

MINISTERIO DE EDUCACION Y JUSTICIA DE LA NACION
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

REOLOGIA DE MEZCLAS DE ASFALTOS
NACIONALES CON POLIMEROS DEL ISOBUTILENO

POR
JORGE OMAR AGNUSDEI

1963

MINISTERIO DE EDUCACION Y JUSTICIA DE LA NACION
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

REOLOGIA DE MEZCLAS DE ASFALTOS
NACIONALES CON POLIMEROS DEL ISOBUTILENO

P O R
JORGE OMAR AGNUSDEI
1963

Trabajo realizado en la Sección Asfaltos del
Laboratorio de Ensayos de Materiales e Investiga-
ciones Tecnológicas (LEMIT) de la Provincia de
Buenos Aires.

Padrino de Tesis:

Profesor Dr. Alfredo Pinilla

Señor Decano

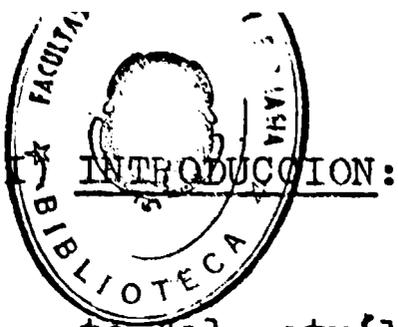
Señores Consejeros

Señores Profesores

Cumpliendo disposiciones reglamentarias, elevo a vuestra consideración mi trabajo de Tesis para optar al grado de Doctor en Química.

Al poner término al presente trabajo quiero dejar constancia de mi profundo agradecimiento al señor Profesor Dr. Alfredo Pinilla, quien aparte de sugerir el tema del trabajo, contribuyó con su experiencia y conocimiento a la realización del mismo.

Agradezco también al señor Director del Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones Tecnológicas, Dr. Pedro J. Carriquiriborde, su gentil colaboración, por haberme permitido trabajar en dicho Laboratorio; al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas que al concederme una beca para realizar este trabajo, hizo posible mi entera dedicación al mismo; a los Licenciados Jaime O. Gainza y Esteban A. Jauregui y a los integrantes de la Sección Asfaltos, por la eficaz colaboración prestada.



El betún asfáltico que se obtiene del fraccionamiento del petróleo, es un sistema coloidal complejo de composición química no muy definida y que posee una serie de propiedades, entre las que podemos citar: adhesividad, impermeabilidad al agua, bajo precio etc., que lo hacen utilizable en numerosas aplicaciones, especialmente en la construcción de caminos y otros usos en la industria. Las características del asfalto de por sí, desempeñan un papel muy importante en el comportamiento y durabilidad de cualquier construcción asfáltica.

Aunque las diferencias en el comportamiento de los asfaltos deriva en gran parte del origen, método de obtención y del tratamiento que ha sufrido antes de la aplicación, la especificación y control de esos materiales resulta a menudo dificultosa.

El asfalto de petróleo es un material de tipo termoplástico y uno de sus mayores inconvenientes es su elevada susceptibilidad térmica, lo cual hace que el material que ejerce su acción cohesiva a temperatura ambiente, pierda consistencia a temperaturas elevadas (durante los meses de verano) y al disminuir su viscosidad pueda ocasionar dificultades en las condiciones de servicio. Por el contrario a bajas temperaturas del orden de 0°C o menos (durante los meses de invierno), ciertos asfaltos se comportan, como sólidos con cierta tendencia a la fragilidad según su consistencia, proceso de elaboración, etc.

Esta elevada susceptibilidad térmica de los betunes de petróleo de destilación directa (mayor aún en ciertos asfaltos y en los asfaltos de cracking), constituye un factor a considerar desde el punto de vista de sus aplicaciones técnicas, ya que en muchas de ellas es necesario contar con materiales cuya consistencia varíe en forma muy ligera con la temperatura.

La incorporación de elastómeros al asfalto, parece ser un buen medio para superar esas dificultades. Los elastómeros no solo mejoran muchas propiedades físicas sino que también según se cree aquellas relacionadas con la durabilidad.

La reducción de la susceptibilidad térmica de los betunes de petróleo a los cambios de temperatura es de considerable interés y ha sido objeto de numerosas investigaciones. Una de las

formas de disminuir dicha susceptibilidad es modificar el asfalto por oxidación con aire, con o sin catalizadores, en plantas de trabajo continuo o discontinuo, tema que ha sido estudiado por numerosos autores (1).

Aparte de esta técnica, en el año 1930 la Rubber Foundation de Delf, Holanda, lleva a cabo una serie de investigaciones sobre el cambio de propiedades de los asfaltos por el agregado de pequeñas cantidades de elastómeros naturales (2). Como resultado de estas investigaciones se encontró que el agregado de tales elastómeros conduce a una disminución de la susceptibilidad térmica, mientras que se produce un incremento del punto de ablandamiento (en el rango de 45 a 65 °C) y la resistencia al impacto. Posteriormente (3) (4) se realizaron trabajos con elastómeros sintéticos, obteniendo resultados similares a los anteriores.

En nuestro país Pinilla (5) y Petroni (6) operando sobre materiales y materias primas distintas realizan estudios de las características de mezclas de caucho en polvo y betunes asfálticos provenientes de petróleos nacionales y extranjeros, llegando para ciertos cauchos y betunes a conclusiones similares a las antes mencionadas. Merecen citarse entre las sustancias de tipo elastómeros empleadas por distintos autores, los cauchos de tipo natural (latex o caucho en polvo), los tipos Buna y Neopreno, los distintos tipos de GRS, butadieno-acronitrilo, etc.

En este trabajo, se ha procedido a realizar un estudio de las condiciones de flujo de mezclas de asfaltos obtenidos de petróleos crudos nacionales y polímeros del isobutileno, con especial referencia al cambio de la susceptibilidad térmica del asfalto por el agregado de esos elastómeros.

Dicho cambio de propiedades reológicas es de importancia en muchas de las aplicaciones industriales del asfalto y está estrechamente vinculada al comportamiento en servicio cuando el material actúa como adhesivo, relleno de juntas o impermeabilizante.

Acción de los elastómeros sobre el asfalto y factores que influyen en su incorporación.

Cuando se dispersa un elastómero en un betún asfáltico en caliente, desde el punto de vista general, el elastómero debe estar correctamente disperso en el asfalto para tener un máximo

de efectividad. Esta condición es básica para sacar conclusiones reales del fenómeno. Van Rooijen (2) estudió el mecanismo de la incorporación de polvo de caucho en el asfalto caliente, admitiendo que las partículas de caucho, en polvo fino, se dispersan selectivamente, adsorbiendo los hidrocarburos ligeros del medio de dispersión del betún (maltenos), formando un nuevo sistema disperso. Los granos de caucho, que se hinchan 5 a 6 veces su volumen, están dispersos en un betún asfáltico el cual es del mismo tipo que el original pero que resulta más duro.

Esta hipótesis explica el porque del aumento del punto de ablandamiento, caída de la penetración y formación aparente de un betún de características similares al tipo de soplado. En lo que se refiere al aumento de resistencia al impacto, Van Rooijen no encuentra una explicación clara a este fenómeno.

Respecto a los elastómeros sintéticos, el mecanismo de incorporación al asfalto parece ser similar al descrito anteriormente para elastómeros naturales.

Benson (3) cree que el proceso de dispersión de los elastómeros se produce en tres etapas: 1) Dispersión de las partículas del elastómero en el asfalto; 2) Descomposición o degradación parcial o completa de la partícula en un tamaño molecular o casi molecular, acompañada por una disolución o degradación de la cadena en el asfalto y 3) Reordenamiento estructural, que ocurre entre la micela asfáltica y la molécula del elastómero disuelta dispersa en los maltenos para formar un nuevo material. Si un elastómero no es capaz de dispersarse en las etapas 1) y 2), el mismo existirá simplemente como partículas adherentes individuales y cambiará las propiedades del asfalto solamente como una mezcla física, comportándose el polvo de caucho como un inerte.

Respecto a los factores que influyen en la incorporación de los elastómeros al asfalto, podemos decir: que el elastómero se separará del asfalto si se exceden ciertas concentraciones, aunque una parte del mismo permanezca en solución. Un excesivo calentamiento producirá esta separación y en muchos casos con pérdidas de las propiedades adquiridas con la incorporación del mismo, debido a la termolabilidad del primero. En ciertos casos, el calentamiento resulta perjudicial, debido a la disminución de la solubilidad con el aumento de la temperatura y en otros el elastómero

puedo ser redispersado por medio de agitación y calor, a diferen⁴cia de otros en que este fenómeno es difícil de realizar.

Algunas características del asfalto pueden afectar la incorporación de los elastómeros, a saber:

- a) Origen del petróleo que produce el asfalto.
- b) Método de elaboración.

Estos aspectos se refieren sobre todo a la composición de los productos en cuanto a su contenido de hidrocarburos aromáticos y alifáticos.

Los elastómeros son generalmente más solubles o dispersables en solventes de tipo aromático, de ahí que la relación aromático-alifático jugará un papel importante en el grado de dispersión del elastómero en la mezcla.

El origen del petróleo crudo del cual se obtiene el asfalto influye en lo que se refiere a la peptización y dispersión del elastómero. En general en asfaltos de Venezuela y Colombia obtenidos por destilación directa con ayuda de vapor y vacío, se ha encontrado que los elastómeros son fácilmente dispersables (3). Los asfaltos obtenidos de otras fuentes pero del mismo tipo requieren cantidades considerablemente mayores de elastómeros para obtener el mismo efecto en cuanto se refiere a la susceptibilidad térmica y fluencia.

Finalmente podemos citar respecto a los métodos de refinación como ya se ha indicado anteriormente, que los asfaltos obtenidos por destilación directa con vacío, muestran en general buen poder dispersante, pero ello no obstante, asfaltos obtenidos por otras técnicas podrían emplearse con ese fin.

I) REOLOGIA

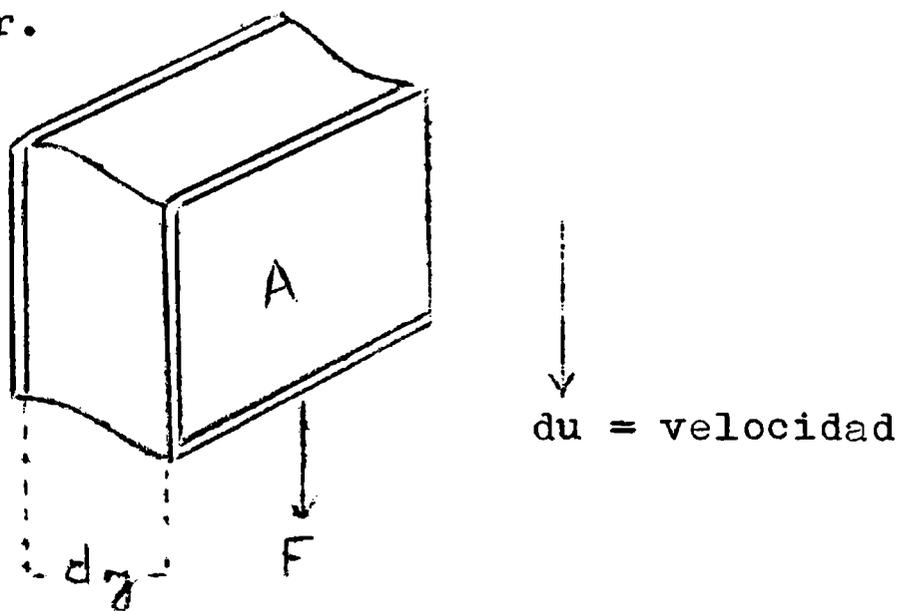
La reología o ciencia del fluir de la materia tiene numerosas aplicaciones en el estudio de comportamiento de materiales. Para el caso particular de los betunes asfálticos los estudios reológicos son importantes ya que se refieren al flujo de los materiales termoplásticos, y las condiciones de dicha fluencia están estrechamente relacionadas con sus aplicaciones técnicas, así como en la identificación de betunes, medida de susceptibilidad térmica, etc.

Pasaremos ahora a exponer las generalidades y principios fundamentales de la reología.

II-1) Principios fundamentales. (7)

II-1-1) Viscosidad de fluidos Newtonianos:

Considerando una capa de fluido entre dos planos paralelos que se encuentran a una distancia dy , mientras que uno de los planos se mantiene fijo, al otro se le aplica una fuerza F , esta fuerza será balanceada por una fuerza interna en el fluido debida a su viscosidad. Para un fluido Newtoniano en flujo laminar, el esfuerzo de corte es proporcional a la velocidad de fluir.



$$\frac{F}{A} = \tau = \mu \frac{du}{dy} \quad (1)$$

$$\tau = \mu \gamma \quad (1)$$

μ = viscosidad Newtoniana

$$\gamma = \text{velocidad de fluir} = \frac{du}{dy}$$

Si el área del plano es 1cm^2 , cuando se requiera una fuerza de una dina para mover dicho plano con una velocidad de un $\text{cm} \times \text{seg.}$, con respecto al otro plano, ubicado a 1cm de distancia, el fluido entre los planos tendrá la viscosidad de un Poise.

$$1 \text{ poise} = \frac{\text{dina} \cdot \text{seg}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{gr}}{\text{cm} \cdot \text{seg}}$$

La viscosidad depende solamente de la temperatura y la presión, siendo independiente de la velocidad de fluir, ecuación (1). En este caso la viscosidad sola, caracteriza al fluido. El comportamiento Newtoniano lo presentan en general los líquidos, gases y soluciones de bajo peso molecular, no así las suspensiones coloidales y de polímeros donde las estructuras moleculares son muy grandes.

El diagrama relacionando velocidad de fluír y esfuerzo de corte para fluídos Newtonianos, se denomina curva de flujo, la misma es una línea recta cuya pendiente es la viscosidad, tal como se puede apreciar en la figura N° 2, caracterizando esta última completamente al fluído.

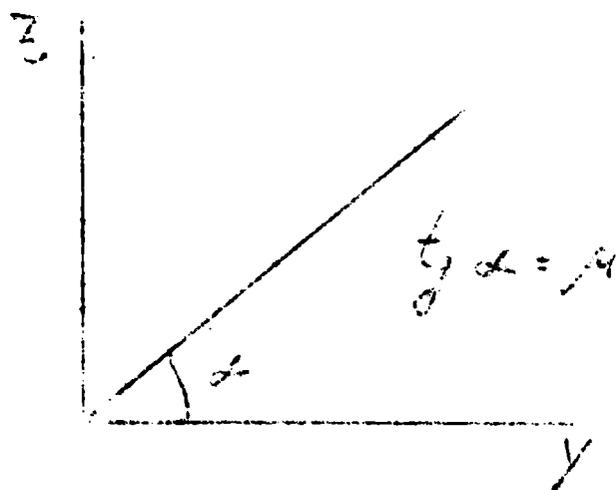


Figura 2

La inversa de la viscosidad se denomina fluidez, siendo su unidad el rhe. $f = \frac{1}{\mu}$

II-1-2) Fluídos no Newtonianos:

Estos fluídos se caracterizan por poseer una curva de flujo no lineal, por lo tanto su viscosidad no es constante a una presión y temperatura dada, dependiendo su forma de fluir de su origen e historia del aparato en el cual se ensaya y desde luego de la velocidad de fluír.

Estos fluídos podemos subdividirlos en tres grupos:

II-1-2-1) Fluídos no Newtonianos cuyo flujo es independiente del tiempo de deformación:

Comprenden a aquellos fluídos en los cuales la velocidad de fluír es solamente una función del esfuerzo de corte. Estos fluídos responden a la siguiente ecuación:

$$y = f(z) \quad (2)$$

Tales fluídos se denominan "fluidos viscosos no Newtonianos". Los mismos pueden subdividirse en tres subgrupos distintos según la naturaleza de la función de la ecuación (2), los mismos son:

- a) Plásticos de Bingham
- b) Fluidos dilatantes
- c) Fluidos pseudoplásticos

y las curvas típicas de flujo para estos tres fluidos se indican en la figura 3, en la que también se ha incluido la curva típica de flujo de un fluido Newtoniano.

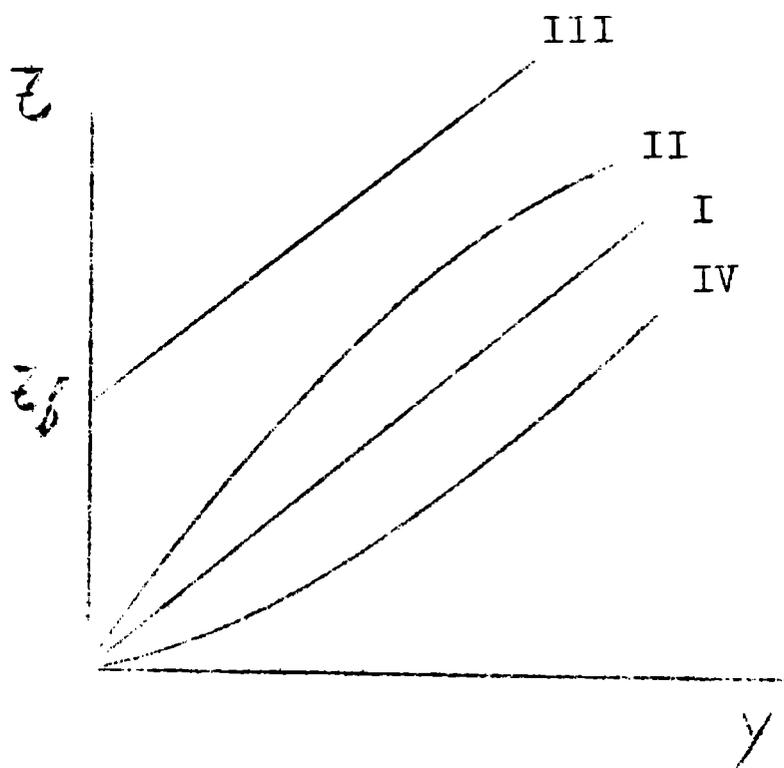


Figura 3

- I) Newtoniano
- II) Pseudoplástico
- III) Plástico de Bingham
- IV) Dilatante

a) Plásticos de Bingham:

Este tipo de material se caracteriza porque a partir de un cierto valor del esfuerzo de corte, τ_f , el mismo fluye como un líquido Newtoniano.

τ_f se denomina valor de fluencia y es la fuerza que debe excederse para que el material comience a fluir. La ecuación para el plástico de Bingham puede ser escrita así:

$$\tau - \tau_f = \mu_p \gamma \quad (3)$$

siempre

$$\mu_p = \frac{1}{m}$$

μ_p = viscosidad plástica

m = movilidad

la movilidad corresponde a la fluidez de los líquidos Newtonianos,

dado que esta última es la movilidad cuando $\zeta_f = 0$, (8) (9) (10),

La explicación de este fenómeno (7) es que el fluido en reposo posee una estructura posiblemente tridimensional de una rigidez tal, que es capaz de resistir cualquier esfuerzo menor al de valor de fluencia. Superado éste la estructura se debilita completamente y el sistema se comporta como un fluido Newtoniano bajo un esfuerzo de corte $\zeta - \zeta_f$

Ejemplos de estos materiales son los barrotes de perforación, pinturas al aceite, etc.

b) Fluidos pseudoplásticos:

Estos fluidos muestran una curva de flujo en la cual la razón del esfuerzo de corte con la velocidad de fluir, denominada viscosidad aparente, cae progresivamente con el esfuerzo de corte. Esta curva llega a ser lineal solamente a altas velocidades de fluir y por lo tanto a ésta pendiente límite, se la llama viscosidad a esfuerzo infinito.

Otra característica de esta forma de fluir es que las curvas de flujo no presentan valor de fluencia real sino matemático.

Representando en gráfico log-log la velocidad de fluir en función del esfuerzo de corte, se obtiene una recta cuya pendiente está entre cero y la unidad. Como resultado de esto se establece una relación empírica conocida como la "Ley de potencia" que vincula ambas relaciones.

$$\zeta = K y^n \quad (4)$$

donde K y n son constantes ($n < 1$).

K es una medida de la consistencia del fluido, cuando mayor es su valor, más viscosidad aparente tiene el fluido.

n es una medida del grado de comportamiento no Newtoniano y cuanto más grandes son las desviaciones de la unidad, mayores son las propiedades no Newtonianas del fluido.

La interpretación física de la pseudoplasticidad, es que probablemente se deba a que con el incremento de la velocidad de fluir, las partículas o moléculas asimétricas son progresivamente alineadas, de ahí que la viscosidad aparente decrece con el aumento de la velocidad de fluir, hasta que no sea posible más alineación, llegando la curva de flujo a ser lineal. Este tipo de comportamiento es presentado por soluciones de polímeros de alto peso mo-

lecular.

c) Fluídos dilatantes:

Tales fluídos se caracterizan por no presentar al igual que los pseudoplásticos valor de fluencia, pero en este caso la viscosidad aparente aumenta con el incremento de la velocidad de fluír. También para este caso es aplicable la "Ley de potencia", pero en este caso el valor del índice n es mayor que la unidad.

Un comportamiento tal es presentado por suspensiones con alto contenido de sólidos.

Esta forma de fluír puede atribuirse a que cuando tales suspensiones se encuentran en reposo, el líquido de los mismos es suficiente para llenar los vacíos, dado que el número de estos es mínimo. Al deformar la suspensión a bajas velocidades de fluír, el líquido alcanza a lubricar el movimiento de una partícula frente a la otra, dado que las fuerzas son considerablemente pequeñas. Al incrementar la velocidad de fluír la estructura se rompe y el material se dilata ligeramente, aumentando el volumen de los vacíos. En consecuencia el líquido es insuficiente para lubricar la nueva estructura y la fuerza aplicada debe ser mayor, causando un incremento de la viscosidad aparente con la velocidad de fluír.

Ejemplo de este tipo de comportamiento son las pastas espesas de almidón.

-1-2-2) Fluídos no Newtonianos dependientes del tiempo de deformación:

Comprenden a aquellos fluídos cuya viscosidad aparente no solamente es función de la velocidad de fluír sino también del tiempo de deformación. Por lo tanto no pueden ser descriptos por la ecuación (2).

Estos fluídos los podemos clasificar en:

- a) Fluídos tixotrópicos
- b) Fluídos reopécticos

a) Fluídos tixotrópicos: Son aquellos fluídos que al ser deformados su viscosidad aparente disminuye con el tiempo, por una destrucción progresiva de su estructura. La tixotropia es un proceso isotérmico y reversible, ya que después de dejar reposar el fluído la estructura se reconstruye gradualmente con el tiempo.

Cuando se grafica velocidad de fluír frente a esfuerzo de corte, si se grafica primero el incremento de velocidad de

fluir a una velocidad constante y luego el decrecimiento de la velocidad de fluir a velocidad también constante, se obtiene lo que se denomina "ojal de histéresis", tal como lo muestra la figura Nº 4.

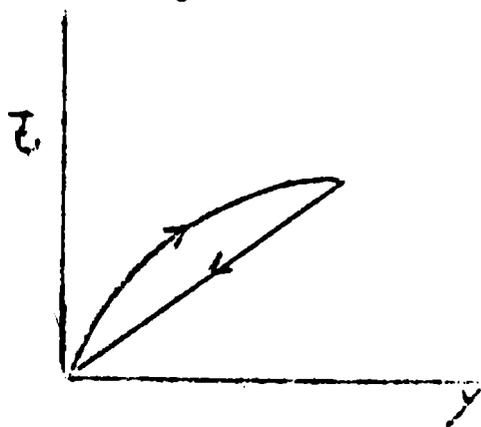


Figura Nº 4

Son ejemplos de este tipo de comportamiento, las pinturas, las pastas de arcillas montmorilloníticas, etc.

b) Fluídos reopécticos: Incluye a aquellos fluídos en los cuales se produce una gradual formación de estructura cuando es deformado, con el consiguiente aumento de la viscosidad aparente. Este comportamiento es observado en una suspensión acuosa de pentóxido de vanadio y bentonita.

II-1-2-3) Fluídos viscoelásticos:

A este tipo de fluído corresponden los betunes asfálticos y las breas. Un material viscoelástico es aquel que presenta propiedades elásticas y viscosas simultáneamente; aunque el material puede ser viscoso, exhibe cierta elasticidad. El comportamiento viscoelástico depende fundamentalmente en los betunes, de la temperatura y del tiempo de aplicación del esfuerzo.

II-2) Reología de betunes asfálticos:

Como resultados de numerosas investigaciones se ha llegado a la conclusión que betunes asfálticos obtenidos por reducción directa con ayuda de vapor y vacío, de petróleo de base asfáltica, se comportan en primera aproximación a temperatura ambiente, mayores de 10 °C, como líquidos Newtonianos. (8) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17). En este caso la viscosidad es independiente del esfuerzo de corte, cumpliéndose la ley Newton, (ecuación 1) representada en el gráfico de la figura Nº 2, aunque otros tipos de betunes como los de cracking pueden ser Newtonianos. En cambio con betunes procesados por soplado con aire caliente, de crudos de base mixta o de mezclas con base asfáltica, como así también betunes obtenidos por reducción directa

con ayuda de vapor y vacío de crudos de base mixta, acusan un comportamiento no Newtoniano o Pseudoplástico, mostrando un flujo complejo. En estos materiales la viscosidad aparente es función del esfuerzo de corte, como lo indica la figura N° 3. Aplicando la ecuación 4, es decir la ley de potencia (7) revela que si la pendiente n de la recta, que se obtiene graficando el log. de la velocidad de fluir frente al log. del esfuerzo de corte, que mide el grado de complejidad del flujo, como se dijo anteriormente, es igual a la unidad, K es la viscosidad absoluta ya que las ecuaciones 4 y 1 son iguales.

Los asfaltos que muestran flujo complejo tienen generalmente valores de n menor de la unidad (15).

Un tipo de diagrama reológico importante y objetivo, se obtiene representando la velocidad de deformación en función del tiempo, a temperatura y esfuerzo de corte constante (11) (18).

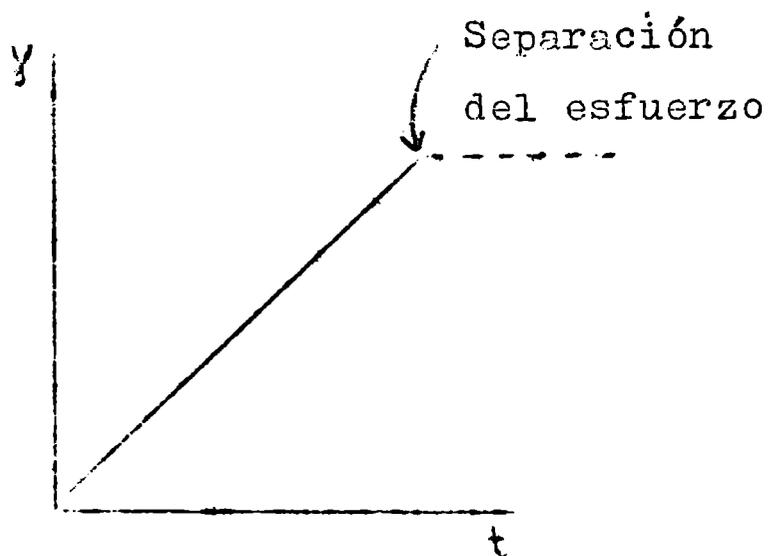


Figura 5

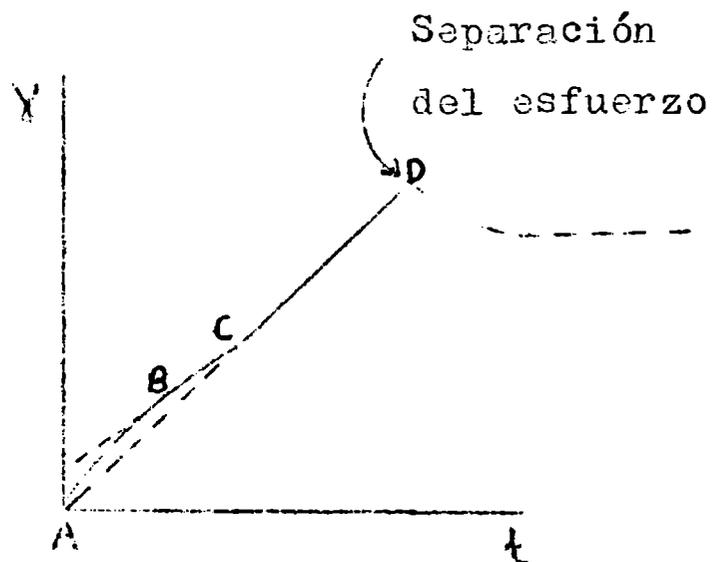


Figura 6

Mediante estos diagramas se ha interpretado el comportamiento reológico de los betunes asfálticos. Pueden presentarse los siguientes casos.

a) El representado por la figura 5, muestra un caso de naturaleza simple. Durante la deformación el material se comporta de acuerdo a la ley de Newton ya que la deformación es proporcional al tiempo. Cuando el esfuerzo es separado el material no ofrece tendencia alguna para recuperar su posición inicial, es decir a no modificar su estado final.

b) La figura 6 muestra un comportamiento más complejo. La parte AB de la curva representa una deformación debida a la acción conjunta de componentes elástica retardada y viscosa. La parte BC, la cual se hace lineal con el tiempo, corresponde a la región viscosa pura, los tiempos de esta parte de la curva no pueden emplearse para el cálculo de la viscosidad, ya que la velocidad de deformación no es constante.

Para el cálculo de la viscosidad absoluta, para el esfuerzo de corte empleado, se emplean los tiempos de la región CD, ya que ésta extrapolada pasa por el origen. Finalmente al suprimir el esfuerzo el material tiende a recuperar su posición inicial, pero queda siempre una deformación remanente que no se recupera.

El comportamiento reológico de los betunes asfálticos esta relacionado con su estructura coloidal. Nellensteyn (19) ha desarrollado una teoría sobre la estructura coloidal del asfalto, según la cual contiene tres grupos de componentes principales:

- 1º) El medio: constituido por los maltenos o constituyentes aceitosos.
- 2º) La porción liófila o cuerpos protectores: constituida por las resinas asfálticas.
- 3º) La porción liófoba: compuesta de partículas coloidales de carbono elemental.

En el sistema formado por estos tres grupos, la fase dispersa esta formada por los dos últimos grupos, estos son los constituyentes de la micela asfáltica (correspondiente a los asfaltenos). La estabilidad del sistema depende en primer lugar de la interacción entre la micela y el medio de dispersión o maltenos.

Algunos investigadores (12) (20) (21) indican que aquellos materiales que poseen una incompleta peptización de los asfaltenos en el medio de dispersión o maltenos, presentan un fluír complejo, similar a un gel, mientras que si los asfaltenos están bien peptizados la forma de fluír es simple.

Que los asfaltenos esten o no bien peptizados, es función de su naturaleza y fundamentalmente, de la naturaleza del medio de dispersión, ya que si los maltenos son de carácter aromático, el alto poder dispersante de los mismos produce un fluír viscoso puro. En este grupo entrarían los betunes obtenidos por reducción directa, de crudos de base asfáltica y los obtenidos por

cracking y otros procesos. En cambio si los maltenos tienen un contenido elevado de hidrocarburos parafínicos, se obtiene en la mayoría de los casos un flujo complejo. Este comportamiento en el flujo es característico de los asfaltos a temperatura ambiente o similares.

A elevadas temperaturas, bastante superiores a su punto de ablandamiento, los asfaltos adquieren la característica de soluciones ideales, el tipo de flujo es puramente viscoso (22) o tiende a serlo.

Las propiedades reológicas de los betunes y su estructura coloidal, están ligadas a la susceptibilidad a los cambios de temperatura, propiedad importante de conocer en la práctica. En muchos casos los betunes son aplicados en caliente, con el objeto de disminuir su viscosidad, por lo tanto la relación viscosidad-temperatura es importante para conocer la temperatura óptima de aplicación para un fin determinado así como su comportamiento en la estructura.

Entre las investigaciones realizadas sobre el tema, podemos citar las efectuadas por Lee y Warren (17), quienes operando con un viscosímetro conicilíndrico determinaron la curva viscosidad-temperatura, en un amplio rango de esta última. Como resultado de las mismas se ve que las curvas presentan una porción recta a bajas temperaturas (10 a 40°C aproximadamente), a igual conclusión llegan Scheweyer, Coombs y Traxler (23) operando en el rango de 15 a 35°C.

Neppe (24) ha estudiado bibliográficamente la susceptibilidad térmica, mencionando varias formas de representación de las curvas de susceptibilidad.

En nuestro país, recientemente Pinilla y colaboradores (25), han determinado la curva de susceptibilidad térmica de asfaltos argentinos en el rango de 10 a 160 °C, empleando el viscosímetro conicilíndrico y el Brookfield, demostrando que el betún de Comodoro Rivadavia mantiene su flujo no Newtoniano aún a 60 °C, pero que a 140 °C el mismo parece ser Newtoniano.

En cambio, nada se conoce en nuestro medio sobre la susceptibilidad térmica de mezclas de asfaltos argentinos y distintos polímeros, como el isobutileno, información que no solo tiene importancia desde el punto de vista científico, sino que puede ser

de interés en algunas aplicaciones industriales, en las cuales se hace necesario disminuir la susceptibilidad térmica de los ligantes, adhesivos o impermeabilizantes en los cuales el betún asfáltico juega un importante rol, razón por la cual se ha desarrollado el presente trabajo.

III) MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS.

III-1) Betunes asfálticos:

Se utilizaron tres tipos de betunes asfálticos, dos de ellos eran de origen nacional, sobre cuyo comportamiento en mezclas con poliisobutileno no existen referencias bibliográficas.

a) Bitalco mezcla: Obtenido por mezcla de aproximadamente 20% de betún procedente de la reducción directa de un petróleo crudo de Challacó y el resto también obtenido por reducción directa de un petróleo crudo de Comodoro Rivadavia. Esta mezcla se usa comunmente en pavimentación en el rango de penetración 70-100, en nuestro caso penetración 85.

b) Asfasol H: Obtenido por oxidación con aire de mezclas de asfaltos argentinos, de mayor consistencia que el anterior, penetración 37.

c) Betún asfáltico obtenido por reducción directa con ayuda de vapor y vacío de un crudo proveniente de Venezuela, el comportamiento de este último se toma como de comparación, su penetración es de 75.

Las características de los mismos se indica más adelante.

III-2) Polímeros del isobutileno:

Los polímeros del isobutileno ofrecen una nueva serie de posibles aplicaciones, por la excelente resistencia a la acción de los productos químicos, la ausencia de sabor y olor, resistencia al envejecimiento y por las posibilidades de su combinación con el caucho y otros elastómeros y plastómeros.

Estos polímeros se obtienen por polimerización catalítica del isobutileno. Entre los catalizadores más empleados (26) se encuentran el trifluoruro de boro y el cloruro de aluminio, llevándose a cabo el proceso a baja temperatura, cuanto menor sea esta, mayor será el incremento del peso molecular.

(28), que va desde el Oppanol B₁ al B₂₀₀. Para nuestro caso hemos elegido los polímeros B₁₀ y B₁₅, estos tipos son masas de color claro de elevada viscosidad y pegajosidad, siendo dispersables en el asfalto. Su uso se encuentra recomendado en la bibliografía técnica.

Los subíndices 10 y 15 indican en forma abreviada el grado de polimerización de los polímeros, ya que los mismos poseen un peso molecular de 10.000 y 15.000 aproximadamente.

IV) PARTE EXPERIMENTAL

IV-1) Preparación de las mezclas de asfalto y polímeros.

Teniendo en cuenta la similitud química de los componentes de los asfaltos de petróleo y los polímeros en estudio, parecería "a priori" que dicha dispersión puede hacerse con suma facilidad y en cualquier proporción. Sin embargo es necesario tomar algunos recaudos para lograr una correcta dispersión, sobre todo con los polímeros de alto peso molecular y también para no prolongar el calentamiento del asfalto que puede ser así parcialmente alterado.

Las mezclas fueron preparadas a dos concentraciones: 5 y 10 % en volumen de la siguiente manera: el polímero previamente pesado en un recipiente enlozado, se coloca junto al betún asfáltico, en una estufa a 150 °C, por espacio de media hora. Luego se incorpora la cantidad necesaria de betún al polímero y se procede a agitar la mezcla por medio de un agitador tipo turbina que gira a 1.500 r.p.m.

Las mezclas con 5% de ambos polímeros y la de 10% de Oppanol B₁₀ no ofrecen dificultad alguna para obtener una buena homogeneización, libre de grumos y burbujas, bastando cinco minutos de agitación (durante los cuales la mezcla es calefaccionada suavemente, tratando de no pasar los 150 °C) para tener la muestra en condiciones de ser ensayada.

En cambio, en las mezclas con 10% de Oppanol B₁₅, la incorporación de éste al betún ofrece mayor dificultad, en este caso no debe calefaccionarse la mezcla durante la mayor parte del tiempo de agitación. De esta manera el sistema se torna bastante consistente y el polímero se incorpora más fácilmente y por último se eleva la temperatura a los efectos de completar la homogeneización. El tiempo de agitación total es de quince

minutos.

En ninguno de los casos debe excederse la temperatura en más de 160°C, ya que el poliisobutileno se separa del asfalto (28) y además como se dijo puede alterarse este.

En general la compatibilidad de los polímeros del isobutileno con el asfalto, es función del peso molecular del polímero y el origen del betún. Trabajos realizados por Thomas, Zimmer y otros (29) demuestran, que para un asfalto colombiano, la compatibilidad disminuye a medida que aumenta el peso molecular del poliisobutileno.

IV-2) Métodos de ensayo:

IV-2-1) Sobre los betunes asfálticos:

Se practicaron los siguientes ensayos:

a) Ensayos de rutina: Según norma IRAM Nº 6604, que comprende los siguientes ensayos, cuya técnica exponemos en forma resumida.

Penetración: Es una medida aproximada de la consistencia del asfalto y se realiza permitiendo que una aguja de dimensiones especificadas cargada con un peso de 100 gramos penetre en el material durante un período de 5 segundos. Se expresa la penetración por la profundidad a que la aguja se hunde en el asfalto, medida en décima de milímetro, a una temperatura constante de 25°C (Método ASTM D-5, IRAM 6576).

Punto de ablandamiento (Anillo y esfera): Es también una medida de consistencia a una temperatura determinada. Para realizar el ensayo, un pequeño anillo se llena con el material, dejándose enfriar hasta una temperatura de 25 °C. A continuación se sumerge el anillo en agua o glicerina (en nuestro caso agua), se coloca sobre el asfalto una pequeña bola de acero de medidas normalizadas y se aplica calor al sistema. La temperatura en °C a la cual la bola cae a través del asfalto hasta el fondo del recipiente, se denomina punto de ablandamiento por el método de anillo y esfera.

Ductilidad: Se denomina ductilidad a la distancia en centímetros que una probeta de asfalto de dimensiones y formas determinadas puede estirarse sin romperse. El ensayo se realiza generalmente a 25°C y la velocidad de separación de los dos extremos de la pieza es de 5 cm por minuto, salvo otra indicación

especial.

Punto de inflamación: Es la temperatura mínima a la cual los vapores que se desprenden al calentar el material asfáltico, en determinadas condiciones forma con el aire que se encuentra sobre la muestra una mezcla que se inflama al acercársele una llama en condiciones definidas. Para la determinación se utiliza el aparato Cleveland vaso abierto.

Pérdida por calentamiento en película delgada: Por medio de este ensayo se establece la pérdida de peso, excluida el agua, de betunes cuando se calientan en condiciones normalizadas. El ensayo se lleva a cabo vertiendo 50 gramos de asfalto en un recipiente ancho y de poco fondo, el cual se coloca en estufa durante 5 horas a 163°C. Luego se extrae el material y se pesa determinando la pérdida de las fracciones volátiles. Sobre el residuo se realizan ensayos de penetración y ductilidad. Se considera la pérdida de penetración como un índice de la calidad de los asfaltos, desde el punto de vista del envejecimiento por su calentamiento en usina.

Ensayo de Oliensis: Este ensayo permite individualizar dentro de ciertas limitaciones (30) (31) (32) los betunes que han sufrido un proceso de cracking o sobrecalentamiento durante los procesos de elaboración o aplicación. El ensayo consiste en disolver una pequeña cantidad de asfalto en un solvente de petróleo cuyas características están normalizadas. Luego con una varilla se toma una pequeña porción, haciendo caer una gota sobre un papel de filtro. El ensayo se considera negativo, cuando la mancha obtenida es uniforme, sin núcleo o anillo de color más oscuro en su interior, en caso contrario se considera positivo.

Los detalles de estas técnicas pueden consultarse en la norma antes mencionada.

b) Ensayos reológicos: Aparato utilizado

Entre los aparatos utilizados por distintos autores, para estudiar las características de flujo de materiales bituminosos, podemos citar: el viscosímetro de cilindros coaxiales de caída de Segel y utilizado por Pochettino (33) para el estudio de la viscosidad de breas y por Ruíz (8) y Eliçabe (11) en el estudio de asfaltos argentinos.

Otros aparatos utilizados son los viscosímetros rotacionales, como los del tipo de Couette, Hatschek y Searle (34),

muy útiles en el estudio de materiales tixotrópicos, dado que el material puede ser sometido continuamente a esfuerzos. El viscosímetro de Searle fué modificado por Mooney y Ewart (35), quienes para evitar las dificultades debidas a los efectos de los extremos inferiores de los cilindros, modificaron aquellos, haciéndolos de forma ligeramente cónica.

Otro tipo de viscosímetro es el de plato y cono, en el cual el material estudiado es deformado entre un plato liso estacionario y un disco ligeramente cónico que rota, el cual es conducido a distintas velocidades, controladas por un sistema electrónico (7).

La ventaja del viscosímetro de plato y cono es que el material es sometido a velocidad de fluír constante.

Para la realización de nuestro trabajo hemos utilizado un viscosímetro conicilíndrico rotativo del tipo descrito por Mooney y Ewart (35) modificado por Arabian y Ford (36) y utilizado en el Lemit por Elicabe (11) y Pinilla (25). Este aparato presenta la ventaja de permitir un mayor conocimiento de la forma de fluír de los betunes asfálticos dado el amplio rango de esfuerzos de corte, la magnitud de éstos y la amplitud de los tiempos de deformación con los cuales puede trabajarse.

El aparato consta esencialmente de dos cilindros concéntricos de acero inoxidable, sus extremos inferiores terminados en forma cónica tienen un vértice común formado por el punto de apoyo del cilindro interno rotativo. La cupla para producir la rotación del cilindro interno se aplica por medio de un par de pesos, colgados de los extremos de dos hilos, los cuales van arrollados sobre un tambor que lleva solidario un goniómetro sexagesimal, dividido en grados. Con ayuda de un Vernier pueden hacerse lecturas con aproximación de dos minutos de arco. Otros autores (37) en aparatos similares a éste, consideran que la fricción producida por los puntos de apoyo, sumados a la de las poleas por medio de las cuales se realiza el movimiento, es despreciable cuando se miden viscosidades de materiales altamente viscosos, como el caso de los betunes. Mooney y Ewart (35) desarrollaron la teoría hidrodinámica de la región cónica del aparato y dieron una fórmula para la separación angular necesaria de las superficies cónicas con el objeto de tener el mismo gradiente de velocidad, en las regiones cónica.

y cilíndrica.

Una vista del aparato se encuentra en la figura N° 7.

Cálculo de la viscosidad:

Para calcular la viscosidad, cuando la velocidad angular del rotor es constante tenemos que:

$$\mu = k \frac{G}{\omega} \quad (5)$$

Esta fórmula resulta de la integración de la ecuación de Newton donde:

μ = viscosidad absoluta, poise

k = constante determinada por las dimensiones del aparato, cm^{-3}

G = cupla aplicada, dina. cm

ω = velocidad angular del rotor, radián. seg^{-1}

Para el cálculo de la viscosidad se puede modificar la fórmula clásica, considerando que:

$$G = 980.P.d \text{ dina.cm}$$

$$\omega = \frac{2,91.10^{-4}}{t} \psi \text{ radián. seg}^{-1}$$

donde:

P = la mitad de la fuerza total aplicada o peso, gramos.

d = diámetro del tambor más diámetro del hilo, cm.

ψ = ángulo de rotación del cilindro interno, expresado en minutos de arco.

t = tiempo de rotación del cilindro interno, seg.

980 = factor de conversión de la fuerza expresada en gramos a dinas.

$2,91.10^{-4}$ = Factor de conversión de minutos de arco a radianes.

Por lo tanto:

$$\mu = k \frac{980 \cdot d}{2,91.10^{-4}} \cdot \frac{P \cdot t}{\psi}$$

$$\mu = K \cdot \frac{P \cdot t}{\psi}$$

Según Eliçabe (11) el valor de k es $0,93.10^{-3}$; mientras que $K = 31.320$

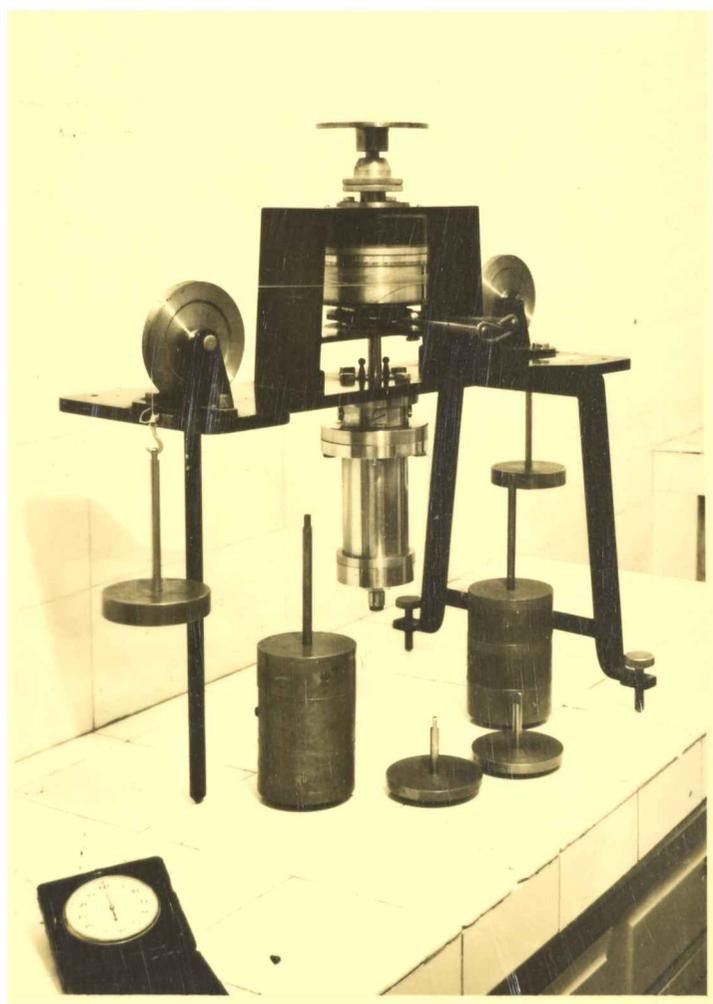


Figure 7

Finalmente tenemos:

$$\eta = 31.320 \frac{P \cdot t}{lQ} \quad (6)$$

Forma de operar:

Separados el rotor y el estator del resto del aparato, (con el rotor bien centrado por medio de un dispositivo adecuado) se los coloca en una estufa a 150-160°C, al mismo tiempo se funden dentro de la estufa unos 300 gramos del betún asfáltico o mezcla a ensayar. El betún fundido se vierte en el espacio anular formado por el rotor y el estator y se prosigue el calentamiento para eliminar burbujas de aire que pueden haberse incorporado al sistema.

El conjunto se enfría en un baño de agua, reponiendo con betún fundido el nivel primitivo que la contracción por disminución de la temperatura hace descender. Se engrasa el betún con una espátula caliente y se arma el aparato.

El conjunto rotor estator se coloca en una baño termostático (Haake), el cual permite trabajar con la precisión de $\pm 0,1^\circ\text{C}$, a la temperatura de ensayo por espacio de una hora. En todas las determinaciones se procedió del mismo modo.

Los ensayos reológicos se efectuaron en la siguiente forma:

1ª) Manteniendo la temperatura, 25 °C, y el esfuerzo de corte, constantes, se determinó la variación de la deformación con el tiempo.

2ª) Manteniendo la temperatura constantes, 25°C se determinó la variación de la velocidad de fluir con el esfuerzo de corte.

3ª) Manteniendo el esfuerzo de corte constante, se determinó la variación de la viscosidad con la temperatura, en el rango de 10 a 50 °C.

2-2) Sobre los polímeros del isobutileno:

Sobre las muestras de Oppanol B₁₀ y B₁₅ se llevaron a cabo los siguientes ensayos:

a) Comportamiento frente a los disolventes:

Resulta de interés conocer el comportamiento de los polímeros frente a distintos tipos de disolventes. En general son solubles en hidrocarburos, pero esta solubilidad disminuye, al aumentar el peso molecular, en solventes de tipo aromático. Muchos compuestos clorados disuelven el poliisobutileno. (26) (38).

b) Densidad:

Esta determinación no es en general sencilla, debido a la elevada viscosidad y pegajosidad del material.

Al Oppanol B₁₀ se lo determinó según norma IRAM. Al B₁₅, dado que contiene ocluidas numerosas burbujas de aire, debió procederse a la disolución del mismo en distintos solventes orgánicos, tetracloreuro de carbono y benceno, determinando la densidad de las soluciones por medio de la balanza de Mohr. Estas determinaciones fueron realizadas a 25 °C. Para el cálculo correspondiente tenemos que:

$$d_m = \frac{100}{\frac{C_1}{d_1} + \frac{C_s}{d_s}} \quad (7)$$

donde:

- d_m = densidad de la mezcla
- C_1 = porcentaje de polímero en peso
- d_1 = densidad del polímero
- C_s = porcentaje de solvente
- d_s = densidad del solvente

Despejando d_1 de la ecuación (7), tenemos:

$$d_1 = \frac{d_m C_1 d_s}{(100 d_s - C_s d_m)}$$

Refiriéndola a densidad relativa:

$$\frac{d_1}{d_o} = \frac{\frac{d_m}{d_o} C_1 \frac{d_s}{d_o}}{\left(100 \frac{d_s}{d_o} - C_s \frac{d_m}{d_o}\right)} \quad (8)$$

Siendo d_o la densidad del agua a la temperatura del ensayo.

Esta fórmula presupone que no hay interacción entre el polímero y el solvente, lo cual ha sido verificado para el caso que estudiamos pues la densidad obtenida coincide con la de la bibliografía.

c) Comportamiento reológico:

A los efectos de tener una idea de la viscosidad de los polímeros, se procedió a determinarla utilizando el viscosímetro de Green (39), este aparato permite conocer las características de fluencia de los materiales, ya sean: Newtonianos, plásticos, pseudoplásticos dilatantes, etc. Para efectuar la determinación se coloca el material en la copa del aparato, la cual puede girar a

distintas velocidades. Un cilindro estacionario y centrado dentro de la copa suspendido de un resorte helicoidal calibrado, registra por medio de un dial, la deflexión producida por el material en ensayo, al ser sometido a distintas velocidades de giro.

Este aparato no resultó adecuado por cuanto al realizar la determinación se producía un descenso brusco en las lecturas efectuadas en el aparato como consecuencia de la formación de canales en el seno del polímero. En vista de ello se utilizó el viscosímetro Sincroelétrico de Brookfield modelo HBT (7). No suministrando este aparato los valores de los esfuerzos de corte correspondientes a las distintas velocidades de giro y rotores, se calculó, para tenerlo como dato ilustrativo, los esfuerzos correspondientes al rotor Nº 7, a distinta velocidad de giro, ya que por la configuración geométrica de este rotor, permitía hacerlo. En cambio con los otros rotores empleados, por poseer los mismos una forma más complicada, no pudo efectuarse el cálculo, con suficiente aproximación.

Para el cálculo del esfuerzo de corte, en el aparato de Brookfield modelo HBT (rotor Nº 7) hubo de emplearse la teoría de los cilindros rotativos concéntricos (39) en donde:

$$F = \frac{T}{2\pi r^2 h} \quad \text{en la cual}$$

F = esfuerzo de corte, para un cilindro de radio r, entre Rb y Rc.

T = momento torsor debido al esfuerzo cortante F

h = altura del rotor

Rb = radio del rotor cilíndrico

Rc = radio de la copa cilíndrica

Como el esfuerzo varía desde Rb hasta Rc, es necesario calcular un esfuerzo medio para referir las viscosidades.

$$F_{\text{medio}} = \frac{F_b + F_c}{2} = \frac{T}{4\pi h} \left(\frac{1}{R_b^2} + \frac{1}{R_c^2} \right) \quad (9)$$

En el viscosímetro de Brookfield modelo HBT, el total de la escala, 100 divisiones, corresponde a un momento torsor de 57.496 dinas.cm (según la información de los fabricantes del aparato).

El momento torsor correspondiente a una lectura L, será:

$$T = \frac{57.496}{100} L$$

dado que:

$$R_b = 0,158 \text{ cm}$$

$$R_c = 1,750 \text{ cm}$$

$$h = 5,170 \text{ cm}$$

Reemplazando estos valores en la ecuación (9), tenemos:

$$F \text{ medio} = 359,942 \times L \quad (10)$$

Este esfuerzo corresponde a la parte cilíndrica del rotor, no incluyendo el esfuerzo correspondiente a la parte cilíndrica del fondo.

d) Peso molecular de los polímeros del isobutileno:

Muchas han sido las investigaciones que se han llevado a cabo sobre este tema, en primer término debemos citar las llevadas a cabo por Staudinger (40), quien en el año 1930, propone una relación de proporcionalidad entre el peso molecular de un polímero lineal y la razón del incremento de viscosidad con la concentración. Con algunos arreglos llevados a cabo por Kramer y Lansing (40) (41) la misma puede ser escrita de la siguiente manera:

$$[\mu] = K_s \bar{M}_w \quad (11)$$

donde:

\bar{M}_w = peso molecular medio

K_s = constante

$[\mu]$ = viscosidad intrínseca ó razón límite del incremento de viscosidad con la concentración

$$[\mu] = \left[\left(\frac{\mu_r}{c} - 1 \right) \right]_{c=0} = \left[\frac{\ln \mu_r}{c} \right]_{c=0} \quad (12)$$

μ_r = viscosidad relativa

c = concentración en gramos de soluto por 100 cm³ de solución

Posteriormente, Flory (41), (42), (43) determina viscosidad intrínseca de poliisobutileno adecuadamente fraccionado y lo compara con el peso molecular obtenido por el método de presión osmótica, estableciendo una sencilla relación empírica entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular. Este investigador en-

cuentra para las fracciones de alto peso molecular valores diez veces más altos que los obtenidos por extrapolación con la ecuación 11, de Staudinger.

La ecuación propuesta por Flory es la siguiente:

$$\log M = 5,378 + 1,56 \log [\mu] \quad (13)$$

o bien:

$$[\mu] = K M^a$$

donde:

$$K = 3,60 \times 10^{-4}$$

$$a = 0,64$$

IV-2-3) Ensayos sobre las mezclas de betún asfáltico más poliisobutileno

a) Ensayos de rutina:

Se realizaron ensayos de penetración y punto de ablandamiento, según Norma IRAM (44), con estos valores, igualmente para los betunes asfálticos, se calcula el índice de penetración de Pfeiffer (13), que es una medida de la susceptibilidad térmica.

El índice de penetración para los betunes de petróleo, varía entre -2,5 y + 8. Cuando más negativo es el valor del índice de penetración mayor será la variación de la viscosidad con la temperatura, mostrando en general estos últimos betunes flujo viscoso. El otro caso extremo, es decir cuando presentan índice de penetración muy positivo comprende a los asfaltos tipo gel, los cuales muestran elasticidad y tixotropia. Los que se encuentran comprendidos entre los valores extremos son los llamados betunes de tipo sol o normales, estos presentan elasticidad y muy pequeña tixotropia.

b) Deslizamiento por calor:

Este ensayo, mide el flujo sobre superficies planas de una película de determinado espesor, sobre una superficie inclinada o vertical, durante un cierto tiempo a una temperatura dada. (45).

El mismo consiste en colocar la mezcla a 150 °C, en moldes de bronce amalgamados de 5 x 5 x 0,5 cm, dispuestos sobre una placa de hierro limpia y desengrasada. Se deja enfriar al aire a 20 °C, se retira el excedente de mezcla con una espátula caliente y se desprende el molde. La Placa de hierro con

la película así formada se coloca en una estufa a 70 °C durante media hora, con una inclinación de 45°. Al cabo de ese tiempo la muestra se retira de la estufa y se mide el deslizamiento de la película, expresando su valor en mm.

Este ensayo fué también realizado sobre los betunes asfálticos a los efectos de tomarlos como referencia.

c) Ensayo de choque:

Este ensayo mide la resistencia al impacto de los asfaltos y sus mezclas. El mismo depende de varios factores, a saber: temperatura de ensayo, carga aplicada, origen del betún asfáltico, espesor de la película de asfalto, base sobre la cual se aplica, etc.

Para este ensayo han sido propuestos numerosos métodos, (4) (46) (47). En este trabajo hemos adoptado el método propuesto por Benson (3) (5). El mismo consiste en preparar discos de betún asfáltico o sus mezclas, para ello se procede a colocar las muestras a ensayar en aros de hierro de 86 mm de diámetro por 4,5 mm de altura, los cuales están apoyados sobre placas de bronce amalgamadas. Se dejan una hora al aire, se retira el excedente de betún con una espátula caliente y los discos así preparados se colocan en un baño a 0 °C durante una hora.

El choque se hace desde alturas crecientes por medio de una esfera de acero de 56,7 gr ó 28,2 gr, según el caso. Se determina así la altura, en cm, necesaria para producir la fractura de la probeta, tomándose el valor medio de varios ensayos.

Este ensayo es una medida de la capacidad del material de soportar un impacto (instantáneo) a bajas temperaturas sin romperse; y por lo tanto está vinculado a la resiliencia del mismo.

d) Ensayos reológicos:

Estos ensayos fueron realizados en forma similar a los efectuados sobre los betunes asfálticos, según se indicó en IV-2-1-b.

IV-3) Identificación de las muestras:

Los betunes asfálticos y las mezclas con poliisobutileno las hemos identificado de la siguiente manera:

<u>Muestra A</u>	Asfasol H
Muestra A + 5% Op.10	Mezcla de Asfasol H más 5% de Oppanol B ₁₀
Muestra A + 10% Op.10:	Mezcla de Asfasol H más 10% de Oppanol B ₁₀
Muestra A + 5% Op.15	Mezcla de Asfasol H más 5% de Oppanol B ₁₅
Muestra A + 10% Op.15:	Mezcla de Asfasol H más 10% de Oppanol B ₁₅
<u>Muestra B</u>	Bitalco mezcla
Muestra B + 5% Op.10	Mezcla de Bitalco mezcla más 5% de Oppanol B ₁₀
Muestra B + 10% Op.10:	Mezcla de Bitalco mezcla más 10% de Oppanol B ₁₀
Muestra B + 5% Op.15	Mezcla de Bitalco mezcla más 5% de Oppanol B ₁₅
Muestra B + 10% Op.15:	Mezcla de Bitalco mezcla más 10% de Oppanol B ₁₅
<u>Muestra C</u>	Asfalto de Venezuela
Muestra C + 5% Op.10	Mezcla de Venezuela más 5% de Oppanol B ₁₀
Muestra C + 10% Op.10:	Mezcla de Venezuela más 10% de Oppanol B ₁₀
Muestra C + 5% Op.15	Mezcla de Venezuela más 5% de Oppanol B ₁₅
Muestra C + 10% Op.15:	Mezcla de Venezuela más 10% de Oppanol B ₁₅

- - -

CUADRO N° 1

ENSAYO	Designación de las muestras			Según método
	A	B	C	
Peso específico a 25/25 °C	1,016	0,991	1,025	IRAM 6586
Penetración a 25 °C (100g-5seg.)	37	85	75	IRAM 6576
Ductilidad a 25°C, cm	+ 150	+150	+150	IRAM 6579
Punto de ablandamiento (A y E), °C	57,5	49,0	47,0	IRAM 6578
Punto de inflamación Cleveland, vaso abierto, °C	324	342	340	IRAM 6555
Índice de penetración (Pfeiffer)	-0,1	-0,1	-1,0	IRAM 6604, G 1/2
Pérdida por calentamiento en película delgada, 5 hs. a 163°C %	0,00	0,00	0,83	IRAM 6604, G 3/4
Penetración del residuo a 25°C (100g-5seg.)	25	53	42	IRAM 6576
Ductilidad del residuo a 25°C, cm	58	36	115	IRAM 6579
Ensayo de Oliensis.	Negativo	Negativo	Negativo	IRAM 6594

IV-4-1) Betunes asfálticos:

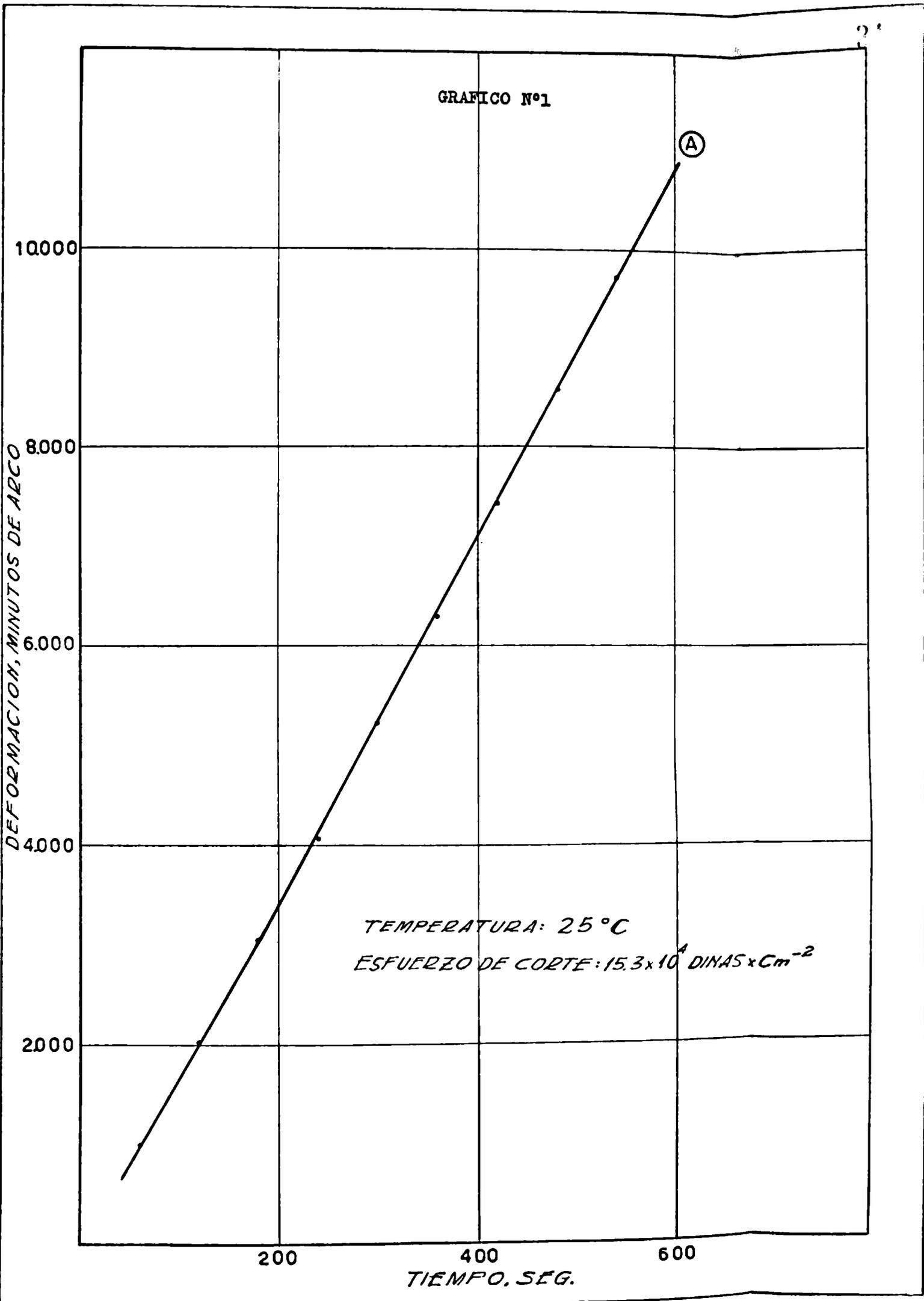
Ensayos de rutina: Los valores obtenidos se encuentran en el cuadro N° 1.

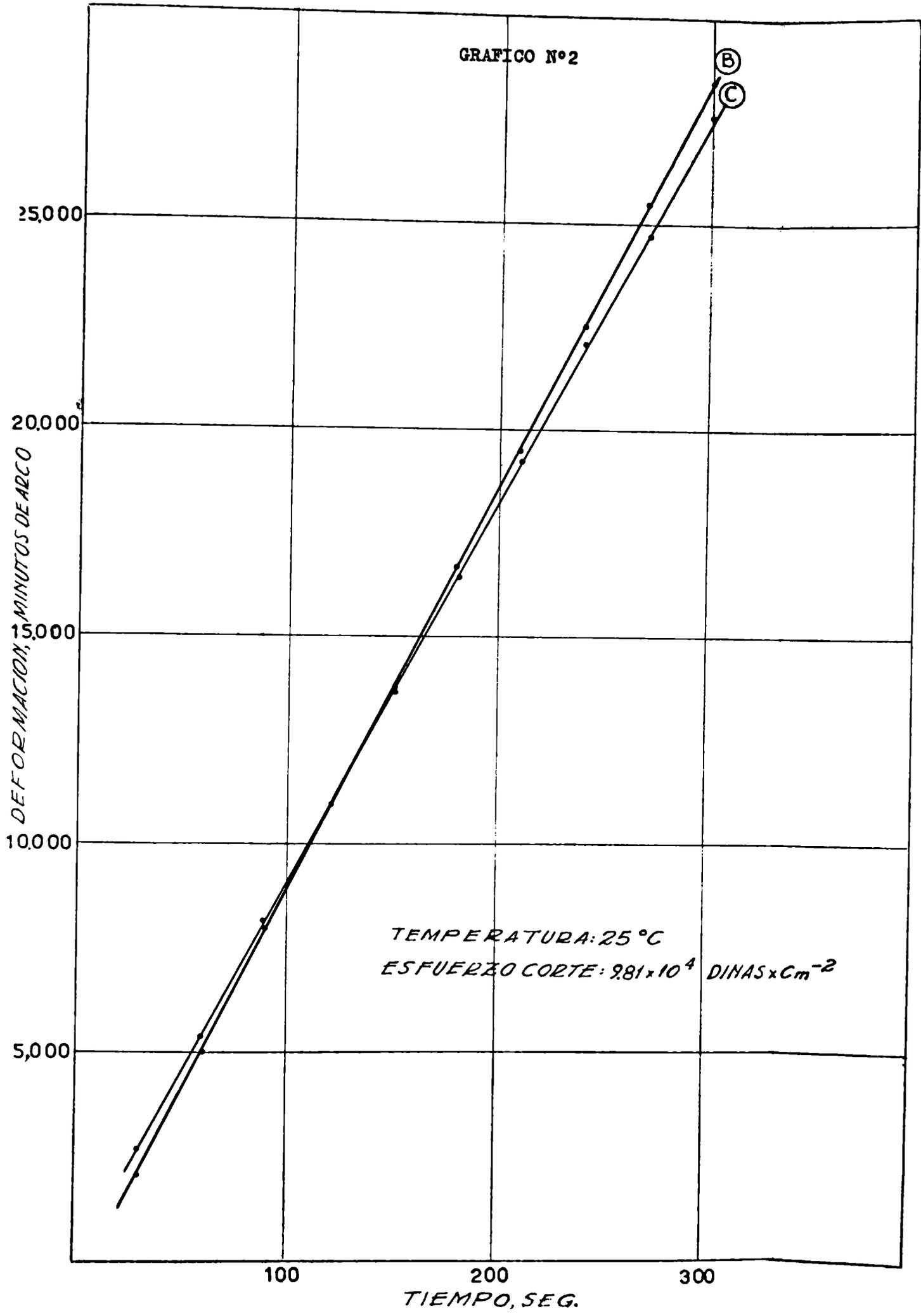
Ensayos reológicos: a) Manteniendo la temperatura, 25°C, y el esfuerzo de corte, constantes, se determinó la variación de la deformación, medida en minutos de arco, con el tiempo, medido en segundos. Para el betún A se utilizó un esfuerzo de corte igual a $15,3 \times 10^4$ dinas x cm^{-2} , los valores obtenidos se encuentran en el cuadro N° 2 y su representación gráfica en el gráfico N° 1. Lo mismo se realizó con los betunes B y C, utilizando en este caso un esfuerzo de corte igual a $9,81 \times 10^4$ dinas x cm^{-2} . Los resultados están registrados en el cuadro N° 3 y gráfico N° 2.

Para obtener las curvas deformación tiempo, el ensayo se realiza de modo que las deformaciones sean acumulativas, es decir el material es deformado continuamente después de aplicar el esfuerzo, hasta la terminación del ensayo.

Cuadro N° 2Viscosímetro conicilíndrico rotativoTemperatura: 25°C \pm 0,1Esfuerzo de corte: $15,3 \times 10^4$, dinas x cm^{-2}

Tiempo, seg.	Deformación, minutos de arco	
	Betún	A
60		1,020
120		2.040
180		3.060
240		4.080
300		5.220
360		6.300
420		7.440
480		8.580
540		9.720
600		10.860





Viscosímetro conicilíndrico rotativo

Temperatura: 25°C ± 0,1

Esfuerzo de corte: $9,81 \times 10^4$, dinas x cm⁻²

Tiempo, seg.	Deformación, minutos de arco		
	Betún	B	C
30		2.400	2.700
60	0	5.100	5.400
90		7.980	8.160
120		10.920	10.920
150		13.800	13.680
180		15.740	16.500
210		19.560	19.260
240		22.500	22.080
270		25.440	24.040
300		28.380	27.660
330		31.320	30.480
360		34.260	33.300

Observando los valores, puede verse que las deformaciones de los tres asfaltos, son prácticamente independientes del tiempo de deformación.

b) Manteniendo la temperatura constante, 25°C, se determinó la variación de la viscosidad y la velocidad de fluir con el esfuerzo de corte. Los valores obtenidos se encuentran en los cuadros N°s 4 y 5, y gráficos N°s 3 y 4 respectivamente.

Con los mismos valores, pero ahora tomando en ordenadas el log del esfuerzo de corte y en abscisas el log de la velocidad de fluir, se han calculado la pendiente de las rectas que dan el exponente n , de apartamiento del fluir Newtoniano. Los valores de n y las rectas se hallan en el gráfico N° 5.

GRAFICO Nº 3

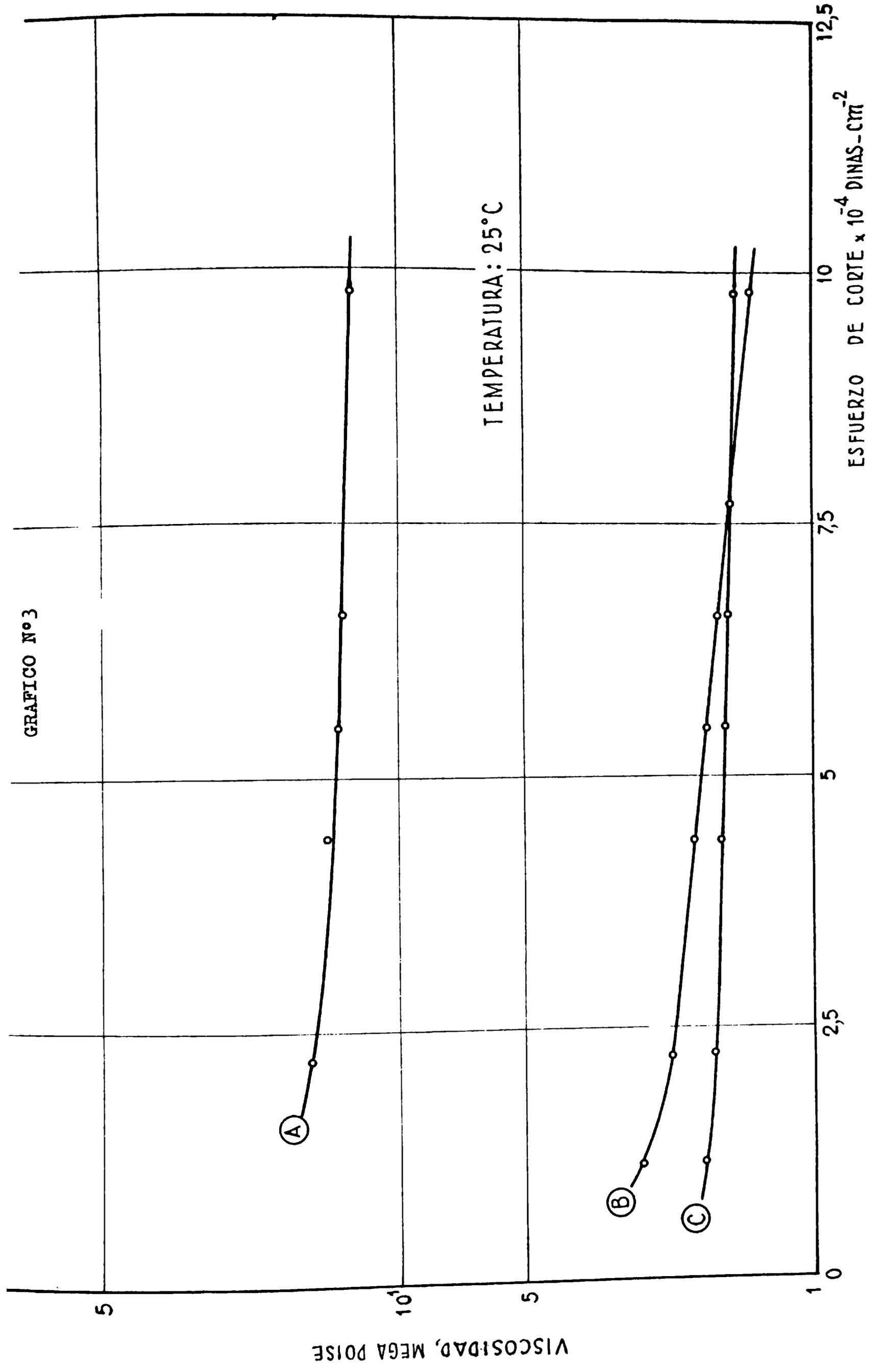
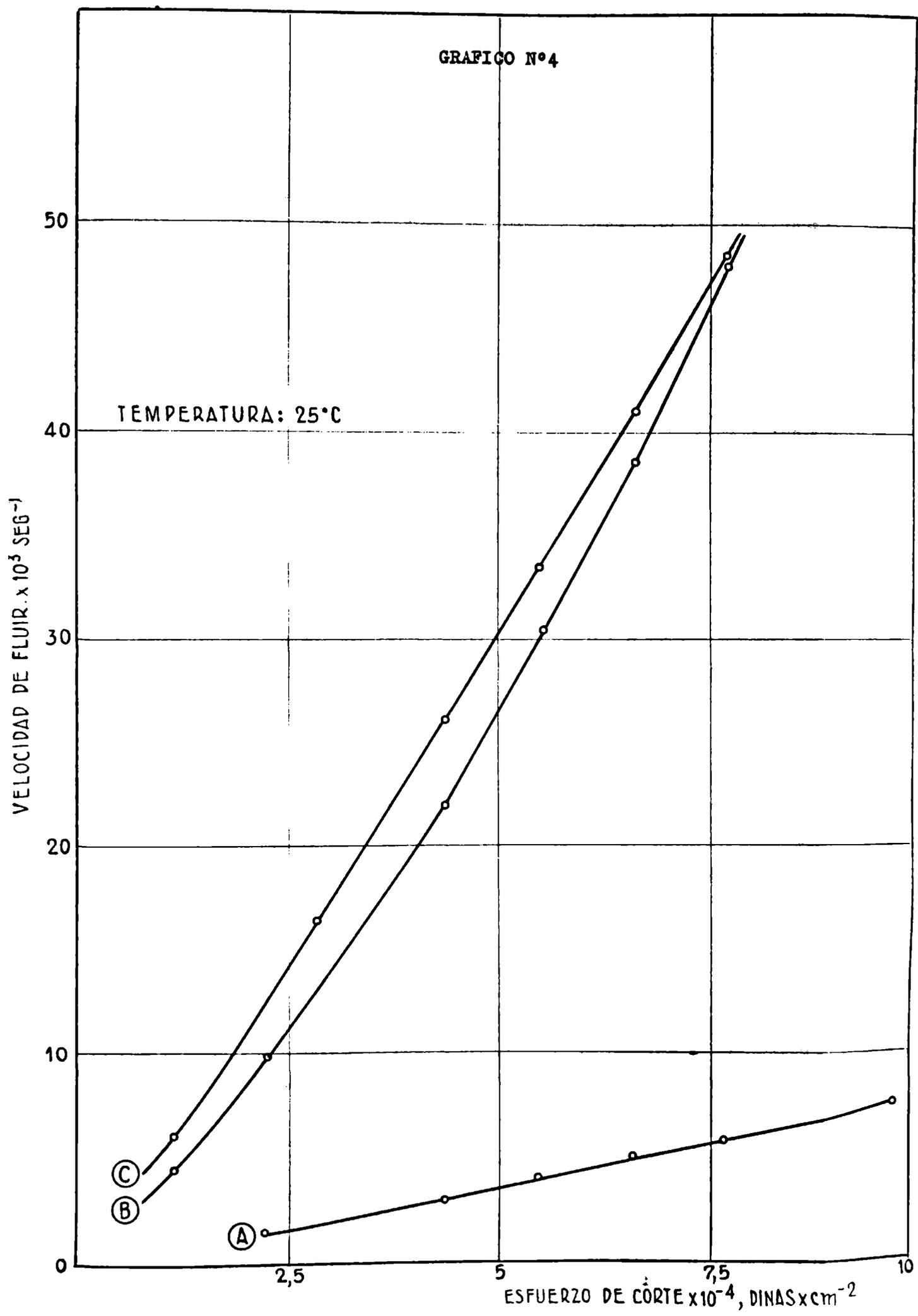
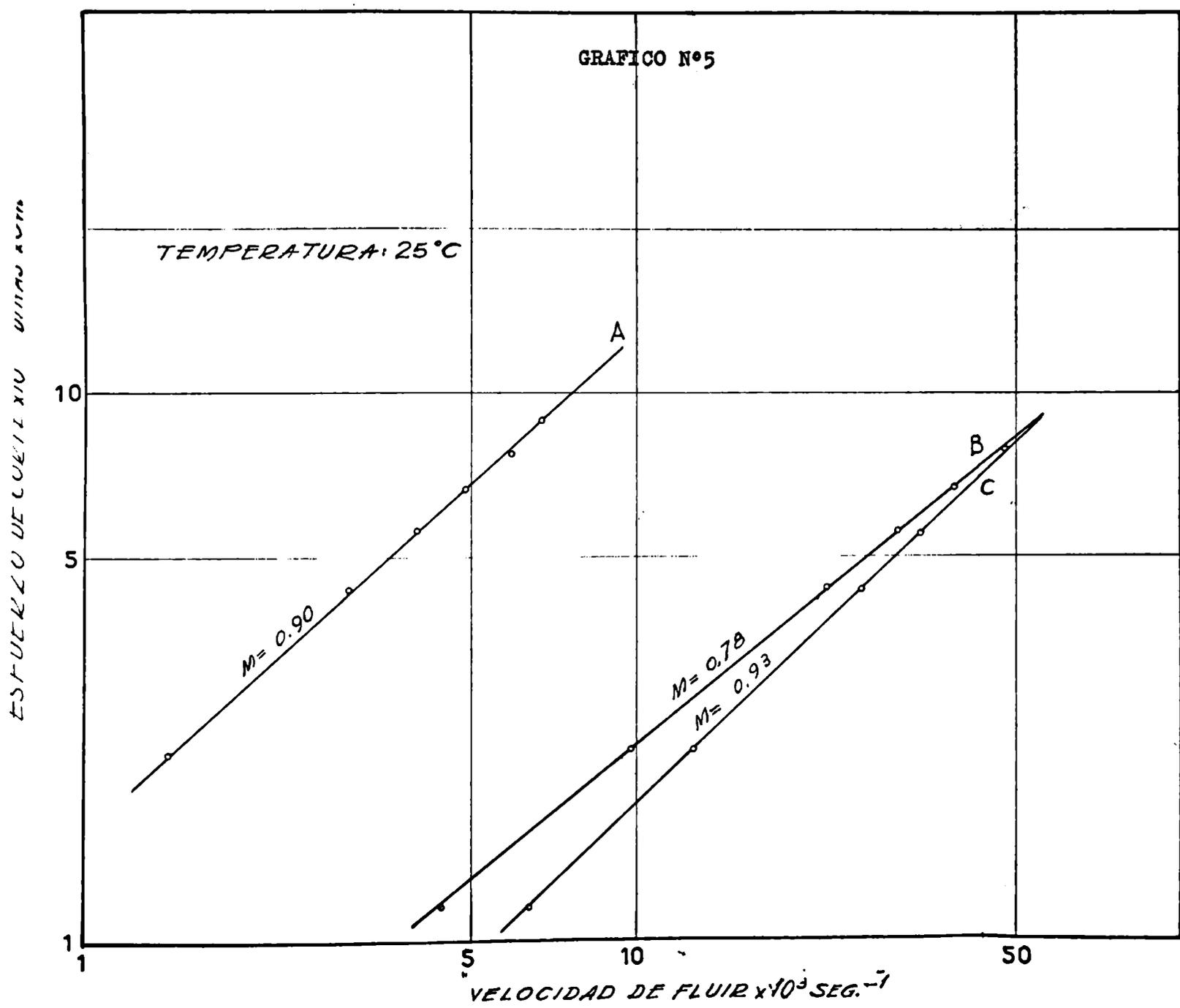


GRAFICO N°4

TEMPERATURA: 25°C





Viscosímetro conicilíndrico rotativo, 25°C ± 0,1

Esfuerzo de corte dinas x cm ⁻²	Viscosidad, megapoise			
	Betún	A	B	C
1,16 x 10 ⁴		-	2,60	1,66
2,23 x 10 ⁴		15,96	2,26	1,74
4,36 x 10 ⁴		14,39	1,97	1,66
5,48 x 10 ⁴		13,70	1,80	1,64
6,61 x 10 ⁴		13,40	1,71	1,61
7,69 x 10 ⁴		13,10	1,60	1,5
9,81 x 10 ⁴		12,71	1,40	1,55

Cuadro N^o 5

Viscosímetro conicilíndrico rotativo, 25°C ± 0,1

Esfuerzo de corte dinas x cm ⁻²	Velocidad de fluír x 10 ³ , seg. ⁻¹			
	Betún	A	B	C
1,16 x 10 ⁴		-	4,46	6,24
2,23 x 10 ⁴		1,41	9,87	12,82
4,36 x 10 ⁴		3,03	22,13	26,26
5,48 x 10 ⁴		4,00	30,44	33,41
6,61 x 10 ⁴		4,93	38,65	41,05
7,69 x 10 ⁴		5,87	48,06	48,67
9,81 x 10 ⁴		7,72	70,07	63,29

El gráfico N^o 3 nos muestra como la variación de la viscosidad aparente con el esfuerzo de corte es poco notable para los asfaltos A y C, mientras que para el B, este fenómeno es mas pronunciado.

En el gráfico N^o 4 puede observarse que los betunes A y C, se apartan poco del fluír viscoso puro, si bien a bajos esfuerzos de cortes las líneas presentan cierta curvatura, siendo poco marcada

la reacción elástica de ambos betunes. El betún B presenta una desviación del flujo Newtoniano bastante más pronunciada que los anteriores, dentro del ámbito de temperatura estudiado.

Los valores del exponente n de la ecuación 4, calculados mediante las rectas del gráfico Nº 5, demuestra lo hallado anteriormente, es decir, el betún B es el que más se aleja del flujo Newtoniano, mientras que los betunes A y C se apartan poco de tal comportamiento, ya que sus exponentes son bastante similares.

De lo expuesto se deduce que los betunes A y C presentan un comportamiento casi Newtoniano, mientras que el B se comporta como pseudoplástico, dentro del ámbito de temperatura estudiada.

c) Manteniendo el esfuerzo de corte constante, igual a $4,43 \times 10^4$ dinas \times cm^{-2} , se procedió a determinar la variación de la viscosidad con la temperatura, en el rango de 10 a 60°C. Los valores correspondientes a dicha variación están en el cuadro Nº 6 en el gráfico Nº 6, en el cual se ha tomado en ordenadas el logaritmo de la viscosidad en megapoise y la temperatura en °C.

Cuadro Nº 6

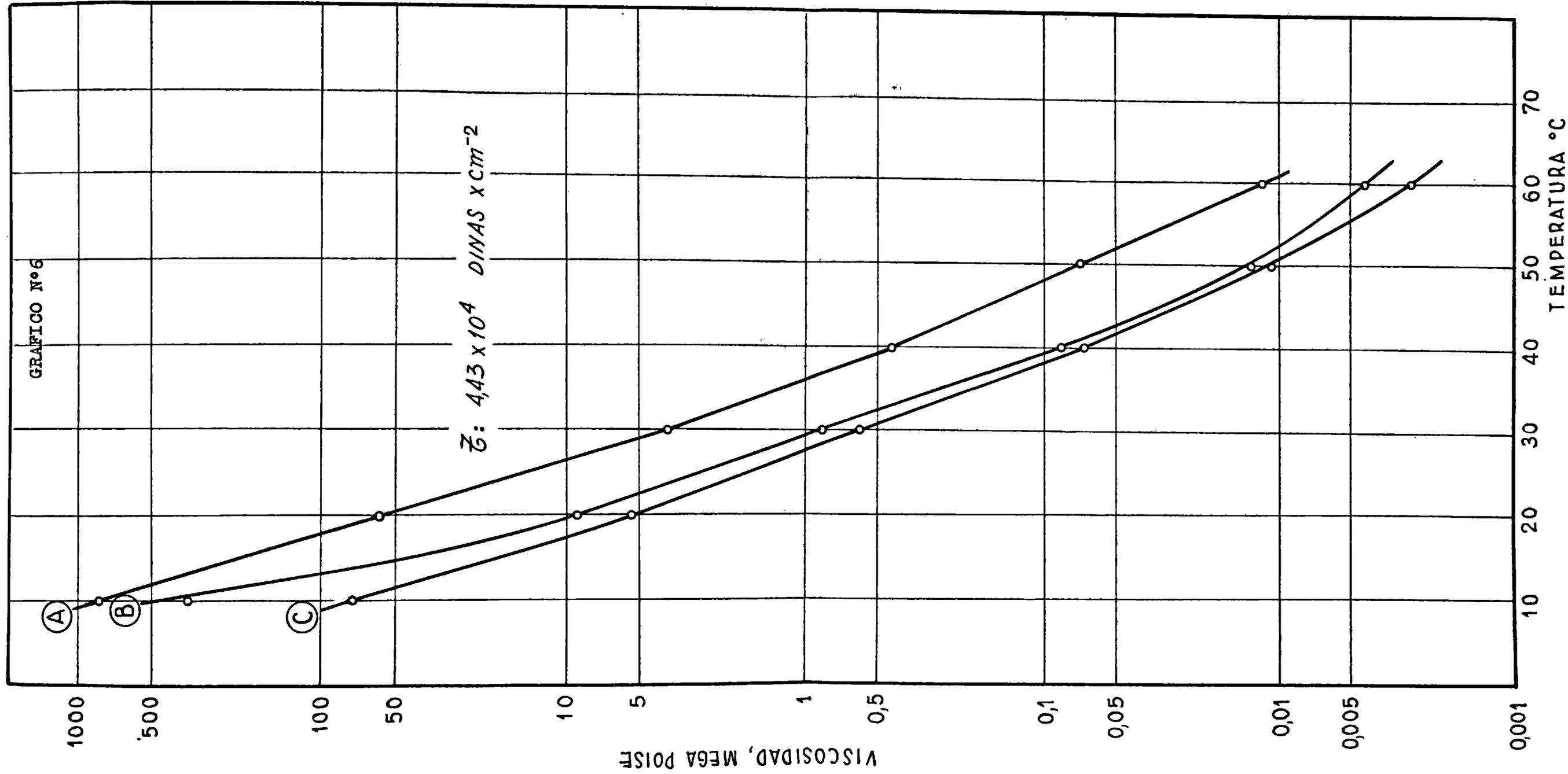
Viscosímetro concilíndrico rotativo

Esfuerzo de corte: $4,43 \times 10^4$ dinas \times cm^{-2}

Temperatura, °C	Viscosidad, megapoise		
	A	B	C
10	863	372	78,6
20	62,3	9,19	5,52
30	3,95	0,840	0,610
40	0,460	0,0862	0,0715
50	0,0712	0,0131	0,0107
60	0,0121	0,0044	0,0028

Del estudio del gráfico Nº 6, se ve que de los tres betunes estudiados, el A es el que tiene mayor viscosidad a cualquier temperatura. A su vez el betún B que tiene una penetración a 25 °C superior al C, posee una viscosidad aparente mayor que este a cualquier temperatura.

Los asfaltos A y C, presentan, dentro de las condiciones experimentales, una porción recta entre 10 y 40 °C, coincidiendo



esta forma con la obtenida por otros autores (17) (23). El betún B se desvía de este comportamiento a causa de su mayor grado de complejidad, como se explicó anteriormente.

La curvatura que presentan entre 50 y 60 °C, podría ser atribuida a que a esas temperaturas, los materiales presentan bajas consistencias para el viscosímetro utilizado, produciéndose altas deformaciones para el esfuerzo de corte empleado, lo cual afectaría en cierta forma la sensibilidad del ensayo.

IV-4-2) Polímeros del isobutileno:

Solubilidad: El comportamiento frente a los disolventes de las muestras de Oppanol B10 y B15, están descritos en el cuadro Nº 7.

Cuadro Nº 7

Solubilidad en solventes
orgánicos puros
a 25 °C

	Oppanol B10	Oppanol B15
Benceno	Soluble	Soluble
Tolueno	Soluble	Soluble
Tetracloruro de carbono	Soluble	Soluble
Sulfuro de carbono	Soluble	Soluble
Metanol	Insoluble	Insoluble
Etanol	Insoluble	Insoluble
Acetona	Insoluble	Insoluble

Densidad: Estas determinaciones fueron realizadas de acuerdo como se indicó en IV-2-2-b), operando para el Oppanol B10 directamente determinando el peso en el agua y el aire, según Norma IRAM.

En cambio, con el Oppanol B15, dado, como se indicó anteriormente, que contiene numerosas burbujas de aire, se procedió a su disolución en tetracloruro de carbono y tolueno, determinando la densidad de la mezcla y la del solvente puro, por medio de la balanza de Mohr a 25°C. Los valores obtenidos

se encuentran en el cuadro Nº 8 en el cual también se indican los valores dados por la firma productora, determinado según Normas DIN.

Cuadro Nº 8

Densidad a 25/25°C	Oppanol B10	Oppanol B15
Según Norma IRAM	0,920	
Por disolución en tetracloruro de carbono	---	0,839
Por disolución en tolueno	--	0,928
Según norma DIN	0,92	0,92

Para efectuar los cálculos durante el transcurso del trabajo, se tomó siempre como densidad el valor 0,92 para ambos polímeros.

Comportamiento reológico: Esta determinación fué realizada por medio del viscosímetro sincroelétrico de Brookfield modelo HBT, a la temperatura de 40 y 60 °C para el Oppanol B10 operando a distintas velocidades de giro. De los datos obtenidos los cuales se hallan en el cuadro Nº 9, se observa, que a 40°C, hay una disminución apreciable de la viscosidad con el aumento de velocidad de giro del rotor T-F, mientras que a 60°C, esta disminución es menos notoria.

Con el Oppanol B15 a 63°C, se produce una marcada disminución de la viscosidad con el aumento de la velocidad, lo cual revela un grado de pseudoplasticidad mayor que en el Oppanol B10. Cabe suponer que a 25°C, temperatura a la cual se trabajó con las mezclas de betún, la pseudoplasticidad sea más pronunciada.

Viscosidad de los polímeros del isobutilenoViscosímetro Brookfield modelo HBT

Polímero	Temperatura °C	Rotor	r.p.m.	Lectura	Viscosidad Poise	Esfuerzo aplicado dinas x cm ⁻²
Oppanol B ₁₀	40	T-F	0,5	9,3	148.800	---
"	40	T-F	1	18,2	146.00	---
"	40	T-F	2,5	41,7	133,440	---
"	60	T-F	1	4,7	37.600	---
"	60	T-F	2,5	11,2	35,840	---
"	60	T-F	5	22,3	35.680	---
"	60	T-F	10	41,6	33.440	---
"	60	7	0,5	5,3	33.920	1.907,7
"	60	7	1	10,6	33.920	3.815,4
"	60	7	2,5	26,2	33.530	9.430,5
"	60	7	5	51,7	33.088	18.609,0
"	60	7	10	99,0	31.680	35.634,3
Oppanol B ₁₅	63	T-F	0,5	24,3	388.000	---
"	63	T-F	1	43,2	349.000	---
"	63	T-F	2,5	76,5	244.00	---

De lo expuesto se deduce que pese a que ambos polímeros poseen propiedades similares y un grado de polimerización bastantes próximo, la viscosidad del OPPANOL B₁₅ es considerablement mayor que la del B₁₀, ambos a la misma temperatura.

Peso Molecular: Estos valores fueron obtenidos a partir de determinaciones de viscosidad de soluciones de los polímeros en diisobutileno a 20 °C. Para ello se utilizó una pipeta viscosimétrica de Oswald Cannon Fensk. Las concentraciones de las soluciones fueron similares

las utilizadas por Flory (26) es decir: 0,25 y 0,50 gr./100 cc³, para cada polímero, de modo de obtener viscosidades relativas en el rango de 1,15 a 1,4. Los valores de $\log \mu_r/c$ de la ecuación 12 calculados a partir de la viscosidad relativa en este rango difieren en un 1-2%

Los valores calculados a dilución infinita, por lo tanto, fueron aceptados como viscosidad intrínseca sin extrapolación (41).

El diisobutileno empleado en preparar las soluciones, tenía las siguientes características:

Densidad a 20/20 °C.	=	0,719
Punto de ebullición, °C	=	102,6
Índice de refracción a 20 °C (Abbé)	=	1,4095
Viscosidad a 20 °C, C_S	=	0,7491

Aplicando la ecuación 11 de Staudinger y utilizando la constante k_s , obtenida gráficamente de la curva dada por Flory (41) siendo su valor aproximadamente igual $0,34 \times 10^4$ los pesos moleculares hallados son similares a los suministrados por la firma productora, es decir: alrededor de 10.000 para el OPPANOL B10 y 15.000 para el OPPANOL B15. En cambio utilizando la ecuación 13 de Flory los valores obtenidos son considerablemente más altos como pueden apreciarse en el cuadro N° 10.

Cuadro N° 10

Próximo	Concentración gr/100 cm ³	Viscosidad a 20° C C_S	Viscosidad relativa 20° C.	Viscosidad intrínseca según	\bar{M} ecuación 11	\bar{M} Ecuación 13
Op. 10	0,25	0,8169	1,0905	0,3620	10.600	48.900
Op. 10	0,50	0,8785	1,1727	0,3454	10.200	45.400
Op. 15	0,25	0,8507	1,1356	0,5424	15.900	91.900
Op. 15	0,50	0,9593	1,2806	0,5612	16.500	97.000

\bar{M} peso molecular medio

4-3) Mezclas betún asfáltico-polímeros del isobutileno

Ensayos de rutina:

Sobre las mezclas se realizaron ensayos de ductilidad, penetración, y punto de ablandamiento, con estos dos últimos valores se calculó el índice de penetración de Pfeiffer, que como se dijo anteriormente es una medida de la susceptibilidad térmica.

Los valores obtenidos que se encuentran en el cuadro N° 11, revelan un aumento apreciable del punto de ablandamiento con el consiguiente aumento del índice de penetración de los betunes por el agregado de los polímeros, siendo este aumento mucho más notorio con 10% de polímero que con 5%.

Para todos los casos la diferencia de comportamiento entre ambos polímeros no es notable, mientras que de los betunes, el que más incrementa el índice es el betún B, siguiéndole en orden decreciente el C, y en último término el A. Este incremento del índice de penetración de Pfeiffer, revela una disminución de la susceptibilidad térmica de las mezclas con poliisobutileno respecto al betún original.

En lo referente a la ductilidad, se ve que la incorporación de los polímeros disminuye considerablemente la misma, siendo como en el caso anterior no muy diferenciada la acción de los distintos polímeros. Con 10% de polímero el efecto es mucho mayor que con 5%. A resultado similares, para los mismos ensayos, llegan otros investigadores (5) (48) operando con otros elastómeros.

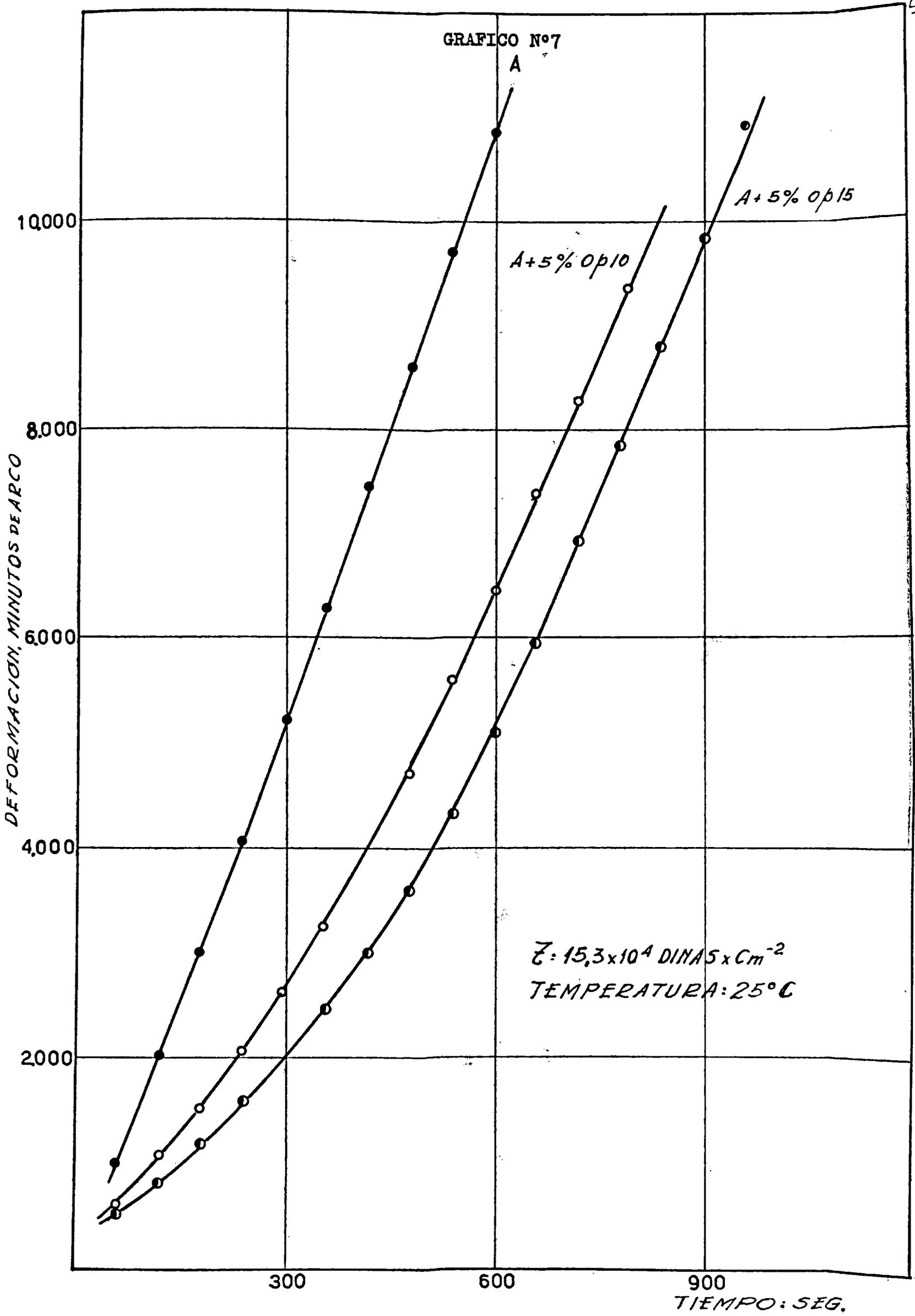
Cuadro N° 11.

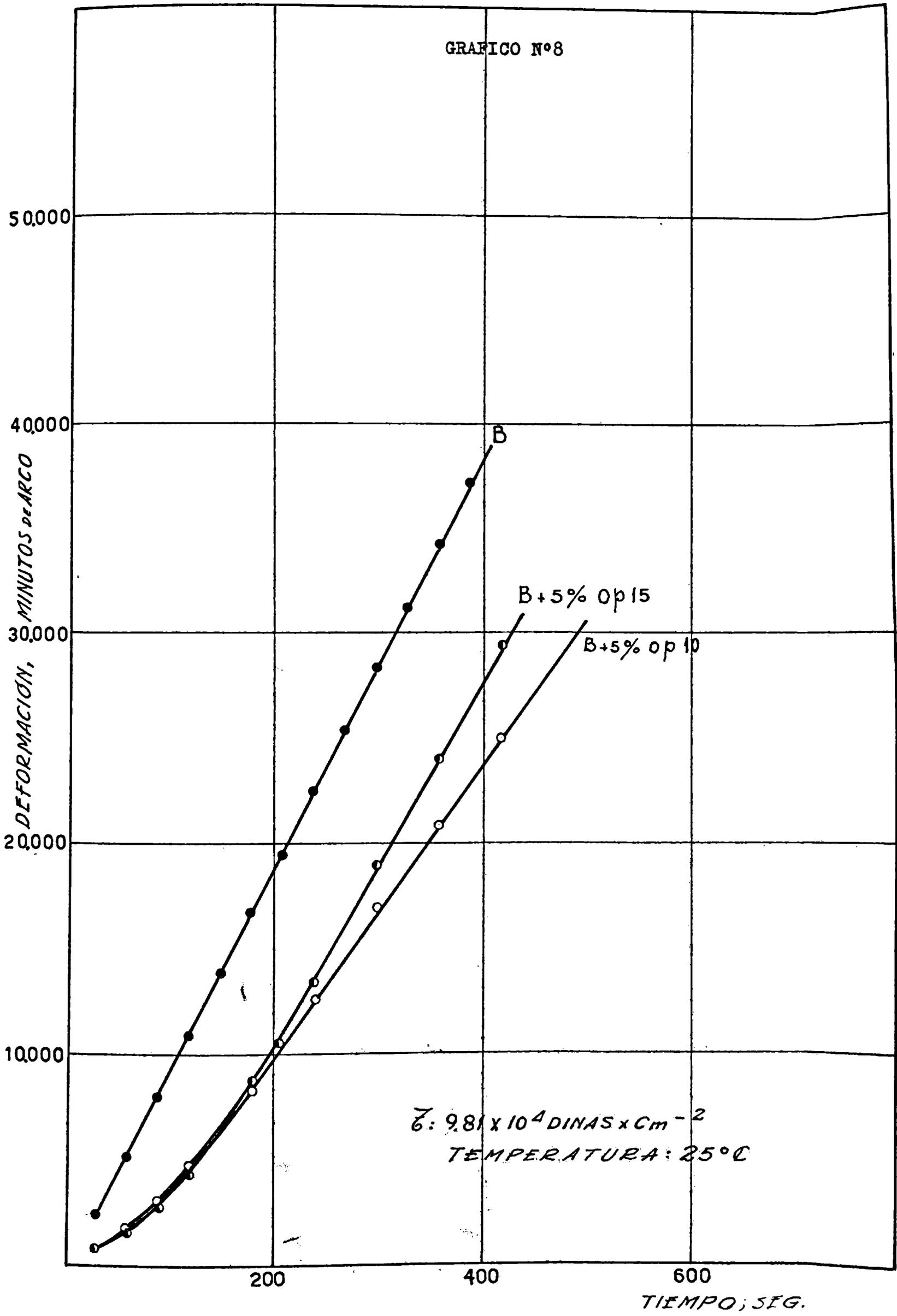
mezclas	Penetración 25°C (100g-5seg)	Punto de blanda- miento, (A y B) °C	Ductilidad 25°C, cm	Índice de Penetración (Pfeiffer)
A puro	37	57,5	+150	-0,1
A + 5% Op.10	35	58,5	28	+0,1
A + 5% Op.15	38	59,5	23	+0,2
A + 10% Op.10	39	64,5	14	+1,2
A + 10% Op.15	37	64,0	13	+1,4
B puro	85	43,0	+150	-0,1
B + 5% Op.10	73	53,0	30	+0,5
B + 5% Op.15	75	55,0	28	+1,0
B + 10% Op.10	72	59,0	19	+1,7
B + 10% Op.15	63	61,5	16	+1,9
C puro	75	47,0	+150	-1,0
C + 5% Op.10	65	51,0	58	-0,3
C + 5% Op.15	63	51,5	43	-0,2
C + 10% Op.10	50	55,0	25	+0,4
C + 10% Op.15	57	56,0	18	+0,7

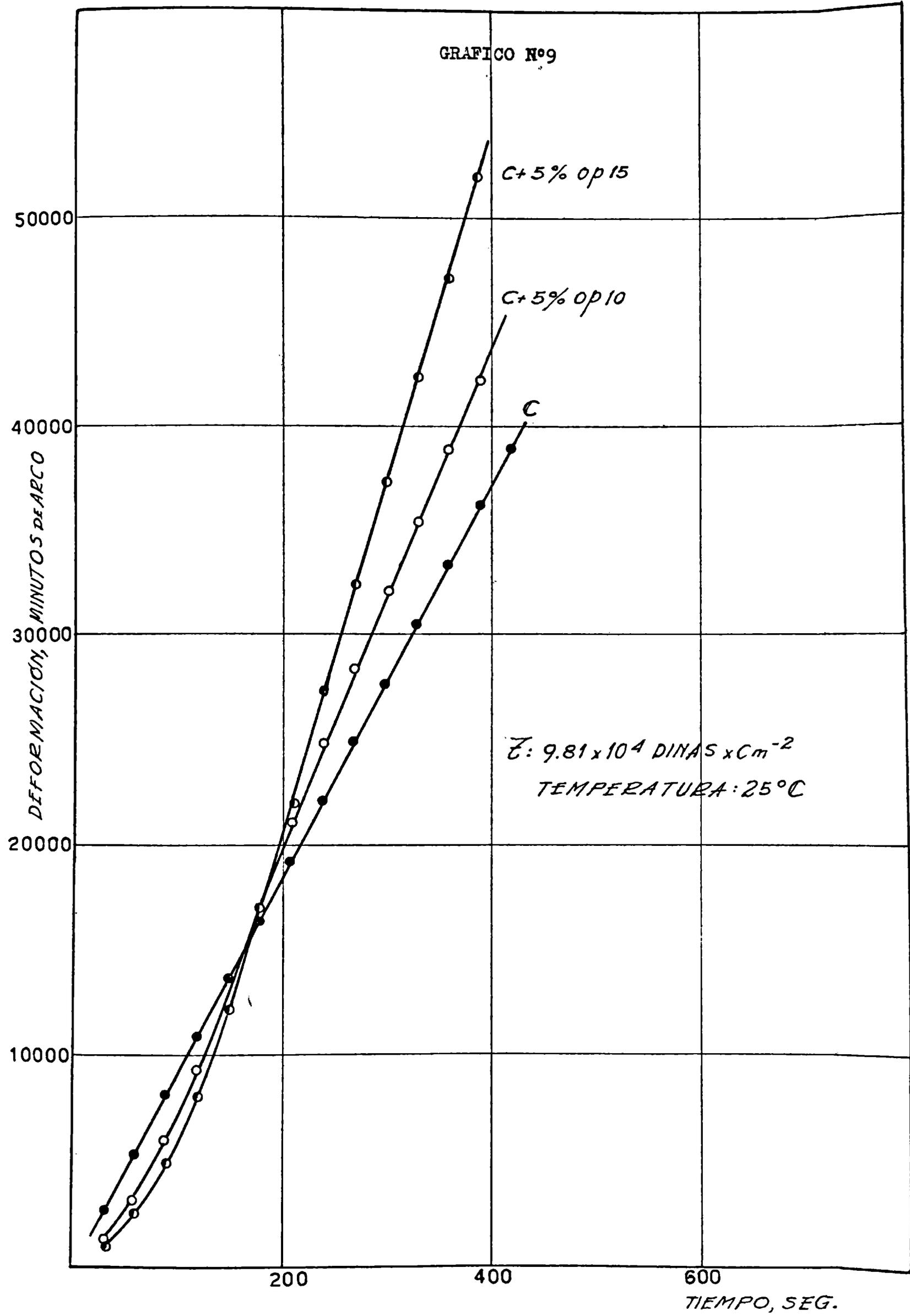
Ensayos reológicos de las mezclas con 5% de
polímeros:

Los mismos fueron realizados en forma similar a los betunes asfálticos, es decir:

a) Manteniendo la temperatura constante, 25 °C y el esfuerzo de corte igual a $15,3 \times 10^4$ dinas x cm^{-2} , se determinó la variación de la deformación con el tiempo, para las mezclas con el betún A y a igual temperatura pero con un esfuerzo de corte igual a $9,81 \times 10^4$ dinas x cm^{-2} , para las mezclas con los betunes B y C. Los resultados se encuentran en los cuadros N°s 12,13 y 14 y en los gráficos N°s 7,8 y 9.







Cuadro N° 12Viscosímetro conicilíndrico rotativoTemperatura: $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ Esfuerzo de corte: $15,3 \times 10^4$ dinas $\times \text{cm}^{-2}$

Tiempo, seg.	Deformación, minutos de arco	
	A \pm 5% Op.10	A \pm 5% Op.15
60	600	480
120	1.080	840
180	1.500	1.200
240	2.040	1.620
300	2.580	2.040
360	3.240	2.460
420	3.960	3.000
480	4.740	3.600
540	5.580	4.320
600	6.480	5.100
660	7.380	5.940
720	8.280	6.900
780	9.180	7.860

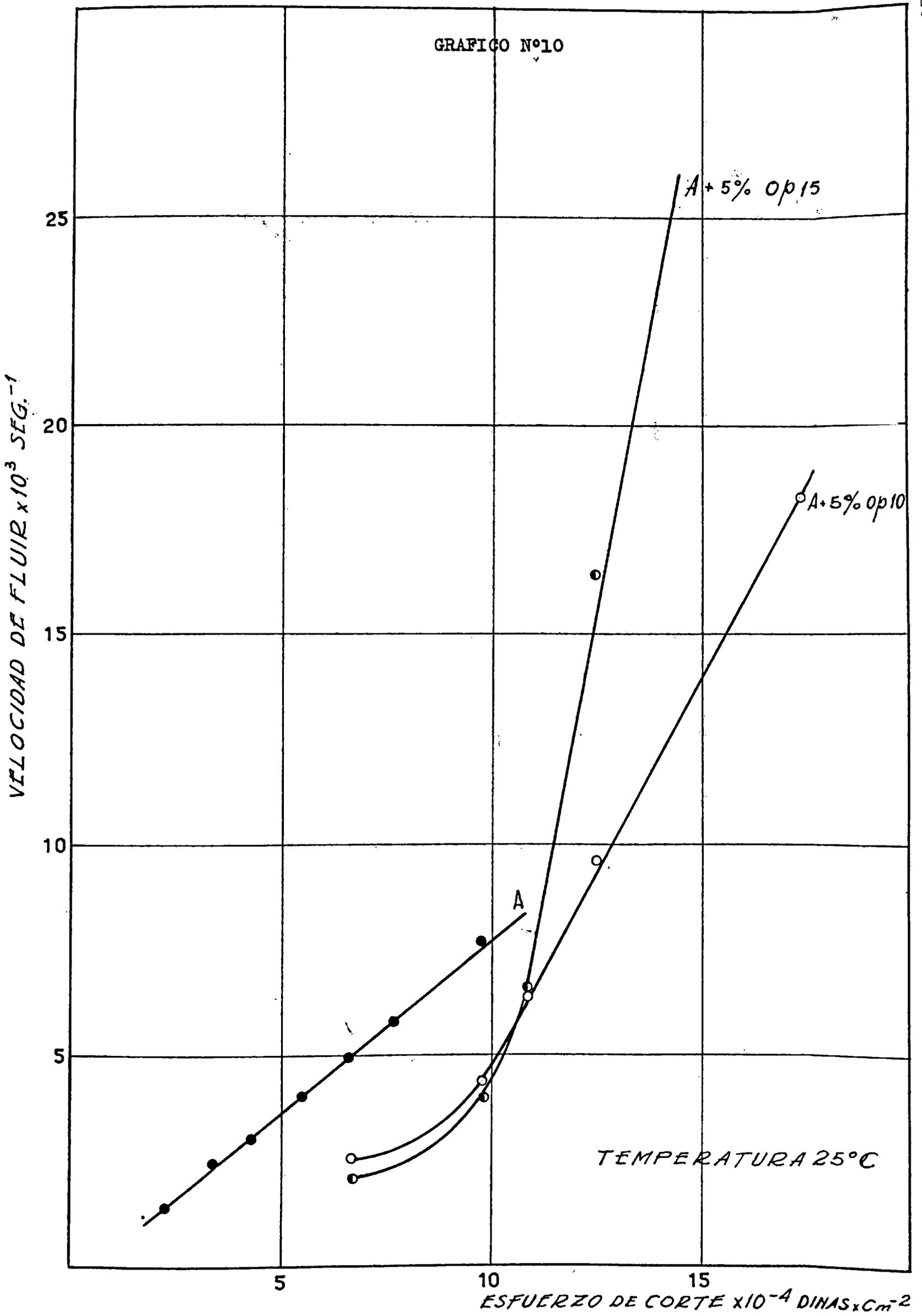
Cuadro N° 13Viscosímetro conicilíndrico rotativoTemperatura: $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ Esfuerzo de corte: $9,81 \times 10^4$, dinas x cm^{-2}

Tiempo, seg.	Deformación, minutos de arco	
	B + 5% Op.10	B + 5% Op.15
30	980	900
60	1.740	1.740
90	3.000	2.820
120	4.620	4.380
180	8.400	8.700
240	12.540	13.740
300	16.680	19.140
360	20.820	24.060
420	24.960	29.520

Cuadro N° 14Viscosímetro conicilíndrico rotativoTemperatura: $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ Esfuerzo de corte: $9,81 \times 10^4$, dinas $\times \text{cm}^{-2}$

Tiempo, seg.	Deformación, minutos de arco	
	C + 5% Op.10	C + 5% Op.15
30	1.320	1.200
60	3.120	2.580
90	5.940	4.800
120	9.420	8.160
150	13.800	12.360
180	17.100	17.100
210	21.000	22.020
240	24.780	27.360
270	28.380	32.520
300	31.980	37.440
330	35.400	42.420
360	38.820	47.160
390	42.300	51.900

b) Manteniendo la temperatura constante, 25°C , se procedió a determinar la variación de la velocidad de fluir con el esfuerzo de corte. Los resultados están expuestos en los cuadros N°s 15,16 y 17 y en los gráficos N°s. 10,11 y 12.



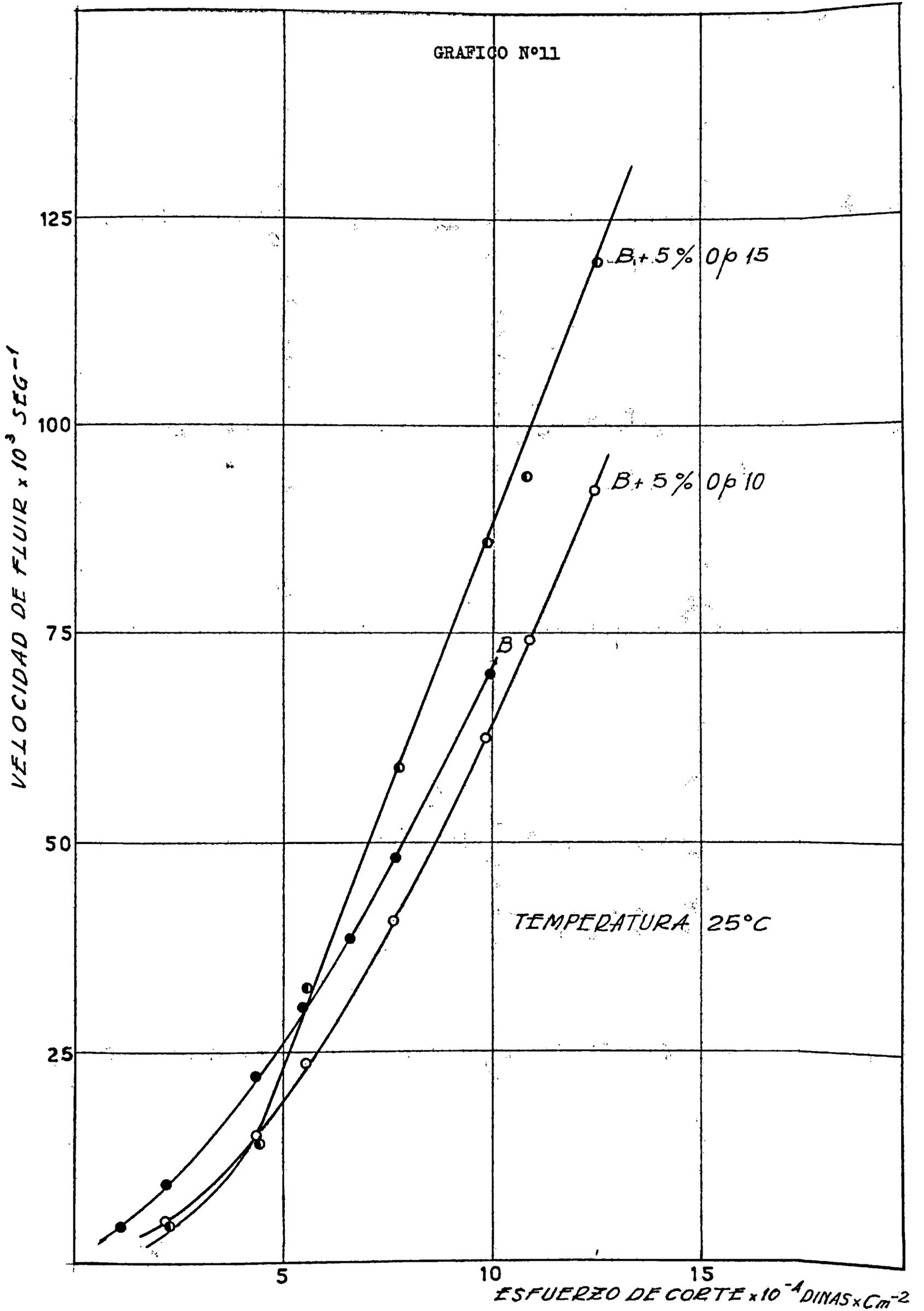
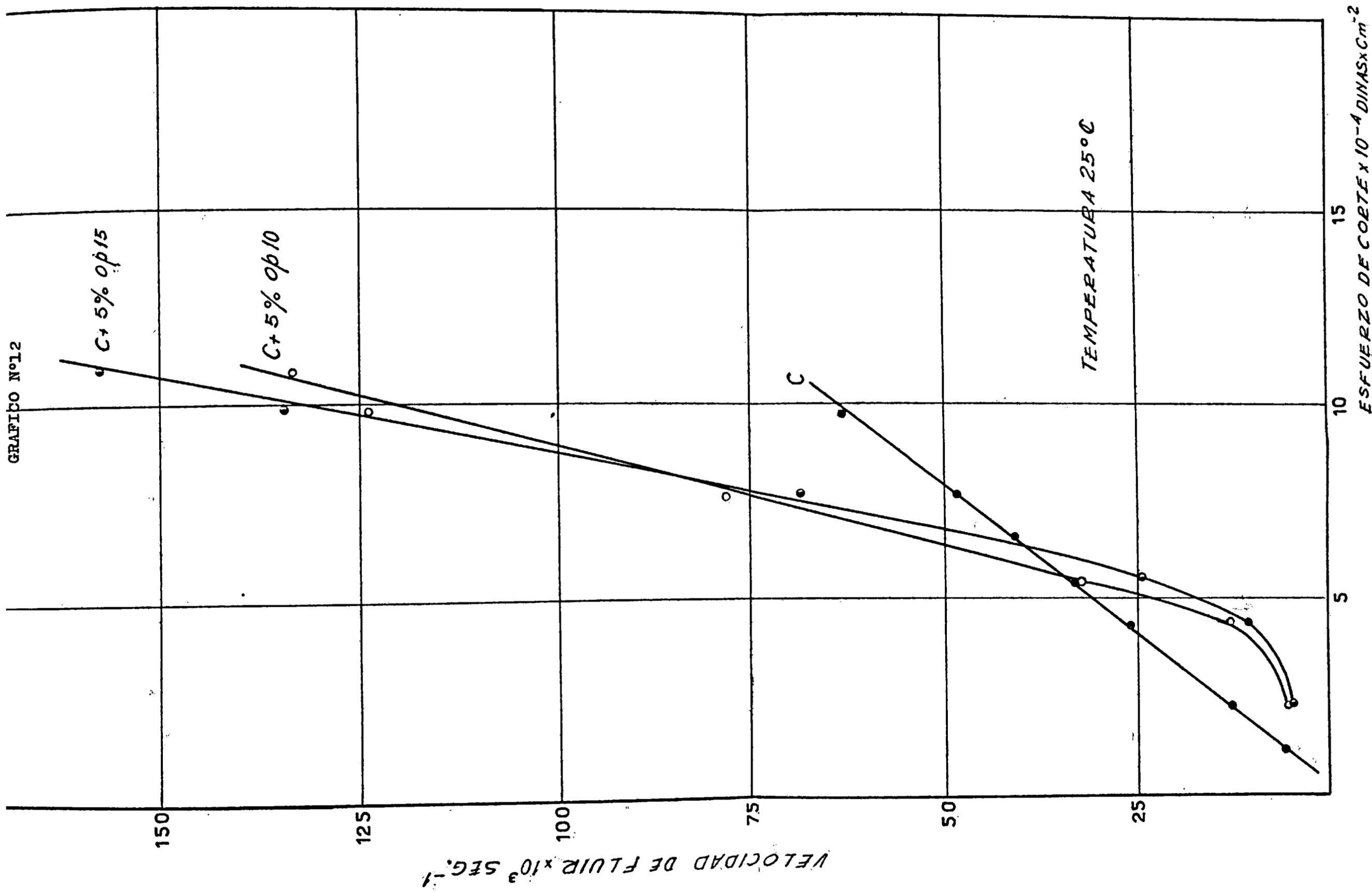


GRAFICO Nº12



Cuadro Nº 15Viscosímetro conicilíndrico rotativo

Temperatura: 25°C ± 0,1

Esfuerzo de corte dinas x cm ⁻²	Velocidad de fluír x 10 ³ , seg. ⁻¹	
	A ± 5% Op.10	A ± 5% Op.15
7,69 x 10 ⁴	2,61	2,30
9,81 x 10 ⁴	4,41	3,98
10,9 x 10 ⁴	6,38	6,60
12,5 x 10 ⁴	9,60	16,41
17,4 x 10 ⁴	18,3	39,05

Cuadro Nº 16Viscosímetro conicilíndrico rotativo

Temperatura: 25°C ± 0,1

Esfuerzo de corte dinas x cm ⁻²	Velocidad de fluír x 10 ³ , seg. ⁻¹	
	B ± 5% Op.10	B ± 5% Op.15
2,31 x 10 ⁴	4,91	4,48
4,43 x 10 ⁴	15,41	14,49
5,56 x 10 ⁴	24,02	32,49
7,69 x 10 ⁴	41,35	59,41
9,81 x 10 ⁴	62,88	86,05
10,9 x 10 ⁴	74,65	93,96
12,5 x 10 ⁴	92,37	120,2

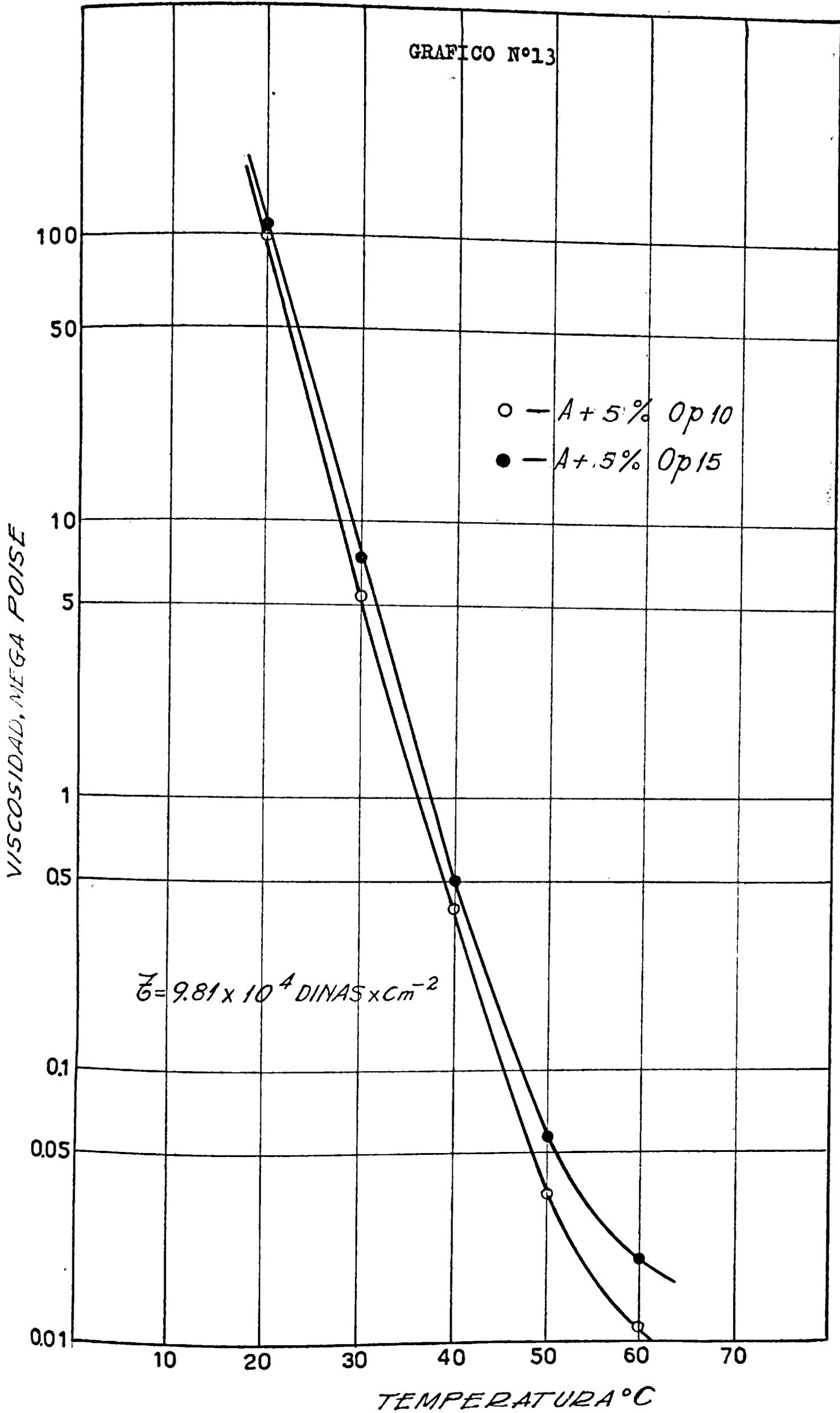
Cuadro N° 17Viscosímetro conicilíndrico rotativo

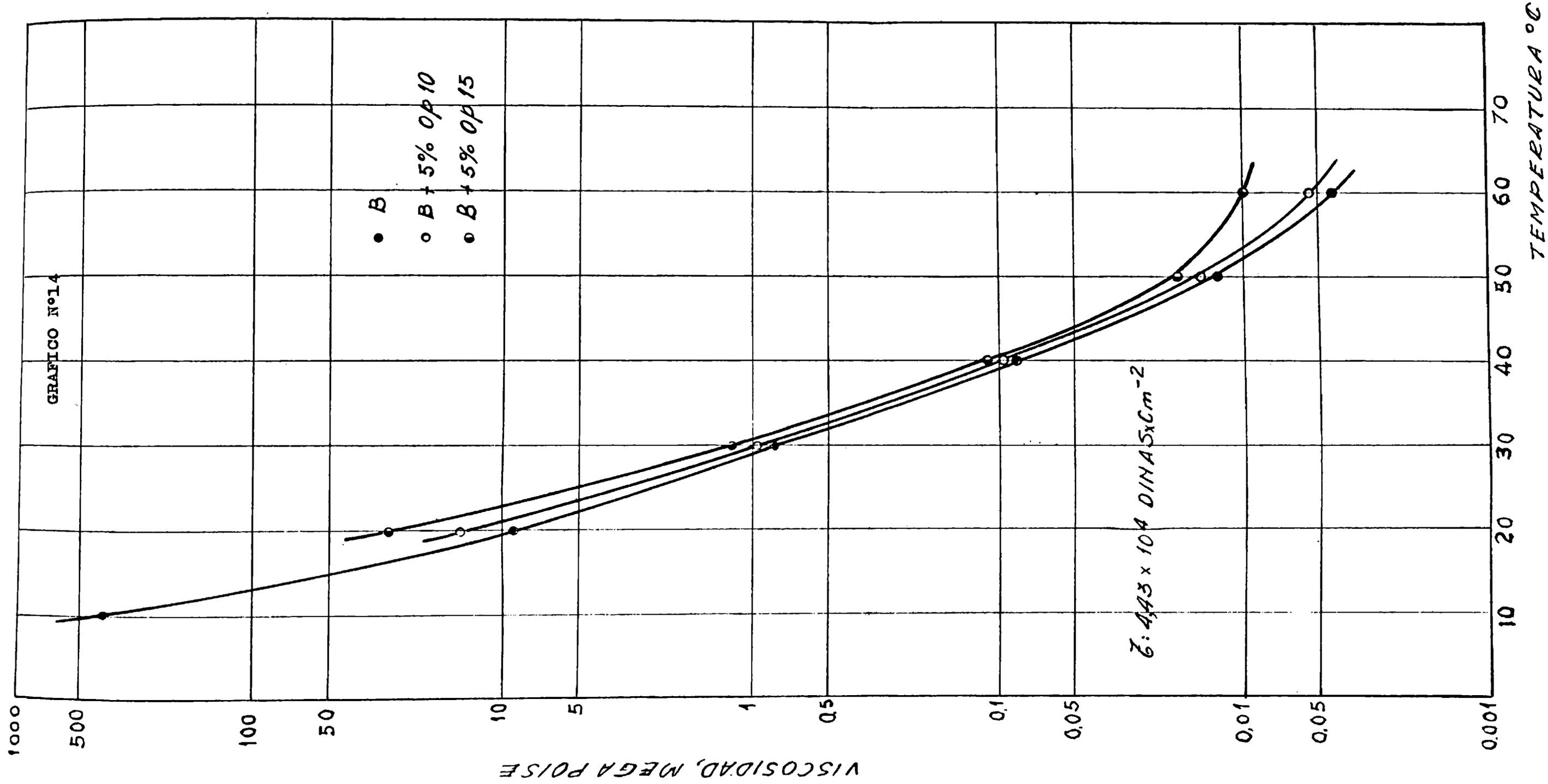
Temperatura: 25°C ± 0,1

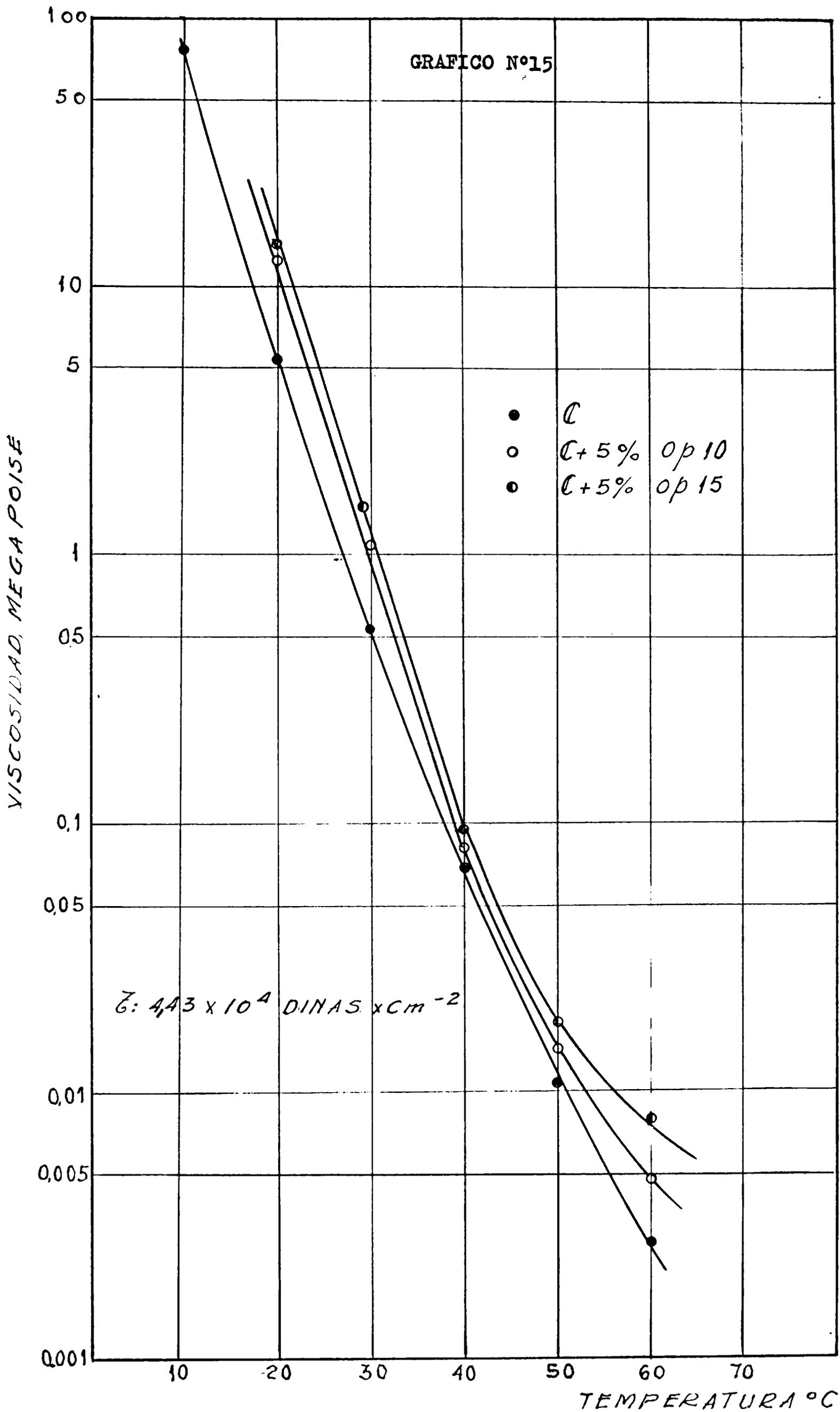
Esfuerzo de corte dina x cm ⁻²	Velocidad de fluír x 10 ³ , s ⁻¹	
	C + 5% Op.10	C + 5% Op.15
2,31 x 10 ⁴	5,48	5,34
4,43 x 10 ⁴	12,80	10,52
5,56 x 10 ⁴	33,09	24,38
7,69 x 10 ⁴	78,46	68,66
9,81 x 10 ⁴	124,1	134,4
10,9 x 10 ⁴	132,0	157,9
12,5 x 10 ⁴	195,0	201,6

c) Se determinó la variación de la viscosidad con la temperatura en el rango de 20 a 60 °C, con un esfuerzo igual a $9,81 \times 10^4$ dinas x cm⁻², para las mezclas con el betún A; mientras que para las mezclas con los betunes B y C, se utilizó un esfuerzo igual a $4,43 \times 10^4$ dina x cm⁻².

Los resultados obtenidos se encuentran en los cuadros N°s 18,19 y 20 y en los gráficos N°s 13,14 y 15.







Cuadro N° 18Viscosímetro conicilíndrico rotativoEsfuerzo de corte: $9,81 \times 10^4$ dinas \times cm⁻²

Temperatura, °C	Viscosidad, megapoise	
	A + 5% Op.10	A + 5% Op.15
20	112	114
30	5,44	7,17
40	0,416	0,499
50	0,0340	0,0571
60	0,0119	0,0207

Cuadro N° 19Viscosímetro conicilíndrico rotativoEsfuerzo de corte: $4,43 \times 10^4$ dinas \times cm⁻²

Temperatura, °C	Viscosidad, megapoise	
	B + 5% Op.10	B + 5% Op.15
20	15,0	28,6
30	1,03	1,20
40	0,090	0,106
50	0,0150	0,0193
60	0,0054	0,0109

Cuadro N° 20

Viscosímetro conicilíndrico rotativo

Esfuerzo de corte: $4,43 \times 10^4$ dinas x cm^{-2}

Temperatura, °C	Viscosidad, megapoise	
	C + 5% Op.10	C + 5% Op.15
20	12,7	15,1
30	1,08	1,26
40	0,082	0,090
50	0,0148	0,0190
60	0,0048	0,0081

Del estudio de los gráficos 7,8 y 9 se ve que las curvas de deformación tiempo no son lineales a bajos tiempos de deformación, a esfuerzo de corte constante, de ahí que los tiempos empleados para calcular las viscosidades aparentes de los gráficos N° 10,11 y 12, fueron siempre altos/ iguales para los distintos esfuerzos, suponiendo que la forma de las curvas de deformación tiempo, (para los distintos esfuerzos de corte) son similares a las representadas en los gráficos 7, 8 y 9.

Los gráficos 10,11 y 12 revelan una forma de fluir de las mezclas distinta a las de los betunes asfálticos, y que muestran un valor de fluencia matemático, no real, siendo en todos los casos superior al correspondiente a las mezclas con Opanel B15. Tales mezclas muestran menor velocidad de fluir que el betún, solo a bajos esfuerzos de corte, aumentando ésta medida que aumentan los esfuerzos. Puede verse que a bajos esfuerzos de corte la línea de flujo es curva, siendo las velocidades de fluir correspondientes a un mismo esfuerzo de corte menores para las mezclas que para el betún solo.

A un esfuerzo de corte determinado la curva se rectifica y la viscosidad aparente de las mezclas se mantiene más alta que el betún, hasta llegar a una velocidad de fluir tal, en la cual las dos líneas de flujo se interceptan (igual viscosidad aparente). Por encima de tal punto las velocidades de fluir correspondientes a un mismo esfuerzo de corte, se hacen mayores para las mezclas que para el betún solo.

Como consecuencia diremos que estas mezclas se comportan como pseudoplásticas.

También como resultado de las observación, de las curvas, notamos que las mezclas con OPPANOL B15, presentan bajos esfuerzos de corte menos velocidad de fluír, (mayor viscosidad aparente) que las mezclas con OPPANOL B10, para iguales esfuerzos de corte. Cuando se aumenta este esfuerzo por encima de un cierto valor, sucede lo contrario, es decir: a igual esfuerzo de corte, la velocidad de fluír de las mezclas con Oppanol B15, son mayores (menor viscosidad aparente) que las mezclas con Oppanol B10. Esto podría explicarse por el distinto grado de pseudoplasticidad de los polímeros, ya que el Oppanol B15 posee un carácter pseudoplástico más pronunciado que el Oppanol B10.

Respecto a las curvas, viscosidad-temperatura podemos decir que en el rango de 20 a 60 °C, las mezclas con Oppanol B15 poseen mayor viscosidad que las de Oppanol B10, cualquiera de las temperaturas comprendidas en el rango antes mencionado. Además las formas de las curvas son similares, es decir no presentan una diferencia notoria en sus pendientes, aún comparándolas con el betún solo.

Ensayos reológicos de las mezclas con 10% de ambos polímeros:

Estos ensayos fueron realizados en iguales condiciones que las mezclas con 5% de polímero.

Los resultados de los ensayos deformación tiempo, se encuentran en los cuadros N^{os} 21, 22 y 23, y en los gráficos N^{os} 16, 17 y 18.

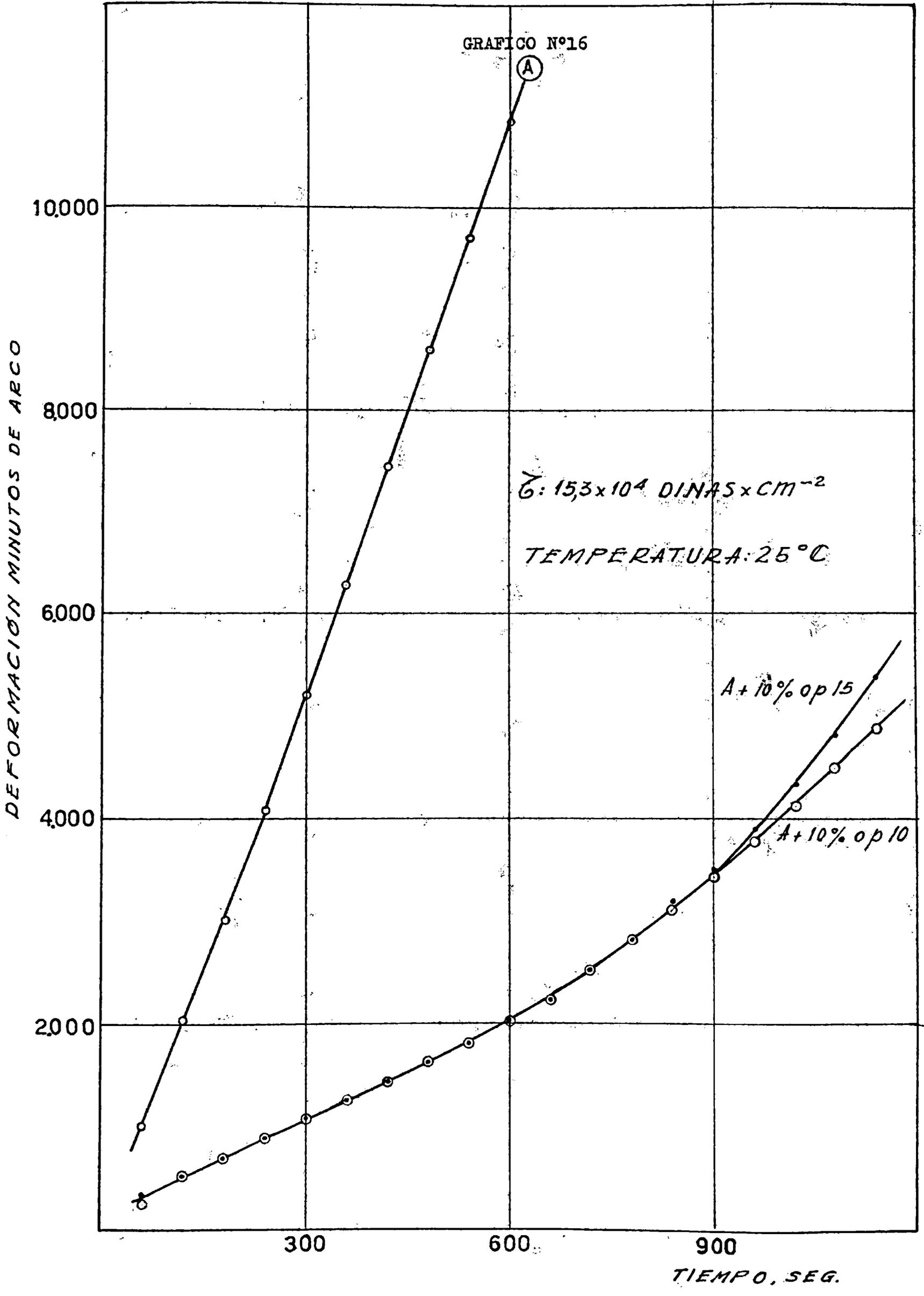


GRAFICO N°17

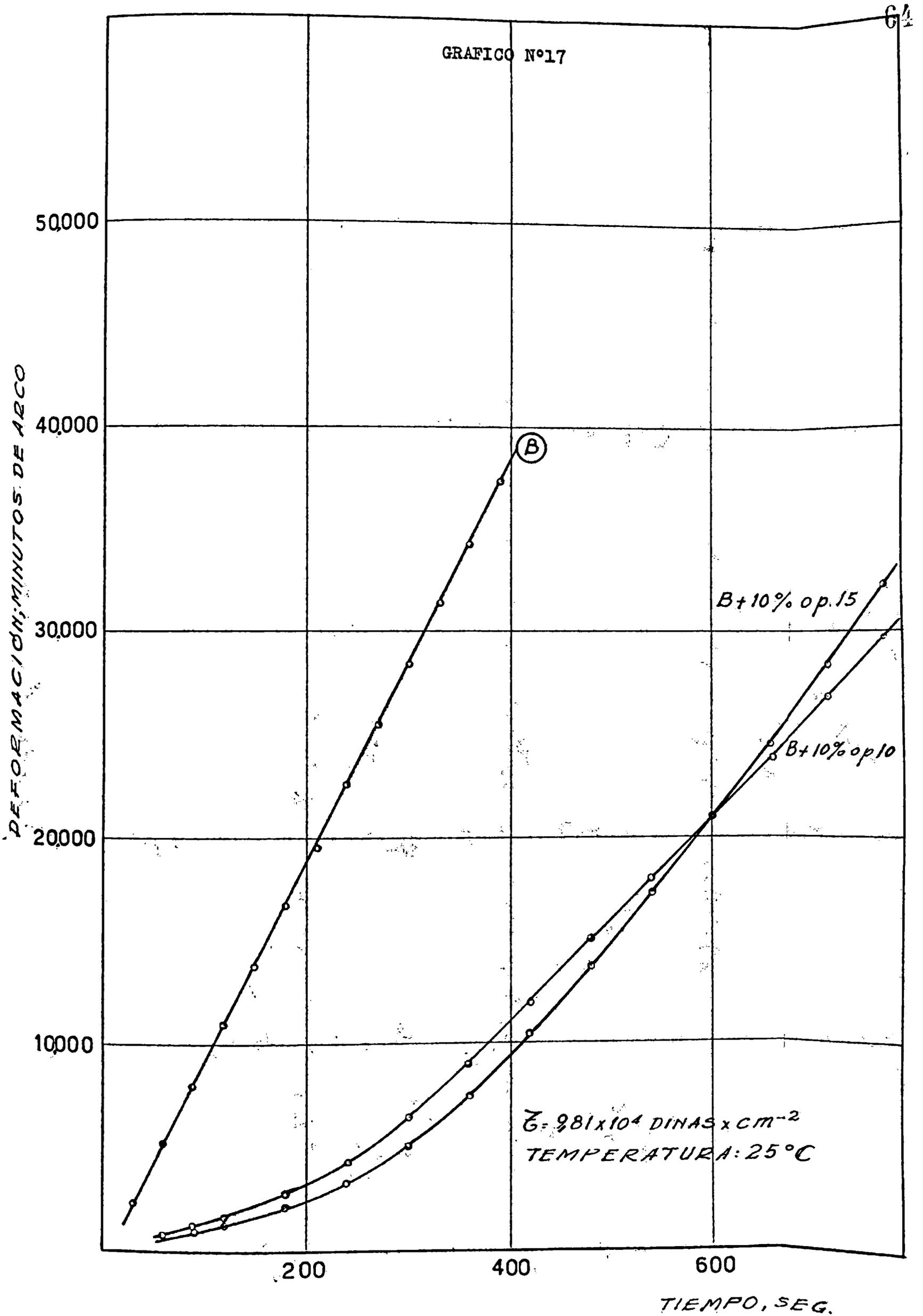


GRAFICO N°18

TEMPERATURA 25 °C

DEFORMACION MINUTOS DE ARCO

50000
40000
30000
20000
10000

$E: 9.81 \times 10^9 \text{ DINAS} \times \text{CM}^{-2}$

C+10% op 15

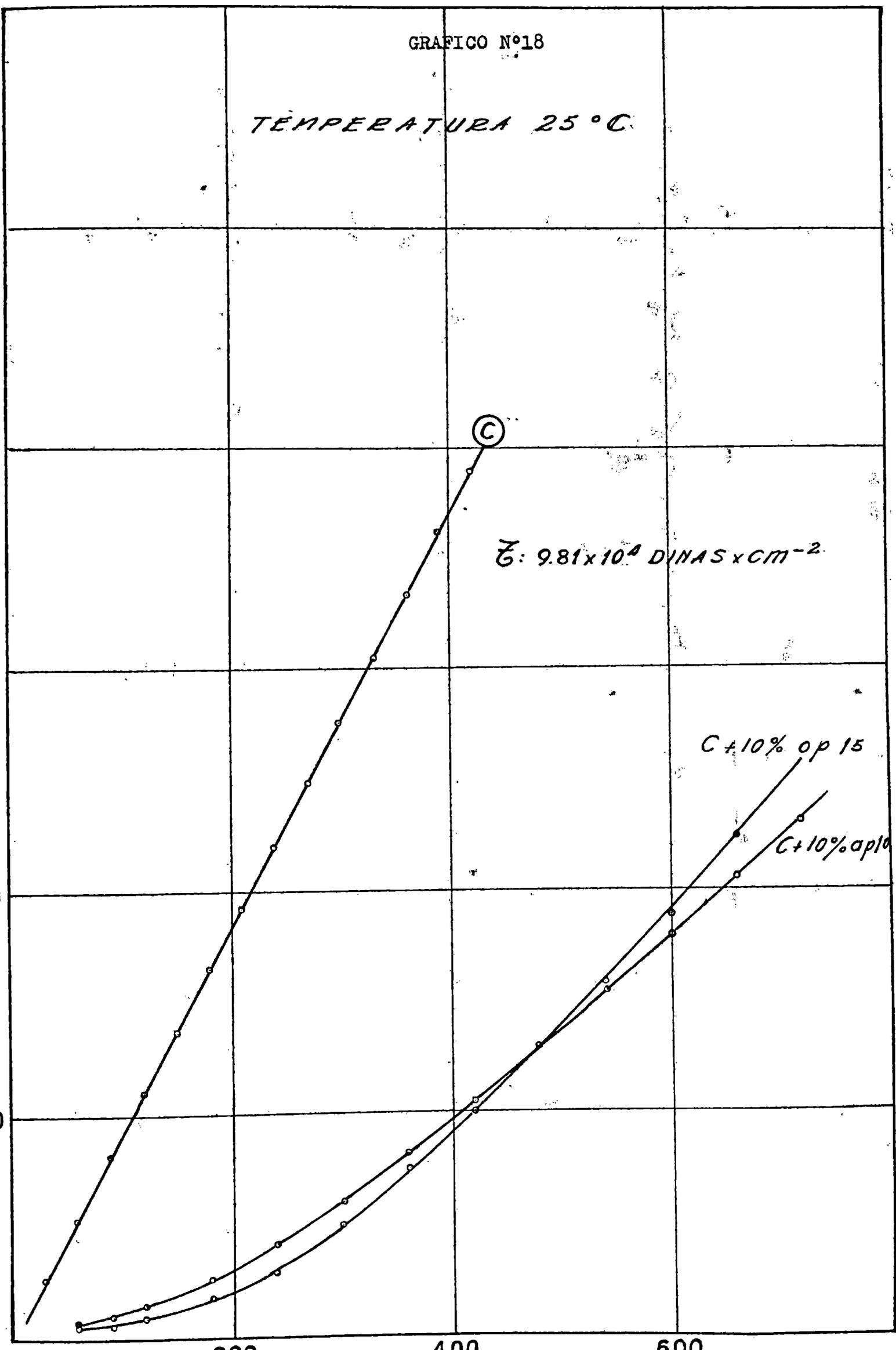
C+10% op 10

200

400

600

TIEMPO, SEG.



Cuadro N° 21

Viscosímetro conicilíndrico rotativo

Temperatura: $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$

Esfuerzo de corte: $15,3 \times 10^4$, dinas por cm^{-2}

Tiempo, seg.	Deformación, minutos de arco	
	A \pm 10% Op.10	A \pm 10% Op.15
60	280	282
120	510	520
180	590	720
240	880	890
300	1.070	1.070
360	1.240	1.260
420	1.490	1.432
480	1.620	1.640
540	1.820	1.820
600	2.030	2.040
660	2.240	2.266
720	2.520	2.520
780	2.800	2.798
840	3.180	3.120
900	3.420	3.480
960	3.830	3.880
1.020	4.110	4.312
1.080	4.500	4.800
1.140	4.830	5.360

Cuadro N° 22Viscosímetro conicilíndrico rotativoTemperatura: $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ Esfuerzo de corte: $9,81 \times 10^4$, dinas x cm^{-2}

Tiempo, seg.	Deformación, minutos de arco	
	B + 10% Op.10	B + 10% Op.15
60	900	720
120	1.680	1.380
180	2.700	2.160
240	4.260	3.300
300	6.420	5.040
360	9.060	7.440
420	11.800	10.380
480	15.000	13.680
540	18.000	17.280
600	20.940	20.880
660	23.880	24.600
720	26.760	28.380
780	29.760	32.160

Cuadro Nº 23Viscosímetro conicilíndrico rotativoTemperatura: $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ Esfuerzo de corte; $9,81 \times 10^4$, dinas $\times \text{cm}^{-2}$

Tiempo, seg.	Deformación, minutos de arco	
	C + 10% Op.10	C + 10% Op.15
60	800	510
120	1.620	1.020
180	2.700	1.820
240	4.200	2.880
300	6.000	5.040
360	8.160	7.500
420	10.500	10.200
480	12.960	13.020
540	15.540	15.900
600	18.000	18.40
660	20.580	22.388

Los valores de velocidad de flujo esfuerzo de corte, están en los cuadros N^{os} 24, 25 y 26, y gráficos 19, 20 y 21.

Cuadro N^o 24

Viscosímetro conicilíndrico rotativo

Temperatura: $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$

Esfuerzo de corte dinas x cm^{-2}	Velocidad de flujo $10^3, \text{seg}^{-1}$	
	A \pm 10% Op.10	A \pm 10% Op.15
$9,81 \times 10^4$	1,79	1,88
$10,9 \times 10^4$	1,70	1,90
$15,3 \times 10^4$	3,08	3,13
$17,4 \times 10^4$	5,46	9,00
$18,5 \times 10^4$	7,51	13,84
$20,6 \times 10^4$	10,22	20,62
$23,0 \times 10^4$	12,66	

GRAFICO Nº19

VELOCIDAD DE FLUIR x 10³ SEG.⁻¹

TEMPERATURA 25°C

25

20

15

10

5

5

10

15

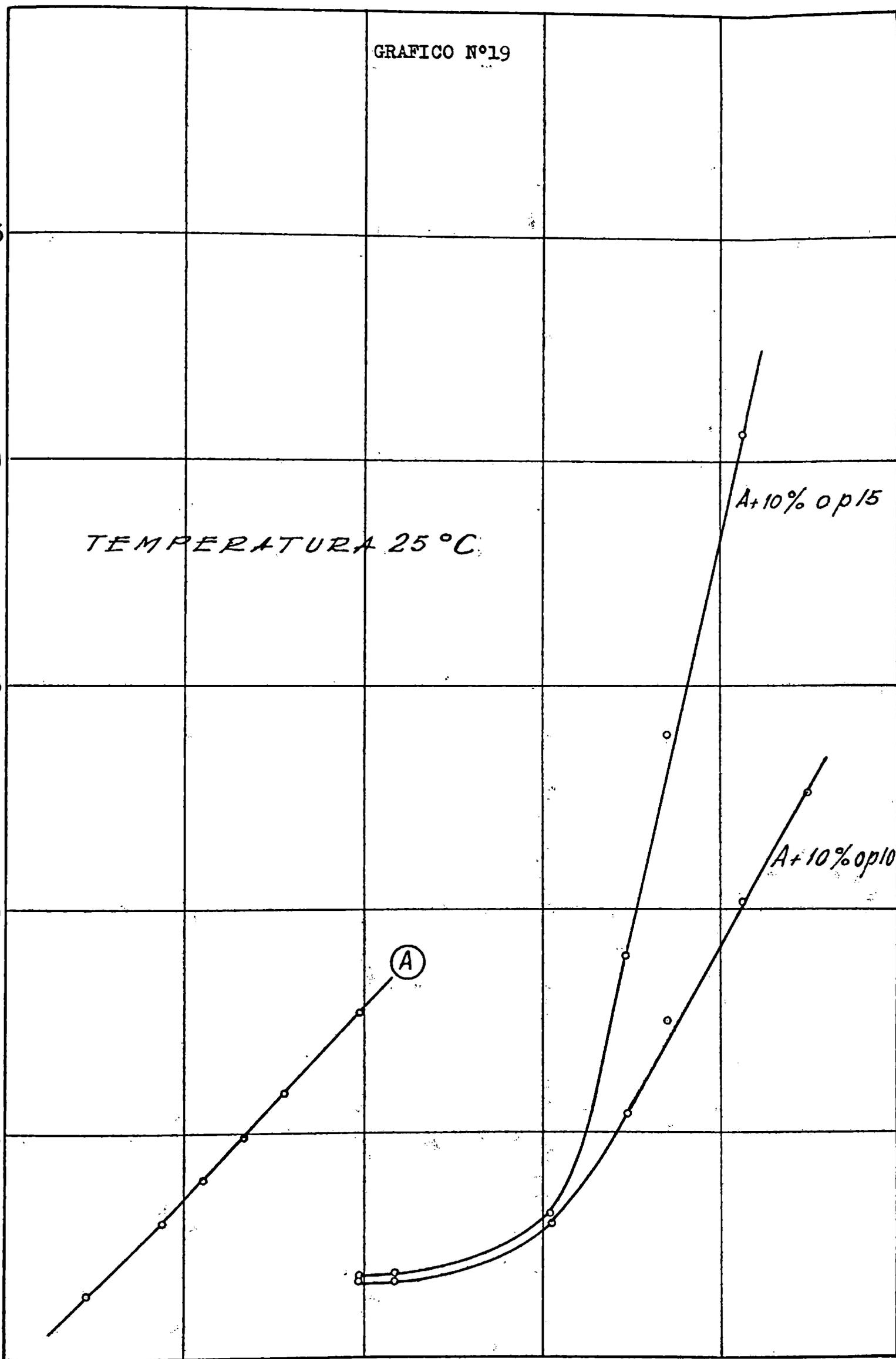
20

ESFUERZO DE CORTE x 10⁴ DINAS x CM⁻²

A+10% o p15

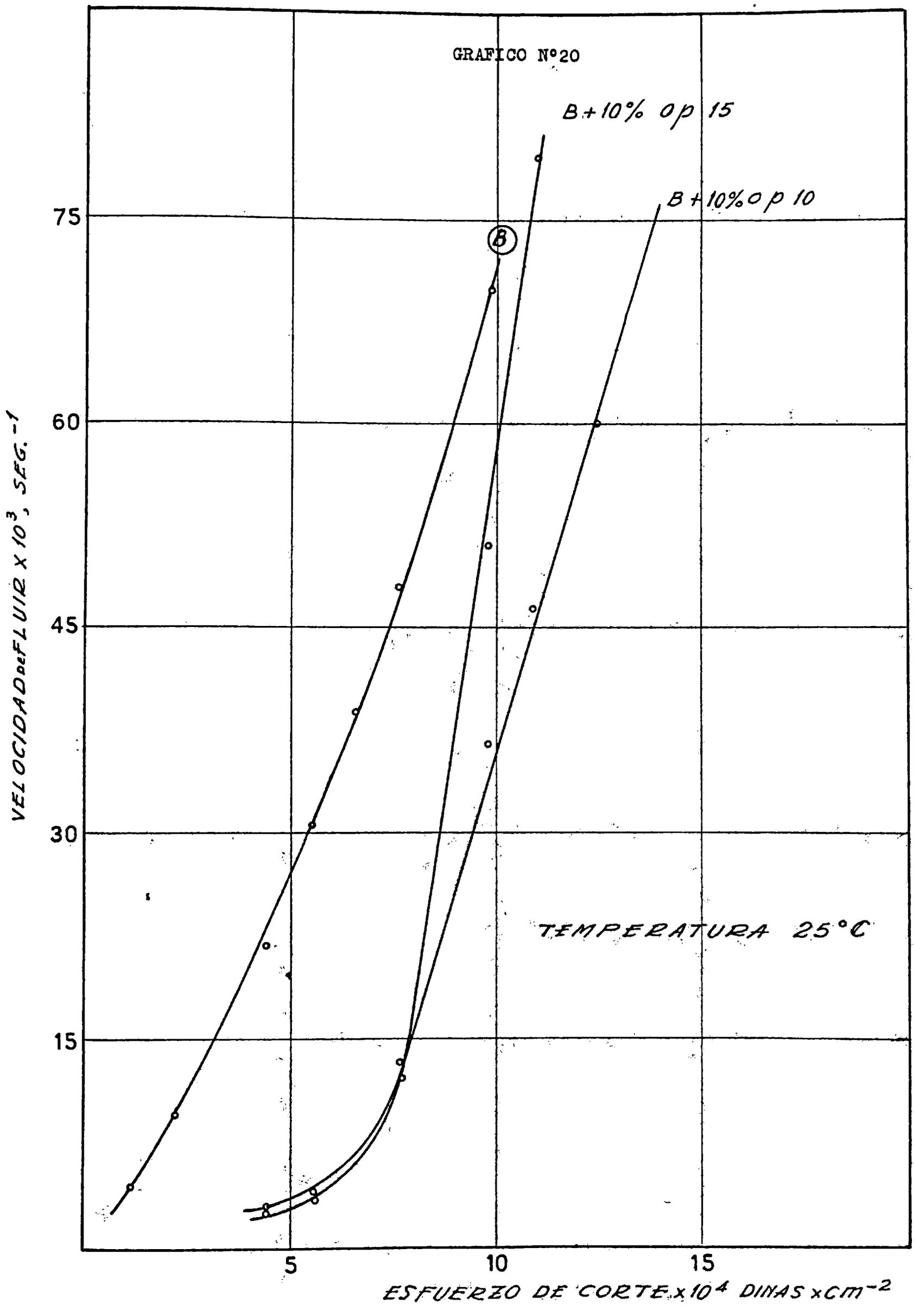
A+10% o p10

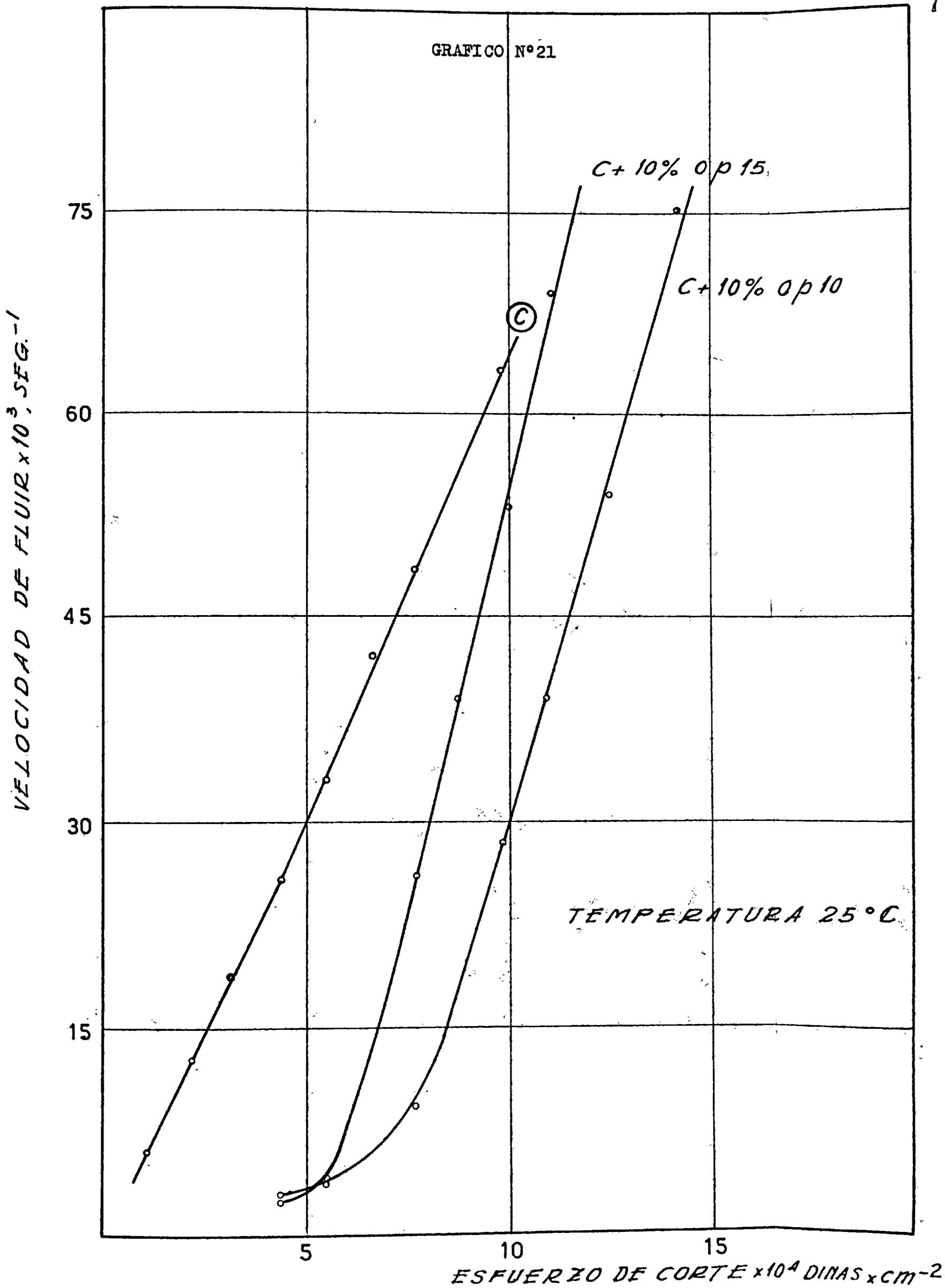
(A)



ESFUERZO DE CORTE (x 10 ⁴ DINAS x CM ⁻²)	VELOCIDAD DE FLUIR (x 10 ³ SEG. ⁻¹) - A+10% o p15	VELOCIDAD DE FLUIR (x 10 ³ SEG. ⁻¹) - A+10% o p10
3	2.0	-
4	3.0	-
5	4.0	-
6	5.0	-
7	6.0	-
8	7.0	-
10	8.0	-
11	8.5 (A)	-
15	3.5	3.0
17	9.0	5.5
18	14.0	7.5
20	20.5	10.0
22	-	13.0

GRAFICO N°20





Cuadro N^o 25Viscosímetro conicilíndrico rotativo

Temperatura: 25°C ± 0,1

Esfuerzo de corte dinas x cm ⁻²	Velocidad de fluir x 10 ³ , seg ⁻¹	
	B ± 10% Op.10	B ± 10% Op.15
4,43 x 10 ⁴	3,21	2,91
5,56 x 10 ⁴	3,83	3,63
7,69 x 10 ⁴	12,16	13,46
9,81 x 10 ⁴	36,46	51,36
10,90 x 10 ⁴	46,58	79,52
12,50 x 10 ⁴	59,66	---

Cuadro N^o 26Viscosímetro conicilíndrico rotativo

Temperatura: 25°C ± 0,1

Esfuerzo de corte dinas x cm ⁻²	Velocidad d fluir x 10 ³ , seg ⁻¹	
	C ± 10% Op.10	C ± 10% Op.15
4,43 x 10 ⁴	3,04	2,64
5,56 x 10 ⁴	3,88	3,95
7,69 x 10 ⁴	9,31	26,33
9,81 x 10 ⁴	27,17	53,43
10,90 x 10 ⁴	39,49	69,22
12,50 x 10 ⁴	54,2	
14,20 x 10 ⁴	75,69	

Por último los valores correspondientes a la variación de la viscosidad con la temperatura están en los cuadros N^{os} 27, 28 y 29 y en los gráficos N^{os} 22, 23 y 24.

Cuadro N^o 27

Viscosímetro conicilíndrico rotativo

Esfuerzo de corte: $9,81 \times 10^4$ dinas \times cm⁻²

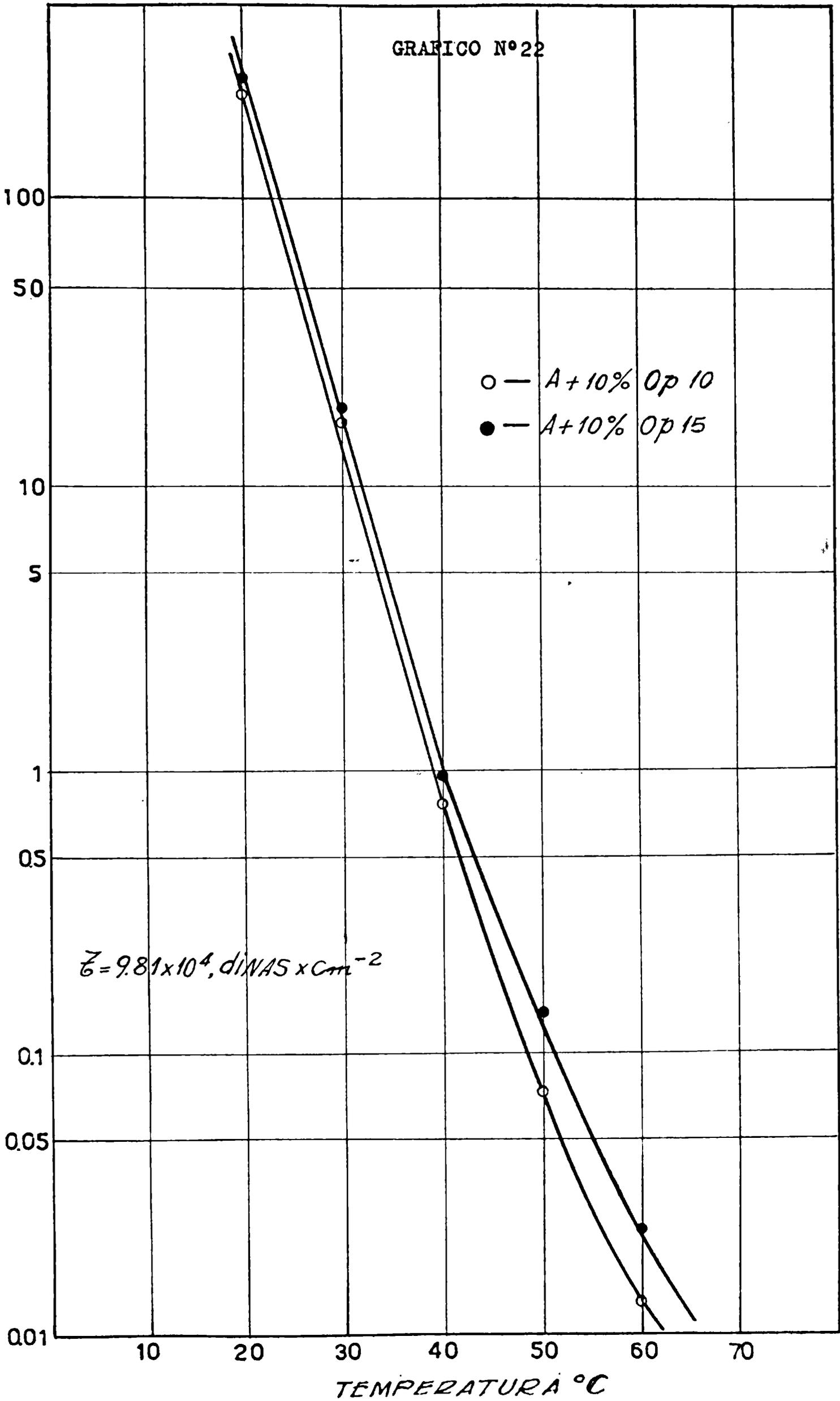
Temperatura, °C	Viscosidad, megapoise	
	A + 10% Op.10	A + 10% Op.15
20	238	265
30	17,3	18,6
40	0,755	0,989
50	0,0757	0,161
60	0,0129	0,0259

Cuadro N^o 28

Viscosímetro conicilíndrico rotativo

Esfuerzo de corte: $4,43 \times 10^4$ dinas \times cm⁻²

Temperatura, °C	Viscosidad, megapoise	
	B + 10% Op.10	B + 10% Op.15
20	64,9	79,5
30	3,10	4,58
40	0,135	0,246
50	0,0261	0,0620
60	0,0086	0,0263



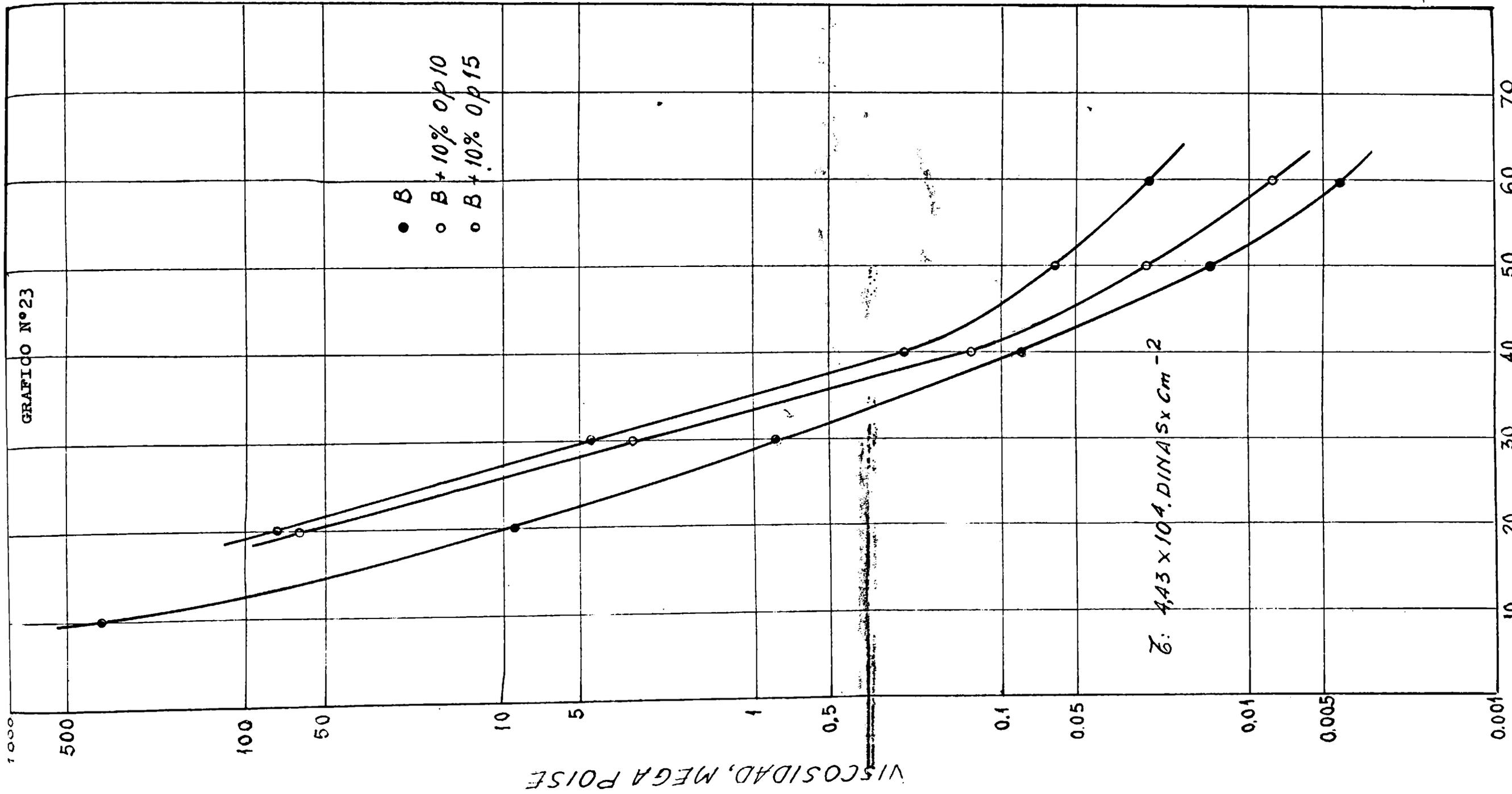


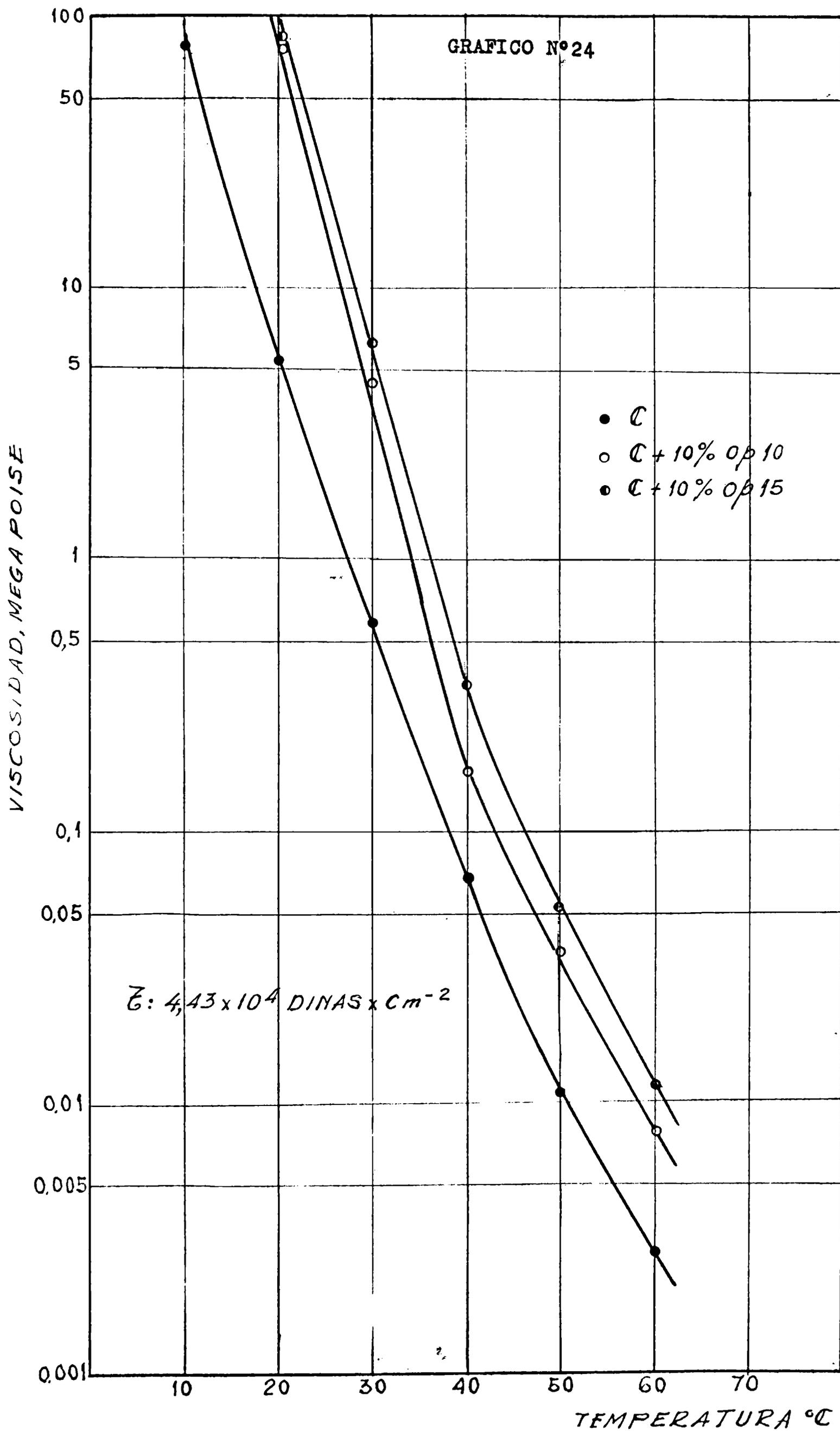
GRAFICO N°23

VISCOSIDAD, MEGA POISE

TEMPERATURA °C 76

1000
500
100
50
10
5
1
0.5
0.1
0.05
0.01
0.005
0.001

10 20 30 40 50 60 70



Cuadro N^o 29Viscosímetro conicilíndrico rotativoEsfuerzo de corte: $4,43 \times 10^4$ dinas x cm^{-2}

Temperatura, °C	Viscosidad, megapoise	
	C + 10% Op.10	C + 10% Op.15
20	76,4	77,9
30	4,46	6,29
40	0,164	0,363
50	0,0360	0,0550
60	0,0082	0,0120

Del estudio de los gráficos 16,17 y 18, notamos que las curvas de deformación tiempo no son lineales a bajos tiempos de deformación, la curvatura de las mismas es más pronunciada que en el caso de las mezclas con 5% de polímero. A partir de un cierto tiempo, aquellas se rectifican (con excepción de la mezcla con betún A) haciéndose rectas.

En el caso de la mezcla con el betún A, la pronunciada curvatura podría ser debida a que el esfuerzo de corte empleado fué pequeño, ya que el mismo corresponde a la porción curva del gráfico 19, posiblemente operando con un esfuerzo mayor, se habría obtenido una recta.

Por debajo de un cierto valor del tiempo, las mezclas con 10% de Oppanol B15 (igual que las mezclas con 5%) muestran menor deformación que las mezclas con Oppanol B10, por encima del mismo, sucede lo contrario, pudiéndose explicar esto por el mayor grado de tixotropía de tales mezclas.

En los tres casos las formas de las curvas son similares y para un tiempo de deformación constante, la diferencia entre la deformación de las mezclas y el betún base, es mucho más alta que en las mezclas con 5% de polímero.

Respecto a los gráficos 19,20 y 21, los mismos muestran una forma de fluir similar a las mezclas con 5% de polímero, debiendo mencionarse que la intersección de las curvas de flujo, de

las mezclas, con el betún se realiza a esfuerzos de corte muchos más altos // que para las mezclas con 5% y por lo tanto las velocidades de fluir son muchos más bajas (mayor viscosidad aparente), que las mezclas anteriores, para esfuerzos de corte similares, por lo tanto estas mezclas muestran una forma de flujo pseudoplástica, mucho más pronunciada que las mezclas antedichas.

Los gráficos 22, 23 y 24, muestran al igual que las mezclas con 5% de los polímeros y a cualquier temperatura y dentro del rango estudiado,^{9^o} las mezclas con Oppanol B15, poseen mayor viscosidad que las de Oppanol B10, siendo estos incrementos de viscosidad (diferencia de viscosidad entre los polímeros) más pronunciado que en el caso de las mezclas con 5%.

Como en el caso anterior la forma y las pendientes de las curvas no están muy diferenciadas entre sí.

Efecto de la temperatura sobre las mezclas con 10% de Oppanol B15.

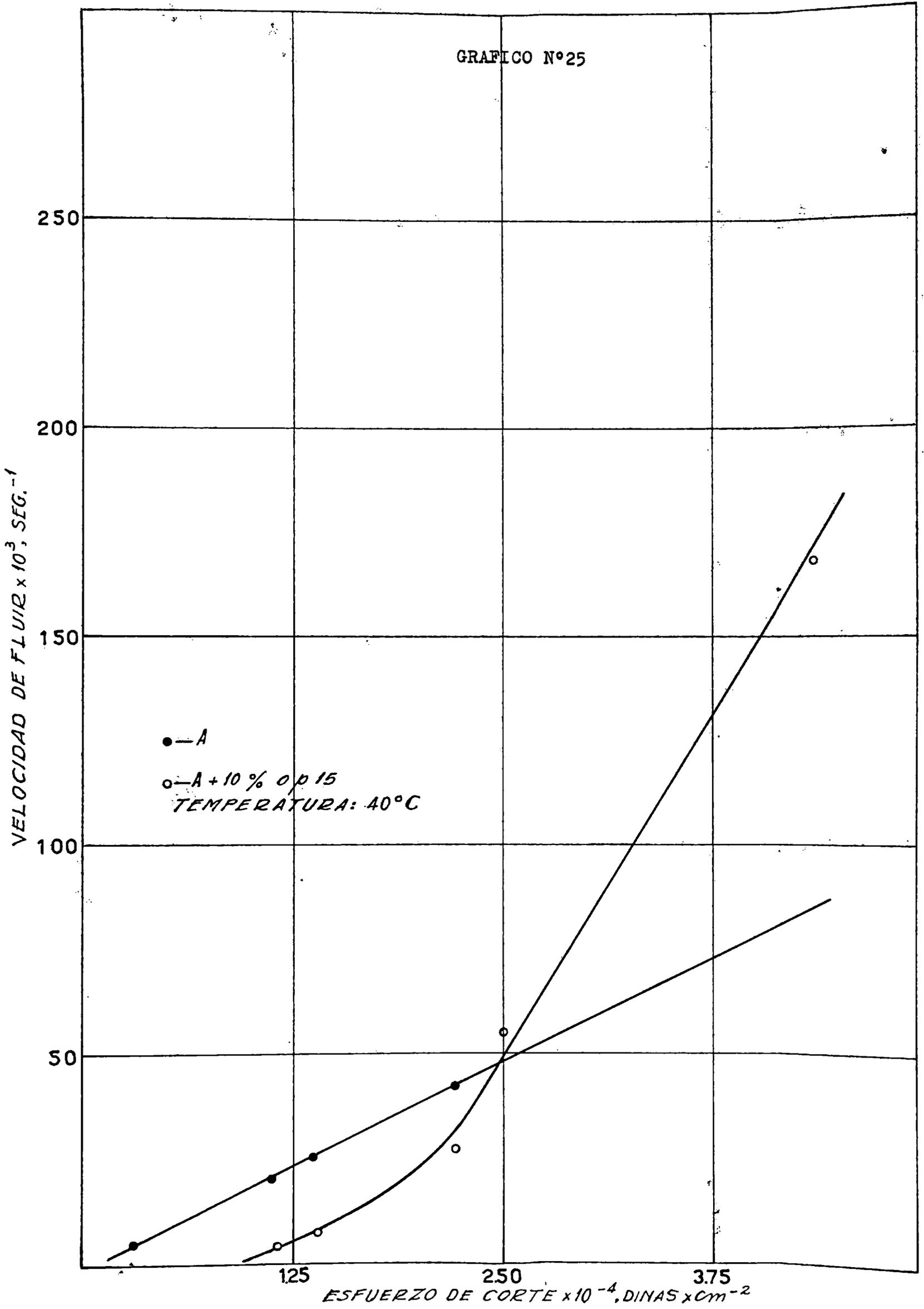
Trabajando a 40°C, se procedió a determinar la variación de la velocidad de fluir con el esfuerzo de corte de las mezclas con 10% de Oppanol B15 y la de los betunes bases. En los cuadros N^{os} 30, 31 y 32, se encuentran los resultados obtenidos y su representación, en los gráficos 25, 26 y 27.

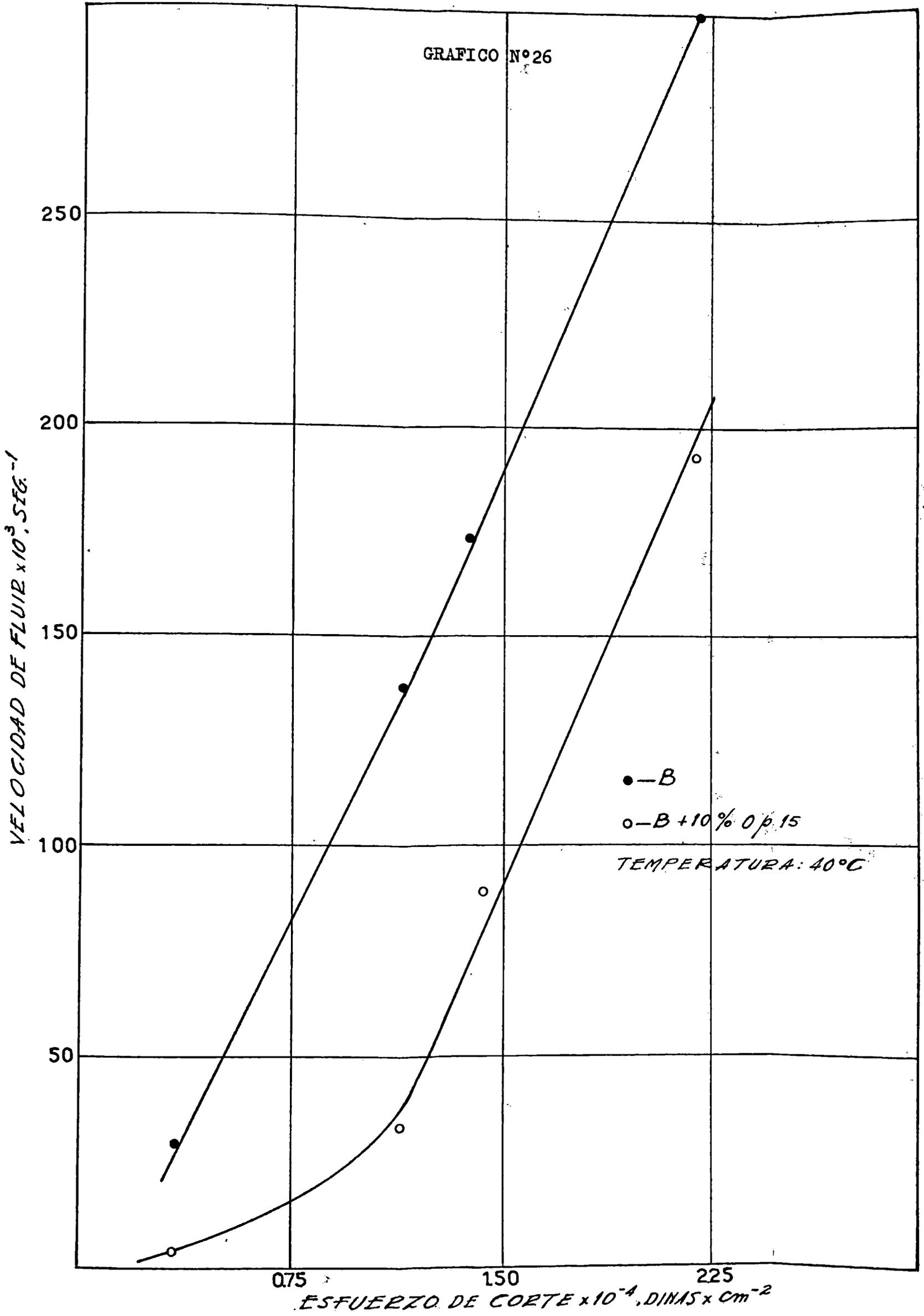
Cuadro N^o 30

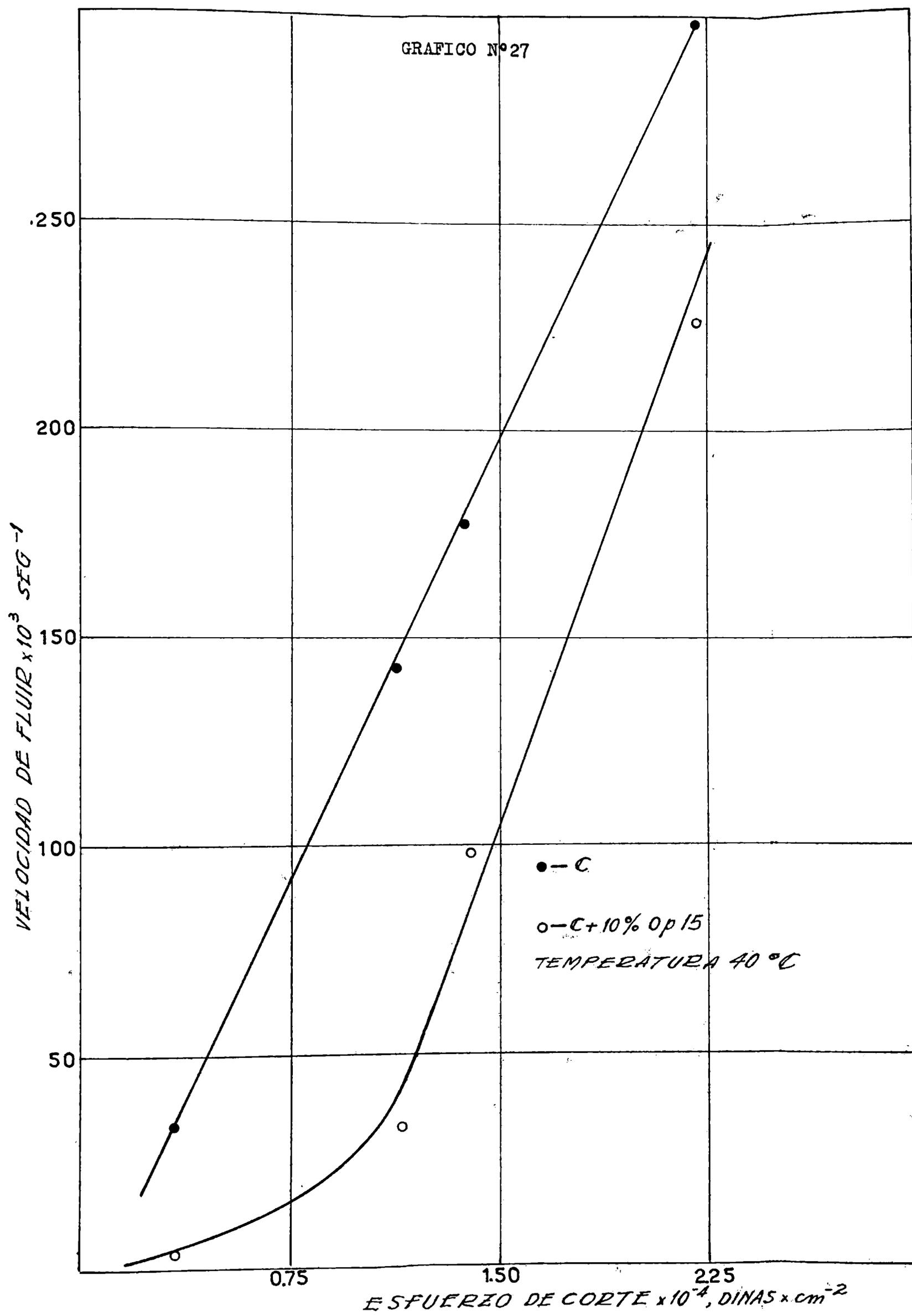
Viscosímetro conicilíndrico rotativo

Temperatura: 40°C ± 0,1

Esfuerzo de corte dinas x cm ⁻²	Velocidad de fluir x 10 ³ , seg ⁻¹	
	Betún A	Mezcla de A + 10% Op.15
0,33 x 10 ⁴	4,9	-
1,16 x 10 ⁴	20,0	4,5
1,39 x 10 ⁴	25,8	6,8
2,23 x 10 ⁴	43,0	27,2
2,46 x 10 ⁴	-	85,4
4,36 x 10 ⁴	92,7	168,1







Cuadro Nº 31Viscosímetro conicilíndrico rotativo

Temperatura: 40°C ± 0,1

Esfuerzo de corte dinas x cm ⁻²	Velocidad de fluir x 10 ³ , seg ⁻¹	
	Betún B	Mezcla de B + 10% Op.15
0,33 x 10 ⁴	29,4	3,9
1,16 x 10 ⁴	137,0	31,1
1,39 x 10 ⁴	173,1	89,9
2,23 x 10 ⁴	307,2	193,4

Cuadro Nº 32Viscosímetro conicilíndrico rotativo

Temperatura: 40°C ± 0,1

Esfuerzo de corte dinas x cm ⁻²	Velocidad de fluir x 10 ³ , seg ⁻¹	
	Betún C	Mezcla de C + 10% Op.15
0,33 x 10 ⁴	34,0	3,5
1,16 x 10 ⁴	144,2	32,2
1,39 x 10 ⁴	177,0	99,2
2,23 x 10 ⁴	298,1	227,5

La forma de las curvas de los gráficos 25, 26 y 27 es similar a la de las mezclas con 10% de Oppanol B15, a 25°C, aunque el grado de pseudoplasticidad es menor en este caso.

Deslizamiento por calor:

Los resultados correspondientes a estos ensayos se encuentran en el cuadro nº 33, en el mismo se han incluido los betunes bases como medio de comparación.

Cuadro N° 33

Muestra	Deslizamiento por calor 30' ,70°C,45°, mm	Reducción %
A	130	--
A + 5% Op.10	85	34
A + 5% Op.15	70	46
A + 10% Op.10	60	53
A + 10% Op.15	40	69
B	345	--
B + 5% Op.10	115	66
B + 5% Op.15	111	67
B + 10% Op.10	80	76
B + 10% Op.15	76	71
C	372	--
C + 5% Op.10	121	67
C + 5% Op.15	118	68
C + 10% Op.10	100	73
C + 10% Op.15	98	74

Este cuadro revela que el agregado de poliisobutileno a los betunes asfálticos, produce un aumento apreciable del valor de la resistencia a deslizar por acción de calor con respecto al betún puro.

La acción de los polímeros estudiados no es muy diferenciada ya que aproximadamente, ambos producen la misma alteración.

El agregado de 5% de polímero produce al betún A una disminución en la tendencia a deslizar de algo menos de la mitad de su valor original; mientras que con 10%, este valor se ve acrecentado en casi tres veces su valor original.

Respecto a las mezclas con los betunes B y C, las mismas se comportan en forma similar. El agregado de 5% de los polímeros reduce la fluencia de los betunes unas tres veces su valor, mientras que con 10%, el valor de la disminución se eleva a cuatro veces.

En general puede decirse que por agregado de los polímeros, se reduce considerablemente el deslizamiento de los betunes, resistencia que se ve aumentada con el incremento en el % de los polímeros.

Ensayo de choque:

La resistencia al choque es un ensayo de importancia en el juzgamiento de la calidad y comportamiento de una mezcla bituminosa en muchas de sus aplicaciones técnicas especialmente en aquellas en que el material está sometido a impactos continuados o eventuales y a fuertes vibraciones en condiciones de bajas temperaturas.

Trabajando con el betún A se empleó una bola de acero cuyo peso era de 28,2 gr. Los resultados obtenidos se encuentran en el cuadro N^o 34 y representan el valor medio aritmético de 20 ensayos que no diferían en más de 10%.

Cuadro N^o 34

Material	Ensayo de choque 0 °C, 28, 2gr, cm.	Incremento de altura %
A	28	--
A + 5% Op.10	30	7
A + 5% Op.15	33	17
A + 10% Op.10	50	78
A + 10% Op.15	52	85

En cambio con los betunes B y C, y sus mezclas se operó con una bola de 66,7 gr. dado que la consistencia de los mismos es menor que la del betún A. Los valores están en el cuadro N^o 35.

Cuadro N° 35

Muestra	Ensayo de choque, 0 °C, 66,7 gr. cm.	Incremento de Altura %
B	24	--
B + 5% Op.10	24	0
B + 5% Op.15	27	12
B + 10%Op.10	35	45
B + 10%Op.15	35	45
C	14	--
C + 5% Op.10	17	21
C + 5% Op.15	19	35
C + 10%Op.10	32	128
C + 10%Op.15	33	135

De los resultados obtenidos se ve que el betún C, de base asfáltica, posee una menor resistencia al choque que el betún B, que es de base no asfáltica, debiendo recordar que los mismos tienen penetraciones similares a 25 °C. A igual conclusión llega Pinilla (5), operando con betunes asfálticos argentinos de distinta susceptibilidad térmica y con el agregado de otros elastómeros.

La Acción de los diferentes polímeros del isobutileno es similar, en cambio el aumento de la concentración produce un efecto notorio.

En el cuadro N° 34, se ve que para el betún A con 5% de los polímeros se produce un ligero aumento de la altura de caída de la bola, mientras que con 10%, el incremento es del orden del 80%.

Las mezclas con 5% de los polímeros y el betún B, aumentan muy poco la resistencia al choque, en cambio con 10% esta resistencia es aumentada en un 45%.

Finalmente las mezclas con el betún C son las que dan valores más altos de la resistencia al choque (siempre respecto al betún original).

En efecto, con 5% de polímero el aumento es del orden del 30% mientras que con 10%, el incremento es superior al 100%.

Resumiendo, el agregado de poliisobutileno en sus dos grados de polimerización a los betunes produce un aumento de la resistencia al choque de las mezclas que lo contienen.

Este efecto se hace más notorio en el betún C que es el que originalmente posee menor resistencia.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'A. Murco', with a large, stylized flourish extending from the end of the signature.

V) Conclusiones:

La mezcla de dos betunes asfálticos procedentes de petróleos argentinos y uno de Venezuela con dos polímeros del isobutileno, estudiados según las técnicas descriptas, nos permite arribar a las siguientes conclusiones:

1º.- La adición de poliisobutileno a los betunes asfálticos estudiados, determina en éstos cambios notables en sus características, medidas por los ensayos de laboratorio, que para un mismo betún y polímero dependen de la concentración de este último.

2º.- El agregado de poliisobutileno produce un aumento del punto de ablandamiento con respecto al del betún, este aumento depende de la concentración de polímero, no siendo notorio el efecto de los distintos grados de polimerización, de éste último, dentro de los tipos estudiados.

3º.- La penetración a 25 °C de las mezclas con poliisobutileno disminuye con respecto al betún original en el caso de los betunes B y C, no variando para el A.

4º.- Como consecuencia de las conclusiones anteriores el índice de penetración de Pfeiffer aumenta en todos los casos, por lo tanto la susceptibilidad térmica de los betunes base disminuye.

5º.- La ductilidad a 25 °C de las mezclas con poliisobutileno es menor en todos los casos que la del betún original.

6º.- Comportamiento reológico

a) Betunes asfálticos: Los tres betunes estudiados muestran de acuerdo a los gráficos deformación-tiempo, operando a 25 °C, que el flujo de los mismos es independiente del tiempo de deformación.

Las curvas velocidad de fluir-esfuerzo de corte revelan un escurrimiento casi lineal en los betunes A y C, mientras que el B se aparta de este comportamiento. Como consecuencia de esto podemos decir que los betunes A y C muestran una forma de fluir simple, casi Newtoniana, con muy poca elasticidad, mientras que el betún B muestra un flujo más complejo, comportándose como un material de flujo ligeramente pseudoplástico.

b) Mezclas con 5% de los polímeros: Operando a 25°C los gráficos deformación-tiempo muestran en éstas mezclas una porción curva a bajos tiempos de deformación haciéndose luego lineal con el transcurso del tiempo.

Las curvas velocidad de fluir-esfuerzo de corte, también a 25°C, revelan que las mezclas se comportan en forma diferente a la de los betunes solos. En estas mezclas las curvas, al igual que las anteriores, presentan una porción no recta a bajos esfuerzos de corte, haciéndose lineales a partir de un determinado esfuerzo. Extrapolando la porción recta, de los gráficos, se obtiene sobre el eje de los esfuerzos de corte, un valor de fluencia virtual o matemático, no real, el cual es en todos los casos superior al correspondiente a las mezclas de Oppanol B 15.

Además el aumento más pronunciado de la velocidad de fluir con el esfuerzo de corte en las mezclas con Oppanol B 15, se explicaría por el mayor grado de pseudoplasticidad del Oppanol B 15, frente al Oppanol B 10.

Como consecuencia de lo dicho podemos decir: que las mezclas de los betunes con poliisobutileno en sus dos grados de polimerización presentan una forma de fluir pseudoplástica bien definida.

c) Mezclas con 10% de los polímeros: Trabajando a 25°C, estas mezclas presentan una forma de fluir análoga a la de las mezclas con 5%, pero en este caso los valores de fluencia virtuales obtenidos por extrapolación son mayores que los correspondientes a las mezclas anteriores, además estas poseen mayor viscosidad aparente que los de 5% para esfuerzos de cortes similares y a la misma temperatura.

d) Efecto de la temperatura: Elevando la temperatura a 40°C y operando con Oppanol B 15 a una concentración de 10%, la forma de la curva velocidad de fluir-esfuerzo de corte es similar a la obtenida a 25°C pero la pseudoplasticidad se encuentra disminuída con respecto a la anterior.

7º.- Respecto a las curvas viscosidad-temperatura a esfuerzos de corte constante, las mismas revelan que las mezclas con Oppanol B 15 poseen mayor viscosidad a cualquiera de las temperaturas estudiadas (20 y 60°C), siendo la forma de las curvas similares a la del betún base, es decir no presentan diferencias notables en sus pendientes.

8º.- La adición de los polímeros del isobutíleno producen un aumento del valor de la resistencia a deslizar por acción del calor de los betunes asfálticos, siendo este efecto más marcado en los betunes B y C que en el A, llegando en algunas mezclas a una reducción del 77%. El efecto de la concentración del polímero es apreciable, no

así el tipo del mismo dentro de los materiales estudiados.

9º.- La resistencia al choque es mejorada por la adición de poliisobutileno, siendo, la concentración del polímero un factor dominante de este efecto, no así, como en el caso de la resistencia al deslizamiento, el distinto grado de polimerización de los polímeros. Las mezclas con el betún C son las que dan valores más altos de la resistencia al choque en las condiciones encasadas (siempre respecto al betún base) ya que con 10% de polímero incrementan en más de 100% la resistencia.

VI) Bibliografía

- 1) Pfeiffer, J. The Properties of Asphaltics Bitumen, 134, 1950
- 2) Van Rooijen, J.M. Communication nº 7 Rubber Foundation, Amsterdam Holanda, 1938.
- 3) Benson, J.R. The rheology of rubberized asphalts, 22 Pub. Rubarite Inc.
- 4) Endres, H.A. Coleman, J.R., Pierson, R. and Sinclair, E., Ind. Eng. Chem. 43, 2, 334, 1951.
- 5) Pinilla, A. Características de laboratorio de mezclas de caucho en polvo y betunes asfálticos para uso vial. Publicación del L.E. M.I.T. nº 73, 1957.
- 6) Petroni, E., Hita, P. Cuarta Reunión Anual del Asfalto, 341, 1949.
- 7) Wilkinson, W.L. Non Newtonian Fluids, 1960.
- 8) Ruiz, C.L. Reología. Su aplicación al estudio de los betunes asfálticos nacionales y extranjeros. Bol.Inf. Petroleras nº 20, 1943.
- 9) Bingham, Symposium on consistency, A.S.T.M. 1937.
- 10) Ortega, J. Contribución al estudio reológico de los betunes asfálticos. Laboratorio central de ensayos de materiales de construcción, Madrid, 1955.
- 11) Elicabe, J. Estudio reológico de betunes asfálticos obtenidos por destilación conservativa de petróleos de Challacó y Comodoro Rivadavia y de mezclas de aquellos. Publicación de L.E.M.I.T., Serie II nº 47, 1952.
- 12) Mack. Ch. Rheology of bituminous mixtures relative to the properties asphalts. Proc. Assoc. Asphalts Paving Tech. 13, 194-255 1942.
- 13) Pfeiffer and van Doormal J. Inst. Petroleum Technol., 22, 414, 1936.
- 14) Hita, P.S. Industria y Química vol. 7, 54, 1945.
- 15) Schwyer and Bransford, Proc. of the Association of asphalt paving Technologists, vol. 30, 1961.
- 16) Zucherino, D. Octava Reunión Anual del Asfalto, 1955.
- 17) Lee, A.R. and Warren, J.B. Proc.Ass.Asph. Pav.Tech. 11, 340, 1940.
- 18) Burgers, J.M. and Scoot Blair, G.W., Proceedings of the International Rheological Congress. Holland, 1948, P. V 21.
- 19) Nellensteyn, F.J.J. Inst. of Petroleum. Technol. 14, 134, 1927.
- 20) Pfeiffer, J. & Saal, R.N.J., J.Physical Chem, 44,139, 1940.

- 21) Saal, R.N., Bass, P.W. & Heukelon, W. J. of Chim. Physics. 235, 1946.
- 22) Traxler, R.N. Asphalt, its composition, properties and uses. 75 1961.
- 23) Schweyer, Coobs y Traxler. Proc. A.S.T.M., 36, II 531, 1936.
- 24) Neppe, J.-J. Inst. Petroleum Technol. V. 38, 115, 1952.
- 25) Pinilla, A., Agnusdei, J. & Gainza, J. Susceptibilidad térmica de asfaltos argentinos y sus mezclas. XII Reunión Anual del Asfalto, pag. 92, 1962.
- 26) Frolich, P.K. and Sparks W.J. Polymers and copolymers of isobutylene. The Science of Petroleum Vol. V Part. II, 1953.
- 27) Thomas, Sparks, Frolich, Otto and Muller Conradi. J.Am.Chem. Soc. 62, 276-80, 1940.
- 28) Publicación de Badische Anilin and Soda Fabrik, Nº 2132, 1953.
- 29) Thomas, Zimer, Turner, Rosen & Frolich. Polybutenes. Ind. Eng. Chemistry, 32, 299-304, 1940.
- 30) Pfeiffer, J. The properties of Asphaltics Bitumen. 184, 1950.
- 31) Zucherino, D. Séptima Reunión Anual del Asfalto. 1953.
- 32) Ruiz, C., Zanetta, A., Franchi E. y D'Alessio J. Día del Camino. Dirección de Vialidad, Provincia de Bs.As., pag. 345, 1942.
- 33) Hatschek, E. The Viscosity of Liquids, 1928.
- 34) Merrington, A.C. Viscometry, 1949.
- 35) Mooney, M. & Ewart, R.H. Physics, 5, 530, 1934.
- 36) Ford, T.F. & Arabian, K.G. Proc. A.S.T.M. 40, 1175, 1940.
- 37) Traxler, R.N. & Scheweyer, H.E. Proc. A.S.T.M. 36, II, 519, 1936.
- 38) Sparks, W.J., Lightborn, I.E., Turner, L.B., Frolich. P.K. & Klebsattel C.A. Ind. Eng. Chemistry, V. 32, 731, 1940.
- 39) Green, H. Industrial Rheology and rheological structures, 1949.
- 40) Ewart, R.H. Viscosity of high polymers. Advances in Colloid Sciences, II, 197, 1946.
- 41) Flory, P.J. Molecular weight & intrinsic viscosities of polibutenes, J.Am.Chem.Soc., 65, 372, 1943.
- 42) Fox, T.G. and Flory, P.J. J.Am.Chem. Soc., 70, 2384, 1948.
- 43) Fox, T.G. and Flory, P.J.- J.Physical & Colloid Chem. 221-55, 1951.
- 44) IRAM 6555, 6576, 6578, 6579, 6584, 6586, 6594.- 1955-56.
- 45) Pfeiffer, J. The Properties of Asphaltics Bitumen, 259, 1950.
- 46) Pfeiffer, J. The Properties of Asphaltics Bitumen, 177, 1950
- 47) Abraham, H. Asphalt and Allied substances. 5 Ed., 1255, II, 1945.
- 48) Decker, H. & Nijveld, H. Third World Petroleum Congress, nº 157, 1951.