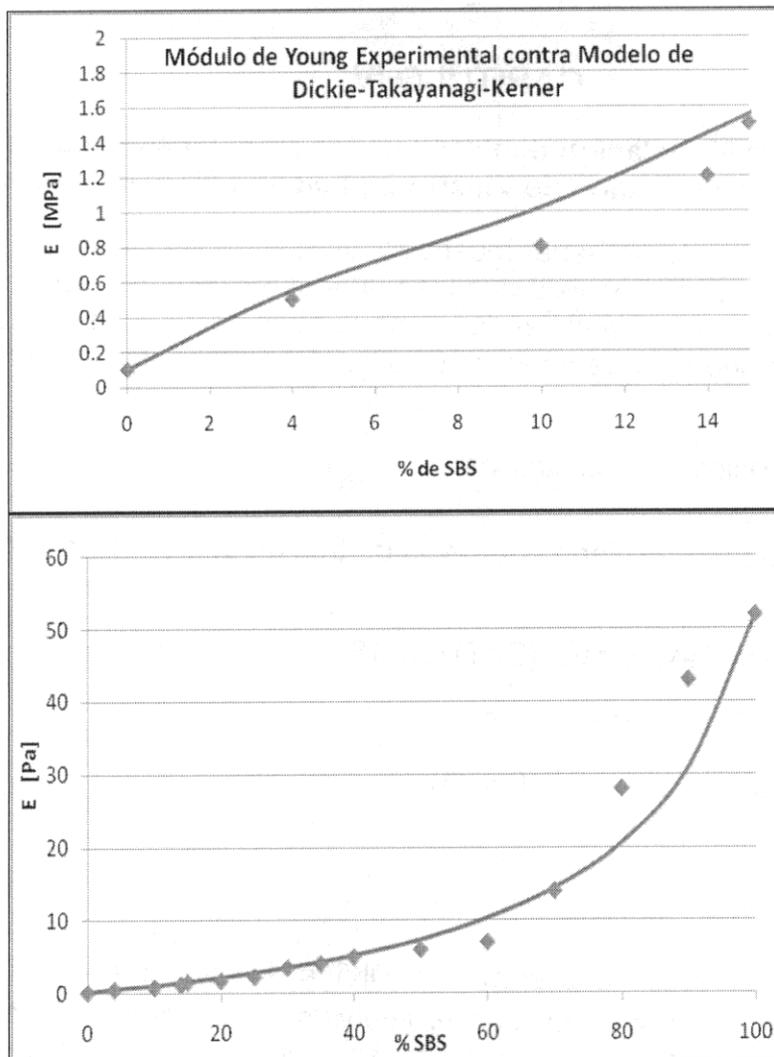


Figura 45. Módulo de Young como función de la concentración de SBS y su comparativo con el Modelo de Dickie-Takayanagi-Kerner

modelo de percolación

Para esta modelación utilizamos la forma de la ec. (23), expresada en términos de E_c donde α y β son parámetros de ajuste y modificadores de la fracción de volumen del SBS = ϕ

$$\frac{E_c}{E_{sbs}} = \frac{[(1 - \alpha \phi^\beta) + (\alpha \phi^\beta) \phi] E_{asf} + [(\alpha \phi^\beta)(1 - (\alpha \phi^\beta) - \phi)] E_{sbs}}{\alpha \phi^\beta E_{asf} + [(1 - (\alpha \phi^\beta) - \phi)] E_{sbs}}$$

con $E_{asf} = 0.1 \text{ MPa}$ [25°C, 50 mm/min]

$E_{sbs} = 52 \text{ MPa}$ [25°C, 50 mm/min]

$\alpha = 1.1$ [25°C, 50 mm/min]

$\beta = 2.6$ [25°C, 50 mm/min]

Estos valores son conseguidos por medio de una regresión múltiple no lineal. Los resultados están graficados en la Figura 46.

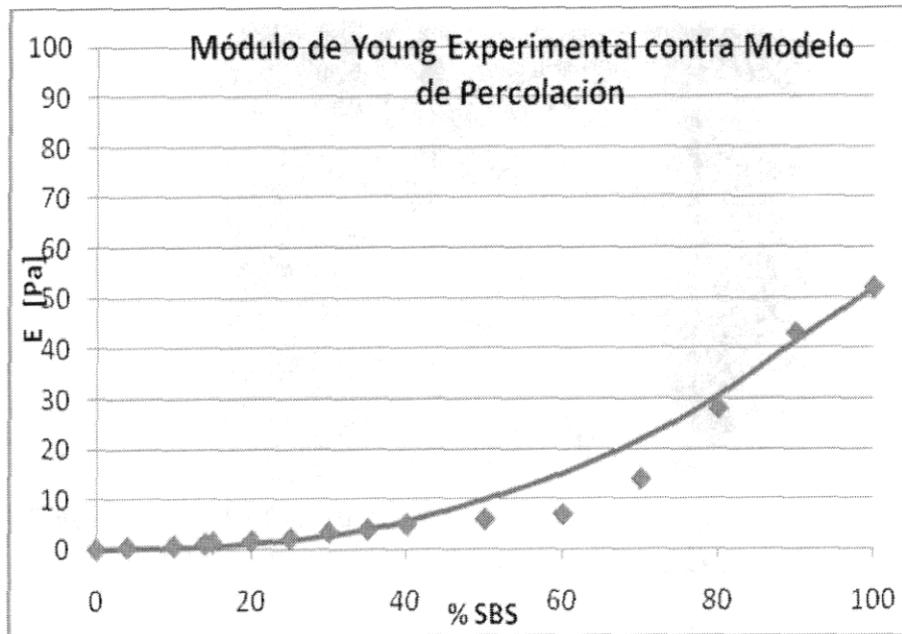
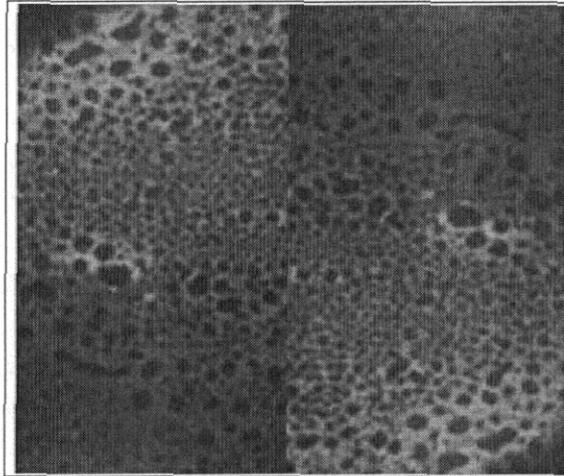


Figura 46. Comportamiento del Módulo de Young con la concentración en AMPs Experimental y Modelo de Percolación.

modelo de Asbhy –Gibson

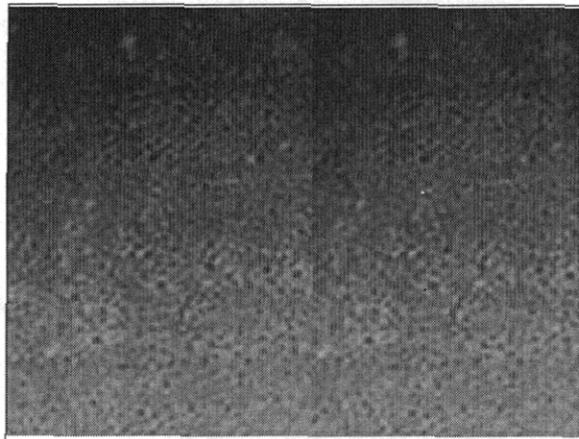
Por medio de las microfotografías de fluorescencia siguientes, Figuras 26 B, 47 A y 47 B, es posible determinar los parámetros del modelo de asbhy-gibson :

$$E_c = \frac{4 E_s e^3 \cos \theta}{(h + l \sin \theta)^2 \sin^2 \theta} \dots (35)$$



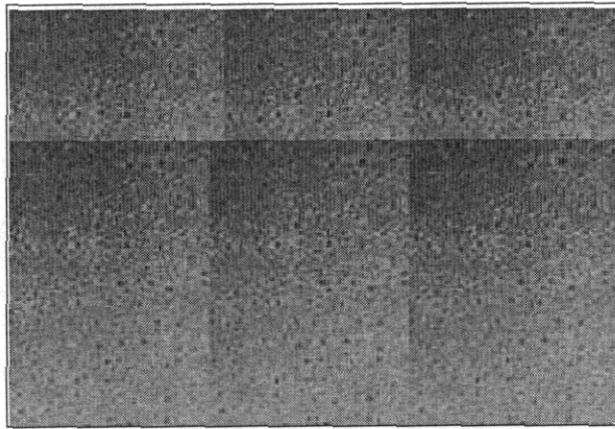
----- 50 Micras

Figura 26 B. Microestructura de la Mezcla Asfalto 90% - SBS 10%. de la cual medimos el parámetro d y e.



----- 50 Micras

Figura 47 A. Microfotografía de Fluorescencia de la mezcla al 20% de un AMPs de la cual medimos el parámetro d y e.



----- 50 Micras

Figura 47 B. Microfotografía de Fluorescencia de un AMPs al 30% de la cual medimos el parámetro d y e

Se miden 2 parámetros principales, el diámetro de las celdas [d] y el espesor de las paredes del panel de abejas, con estos valores se estima la longitud l y h de la pared [$l=d/2$, $h=l$] los valores de estos parámetros promedio son los que se especifican a continuación, estimando con la ec.35 el módulo de Young, E_c .

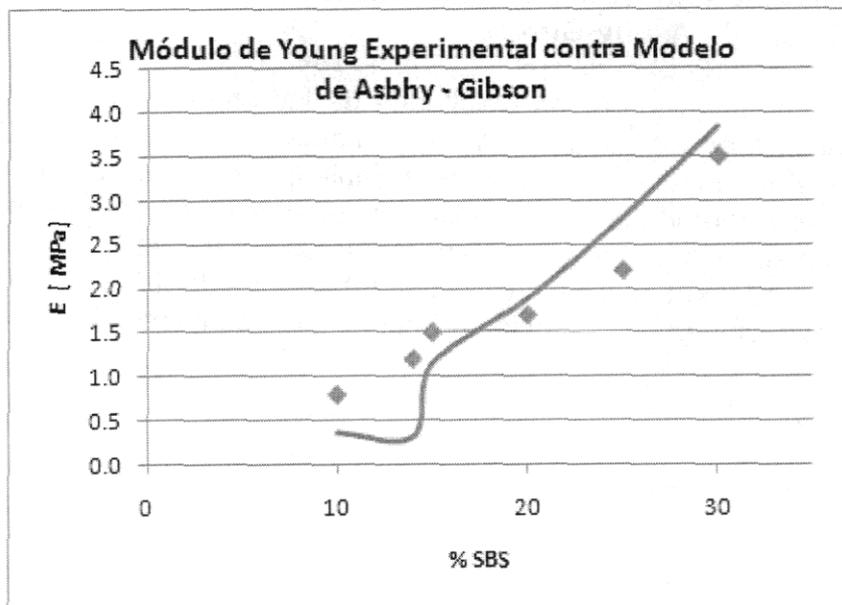


Figura 47 C. Comportamiento del Módulo de Young con la concentración (de 10% a 30%) en Mezclas Asfalto- SBS Experimental - Asbhy-Gibson.

- * $l = 7.5$ micras $d = 15$ micras $e = 1$ micras \rightarrow 15% SBS
- ** $l = 4$ micras $d = 8$ micras $e = 0.7$ micras \rightarrow 20% SBS
- *** $l = 1$ micra $d = 2$ micras $e = 0.2$ micras \rightarrow 30% SBS

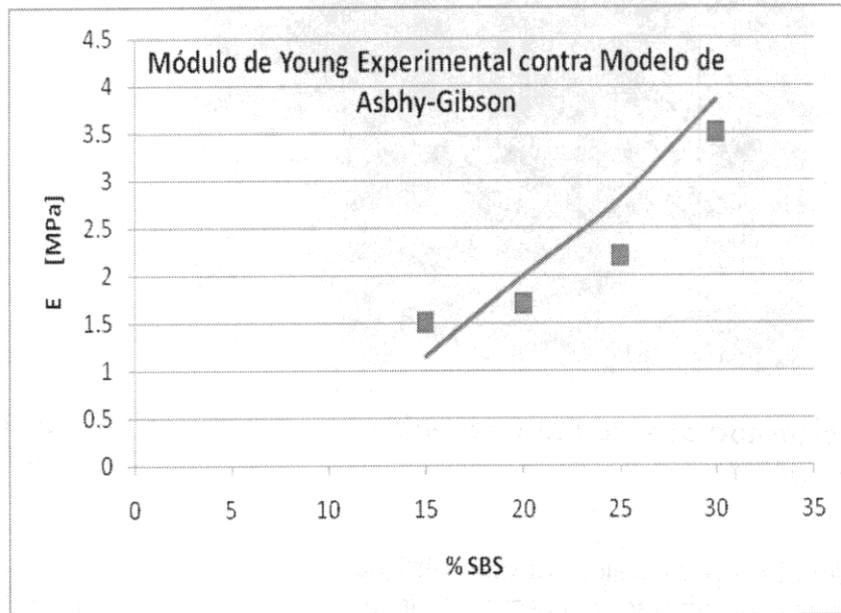


Figura 47 D. Comportamiento del Módulo de Young con la concentración (de 15% a 30%) en Mezclas Asfalto- SBS Experimental - Asbhy-Gibson.

En la Tabla 8 se resumen todos los resultados de las propiedades mecánicas tensiles ó módulo de young, desde las experimentales hasta las calculadas. Después de revisar las Figuras anteriores y la Tabla 8 vemos que el modelo de Asbhy es el que peor reproduce los datos experimentales como se aprecia en la Figura 47 D y esto se debe a que no es fácil medir los parámetros de celda. Por otro lado el mejor modelo es el DKT hasta concentraciones del 70% . Finalmente el modelo de Percolación es mas preciso a bajas y altas concentraciones, no así en la intermedias.

| % SBS | Experimental | Dickie- Kerner - Takayanagi (ec. 15) | Asbhy - Gibson (ec.35) | Hammersley Percolación (ec.28) |
|-------|--------------|--|------------------------------|--------------------------------------|
| 0 | 0.10 | 0.10 | ----- | 0.10 |
| 4 | 0.6 | 0.55 | ----- | 0.2 |
| 10 | 0.8 | 1.0 | 0.2 | 0.3 |
| 14 | 1.2 | 1.4 | 0.3 | 0.5 |
| 15 | 1.5 | 1.6 | 1.1 * | 0.6 |
| 20 | 1.7 | 2.13 | 2.6 ** | 1.2 |
| 25 | 2.2 | 2.8 | ----- | 1.8 |
| 30 | 3.5 | 3.5 | 3.8 *** | 2.7 |
| 35 | 4 | 4.28 | ----- | 4 |
| 40 | 5 | 5.18 | ----- | 5.6 |
| 50 | 6 | 7.3 | ----- | 9.9 |
| 60 | 7 | 10.3 | ----- | 16.3 |
| 70 | 14 | 14.4 | ----- | 21.8 |
| 80 | 28 | 20.6 | ----- | 31.8 |
| 90 | 43 | 31.0 | ----- | 43.4 |
| 100 | 52 | 52.0 | ----- | 52 |

Tabla 8 . Resumen de datos de Módulo de Young, experimental y modelos

IV. 2 Modelación de Propiedades Reológicas en el intervalo Visco Elástico lineal

Teniendo en cuenta la aplicabilidad del principio de superposición Tiempo-temperatura, muchos investigadores han trabajado en una descripción analítica de las curvas maestras y en las últimas 2 décadas, varios modelos han sido propuestos para describir el comportamiento reológico de asfalto, como ya lo hemos mencionado en el Capítulo II. Sin embargo, si comparamos con el avance que se tiene en los polímeros fundidos ó de soluciones, no hay modelo estructural del asfalto ó del asfalto modificado exacto, que teóricamente puede describir sus comportamiento visco-elástico, debido a la complejidad del asfalto, lo que hace difícil incluso una esquematización de la estructura molecular de asfaltenos y sus micelas y aún más cuando ingresa al sistema el polímero, sin embargo varios de los modelos mencionados en el Capítulo II han sido utilizados con resultados muy aceptables.

predicción de G^* utilizando la curva supermaestra

Utilizando el software del Anexo G, el cual se basa en el desdoblamiento de la curva super-maestra usando los desplazamientos $\text{Log } a_{TC}$ y $\text{Log } a_{CT}$, junto con la ecuación 76, es posible obtener G^* de los AMPs a cualquier frecuencia, temperatura y concentración. En las Figuras 49 y 50 se dan un par de ejemplos de una curva experimental contra una calculada de esta manera. Otros ejemplos en el anexo D

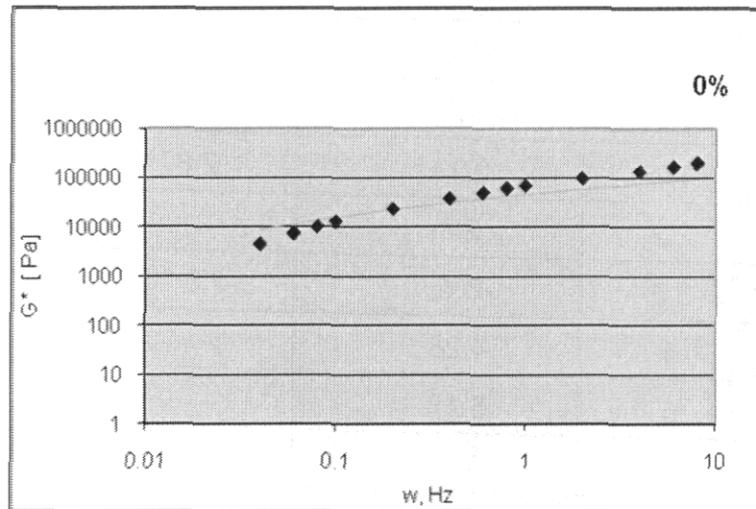


Figura 49 A. Modelación (línea continua) de G^* a diferentes frecuencias a 40°C . del asfalto puro usando WLF extendido, contra los valores experimentales (puntos discontinuos)

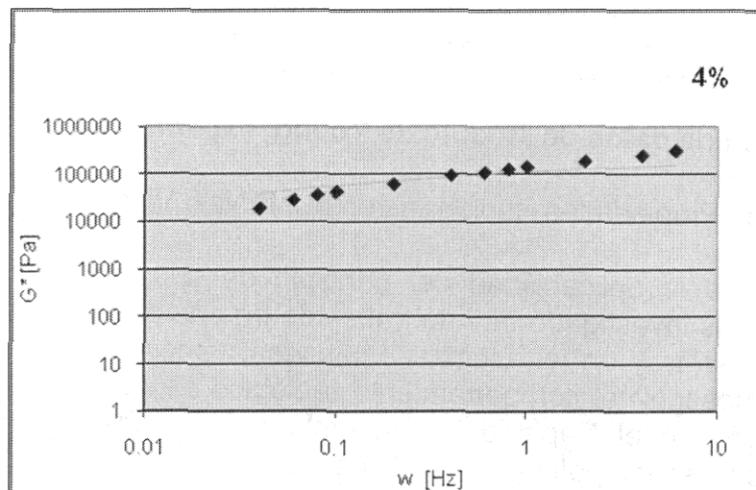


Figura 50. Modelación (línea continua) de G^* a diferentes frecuencias a 40°C . del AMPs al 4% usando WLF extendido, contra los valores experimentales (puntos discontinuos)

modelo dkt y percolación aplicado a funciones reológicas

Los resultados de modelos clásicos como el de [Dickie-Takayanagi-Kerner], junto con el modelo de **Percolación** [Modelo de Hammersley] se muestra en la Figura 51 a manera de ejemplo.

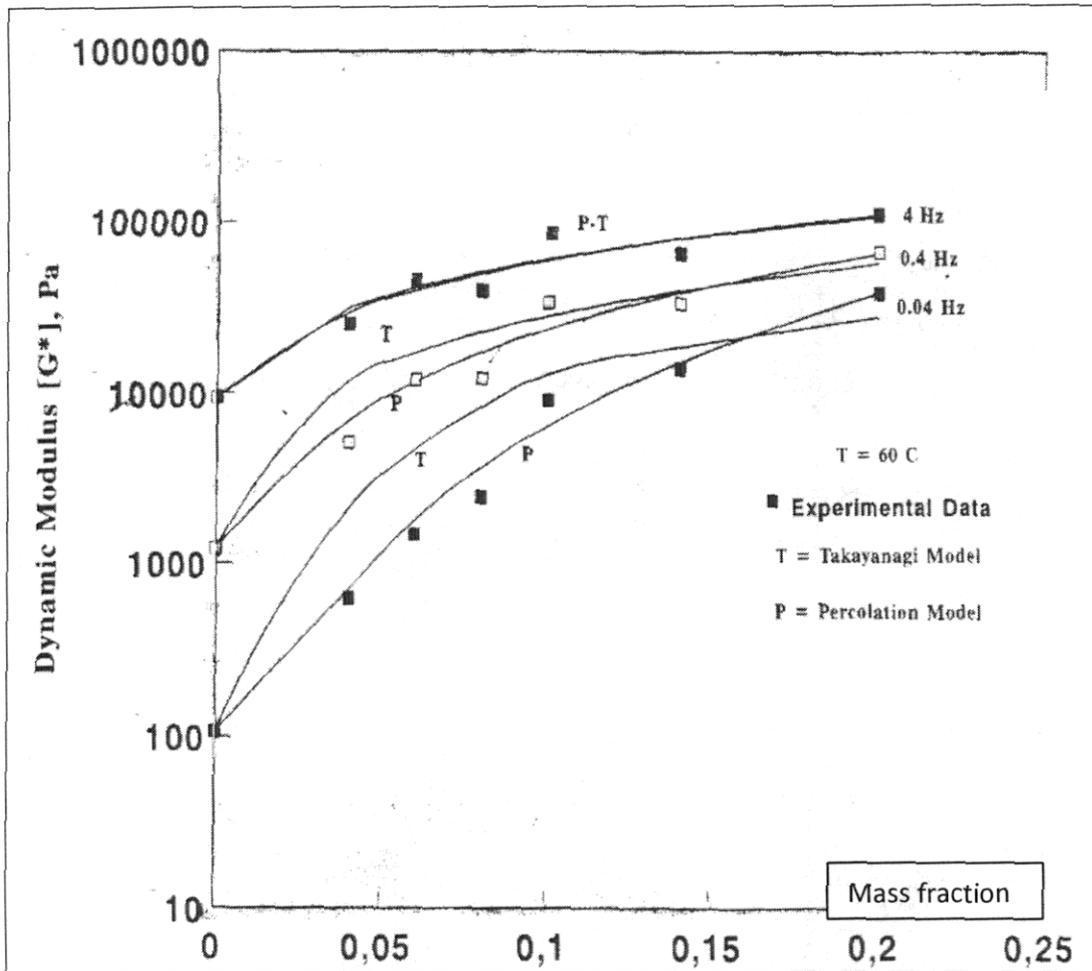


Figura 51. Modelado clásico de propiedades reológicas usando Takayanagi-Hammersley a 60 C .

En este comparativo se aprecia que el modelo de percolación ajusta razonablemente los datos experimentales, mas que el Modelo DKT. Se podría pensar que a las altas frecuencias el material exhibiera un comportamiento más viscoelástico no lineal, sin embargo los ajustes parecen ser mejores a estas frecuencias. Por otro lado a las bajas frecuencias sucede lo contrario, el comportamiento esta mas alejado del modelo. Lo anterior da pauta para estudiar al sistema mas en el comportamiento no lineal para poder explicar mejor este tipo de comportamiento contrario.

modelo christensen- anderson

Ahora usamos el Modelo Christensen- Anderson con los resultados siguientes:

$$|G^*(\omega)| = G_g \left[1 + \left(\frac{\omega_c}{\omega} \right)^{\frac{\log 2}{R}} \right]^{\frac{R}{\log 2}} \dots\dots(56)$$

ω = frecuencia en (rad/s) ω_c = frecuencia de cruce, en (Hz) = 0.0003

G^* = módulo complejo en (Pa); $G_g = 1 \times 10^6$ Pa

$R = 1.92$, índice reológico, el cual se determino con:

$$R = \log \left(\frac{G_g}{|G^*(\omega)|} \right)_{\omega=\omega_c} \dots\dots(57)$$

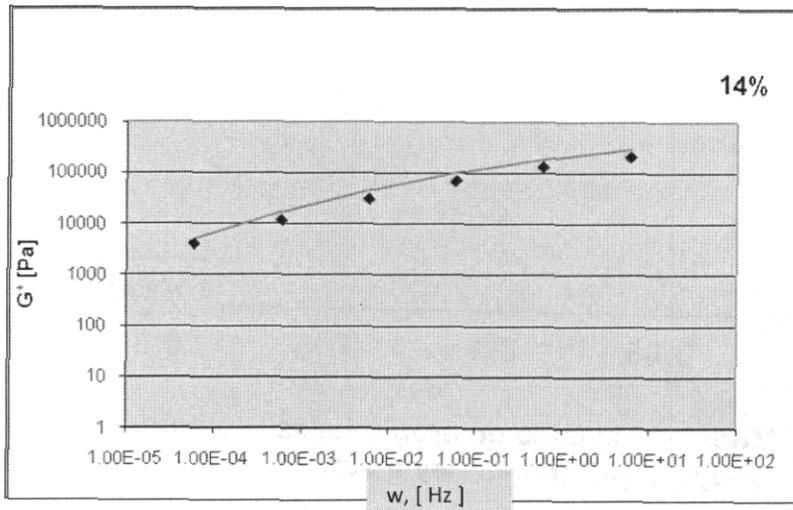


Figura 52. Modelación Christensen-Anderson para estimar G^* a varias Frecuencias ω en [Hz] de un AMP a 14% y 40°C

En este caso el comportamiento del modelo predice valores ligeramente mayores a los obtenidos experimentalmente, aunque la tendencia es la misma. Luego entonces se considera un modelo aceptable para predecir el comportamiento de este tipo de materiales **AMPs**.

CAPITULO V

Modelación de Propiedades Reológicas en la región de Viscoelasticidad No-Lineal de AMPs

En capítulos anteriores hemos enfocado el trabajo en el comportamiento viscoelástico lineal, indicando inclusive que el principio de superposición tiempo-Temperatura-Concentración es aplicable al sistema. No obstante las curvas supermaestras obtenidas no son completamente idénticas, por lo que es importante resaltar que el análisis no lineal puede revelar correlaciones importantes entre la estructura y las propiedades. Como se ha mencionado la composición química de los asfaltos no se puede definir con exactitud porque es muy compleja y variable, dependiendo de la fuente del petróleo crudo de la cual el asfalto se origina y sobre la modificación inducida por los tratamientos en la refinería ó en el «servicio». Se ha recalcado que los componentes del asfalto son por lo general agrupados en dos categorías: asfaltenos y maltenos. Este último se subdivide en aceites grasos saturados, aromáticos y resinas. No sólo la composición, sino también la estructura interna es casi desconocida y, a pesar de las técnicas modernas sigue siendo un tema controvertido y sólo una descripción cualitativa de la morfología de asfalto está disponible. Sin embargo, el asfalto es universalmente considerado como una sustancia con características de micelas coloidales hecho de asfaltenos (ó de micelas agregadas) cubierto por una fase de estabilización de resinas polares, que constituyen la interfaz con el aceite malténico, medio en el que están dispersos ó disueltos. A pesar de que es bastante esquemática, esta descripción ayuda a apreciar la relevancia de cómo la composición química afecta a la estructura interna, por supuesto, esto es importantísimo en el comportamiento reológico. Un alto contenido de resinas y compuestos aromáticos implica gran capacidad de peptización (solubilización) y por lo tanto buena movilidad de la micelas de asfaltenos, dando lugar a un asfalto tipo "sol". Por otro lado, cuando hay escasez de resinas y aromáticos existe una mayor tendencia de agregación micelar hasta formar una red continua donde componentes más ligeros se limitan a llenar los espacios inter-micelares resultando en lo que se denomina asfalto tipo "gel". En conclusión, el asfalto es una mezcla compleja de moléculas con diferente masa molecular (M_w) y de polaridad que se disponen entre sí de forma más o menos organizada en un sistema micelar cuya arquitectura final depende de débiles enlaces intermoleculares, como los de hidrógeno, y depende de la químico-física de las interacciones entre todos los componentes. Esta es la imagen de un pseudo-equilibrio que debido a una compleja composición química particular fija, que fuertemente depende de la temperatura y del corte aplicado al sistema. En consecuencia, las propiedades de las carpetas de asfalto son siempre muy sensibles a las condiciones de trabajo, y esto es particularmente cierto para el comportamiento reológico que se refleja directamente en cambios en la composición y/o microestructura.

Desde la preparación hasta su aplicación en servicio como pavimentos ó impermeabilizantes los compositos de ASFALTO-SBS están sometidos a temperaturas que pueden ir desde los 200°C, hasta varios grados bajo cero. De esta forma el compuesto existe desde un líquido newtoniano hasta un sólido cristalino. Por supuesto a temperaturas intermedias estos materiales caen en la región visco-elástica de tal forma que sus propiedades dependan de la cantidad y forma de asfaltenos y maltenos y sus interacción con el polímero, generando diversas microestructuras, como ya se ha mostrado. En esta región pequeñas variaciones en la temperatura ó en esfuerzos aplicados inducen transiciones conformacionales que fácilmente hacen caer al sistema en un comportamiento no lineal.

Uno de los principales problemas en el estudio de asfaltos y asfaltos modificados es la alteración de la estructura, y esto es particularmente cierto en el caso del peso molecular de la fracción de asfaltenos y polímeros el cual depende en gran medida del grado de agregación de estos en los maltenos. Por ejemplo, el peso molecular se puede obtener por medio de cromatografía en permeación en gel (GPC), pero existen dos razones principales que le quitan contundencia. La primera está relacionado con la curva de calibración, ya que no hay métodos absolutos para los asfaltos. La segunda razón es que el grado de asociación de las moléculas de asfalto depende de la polaridad del solvente y las condiciones de los asfaltos sin diluir no están representados. En este sentido, las mediciones reológicas hechas en la región visco-elástica lineal, aunque sea de forma indirecta, tienen la ventaja de ser relativamente no invasivas y dependen directamente del "aparente" peso molecular de las asociaciones de asfaltenos y polímeros en lugar de las moléculas individuales solas. El uso de la reología para medir el peso molecular de polímeros ha sido objeto de varios estudios empíricos y teóricos⁵²⁻⁵⁷, que han inspirado a muchos para realizar aproximaciones similares para los asfaltos utilizando la forma fraccional del módulo complejo^{58,59}.

Comportamiento Visco elástico No-Lineal

Casi todos los trabajos de difusión pública, en asfaltos modificados cubren típicamente la visco-elasticidad lineal para la predicción de propiedades y su relación con la micro-estructura al trabajar con velocidades y deformaciones bajas, tal como aquí lo hemos mencionado hasta el momento. No obstante no siempre es posible encontrar correlaciones entre estructura y propiedades. Por lo anterior, cuando extendemos el estudio a grandes deformaciones donde las cadenas del polímero sufren cambios en la configuración espacial significativos, la visco-elasticidad no lineal emerge como una herramienta muy poderosa de análisis. A este respecto la viscosidad de corte y el módulo de relajación son probablemente las funciones no lineales más simples que pueden revelar comportamiento "anómalo" de las mezclas de asfalto con polímero⁸⁶.

En las siguientes gráficas se muestra el análisis de datos de acuerdo con el modelo de Wagner-Lodge^{39,60} generalizado no lineal para obtener la viscosidad de corte como función de la velocidad de deformación $[\eta(\dot{\gamma})]$ y la viscosidad dependiente de la velocidad de deformación y del tiempo $[\eta(\dot{\gamma}, t)]$ Así mismo se estima lo mismo, para la primera diferencia de esfuerzos normales, N_1 . Para ello se sigue la metodología de la Figura 20. A continuación se muestran los resultados del asfalto puro (0% de SBS) y la mezcla al 14% de SBS, análisis similares para las otras concentraciones están en el anexo D.

SBS 0% (Asfalto puro):

Se determina primero el espectro de relajación $H(\lambda)$ por medio G' y G'' maestras usando la aproximación de Ninomiya-Ferry⁶¹ ajustando los datos experimentales por medio del parámetro a de la ecuación 77, que para el asfalto puro es igual $a = 2.1$, considerar que: $\tau = \lambda$

$$H(\tau) = \frac{G'(a\omega) - G'\left(\frac{\omega}{a}\right)}{2 \ln a} - \frac{a^2}{(a^2 - 1)^2} \frac{G'(a^2\omega) - G'\left(\frac{\omega}{a^2}\right) - 2G'(a\omega) - G'\left(\frac{\omega}{a}\right)}{2 \ln a} \Bigg|_{\omega = \frac{1}{\tau}} \dots (\text{ec.77})$$

Los cálculos se efectuaron en la tabla de Excel de la Figura 53 obteniendo el espectro de relajación mostrado. También se muestra la recuperación de G' y G'' por medio de $H(\lambda)$ y las ecuaciones siguientes:

$$G' = \sum_{i=1}^n g_i \frac{\omega^2 \lambda_i^2}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \dots (\text{ec 78}) \quad G'' = \sum_{i=1}^n g_i \frac{\omega \lambda_i}{1 + \omega^2 \lambda_i^2} \dots (\text{ec.79}), \quad \text{donde } g(\lambda) = H(\lambda)$$

Una vez conocido el espectro se pueden calcular propiedades como la viscosidad de corte dependiente de la velocidad de deformación $\eta(\dot{\gamma})$.

$$\eta(\dot{\gamma}) = K \sum_i \frac{g_i \lambda_i}{(1 + \alpha |\dot{\gamma}| \lambda_i)^2} + (1-K) \sum_i \frac{g_i \lambda_i}{(1 + \beta |\dot{\gamma}| \lambda_i)^2} \quad \dots(\text{ec.80})$$

donde $g_i = g(\lambda_i) = H_i = H(\lambda_i)$

En la Figura 54 se muestran los cálculos para estimar la viscosidad de corte en estado estable utilizando la regla de Cox-Merz⁶² donde los resultados de $\eta^*(\omega)$, se toman como $\eta(\dot{\gamma})$.

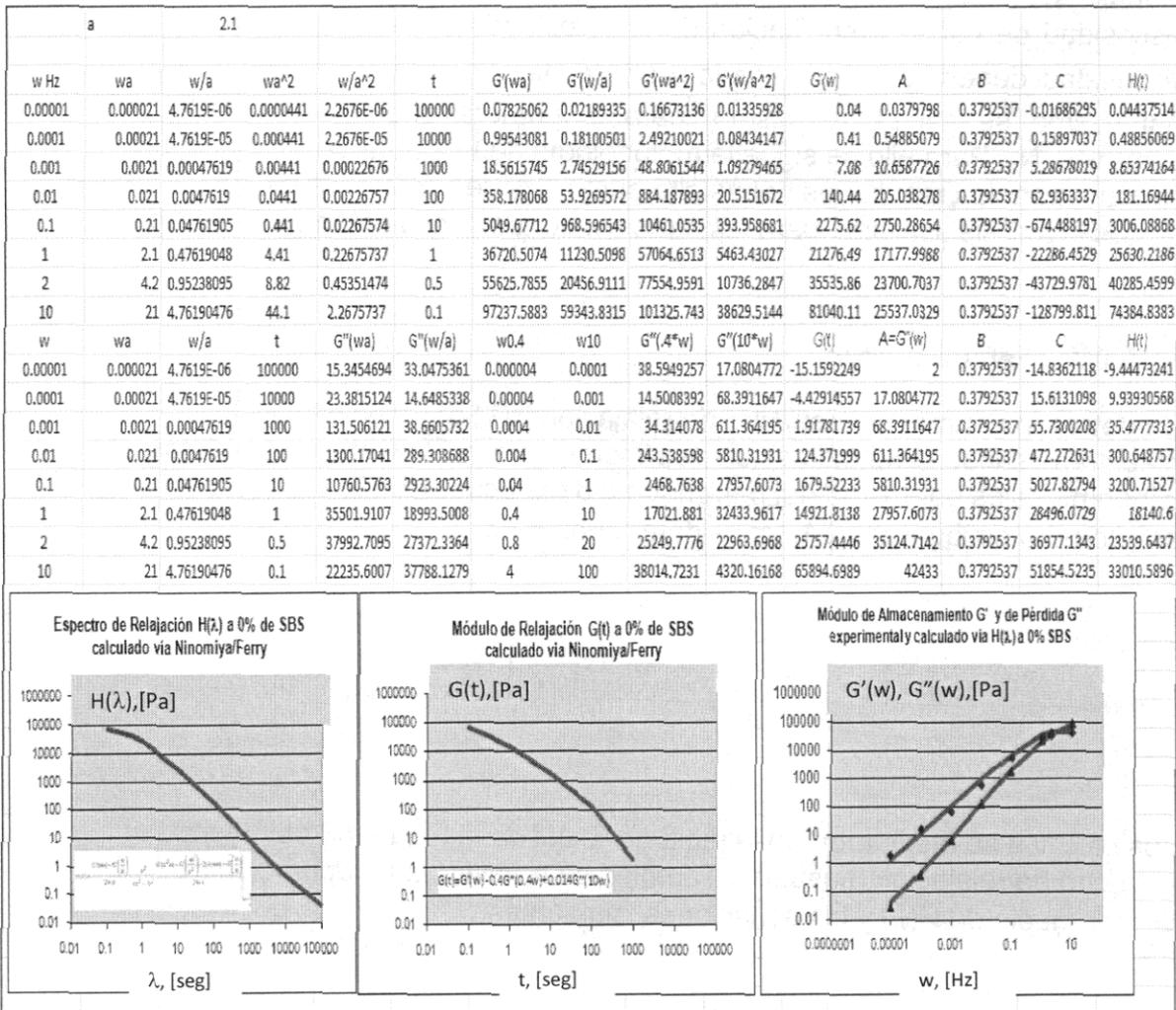


Figura 53. Obtención del Espectro de Relajación y su uso en obtener $G(t)$, $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ de Asfalto Puro

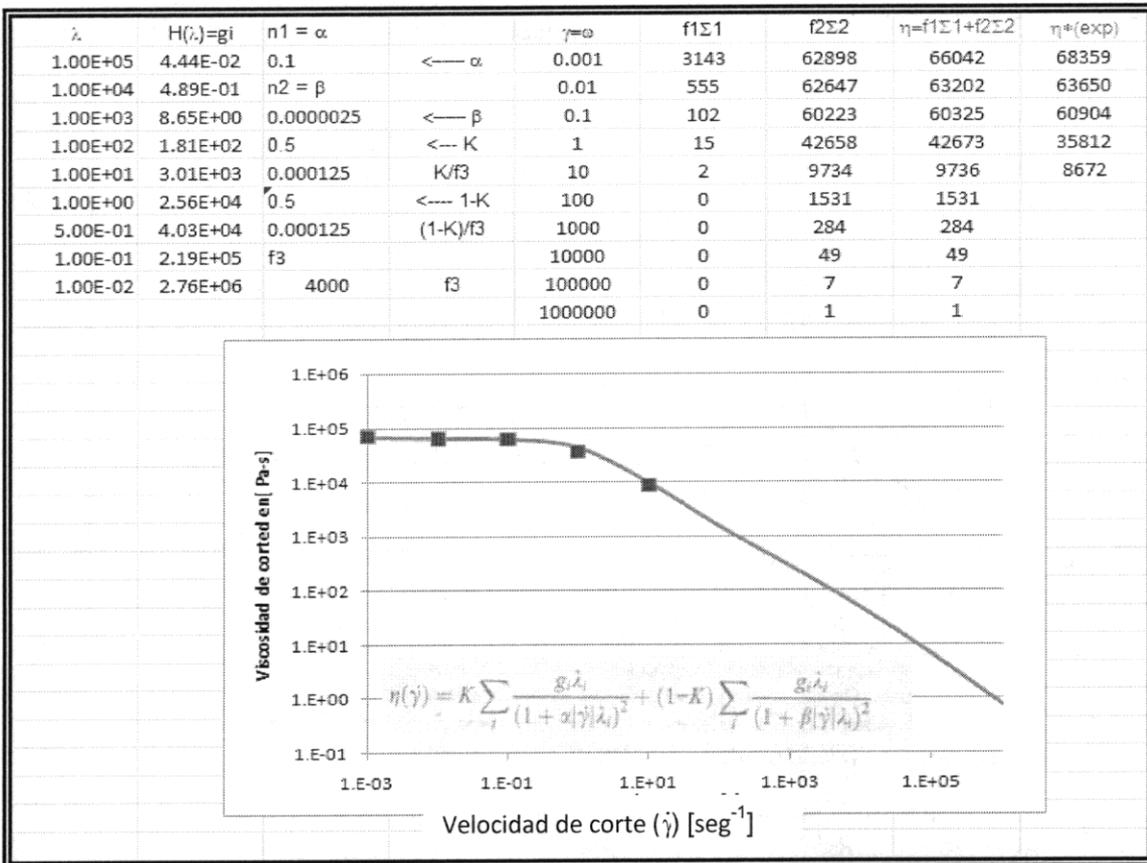


Figura 54. Viscosidad de corte en estado estable para la mezcla al 0% de SBS a 40 °C.

Así mismo es posible calcular ahora la viscosidad como función del tiempo y la velocidad de corte $\eta(t, \dot{\gamma})$ con la (ec.67) sus valores se muestran en la Figura 55.

$$\eta(t, \dot{\gamma}) = f_1 \sum_{i=1}^n g_i \lambda_i^2 / (1 + n_1 \lambda_i \dot{\gamma})^2 \{1 - \exp[-D_1 t] * [1 - n_1 \lambda_i \dot{\gamma} D_1 t]\} + (1 - f_1) \sum_{i=1}^n g_i \lambda_i^2 / (1 + n_2 \lambda_i \dot{\gamma})^2 \{1 - \exp[-D_2 t] * [1 - n_2 \lambda_i \dot{\gamma} D_2 t]\} \dots \text{ec. (67)}$$

donde: t = tiempo, $\dot{\gamma}$ = velocidad de corte a la cual la función es evaluada, n_1, n_2 términos sensible a la deformación de la función de amortiguamiento, f_1 factor de ponderación de la función de amortiguamiento $g_i(\lambda) = H_i(\lambda)$ factores de ponderación de los términos exponenciales (los cuales constituyen al espectro de relajación) de la función de memoria λ_i = tiempos característicos de relajación de la función de memoria $D_1 = (1 + n_1 \lambda_i \dot{\gamma}) / \lambda_i$ $D_2 = (1 + n_2 \lambda_i \dot{\gamma}) / \lambda_i$

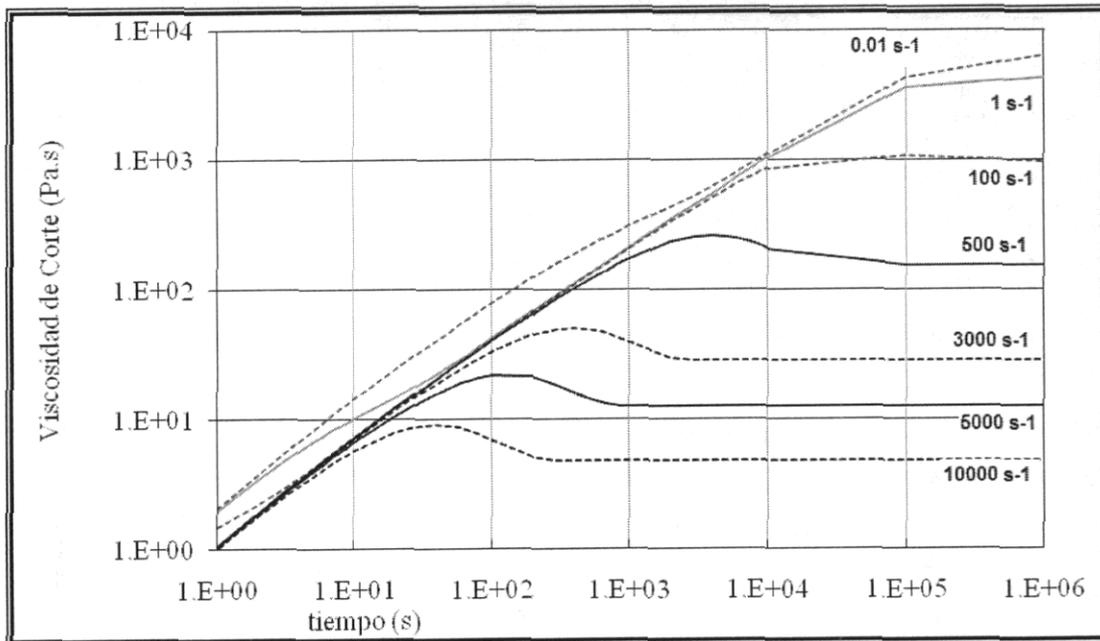


Figura 55. Viscosidad de corte función del tiempo y de la velocidad de corte para la mezcla al 0% de SBS a 40°C

Así mismo es posible calcular la primera diferencia de esfuerzos de acuerdo con la ec.(68) y representada en la Figura 56.

$$N_1(t, \dot{\gamma}) = \dot{\gamma}^2 \left\{ f_1 \sum_{i=1}^n g_i D_1^3 \{ 1 - \exp[-D_1 t] * [1 + D_1 t - D_1^2 (n_1 \lambda_i \dot{\gamma} / 2) t^2] \} + (1 - f_1) \sum_{i=1}^n g_i D_2^3 \{ 1 - \exp[-D_2 t] * [1 + D_2 t - D_2^2 (n_2 \lambda_i \dot{\gamma} / 2) t^2] \} \right\} \dots \dots \dots ec.(68)$$

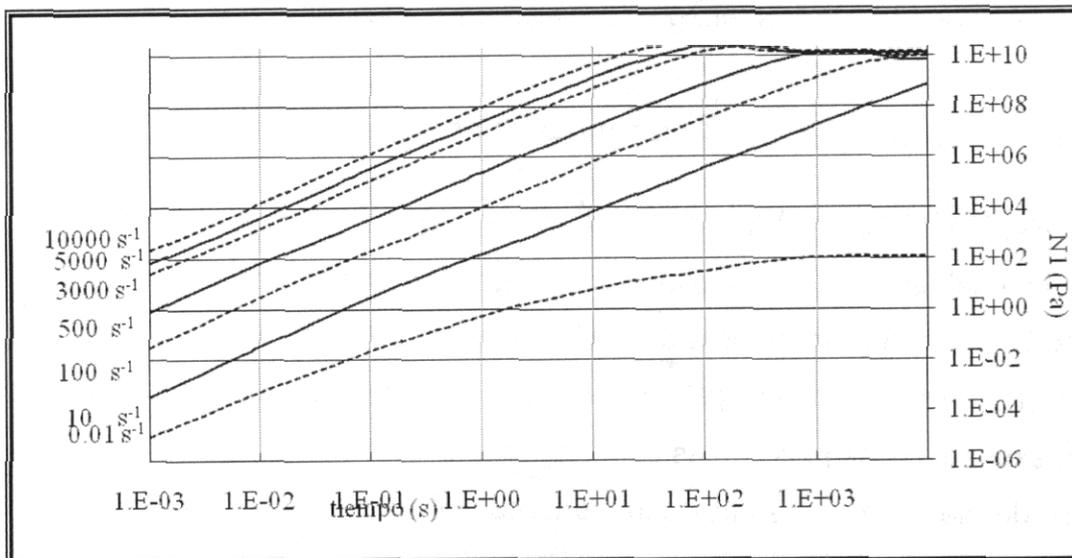


Figura 56. Primera diferencia normal de esfuerzos como función del tiempo y de la velocidad de corte para la mezcla al 0% de SBS a 40°C

SBS 14% : En este caso a = 2.2

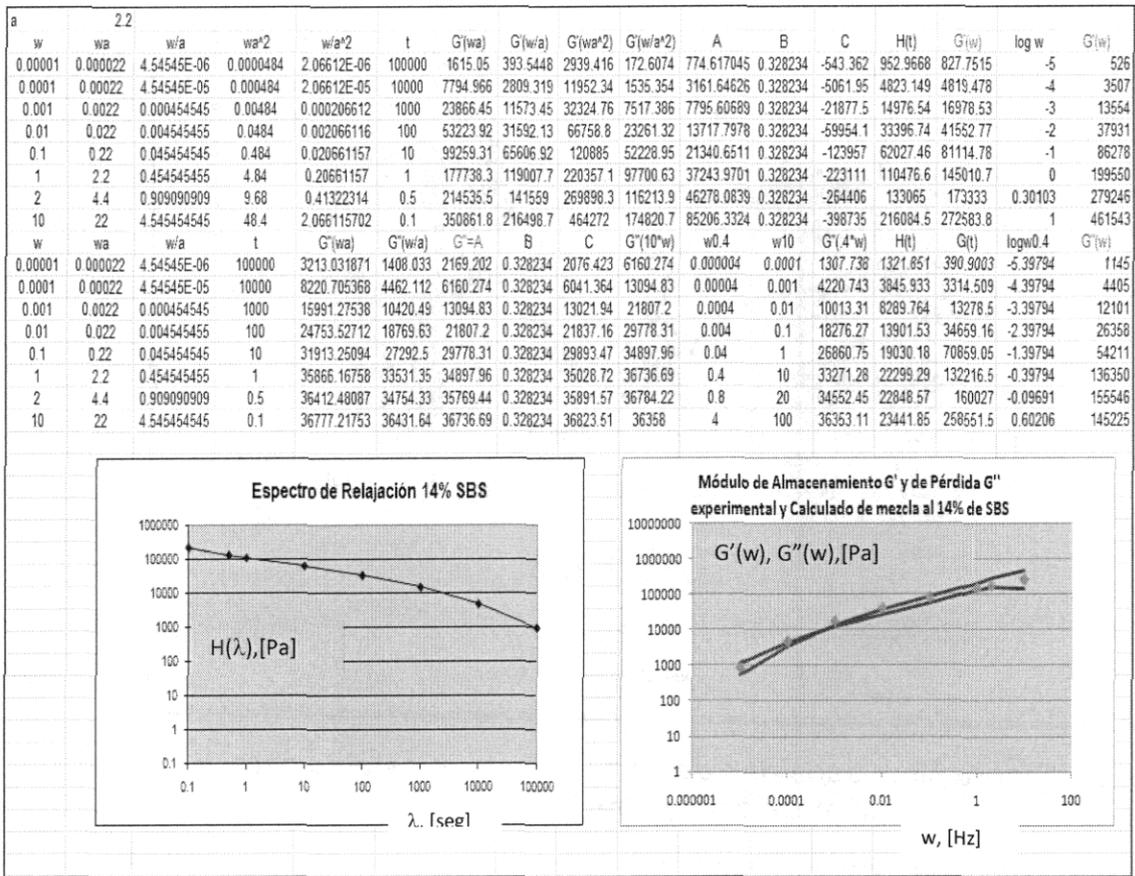


FIGURA 57. Obtención del Espectro de Relajación y su uso en obtener G', G'' de Mezcla Asfalto y SBS al 14%

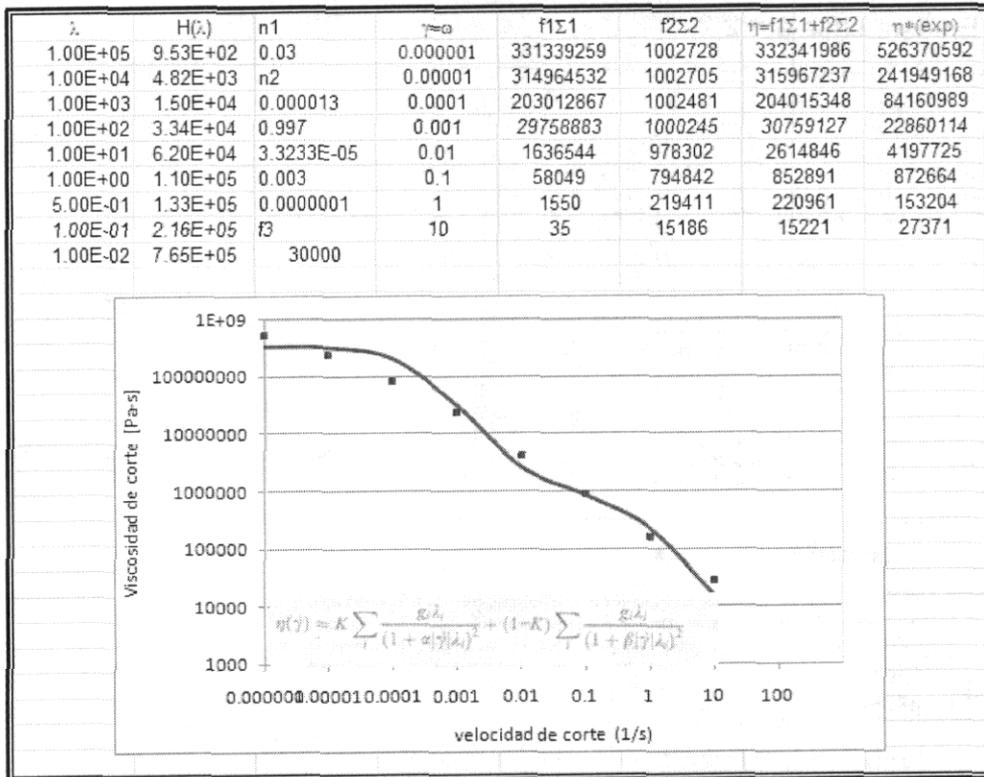


Figura 58. Viscosidad de corte en estado estable para la mezcla al 14% de SBS

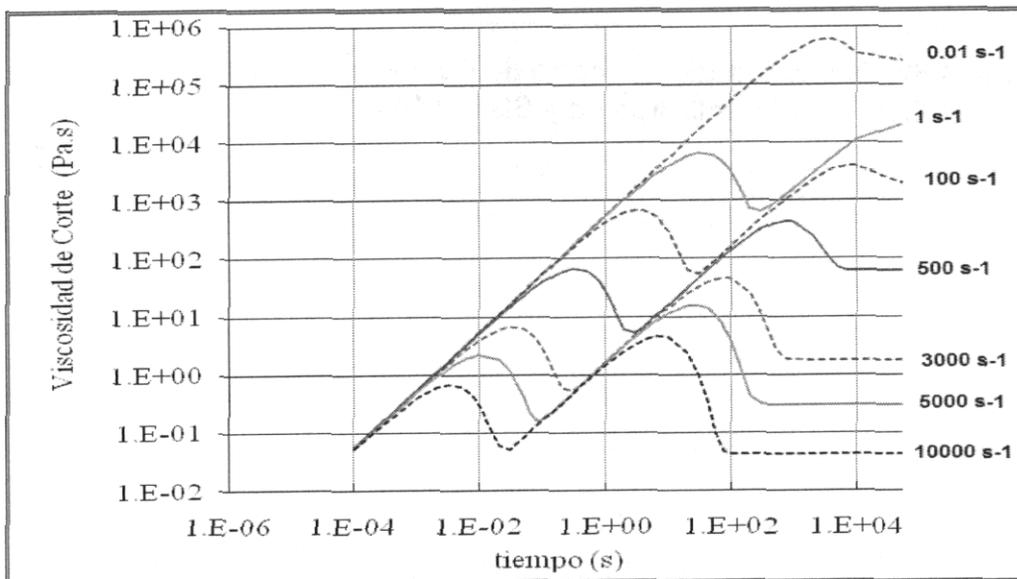


Figura 59. Viscosidad de corte función del tiempo y de la velocidad de corte para la mezcla al 14% de SBS a 40°C

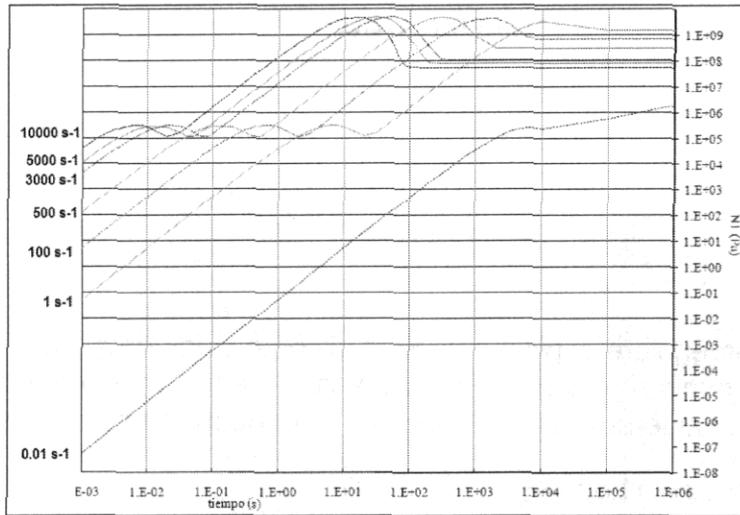


Figura 60. Primera diferencia de esfuerzos normales como función del tiempo y de la velocidad de corte para la mezcla al 14% de SBS a 40°C

Si ahora reunimos en una sola gráfica el comportamiento de la viscosidad de corte a 40°C a diferentes concentraciones, obtenidas de las Figuras 54 (0%), 58 (14%) y las del anexo D, generamos la Figura 61 donde notamos que las 4 curvas de viscosidad son muy parecidas a las descritas por Polacco⁶⁸ en la Figura 2; por ejemplo en el caso del asfalto puro se puede reconocer inmediatamente la curva 4, así mismo la mezcla al 4% tiene un comportamiento parecido a la curva 3, mientras que las curvas a 8% y 14% son parecidas a las representadas en la Figura 2 como curvas 1 y 2. En otras palabras se han podido reconocer los comportamientos generales de los Asfaltos Modificados en nuestro sistema en el intervalo de baja y media concentración, que es la zona típica de trabajo de estos materiales en aplicación.

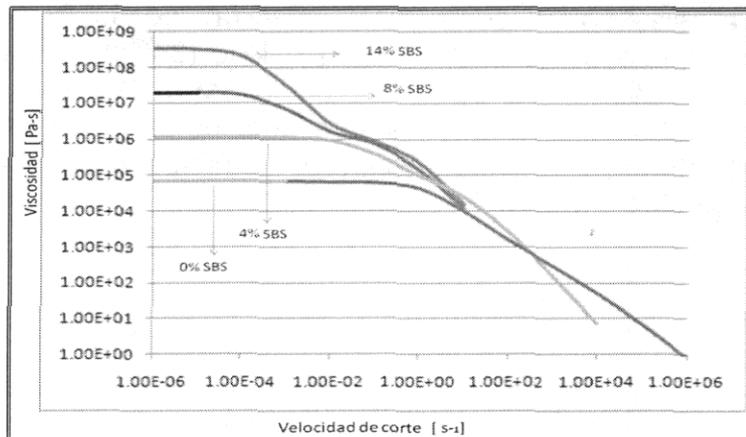


FIGURA 61. Viscosidad de corte como función de las velocidades de corte a diferentes concentraciones de SBS a 40 °C, calculada de acuerdo con la ecuación 80.

CONCLUSIONES

1.- La teoría de volumen libre explica bien este sistema y los desplazamientos en concentración y temperatura son equivalentes. Lo anterior es corroborado ya que el principio de superposición fue validado para desplazamientos en:

- temperatura-composición $\text{Log } a_{TC}$

-composición-temperatura $\text{Log } a_{CT}$

cuya forma funcional es del tipo WLF y las curvas super-maestras obtenidas son similares.

2.- Los métodos experimentales usados en la caracterización:

a) Microscopía: Electrónica de Transmisión y de Fluorescencia

b) Propiedades: Físicas, Mecánicas y Reológicas

evidenciaron que el sistema presenta una inversión de fases a una concentración crítica de copolímero de SBS en Asfalto ($8 < C_{pi} < 10\%$ peso), teniendo que: debajo de esta concentración el copolímero es la fase discreta dispersa en forma de inclusiones, mientras que después de esa concentración el copolímero se transforma en la fase continua, formando una estructura celular, tipo panal de abejas.

3.-Basándose en las micrografías, varios modelos de análisis fueron utilizados para predecir el comportamiento mecánico del material (Módulo de Young). El modelo DKT funciona bastante bien hasta concentraciones del 70%, mientras que el de Percolación usando la variante de fracción volumen $\Phi = \alpha\phi^\beta$ ajusta casi todo el intervalo de composiciones experimental, convirtiéndolo en el mejor modelo. Lamentablemente el modelo estructural de Asbhy y Gibson es el que menos ajuste teórico-experimental tiene.

4.- Con relación a la predicción de propiedades reológicas lineales como el Módulo Complejo G^* , el modeo de WLF-extendido correlaciona adecuadamente los resultados experimentales, así mismo el modelo de Christensen-Anderson muestra también buenas predicciones. Finalmente el ensayo hecho con el modelo de Wagner luce prometedor ya que nos permitió obtener propiedades que normalmente se obtienen en el campo de la viscoelasticidad no lineal, tales como:

- a) Viscosidades dependientes del tiempo y de la velocidad de corte $[\eta(t, \dot{\gamma})]$
- b) Primeras diferencias de esfuerzos normales $[N_1(t, \dot{\gamma})]$

PERSPECTIVAS

Durante las últimas dos décadas, la atención se ha centrado en las propiedades lineales (mecánicas ó reológicas) de los **AMPs**, no obstante como en este trabajo se ha planteado, las propiedades no lineales pueden ser prometedoras para revelar los "secretos" del Asfalto Modificado.

Es un hecho que los Reólogos desean poder relacionar la estructura de los materiales poliméricos a nivel molecular con las propiedades viscoelásticas correspondientes. Luego entonces un modelo fenomenológico que se base solo en parámetros físicos medibles sería el que pudiera estar más cerca de describir la estructura del material y por lo tanto este modelo sería una verdadera herramienta predictiva general (como primera aproximación a esta modelación se ha planteado el modelo de predicción a partir de ecuaciones constitutivas, Modelo de Wagner. Así que una perspectiva es continuar con su uso.

El modelo de Wagner a nuestro sistema luce prometedor ya que nos permite obtener viscosidades dependientes del tiempo y de la velocidad de corte, así como primeras diferencias de esfuerzos y viscosidades extensionales, variables que normalmente son difíciles de medir.

Los investigadores que trabajan con polímeros, tienen todavía un largo camino por recorrer para conseguir el objetivo (correlacionar estructura con propiedades); lo mismo se puede decir los que están en el campo de los AMPs. y la línea de trabajo actual en el mundo nos lleva cada vez mas a ahondar en el campo de la reología no lineal ya que estos compositos dependen de la composición, del tipo de asfalto y polímero, de tal manera que su estudio y su comprensión son muy importantes para predecir su comportamiento en el servicio.

Bibliografia

- 1.-Asphalt Institute, Superpave Series No. 1 (Sp-1) **(1983)** "Strategy Highway Research Program (SHRP)"
- 2.- Khattak, M. J. and G. Y. Baladi. **(1998)** "Engineering Properties of Polymer Modified Asphalt Mixtures." Paper presented at the Transportation Research Board 77th Annual Meeting, Paper No. 980573, Washington, DC.
- 3.- King, G. N. and H. W. King. **(1986)** "Polymer Modified Asphalts, an Overview." Solutions for Pavement Rehabilitation Problems, S. P. Lahue, Ed., ASCE, New York, NY, Pag. 240-254.
- 4.- Lewandowski, L. H. **(1994)** "Polymer Modification of Paving Asphalt Binders." Rubber Chemistry and Technology, Vol. 67, No. 3, 447-480.
- 5.-Shuler,T.S.,Collins,A., **(1987)** "Polymer Modified Asphalt Properties related to Asphalt Concrete Performance", Asphalt Rheology: Relationship to Mixture, ASTM,STP 941,Philadelphia
- 6.-Kraus,G., **(1987)** "Modification of Asphalt Blockpolymer of Butadiene and Styrene",Rubber Chem.Tech.,55,1389
- 7.-Kraus,G.,Rollmann,K.W., **(1979)** "Morphology and MechanicalBehavior of Asphalts Modified with Butadiene-Styrene Block Polymers", Technical Bulletin from Phillips,Petroleum Co.
- 8.- A. Adedeji,T. Grundfelder, F.S. Bates, C.W. Macosko, M,Stroup-Gardiner, D.E., Newcombe **(1996)** "Asphalt modified by SBS triblock copolymer:Structures and Properties", Vol. 36, Pages 1707-1723, Polymer Engineering & Science,
- 9.- Bahia, H. U. and D. A. Anderson. **(1993)** "Glass Transition Behavior and Physical Hardening of Asphalt Binders." Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 62, 93-129.
- 10.- Al Dhaleen, M., F. Balghuniam, I. Al Dhubaib, and A. S. Noureldin. **(1992)** "Field Trials with Polymer Modified Asphalts in Saudi Arabia." Polymer Modified Asphalt Binders, STP 1108, K. R. Woodlaw and S. Shuler, Eds., ASTM, Philadelphia, PA, Pag: 203-223.
- 11.- Brown, E. R., F. Parker, and M. R. Smith. **(1992)** "Study of the Effectiveness of Styrene - Butadiene Rubber Latex in Hot Mix Asphalt Mixes." Transportation Research Record, No. 1342, Transportation Research Board, Washington, DC, Pag: 85-91.

12.- "Kraton - Thermoplastic Rubber in Asphalt Products" Technical Bulletin SC:57-84, Shell Chem. Co. (1987)

13.- Whiteoak, D., "Shell Bitumen Handbook" (1990)

14.- "Finaprene Rubbers for Bitumen Modification", Technical Bulletin, Fina Chem. Co. (1980)

15.- "Finaprene Rubbers, Use of Finaprene Blockcopolymers to Modify Asphalts from different Crude Sources", Technical Bulletin, Fina Chem. Co. (1980)

16.- Bouldin, M., Collins, A., "Rheology and Microstructure of Polymer Asphalt Blends", Shell Development Co., presented at a meeting of the Rubber Division, ACS, Las Vegas (1991)

17.- Krause, G. and D. S. Hall. (1983) "Applications of Elastomeric Diene-Styrene Block Copolymers. "Block Copolymers: Science and Technology", MMI Press Symposium Series, Vol. 3, D. J. Meier, Ed., Harwood Academic Publishers, New York, NY, Pag:167-195.

18.- Shin, E. E., A. Bhurke, E. Scott, S. Rozeveld, and L. T. Drzal. (1996) "Microstructure, Morphology, and Failure Modes of Polymer-Modified Asphalt." Transportation Research Record, No. 1535, Transportation Research Board, Washington, DC, Pag: 61-73

Artículos Publicados durante el desarrollo del Tema.

19.- Morphology and Tensile Properties of Styrene-Butadiene Copolymer Reinforced Asphalt, **R. Blanco**, R. Rodríguez, M. García-Garduño and V.M. Castaño. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 56,57-64 (1995). John Willey & Sons, Inc.

20.- Rheological Properties of Styrene-Copolymer-Reinforced Asphalt. **R. Blanco**, Rodríguez, M. García-Garduño, and V.M. Castaño. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 61, 1493-1501 (1996). John Willey & Sons, Inc.

21.- Mechanical Properties of the Composite Asphalt-Styrene-Butadiene Copolymer at High Degree of Modification. G. Hernández, R. Rodríguez, **R. Blanco** and V.M. Castaño. Intern. J. Polymer Mater. (1997), Vol. 35, pp. 129-144.

22.- Rheological Properties of Asphalt-SBS Composites at High Degree of Modification **R. Blanco**, V.M. Castaño and R. Rodríguez, Intern. J. Polymer Mater., Vol. 53 (2004)

- 23.- Goodrich, J. L. (1988) "Asphalt and Polymer Modified Asphalt Properties Related to the Performance of Asphalt Concrete Mixes." Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 57, Pag: 116-175.
- 24.- Chiu, C., M. Tia, B. E. Ruth, and G. C. Page. (1994) "Investigation of Laboratory Aging Processes of Asphalt Binders Used in Florida." Transportation Research Record", No. 1436, Transportation Research Board, Washington, DC, Pag: 60-70.
- 25.- Marasteanu, M. O. and D. A. Anderson. (1999) "Improved Model for Bitumens Rheological Characterization." Paper submitted to the Eurobitume Workshop on Performance-Related Properties for Bituminous Binders, Luxembourg, Sweden
- 26.- King, G., Brulé, E., "Preparation and Evaluation of Polymer Modified Asphalt Binders", Elf Asphalt Lab., Terre Haute Indiana, presented at a Meeting of the Rubber Div., ACS, Las Vegas (1990)
- 27.- Paul, D., Newman, S., "**Polymer Blends**", Academic Press. (1978)
- 28.- Olabisi, O., Robertson, L.L.M., Shaw, M.T., "**Polymer-Polymer Miscibility**", Academic Press. (1979)
- 29.- Flory, P.J., "**Principles of Polymer Chemistry**", Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1953)
- 30.- Corbett, L.W., "Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation, Using Elution-Adsorption Chromatography", Analytical Chemistry, vol 36, pag. 576 (1969)
- 31.- Cogneau, P., Goose, S., Thyron, F., "Method for Evaluation of Mixes", Technical Bulletin from Alphamin Co. (1991)
- 32.- Dickie, R.A. "Heterogeneous Polymer-Polymer Composites, I. Theory of Viscoelastic Properties and Equivalent Mechanical Models". Journal of Applied Polymer Science (1973)
- 33.- Takayanagi, M. (1965) Proceedings of the 4th International Congress on Rheology, Part 1, Interscience, Pag: 161.
- 34.- Cavaillé, J.V. (1994) "The Mechanical Behavior and the Effect of Percolation in two phases polymeric systems", CERMAV-CNRS, Grenoble.
- 35.- Gibson, L.J., Ashby, F.R.S., Schajer, G.S., Robertson, C.I., "The Mechanics of two Dimensional Cellular Materials", Proc. R. Soc., London 382, 25-42 (1982).

36.- Doolittle, A. K. (1951) "Studies in Newtonian Flow. II The Dependence of Viscosity of Liquids on Free-Space." *Journal of Applied Physics*", Vol. 22, No. 12, Pag: 1471.

37.- Christensen, D. W. and D. A. Anderson. (1992) "Interpretation of Dynamic Mechanical Test Data for Paving Grade Asphalt Cements." *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*" , Vol. 61, Pag: 67-116.

38.- Lesieur D., (2002) "La Rhéologie des Bitumens: Principes et Modification" *J. Rheologie* , Vol. 2 Pag: 1-30

39.- Wagner MH. (1976) Analysis of time-dependent non-linear stress growth data for shear and elongational flow of a low-density branched polyethylene melt. *Rheol Acta*;15:136–42.

40.- Ferry, J.D., "**Viscoelastic Properties of Polymers**", third edition (1980) John Wiley, N. Y. 41.- Aklonis, J., Macknight, W., (1982) "**Introduction to Polymer Viscoelasticity**", second edition John Wiley, N.Y.

42.- Fujita, H., Kishimoto, A. (1961) "Interpretation of Viscosity Data for Concentrated Polymer Solutions", *J. Chem. Physics* vol. 34 393-398

43.- Gratch, B., Loshaek, S., in "**Rheology**", (1956) edited by Eirich, Academic Press Inc., vol. I, chap. 12, New York

44.- **Polymer Handbook**, Immergatup (1992)

45.- Rodríguez, F., "**Principles of Polymer Systems**", third edition, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1989)

46.- Manzur A., (1991) "Time-Elongation and Time Concentration Equivalences in Stress Relaxation of Elastomers", *Revista Mexicana de Física*, No. 37, Suplemento 1, pag 85-92

47.- Bozzola, J., Russell, L., "**Electron Microscopy Principles and Techniques for Biology**", Ed. Jones and Bartlett Publishers (1991)

48.- Brodnyan J, G, Gaskins, FH, Philippoff W, Lendrat EG. (1958) "The rheology of various solutions of cellulose derivatives. *Trans Rheol Soc* , vol. 2 pag: 285-302

49.- Stastna J., Zanzotto L., Vacin O (2003) "Viscosity function in polymer – modified asphalts , *J Colloid Interface Sci*, vol. 259, pag: 200-207

50.- Zanzotto L, Stastna J, Vacin O (2000) " Thermo-mechanical properties of several polymer modified asphalts, *Appl, Rheol.*, vol. 10, pag: 185-191.

- 51.- Polacco G, Vacin O, Biondi D, Stasta J, Zanzotto L (2003) "Dynamic master curves of polymer modified asphalt from three different geometries", *Appl. Rheol.*, vol. 13; pag: 118-124
- 52.- Wu S. (1985) "Polymer molecular-weight distribution from dynamic melt Viscoelasticity". *Polym Eng Sci* ; vol. 25: pag: 122–128.
- 53.- Wu S. (1988) Characterization of polymer molecular weight distribution by transient viscoelasticity: polytetrafluoroethylenes. *Polym Eng Sci*; vol. 28, pag : 538–543.
- 54.- Mead DW. (1994) "Determination of molecular weight distributions of linear flexible polymers from linear viscoelastic material functions". *J Rheol*; vol 38, pag:1797–827.
- 55.- Malkin AY, Teishev AE. (1991) "Flow curve-molecular weight distribution: Is the solution of the inverse problem possible? *Polym Eng Sci* ; vol.31, pag: 1590–1596.
- 56.- Tsenoglu C.(1991) "Molecular weight polydispersity effects on the viscoelasticity of entangled linear polymers. *Macromolecules* ;vol. 24, pag: 1762–1767.
- 57.- Wasserman SH, Greasley WW (1992). "Effects of polydispersity on linear viscoelasticity entangled polymer melts. *J Rheol.*;vol 36: pag: 543–72
- 58.- Zanzotto L, Stastna J., Ho K. (1996) "Characterization of regular and modified bitumens via their complex modulus", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 59, pag: 1897-1905. John Willey & Sons, Inc.
- 59.- Zanzotto L, Stastna J, Ho S (1998) "Molecular weight distribution of regular asphalts from phase angle". *Prepr Symp Am Chem Soc Div Fuel* ; vol 43, pag: 1026–1030.
- 60.- Lodge AS. *Elastic liquids*. London UK: Academic Press; (1964).
- 61.- Ninomiya, K. and J. D. Ferry. (1959) "Some Approximate Equations Useful in the Phenomenological Treatment of Linear Viscoelastic Data. "Journal of Colloid Science" Vol. 14, Pag: 36-48.
- 62.- Cox WP, Merz EH. (1958) Correlation of dynamic and steady-flow viscosities. *J Polym Sci* vol.28, pag:619–622.

- 63.- Polacco G, Berlincioni S, Biondi D, Stastna J, Zanzotto L. (2005) Asphalt modification with different polyethylene-based polymers. *Eur Polym J*;vol. 41, pag: 2831–2844.
- 64.- Polacco G, Stastna J, Vlachovicova Z, Biondi D, Zanzotto L.(2004) "Temporary networks in polymer modified asphalts". *Polym Eng Sci* ; vol. 44,pag :2185–2193.
- 65.- Polacco G, Stastna J, Biondi D, Vlachovicova Z, Zanzotto L, Magagnini (2005) P. Time scales in polymer modified asphalts. *Macromol Symp* vol. 228, pag :41–50.
- 66.- Polacco G, Muscente A, Biondi D, Santini S. (2006) Effect of composition on the properties of SEBS modified asphalts. *Eur Polym J*;42:1113–21.
- 67.- Vlachovicova Z, Stastna J, MacLeod D, Zanzotto L. (2005) Shear deformation and material properties of polymer-modified asphalt. *Pet Coal* vol. 47, pag:38–48.
- 68.- Polacco,G., Stastna,J.,Biondi,D.,Zanzotto,L. (2006) " Relation between polymer architecture and nonlinear visco-elastic behavior of modified asphalts" , *Current Opinion in Colloid and Interface Science* ,vol. 11, pag: 230-245
- 69.- Pérez-Lepe A, Martínez-Boza FJ, Gallegos C, González O, Muñoz ME, Santamaría (2003) "A Influence of the processing conditions on the rheologic behaviour of polymer-modified bitumen.*Fuel* vol.82,pag:1339–1348.
- 70.- Onogi S, Asada T. "Rheology and rheo-optics of polymer liquid crystals" (1980) In:Astarita G, Marrucci G, Nicolais L, editors. *Proceedings of the Eight InternationalCongress onRheology*, vol. 1.NewYork: Plenum; p.127–47.
- 71.- Cato AD, Edie DD. (2003)Flow behavior of mesophase pitch. *Carbon* Vol. 41pag:1411–1417.
- 72.- Kiss G, Porter RS (1996) "Rheology of concentrated solutions of poly(γ -benzylglutamate)" .*J Polym Sci Part B Polym Phys* ;34:2271–2289.
- 73.- Suto SM, Ito OR, Karasawa M. (1987) Capillary rheometry of lyotropic liquid crystals of hydroxypropyl cellulose. *Polymer*;vol 28, pag:23–32.
- 74.- Magda JJ, Baek SG, DeVries KL, Larson RG. (1991) Shear flows of liquid crystal polymers: measurements of the second normal stress difference and the Doi molecular theory. *Macromolecules*, vol 2415: pag:4460–4468.

- 75.- Sigillo I, Grizzuti N. (1994) The effect of molecular weight on the steady shear rheology of lyotropic solutions. A phenomenological study. *J Rheol* Vol.38, pag:589–599.
- 76.- Sebastian JM, Lai C, Graessley WW, Register RA. (2002) Steady-shear rheology of block copolymer melts: zero-shear viscosity and shear disordering in body-centered-cubic systems. *Macromolecules*, vol.35, pag: 2700–2706.
- 77.- Sebastian JM, Lai C, Graessley WW, Register RA. (2002) Steady-shear rheology of block copolymer melts and concentrated solutions: disordering stress in body-centered-cubic systems. *Macromolecules*, vol.35, pag:2707–13.
- 78.- Sebastian JM, Graessley WW, Register RA. (2002) Steady-shear rheology of block copolymer melts and concentrated solutions: Defect-mediated flow at low stresses in body-centered-cubic systems. *J Rheol*, vol.46, pag:863–879.
- 79.- Morrison FA, Winter HH. (1988) Effect of unidirectional shear on the structure of triblock copolymers 1. polystyrene–polybutadiene–polystyrene. *Macromolecules* vol.22, pag:3533–3540.
- 80.- Morrison FA, Winter H, Gronski W, Barnes JD. (1990) Effect of unidirectional shear on the structure of triblock copolymers 2. Polystyrene–polyisoprene– polystyrene. *Macromolecules*, vol 23, pag:4200–4205.
- 81.- Butler P. (1999) Shear induced structures and transformations in complex fluids. *Curr Opin Colloid Interface Sci*;4:214–21.
- 82.- Aida S, Sakurai S, Nomura S. (2002) Strain-induced ordering of microdomain structures in polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene triblock copolymers cross-linked in the disordered state. *Polymer*:2881–2887.
- 83.- Huy TA, Adhikari R, Michler GH. (2003) Deformation behavior of styrene block - butadiene-block-styrene triblock copolymers having different morphologies. *Polymer*, vol.44, pag:1247–1257.
- 84.- Kotaka T, Okamoto M, Kojima A, Kwon YK, Nojima S. (2001) Elongational flow-induced morphology change of block copolymers: Part 1 polystyrene-block-poly(ethylene butylene)-block-polystyrene-block-poly(ethylene butylene) tetrablock copolymer with polystyrene spherical microdomains. *Polym J* vol. 42, pag:1207–1217.
- 85.- Vigild ME, Chu C, Sugiyama M, Chaffin KA, Bates FS. (2001) Influence of shear on the alignment of a lamellae-forming pentablock copolymer, *Macromolecules*, vol.34, pag:951–964.

86.- Polacco G, Berlincioni S, Biondi D, Stastna J, Zanzotto L. (2005)
"Asphalt modification with different polyethylene-based polymers".
Eur Polym J vol 41, pag: 2831-

87.- Reubush, D. (1999) "Effects of Storage on the Linear Viscoelastic
Response of Polymer-Modified Asphalt at Intermediate to High
Temperatures"

88.- Martínez-Boza F., Partal P., Navarro F., Gallegos C, Conde B (1999)
"Rheological and Characterization of Synthetic Binders and Unmodified
Bitumens" Fuel ; vol. 78, pag: 1-10

NOMENCLATURA

| | |
|--|--|
| a | Factor de corrimiento |
| C₁,C₂ | Constantes de la Ecuación WLF |
| E | Módulo de YoungMPa |
| G | Módulo de CortePa |
| G' | Módulo de almacenamientoPa |
| G'' | Módulo de pérdidaPa |
| G* | Módulo complejoPa |
| G(t) | Módulo de relajación de cortePa |
| ΔG_m | Energía libre de mezcladocal/mol |
| ΔH_m | Entalpía de mezcladocal/mol |
| K | Módulo de volumen totalMPa |
| MET | Microscopía Electrónica de Transmisión |
| Mw | Peso Moleculargr/gmol |
| S-411 | Solprene 411 Copolímero de butadieno-estireno radial PM = 300 000 |
| t | Tiemposeg |
| Tan δ | Tangente de Pérdida G''/G' |
| T | Temperatura AbsolutaK |
| T_g | Temperatura de transición vítreaK |
| T_{ref} | Temperatura de referenciaK |

Símbolos Griegos

| | |
|----------------------------------|---|
| Φ_m | Fracción volumen polímero matriz |
| Φ_i | Fracción volumen polímero inclusión |
| μ | Relación de Poisson |
| σ | Esfuerzo cortanteMPa |
| χ | Parámetro de interacción de Flory-Huggin |
| ω | Frecuenciarad/seg ó Hz |



Anexo A

ANALISIS DE ASFALTOS POR CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL

En la FIGURA A1 se indica en forma esquemática el procedimiento de análisis para determinar la composición de los asfaltos, así como la relación que guarda con algunas propiedades típicas como penetración, ablandamiento y viscosidad brookfield (reporte de Fina Co.)³. En este esquema, aparece un diagrama triangular de composición que describe el posible uso del asfalto en función de la composición. Por ejemplo si el material tiene una estructura tipo sol el material es mas apropiado para uso en pavimentos, que es el caso de un asfalto no oxidado; mientras que por otro lado si el material presenta una estructura tipo gel, el material es mas apropiado para impermeabilizantes, como es el caso de un asfalto oxidado.

En este trabajo se utilizaron las técnicas de ultracentrifugación, lixiviación y cromatografía de permeación en gel(GPC), para separar asfaltenos y maltenos, tal como se ilustra en la figura A1 . Una vez separadas las fracciones principales se recurre a la técnica de Cromatografía en columna para obtención de las fracciones en la fase malténica (Corbett, 1969)⁹.

Una breve explicación de estas técnicas se da a continuación:

La muestra es disuelta en tolueno con posterior ultracentrifugación (23000 rpm) separando las fracciones principales; cada fracción es inyectada por separado al GPC; así mismo otra muestra sin centrifugar es inyectada para comparar. Por otro lado se realizó una separación selectiva (lixiviación) de las fracciones usando como solvente heptano.

Los resultados del análisis a los asfaltos 6 y 12 usando estas técnicas se dan en las figuras A1 - A6.

En cuanto al análisis de la fase ligera, el procedimiento usado es la cromatografía en columna, la cual consiste en separar en forma selectiva cada fracción ligera (parafinas, resinas y aceites aromáticos) mediante el recorrido de la solución a través de la columna la cual esta empacada con sílica gel y alúmina en determinada proporción de acuerdo con la técnica de Corbett⁹.

Es importante mencionar que la técnica no tiene todavía suficiente repetibilidad y reproducibilidad, por lo que se requiere trabajar mas en su depuración.

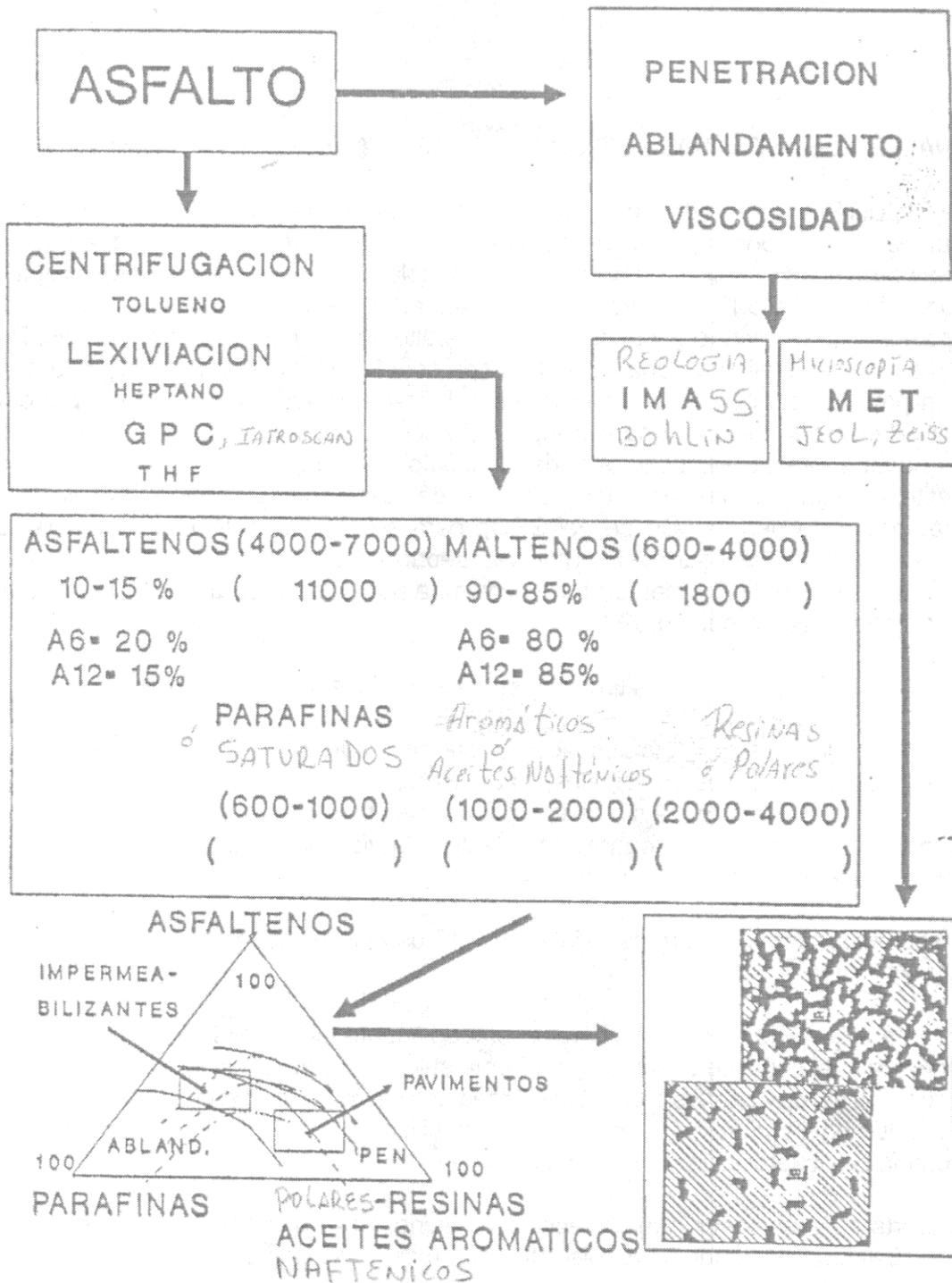


FIGURA A1. TECNICAS DE CARACTERIZACION DE ASFALTO.

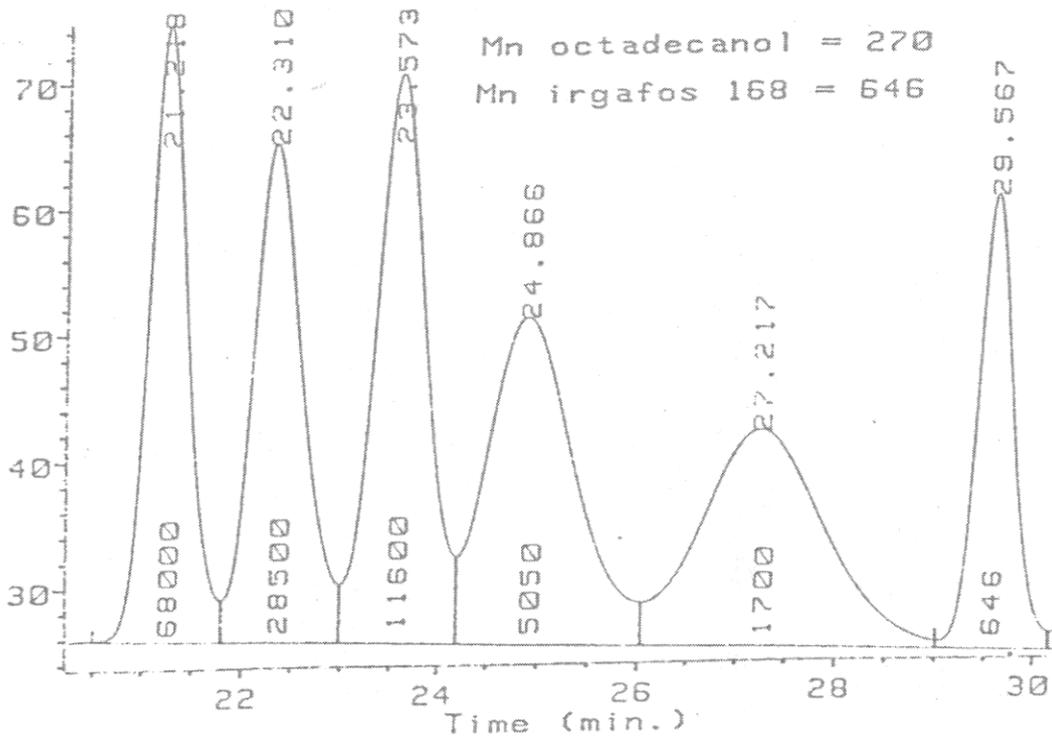


FIGURA A2. CROMATOGRAMA PARA OBTENER CURVA DE CALIBRACION PARA DETERMINAR PESO MOLECULAR DE ASFALTOS VIA G P C.

ASFALTO 12

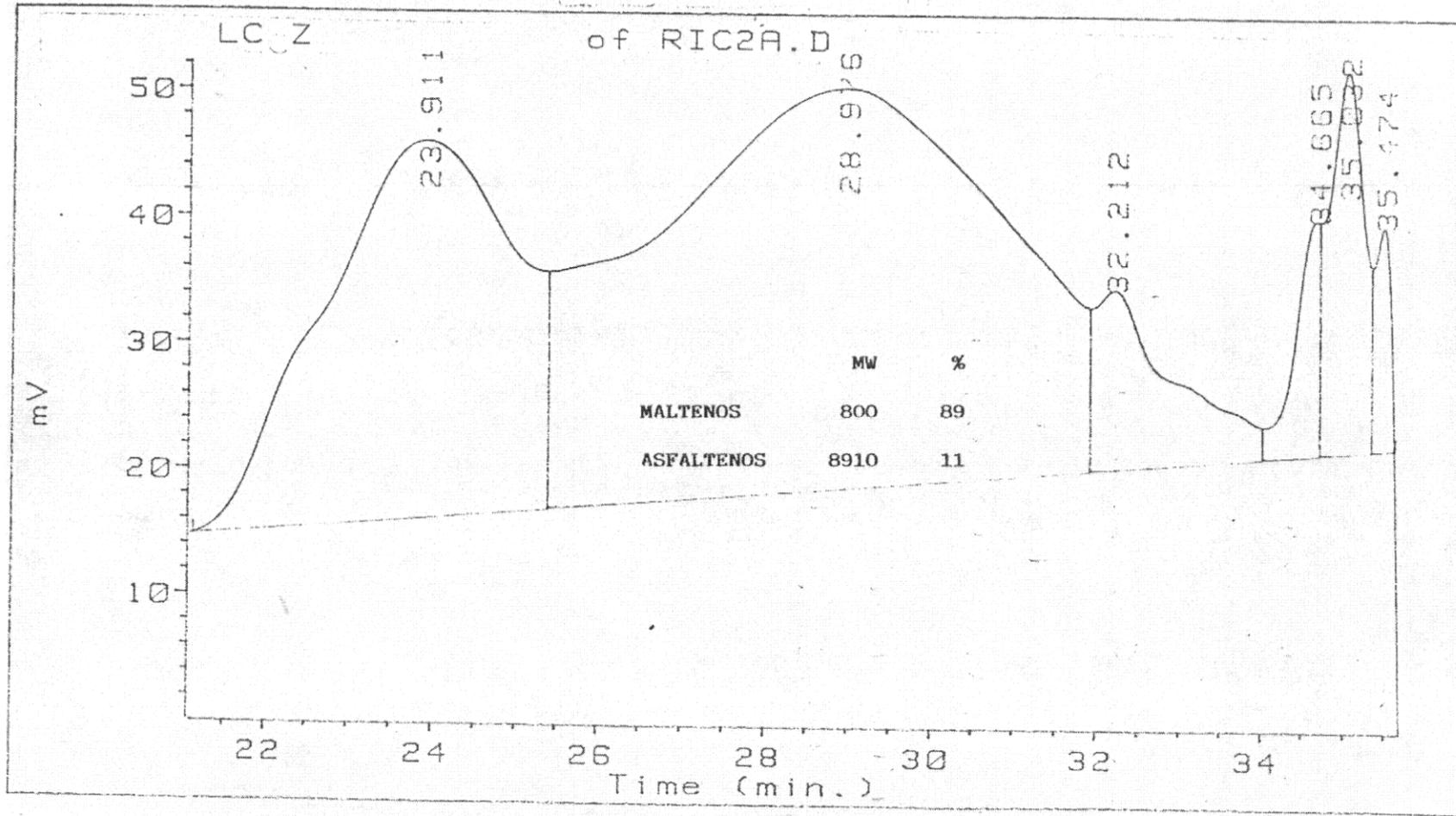


FIGURA A4. GROMATOGRAMA DE GPC DE ASFALTO 12 (OXIDADO)

ASFALTO 12 MALTENOS

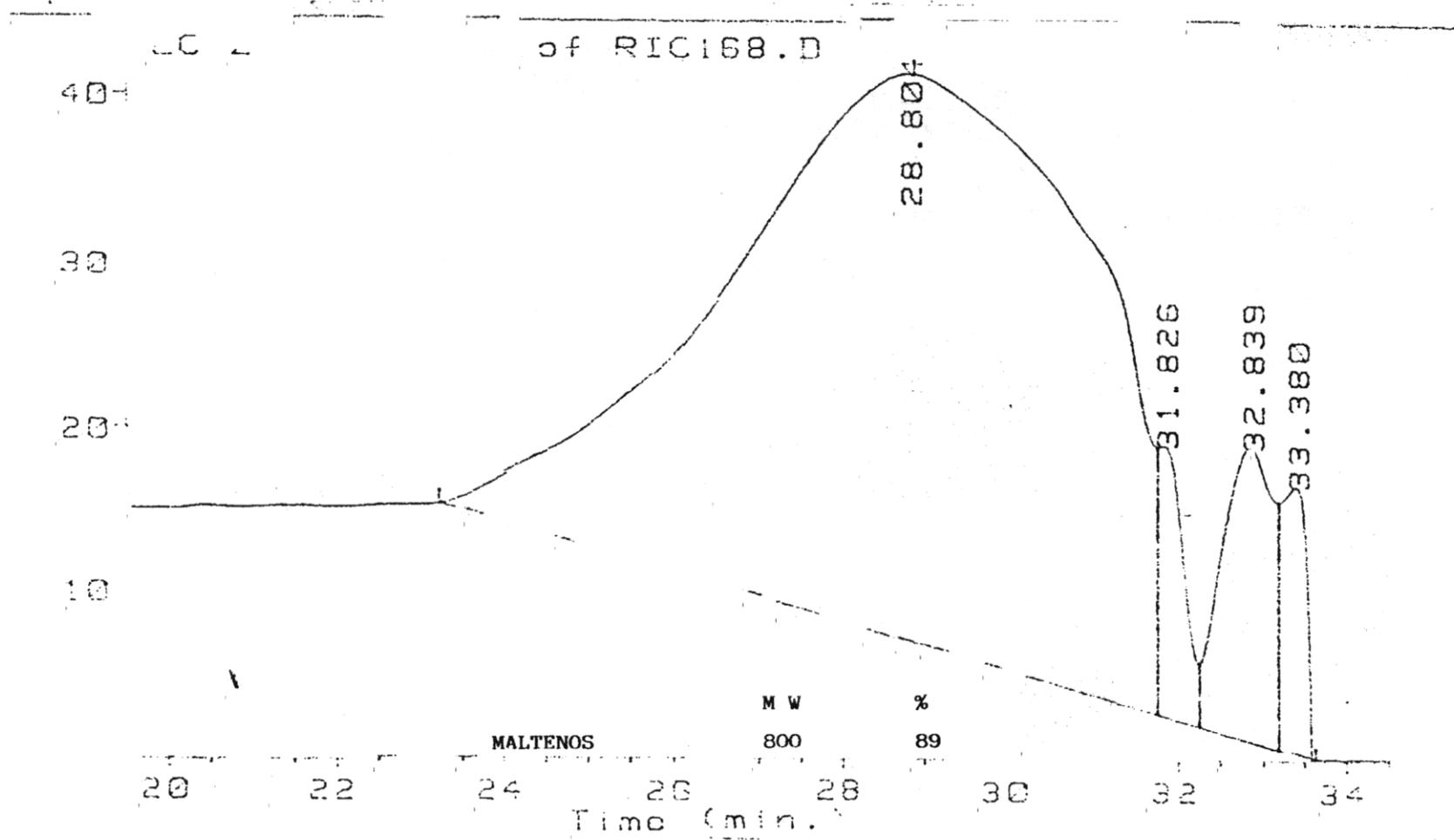


FIGURA A5. CROMATOGRAMA GPC DE ASFALTO 12 (FRACCION MALTENICA)

ASFALTO 12 - ASFALTENOS

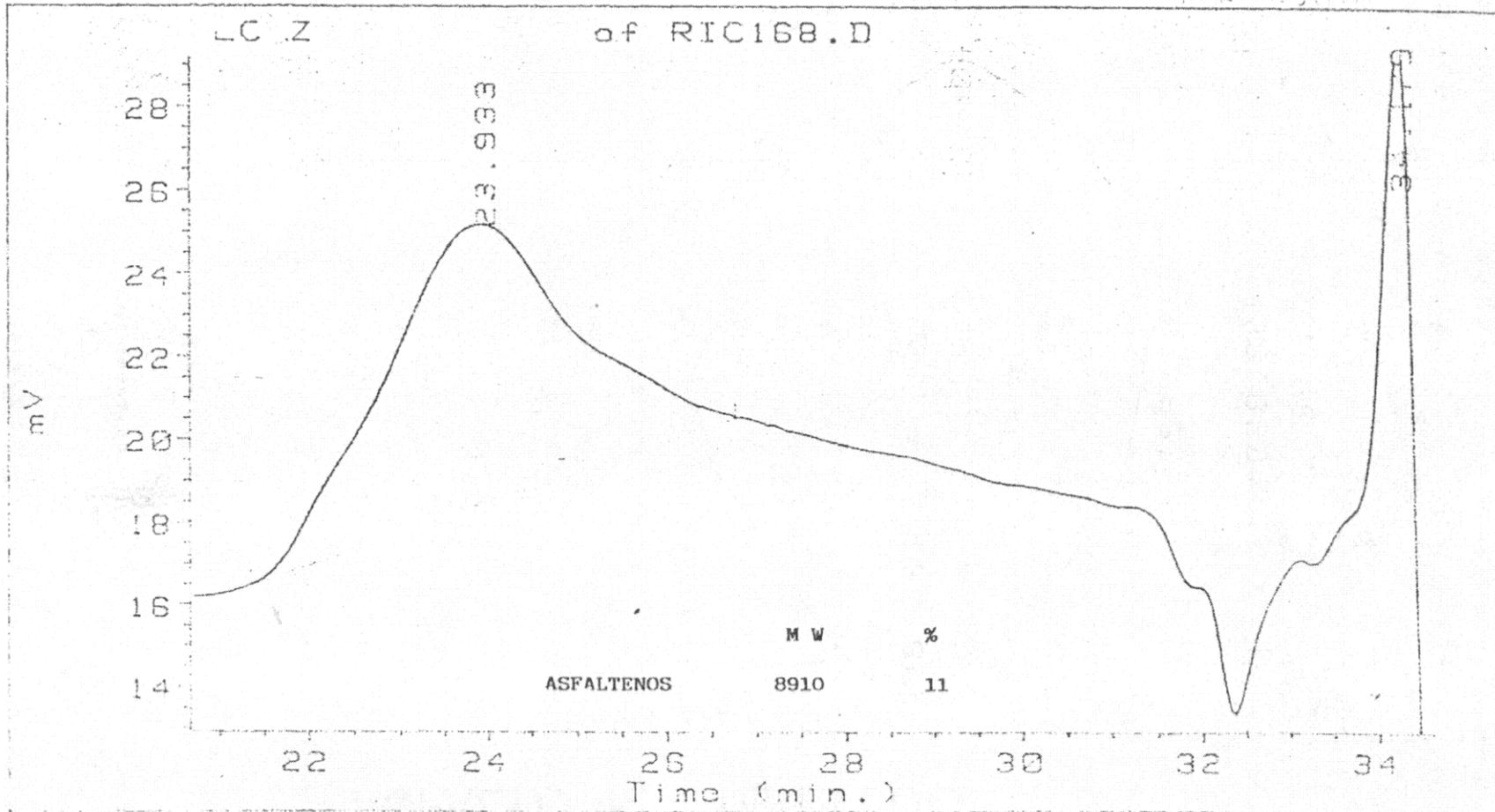


FIGURA A6. CROMATOGRAMA GPC DE ASFALTO 12 (FRACCION ASFALTENICA)

Anexo B

PROCESO Y EQUIPO DE MEZCLADO NIVEL LABORATORIO

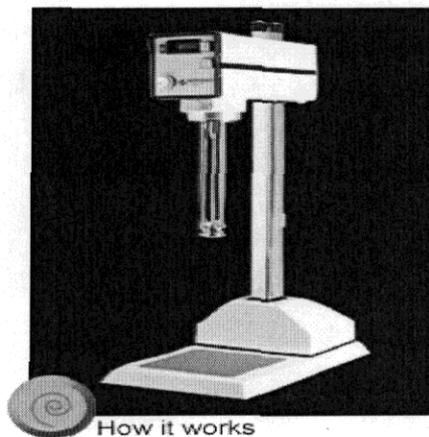
El asfalto modificado fue preparado en el **Laboratorio de Investigación de la UAM-I** y la técnica es la siguiente:

Se adiciona lentamente el polímero en forma pulverizada (2 a 5 mm tamaño promedio del gránulo) a un recipiente con agitación continua en donde se encuentra fundido el asfalto, procurando mantener la temperatura de proceso entre 180 y 200°C. Se considera que la mezcla es completa cuando ya no se aprecian grumos de polímero en el seno del líquido; la mezcla adquiere una apariencia homogénea y no se aprecia una separación de fases. Fue necesario realizar pruebas previas con Solprene 1205 y asfalto oxidado (No. 12) para estimar tiempos de mezclado y afinar condiciones de operación. En todos los casos se procuró minimizar la degradación térmica, para lo cual se trató en forma similar al asfalto puro y a la mezcla asfáltica. Así mismo las muestras finales fueron sometidas al proceso de envejecimiento acelerado, tomando como criterio de separación de fases una diferencia de 2 °C en el punto de ablandamiento. Se usaron tres tipos de agitadores para conocer los procesos de mezclado:

- 1) Ross Mixer de Alto Esfuerzo Cortante
- 2) Caframo Convencional
- 3) Silverson L4R

El procedimiento de mezclado recomendado para lotes de 600 g es:

- a) Al recipiente metálico (1 l de capacidad) se le adiciona el asfalto y se calienta hasta 180 °C.
- b) Una vez a 180 °C, se añade el polímero finamente dividido, una vez terminada la adición, permitir de 30 a 40 min. de agitación si se usa el mezclador de alto esfuerzo; si se usa el Zanelli ó el convencional de 2 a 3 hrs.
- c) Cuando la mezcla haya terminado, se deben preparar especímenes para las pruebas típicas, mecánicas, reológicas y para la microscopía electrónica.



Agitador de Alto Esfuerzo Cortante, marca Silverson

ANEXO C

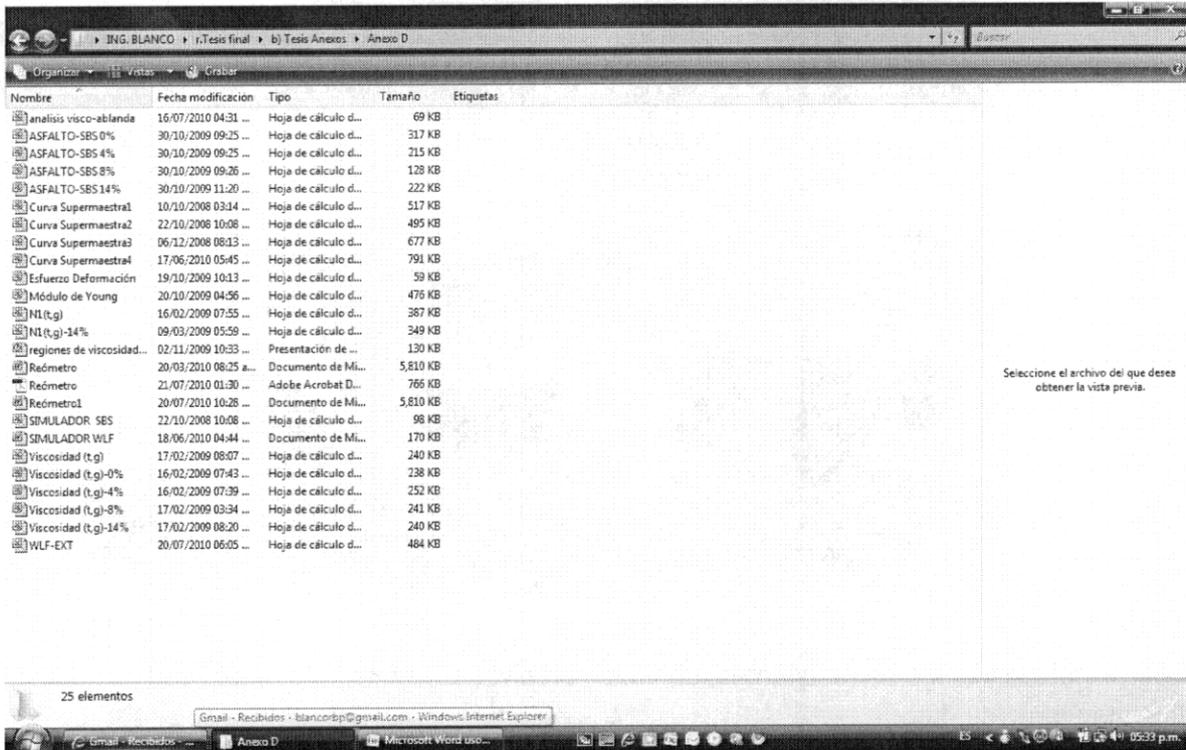
TECNICA DE PREPARACION DE MUESTRAS PARA MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION Y PRUEBA DE ESTABILIZACION

Pequeños especímenes para microscopía electrónica son obtenidos (del orden de 200 nm de espesor) al disolver en tolueno las muestras del composito asfalto-copolímero. La técnica de preparación fue desarrollada en el **Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México** y es la siguiente :

- 1) En un mortero se disuelve la muestra en un poco de tolueno
- 2) En una caja petri se coloca un poco de agua destilada
- 3) Con una micropipeta se coloca una gota de la solución con la muestra y coloca en la caja petri, la solución se extiende en el agua y en la zona donde se aprecie una coloración plateada, el espesor de película para microscopía es el adecuado²⁰; en ese lugar preciso se coloca una rejilla de 400 mesh recogiendo la película.
- 4) El proceso anterior se repite varias veces hasta tener varias rejillas con película de muestra, una vez que se consigue un número suficiente se colocan todas en un soporte sobre el espacio inmediato arriba de una caja petri, la cual contiene una solución de tetraóxido de osmio OsO_4 , entonces mediante calentamiento se genera una nube de vapores de tetraóxido, los cuales alcanzan a las muestras, tiñendo al polímero, el proceso de vaporización se realiza durante 20 minutos aprox.
- 5) Finalmente, cuando las rejillas están listas, son llevadas para la observación en el Microscopio Electrónico de Transmisión, que en este caso fue un JEOL 100 CX.

ANEXO D

Archivos Excel de Propiedades Reológicas y su tratamiento



| Nombre | Fecha modificación | Tipo | Tamaño | Etiquetas |
|---------------------------|-----------------------|----------------------|----------|-----------|
| análisis visco-abland | 16/07/2010 04:31 ... | Hoja de cálculo d... | 69 KB | |
| ASFALTO-SBS 0% | 30/10/2009 09:25 ... | Hoja de cálculo d... | 317 KB | |
| ASFALTO-SBS 4% | 30/10/2009 09:25 ... | Hoja de cálculo d... | 215 KB | |
| ASFALTO-SBS 8% | 30/10/2009 09:26 ... | Hoja de cálculo d... | 128 KB | |
| ASFALTO-SBS 14% | 30/10/2009 11:20 ... | Hoja de cálculo d... | 222 KB | |
| Curva Supermaestra1 | 10/10/2008 03:14 ... | Hoja de cálculo d... | 517 KB | |
| Curva Supermaestra2 | 22/10/2008 10:08 ... | Hoja de cálculo d... | 495 KB | |
| Curva Supermaestra3 | 06/12/2008 08:13 ... | Hoja de cálculo d... | 677 KB | |
| Curva Supermaestra4 | 17/06/2010 05:45 ... | Hoja de cálculo d... | 791 KB | |
| Esfuerzo Deformación | 19/10/2009 10:13 ... | Hoja de cálculo d... | 59 KB | |
| Módulo de Young | 20/10/2009 04:56 ... | Hoja de cálculo d... | 476 KB | |
| N1(t,g) | 16/02/2009 07:55 ... | Hoja de cálculo d... | 387 KB | |
| N1(t,g)-14% | 09/03/2009 05:59 ... | Hoja de cálculo d... | 349 KB | |
| regiones de viscosidad... | 02/11/2009 10:33 ... | Presentación de ... | 130 KB | |
| Reómetro | 20/03/2010 08:25 a... | Documento de Mi... | 5,810 KB | |
| Reómetro | 21/07/2010 01:30 ... | Adebe Acrobat D... | 765 KB | |
| Reómetro1 | 20/07/2010 10:28 ... | Documento de Mi... | 5,810 KB | |
| SIMULADOR SBS | 22/10/2008 10:08 ... | Hoja de cálculo d... | 98 KB | |
| SIMULADOR WLF | 18/06/2010 04:44 ... | Documento de Mi... | 170 KB | |
| Viscosidad (t,g) | 17/02/2009 08:07 ... | Hoja de cálculo d... | 240 KB | |
| Viscosidad (t,g)-0% | 16/02/2009 07:43 ... | Hoja de cálculo d... | 238 KB | |
| Viscosidad (t,g)-4% | 16/02/2009 07:39 ... | Hoja de cálculo d... | 252 KB | |
| Viscosidad (t,g)-8% | 17/02/2009 03:34 ... | Hoja de cálculo d... | 241 KB | |
| Viscosidad (t,g)-14% | 17/02/2009 08:20 ... | Hoja de cálculo d... | 240 KB | |
| WLF-EXT | 20/07/2010 06:05 ... | Hoja de cálculo d... | 484 KB | |

PRUEBAS DINAMICAS REOLOGICAS

Todas las mediciones dinámicas (reológicas), se efectuaron en el Reómetro Bholin de la **Universidad Autónoma Metropolitana -Iztapalapa, Div. CBI**, usando geometría cono y plato. El espesor de la muestra fue aproximadamente de 1mm.

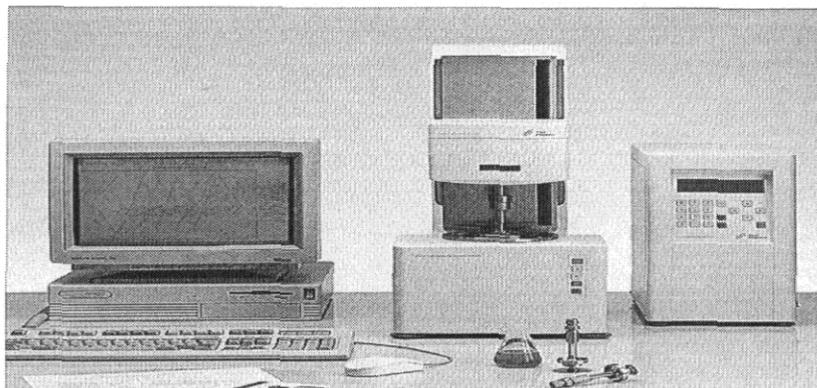
Para obtener resultados satisfactorios es esencial establecer procedimientos exactos de como llevar a cabo las mediciones ya que no siempre se alcanza el estado estable en los periodos de medición y además es importante obtener la relación de dilatación en el gap entre cono y plato ya que las pruebas fueron a diferentes temperaturas.

Las muestras deben tenerse en papel antiadherente y se almacenan 0 °C, para evitar efectos de envejecimiento. El equipo mostrado a continuación no es el equipo usado, pero lo ilustra convenientemente.

Módulos Reológicos G' , G'' , G^* y ángulo fase δ

EQUIPO: REOMETRO

La reología de asfaltos modificados es el nuevo concepto de caracterización de estos materiales, la idea es determinar el grado de rigidez (elasticidad) G' y el grado de fluidez (viscosidad) G'' , y luego agrupar ambos conceptos en G^* y $\tan \delta$ (viscoelasticidad) y de ahí correlacionar parámetros: a) De rodamiento $G^*/\sin \delta$ y b) De fatiga $G^* \sin \delta$



Algunas tablas y/o figuras resultantes, en varios archivos Excel de este anexo están varias del tratamiento de datos

PRUEBAS DE TENSION

Estas pruebas se realizaron por duplicado en un Tensiómetro Instron Mod. 1125 de capacidad máxima de 20000 Lbs., perteneciente a la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa Div. CBI, a una temperatura entre 23 °C y 25 °C. Los especímenes fueron preparados de acuerdo al método ASTM D-638

ANEXO E

PRUEBAS FISICAS

Para las determinaciones de condición física se usaron los equipos del **Laboratorio de Investigación de Grupo Industrial Alce** siguientes:

Viscosidad: Viscosímetro Brookfield Mod. HAT

Penetración: Penetrómetro Universal Humboldt

Ablandamiento: Equipo de Ring & Ball Universal

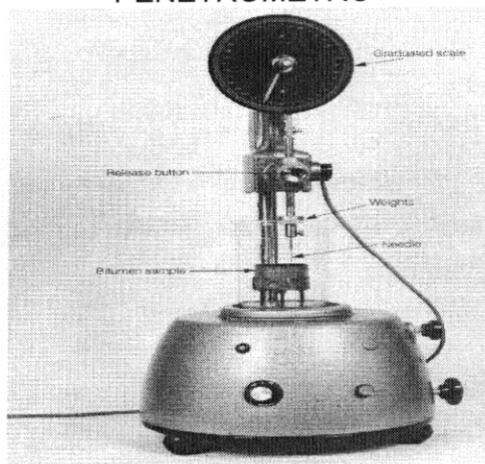
Ductilidad: Ductilómetro Universal Humboldt.

Microscopía de Fluorescencia: Microscopio de Fluorescencia Nikon

VISCOSÍMETRO BROOKFIELD

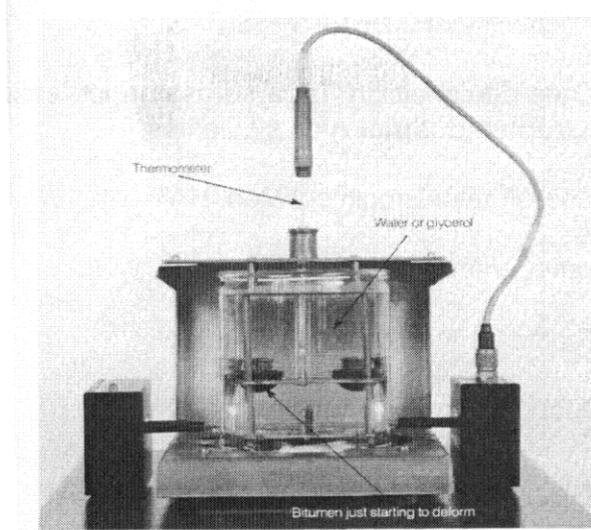


PENETROMETRO



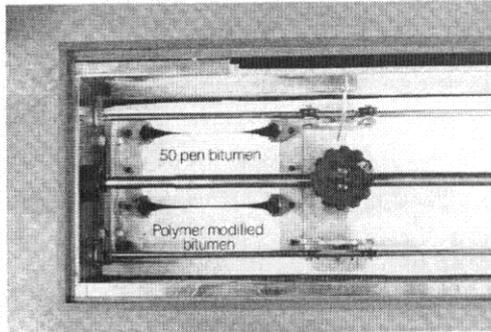
Photograph 5.1 – The penetration test

EQUIPO DE ABLANDAMIENTO

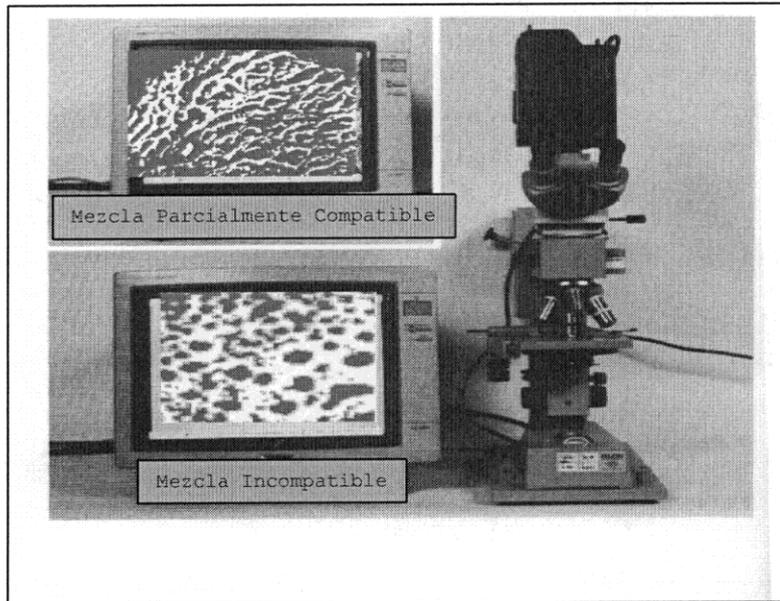


Photograph 5.2 – The softening point test

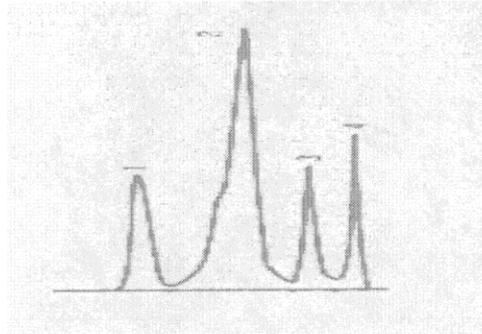
DUCTILOMETRO



MICROSCOPIO DE FLUORESCENCIA



Esta prueba es la mas importante del Control de Calidad a corto y largo plazo, ya que dependiendo de la microestructura se puede apreciar la forma en que las cadenas poliméricas se han distribuido en el asfalto. Si se forma una red del tipo panal de abejas cerrada (mezcla parcialmente compatible) el material ofrece mas resistencia al envejecimiento y por lo tanto la vida útil es mayor, si la red es tipo panal de abejas abierta ó muy dispersa (mezcla incompatible), la vida útil es menor.



| PRUEBA | PICO 1 SATURADO | PICO 2 AROMATICO | PICO 3 RESINA | PICO 4 ASFALTENO |
|--------|--------------------|---------------------|------------------|---------------------|
| 1 | 17.45 % | 55.89 % | 13.4 % | 13.2 % |
| 2 | 15.1 | 58.85 | 13.57 | 12.48 |
| 3 | 17.45 | 55.89 | 13.4 | 13.2 |
| 4 | 15.46 | 55.89 | 13.4 | 15.25 |
| 5 | 15.27 | 57.7 | 13.4 | 13.7 |
| 6 | 15.55 | 57.59 | 13.4 | 13.46 |
| 7 | 15.15 | 54.88 | 13.4 | 16.4 |
| 8 | 15.13 | 55.7 | 13.4 | 15.76 |
| 9 | 15.22 | 54.88 | 13.4 | 16.4 |
| 10 | 15.23 | 54.88 | 13.4 | 15.7 |
| X | 15.27 | 54.7 | 13.49 | 16.22 |
| SD | 0.344 | 0.53 | 0.344 | 0.41 |
| CV % | 2.2 | 0.97 | 2.5 | 2.5 |

IatroScan

Esta medición es fundamental, ya que las propiedades físicas y reológicas dependen de la composición química del asfalto. Así mismo la compatibilidad con los polímeros también depende de la química del asfalto. El cromatógrafo adecuado para esta determinación es el equipo denominado IatroScan, y lo que proporciona es un cromatograma en términos de Asfaltenos y Maltenos.

ANEXO F

Influencia del Solvente en Mezclas Asfalto-SBS

Se hicieron mezclas de Asfalto-SBS desde 0% hasta 100% de SBS, usando un Asfalto Tipo AC-20 de Pemex y un SBS radial Tipo S-411 de Industrias Negromex, junto con Tolueno como disolvente, para determinar propiedades de esfuerzo-deformación. Para conocer el grado de plastificación de la mezcla, debido al tolueno residual, se prepararon muestras previas al 15%,20% y 30% de SBS en Asfalto con diferentes niveles de Tolueno. Soluciones de SBS en Tolueno fueron hechas en las siguientes proporciones 15%, 20% y 30%, para posteriormente ser mezcladas con el Asfalto para obtener las cantidades indicadas previamente.; además se hicieron las mezclas de 15%,20% y 30% de SBS en Asfalto sin Tolueno.

En la Tabla F1, se indican las cantidades para preparar estas muestras.

| Mezcla Asfalto-SBS | Solución Tolueno-SBS | | | |
|--------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | 100% SBS | 30% SBS | 20% SBS | 15% SBS |
| 15% SBS | 1 45 g SBS 255 g Asf | 2 150 g SBS 255 g Asf | 3 225 g SBS 255 g Asf | 4 300 g SBS 255 g Asf |
| 20% SBS | 5 60 g SBS 240 g Asf | 6 200 g SBS 240 g Asf | 7 300 g SBS 240 g Asf | 8 400 g SBS 240 g Asf |
| 30% SBS | 9 90 g SBS 210 g Asf | 10 300 g SBS 210 g Asf | 11 450 g SBS 210 g Asf | 12 600 g SBS 210 g Asf |

TABLA F1. Cantidades de Solución de SBS en Tolueno y Asfalto para preparar muestras al 15%,20% y 30% SBS en Asfalto.

Las temperaturas de mezclado fueron a 40 °C para las mezclas con solvente y a 180 °C para las mezclas sin solvente (muestras 1,5 y 9). Después de elaborada la mezcla se permitió un tiempo de 48 hrs. para evaporar el solvente a 120 °C en estufa y además se dejaron reposando las muestras 15 días a la intemperie, antes de las pruebas de esfuerzo-deformación, para eliminar todo el solvente residual. Los resultados de esfuerzo-deformación de estas 12 muestras después de la evaporación del Tolueno se dan a continuación en las gráficas de la Figura F1. De acuerdo con los resultados de este estudio previo, se aprecia que elaborando muestras con una solución al 20% de SBS en Tolueno, la influencia del Solvente es menor, con un grado de plastificación de un 5-10%.

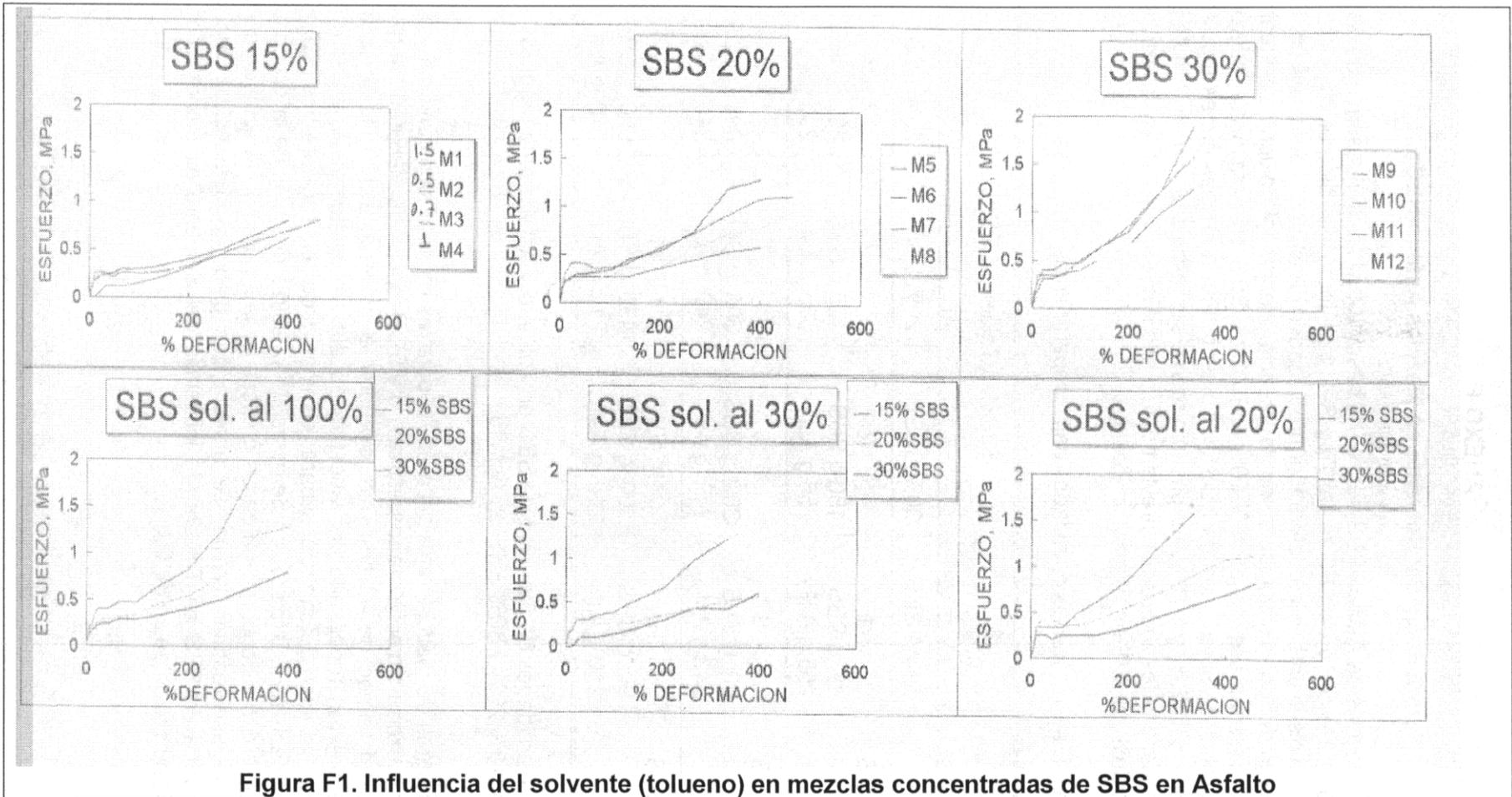


Figura F1. Influencia del solvente (tolueno) en mezclas concentradas de SBS en Asfalto

ANEXO G

PROGRAMA EXCEL PARA CALCULAR $G^* = f(w, T, c)$

```
Ok
LOAD"simwlf
Ok
LIST-150
10 CLEAR
20 CLS
30 INPUT "CONCENTRACION=";C0
40 INPUT "TEMPERATURA=";T
50 INPUT "FRECUENCIA=";W
60 C1=8.4433+.3016*C0+.0084*C0^2
70 C2=69.691+2.9003*C0+.0651*C0^2
80 R=-1111*(C0-.4)/(71+(C0-.4))
90 AC=10^R
100 S=C1*(T-40)/(C2+(T-40))
110 AT=10^S
120 ACT=AC*AT
130 WACT=W/ACT
140 Y=LOG(WACT)/2.3
150 PRINT"C1=";C1
Ok
```

```
150 PRINT"C1=";C1
160 PRINT"C2=";C2
170 PRINT"AT=";AT
180 PRINT"AC=";AC
190 PRINT"ACT=";ACT
200 PRINT"WACT=";WACT
220 PRINT"LogWACT=";Y
230 A=5.5256
240 B=9.529999E-02
250 C=.0262
260 D=.0058
270 G=A+B*Y+C*Y^2+D*Y^3
280 G=10^G
290 PRINT "W=";W;"G=";G
300 GOTO 30
Ok
```

ANEXO G

PROGRAMA EXCEL PARA CALCULAR $G^* = f(w, T, c)$

```
Ok
LOAD"simwlf
Ok
LIST-150
10 CLEAR
20 CLS
30 INPUT "CONCENTRACION=";C0
40 INPUT "TEMPERATURA=";T
50 INPUT "FRECUENCIA=";W
60 C1=8.4433+.3016*C0+.0084*C0^2
70 C2=69.691+2.9003*C0+.0651*C0^2
80 R=-1111*(C0-.4)/(71+(C0-.4))
90 AC=10^R
100 S=C1*(T-40)/(C2+(T-40))
110 AT=10^S
120 ACT=AC*AT
130 WACT=W/ACT
140 Y=LOG(WACT)/2.3
150 PRINT"C1=";C1
Ok
```

```
150 PRINT"C1=";C1
160 PRINT"C2=";C2
170 PRINT"AT=";AT
180 PRINT"AC=";AC
190 PRINT"ACT=";ACT
200 PRINT"WACT=";WACT
220 PRINT"LogWaCT=";Y
230 A=5.5256
240 B=9.529999E-02
250 C=.0262
260 D=.0058
270 G=A+B*Y+C*Y^2+D*Y^3
280 G=10^G
290 PRINT"W=";W;"G=";G
300 GOTO 30
Ok
```