

Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA
EN LA ESPECIALIDAD DE POLIMEROS

PRESENTA

I. Q. RICARDO BLANCO PEREZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. ROGELIO RODRIGUEZ T.

MEXICO D.F. , 1995.

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

IZTAPALAPA

PROYECTO DE INVESTIGACION

**" REOLOGIA Y MICROESTRUCTURA DE MEZCLAS
ASFALTO-COPOLIMERO DE BUTADIENO/ESTIRENO "**

PRESENTA :

ING. RICARDO BLANCO PEREZ

DIRECTOR DE TESIS :

DR. J. ROGELIO RODRIGUEZ T.

ENERO DE 1995

REOLOGIA Y MICROESTRUCTURA

DE MEZCLAS

ASFALTO

COPOLIMERO DE BUTADIENO-ESTIRENO

A mis seres queridos

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de Investigación se realizó con la colaboración de varias personas e Instituciones, por lo que quiero expresar mi agradecimiento a quienes de alguna manera intervinieron en él:

A la U A M - Iztapalapa por la formación académica y profesional que he obtenido.

A La M. en I.Q. Genoveva Hernández Padrón por su apoyo y sugerencias.

Al Dr. Rogelio Rodríguez T. por la dirección de la tesis.

Por el apoyo que siempre me ha brindado, al Dr. Victor M. Castaño.

En la parte de microscopía electrónica de barrido se contó con el apoyo de la Dra. Margarita V. García Garduño.

Por la preparación de las muestras para microscopía electrónica de barrido al Biol. Braulio Centeno.

Por el apoyo económico a:

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

Industrias Negromex S.A. de C.V.

CONTENIDO

INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
COMPATIBILIDAD Y MISCIBILIDAD EN MEZCLAS POLIMERICAS	4
I.1 Definiciones de Compatibilidad y Miscibilidad	4
I.2 Compatibilidad Polímero - Polímero	6
I.3 Compatibilidad Asfalto - Copolímero	9
- Generalidades del Asfalto	9
- Generalidades del Copolímero	11
- Generalidades del Composito Asfalto-Copolímero	13

CAPITULO II	
METODOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR COMPATIBILIDAD EN COMPOSITOS	16
II.1 Microscopía	16
II.2 Transición Vítrea	17
II.3 Dispersión de Luz	17
II.4 Reología	19

CAPITULO III	
PROPIEDADES MECANICAS, REOLOGICAS Y TIPICAS DE MATERIALES COMPUESTOS	20
III.1 Propiedades Mecánicas a Pequeñas Deformaciones	20
III.2 Propiedades Reológicas a Pequeñas Deformaciones	23
III.3 Propiedades Típicas para Mezclas Asfálticas	30

CAPITULO IV	
MODELOS PARA PREDECIR PROPIEDADES MECANICAS Y REOLOGICAS DE MATERIALES COMPUESTOS	31
IV.1 Modelo de Takayanagi	32
IV.2 Modelo de Kerner	33
IV.3 Modelo de Hammersley ó de Percolación	34
IV.4 Modelo de Ashby-Gibson	37

CAPITULO V

MICROESTRUCTURA DE COMPOSITOS ASFALTO - COPOLIMERO (Propiedades Típicas y Mecánicas)	39
V.1 Criterio de Experimentación	39
V.2 Resultados de Propiedades Típicas	40
V.3 Resultados de Propiedades Mecánicas	42
- Relación Esfuerzo - Deformación	42
- Módulo de Young Tensil E	42
V.4 Resultados de Microscopía Electrónica de Transmisión.	43
V.5 Comparación de Datos Experimentales con Modelos Mecánicos	48
- Kerner - Takayanagi	49
- Asbhy-Gibson	50
- Percolación	50
V.6 Análisis de Resultados	56

CAPITULO VI

REOLOGIA DE COMPOSITOS ASFALTO - COPOLIMERO	57
VI.1 Resultados de Propiedades Reológicas	57
- Módulos Dinámicos G' , G''	58
- Comportamiento de $d(\text{Log } G')/d(\text{Log } w)$	66
- Comportamiento de la Viscosidad Dinámica	67
- Curvas Maestras G' , G'' , $G(t)$ y Tan Delta	68
- Comparación de Datos Experimentales con los Modelos Dinámicos de Kerner-Takayanagi y Percolación del Módulo Dinámico G^* .	80
- Comportamiento de parámetros de los Modelos Dinámicos	86
- Curvas maestras fracción masa-frecuencia	89
- Curva supermaestra fracción masa-frecuencia-temperatura	93
VI.2 Análisis de Resultados	94

CAPITULO VII

CONCLUSIONES	97
REFERENCIAS	98
APENDICES	100
A) Análisis de Asfaltos	100
B) Proceso y Equipo de Mezclado	107
C) Técnica de Preparación de Muestras para MET	108
D) Descripción del Equipo de Caracterización	109
E) Nomenclatura	110

INTRODUCCION

Actualmente muchos de los materiales poliméricos de alta ingeniería son fabricados mediante mezclas de polímeros ya conocidos. En este tipo de productos, conocidos también como materiales compuestos o compositos, uno de los ingredientes solo entra en pequeña proporción y se le denomina el material modificador, mientras que el otro constituyente viene a ser la matriz continua que se quiere modificar. Los materiales compuestos pueden estar constituidos por dos ó más materiales diferentes, los cuales forman regiones lo suficientemente grandes para ser consideradas como continuas; estas regiones generalmente están fuertemente unidas en las interfases.

Muchos materiales naturales y artificiales tienen estas características, entre ellos están: los plásticos reforzados (como por ejemplo, los HIPS), polímeros rellenos, compositos fibrosos, la celulosa, agregados policristalinos, asfaltos modificados con hule, etc. Los compositos son considerados dentro de un campo de la ciencia y tecnología de polímeros conocido como mezclas poliméricas o polimezclas, llamados también por otros como aleaciones poliméricas.

Los compositos polímero-polímero tienen la peculiaridad de formar fases segregadas, las cuales son las responsables de las características de la mezcla.

El grado de segregación es conocido como la compatibilidad que existe en la mezcla.

La segregación, la morfología y el grado de adhesión de las fases, de las cuales dependen las propiedades finales del material, están determinadas por la termodinámica del sistema. Sin embargo los criterios convencionales de estabilidad

termodinámica (como la energía libre de mezclado, $\Delta G_m < 0$) no son

suficientes para decidir si la mezcla será estable o no.

En años recientes uno de los materiales que ha sido considerado con mucho interés para su modificación es el asfalto o bitumen, debido principalmente a sus múltiples aplicaciones en pavimentos, impermeabilizantes, selladores, mastiques, etc.

Debido a que el asfalto es un material termoplástico presenta la seria desventaja de ser quebradizo a bajas temperaturas y a fluir demasiado a altas temperaturas, lo que limita su utilidad. Una de las formas de mejorar las propiedades del asfalto es oxidándolo, sin embargo estudios diversos¹⁻⁵ han mostrado que la modificación con copolímero es preferible.

El asfalto en términos generales es una mezcla compleja de hidrocarburos pesados, (con peso molecular entre 700 y 7000 aproximadamente) los cuales interactúan entre sí formando un fluido de comportamiento viscoelástico.

El comportamiento reológico de los asfaltos depende de la composición química, la cual depende a su vez de la fuente de procedencia y del proceso de refinación.

El asfalto no es un material isotrópico continuo, ni homogéneo, de hecho es considerado como un material coloidal, formado por micelas de tamaños de varios miles de angstroms (fase asfáltica), suspendidas en una fase aceitosa de alta viscosidad (fase malténica).⁵

La microestructura del asfalto queda definida entonces por la cantidad de micelas y por la distribución de tamaños e interacciones físicas y químicas entre ellas. Las interacciones son las responsables de que el asfalto forme una red tridimensional mas o menos desarrollada, la cual determina la naturaleza elástica del material.

Cuando se adiciona polímero al asfalto se crea una nueva microestructura y por lo tanto el material es modificado en sus propiedades. Este tipo de composito puede ser estudiado como una mezcla polímero - polímero ó polímero - solvente, ya que el asfalto es una mezcla a su vez, de resinas y solventes orgánicos. Las características físicas resultantes de la mezcla asfalto - copolímero dependen del tipo de asfalto, de la cantidad y tipo de copolímero, de la compatibilidad de los constituyentes, del proceso de mezclado y de las historias térmicas de los materiales.⁵ Generalmente se pueden distinguir dos tipos de mezclas asfalto - copolímero: una consiste en un mezclado mecánico, en donde la estructura de red esta formada por uniones físicas (geles físicos) y otra que involucra una reacción química entre los componentes y por lo tanto la red esta formada por uniones químicas (geles químicos).

La investigación y desarrollo de las mezclas asfalto-copolímero implica una caracterización reológica y estructural. Después de lo anterior la etapa para la comercialización de un producto de este tipo es diversificar sus aplicaciones para aprovecharlos en forma ventajosa.

Por lo expuesto el objetivo fundamental de este trabajo es: Entender la compatibilidad de la mezcla asfalto-copolímero de butadieno/estireno y las consecuencias que se derivan de esta compatibilidad en las propiedades reológicas y mecánicas del material compuesto y así tener bases fundamentales para desarrollar ó mejorar esta clase de productos. La prediccion de estas propiedades satisface el objetivo.

El polímero debe tener cierto grado de compatibilidad con el asfalto de tal forma que no ocurra una separación de fases, al grado de que el material compuesto cambie sus propiedades cuando se exponga a cambios de temperatura ó a tiempos prolongados de almacenaje, desde su preparación hasta su uso final. Para extender el rango de aplicaciones del asfalto, es necesario conocer la manera en que el polímero esta interactuando con el asfalto. Una de las formas de entender el grado de compatibilidad entre estos dos materiales es visualizando la microestructura del composito; a si mismo otra forma de inferir esta compatibilidad es a través de las respuestas térmicas (comportamiento de T_g) ó viscoelásticas (comportamiento de $\tan \delta$) del material compuesto.

Es por lo anterior que el trabajo se centra en la obtención de algunas propiedades reológicas y mecánicas y en la obtención de la estructura morfológica del material mediante el uso de microscopía electrónica de transmisión (MET). Los resultados experimentales de propiedades mecánicas y reológicas son comparados con una predicción teórica usando modelos mecánico-reológicos, una vez que es conocida la estructura.

También se enfatiza la importancia de caracterizar adecuadamente al asfalto y de obtener propiedades típicas como: penetración, viscosidad brookfield y punto de ablandamiento, que son variables normalmente usadas en laboratorios de control de calidad.

CAPITULO I

COMPATIBILIDAD Y MISCIBILIDAD EN MEZCLAS POLIMERICAS

I.1 Definiciones de Compatibilidad y Miscibilidad

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

En un principio algunos investigadores⁶ usaron el término de compatibilidad en mezclas polímero - polímero, cuando el comportamiento del material resultante era el de una fase, es decir cuando el mezclado de las especies se verificaba a nivel microscópico ó molecular y el material lucía homogéneo.

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

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

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

Con relación a la primera interpretación de compatibilidad, el término que tal vez sería mas apropiado de usar es el de solubilidad, ya que se esta indicando que el mezclado es a nivel molecular, no obstante la solubilidad es entendible en mezclas solvente - soluto, solvente - solvente o solvente - polímero, pero en una mezcla polímero - polímero (aún cuando el sistema sea idealizado), la " solubilidad " no permite describir apropiadamente la naturaleza del material, es por ello que se ha escogido el término " miscibilidad " para indicar que el mezclado entre polímeros se verifica a nivel molecular, teniendo por lo tanto el material compuesto un comportamiento de una sola fase homogénea; en este caso se dice que el sistema tiene una " compatibilidad " al 100 %⁶.

Por otro lado, existen mezclas en donde los constituyentes no están dispersos a nivel molecular, sino que se segregan de manera caprichosa formando estructuras a nivel mesoscópico, en estos casos se dice que el grado de compatibilidad de la mezcla es parcial⁶.

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

Los conceptos expuestos se resumen a continuación:

Compatibilidad al 100 % = Mezcla Miscible = Mezcla a nivel microscópico

Compatibilidad Parcial = Mezcla con fases segregadas = Mezcla a nivel mesoscópico

Compatibilidad nula = Mezcla con fases separadas = Mezcla a nivel macroscópico

Para ilustrar esquemáticamente el concepto de Compatibilidad en la FIGURA 1 se han representado los tres casos que pueden ocurrir en una mezcla polímero - polímero

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

" La compatibilidad polímero - polímero es el grado de afinidad que tienen las especies en la mezcla, la cual se manifiesta al tener un sistema metaestable sin separación de fases y con mejores propiedades. Lo anterior es posible porque la especies poliméricas se encuentran interactuando a nivel microscópico ó a nivel mesoscópico "

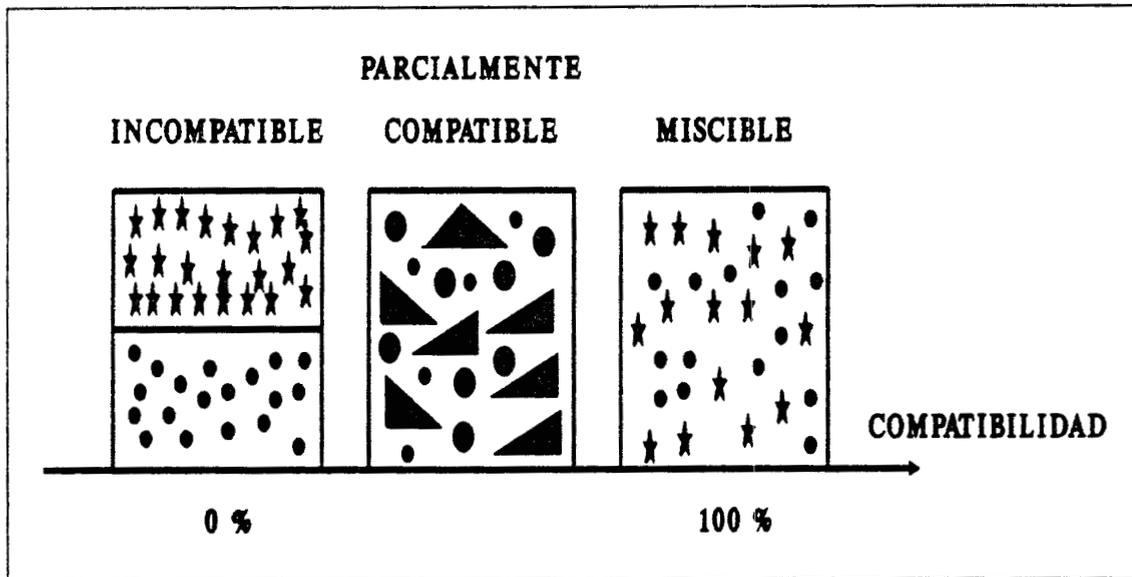


FIGURA 1. Representación Esquemática de la Compatibilidad entre Polímeros.

I.2 Compatibilidad Polímero - Polímero

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

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

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

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

Para tener una idea de la complejidad para estimar la compatibilidad de mezclas polímero - polímero teóricamente, es necesario mostrar los principios termodinámicos fundamentales que norman estos sistemas⁷.

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

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \dots (1)$$

si la mezcla es ideal

$$\Delta H_m = 0 \dots (2) \quad \text{y} \quad \Delta S_m = -k(N_1 + N_2) (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \dots (3)$$

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

si la mezcla es real

$$\Delta H_m = (N_1 + N_2) zwx_1x_2 \dots (5) \quad \text{con} \quad w = \frac{1}{2}\epsilon_{11} + \frac{1}{2}\epsilon_{22} - \epsilon_{12} \dots (6)$$

$$\Delta G_m = (N_1 + N_2) zwx_1x_2 + kT(N_1 + N_2) (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \dots (7)$$

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

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

z = No. de coordinación ; w = energía de intercambio

ϵ_{ij} = energía de interacción entre componentes.

Si el caso es ahora un sistema polímero - solvente, la teoría de campo medio de Flory - Huggins⁸ permite estimar ΔG_m como:

$$\Delta H_m = (N_1 V_1 + N_2 V_2) (z w \phi_1 \phi_2 / V_1) \dots (8)$$

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

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

$$\delta \quad \Delta G_m = (N_1 V_1 + N_2 V_2) kT \left((\phi_1/V_1) \ln \phi_1 + (\phi_2/V_2) \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 / V \right) \dots (11)$$

ϕ_i = fracción volumen de la especie i ; $V = \sum V_i$

N_i = moléculas de la especie i

$\chi = \frac{zW}{kT}$ = parámetro de Flory y Huggins

Finalmente para un sistema Polímero - Polímero, los cambios conceptuales, provenientes del sistema Solvente - Polímero, pueden ser grandes o triviales, además en este sistema se pueden presentar dos clases de compatibilidad, la miscible y la parcial. En el caso " sencillo ", cuando el sistema es 100 % compatible, el concepto de red o lattice de Flory - Huggins, no puede ser rechazado inmediatamente, aunque es difícil usar una red del tamaño del solvente dejando muchos espacios vacíos ya que ambos componentes deben conservar su naturaleza de cadena polimérica, sin embargo como los parámetros de red no entran directamente, la ec. (3) puede ser escrita en función de un segmento con volumen V_s interactuando, el cual conserva convenientemente la energía de interacción w de la ec. (6) alrededor del mismo valor, entonces:

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

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

$$\Delta G_m = V k T \left((\Phi_1/V_1) \ln \Phi_1 + (\Phi_2/V_2) \ln \Phi_2 \right) + z w \phi_1 \phi_2 / V_s \dots (14)$$

en estas expresiones hay que notar que la magnitud de la entropía combinatoria decaerá en ambos términos, porque el volumen del polímero V_1 , hace despreciable la contribución de la energía libre de mezclado. El valor de V_s también puede ser grande comparado con volúmenes moleculares de solventes típicos.

Para el caso en que el sistema presenta compatibilidad parcial, la estimación de ΔG_m se vuelve realmente complicada, ya que ahora la estimación debe ser un promedio de todos los arreglos estructurales posibles, motivo por el cual el estudio termodinámico de la mezcla Asfalto-Copolímero queda fuera del alcance de esta tesis, remitiéndose al estudio de compatibilidad desde el punto de vista experimental.

I.3 Compatibilidad Asfalto - Copolímero

Generalidades del Asfalto: EL asfalto puede ser descrito como una mezcla compleja de hidrocarburos, por lo que su análisis químico se reporta en términos de dos fracciones principales; la primera se refiere a la fracción pesada, denominada como asfaltenos, cuyo peso molecular oscila de 4000 a 7000 y la ligera denominada de malténos con pesos moleculares de 700 a 4000. A su vez la parte malténica puede subdividirse en tres fracciones principales, siendo éstas la siguientes: parafinas con pesos de 600 a 1000, resinas de 1000 a 2000 y aceites aromáticos de 2000 a 4000.¹⁻⁴

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

Un asfalto puede ser "arreglado" para convertirse en material adecuado para su mezclado con copolímero, con la adición de aceites aromáticos o nafténicos. En la FIGURA 2 se muestra el efecto de la aromaticidad de la fracción malténica en la compatibilidad al 10 % en peso de copolímero de butadieno y estireno en un asfalto no oxidado¹. El asfalto que se usa en este trabajo es el que se comercializa normalmente por PEMEX y se trata de un asfalto no oxidado, conocido como asfalto 6. Para fines comparativos se usó en etapas preliminares un asfalto oxidado, denominado asfalto 12. En la tabla 1 se muestra la composición de los asfaltos, obtenida de acuerdo con la técnica analítica mencionada en el Apéndice A.⁹

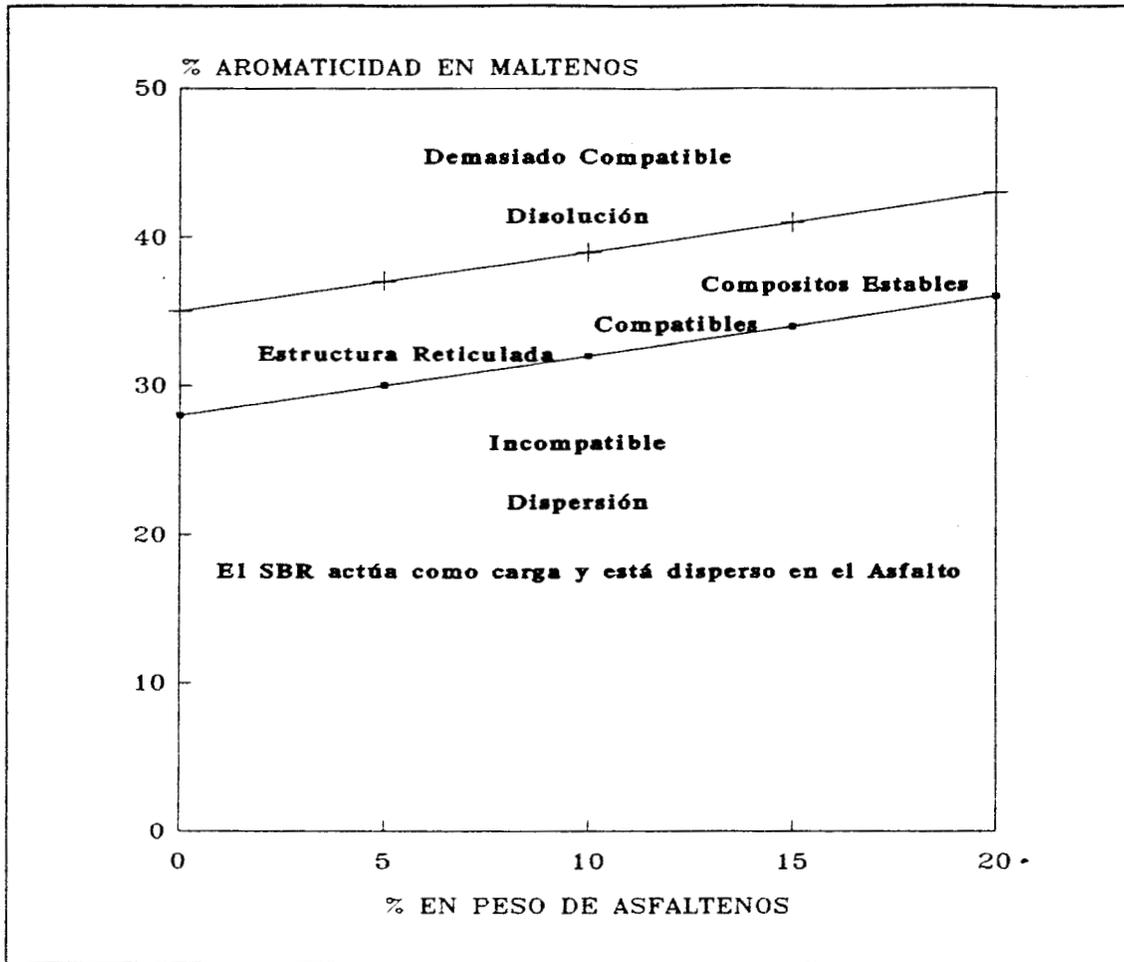


FIGURA 2. Influencia de la aromaticidad del asfalto en la compatibilidad de una mezcla al 10% de SBR (Shell Chem. 1987)

TABLA 1. Características del Asfalto 6 y 12

Asfalto	Saturado %	Aromático %	Resina %	Asfalteno %	Módulo Tensil
6*	11.4	39	39.2	9.7	0.13 MPa a 23 °C
12*	11.2	43.6	34.2	11	0.52 MPa a 23 °C

+ MR Petróleos Mexicanos S.A. de C.V. % en peso
 * MR Imperquimia S.A. de C.V.

Generalidades del Copolímero.

Los resultados de algunas investigaciones industriales¹ en este tipo de composito, indican que los polímeros más compatibles con asfaltos son aquellos con parámetros de solubilidad en el rango de 7.6 a 8.6. Polímeros típicos que se encuentran en los valores indicados son los polibutadienos lineales, poliisoprenos, copolímeros de butadieno y estireno lineales y ramificados y hule natural. Polímeros con parámetros de solubilidad cerca de 7.6 se disuelven en caliente en asfaltos con alto contenido de parafinas (saturados). Polímeros con parámetros cerca de 8.6 requieren altos contenidos de aceites aromáticos.

Los polímeros lineales modifican el comportamiento de la viscosidad frente a la temperatura, pero no forman estructuras reticuladas, por lo que no son mejoradas las propiedades elásticas, ni la fuerza cohesiva. Polímeros entrecruzados o vulcanizados químicamente (geles químicos), modificarían la viscosidad y las propiedades elásticas y cohesivas, pero sería prácticamente imposible de disolver. Algunos plásticos y hules de desperdicio también se han usado para modificar asfaltos, pero mas bien han servido como cargas, no tanto como modificadores de propiedades.¹

Son los copolímeros de butadieno y estireno radial los que se encuentran en este punto intermedio de compatibilidad con el asfalto. La cualidad descrita la posee el Solprene 411 de Industrias Negromex, razón por lo que fué elegido en este estudio; por otro lado también fue usado un copolímero lineal en etapas preliminares denominado Solprene 1205, para fines comparativos.

Esquemáticamente en las FIGURAS 3 y 4, se aprecian la estructuras de los copolímeros SBR lineal (Solprene 1205) y ramificado (Solprene 411) de Negromex, así como la red que forma el copolímero ramificado. En la tabla 2 se muestran las características de los polímeros indicados tomada del boletín industrial de Fina Co.³

FIGURA 3. Estructura de Cadena del S-411

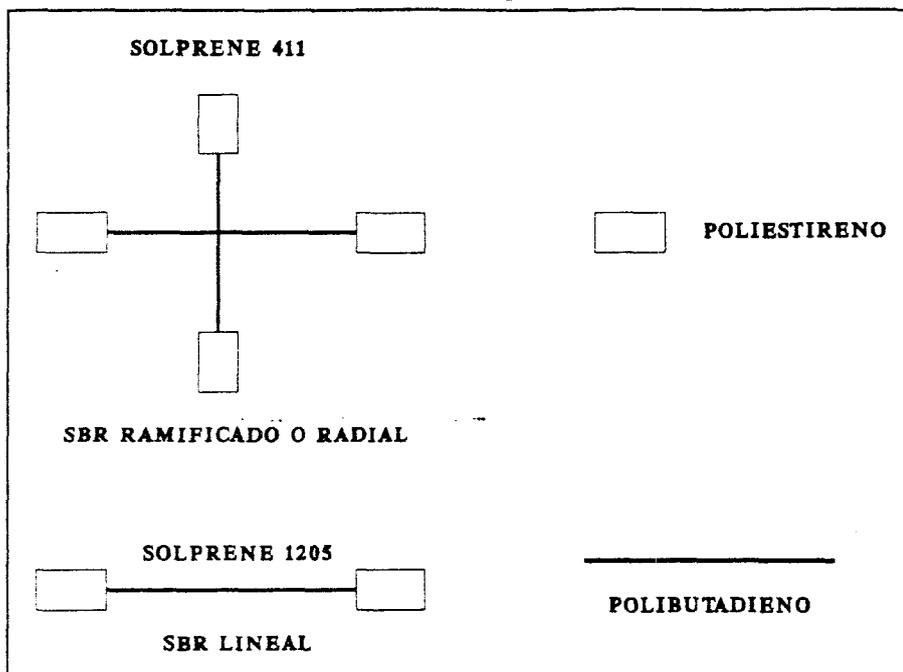


FIGURA 4. Estructura del S-411

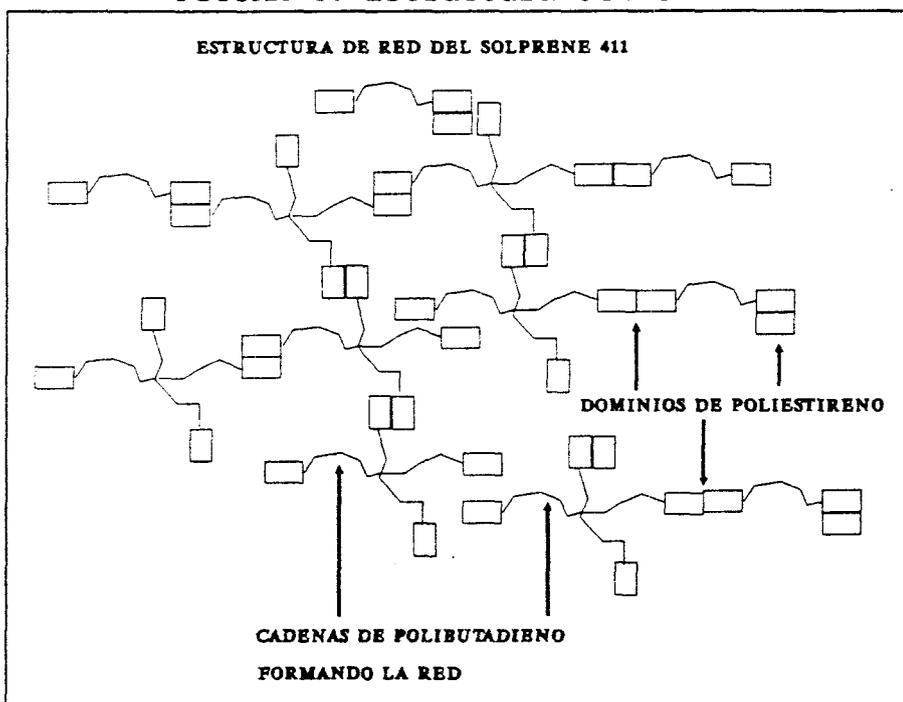


TABLA 2. Análisis de Copolímeros ^{MR} de Industrias Negromex S.A.

COPOLIMERO	RELACION B/S	%ESTIRENO	MW	DENS	MOD. ELA
SOLPRENE1205	75/25	18	125000	0.93	-----
SOLPRENE 411	70/30	30	300000	0.94	3.3 MPa

Generalidades del Composito Asfalto - Copolímero

En general existen cuatro clases de polímeros, que han mostrado ser los mas eficaces en la modificación asfáltica.¹⁰⁻¹¹

- a) Termoplásticos
- b) Elastómeros o hules
- c) Termofijos y
- d) Termoplásticos de copolímeros en bloque

Los copolímeros en bloque de polibutadieno - poliestireno son probablemente los materiales que mejor actúan como agentes modificantes de asfalto. Los copolímeros en bloque poseen los requerimientos estructurales óptimos para modificar efectivamente al asfalto¹⁰; la característica primordial que deben poseer es que facilite la formación de estructuras reticuladas. Los termoplásticos elastoméricos radiales son los que actualmente funcionan mejor como modificadores de asfalto.

Como se mencionó previamente en este trabajo se han utilizado los copolímeros de butadieno estireno en bloque ramificado de Mw 300,000 denominado Solprene 411, y el copolímero lineal llamado Solprene 1205 de Mw 80000 junto con los asfaltos A6 y A12.

El polímero (el material modificador) puede ser miscible, parcialmente compatible o incompatible con el asfalto. Cuando la mezcla resulta incompatible su apariencia es la de dos fases, sin cohesión, ni ductibilidad, en cambio cuando hay compatibilidad parcial la segregación de fases es uniforme, así mismo si la mezcla resulta miscible lo que tenemos es un material con mezclado a nivel molecular (microscópico). En las microfotografías de las FIGURAS 5, 6 y 7, tomadas de una referencia⁵, se pueden observar los estados de algunas mezclas asfalto - copolímero.

FIGURA 5. MEZCLA COMPATIBLE

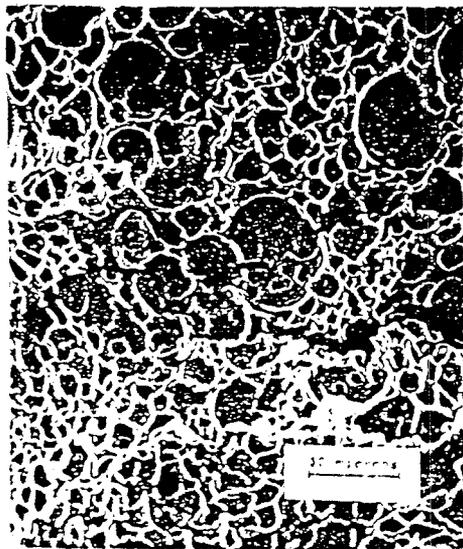


FIGURA 6. MEZCLA MISCIBLE

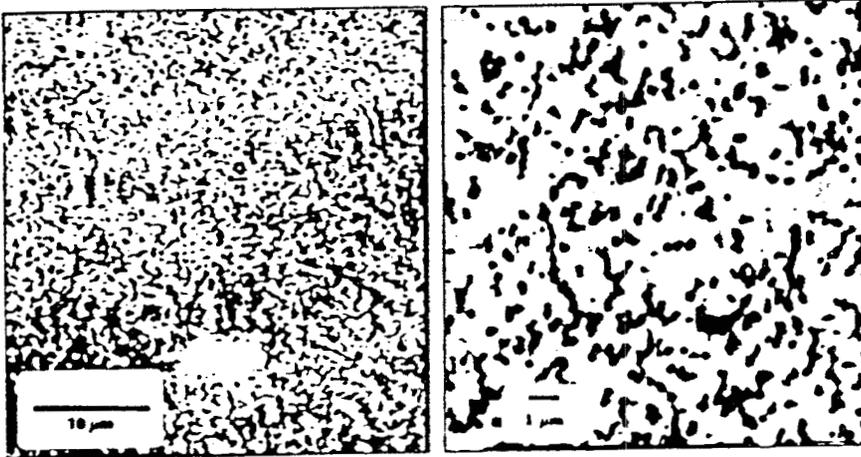


FIGURA 7. MEZCLA INCOMPATIBLE



Polímeros ligeramente compatibles o incompatibles, requieren de un proceso térmico o químico para tener éxito en la modificación. Un polímero puede ser incompatible con la mayoría de los asfaltos, pero compatible con un asfalto en particular. La compatibilidad es por lo tanto función del tipo de asfalto y del tipo de polímero. Esta compatibilidad puede ser mejorada con aditivos y procesos químicos ó térmicos. De lo anterior, la caracterización adecuada de asfalto y polímero es muy importante. De los tres casos mencionados, el que nos interesa analizar es el compatible (FIGURA 5) ya que este compuesto es el que mejores propiedades tiene por la formación de estructuras específicas que son las responsables de mejorar las propiedades mecánicas. La mezcla parcialmente compatible ASFALTO-SBR presenta una morfología multifásica¹¹, la cual es ilustrada esquemáticamente en la FIGURA 8.

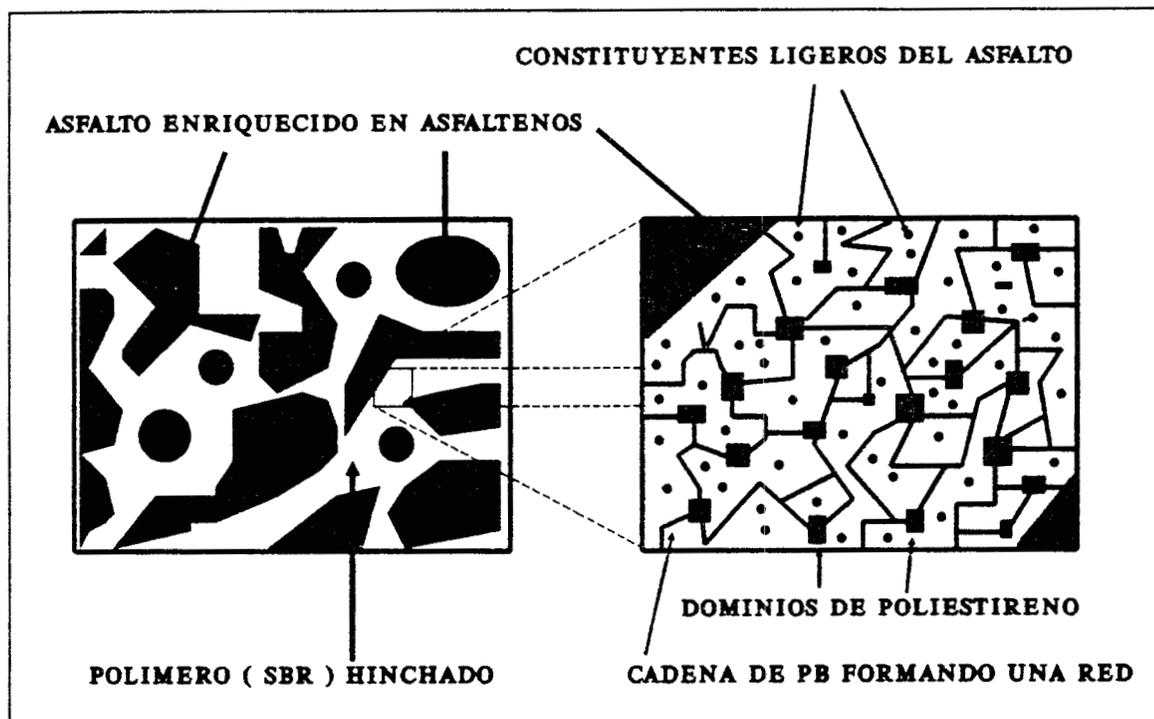


FIGURA 8. Morfología Esquemática del Compuesto Asfalto - SBR

En este sistema tenemos dos macrofases:

MACROFASE I: Polímero enriquecido, hinchado por los constituyentes ligeros del asfalto (maltenos) y es esencialmente el Copolímero de SBR, tal como se representa en la FIGURA 4.

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

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

mf1 : Polibutadieno hinchado

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

CAPITULO II

METODOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR COMPATIBILIDAD EN COMPOSITOS

Las propiedades térmicas, mecánicas y reológicas en materiales compuestos, son el producto de la composición y morfología de la estructura.

Es posible conocer la microestructura de un material mediante la visualización directa usando microscopía electrónica. Estudios recientes en este campo¹⁴ han demostrado además que es posible también estimar con precisión la composición química del composito. Por otro lado el análisis adecuado de resultados de propiedades térmicas, mecánicas y reológicas deben en principio servir para conocer el arreglo estructural.

El primer paso para el diseño de un material polimérico de alta ingeniería es siempre establecer la relación que existe entre la estructura y las propiedades finales. Como conseguir una determinada estructura para optimizar el material es el segundo paso.

Las técnicas que normalmente son usadas para conocer o inferir la estructura y por ende la compatibilidad en un material compuesto son⁶: Microscopía, Temperatura de Transición Vítrea, Dispersión de Luz y Reología; en las líneas abajo se describen someramente estos métodos :

II.1 Microscopía

La microscopía óptica y la electrónica son las herramientas adecuadas para la visualización directa de la microestructura. El contraste en la transmisión es obtenido por medio del color y la opacidad, sin embargo esta técnica es útil si la mezcla polímero - polímero es transparente, pero si no es así es necesario teñir una fase para obtener las diferencias. Generalmente el Tetraóxido de Osmio OsO_4 es el compuesto de tinción utilizado y es muy conocido en microscopía electrónica. La microscopía electrónica de transmisión se ha usado ampliamente en estudios de mezclas polímero - polímero con suficiente éxito. Las características de las muestras para microscopía son siguientes:

- espesor de película del orden de las micras.
- tinción adecuada para tener contraste de fases.
- resistencia al haz electrónico.

Para conseguir el espesor adecuado se utiliza muchas veces el microtomo criogénico debido a la naturaleza pegajosa de las muestras ó bien preparando una solución para formar una película con posterior evaporación del solvente. En el Apéndice C, se describe la técnica para la preparación de este tipo de muestras.

II.2 Transición Vítrea

Los polímeros tienen una propiedad conocida como temperatura de transición vítrea (T_g). El método de la transición vítrea es uno de los más usados para estimar el grado de compatibilidad de las mezclas polímero - polímero.

Existen muchos métodos para estimar T_g , entre los principales están: Análisis Térmico Diferencial (DTA), Análisis de Penetración Termomecánica (TMS) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Mediciones Mecánico Dinámicas (DMM), Mediciones Dieléctricas (DM) y Dilatometría.

El objetivo es determinar la T_g de la mezcla y compararla con la correspondiente de los compuestos originales.

Una mezcla compatible al 100 % exhibirá un solo valor de T_g , y deberá estar entre los valores de los componentes originales.

Una regla que normalmente se usa para estimar la T_g de la mezcla es la ecuación empírica de Gordon y Taylor¹⁷:

$$T_{g_m} = \frac{(w_1 T_{g_1} + K w_2 T_{g_2})}{(w_1 + w_2)} \dots (15)$$

donde $K = \text{cte.}$, si $K=1$, lo que se tiene es una relación lineal, cuando $K = T_{g_1}/T_{g_2}$ (usando temperaturas absolutas), se obtiene la relación inversa:

$$\frac{1}{T_{g_m}} = \frac{w_1}{T_{g_1}} + \frac{w_2}{T_{g_2}} \dots (16)$$

Esta relación es útil en la mayoría de los casos de compatibilidad al 100%, sin embargo para los casos de compatibilidad parcial puede usarse como una aproximación burda para estimar la T_g de la mezcla. En el caso de mezclas poco compatibles los valores de la T_{g_m} se aproximarán al valor de la T_g del material con mayor concentración.

Este método experimental es poco útil cuando los valores de las T_g 's de los componentes originales son muy parecidas.

II.3 Dispersión de Luz

Este método tuvo su origen en los resultados matemáticos que Lord Raleigh obtuvo al tratar de contestar la pregunta aparentemente ingenua de porque el cielo es azul ?. Posteriormente Smoluchowski estableció la teoría de fluctuaciones, una extensión de la teoría de Raleigh a sistemas líquidos y finalmente Einstein refinó el método.

De acuerdo a estas teorías si un haz de luz pasa através de un medio constituido por partículas con un volumen pequeño en comparación con la longitud de onda del haz, entonces la luz es dispersada. La intensidad de la luz dispersa es proporcional a la raíz cuadrada promedio de las fluctuaciones en la concentración en el pequeño volumen de las partículas y por lo tanto la intensidad es inversamente proporcional a la segunda derivada de la energía libre con respecto a la concentración.

Para sistemas multicomponentes y polímeros polidispersos la dispersión se consigue por dos contribuciones, una debida a la densidad y otra a la fluctuación de la concentración. Para sistemas multicomponentes la dispersión de luz extrapolada a un ángulo de dispersión cero es dada por Zernike como:

$$[R_{\theta}^c] = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda^4} kT \frac{\sum \sum \left(\frac{dn}{dc_i}\right) \left(\frac{dn}{dc_j}\right) B_{ij}}{|b|} \Delta V \dots (17)$$

donde $[R_{\theta}^c]$ la relación de Raleigh, significa la intensidad de la dispersión debido a las fluctuaciones de la concentración, λ es la longitud de onda en el vacío, k = cte. de Boltzman T = Temperatura absoluta, n = índice de refracción, b = es el determinante con elementos $\partial^2 \Delta G / \partial C_i \partial C_j$ en los cuales G representa la energía libre de Gibbs de mezclado para el elemento de volumen ΔV ; C_i y C_j las concentraciones de los componentes i y j ; B_{ij} el cofactor del elemento i, j del determinante.

Para poder encontrar los elementos de b , y sus cofactores, para obtener una expresión analítica para $[R_{\theta}^c]$, Scholte utilizó la función de energía libre de Flory y Huggins, cuya expresión para un sistema binario de polímero - polímero se expresa como:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \left[\sum_{i=1}^m \frac{1}{M_{1i}} W_{1i} \ln W_{1i} + \sum_{j=1}^m \frac{1}{W_{2j}} \ln W_{2j} + \Gamma \right] \rho \Delta V \dots (18)$$

y obtuvo la siguiente función:

$$[R_{\theta}^c] = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda^4} \frac{1}{\rho} \left(\frac{dn}{dW_1}\right)^2 \cdot \left[\frac{1}{W_1 M W_1} + \frac{1}{(1-W_1) M W_2} + \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial W_1^2} \right]^{-1} \dots (19)$$

Por lo tanto por medio de una serie de mediciones de dispersión de luz a diferentes concentraciones de un sistema polímero - polímero conocido, es posible calcular $\frac{\partial^2 \Gamma}{\partial W_1^2}$ y de aquí mediante

una doble integración se obtiene la función Γ . La función Γ nos indica el grado de compatibilidad entre un polímero y otro.

II.4 Reología:

Los métodos reológicos dinámicos proporcionan una valiosa información en relación de las transiciones en los módulos dinámicos G' , G'' & $\tan \delta$, que sufre una mezcla polimérica cuando se barre un amplio rango de temperaturas. En el caso de mezclas altamente incompatibles, los valores de los módulos en la transición de los componentes individuales es casi imperceptible, sin embargo cuando la mezcla exhibe cierto grado de compatibilidad los cambios son apreciables. En la figura 9 y 10 se ilustra el comportamiento en los módulos G' & G'' y $\tan \delta$ en en una mezcla incompatible y compatible respectivamente como funciones de la temperatura. (Olabisi, 1979).

FIGURA 9
Comportamiento Generalizado de Propiedades Dinámicas de una mezcla incompatible.

— componentes puros
- - - mezcla.

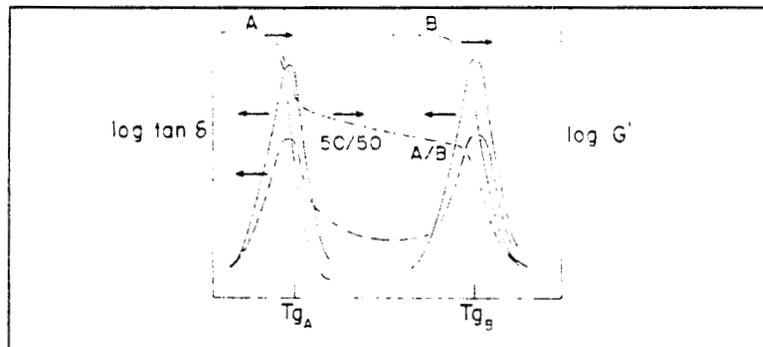
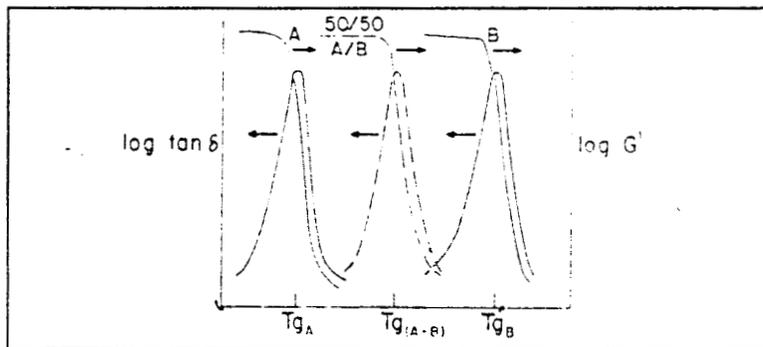


FIGURA 10
Comportamiento Generalizado de Propiedades Dinámicas de una mezcla compatible.

— componentes puros
- - - mezcla.



De los métodos aquí mencionados para estimar compatibilidad se eligieron para el sistema Asfalto - Copolímero la Microscopía Electrónica de Trasmisión y el Reológico de Módulos Dinámicos G' , G'' & $\tan \delta$.

CAPITULO III

PROPIEDADES MECANICAS, REOLOGICAS Y TIPICAS DE MATERIALES COMPUESTOS

III.1 Propiedades Mecánicas a Pequeñas Deformaciones.¹⁵

El estudio de las propiedades mecánicas ó elásticas a pequeñas deformaciones de polímeros amorfos ha sido uno de los campos mas explotados por los científicos teóricos. La ecuación de elasticidad de equilibrio de materiales amorfos entrecruzados es uno de los triunfos de la mecánica estadística.

Similarmente la viscoelasticidad lineal ha permitido generalizaciones empíricas, debido a que existen explicaciones teóricas de los fenómenos viscoelásticos.

Por otro lado la cristalinidad parcial y la heterogeneidad que se presenta en materiales reforzados y en compositos, no permiten correlacionar todavía adecuadamente las propiedades, aún cuando las deformaciones sean pequeñas, no obstante los estudios que pueden hacerse para predecir propiedades como Módulo de Young, Esfuerzo Tensil, Esfuerzo al Impacto, Ablandamiento, Penetración, Viscosidad etc., representan en la actualidad un reto importante y un desarrollo de conocimiento empírico.

Algunas de las propiedades elásticas que son familiares están resumidas en la FIGURA 11 en términos generales es posible caracterizar mecánicamente a un material mediante la medición de dos de los cuatro parámetros siguientes:

- a) Módulo de Young ó Tensil E
- b) Relación de Poisson μ
- c) Módulo de Corte G
- d) Módulo Volumétrico K

Los módulos de Poisson y de Young nos indican como responde el material cuando cambia la forma y el volumen.

El módulo de Corte y el volumétrico nos indican cambios en la forma y en el volumen.

Las constantes elásticas están relacionadas por medio de:

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

$$\mu = (3K-2G) / (6K+2G) \dots (22)$$

y por la definición de la relación de Poisson (FIGURA 11), se ve que cuando el material no cambia de volumen al deformarse

$\mu=0.5$, por lo que la relación entre los módulos de tensión y

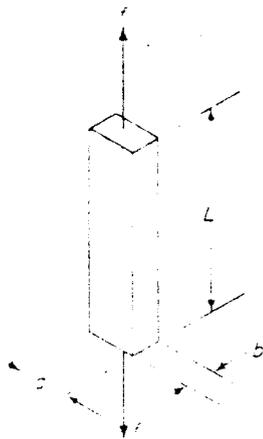
corte es: $E=3G \dots (23)$. Lo anterior es válido para materiales que siguen la ley de Hooke, ya que se supone existe una relación lineal entre el esfuerzo y la deformación, sin embargo cuando esto no es así, el valor de μ puede ser diferente de 0.5.

FIGURA 11. Propiedades Mecánicas a pequeñas deformaciones

Dimensiones Originales L_0 , a_0 , b_0

Tensión : -----> Esfuerzo Tensil = $\frac{\text{fuerza}}{\text{área}} = \sigma = \frac{f}{ab} \dots (24)$

Tensión:



Deformación Tensil = $\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha - 1 \dots (25)$

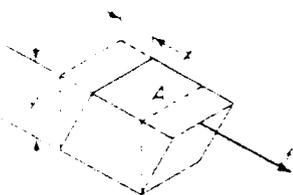
Módulo de Young = $E = \frac{\sigma}{\epsilon} \dots (26)$

Módulo de Cedencia Tensil = $D = \frac{\epsilon}{\sigma} \dots (27)$

Rel. Poisson = $\mu = \frac{-d(Ln.a)}{d(Ln.L)} = \frac{-d(Ln.b)}{d(Ln.L)} \dots (28)$

Corte : -----> Esfuerzo de Corte = $\tau = \frac{\text{fuerza}}{\text{área}} = \frac{f}{A} \dots (29)$

Corte:



Deformación de Corte = $\gamma = \frac{x}{y} \dots (30)$

Módulo de Corte = $G = \frac{\tau}{\gamma} \dots (31)$

Módulo de Cedencia de Corte = $J = \frac{\gamma}{\tau} \dots (32)$

Volumen : -----> Presión Hidrostática = P

Total Volumen = V

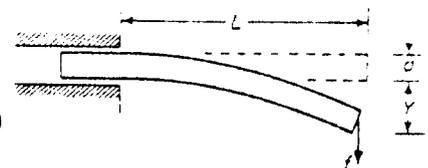
(Bulk) Módulo Volumétrico = $K = \frac{\Delta P}{\Delta V/V_0} \dots (33)$

Materiales : --> $E = 2G(1 + \mu) = 3K(1 - 2\mu) \dots (20), (21)$

Isotrópicos $\mu = 0.5$ para líquidos incompresibles y la mayoría de los hules

Viga en cantiliver con carga en un extremo (b =ancho)

$$y = \frac{4fL^3}{ba^3E} \dots (34)$$



Viga simple con carga en el centro (b =ancho)

$$y = \frac{fL^3}{4ba^3E} \dots (35)$$



En materiales elásticos que siguen la ley de Hooke la deformación y el esfuerzo están relacionados de la forma

$$\sigma = E\epsilon \dots (36) \quad \text{si} \quad \epsilon = \alpha - 1 \dots (37) \quad \sigma = E(\alpha - 1) \dots (38) \quad \text{siendo}$$

E = Módulo de Young

y α = % de deformación, expresado en fracción.

Sin embargo cuando el material exhibe un comportamiento viscoelástico la relación entre σ y α de acuerdo al modelo estadístico termodinámico (aunque no es general para cualquier material viscoelástico) es:

$$\sigma = RTN(\alpha - 1/\alpha^2) \dots (39)$$

en este modelo R = constante universal de los gases por mol y N es el número de moles de cadenas poliméricas por unidad de volumen. A manera de ejemplo sencillo, si se tuviera un elastómero entrecruzado formado por segmentos con peso molecular de 10000 y la densidad total fuera 1 g/cm³, la estimación del esfuerzo al 100 % de elongación ($\alpha = 2$) a 25° C, usando la ec.(39) quedaría como:

$$N = (1\text{g/cm}^3) (1\text{gmol}/10000\text{g}) (6.023 \times 10^{23} \text{moléculas/gmol}) = 6.023 \times 10^{19}$$

$$N = \text{moléculas} / \text{cm}^3$$

$$T = 298^\circ \text{K} \quad k = 1.38 \times 10^{-9} \text{ J/Kmol} \quad \sigma = 0.433 \frac{\text{J}}{\text{cm}^3} = 4.42 \text{ Kg}_f / \text{cm}^2$$

esta ecuación se ha usado para confirmar valores de σ y α de materiales elastoméricos cuando los efectos viscosos son pequeños.

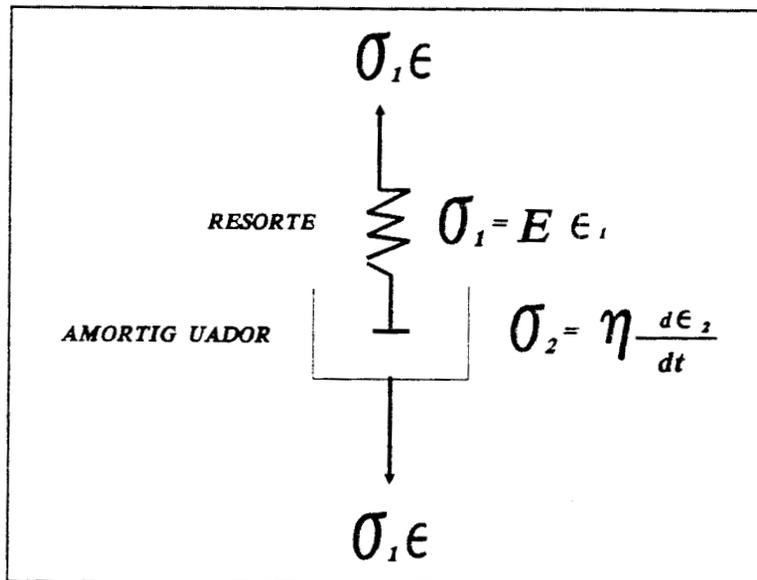
Aunque el modelo termodinámico muestra que la relación entre σ y α no es lineal para elastómeros ideales, cuando las deformaciones de los materiales son pequeñas es posible combinar los efectos elásticos y viscosos en sus expresiones lineales de σ y α para estimar el comportamiento real de los materiales; la combinación de estos dos efectos es precisamente el campo de acción de la Reología.

III.2 Propiedades Reológicas a Pequeñas Deformaciones.¹⁶⁻¹⁷

Para combinar los efectos elástico y viscoso, es necesario primero definir un modelo matemático sencillo denominado: Elemento de Maxwell.

A pesar que este modelo es inadecuado para obtener correlaciones cuantitativas en las propiedades de los polímeros, ilustra muy bien cualitativamente el comportamiento de materiales reales, además con un poco de generalización a través de una distribución de tiempos de relajación el modelo es útil para evaluaciones cuantitativas. El elemento de Maxwell es una combinación simple de un parámetro viscoso con un parámetro elástico. Mecánicamente se puede visualizar como un resorte unido en serie a un amortiguador, FIGURA 12 :

FIGURA 12. Representación del elemento de Maxwell



en donde σ es el esfuerzo y ϵ la elongación ó deformación $d\epsilon/dt$ es la velocidad de deformación con respecto al tiempo, siendo E el módulo de Young ó constante de Hooke y η el coeficiente de viscosidad.

Del diagrama de la FIGURA 12 se tiene que :

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 \quad \text{y} \quad \epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2 \quad \frac{d\epsilon}{dt} = \frac{d\epsilon_1}{dt} + \frac{d\epsilon_2}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \dots (40)$$

El comportamiento del elemento de Maxwell en cuatro experimentos reológicos típicos se muestra a continuación:

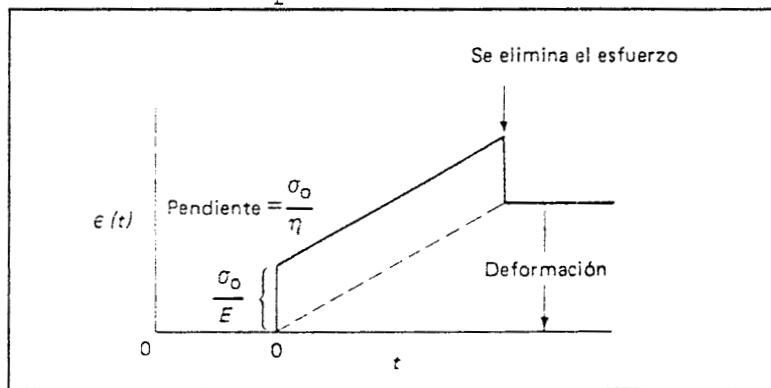
1) Deslizamiento por Cedencia (Creep Compliance):

Si un material es sometido a un esfuerzo constante σ_0 , la elongación ó deformación ϵ con el tiempo tiene un comportamiento como el que muestra la FIGURA 13.

Si el esfuerzo es constante, en el resorte del elemento de Maxwell ϵ_1 es constante y $\frac{d\epsilon_1}{dt}=0$ por lo que :

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{d\epsilon_1}{dt} + \frac{d\epsilon_2}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta} \dots (41)$$

FIGURA 13. Comportamiento de la Cedencia



$$\int_{\epsilon_0}^{\epsilon(t)} d\epsilon = \frac{\sigma_0}{\eta} \int_0^t dt \dots (42)$$

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 + \frac{\sigma_0 t}{\eta} = \sigma_0 (E^{-1} + (t/\eta)) \dots (43)$$

A menudo este resultado es expresado en términos del módulo de cedencia tensil $D(t)$:

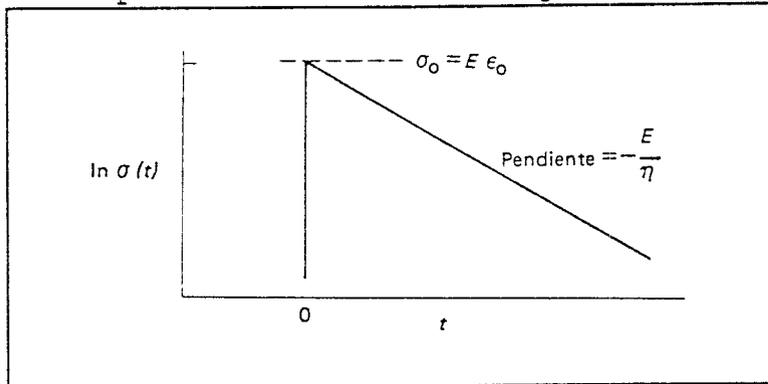
$$D(t) = \frac{\epsilon(t)}{\sigma_0} = E^{-1} + \frac{t}{\eta} \dots (44)$$

La región lineal viscoelástica es aquella donde $D(t)$ es independiente de σ_0 ó en forma mas general cuando la dependencia es expresada con una relación exacta como la ecuación 39. De la FIGURA 13 se puede observar que cuando el esfuerzo es removido solo la deformación del resorte es recuperada. El flujo del amortiguador es retenido como una deformación permanente. Un polímero real no entrecruzado presenta este tipo de comportamiento.

2) Relajación de Esfuerzo (Stress Relaxation):

Si ahora el material es colocado inicialmente a una deformación ϵ_0 y es mantenido en esa deformación mientras el esfuerzo disminuye, lo que se está realizando es una relajación del esfuerzo $\sigma(t)$, como se ilustra en la FIGURA 14.

FIGURA 14. Comportamiento en la relajación de Esfuerzo



$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{d\epsilon_1}{dt} + \frac{d\epsilon_2}{dt} = 0 \dots (45)$$

$$E^{-1} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0 \dots (46)$$

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma(t)} \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{E}{\eta} \int_0^t dt \dots (47)$$

$$\ln \frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = -\frac{Et}{\eta} \dots (48)$$

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} = E \cdot \exp\left(-\frac{Et}{\eta}\right) \dots (49)$$

El término $\frac{\eta}{E}$ es lo que se conoce como el tiempo de relajación y es una medida de la rapidez con la que decae el esfuerzo, la región lineal viscoelástica es desde luego donde $E(t)$ es independiente de ϵ_0 .

3) Velocidad de Deformación Constante (Constant Rate of Strain):

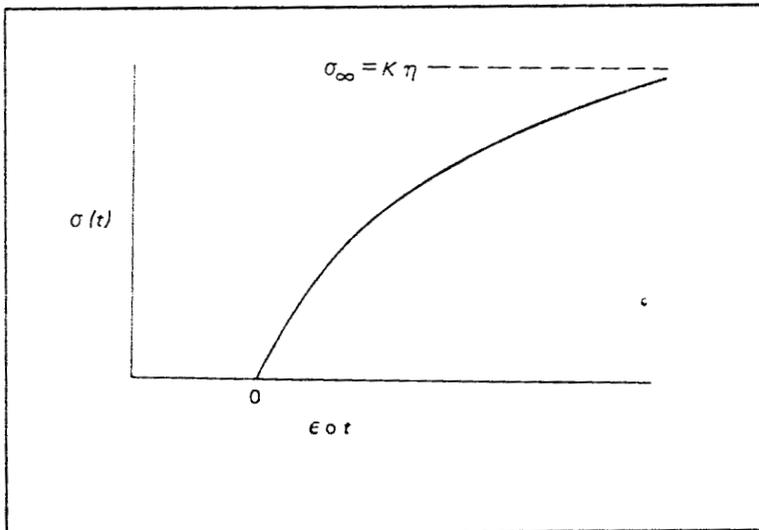
Una gran mayoría de equipos comerciales (Tensilómetro Instron y reómetro en condiciones estacionarias) operan en condiciones aproximadas de velocidad de deformación constante $\frac{d\epsilon}{dt} = K_0$.

Lo que se desea en este experimento es obtener el esfuerzo como una función del tiempo ó la deformación, ya que $\epsilon = K_0 t$. En la FIGURA 15 muestra el comportamiento de σ y ϵ en estas

condiciones $\frac{d\epsilon_1}{dt} + \frac{d\epsilon_2}{dt} = K_0 \dots (50)$ con $E^{-1} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = K_0 \dots (51)$

$$\int_0^{\sigma(t)} \frac{d\sigma}{K_0 \eta - \sigma} = \frac{E}{\eta} \int_0^t dt \dots (52)$$

FIGURA 15. Comportamiento a velocidad de deformación constante



$$\sigma(t) = K_0 \eta \left[1 - \exp\left(-\frac{Et}{\eta}\right) \right] = K_0 \eta \left[1 - \exp\left(-\frac{E\epsilon}{K_0 \eta}\right) \right] \dots (53)$$

4) Excitación Armónica ó Dinámica (Harmonic Motion) :

Si una fuerza armónica actúa ahora sobre el elemento de Maxwell el resultado será una deformación armónica a la misma frecuencia pero fuera de fase, lo mismo es válido si la entrada es la deformación y la salida es el esfuerzo. Por ejemplo si la deformación es una función sinusoidal dependiente del tiempo con frecuencia ω (rad/s).

$$\epsilon = \epsilon_m \text{sen}(\omega t) \dots (54)$$

el comportamiento del elemento de Maxwell (con módulo E y tiempo de relajación $\theta = \frac{\eta}{E}$ es $\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\theta E} \dots (55)$

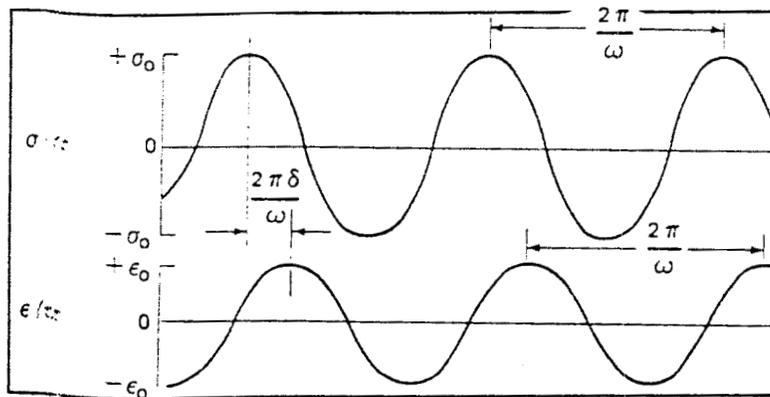
la solución de esta ecuación da el esfuerzo resultante como una función del producto $\omega\theta$ con un desfaseamiento

$$\delta = \cot^{-1} \omega\theta \dots (56) :$$

$$\sigma = \epsilon_m E \cdot \left[\frac{\omega\theta}{(1 - \omega^2\theta^2)^{1/2}} \right] \text{sen}(\omega t + \delta) \dots (57)$$

La situación es ilustrada en la FIGURA 16.

FIGURA 16. Comportamiento del Elemento de Maxwell con excitación armónica



Una notación que es de uso mas frecuente para experimentos sinusoidales es el módulo complejo E^* el cual es formado por los módulos E' y E'' denominados módulos dinámicos tensiles de almacenamiento y pérdida respectivamente, siendo sus equivalentes de corte G' , G'' y que forma el complejo G^* .

$$E^* = E' + iE'' = \frac{\sigma^*}{\epsilon^*} \dots (58)$$

Si la deformación es una función compleja dependiente del tiempo con amplitud máxima ϵ_m y frecuencia ω :

$$\epsilon^* = \epsilon_m \exp(i\omega t) \dots (59)$$

en donde la deformación real es la parte real de la deformación compleja ϵ^* . El resultado final de la relación entre σ^*/ϵ^* es:

$$\frac{\sigma^*}{\epsilon^*} = \frac{E\omega^2\theta^2}{1+\omega^2\theta^2} + i \frac{\omega\theta E}{1+\omega^2\theta^2} \dots (60)$$

ó

$$\sigma^* = \sigma_m \exp(i\omega t + \delta) \dots (61)$$

esto es σ^* esta relacionado con ϵ^* , por medio del ángulo de desfaseamiento δ . Nuevamente el esfuerzo real es la parte real del esfuerzo complejo σ^* , comparando la ec. 58 con la 60 se tiene que :

$$E' = \frac{E\omega^2\theta^2}{1+\omega^2\theta^2} \dots (62) \quad E'' = \frac{\omega\theta E}{1+\omega^2\theta^2} \dots (63) \quad \tan\delta = \frac{1}{\omega\theta} = \frac{E''}{E'} \dots (64)$$

Las respuestas reológicas, en términos de los módulos elástico y viscoso que un material tiene son muy importantes por tres razones básicas:

- 1) Es posible diseñar un producto para una aplicación específica.
- 2) Es posible diseñar equipos de proceso.
- 3) Es posible inferir la estructura del material.

Comercialmente existen muchos equipos diseñados para realizar mediciones armónicas ó dinámicas de esfuerzo y deformación, la ventaja de estos dispositivos es que pueden excitar la muestra varias veces al mismo ritmo (con la misma frecuencia) y por lo tanto es posible alcanzar un estado estacionario.

Experimentalmente, las respuestas reológicas buscadas para caracterizar un material son básicamente:

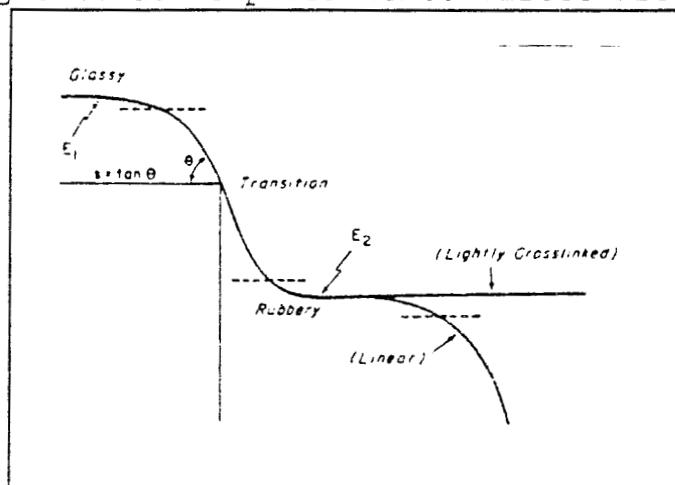
- 1) Viscosidad y esfuerzo de corte v.s. velocidad de deformación en estado estacionario.
- 2) Viscosidad compleja, módulo elástico y viscoso v.s. frecuencia en estado armónico ó dinámico.

De acuerdo con Ferry¹⁶ en un gráfico de módulo Tensil E(t) ó de corte G(t) contra temperatura existen cuatro zonas de comportamiento reológico:

- a) Zona de vidrio
- b) Zona de transición
- c) Zona de meseta
- d) Zona de flujo

En la FIGURA 17 se pueden observar estas zonas.

FIGURA 17. Curva ilustrativa que muestra las diferentes regiones de comportamiento viscoelástico



El módulo de corte depende del tiempo y de la temperatura, en términos generales no siempre es posible tener medidas completas en un amplio rango de tiempos, no obstante utilizando el principio de superposición temperatura - tiempo es posible estimar el comportamiento del material a tiempos largos, solo con medir la propiedad a diferentes temperaturas; el principio de superposición se expresa como:

$$G(t, T_{ref}) = G(t/a_T, T) \dots (65) \quad \text{con} \quad a_T = a_T(T, T_{ref})$$

donde a_T es el llamado factor de corrimiento, que puede ser estimado mediante la relación de Williams, Landel y Ferry

$$\text{Log}(a_T) = \frac{-C_1(T-T_g)}{C_2+T-T_g} \dots (66)$$

y T_{ref} puede ser T_g .

III.3 Propiedades Finales Típicas para mezclas Asfálticas

Existen algunas mediciones típicas para la aceptación de un compuesto para una aplicación específica ya que son fáciles de medir en los laboratorios de control de calidad . Estas propiedades generales dan una idea de como el material se comportará en condiciones reales de trabajo.

Algunas propiedades que deben ser consideradas son: Apariencia, dureza, rigidez, deslizamiento y flujo en frío, ablandamiento, penetración, resistencia a la abrasión, resistencia al impacto, penetración, viscosidad brookfield entre otras.

Normalmente estas propiedades son medidas siguiendo estándares de la ASTM ó siguiendo algún método particular.

En este trabajo se efectuaron mediciones típicas tanto de asfalto puro como de material modificado de acuerdo a los métodos ASTM siguientes:

Penetración	ASTM D-5
Temperatura de Ablandamiento	ASTM D-36
Viscosidad Brookfield	ASTM D-1084
Módulo de Tensión Elástico	ASTM D-638

De hecho estas propiedades también nos permiten inferir en cierta medida el grado de compatibilidad del material y por lo tanto vienen a complementar el estudio de la mezcla asfalto-copolímero.

CAPITULO IV

MODELOS PARA PREDECIR PROPIEDADES MECANICAS Y REOLOGICAS DE MATERIALES COMPUESTOS

Propiedades Mecánicas:

Las propiedades elásticas o mecánicas a bajas deformaciones de materiales poliméricos amorfos y homogéneos son determinadas por procesos de relajación molecular. Los cambios en la historia térmica y mecánica ó adicionando solventes afectan las respuestas mecánicas, pero todo ello puede ser explicado en términos de los cambios en el entorno molecular que rodea a las cadenas poliméricas. Para compositos incompatibles las respuestas de relajación molecular son las propias de cada componente, ya que las respuestas están en función directa de la composición y la estructura de la mezcla.

En principio los modelos matemáticos pueden describir las respuestas mecánicas en términos de las propiedades de los constituyentes de la mezcla, a través de las características de la respuesta. Soluciones exactas de los modelos a los problemas mecánicos solo se han obtenido en pocos casos, pero muchas fórmulas empíricas y semiempíricas han sido desarrolladas, en este capítulo son descritos algunos de los modelos que existen para relacionar las respuestas elásticas

(propiedades mecánicas) y las respuestas viscoelásticas (propiedades reológicas) lineales isotérmicas con la estructura y la composición de materiales compuestos.

Existen tres grupos principales de modelos que son utilizados para relacionar estructura - propiedades en polimezclas^{6,18}:

- 1) Modelos de acoplamiento mecánico: Estos modelos representan empíricamente, las respuestas en términos de las propiedades mecánicas de los constituyentes, el modelo de Takayanagy es un ejemplo típico de este grupo.
- 2) Modelos autoconsistentes: Los cuales generan aproximaciones basadas en análisis de deformaciones y esfuerzos con relación a una inclusión, a tal grupo pertenece el modelo de Kerner.
- 3) Modelos de límites en los módulos: A este grupo pertenecen los modelos que especifican los posibles rangos de los valores de los módulos en base a una serie de suposiciones, el modelo de Hashin - Shtriskman es representativo en este caso.

De manera adicional a lo anterior existe un modelo que permite estimar las propiedades mecánicas de materiales celulares bi y tri dimensionales (materiales de estructura como de panal de abejas) por medio del análisis de la microestructura en términos del pandeo elástico y el colapso plástico de las "vigas" que forman las paredes de la estructura, este modelo fue desarrollado por Ashby y Gibson.¹⁹

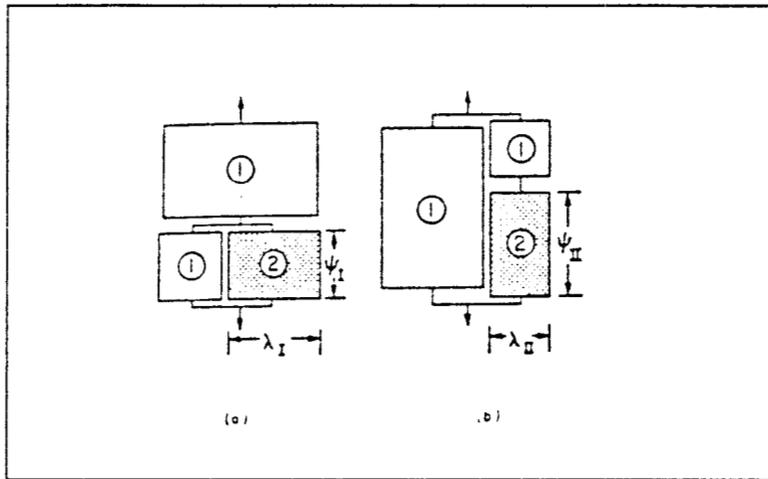
A continuación se hace una descripción somera de cada modelo :

Modelo de Takayanagy:

Los modelos de Takayanagy 1 y 2 representados en la FIGURA 18 pueden ser considerados como una generalización de los modelos de resorte y amortiguador de Maxwell (FIGURA 12). En estos modelos se supone que cada bloque contribuye con su propia respuesta mecánica. Aunque aparenta ser un modelo de dos parámetros, existe la restricción de que $\lambda_I \psi_I = \lambda_{II} \psi_{II} = \phi_2$

la cual implica que el modelo solo requiere un parámetro ajustable, además se ha discutido que en ciertos casos un modelo funciona mejor que el otro, no obstante ha sido probado por Dickie y Kaplan⁶, que los dos modelos son equivalentes ya que se obtienen resultados iguales, escogiendo los parámetros adecuados en cada caso.

FIGURA 18. Modelos de Takayanagy : a) 1 y b) 2.



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

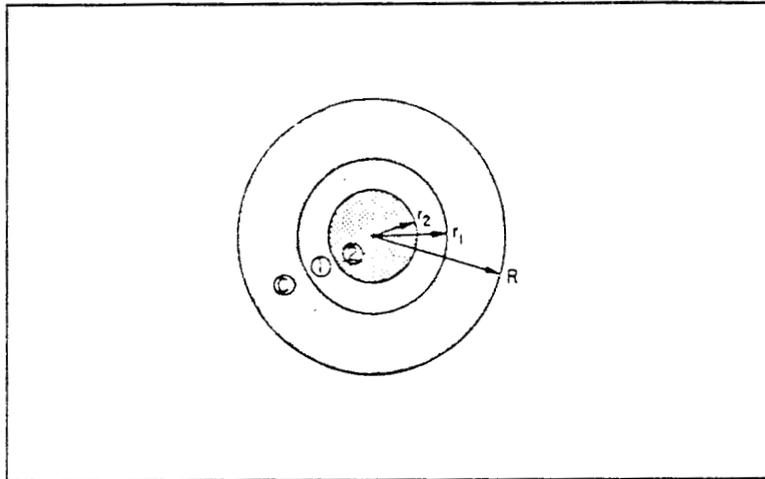
$$\frac{G_c}{G_1} = \frac{\phi_1 G_1 + (\alpha + \phi_2) G_2}{(1 + \alpha \phi_2) G_1 + \alpha \phi_1 G_2} \dots (67)$$

donde $\lambda_I = \frac{\phi_2}{\psi_I} = \frac{(\alpha + \phi_2)}{(1 + \alpha)}$

Modelo de Kerner:

El modelo de Kerner es representativo del grupo llamado de aproximaciones autoconsistentes, y la FIGURA 19 representa una estructura de un compuesto típico idealizado que es utilizado en este modelo. En este esquema la estructura del compuesto consiste de una partícula esférica que forma una fase, dispersada en una matriz continua de otro material que forma el medio continuo.

FIGURA 19. Modelo de Kerner del tipo autoconsistente para estimar propiedades elásticas.



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

$$(r_2/r_1)^3 = \phi_2 \quad \text{Y} \quad \frac{G_c}{G_1} = \frac{\phi_1 G_1 + (\alpha_1 + \phi_2) G_2}{(1 + \alpha_1 \phi_2) G_1 + \alpha_1 \phi_1 G_2} \dots (68)$$

La expresión que Kerner obtuvo¹⁸ para el módulo de corte es de la misma forma que el modelo de Takayanagy, solo que el parámetro \$\alpha\$ ya no es empírico y es sustituido por \$\alpha_1\$ que depende de la relación de Poisson \$\mu\$ de la fase continua,

$$\alpha_1 = 2(4 - 5\mu_1) / (7 - 5\mu_1) \dots (69)$$

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

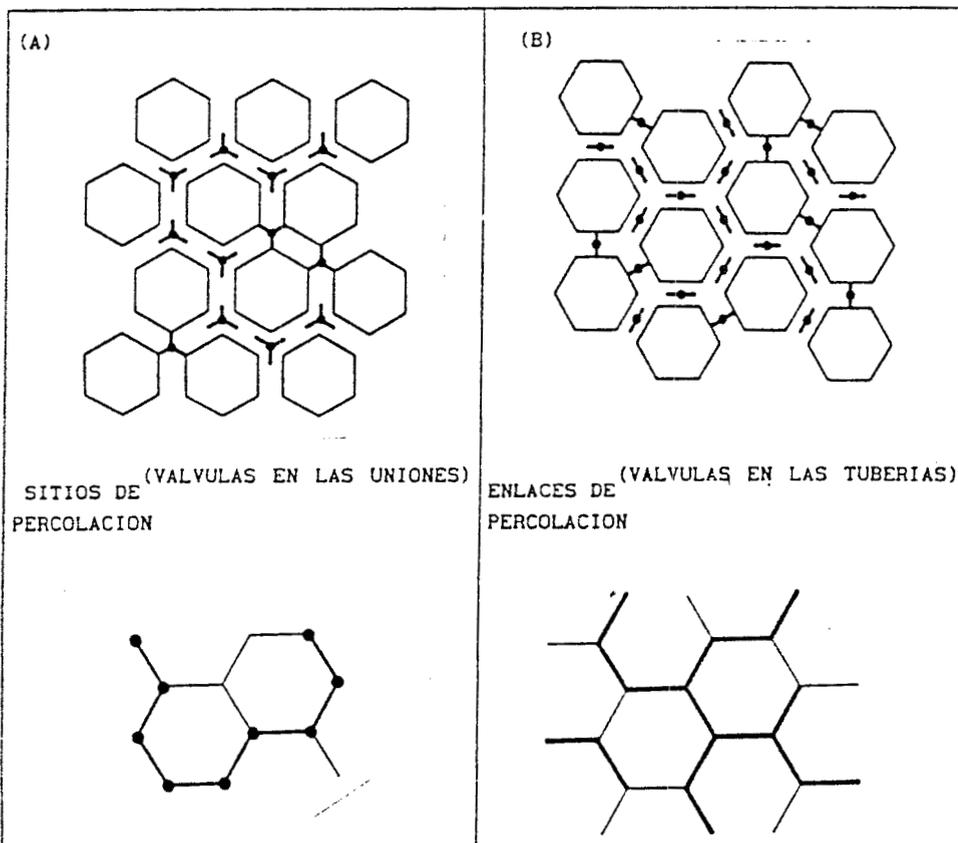
$$\frac{K_c}{K_1} = \frac{\phi_1 K_1 + (\beta_1 + \phi_2) K_2}{(1 + \beta_1 \phi_2) K_1 + \beta_1 \phi_1 K_2} \dots (70)$$

donde $\beta_1 = (1 + \mu_1) / 2(1 - 2\mu_1) \dots (71)$

El módulo de Young y la relación de Poisson para el compuesto, pueden ser calculados usando las ecuaciones (20) y (21).

Modelo de Hammersley ó de Percolación:

El modelo de Hammersley es conocido como de Percolación y en general puede representarse como el paso de un fluido en una red de canales, en donde se han bloqueado algunos de ellos al azar. La teoría de percolación está relacionada con el efecto de variar en un sistema la abundancia de interconexiones existentes al azar. La transición de percolación se lleva a cabo cuando se incrementa la conectividad, densidad, ocupación ó concentración. El proceso de percolación de enlaces puede ser visualizado en términos de un flujo generalizado a través de un medio representado por tuberías interconectadas, algunas de las cuales tienen válvulas cerradas, como se muestra en la FIGURA 19 B. Esta analogía de plomería puede servir también para construir los sitios de percolación como se muestra en la FIGURA 19 A. Ahora las válvulas son colocadas en las uniones (intersecciones) en lugar que en las tuberías de la red de plomería. Es claro de este esquema, que puede ser considerado un proceso de percolación combinado, el cual corresponde a válvulas colocadas tanto en las tuberías como en las uniones. Este modelo es llamado de percolación de enlaces y sitios, y es un ejemplo de un generalización de la teoría de percolación convencional. El modelo de percolación puede ser usado para una diversidad de fenómenos, como es el caso de la presencia de una transición de fase muy estrecha en la cual súbitamente aparecen conectividades de largo alcance. Algunos ejemplos importantes del uso de los conceptos de percolación son: a) La transición vítrea para movimientos atómicos. b) La transición de Anderson para movimientos electrónicos. c) La transición sol-gel para la gelación sin solvente.



El modelo de percolación puede ser explicado de una forma muy simple empleando el siguiente experimento: supongase una red de comunicación, representada por una red cuadrada de interconexiones, esta red esta limitada por dos centros de comunicación alejados, pero perfectamente conectados a través de los entrecruzamientos de la red. Uno se preguntaría por el número de uniones ó enlaces necesarios que deben de ser cortados para poder aislar a los dos centros de comunicación. La respuesta a esta pregunta es considerada como la parte medular de la teoría de percolación: "La presencia de una transición súbita en la cual aparece o desaparece la conectividad del sistema a largo alcance " .

En la FIGURA 19 C se muestra esquemáticamente el modelo de percolación aplicado a un compuesto.

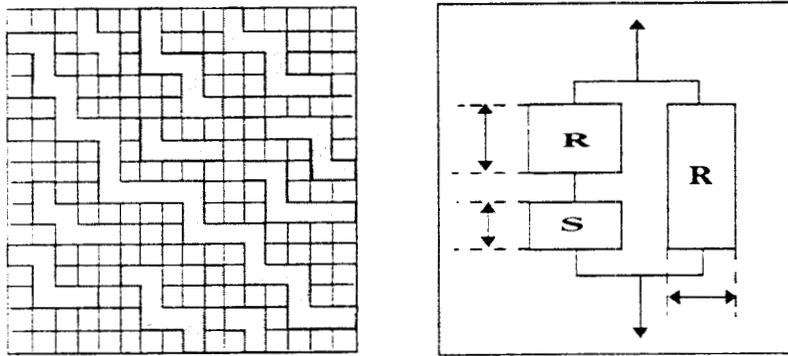


Figura 19 C Modelo de percolación en un material compuesto (compósito)

A partir de este esquema es posible establecer relaciones matemáticas que permiten calcular el Módulo de corte del compuesto a partir de los componentes originales, estas expresiones se dan a continuación:

$$\frac{G_c^*}{G_i^*} = \frac{[(1-\alpha\phi^\beta) + (\alpha\phi^\beta)\phi] G_m^* + [(\alpha\phi^\beta)(1-(\alpha\phi^\beta) - \phi)] G_i^*}{\phi G_m^* + [(1-(\alpha\phi^\beta) - \phi)] G_i^*} \dots (72)$$

$$G_c^* = G_i^* \frac{[(1-\alpha\phi^\beta) + (\alpha\phi^\beta)\phi] + [(\alpha\phi^\beta)(1-(\alpha\phi^\beta) - \phi)] (G_i^*/G_m^*)}{\phi + [(1-(\alpha\phi^\beta) - \phi)] (G_i^*/G_m^*)} \dots (73)$$

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

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

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

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

Todos estos parámetros dependen de la frecuencia (w en Hz) de excitación de la muestra.

ϕ = Fracción volumen de i, este caso \approx a Fracción Masa

Propiedades Reológicas:

Las ecuaciones anteriores describen propiedades elásticas (procesos a frecuencia cero), no obstante es posible extender estos modelos para obtener propiedades viscoelásticas (procesos a frecuencias diferentes de cero) aplicando el principio de estados correspondientes¹⁸; es decir mediante la sustitución del módulo elástico por el módulo complejo correspondiente, por ejemplo E^* (módulo dinámico tensil) por E (módulo tensil o de Young), así como el módulo de corte G por el complejo G^* . En el caso del modelo de Kerner-Takayanagi, aplicando el principio de correspondencia, las ecuaciones resultantes son:

$$(G_c)^\prime = (G_1)^\prime(A/C) - (G_1)^\prime\prime(B/C) \dots (74)$$

$$(G_c)^\prime\prime = (G_1)^\prime\prime(A/C) - (G_1)^\prime(B/C) \dots (75)$$

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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{G_c^*}{G_m^*} = \frac{\phi_m G_m^* + (\alpha + \phi_i) G_i^*}{(1 + \alpha \phi_i) G_m^* - \alpha \phi_m G_i^*} \dots (76)$$

donde los valores de G' y G'' se obtienen de las ecuaciones (74)

y (75) y estimando $G_c^* = \sqrt{G_c^\prime + G_c^\prime\prime}$

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

$$\frac{G_c^*}{G_i^*} = \frac{[(1 - \alpha \phi^\beta) + (\alpha \phi^\beta) \phi] G_m^* + [(\alpha \phi^\beta) (1 - (\alpha \phi^\beta) - \phi)] G_i^*}{\phi G_m^* + [(1 - (\alpha \phi^\beta) - \phi)] G_i^*} \dots (72)$$

Modelo de Ashby - Gibson:

Muchos materiales naturales y artificiales presentan microestructuras de tipo celular conocidas también como estructuras de panal de abejas tal como se muestra en la FIGURA 20 ; En el modelo de Ashby y Gibson (Ashby y Gibson, 1982), las propiedades mecánicas de los materiales son estimadas aplicando la mecánica bi- y/o tri-dimensional a estas estructuras.

En el modelo de Ashby - Gibson cada pared que forma el panal es modelada como una viga de espesor e , longitud $h+l\sin\theta$ y ancho b de acuerdo con el esquema de las FIGURAS 20 y 21.

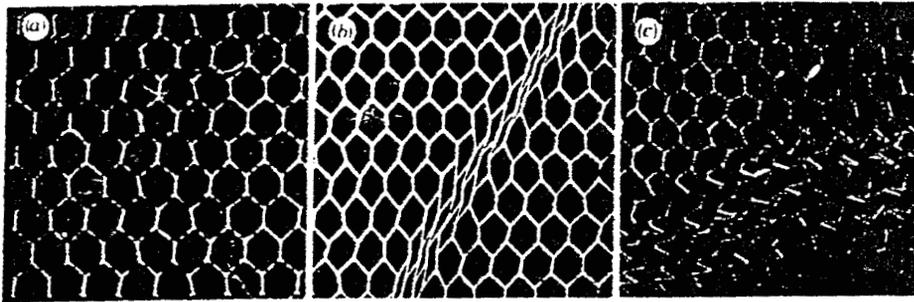


FIGURA 20. REPRESENTACION ESQUEMATICA DE ESTRUCTURA CELULAR BAJO DEFORMACION.

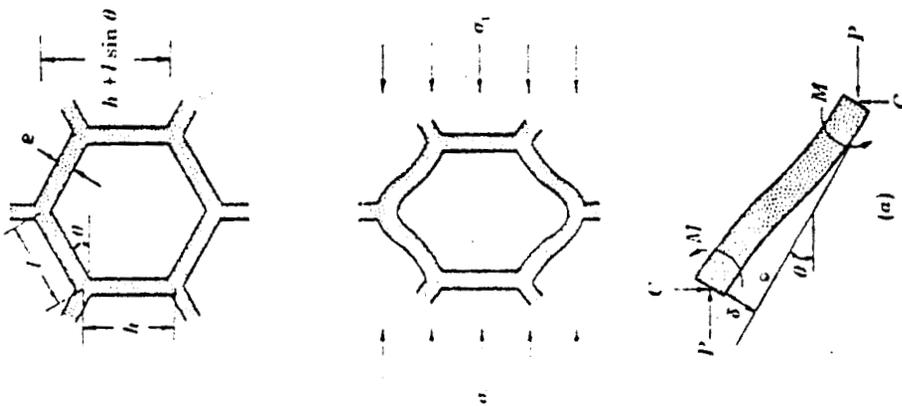


FIGURA 21. DEFORMACION DE CELDA SOMETIDA A CARGA EN LA DIRECCION X.

Del análisis de la deformación de la viga:

$$F = \sigma A = (h + l \sin \theta) b \Rightarrow F = \sigma (h + l \sin \theta) b \dots (77)$$

$$\delta = \text{deflexión} = \frac{Fl^3 \sin \theta}{12E_s I} \dots (78)$$

(ver ecuación 35)

con $I = \frac{be^3}{3} \dots (79)$ de (78) la componente paralela al eje x es

$\delta \sin \theta$ por lo tanto la deformación en este eje es

$$\epsilon = \frac{\delta \sin \theta}{l \cos \theta} \dots (80) \quad \rightarrow \quad E = \frac{Fl^3 \sin^2 \theta}{12E_s I l \cos \theta} \dots (81)$$

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

$$(E = \sigma / \epsilon) \Rightarrow E_c = \frac{12E_s I \cos \theta}{(h + l \sin \theta) b l^2 \sin^2 \theta} \dots (82)$$

ó

$$E_c = \frac{4E_s e^3 \cos \theta}{(h + l \sin \theta) l^2 \sin^2 \theta} \dots (83)$$

CAPITULO V

MICROESTRUCTURA DE COMPOSITOS ASFALTO - COPOLIMERO (Propiedades Típicas y Mecánicas)

V.1 Criterio de experimentación

La asimilación de la información disponible, discutida en el capítulo I , estableció que las variables importantes a estudiar son el tipo de asfalto, la cantidad de copolímero y la morfología.

En base a lo anterior se eligió el siguiente camino de experimentación:

1) Primero se estableció un procedimiento de mezclado, para conocer el régimen de agitación y el tiempo de homogenización; en el **Apéndice B** se describe la operación.

2) En la fase preliminar se trabajo con Solprene 1205 y Solprene 411 mezclándolos con asfalto 6 y 12, las propiedades que se midieron fueron penetración, ablandamiento y viscosidad brookfield. En base a los resultados de este trabajo y en base a los reportes de los boletines industriales ya mencionados¹⁻⁵ se decidió trabajar exclusivamente con Solprene 411 y Asfalto 6, haciendo variar la concentración entre 4 y 14 %.

3) Las materias primas fueron caracterizadas antes de elaborar el composito. En el **Apéndice A** se describen las técnicas de caracterización.

4) Los resultados de esta sección están referidos a la relación entre la morfología del composito y algunas propiedades mecánicas (en especial el módulo de Young Tensil, E) y típicas.

5) La Morfología se obtuvo en un Microscopio Electrónico de Transmisión (JEOL 100-CX). En el **Apéndice C** se describe el procedimiento.

6) El Módulo de Young fue obtenido de la relación esfuerzo - deformación, obtenida en un Tensilómetro (Instron 1125). En el **Apéndice D** se describe el procedimiento.

7) Las Propiedades Típicas se efectuaron siguiendo los métodos ASTM correspondientes.

V.2 Resultados de Propiedades Típicas

En la TABLA 3 y en las FIGURAS 22 Y 23 se presentan los resultados de las mediciones convencionales ó típicas para estos compositos.

TABLA 3. Resultados de Pruebas Convencionales de Mezclas Asfalto - Copolímero de Butadieno/Estireno.

Tipo de mezcla	% S-411	Ablandamiento, °C	Penetración, dmm	Viscosidad, cps
Mezclas con Asfalto 6				
Asfalto 6	0	50	94	800
Asfalto 6 + 4 % de S-411	4	68	80	980
Asfalto 6 + 6 % de S-411	6	84	64	1600
Asfalto 6 + 8 % de S-411	8	90	58	2200
Asfalto 6 + 10 % de S-411	10	92	42	5420
Asfalto 6 + 14 % de S-411	14	98	38	12000
Mezclas con Asfalto 12				
Asfalto 12	0	74	28	1400
Asfalto 12 + 4 % de S-411	4	78	18	1780
Muestra de referencia				
Raychem	---	74	50	17000

Ablandamiento °C Penetración: 5g, 5s, 25 °C
 Viscosidad Brookfield: 160 °C, 5 rpm, husillo-->SC 4-27

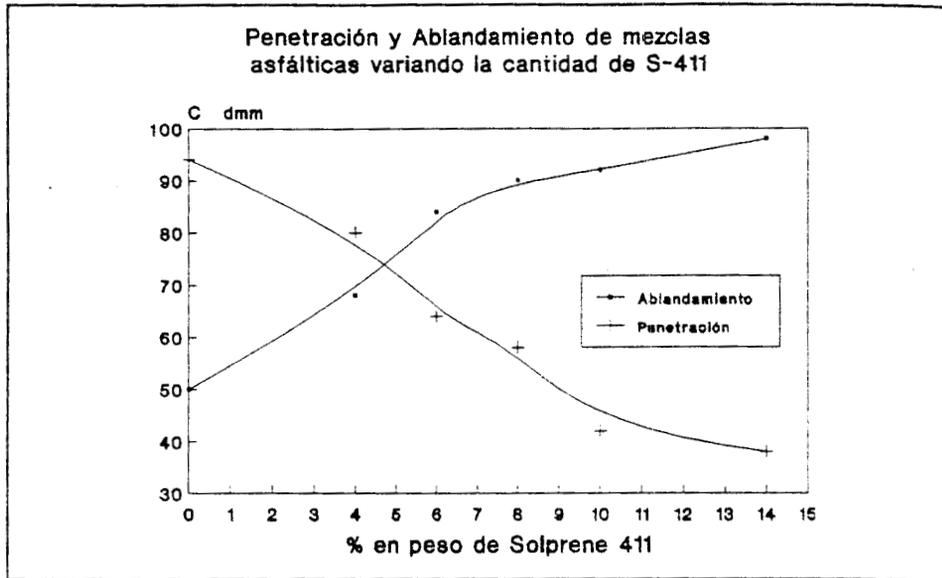


FIGURA 22. Comportamiento de la Penetración y Ablandamiento, en Mezclas Asfálticas

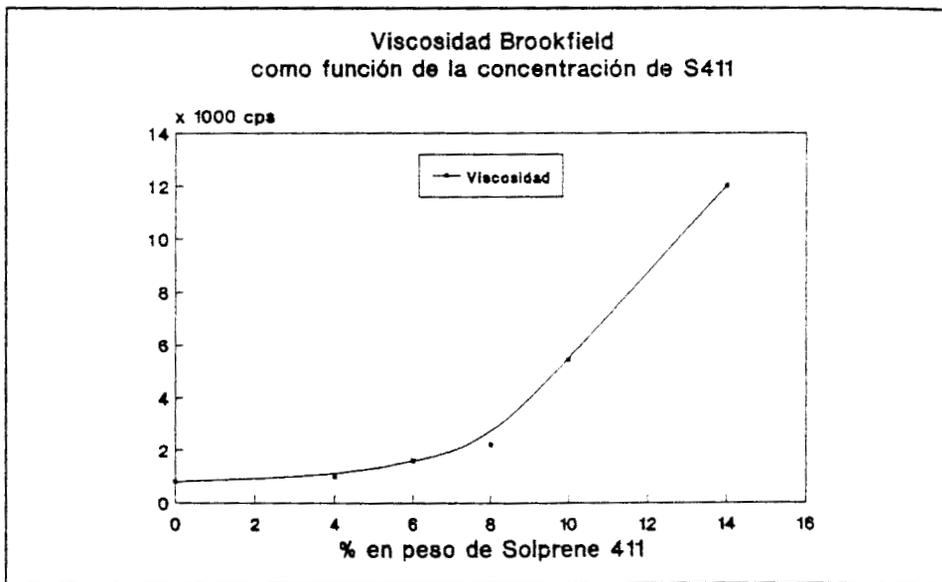


FIGURA 23. Comportamiento de la Viscosidad Brookfield, en Mezclas Asfálticas

V.3 Resultados de Propiedades Mecánicas

En la FIGURA 24 se muestran los resultados de esfuerzo - deformación de 4 de las muestras. Estos resultados fueron obtenidos a 23 °C, en un Tensilómetro Instron modelo 1125 de capacidad máxima de 20000 lbf.

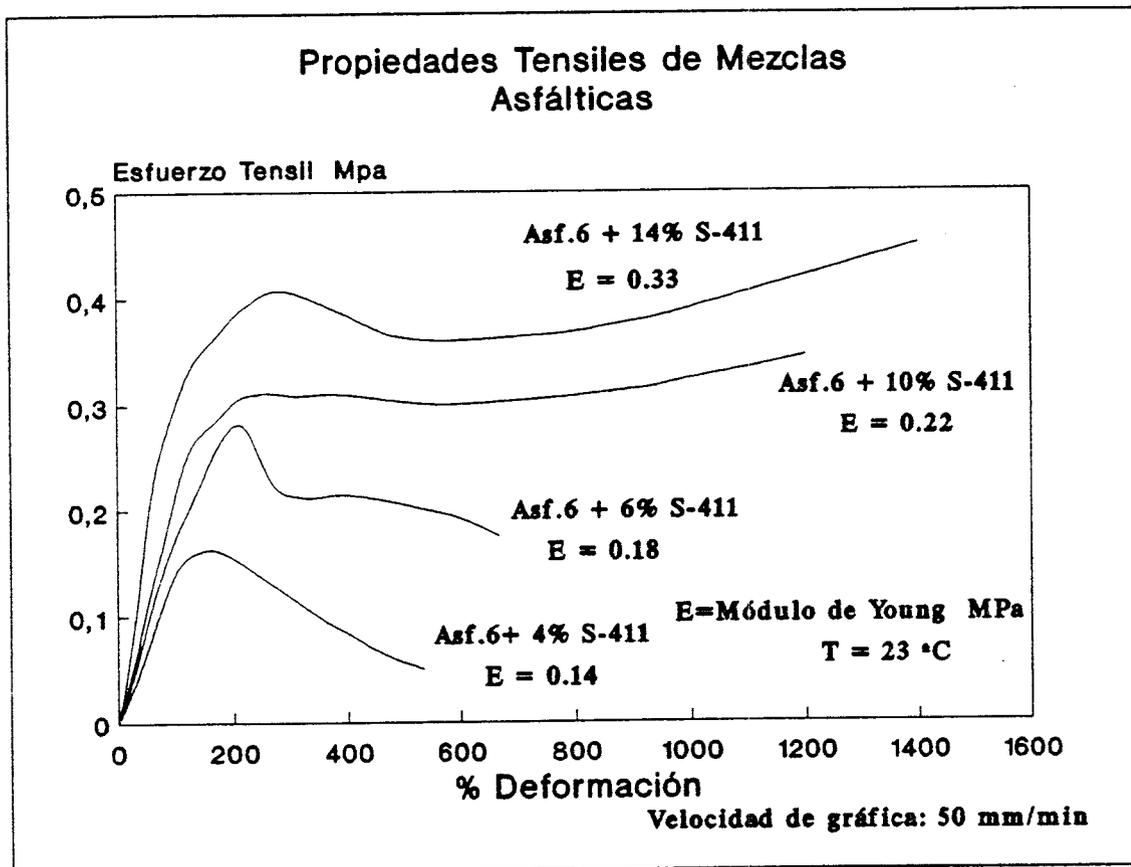
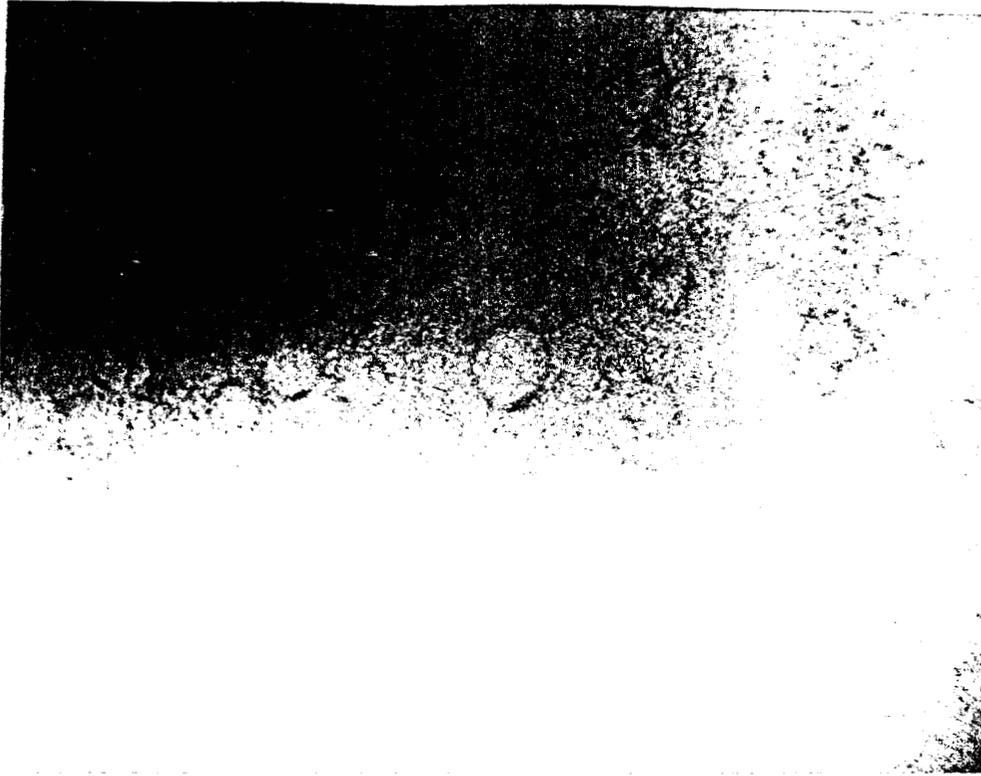
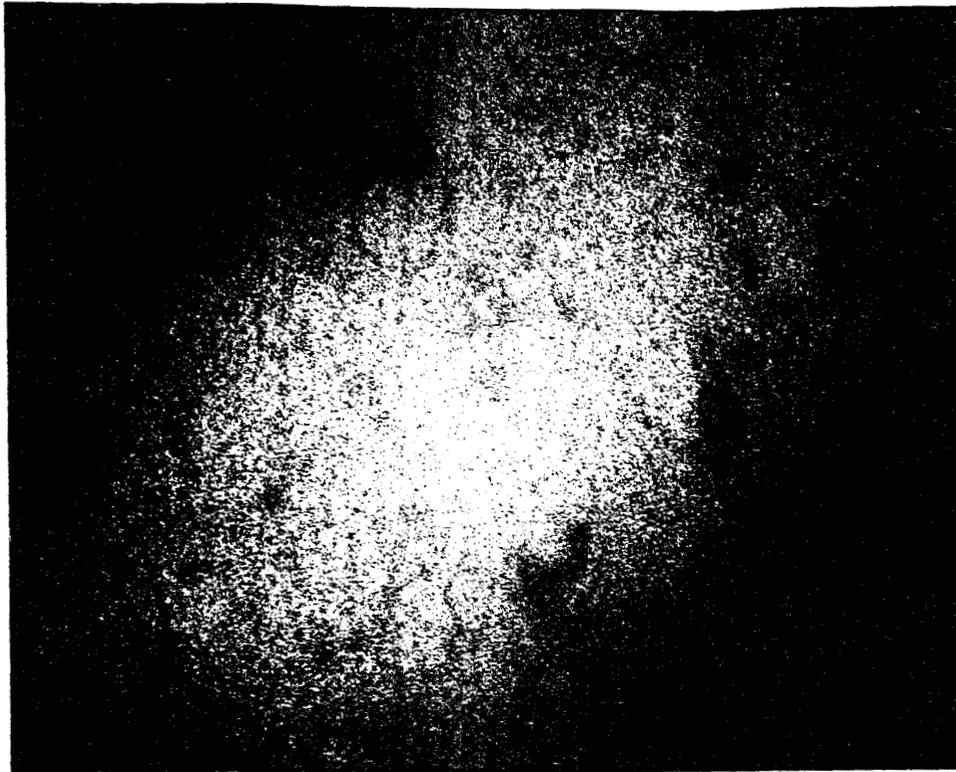


FIGURA 24. Propiedades Tensiles de Mezclas Asfalto-Copolímero

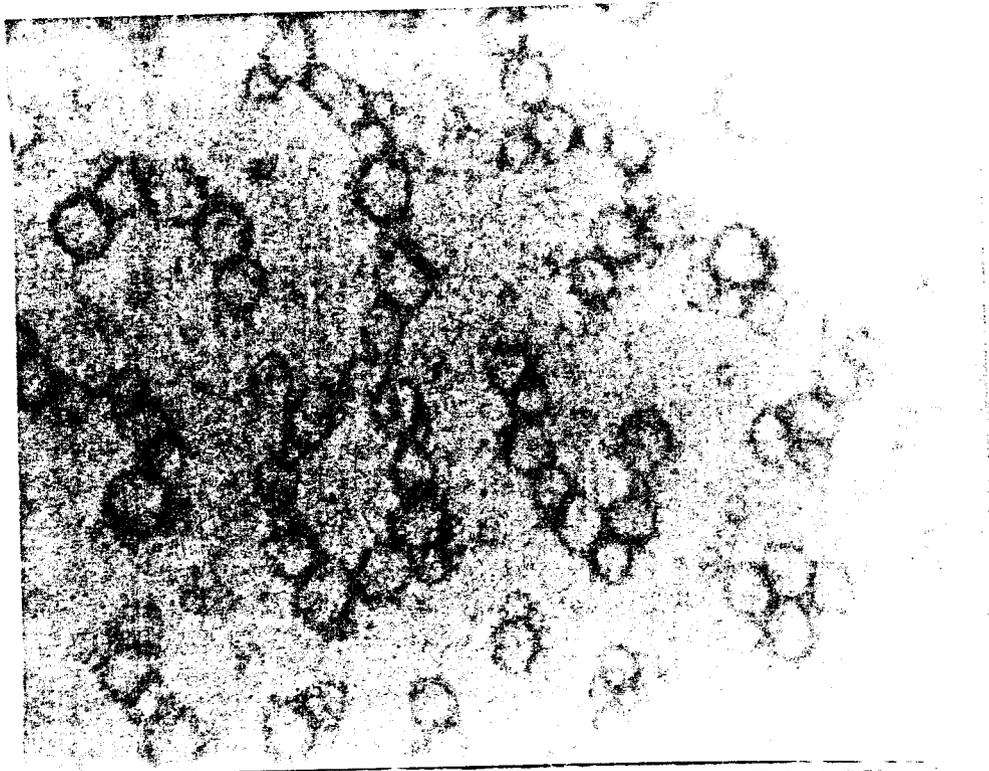


200 nm.

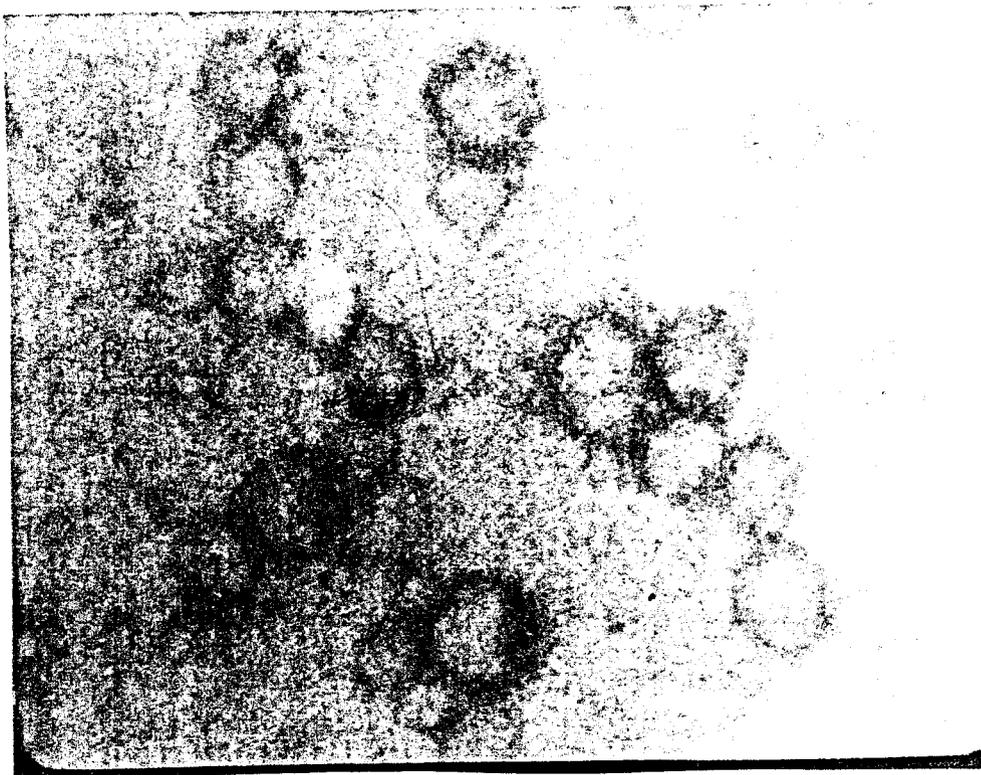


100 nm.

FIGURA 25. Microestructura del Composito al 4% de Copolímero.

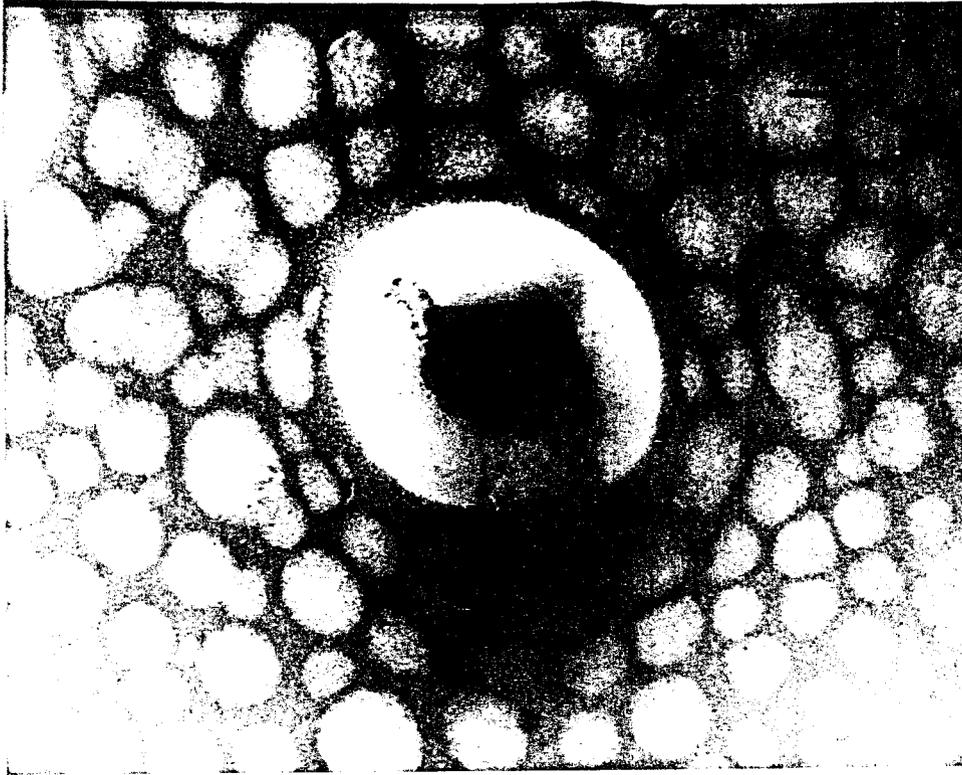


200 nm

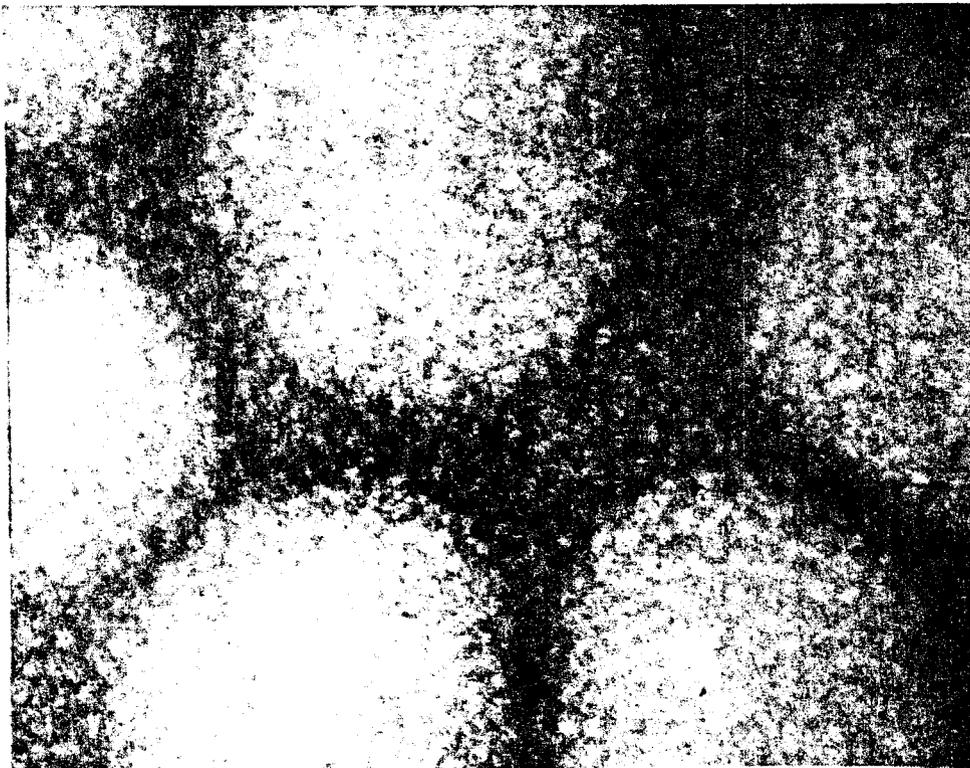


100 nm

FIGURA 27. Microestructura del Composito al 8% de Copolímero

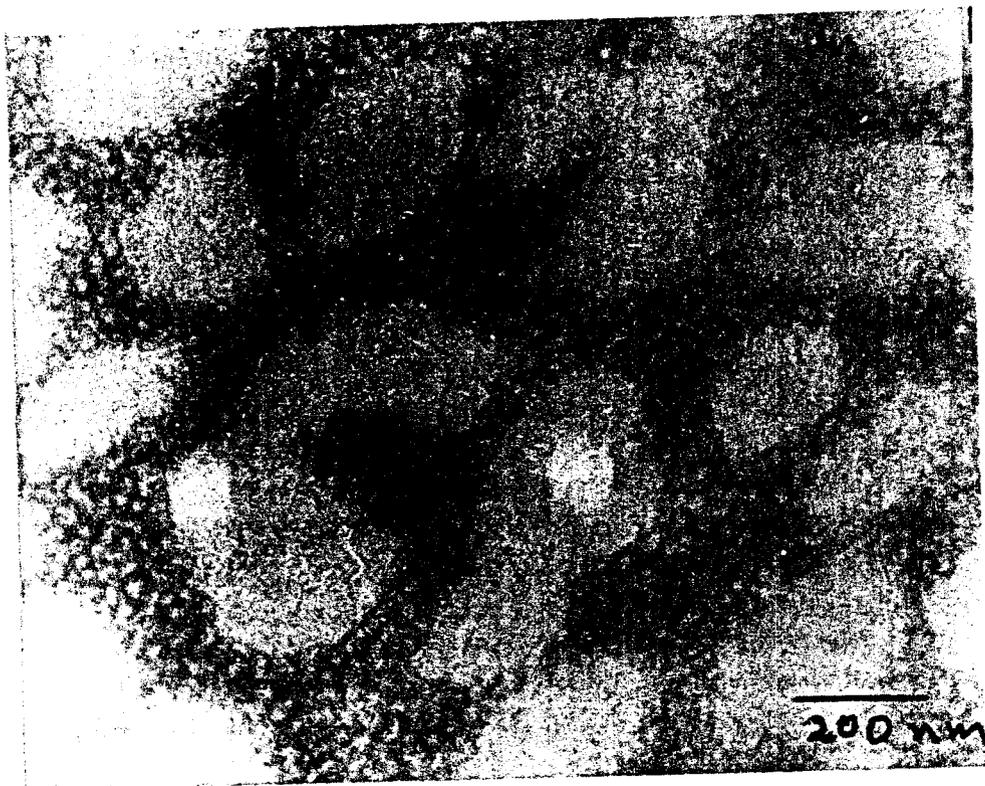


500 nm



100 nm

FIGURA 28. Microestructura del Composito al 10% de Copolímero.



200 nm



100 nm

FIGURA 29. Microestructura del Composito al 14% de Copolímero.

V.5 Comparación de Datos Experimentales con Modelos Mecánicos

Para materiales inhomogéneos como los compositos, las respuestas dinámicas están relacionadas con los procesos de relajación molecular de cada uno de los constituyentes que forman el material. No obstante estos procesos están fuertemente influenciados por la composición, la morfología del composito y la adhesión entre fases.

Como ya se ha indicado existen algunos modelos matemáticos, que dependiendo de la morfología de los materiales, pueden predecir el comportamiento mecánico del composito.

En esta sección se comparan los resultados experimentales de propiedades mecánicas de los compositos asfalto-copolímero con dos de los modelos ya mencionados en el capítulo IV, el modelo de Kerner-Takayanagi y el modelo de Asbhy-Gibson.

Para este composito en particular cuando la concentración del copolímero está en el rango entre 8 y 10 %, surge una inversión de fases con lo cual cambia drásticamente la morfología del material. Cuando la concentración es menor que la de inversión (C_{pi}), el polímero forma la fase discreta, teniendo entonces partículas de forma cuasiesférica inmersas en un continuo (matriz) de asfalto. Por otro lado, cuando la concentración es mayor que C_{pi} , el asfalto se convierte en la fase discreta y el polímero en la matriz, con un arreglo celular de tipo panal de abejas. La celda del panal está constituida entonces por asfalto con paredes de polímero.

Como se ha dicho en el modelo de Kerner la estructura del composito es tratada como una matriz continua con partículas dispersas embebidas en ella y donde las propiedades particulares de cada constituyente se consideran las mismas, aún estando formando un composito.

En nuestro caso particular cuando la concentración del polímero es menor del 8% el material no ha sufrido inversión de fases y su morfología es apropiada para aplicar el modelo de Kerner

(ecuaciones 68, 69 y) con la consideración de que $\mu = 0.5$ ¹⁵ por

lo que $E = 3G$ (ec.23) y $\alpha = 0.67$. Así mismo, es posible ajustar

μ de acuerdo con los datos, con lo cual el modelo se convierte en el de Takayanagi (ec. 67).

Además hemos considerado que después de cierta concentración C_{pi} , existe una inversión de fases por lo que al aplicar Kerner-Takayanagi para compositos arriba de esta C_{pi} se deben invertir los parámetros de matriz e inclusión.

En el caso de los compositos con microestructura de panal de abejas el modelo de Asbhy-Gibson es el apropiado para la predicción de propiedades con una ligera variante al modelo original. En los compositos con concentración de polímero arriba de 8 %, una inversión de fases ha ocurrido y la morfología es del tipo panal de abejas. La respuesta lineal elástica de este tipo de estructuras es causada por el pandeo de las paredes de la celda (formadas por polímero).

Como se describió las ecuaciones que aplican son (77-82), no obstante en el caso original las celdas están vacías y en nuestro caso ! están llenas de asfalto !. Por otro lado en las fotografías de 10 y 14 % apreciamos mayor contenido de polímero del que realmente fue usado, por lo tanto un par de variantes deben hacerse al modelo:

- 1) Modificación por concentración (modificación del espesor de pared, e) y
- 2) Modificación por celda llena de asfalto (modificación del módulo de Young de la pared, Es).

Modelo de Kerner-Takayanagi:

Utilizando las ecuaciones (68), (69) y (20) es estimado el módulo de corte G_c y el módulo tensil E_c del composito. Los valores que son constantes en estas expresiones son:

$$G_1 = \text{Módulo de corte del Asfalto } 6 = 0.4/3 = 0.133 \text{ Mpa}$$

$$G_2 = \text{Módulo de corte del S-411} = 3.3/3 = 1.100 \text{ Mpa}$$

$$\rho_{hule} = 0.940 \text{ Kg/l}$$

$$\rho_{asf} = 1.00 \text{ Kg/l}$$

α = Parámetro del modelo que depende de la relación de Poisson de la fase continua, en este caso es igual a 0.67 tanto para el asfalto como para el copolímero de acuerdo con la nota de la ecuación (20) de la figura 11 y la Tabla 3, para el modelo de Kerner, e igual 0.1 (ajustado de datos) para el modelo de Takayanagi, se usa además otro valor para fines comparativos, $\alpha = 0.15$.

Por lo tanto si la concentración de S-411 en la mezcla es de X % en peso, el valor de G_c y E_c es obtenido de la siguiente manera:

$$\phi_2 = \frac{(X/.94)}{(X/.94) + (100-X)}$$

$$\phi_1 = 1 - \phi_2$$

$$A = (1 + .67\phi_2) 0.133 + (0.67\phi_1) (1.1) \quad B = (0.133\phi_1) + (0.67 + \phi_2) (1.1)$$

$$G_c = \frac{0.133B}{A}$$

$$E_c = 3G_c$$

De lo anterior es posible obtener varias columnas de la TABLA 4.

TABLA 4. Módulo de Young calculado de modelos Kerner-Takayanagi y Asbhy-Gibson.

% de Solprene 411	Experi - mental	Kerner	Takaya - nagi	Asbhy - Gibson	Percola - ción
0	0.13	0.130	0.130	---	0.125
4	0.14	0.140	0.160	---	0.150
6	0.18	0.147	0.176	---	0.170
8	----	0.152	0.192	---	0.210
10	0.22	0.164	0.211	0.200	0.230
14	0.33	0.175	0.246	0.350	0.310
100	3.30	3.300	3.300	---	3.300

MODELO DE ASHBY - GIBSON :

Tomando como base las Fotografías de la estructura, en las mezclas de (asfalto 6)+10% y (asfalto 6)+14% tenemos un arreglo del tipo celular ó de panal de abejas. En este caso el Copolímero está formando las paredes de la celda. La respuesta lineal elástica del panal es la consecuencia de la deformación de las paredes de la celda de acuerdo con el modelo de Ashby - Gibson.

COMPOSITO AL 10%

Del análisis de la deformación de la viga si $E_s = E_s$ del S-411 = 3.3 MPa y si consideramos figuras hexagonales con círculos inscritos en el arreglo del composito; promediando los radios internos r y las dimensiones de la celda por medio de las fotografías de las FIGURA 28, para 10 % es obtenido de la siguiente manera:

$$\bar{r}=156 \text{ nm} \quad \bar{l}=\bar{h}=2\bar{r}\text{Tan}\theta=185 \text{ nm}$$

$$\theta=30^\circ \quad \bar{e}=56 \text{ nm}$$

$$E_c = \frac{12E_s b e^3 \cos\theta}{3(h+l\text{sen}\theta) b l^2 \text{sen}^2\theta}$$

$$E_c = \frac{4E_s e^3 \cos 30^\circ}{(h+l\text{sen}\theta) l^2 \text{sen}^2\theta}$$

$$E_c = \frac{4(3.3)(56)^3 \cos 30^\circ}{(185 + 185 \sin 30^\circ) 185^2 \sin^2 30^\circ}$$

$$E_c = 0.84 \text{ Mpa}$$

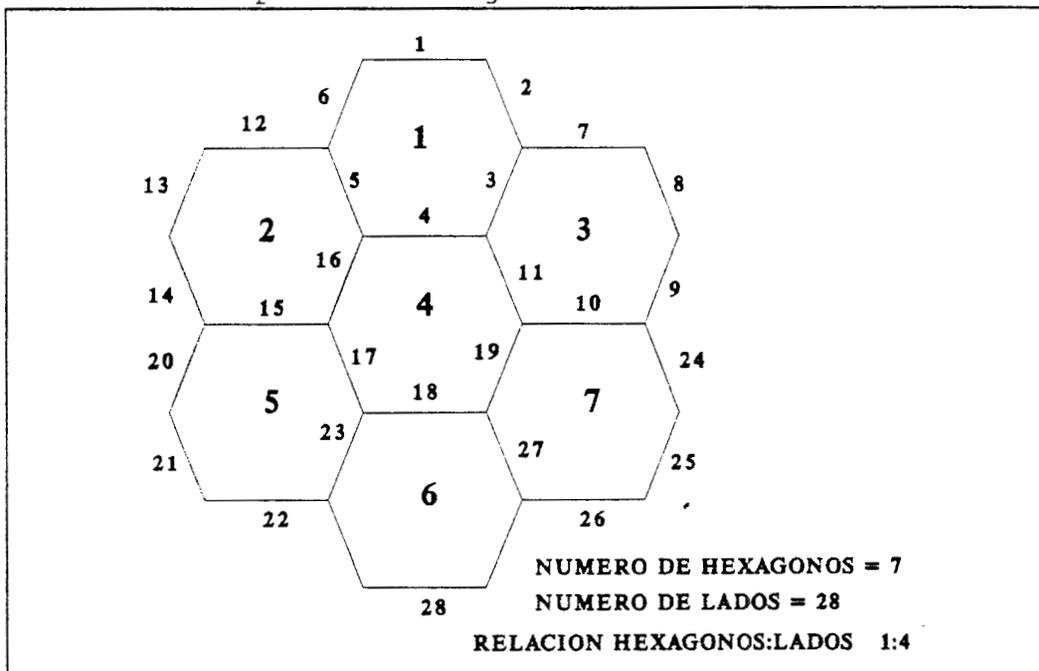
1) MODIFICACION AL MODELO POR CONCENTRACION
(Modificación al espesor de pared, e)

Aún cuando se ha partido de una mezcla al 10% de S-411 la Fotografía revela que la proporción de copolímero es mayor a la indicada, por ello es necesaria una modificación a las dimensiones de la celda. De acuerdo con las áreas de la Fotografía (FIGURA 28) el 32% corresponde a copolímero (áreas negras) y 68% al asfalto (áreas blancas), estos porcentajes son a su vez los porcentajes en volumen ya que el espesor de la película (b, en ec. 79) es el mismo en toda el área.

Sus equivalentes en peso son estimados en función de la densidad; si la densidad del hule es = 0.94 y la densidad del asfalto = 1 y si tenemos por ejemplo 100 ml de material su peso sería --> 0.94 (32) + 1 (68) = 98.08 gr. entonces el % en peso del copolímero es = 30.08/98.08 = 30.7 y el % en peso del asfalto es = 68 / 98.08 = 69.3%

Si consideramos que el volumen total del composito está formado por canales de hule (las paredes de un hexágono) nadando en asfalto, el volumen total está dado por $V_{hule} + V_{asf} = V_T$ esquemáticamente esto lo vemos en la FIGURA 30.

FIGURA 30. Relación entre hexágonos y paredes que los forman, en la estructura de panal de abejas.



De la FIGURA 30, la relación de hexágonos y paredes es de 1:4, por lo que si el volumen de cada pared (volumen de hule= V_h) es $l \times e \times b$, mientras que el volumen de cada hexágono (volumen de asfalto= V_{asf}) es $A \times b$, donde $A = 2.598 l^2$ (área de hexágonos regulares, Perry y Chilton, 1982). (Nota: Recordar que todas estas dimensiones son promedio). El volumen total de una celda es:

$$V_T = 2.598bl^2 + 4leb$$

de donde la fracción de volumen esta dada por

$$\phi_{hule} = V_h / V_T$$

En el caso de corrección por concentración, la Fotografía muestra más volumen de hule (de 10% se ve 32%), si el volumen total se conserva constante y las dimensiones de los hexágonos también, entonces lo que hay que modificar es el espesor \bar{e} .

$$\phi_{hule} = \frac{4le}{2.598l^2 + 4le}$$

$$\phi_{hule} = \frac{4(185)(56)}{(2.598)(185)^2 + 4(185)(56)} = 0.31$$

donde se ve que coincide con el valor estimado por áreas, por lo que se puede confiar en que las dimensiones obtenidas de la Fotografía son confiables.

Si la mezcla contenía 10% en peso = 10.5% en volumen

$$\phi_{h^*} = .105 = \frac{4l\bar{e}^*}{2.598l^2 + 4l\bar{e}^*} \Rightarrow$$

\bar{e}^* = espesor modificado = 14 nm

$$E_c = \frac{4(3.3)(14)^3 \cos 30^\circ}{(185 + 185 \sin 30^\circ)^2 185^2 \sin^2 30^\circ}$$

$$E_c = 0.013 \text{ MPa}$$

2) MODIFICACION POR CELDA LLENA DE ASFALTO
(Modificación del Es de la pared)

$$e^*_{hule} = 14 \text{ nm} \quad e^*_{asf} = 42 \text{ nm} \text{ ya que } \bar{e} = 57 \text{ nm.}$$

$$\text{por lo anterior } \phi_h = \frac{14}{57} = 0.24 \text{ y } \phi_2 = \frac{42}{57} = 0.76 \text{ en la pared.}$$

$$G_s = 1.54 (.133) = 0.240 \quad \rightarrow \quad E_s = 0.720$$

$$E_c = \frac{4(.720)(57)^3 \cos 30^\circ}{(185 + 185 \sin 30^\circ) 185^2 \sin^2 30^\circ}$$

$$E_c = 0.20 \text{ MPa}$$

COMPOSITO AL 14%

Bajo las mismas consideraciones, se efectúa el cálculo para la mezcla al 14% de S-411.

Las dimensiones promedio obtenidas de la FIGURA 29 son:

$$\bar{e} = 64 \text{ nm} \quad \bar{r} = 120 \text{ nm} \quad \bar{l} = 2\bar{r} \tan \theta = 140 \text{ nm}$$

los valores de concentración en peso estimados a través de las áreas mostradas nos proporcionan los siguientes valores:

$$\phi_{hule} = 0.48 \quad \phi_{asf} = 0.52$$

$$\text{De acuerdo con } \phi_{hule} = \frac{4le}{2.598l^2 + 4le}$$

$$\phi_{hule} = \frac{4(140)(68)}{(2.598)(140)^2 + 4(140)(68)} = 0.42$$

por lo que son factibles las dimensiones.

Siguiendo el procedimiento del caso al 10 % de S-411, modificamos primero el espesor y después el valor de Es considerando una pared formada por el espesor modificado de hule y la diferencia con respecto del espesor de la Fotografía es el espesor de asfalto.

1^{ero}: Modificación de espesor:

$$0.147 = \frac{4(140)\bar{e}^*}{2.598(140)^2 + 4(140)\bar{e}^*} \quad \rightarrow \quad \bar{e}^* = 16 \text{ nm}$$

2° : Modificación de E_s : Si $\bar{e}=64 \text{ nm}$ y $\bar{e}^*=16 \text{ nm}$ entonces en la pared tendríamos: $\phi_{hule}=16/64=0.25$ y $\phi_{asf}=(64-16)/64=0.75$

$$G_s = 1.51 (.133) = 0.210 \quad \rightarrow \quad E_s = 0.63$$

$$E_c = \frac{4(.63)(64)^3 \cos 30^\circ}{(140+140 \sin 30^\circ) 140^2 \sin^2 30^\circ}$$

$$E_c = 0.35 \text{ MPa}$$

En la FIGURA 31 se resumen de manera gráfica, todos los resultados del modelado mecánico, comparándose con los resultados experimentales.

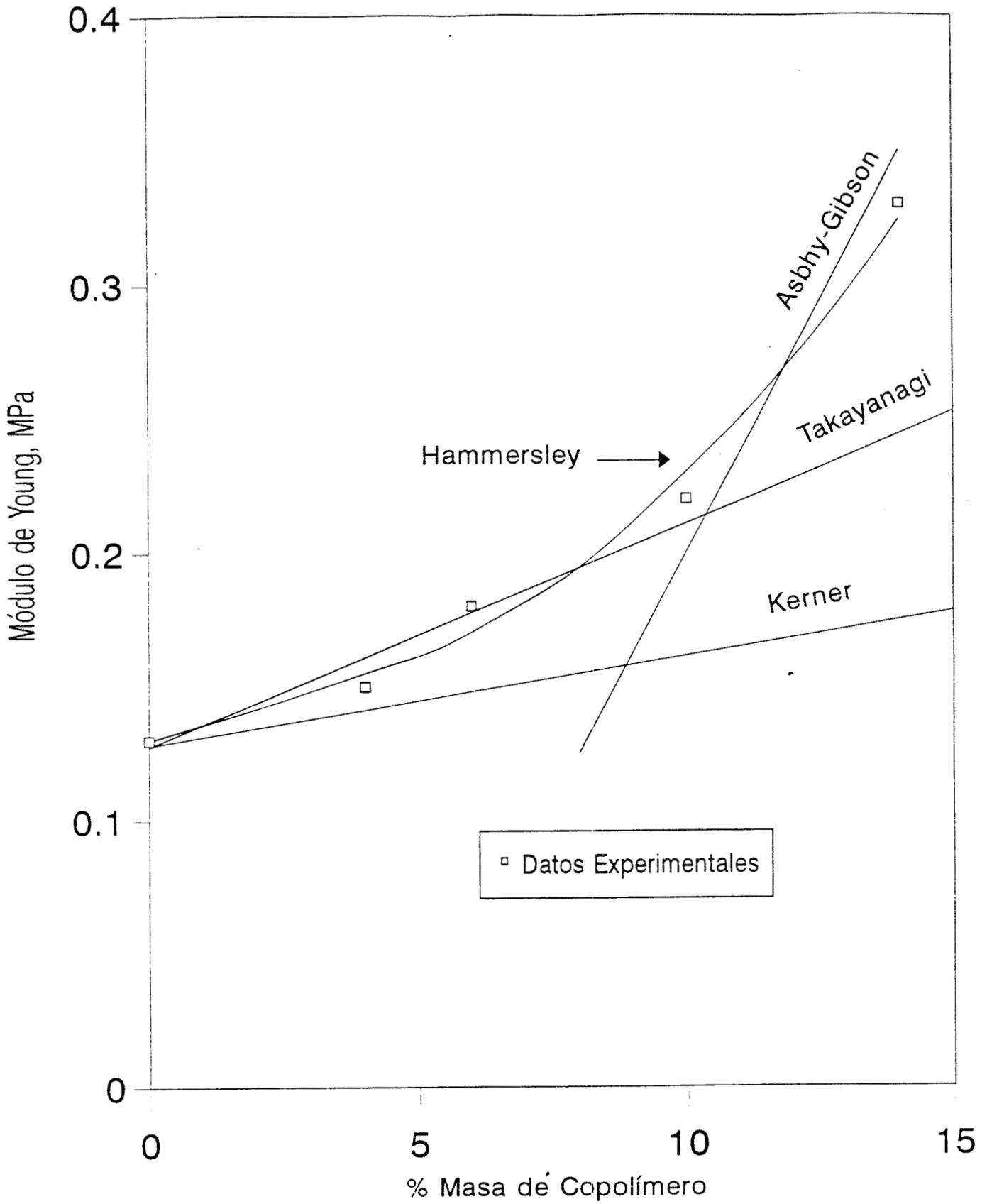


Figura 31. Módulo de Young experimental comparado con el estimado usando varios modelos.

V.6 Análisis de Resultados

Los cambios en el comportamiento viscoelástico de las mezclas Asfalto - Copolímero son ilustrados a través de las FIGURAS 22 a 24. En las figuras 22 y 23 en donde se presentan las propiedades denominadas típicas, en ellas se aprecia como disminuye rápidamente la penetración, mientras que la resistencia a la temperatura (representada como temperatura de ablandamiento) es mayor y de ascenso pronunciado conforme aumenta la cantidad de copolímero hasta una región en la que se aprecia cierto amortiguamiento en el ascenso (alrededor de 6-8% de copolímero).

Para el caso de la viscosidad brookfield el cambio de régimen también se aprecia alrededor del 8 % . Los anteriores comportamientos nos dan indicios de un cambio de régimen viscoso a régimen elástico conforme aumenta la cantidad de copolímero.

La naturaleza elástica de los compositos es más clara en proporciones moderadas más allá de 10 %. Esto es ilustrado claramente en la FIGURA 24 en donde el comportamiento a concentración baja es el de un material que ofrece poca resistencia y cede rápidamente, mientras que a concentraciones moderadas el material muestra un comportamiento con mayor resistencia y tenacidad. Las respuestas de esfuerzo - deformación indican que a bajas concentraciones el material cede rápido debido a que se tiene una matriz de asfalto, mientras que a concentraciones moderadas se tiene una matriz de copolímero y por lo tanto el material tiene una respuesta elástica; es preciso notar que si el material compuesto no fuera compatible, este comportamiento no se tendría.

La evidencia más clara del tipo de composito y su compatibilidad cualitativa se tiene con las Fotografías de la estructura a diferentes concentraciones (FIGURAS 25-29). A bajas concentraciones de copolímero (4 - 6%) la fase rica en polímero aparece como partículas pequeñas cuasiesféricas dispersas en la matriz de asfalto, formando inclusiones simples¹⁸.

Rac
~~Alrededor~~ del 8 % las partículas empiezan a encadenarse y a concentraciones moderadas (10 - 14%) el copolímero se convierte en la matriz del composito dispersando ahora a la fase rica en asfalto, generando una estructura celular de tipo panal de abejas.

Para el caso de la predicción del módulo de Young E, usando los modelos de Kerner-Takayanagi y Asbhy - Gibson se tiene una buena aproximación para el caso de bajas y moderadas concentraciones. El modelo de Kerner ajusta bien para bajas concentraciones mientras Asbhy - Gibson ajusta bien para moderadas concentraciones, como se aprecia en la FIGURA 31.

En la gráfica de la FIGURA 31 también se nota un cambio de régimen viscoso a elástico en la zona de inversión de fases. Para concentraciones $< C_{pi}$, la tasa promedio de cambio de Módulo de Young es 0.83 MPa, mientras que para concentraciones $> C_{pi}$ el cambio es 2.75 MPa.

CAPITULO VI

REOLOGIA DE COMPOSITOS ASFALTO - COPOLIMERO

VI.1 Resultados de Propiedades Reológicas

En esta sección se muestran los resultados de la reometría dinámica de los compositos Asfalto - Copolímero, obtenidos en un Reómetro Bholin. El análisis reológico se centró en la obtención del Módulo Elástico G' y del Módulo Viscoso G'' a diferentes frecuencias y temperaturas. En este análisis se midieron los compuestos puros y las mezclas en el rango de 4 a 20 % peso de SBR. Como identificación, el asfalto puro

(Asfalto 6) es designado como un material al 0 % de SBR y el Copolímero puro (Solprene 411) como un material al 100 % de SBR. Los resultados de estas mediciones están mostrados en las gráficas de las FIGURAS que van desde la 32 hasta la 39.

En la FIGURA 40 se tiene el comportamiento de la pendiente de la componente elástica $(d\log G')/(d\log w)$, como función de la concentración a tres temperaturas. La FIGURA 41 muestra el comportamiento de la Viscosidad Dinámica como función de la concentración a tres frecuencias y a tres temperaturas.

A partir de los resultados anteriores se obtienen curvas maestras de los Módulos Elástico G' , Viscoso G'' y de Relajación de Corte $G(t)$, calculado a partir de la aproximación de Ninomiya et.al.¹⁶, tomando como temperatura de referencia

40 °C. Las FIGURAS que van desde la 42 hasta la 52 ilustran estas curvas; ahí mismo, también se presentan las constantes C_1 y C_2 de la Ecuación WLF (Ec. 66). Finalmente se muestran los resultados obtenidos utilizando dos modelos teóricos para la predicción del módulo complejo G^* . (FIGURAS 54-59). Los modelos usados son: Takayanagi dinámico y Hammersley

(Percolación) dinámico. En los dos modelos fue necesario obtener los parámetros de ajuste α y β a 15 frecuencias y a 3

temperaturas usando métodos de regresión no lineal. La forma en que se comportan estos parámetros como función de la composición a cada temperatura están mostrados en las FIGURAS 60-62. A partir de estos parámetros de ajuste es posible entonces modelar el módulo G^* con las ecuaciones precedentes. Se usaron dos formas de presentar el análisis comparativo entre los datos experimentales y las predicciones teóricas. La primera es graficando el módulo dinámico G^* como función de la fracción masa a diferentes frecuencias a cada temperatura, tal como se muestra en las FIGURAS 54-56; la segunda forma es graficando el módulo dinámico como función de la frecuencia a diferentes fracciones masa y a cada temperatura, tal como se muestra en las FIGURAS 57-59. En base a los resultados anteriores se obtuvieron curvas maestras de G^* como función de la composición a tres temperaturas, utilizando el concepto de factor de desplazamiento de WLF., ; aplicado ahora a composición λ , de tal forma que si en WLF normal el factor de desplazamiento es A_T (ya que la dependencia es con la temperatura, T) ahora es sustituido por A_w (porque ahora la dependencia es con la frecuencia, w). Lo anterior está representado en las FIGURAS 63-67.

Modulos Reologicos a 0 % de SBR a diferentes Temperaturas

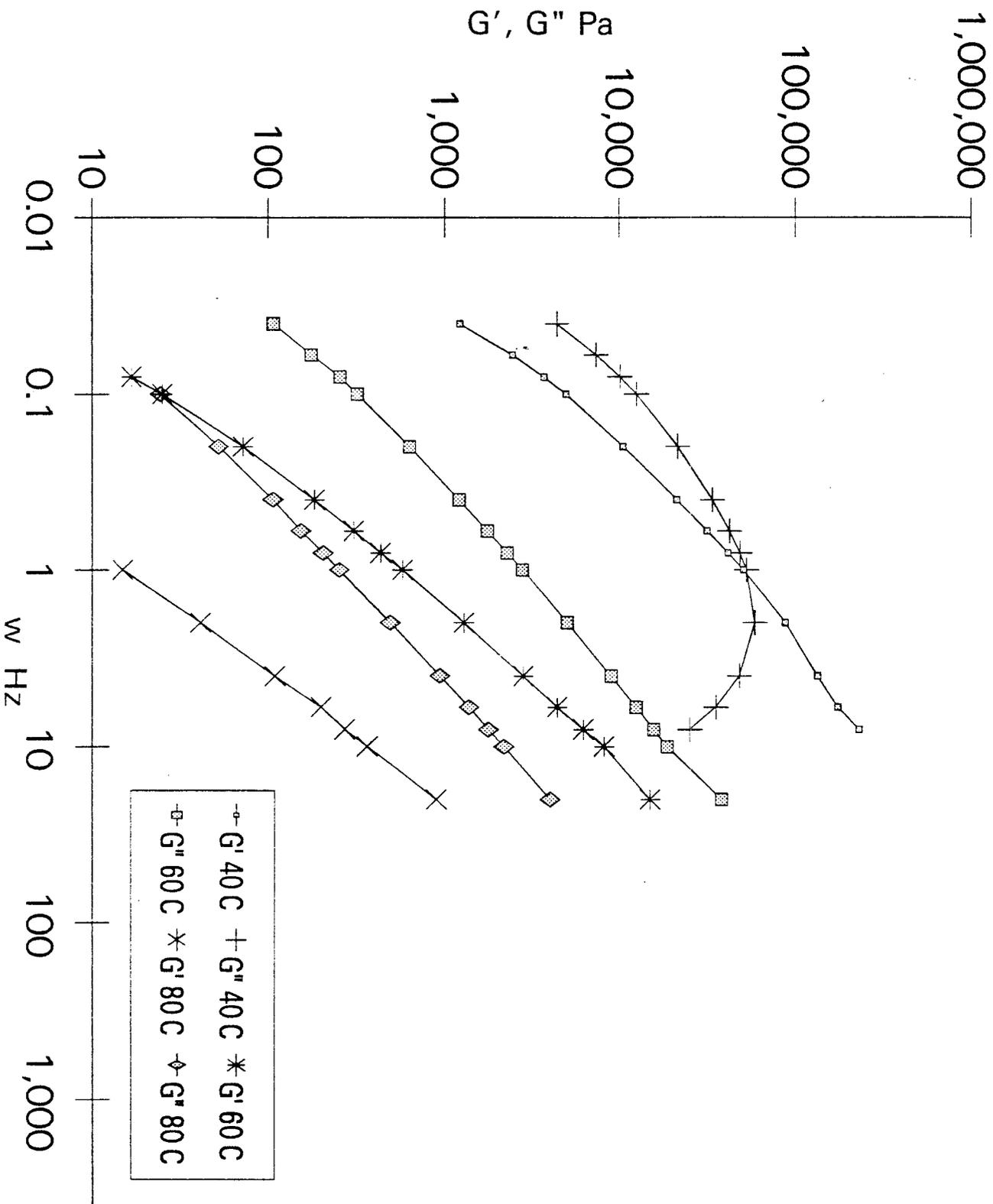


FIGURA 32. MODULOS REOLOGICOS A 0 % DE SBR.

Modulos Reologicos a 4 % de SBR a diferentes Temperaturas

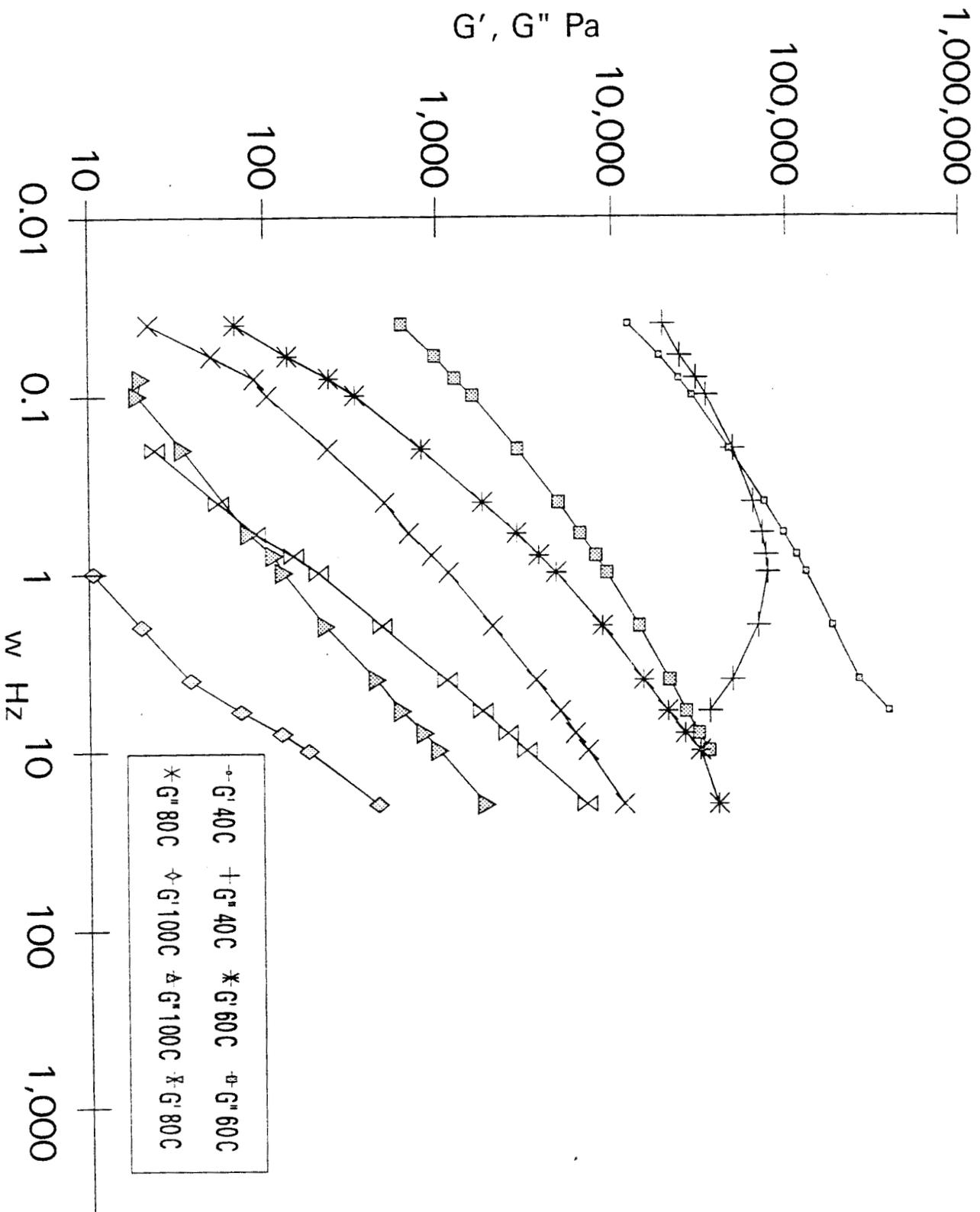


FIGURA 33. MODULOS REOLOGICOS A 4 % DE SBR.

Modulos Reologicos a 8 % de SBR a diferentes Temperaturas

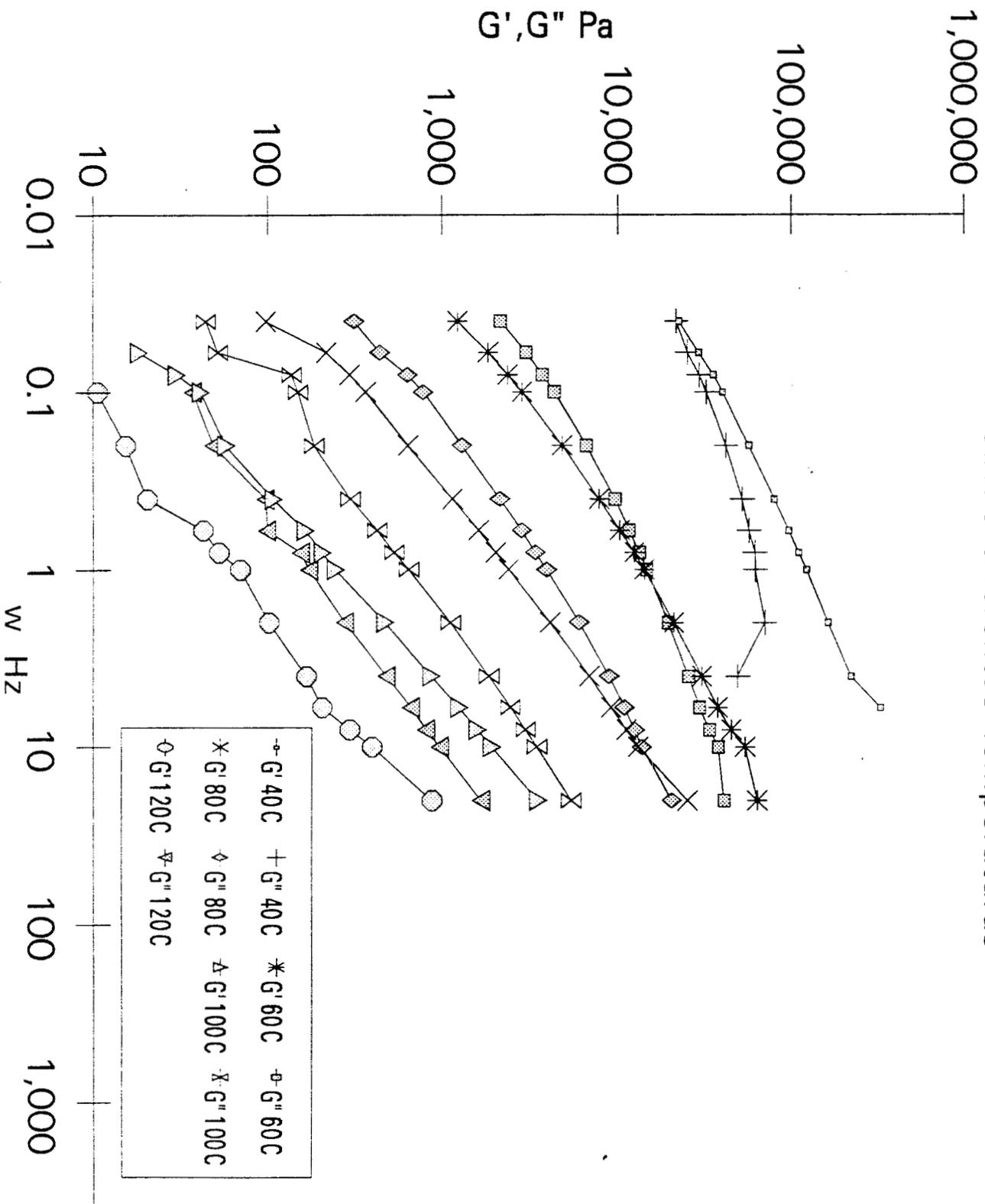


FIGURA 35. MODULOS REOLOGICOS A 8 % DE SBR.

Modulos Reologicos a 10 % de SBR a diferentes Temperaturas

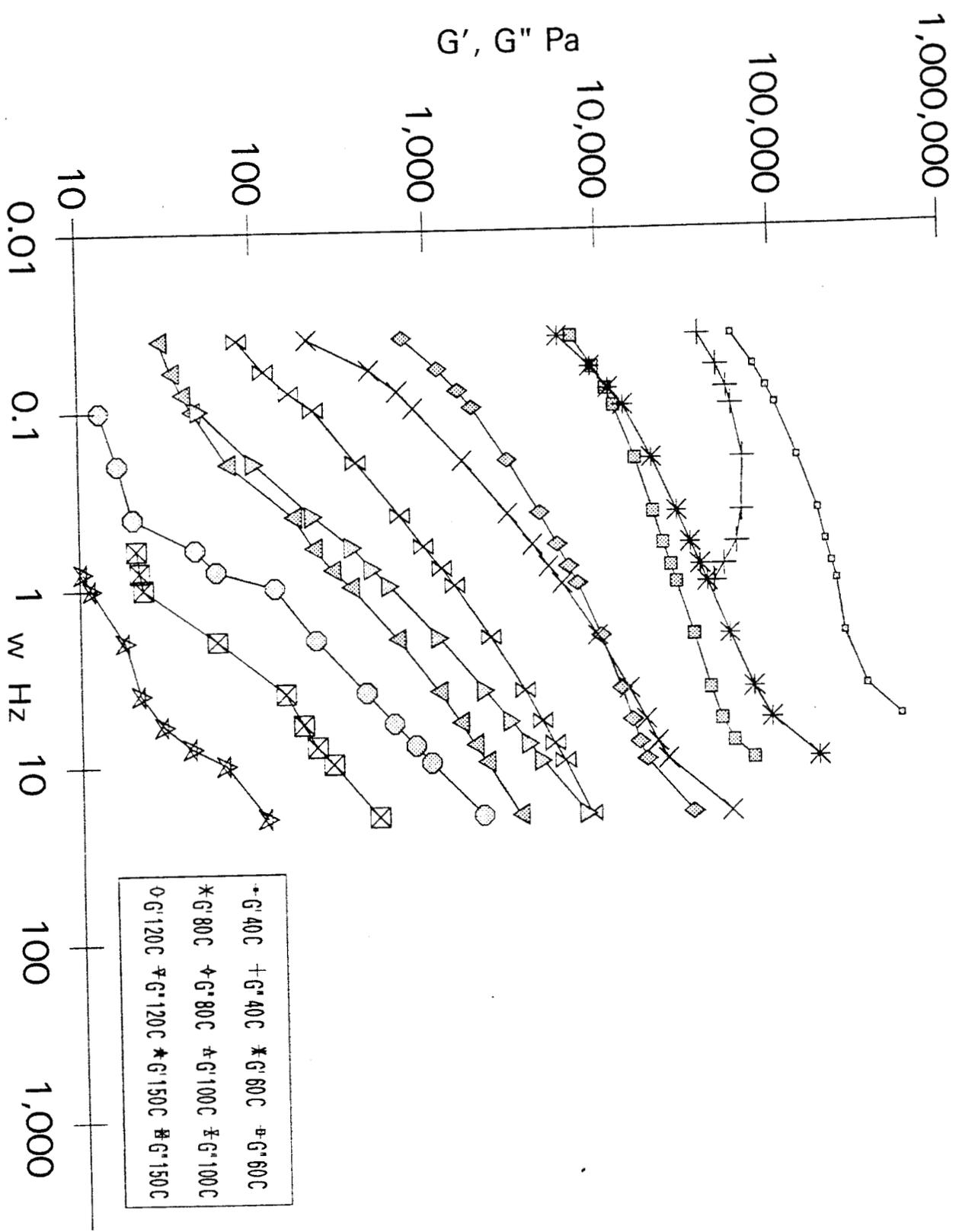


FIGURA 36. MODULOS REOLOGICOS A 10 % DE SBR.

Modulos Reologicos a 14 % de SBR a diferentes Temperaturas

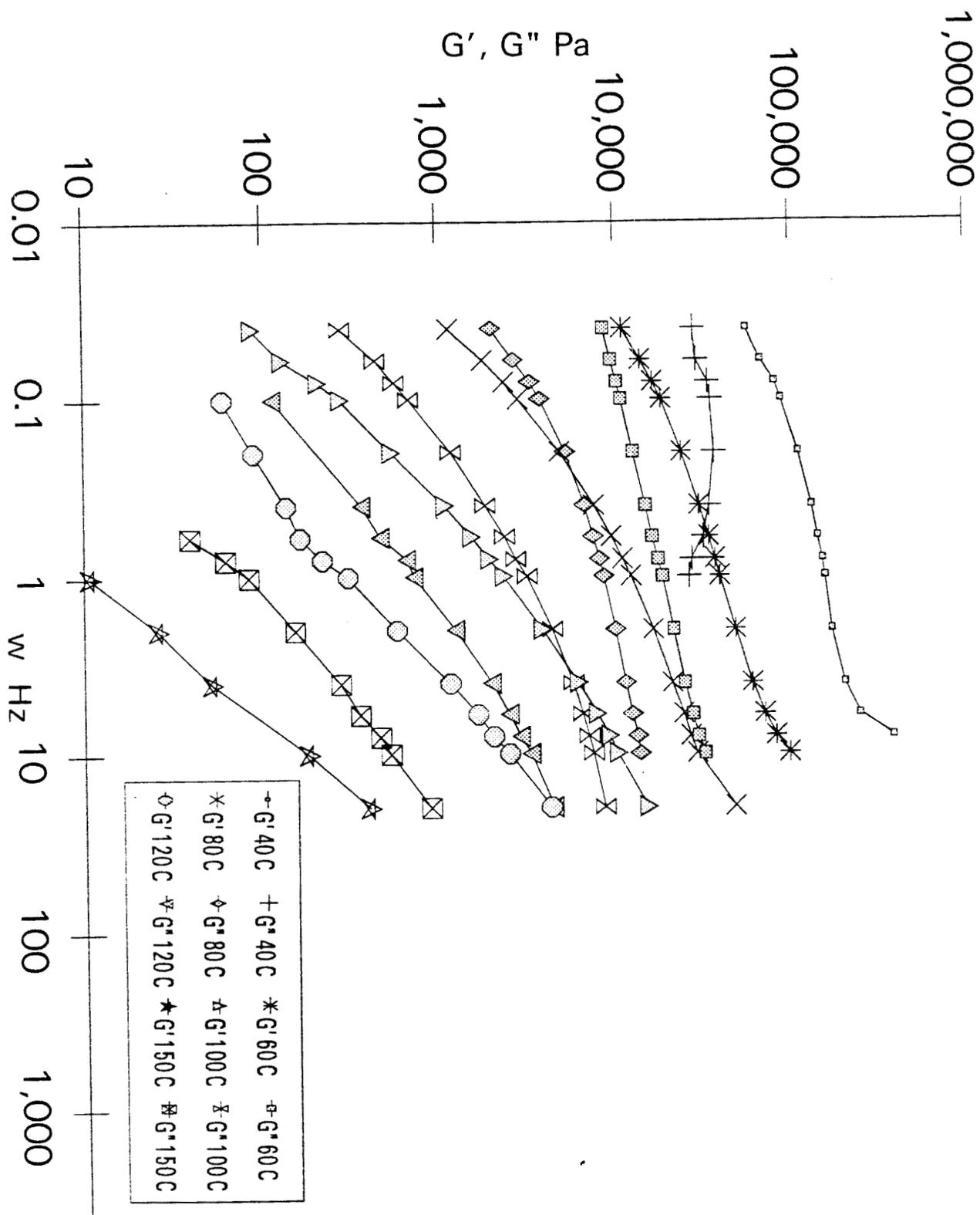


FIGURA 37. MODULOS REOLOGICOS A 14 % DE SBR.

Modulos Reologicos a 20 % de SBR a diferentes Temperaturas

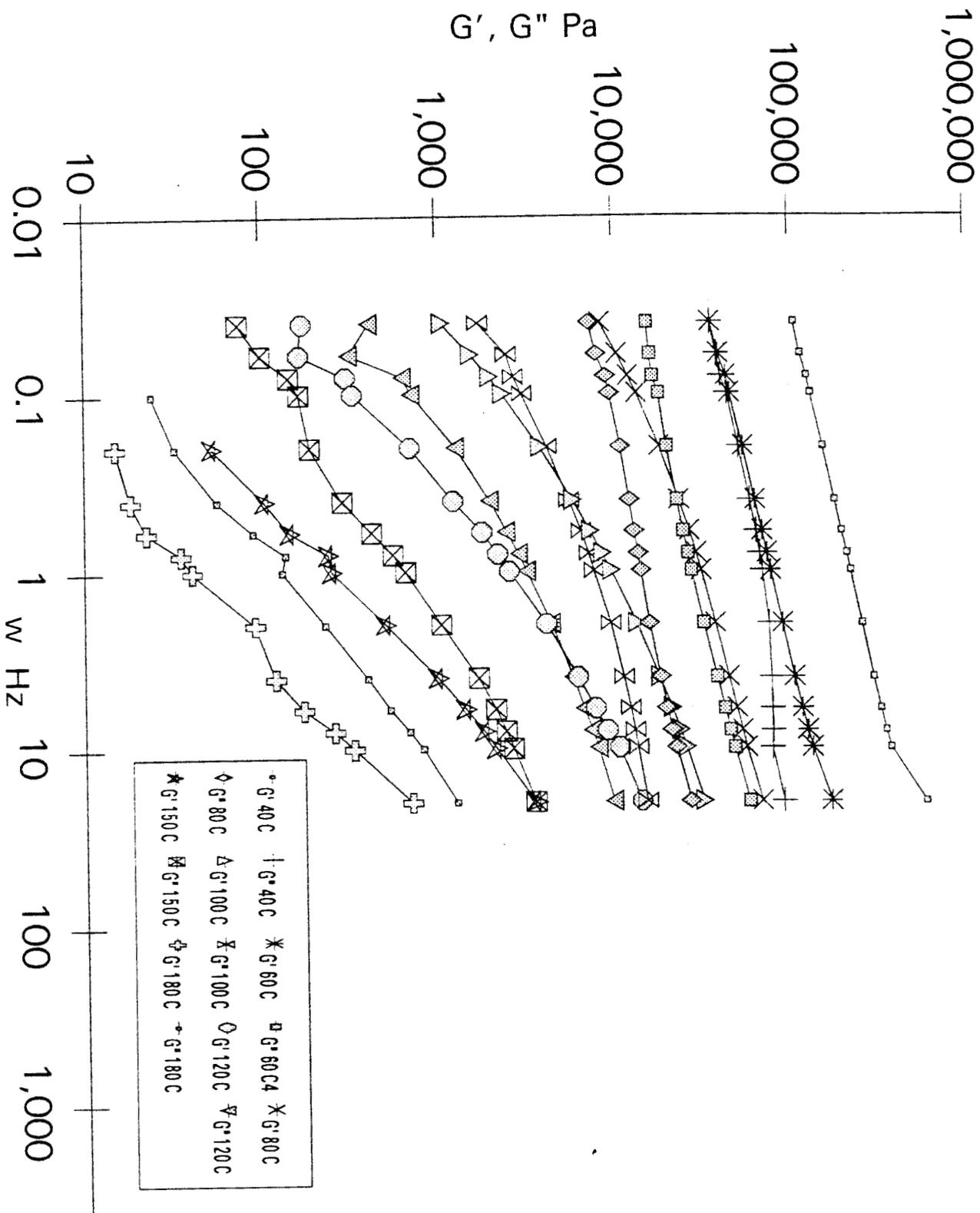


FIGURA 38. MODULOS REOLOGICOS A 20 %DE SBR.

Modulos Reologicos a 100 % de SBR a diferentes Temperaturas

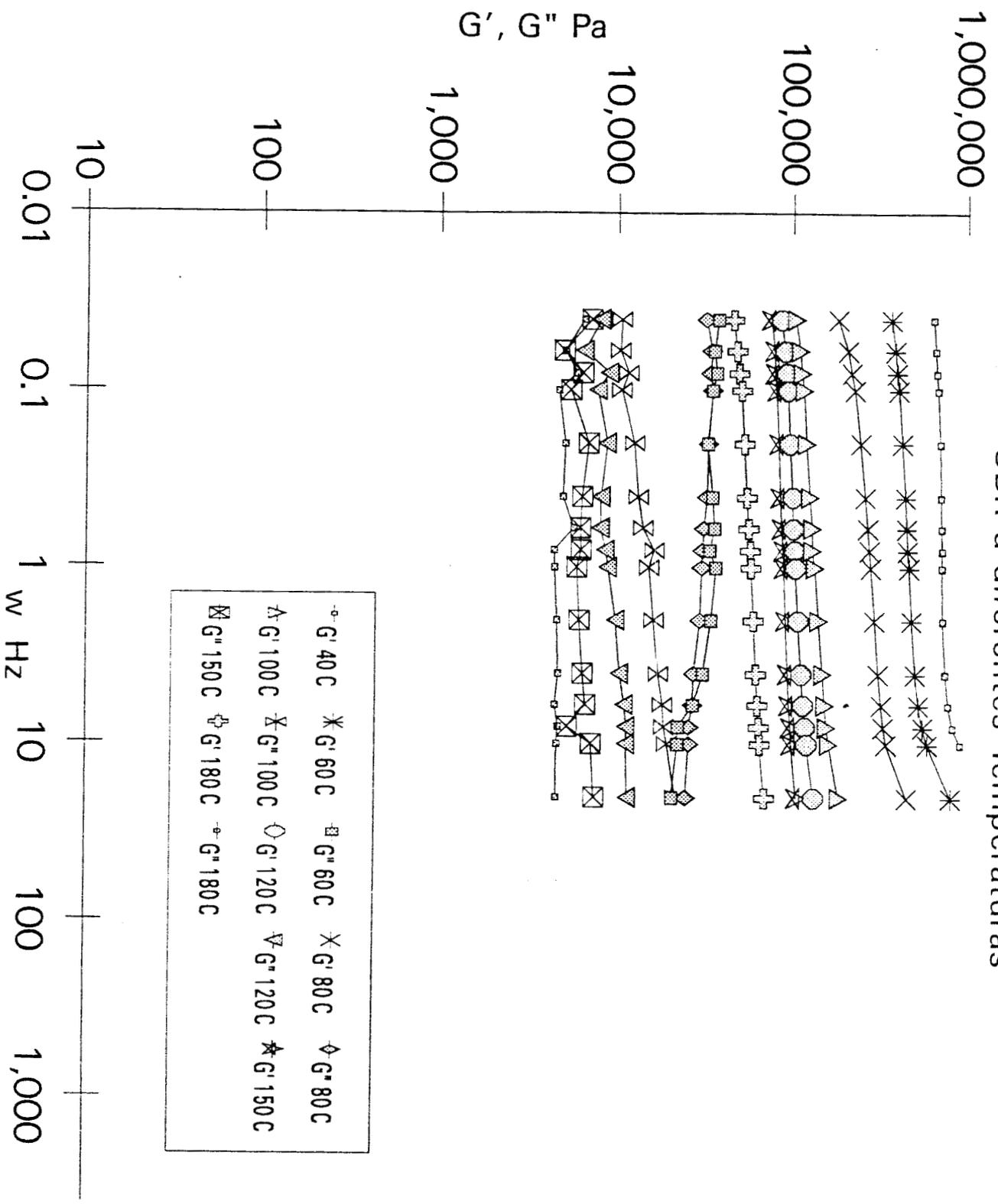


FIGURA 39. MODULOS REOLOGICOS A 100 % DE SBR.

Comportamiento de $d(\text{Log } G')/d(\text{Log } w)$ a diferentes Concentraciones y Temperaturas

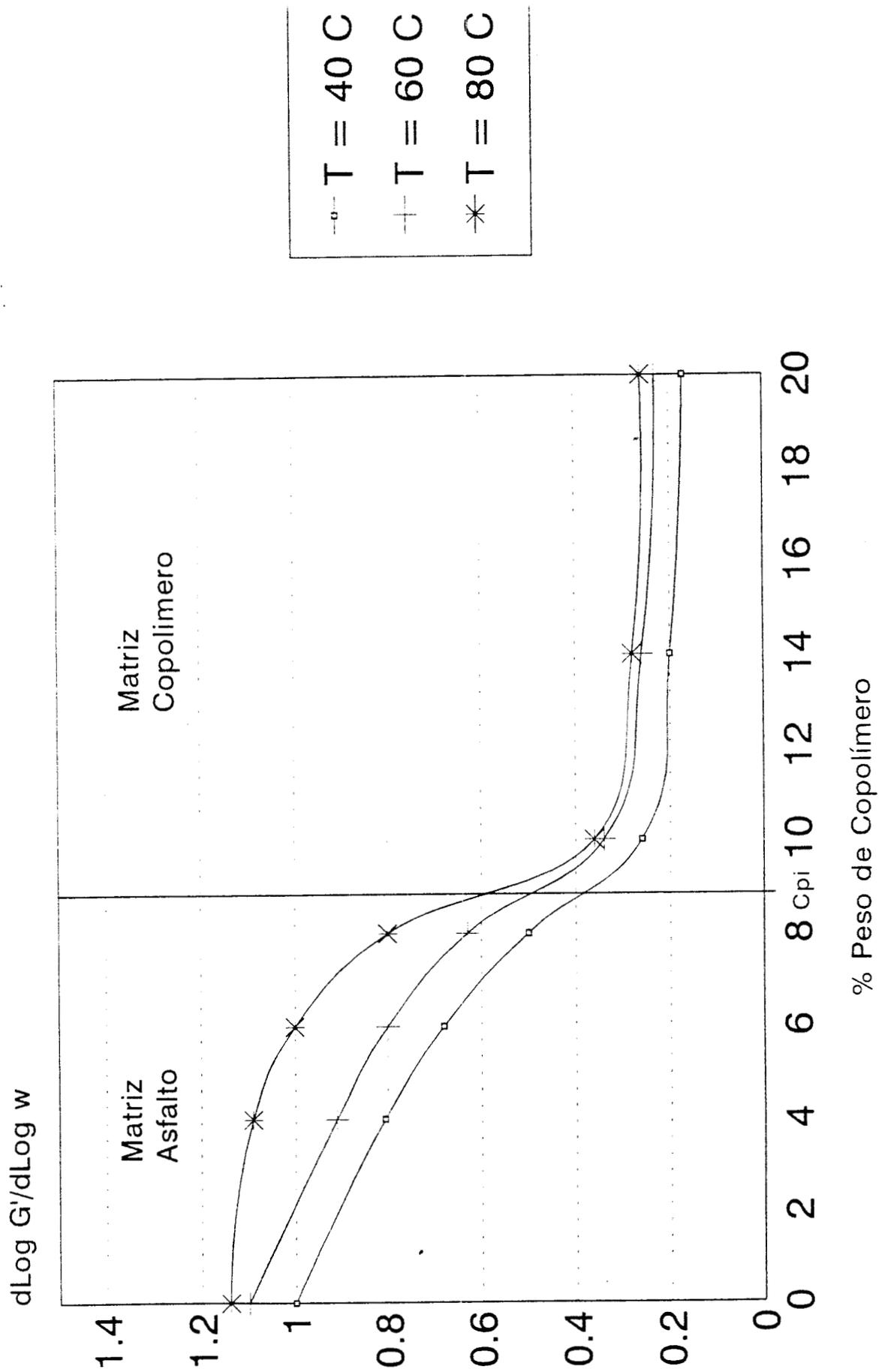
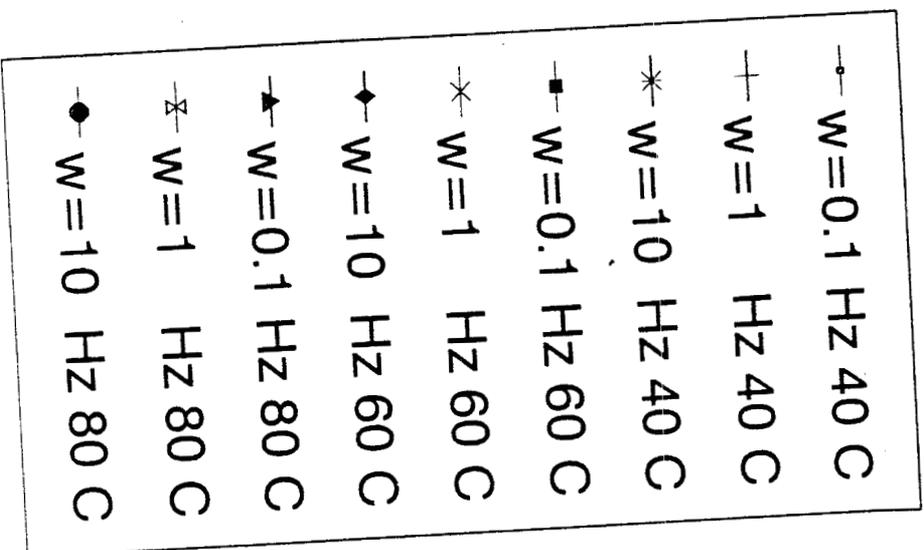
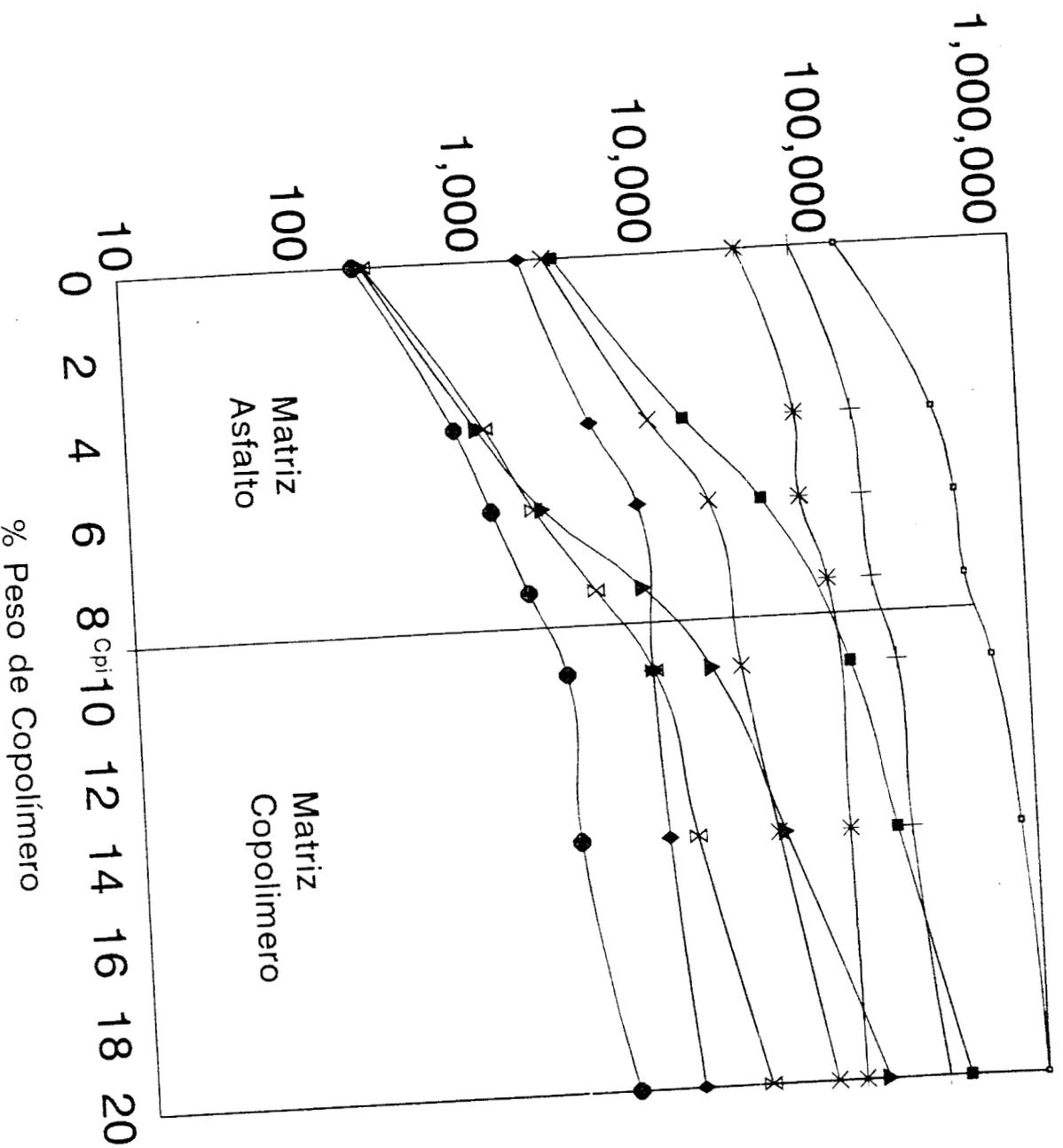


FIGURA 40. COMPORTAMIENTO DE LA PENDIENTE DE LA COMPONENTE ELASTICA.

Comportamiento de la viscosidad Dinámica a diferentes Concentraciones y Temperaturas



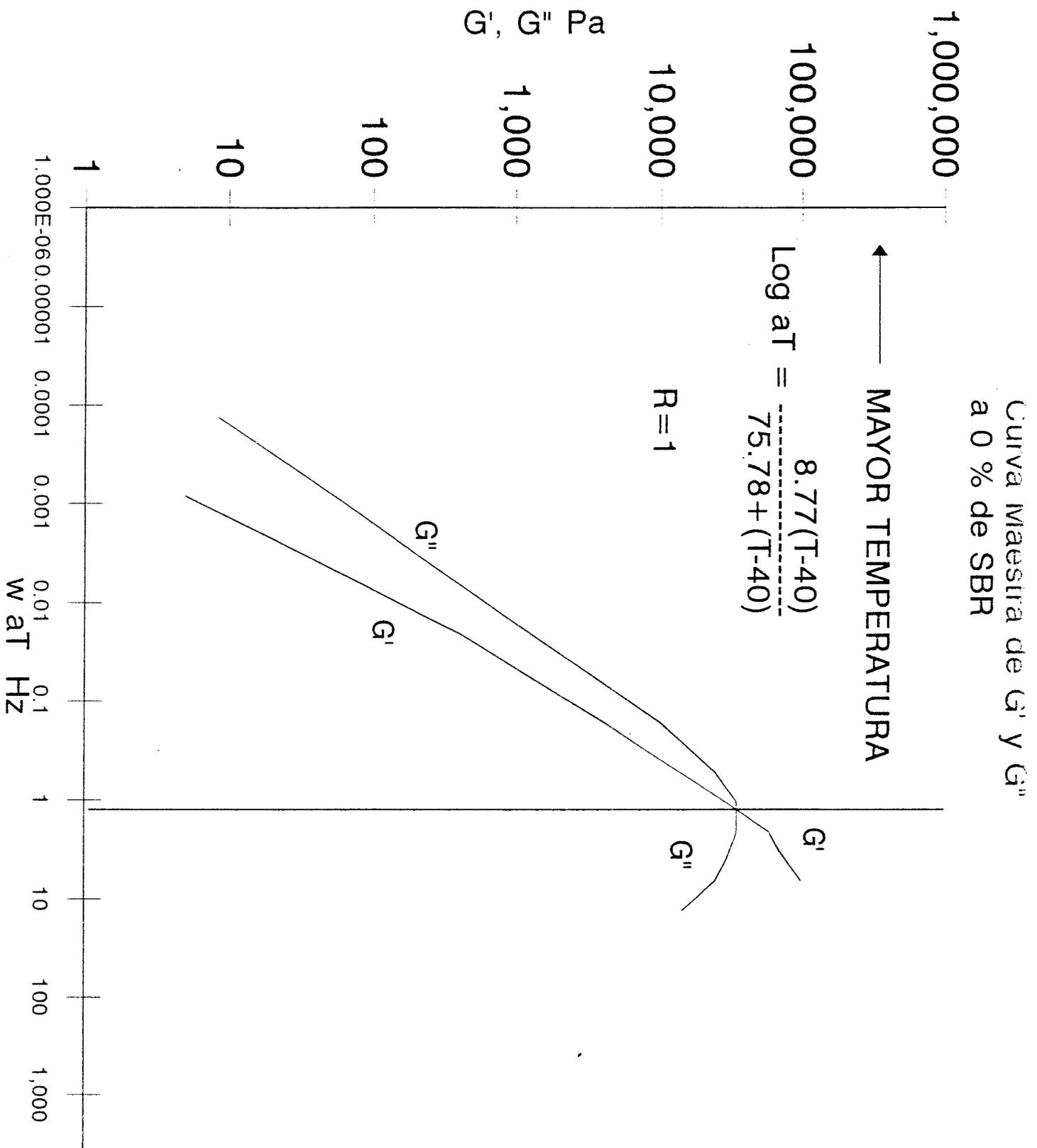


FIGURA 42. CURVAS MAESTRAS A 0% DE SBR.

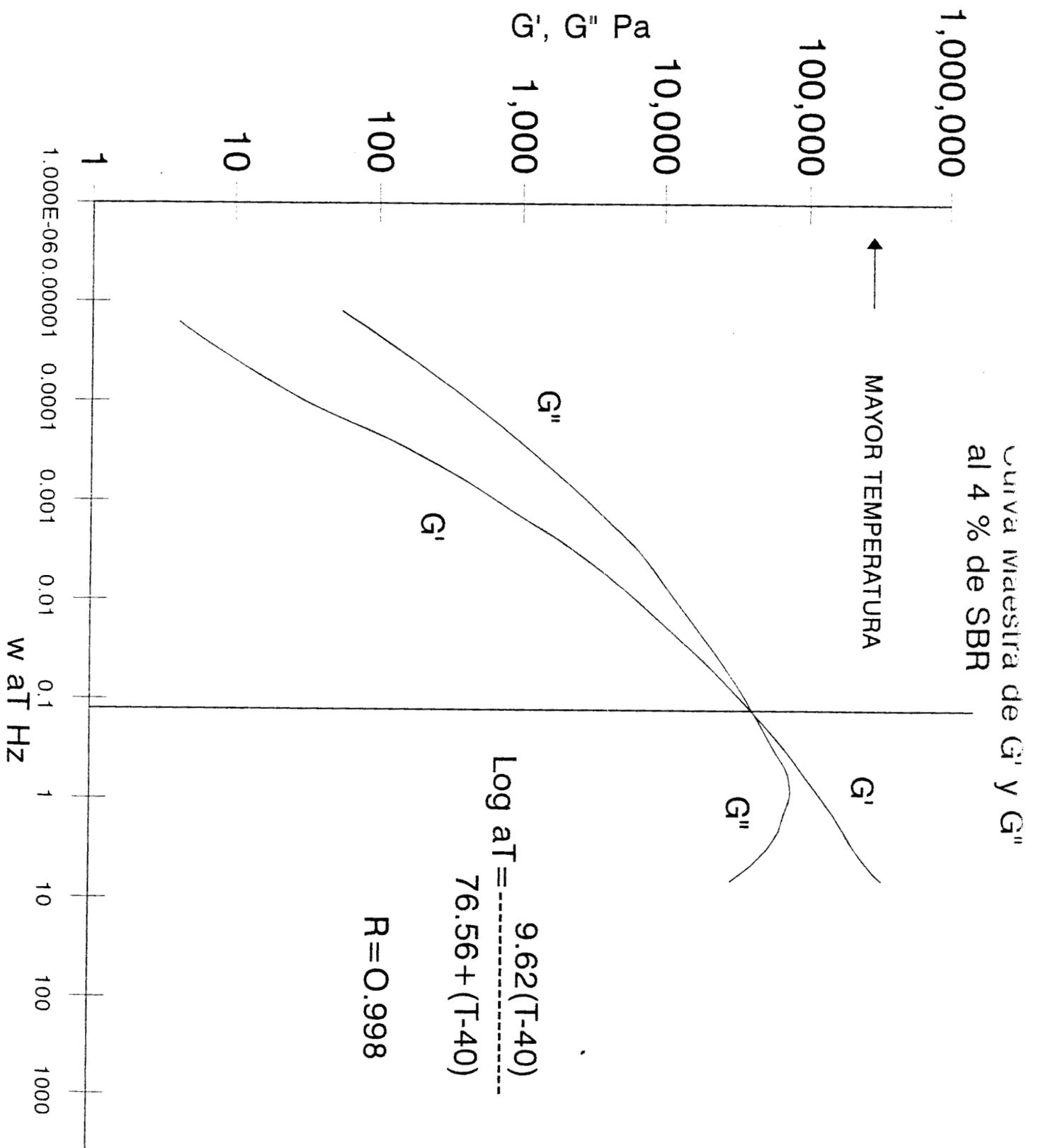


FIGURA 43. CURVAS MAESTRAS A 4 % DE SBR.

Curva Maestra de G' y G''
al 6% SBR

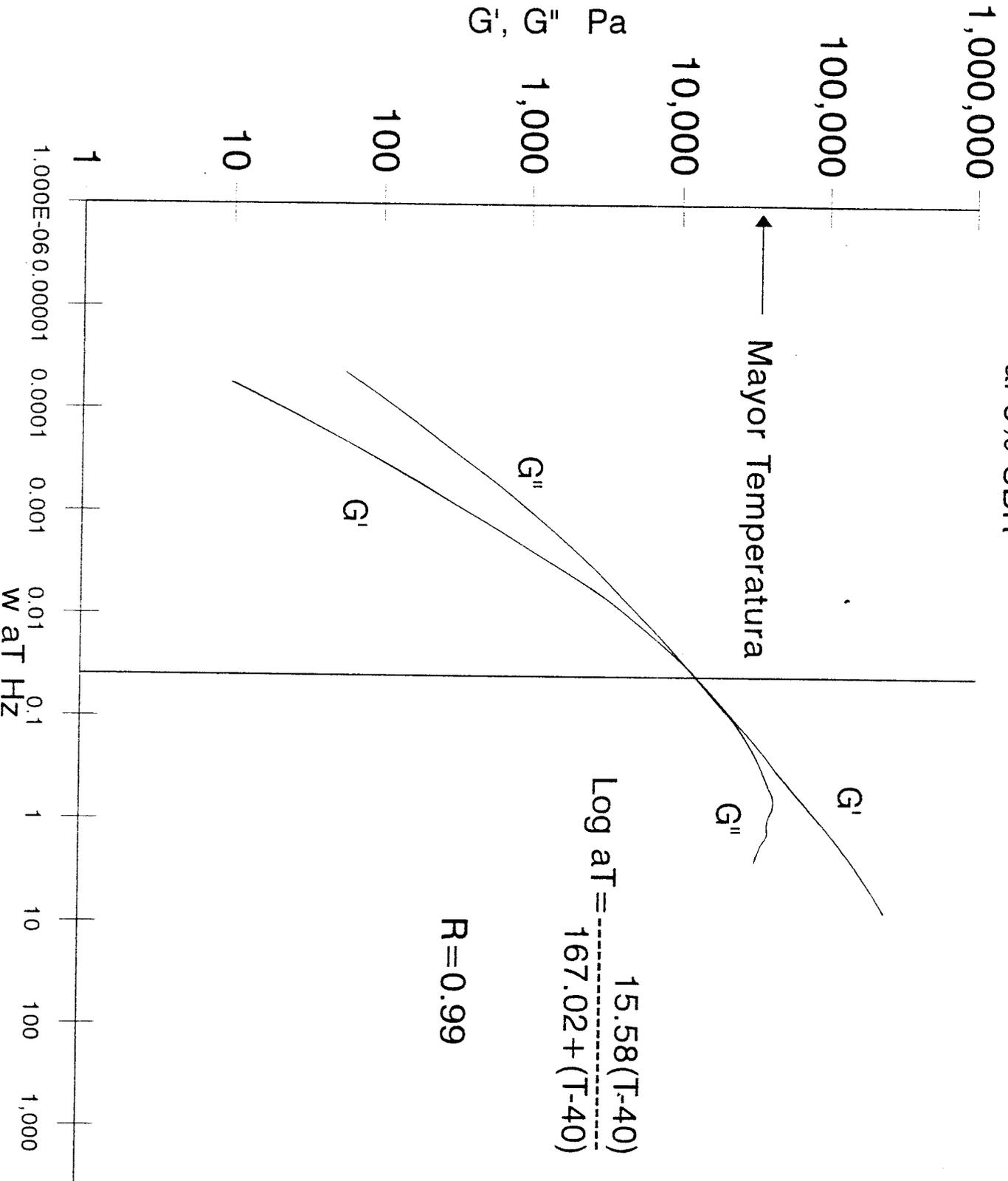


FIGURA 44. CURVAS MAESTRAS A 6% DE SBR.

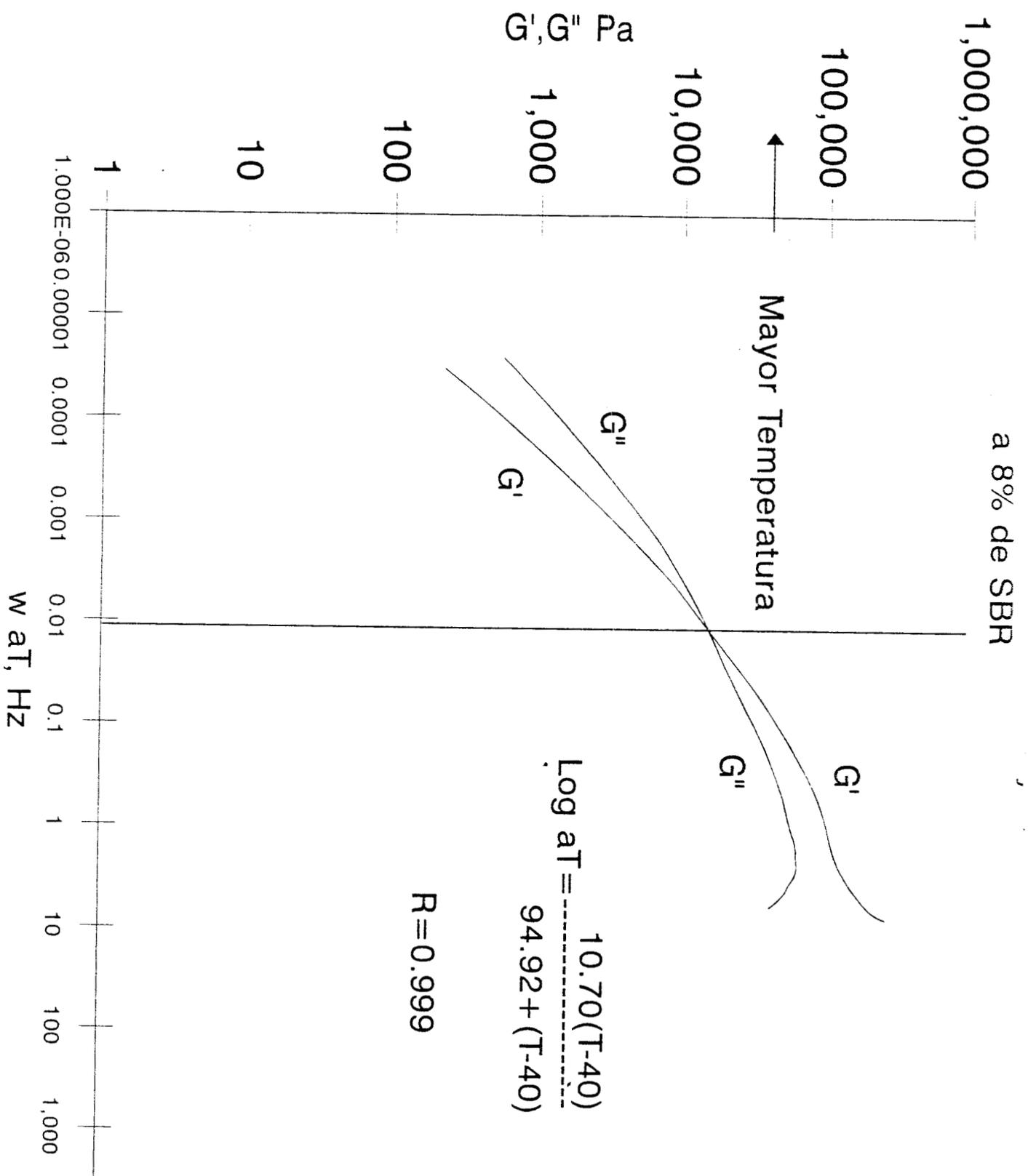


FIGURA 45. CURVAS MAESTRAS A 8% DE SBR.

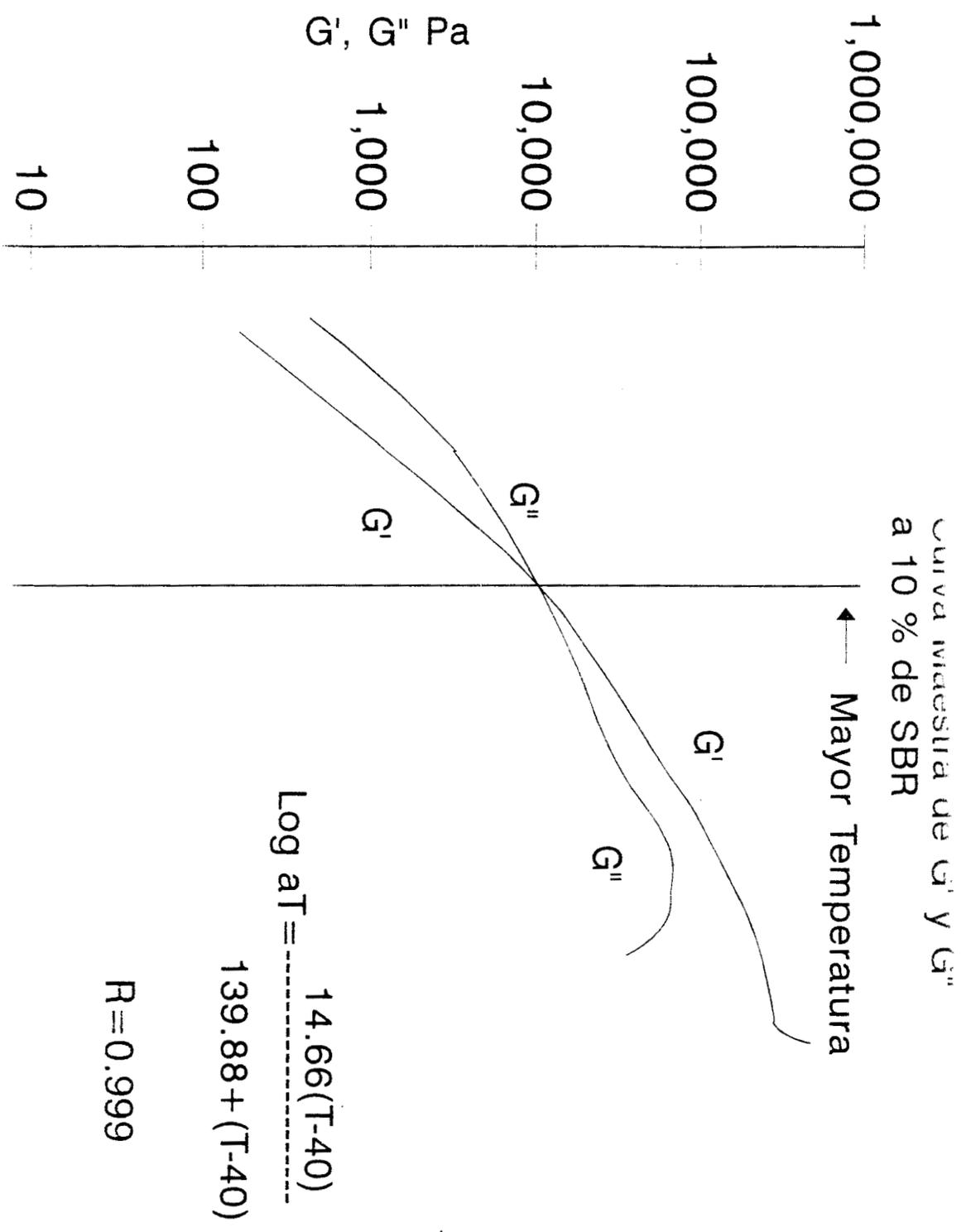


FIGURA 46. CURVAS MAESTRAS A 10 % DE SBR

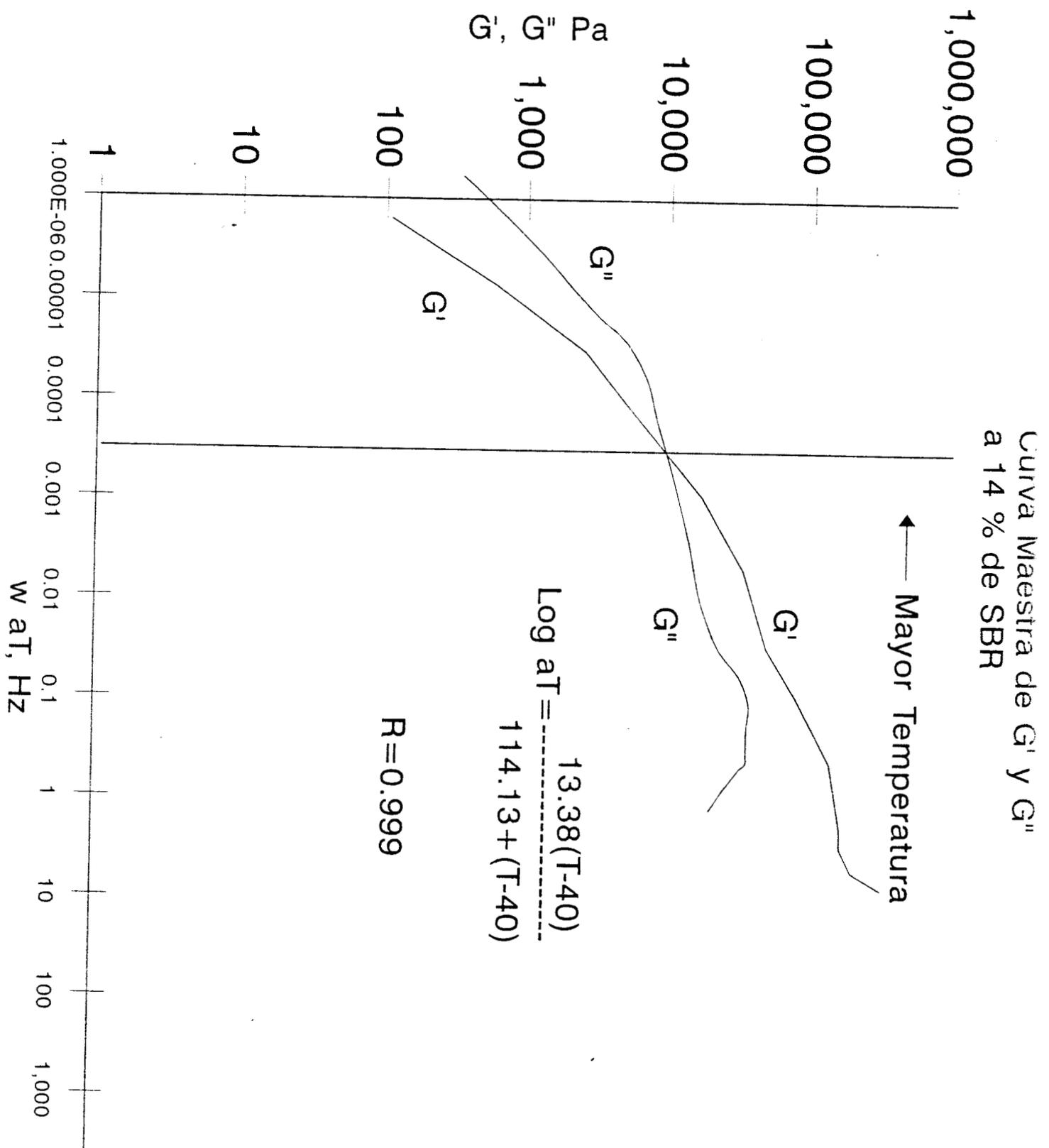


FIGURA 47. CURVAS MAESTRAS A 14 % DE SBR.

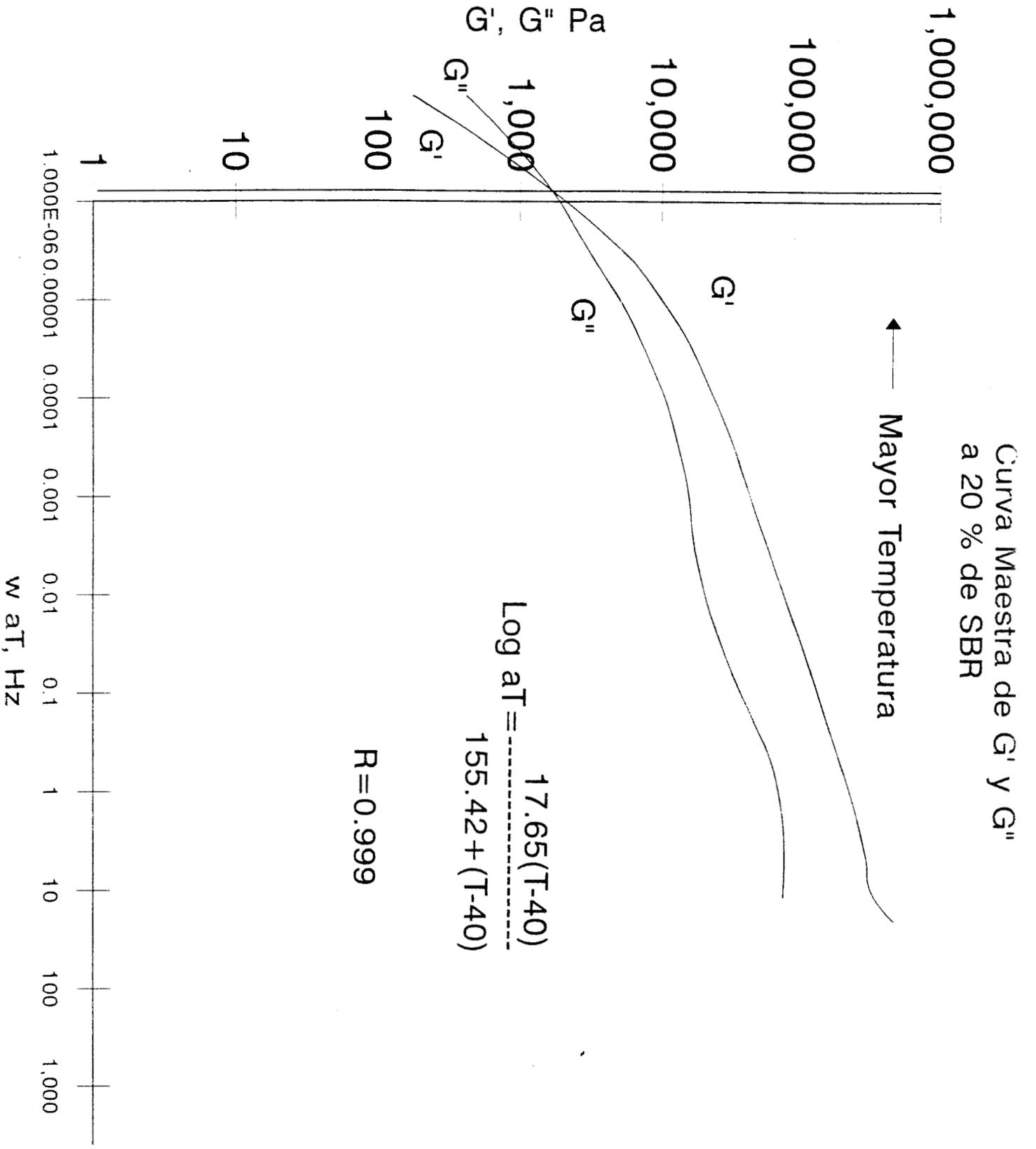


FIGURA 48. CURVAS MAESTRAS A 20 % DE SBR.

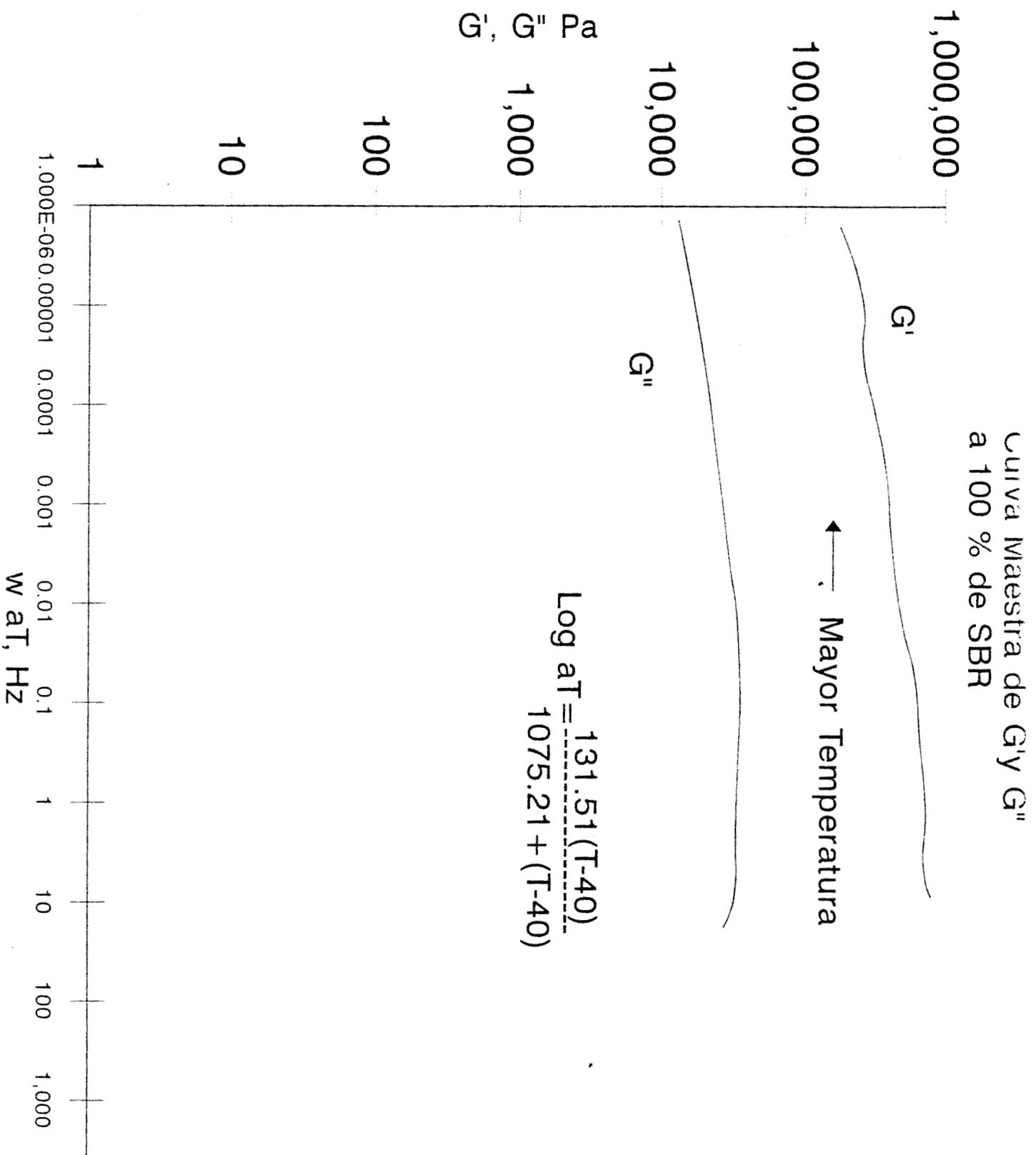


FIGURA 49. CURVAS MAESTRAS A 100 % DE SBR.

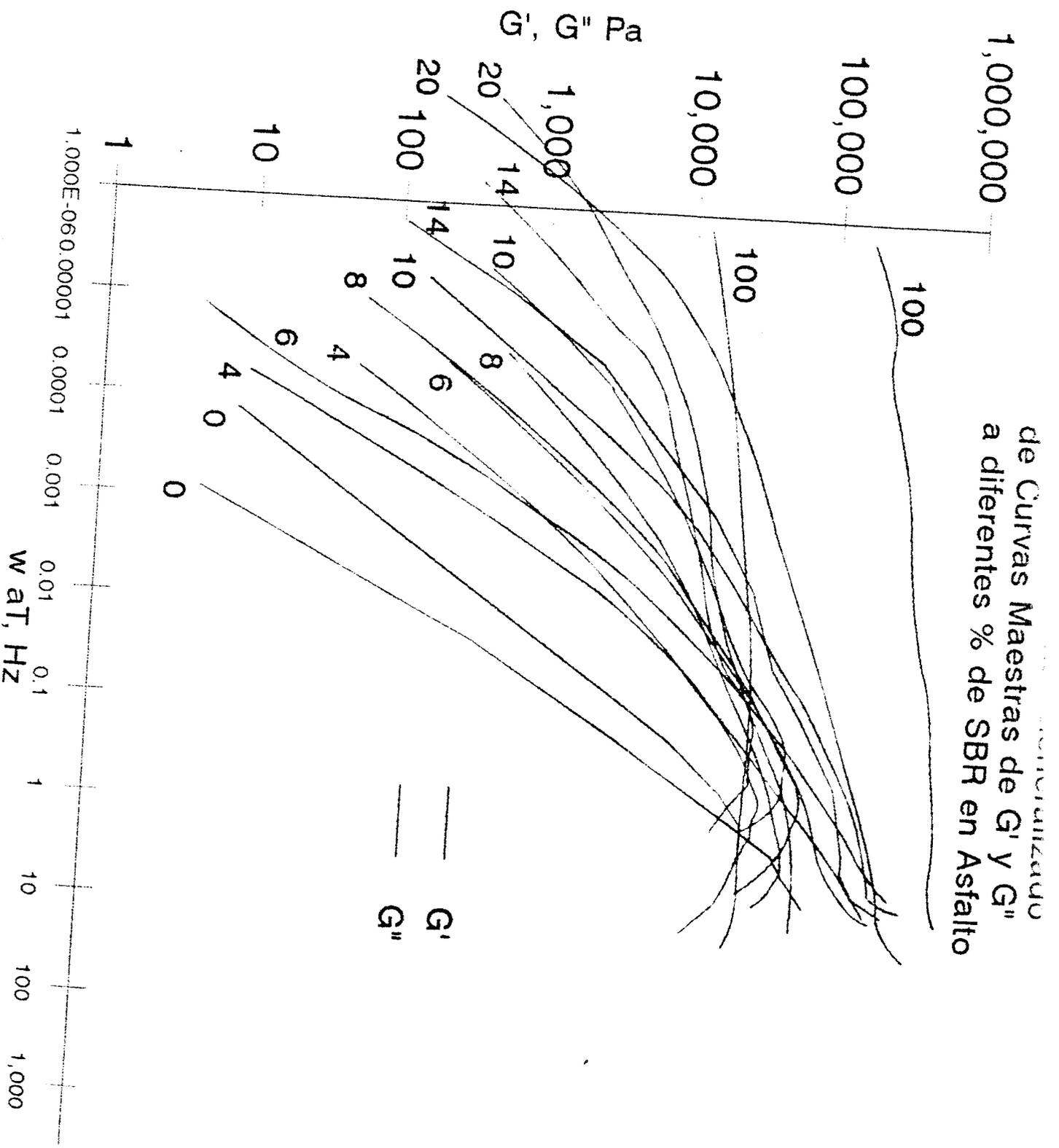


FIGURA 50. COMPORTAMIENTO GENERALIZADO DE CURVAS MAESTRAS.

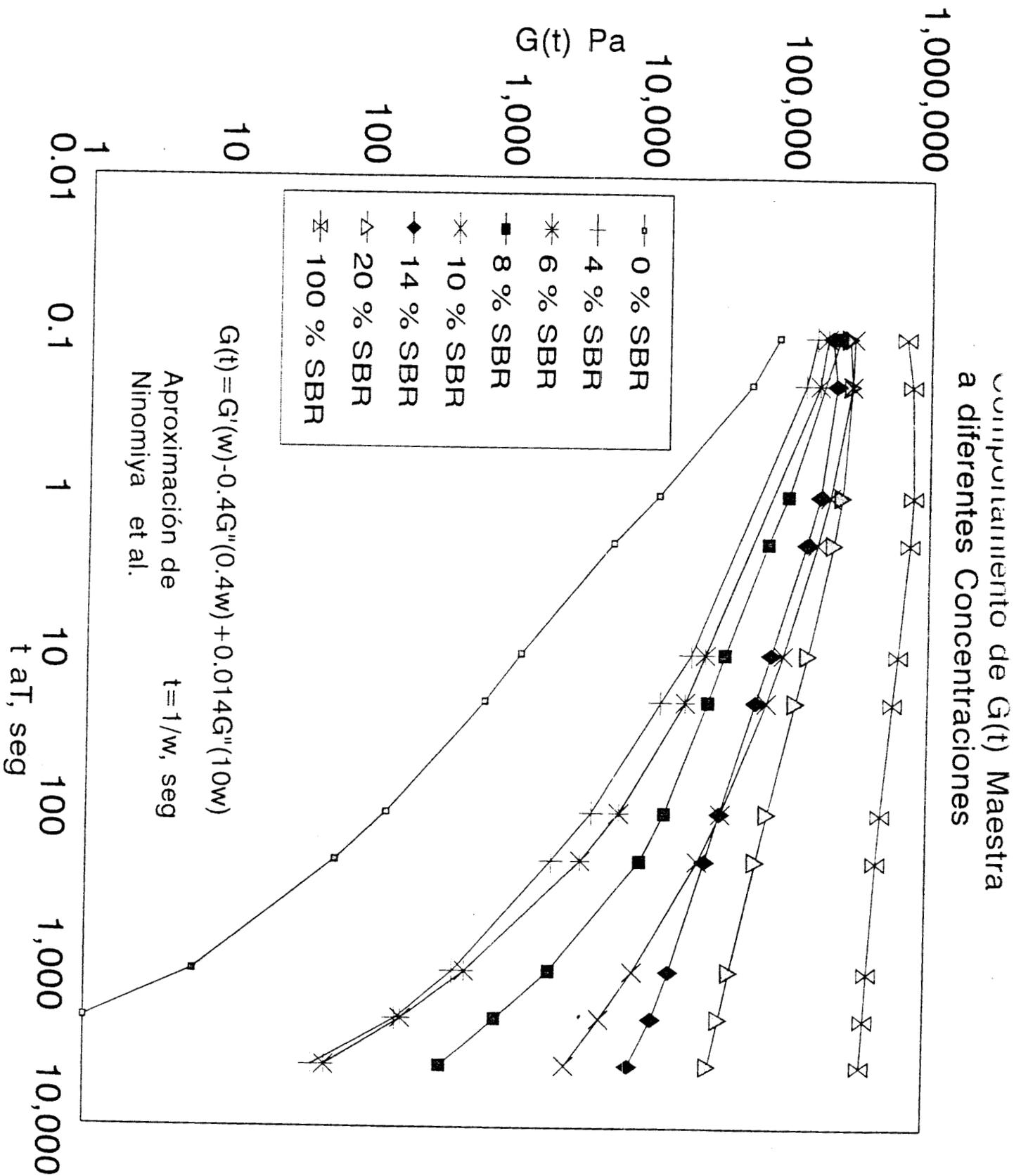


FIGURA 51, COMPORTAMIENTO DE MODULO DE RELAJACION DE CORTE.

Comportamiento de Tan Delta
Maestra a diferentes % de SBR

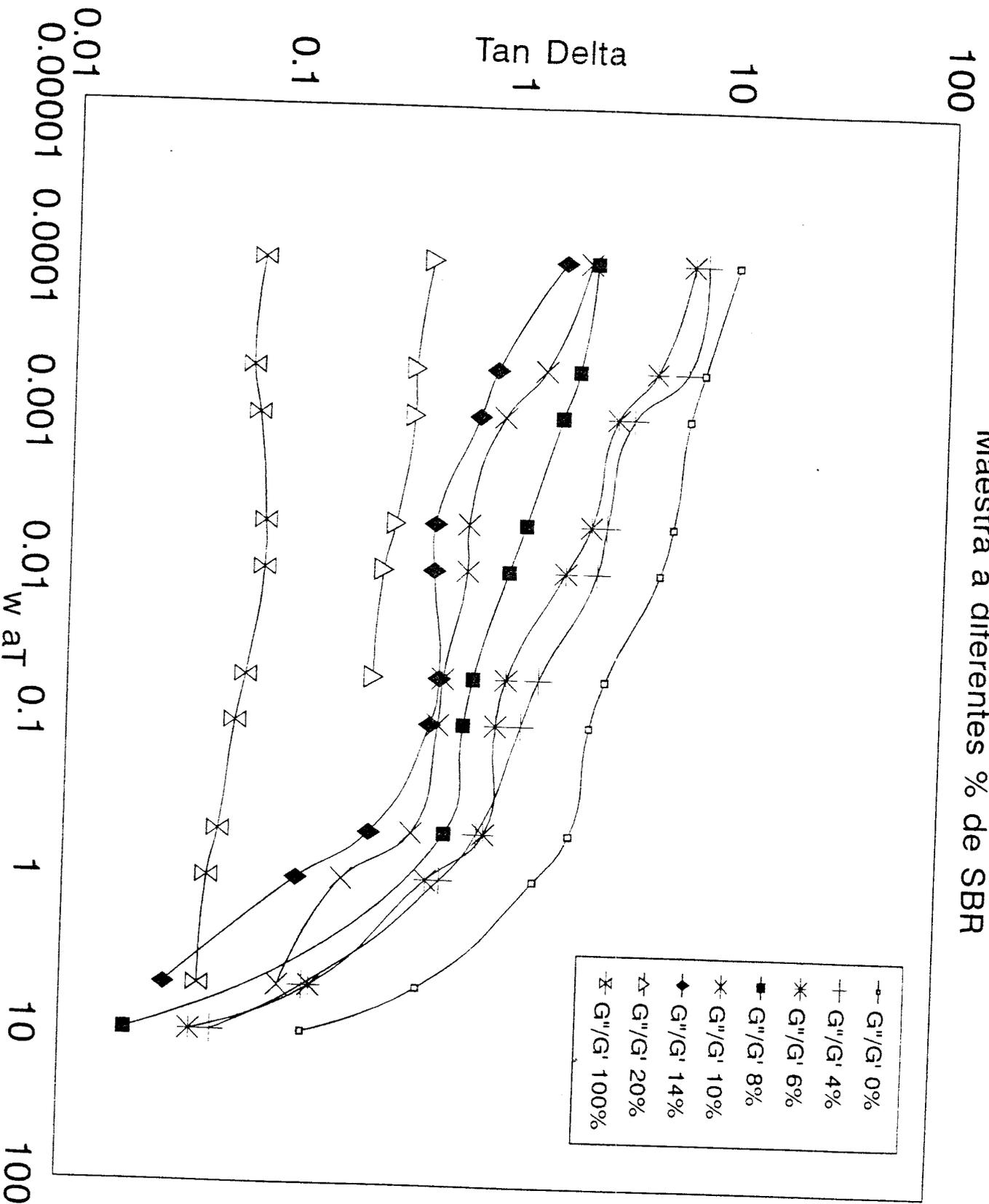


FIGURA 52. COMPORTAMIENTO DE TAN DELTA.

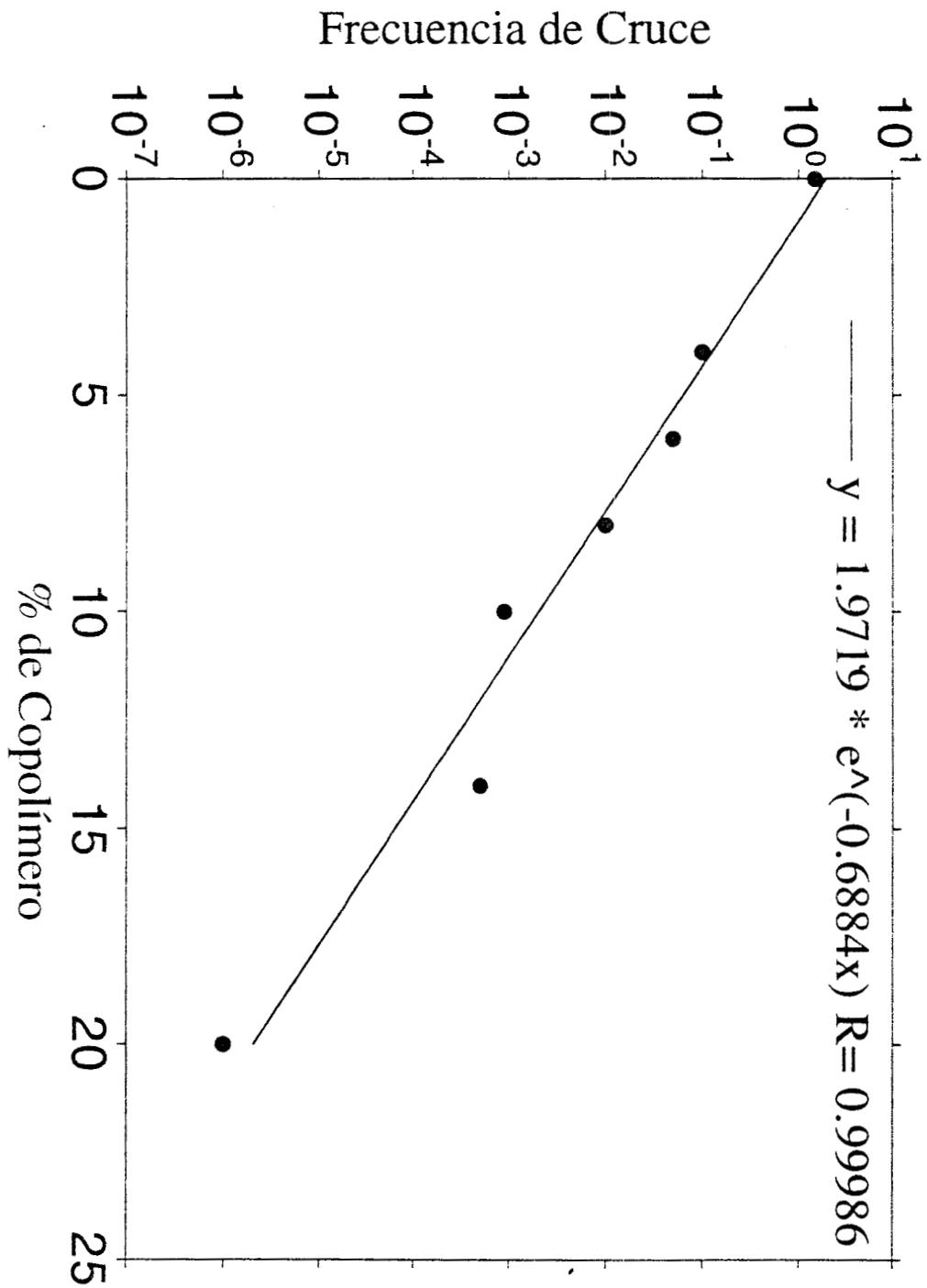


Figura 53. Posición (frecuencia) en donde se cruzan G' y G'' maestras a diferente composición

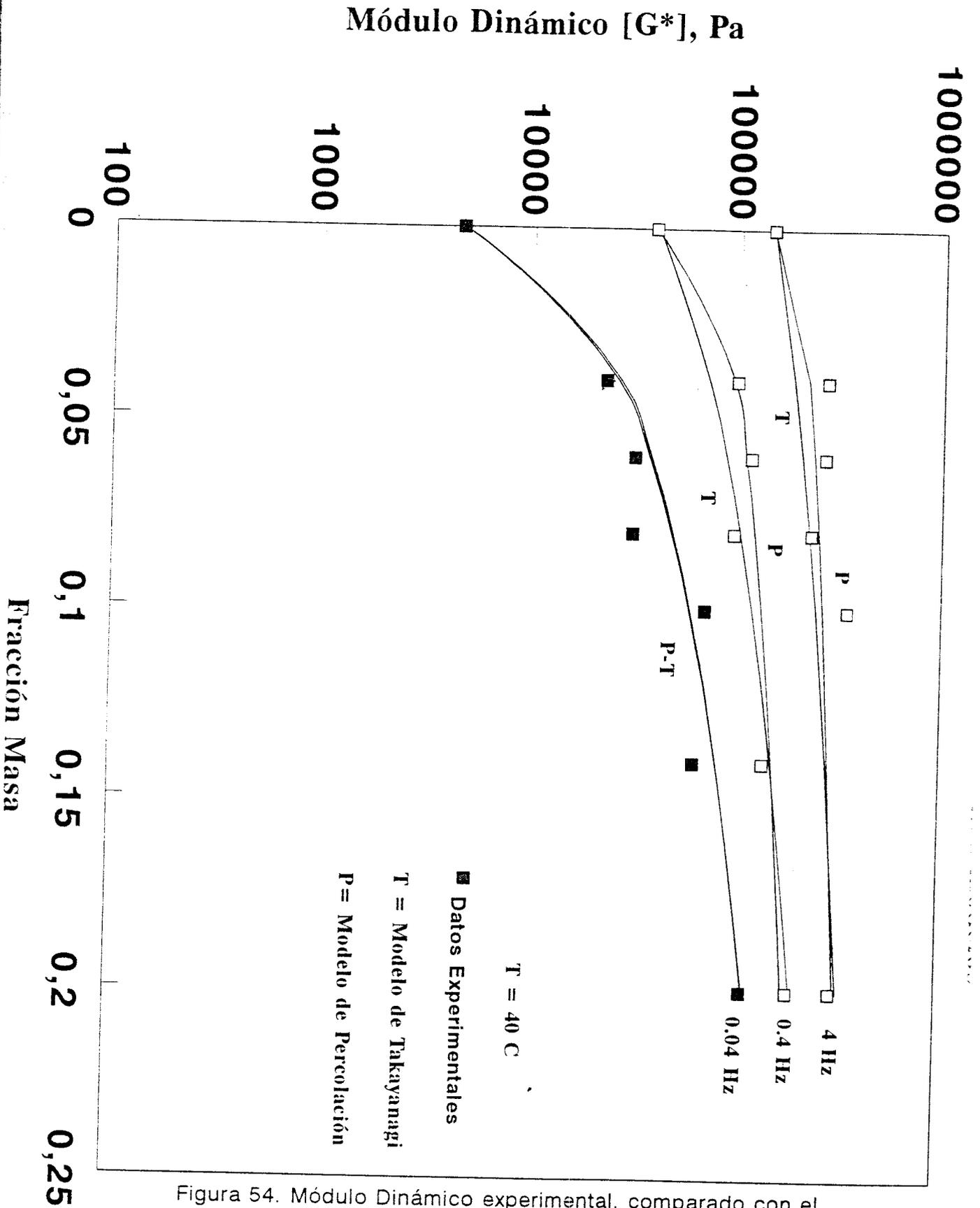


Figura 54. Módulo Dinámico experimental, comparado con el obtenido con modelos, a tres frecuencias representativas

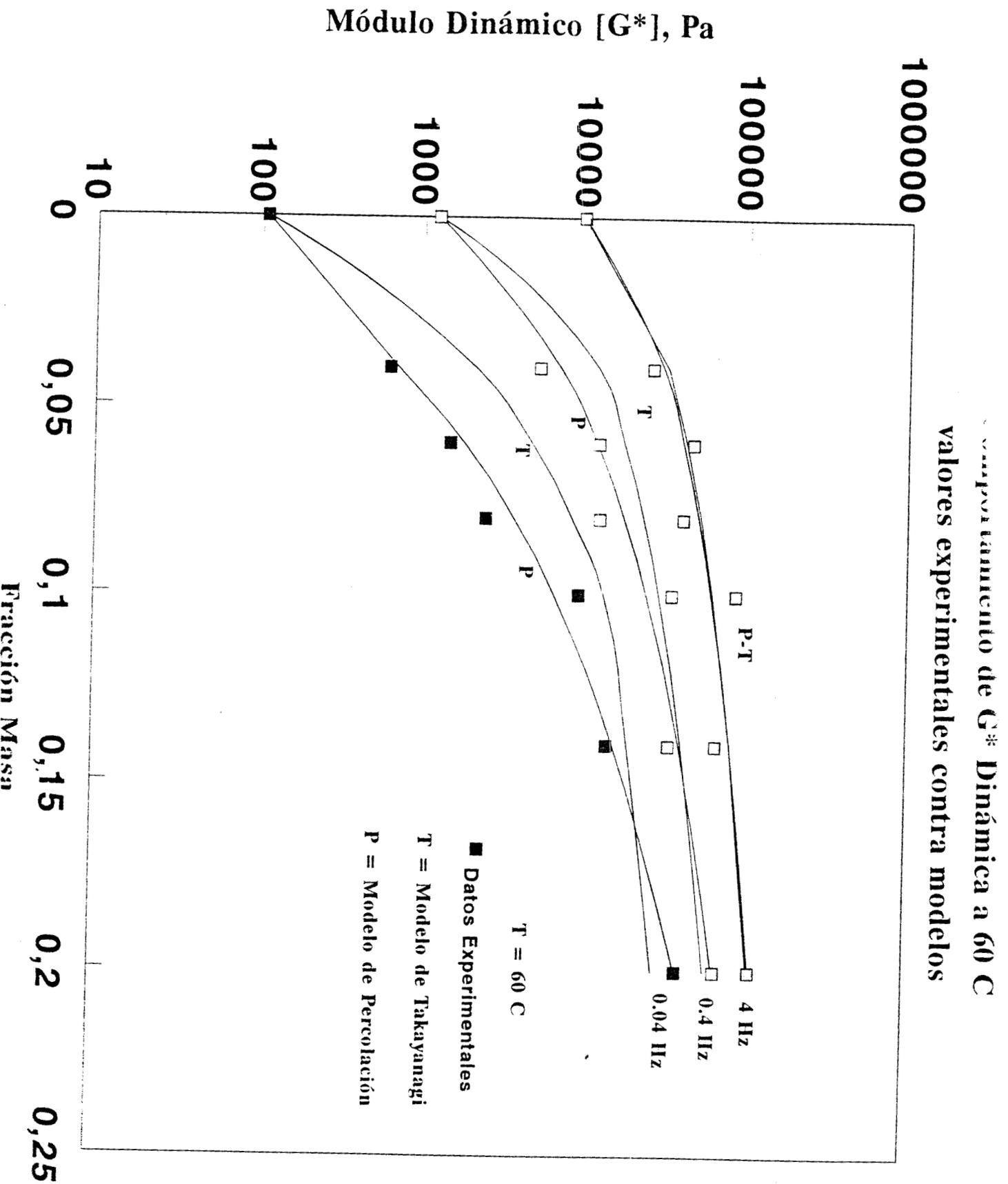


Figura 55. Módulo Dinámico experimental, comparado con el obtenido con modelos, a tres frecuencias representativas a 60 C

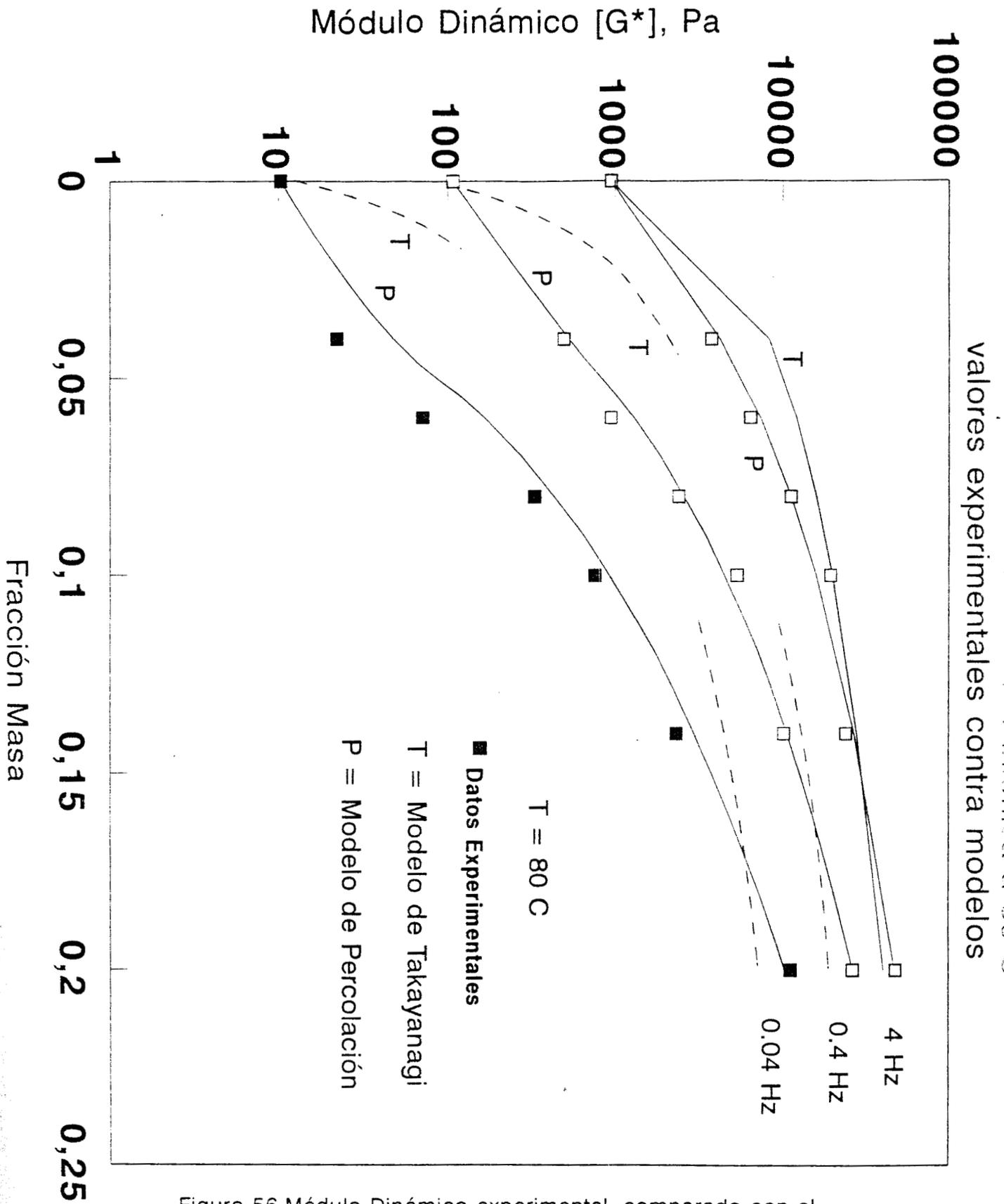


Figura 56. Módulo Dinámico experimental, comparado con el obtenido con modelos, a tres frecuencias representativas a 80 C

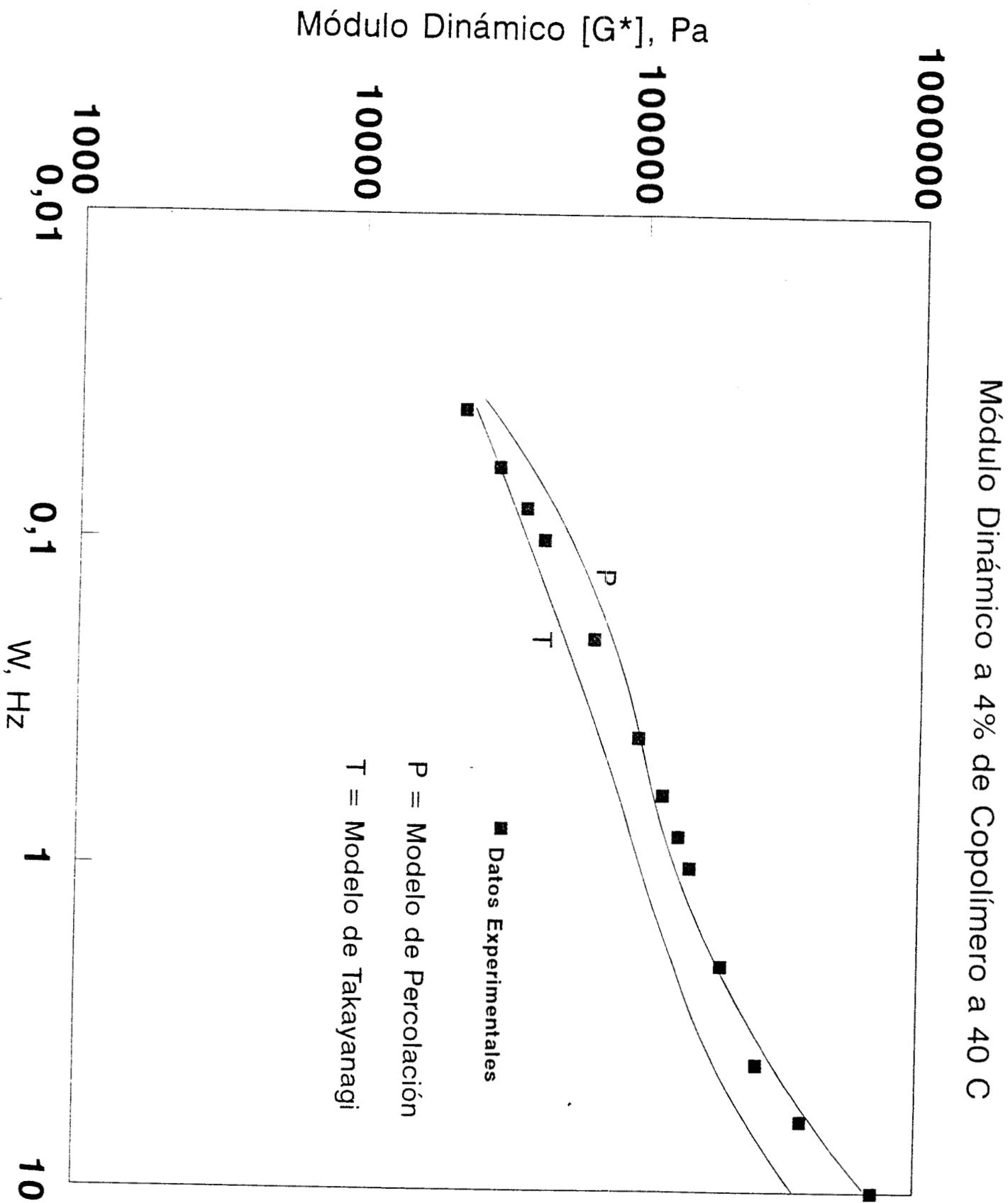


Figura 57. Módulo Dinámico experimental, a 4% de Copolímero y a 40 C como función de la frecuencia, comparado con el obtenido con los modelos

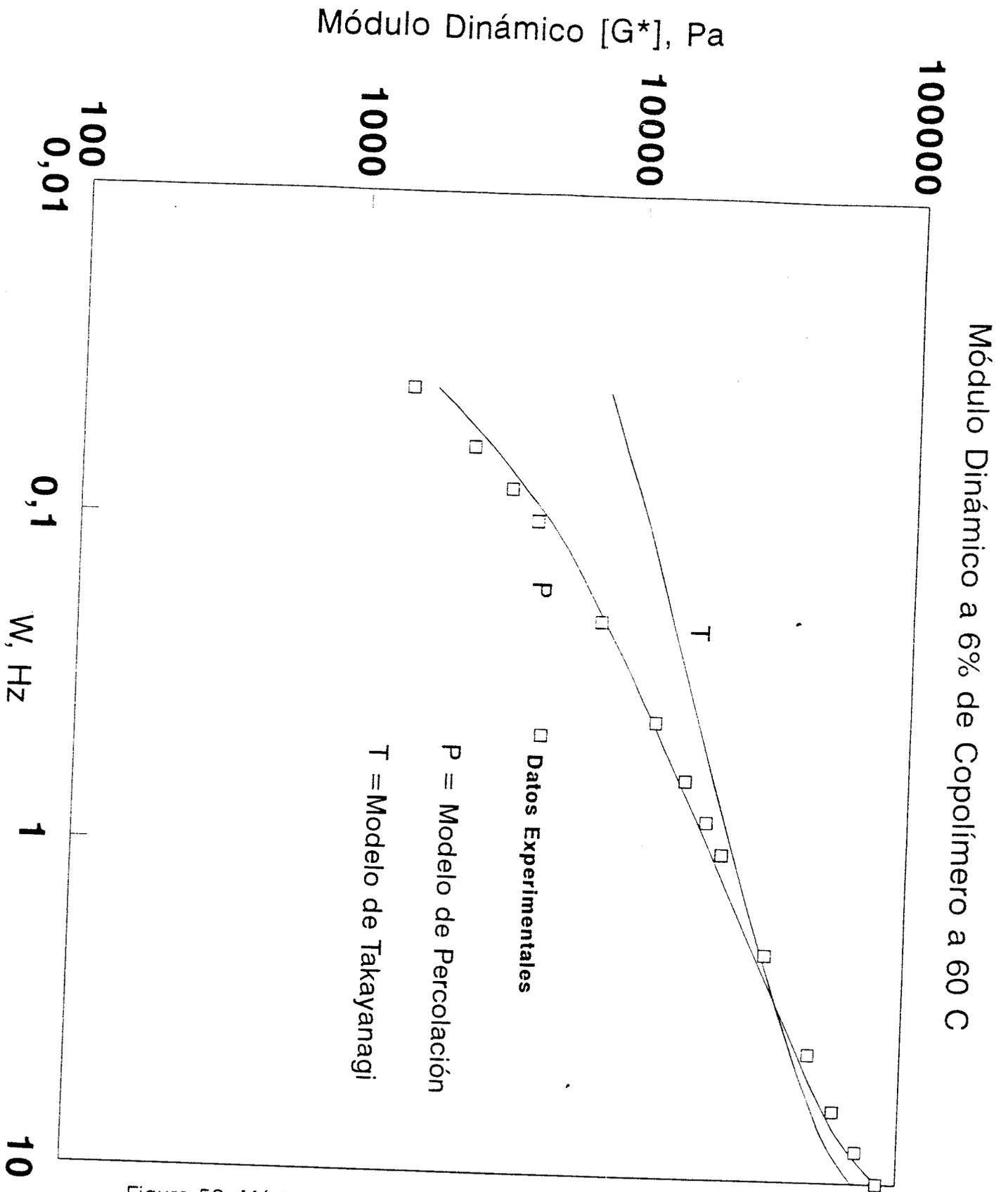


Figura 58. Módulo Dinámico experimental, a 6% de Copolímero y a 60 C como función de la frecuencia, comparado con el obtenido con los modelos

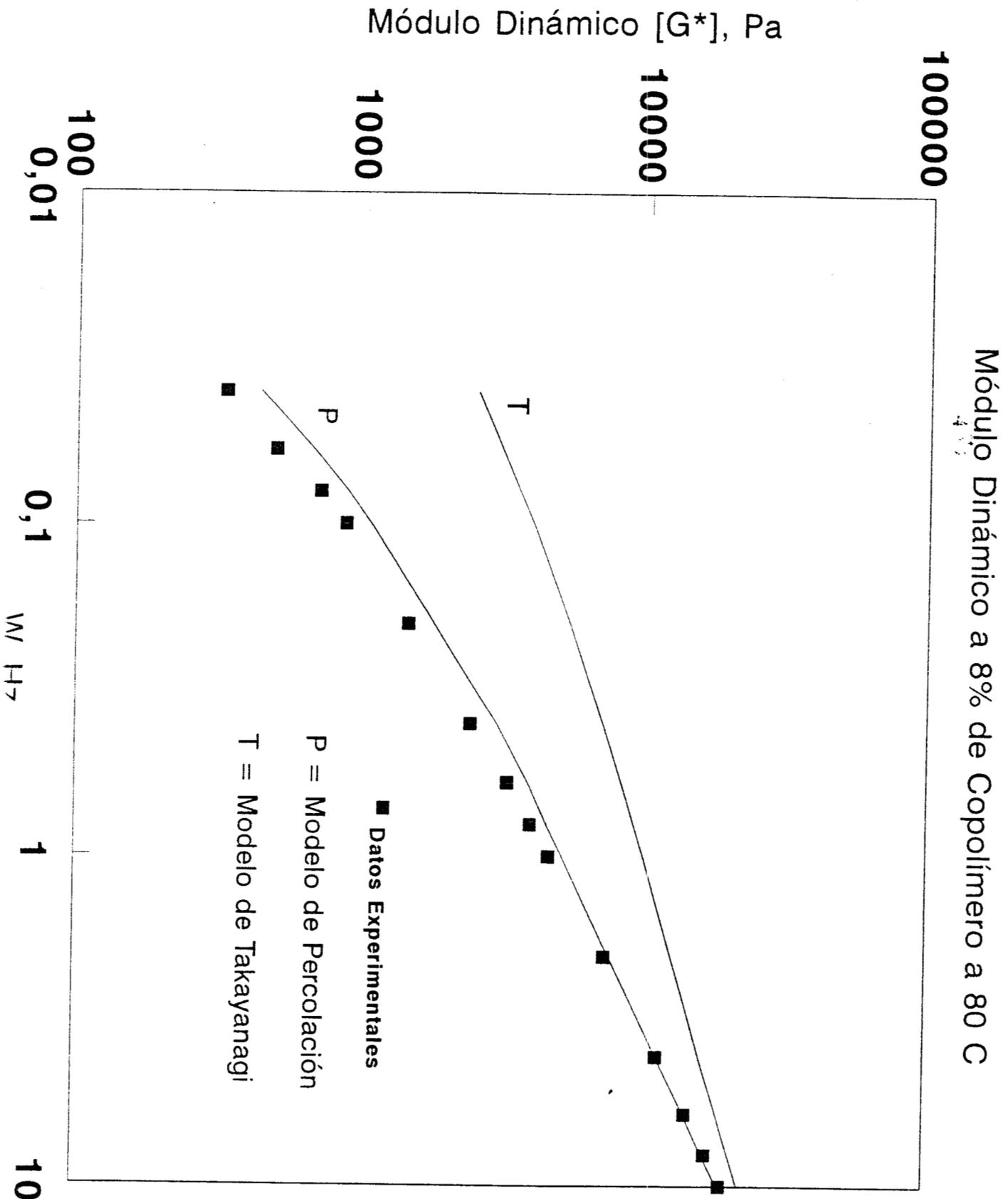


Figura 59. Módulo Dinámico experimental, a 8% de Copolímero y a 80 C como función de la frecuencia, comparado con el obtenido con los modelos

Comportamiento del parámetro de ajuste α
del modelo de Takayanagi a diferentes temperaturas

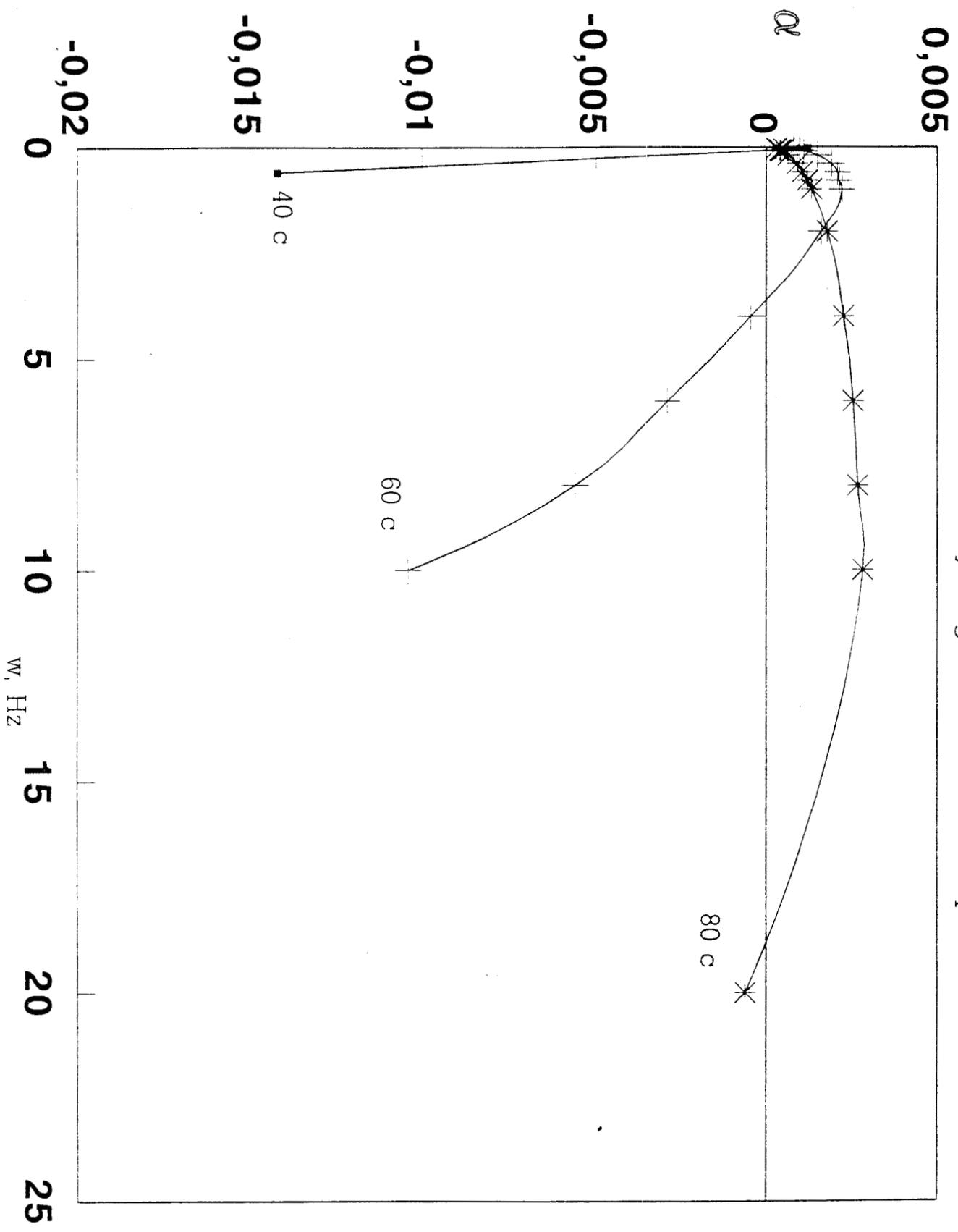


Figura 60. Comportamiento del parámetro de ajuste alpha del modelo de Takayanagi a diferentes Temperaturas

Comportamiento del parámetro de ajuste α
del modelo de Percolación a diferentes temperaturas

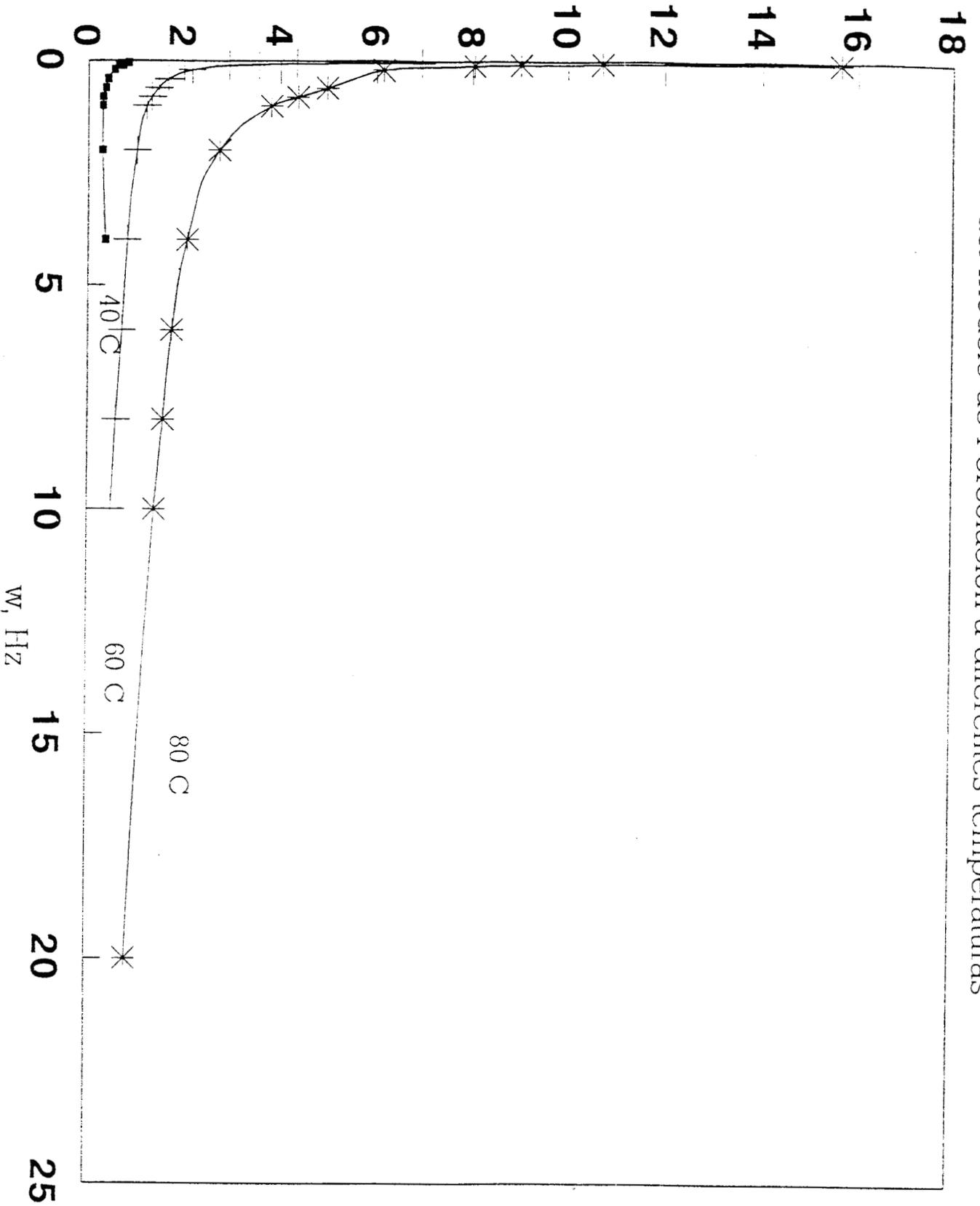


Figura 61. Comportamiento del parámetro de ajuste α del modelo de Percolación a diferentes Temperaturas

Comportamiento del parámetro de ajuste β
del modelo de Percolación a diferentes temperaturas

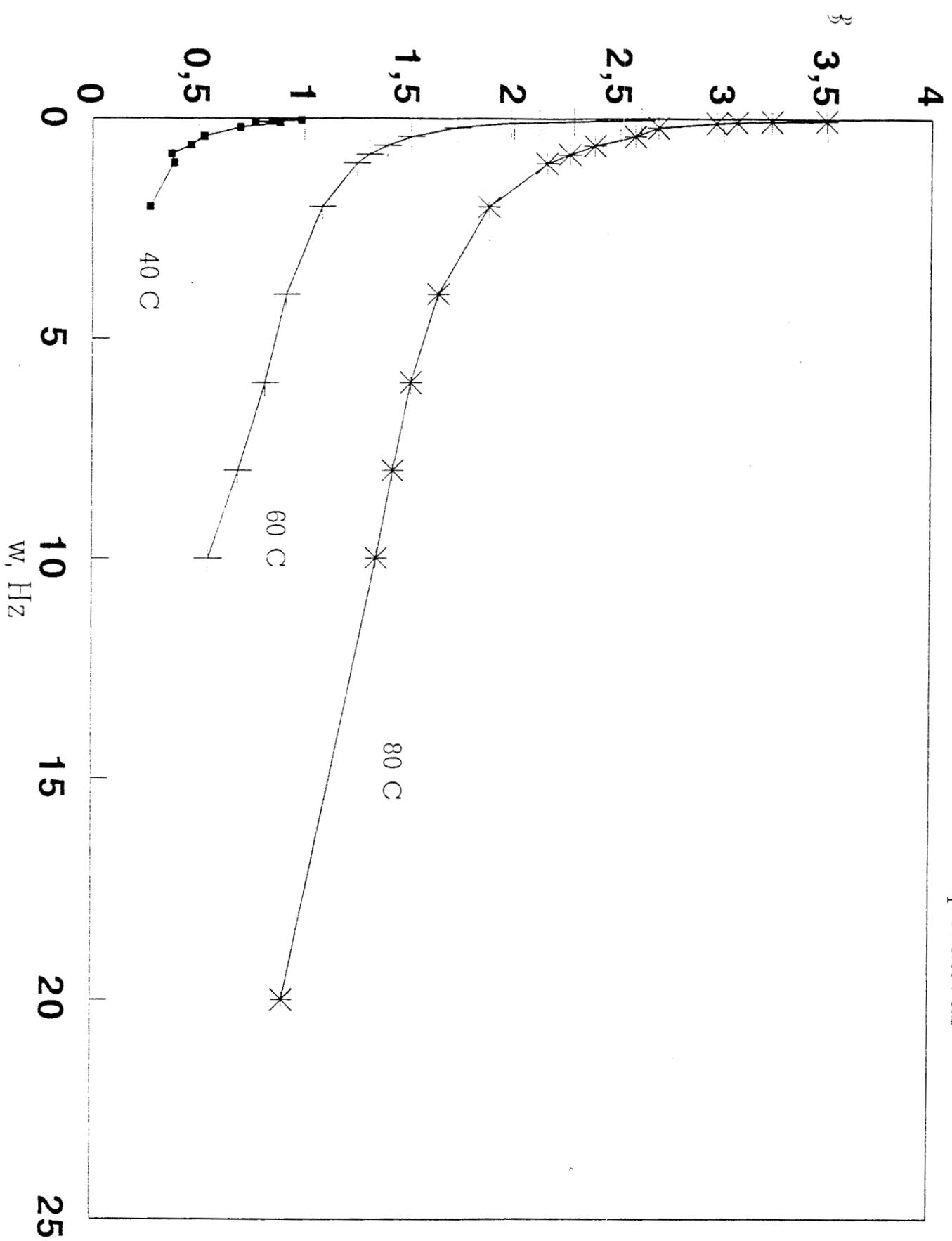


Figura 62. Comportamiento del parámetro de ajuste beta del modelo de Percolación a diferentes Temperaturas

Factor de desplazamiento A_w

Comportamiento del Factor de desplazamiento A_w a diferentes temperaturas

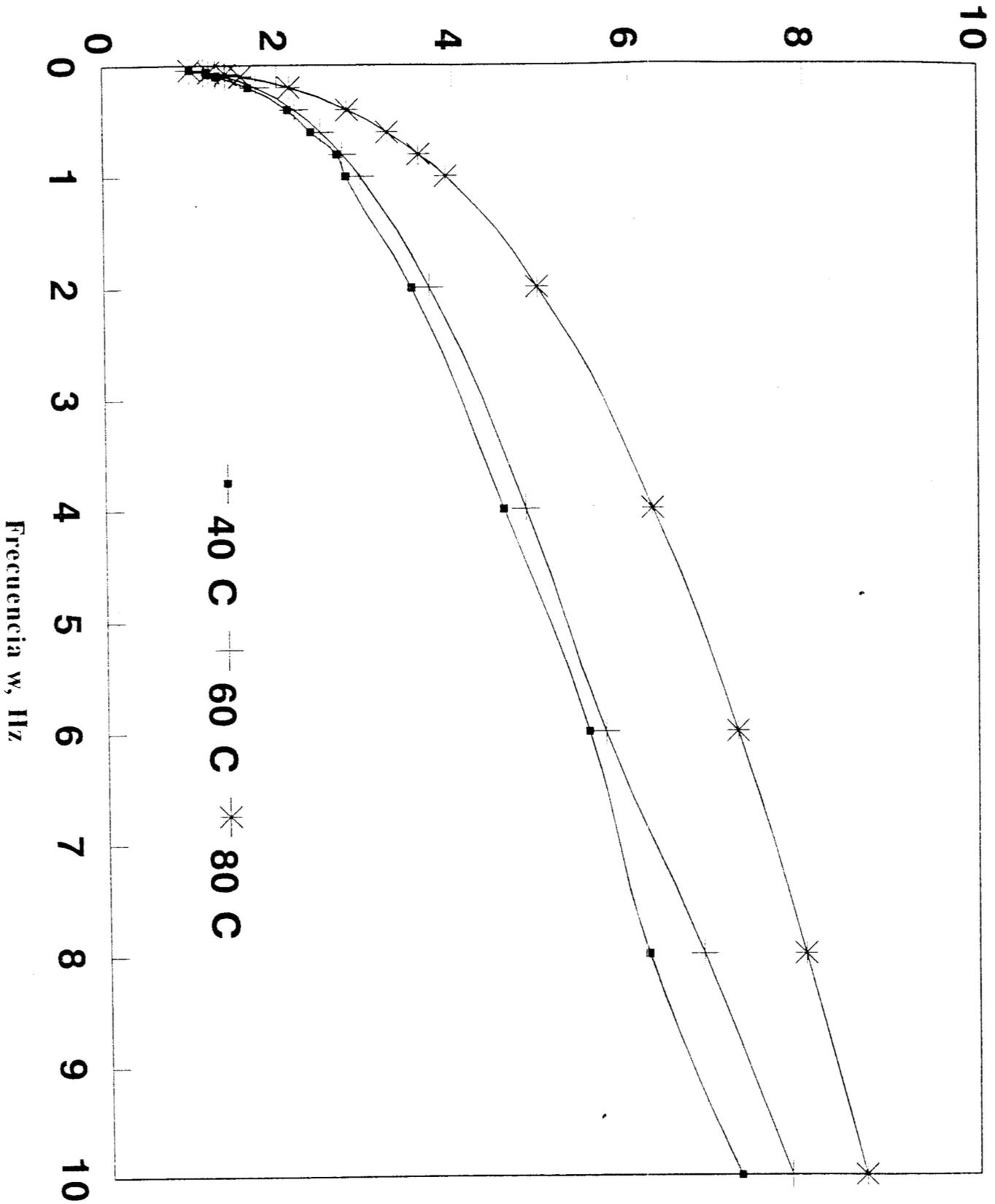


Figura 63. Comportamiento del Factor de desplazamiento A_w a diferentes Temperaturas

Desplazamiento de Curvas experimentales para obtener la curva maestra de G^* dinámico con la composición a 40 C

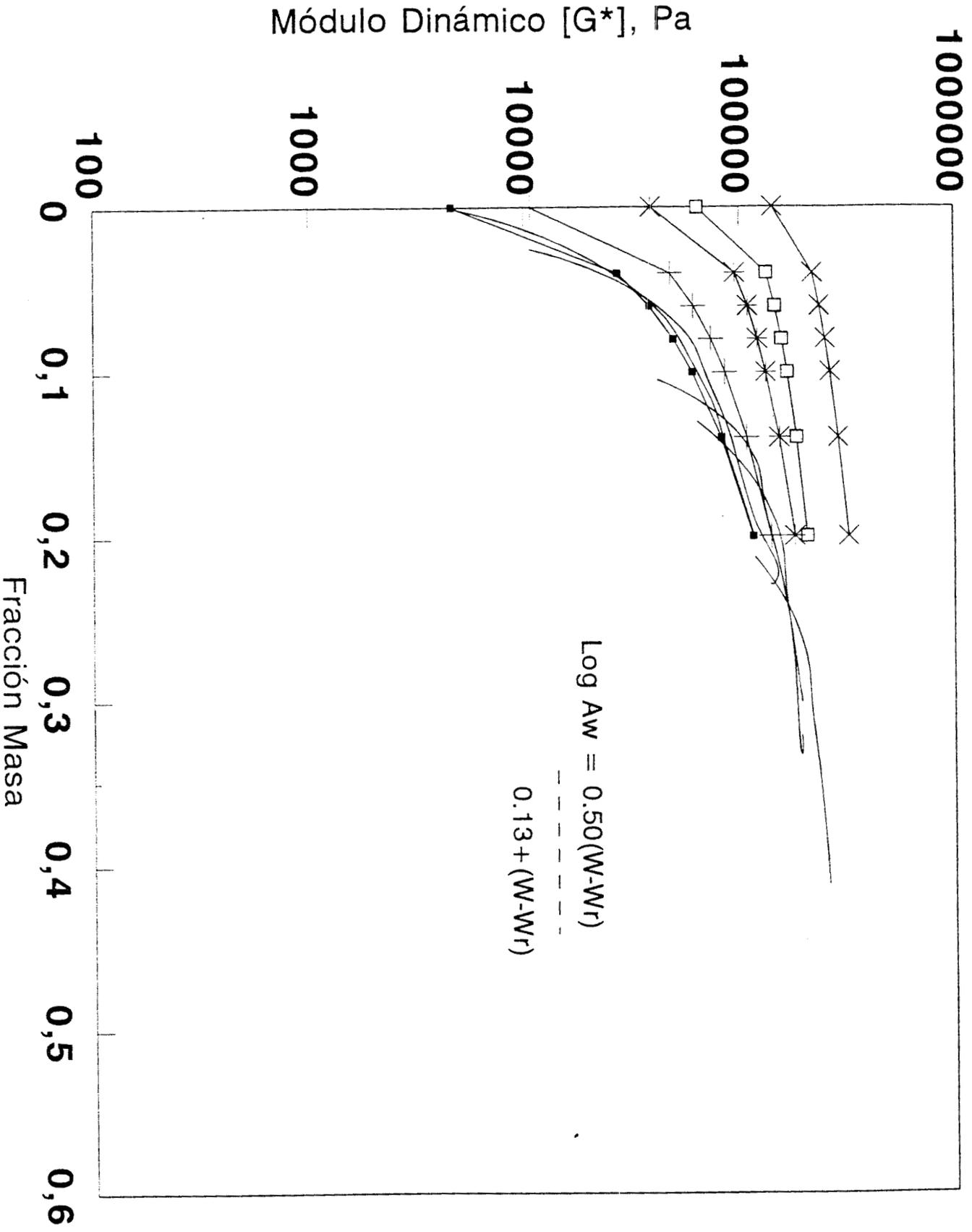


Figura 64. Curva Maestra de Módulo dinámico G^* con la composición a 40 C

Curva Maestra de Módulo Dinámico con la composición a 60 C

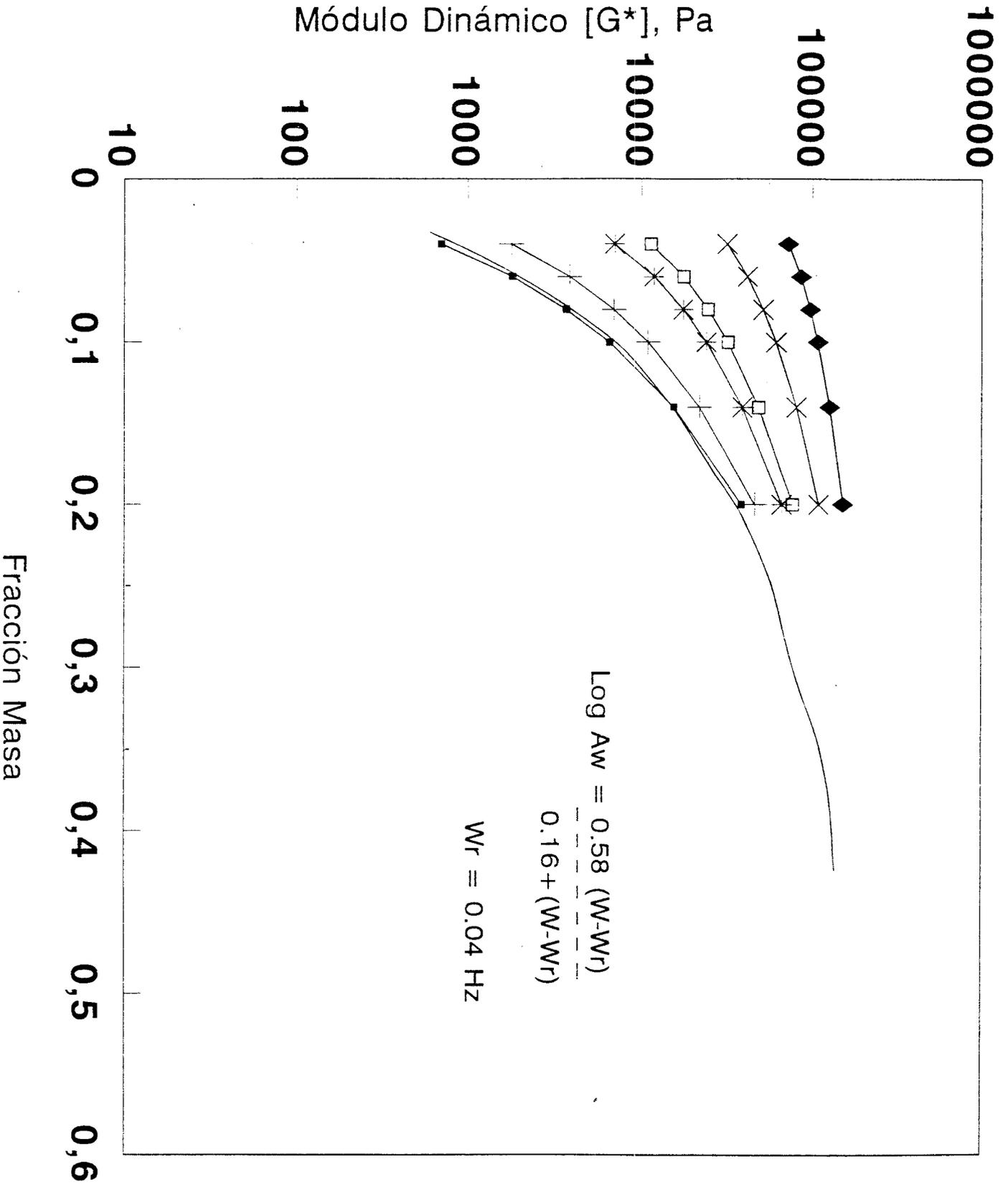


Figura 65. Curva Maestra de Módulo Dinámico G^* con la Composición a 60 C

Curva Maestra de Módulo Dinámico con la composición a 80 C

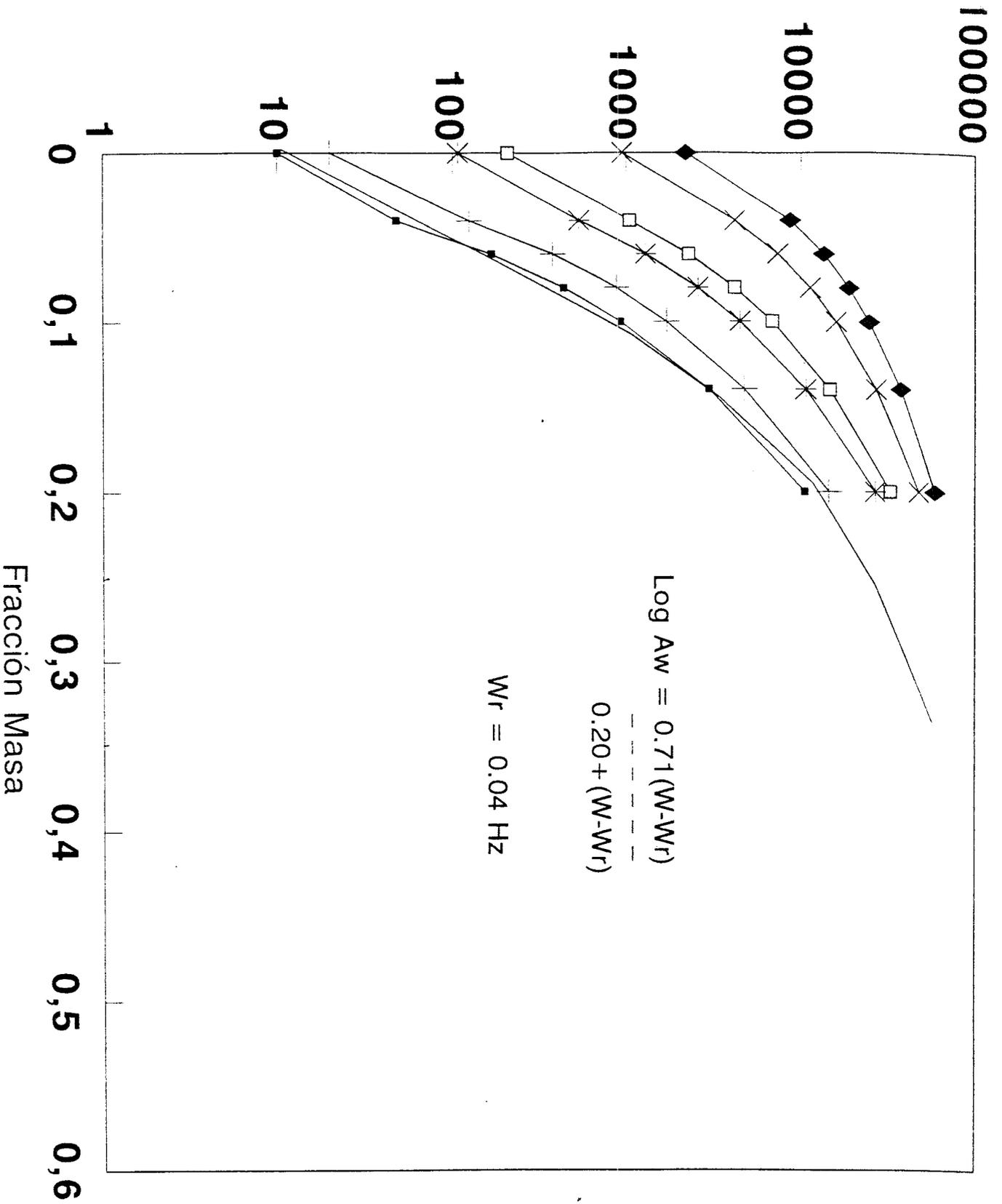


Figura 66. Curva Maestra de Módulo Dinámico G^* con la Composición a 80 C

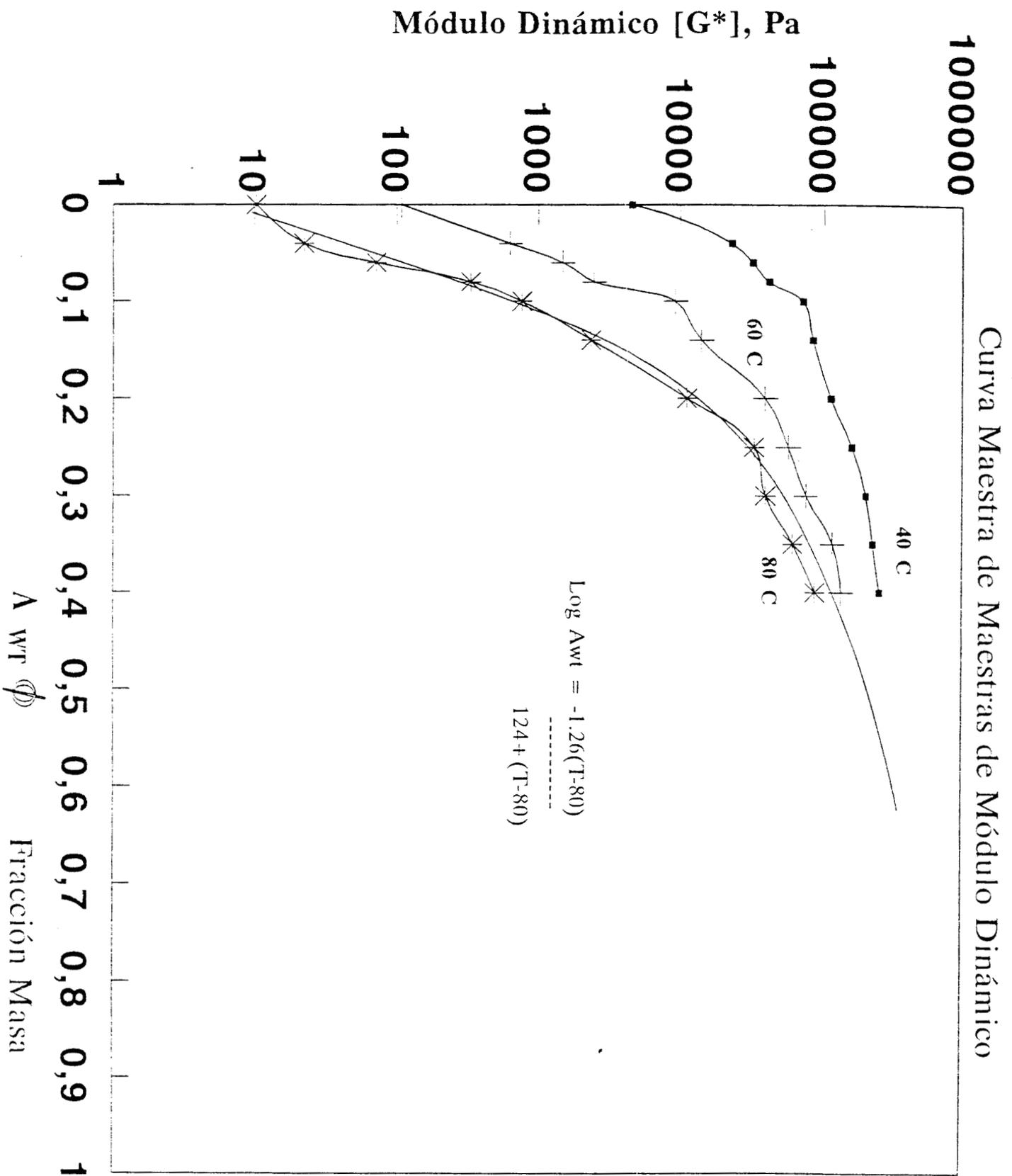


Figura 67. Curva Super Maestra de Módulo Dinámico G* con la Composición, Frecuencia y Temperatura.

VI.2 Análisis de Resultados

Las respuestas dinámicas G' y G'' obtenidas a diferentes frecuencias y temperaturas (FIGURAS 32-39) muestran claramente como las propiedades del asfalto se van mejorando al incrementar la cantidad de copolímero.

El cambio del régimen viscoso al elástico es fácil de observar a través del comportamiento de las pendientes a diferentes temperaturas de la componente elástica $d(\text{Log } G')/d(\text{Log } \omega)$ (FIGURA 40), ya que existe un cambio de régimen alrededor de la concentración de inversión de fases ($C_{pi}=8\%$).

Por otro lado el comportamiento de la viscosidad dinámica (FIGURA 41) es indicativo de la formación de una estructura de red, la cual se extiende a todo el material (y por ende un comportamiento elástico) ya que existe un cambio de régimen alrededor de la concentración de inversión de fases C_{pi} .

El comportamiento general de la curvas maestras (FIGURAS 42-50) indica claramente como se cambia de un régimen viscoso a uno elástico al incrementar la cantidad de copolímero, ya que la frecuencia de cruce entre G' y G'' (FIGURA 53) va disminuyendo al aumentar la concentración y la inclinación de las curvas se atenúa también, lo que muestra que el material se está conectando. Es importante mencionar que el principio de superposición Tiempo-Temperatura se cumple en todo el rango de Temperaturas analizado, como lo demuestran los valores de las constantes de WLF y los valores de factor de correlación obtenidos en cada concentración.

La curva de Relajación de Esfuerzo de Corte $G(t)$ (FIGURA 51) también reafirma el cambio de régimen viscoso a elástico y además en conjunción con la curva de comportamiento de $\text{Tan } \Delta$ (FIGURA 52) muestran que los compositos tienen compatibilidad parcial de acuerdo con lo mencionado en el Capítulo II.4 y las FIGURAS 9 y 10.

En lo que se refiere a las predicciones obtenidas con los modelos de Takayanagi y Percolación, se ha mostrado que es posible modelar las propiedades reológicas del composito asfalto-copolímero y que además se ha extendido el concepto de WLF para incluir la composición a través de curvas maestras. Esto permite poder predecir las propiedades de este composito a diferente composición, temperatura y frecuencia (ó tiempo).

Los modelos usados tienen las siguientes características:

A) Kerner-Takayanagi dinámico: Este es un modelo propuesto por Dickie¹⁸, el cual extiende el uso del modelo de Kerner-Takayanagi al caso dinámico mediante el uso del principio de estados correspondientes mencionado en el capítulo IV. La expresión correspondiente está mostrada a continuación:

$$\frac{G_c^*}{G_m^*} = \frac{\phi_m G_m^* + (\alpha + \phi_i) G_i^*}{(1 + \alpha \phi_i) G_m^* + \alpha \phi_m G_i^*} \dots (76)$$

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

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

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

α = Parámetro de ajuste del modelo de Takayanagi.

Todos estos parámetros dependen de la frecuencia (w en Hz) de excitación de la muestra.

ϕ = Fracción volumen de inclusión, i ó fracción volumen de la matriz m, este caso la fracción volumen es \approx a Fracción Masa.

Es conveniente indicar que en el cálculo de G_c^* teórico usando Takayanagi se hizo de dos formas:

1) Obteniendo primero los valores de G' y G'' teóricas de las ecuaciones (74) y (75) y estimando $G_c^* = \sqrt{G_c'^2 + G_c''^2}$ $G_c^* = \sqrt{G_c'^2 + G_c''^2}$

2) Obteniendo G_m^* y G_i^* y Calculando G_c^* de acuerdo con la ecuación (76). Independientemente del método los valores de G_c^* teórico coinciden.

B) Hammersley ó de Percolación dinámico: En este caso se extiende el modelo de percolación estático al caso dinámico de la misma forma en que lo hizo Dickie¹⁸, para el modelo de Takayanagi, mediante el uso del principio de estados correspondientes. Las expresiones correspondientes están mostradas a continuación:

$$\frac{G_c^*}{G_i^*} = \frac{[(1 - \alpha \phi^\beta) + (\alpha \phi^\beta) \phi] G_m^* + [(\alpha \phi^\beta) (1 - (\alpha \phi^\beta) - \phi)] G_i^*}{\phi G_m^* + [(1 - (\alpha \phi^\beta) - \phi)] G_i^*} \dots (72)$$

$$G_c^* = G_i^* \frac{[(1 - \alpha \phi^\beta) + (\alpha \phi^\beta) \phi] + [(\alpha \phi^\beta) (1 - (\alpha \phi^\beta) - \phi)] (G_i^*/G_m^*)}{\phi + [(1 - (\alpha \phi^\beta) - \phi)] (G_i^*/G_m^*)} \dots (73)$$

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

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

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

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

Todos estos parámetros dependen de la frecuencia (w en Hz) de excitación de la muestra.

ϕ = Fracción volumen de i , este caso \approx a Fracción Masa

Como se sabe en general el principio de correspondencia establecido por Williams-Landel-Ferry, tiempo-temperatura nos permite conocer el módulo dinámico en rango amplio de tiempo (ó frecuencia) si es conocido experimentalmente un rango estrecho de tiempo pero a diferente temperatura y la correspondencia es através de un factor de desplazamiento que se obtiene de la ecuación de WLF.

Con base a lo anterior este concepto se ha extendido para tomar en cuenta el comportamiento del módulo dinámico con la composición (expresada en términos de fracción masa). Por medio de esta manipulación es posible predecir el comportamiento en un amplio rango de composiciones (0% a 65 %) si es conocido en un estrecho rango de composiciones (0% a 20 %) pero a diferentes frecuencias. En este sentido, es posible llamar a este tratamiento como un principio de correspondencia frecuencia-composición.

esto nos valió para hacer un modelo en la computadora
Haciendo uso de los modelos dinámicos mencionados fue posible obtener el módulo dinámico de los compositos y al comparar los resultados se aprecia que el modelo de percolación proporciona los mejores ajustes (FIGURAS 54-59).

El principio de correspondencia frecuencia-composición es usado para la obtención de curvas maestras (Figuras 63-66) en donde se grafica G'_c contra composición a varias frecuencias y se presenta la forma de la ecuación para el factor de desplazamiento en los mismo términos de la ecuación de WLF. Para esta curva se se escogió arbitrariamente la frecuencia mas baja $w=0.04$ Hz, como la de referencia. Con esta curva maestra es posible predecir el comportamiento del composito para todas las frecuencias como función de la composición.

Para concluir se obtuvo una curva super maestra (FIGURA 67) que agrupa a las tres curvas maestras obtenidas a diferentes temperaturas. La finalidad de esta curva es el poder predecir el módulo dinámico G'_c a una determinada composición (originalmente de 0 a 20 %, ahora extendido hasta casi 65 % por los factores de desplazamiento), a una frecuencia dada y a una temperatura también dada.

Como se puede notar, esta ley empírica de correspondencia $\phi-\omega$ permite ampliar sustancialmente el uso de las curvas maestras, ya que permite predecir el comportamiento a mayores fracciones masa de copolímero.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

En este sistema en particular se presenta inversión de fases entre 8 y 10% de Copolímero en la mezcla como lo demuestra la evidencia estructural, tensil y reológica.

La estructura de panal de abejas es obtenida en este tipo de composito después de la inversión de fases ($8 < C_{pi} < 10 \%$) sin haber usado un agente compatibilizante.

Fue posible conocer la morfología del composito a diferentes concentraciones por medio de microscopía electrónica de transmisión.

Basados en la microscopía fue posible predecir el comportamiento mecánico y reológico usando modelos teóricos con lo cual el objetivo establecido al principio se satisface.

Fue posible comprobar que el principio de superposición Tiempo-Temperatura es válido para este tipo de materiales compuestos.

Fue posible mostrar experimentalmente que los compositos analizados tienen compatibilidad parcial por medio de :

- A) Microscopía : Ya que se formaron estructuras del tipo :
- De inclusiones simples en una matriz.
 - De estructura de Panal de Abejas.
- B) Reología : Ya que el comportamiento de
- $G(t)$ es el de una mezcla compatible y el de
 - Tan Delta es el de una mezcla compatible.

Fue posible obtener un principio de correspondencia composición-frecuencia y composición-frecuencia-temperatura para este tipo de sistemas, hecho que se manifiesta al haber obtenido una curva supermaestra que puede predecir el comportamiento general de este tipo de compositos.

REFERENCIAS

- 1.- "Kraton - Thermoplastic Rubber in Asphalt Products"
Technical Bulletin SC:57-84, Shell Chem. Co. (1987)
- 2.- "Asphalt Modification with Solprene Elastomers and Plastomers
Improve Both High and Low Temperature Performance", Technical
Bulletin 306, Phillips Petro.Co., Rubbers Chem. (1972)
- 3.- "Finaprene Rubbers for Bitumen Modification", Technical
Bulletin, Fina Chem. Co. (1980)
- 4.- "Finaprene Rubbers, Use of Finaprene Blockcopolymers to Modify
Asphalts from different Crude Sources", Technical Bulletin,
Fina Chem. Co. (1980)
- 5.- King, G., Brulé, E., "Preparation and Evaluation of Polymer
Modified Asphalt Binders", Elf Asphalt Lab., Terre Haute
Indiana, presented of a Meeting of the Rubber Div., ACS,
Las Vegas (1990)
- 6.- Paul, D., Newman, S., "**Polymer Blends**", Academic Press. (1978)
- 7.- Olabisi, O., Robertson, L.L.M., Shaw, M.T., "**Polymer-Polymer
Miscibility**", Academic Press. (1979)
- 8.- Flory, P.J., "**Principles of Polymer Chemistry**", Cornell
University Press, Ithaca, N.Y. (1953)
- 9.- Corbett, L.W., "Composition of Asphalt Based on Generic
Fractionation, Using Elution-Adsorption Chromatography",
Analytical Chemistry, vol 36, pag. 576 (1969)
- 10.- Bouldin, M., Collins, A., "Rheology and Microstructure of Polymer
Asphalt Blends", Shell Development Co., presented of a meeting
of the Rubber Division, ACS, Las Vegas (1990)

- 11.- Krauss, G., "Modification of Asphalt Blockpolymer of Butadiene and Styrene", Rubber Chem. Tech., 55, 1389 (1982)
- 12.- Shuler, T.S., Collins, A., "Polymer Modified Asphalt Properties related to Asphalt Concrete Performance", Asphalt Rheology: Relationship to Mixture, ASTM, STP 941, Philadelphia (1987)
- 13.- Hashin, Z., "Analysis of Composite Materials", Journal of Applied Mechanics, vol. 50, pag. 481-505 (1983)
- 14.- Rodríguez, R., Castaño, V., Monroy V. "Evaluation of the Polybutadiene Content in some High-Impact Copolymers by Transmission Electron Microscopy and Digital Image Processing", Materials Letters 12, 199-202, North Holland Physics (1991)
- 15.- Rodríguez, F., "**Principles of Polymer Systems**", third edition, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1989)
- 16.- Ferry, J.D., "**Viscoelastic Properties of Polymers**", third edition John Wiley, N. Y. (1980)
- 17.- Aklonis, J., Macknight, W., "**Introduction to Polymer Viscoelasticity**", second edition John Wiley, N.Y. (1982)
- 18.- Dickie, R.A., "Heterogeneous Polymer-Polymer Composites, I. Theory of Viscoelastic Properties and Equivalent Mechanical Models. Journal of Applied Polymer Science (1975)
- 19.- Gibbson, L.J., Ashby, F.R.S., Schajer, G.S., Robertson, C.I. "The Mechanics of two Dimensional Cellular Materials" Proc. R. Soc., London 382, 25-42 (1982)
- 20.- Bozzola, J., Russell, L., "**Electron Microscopy Principles and Techniques for Biology**", Ed. Jones and Bartlett Publishers (1991)

APENDICE A

ANALISIS DE ASFALTOS

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

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

Una breve explicación de estas técnicas se da a continuación:

La muestra es disuelta en tolueno con posterior ultracentrifugación (23000 rpm) separando las fracciones principales; cada fracción es inyectada por separado al GPC; así mismo otra muestra sin centrifugar es inyectada para comparar.

Por otro lado se realizó una separación selectiva (lixiviación) de las fracciones usando como solvente heptano, los resultados del análisis a los asfaltos 6 y 12 usando estas técnicas se dan en las figuras A1 - A6.

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

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

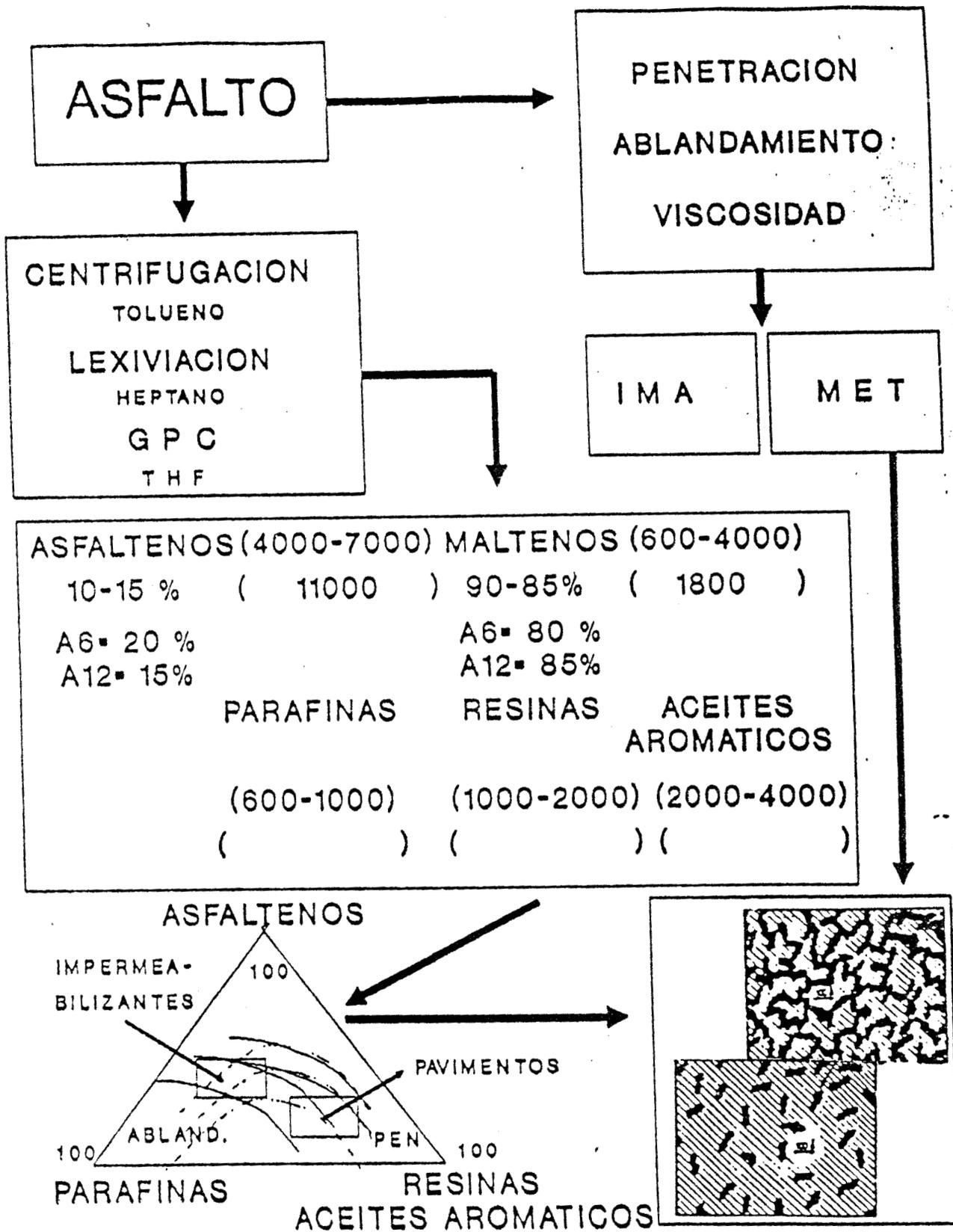


FIGURA A1. TECNICAS DE CARACTERIZACION DE ASFALTO.

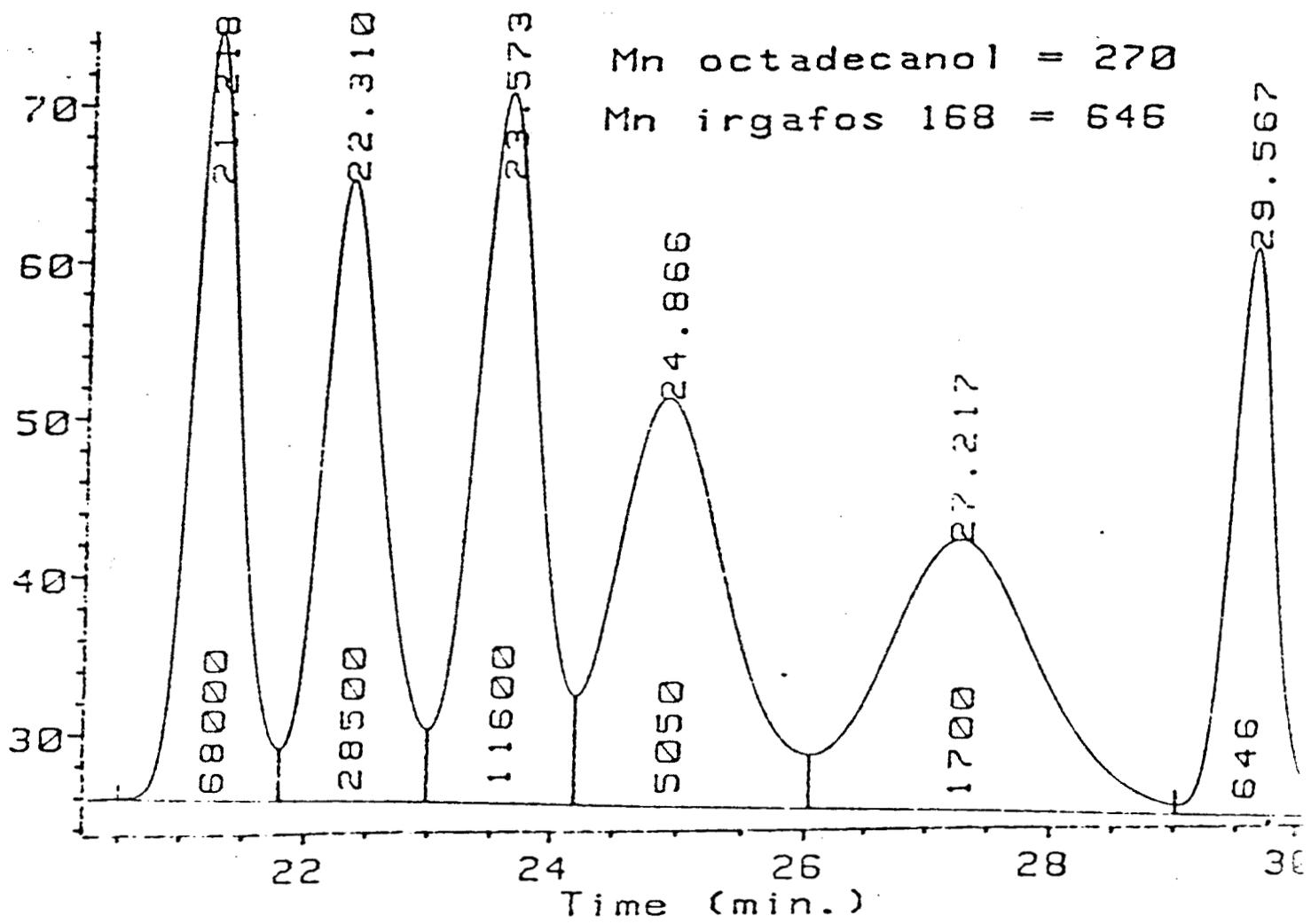
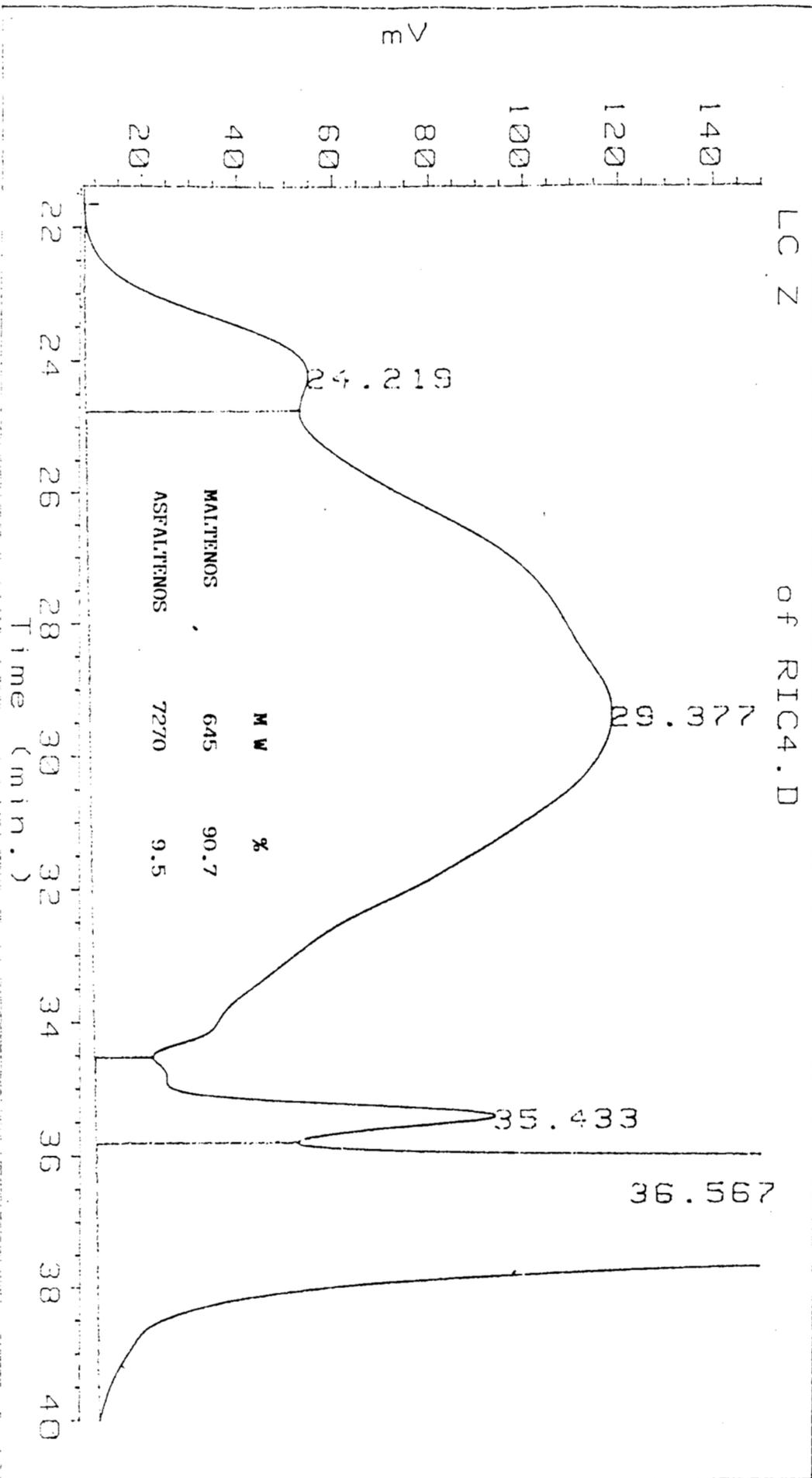


FIGURA A2. CROMATOGRAMA PARA OBTENER CURVA DE CALIBRACION PARA DETERMINAR PESO MOLECULAR DE ASFALTOS VIA G P C.

ASFALTO 6

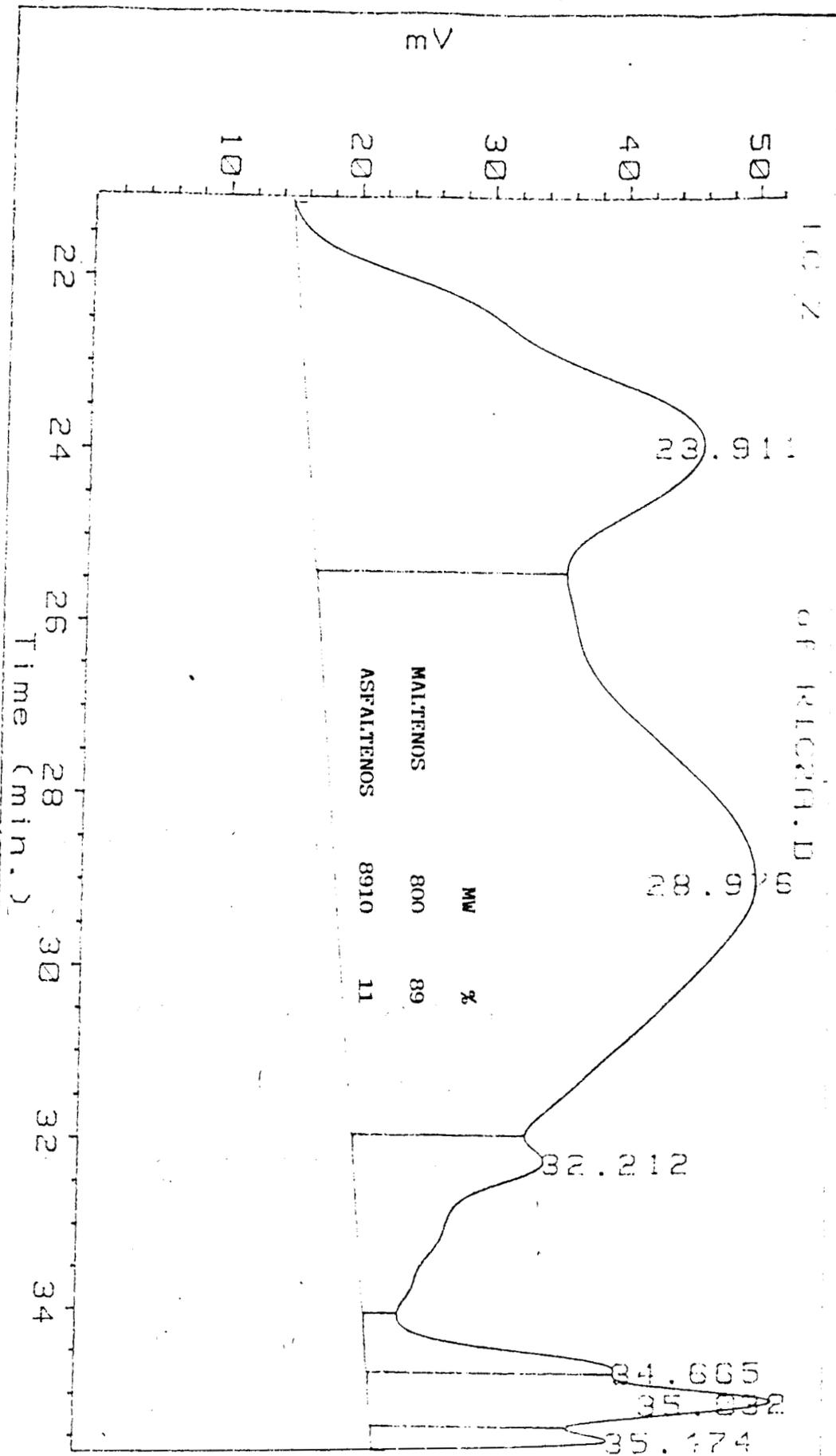
LC Z

of RIC4.D



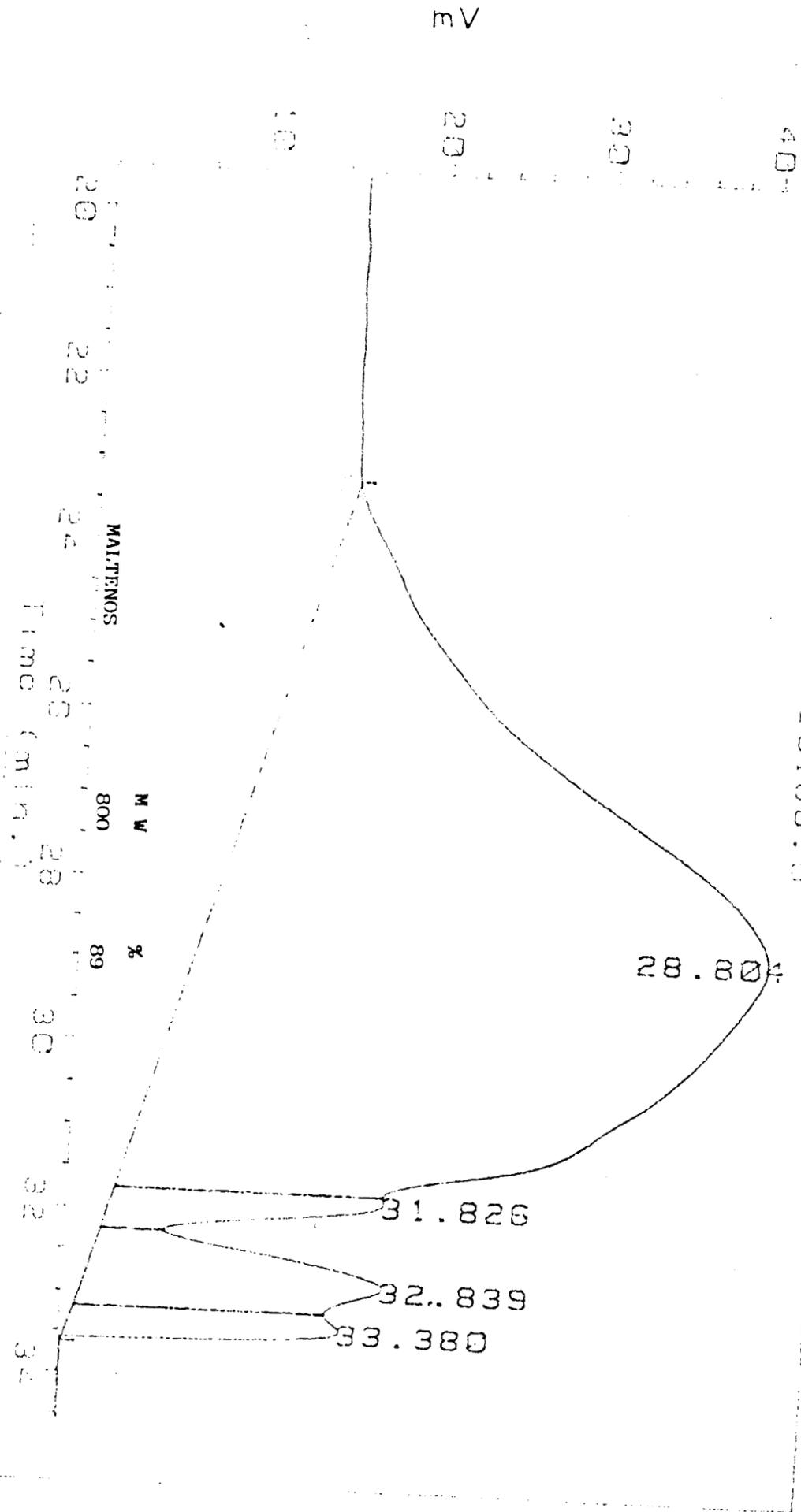
ANALYSIS

OF RESIN B



ASFALTO 12 - MALTENOS

of P10158.0



MALTENOS
MW 800 % 89
Time (min.)

ASFALTO 12 - ASFALTENOS

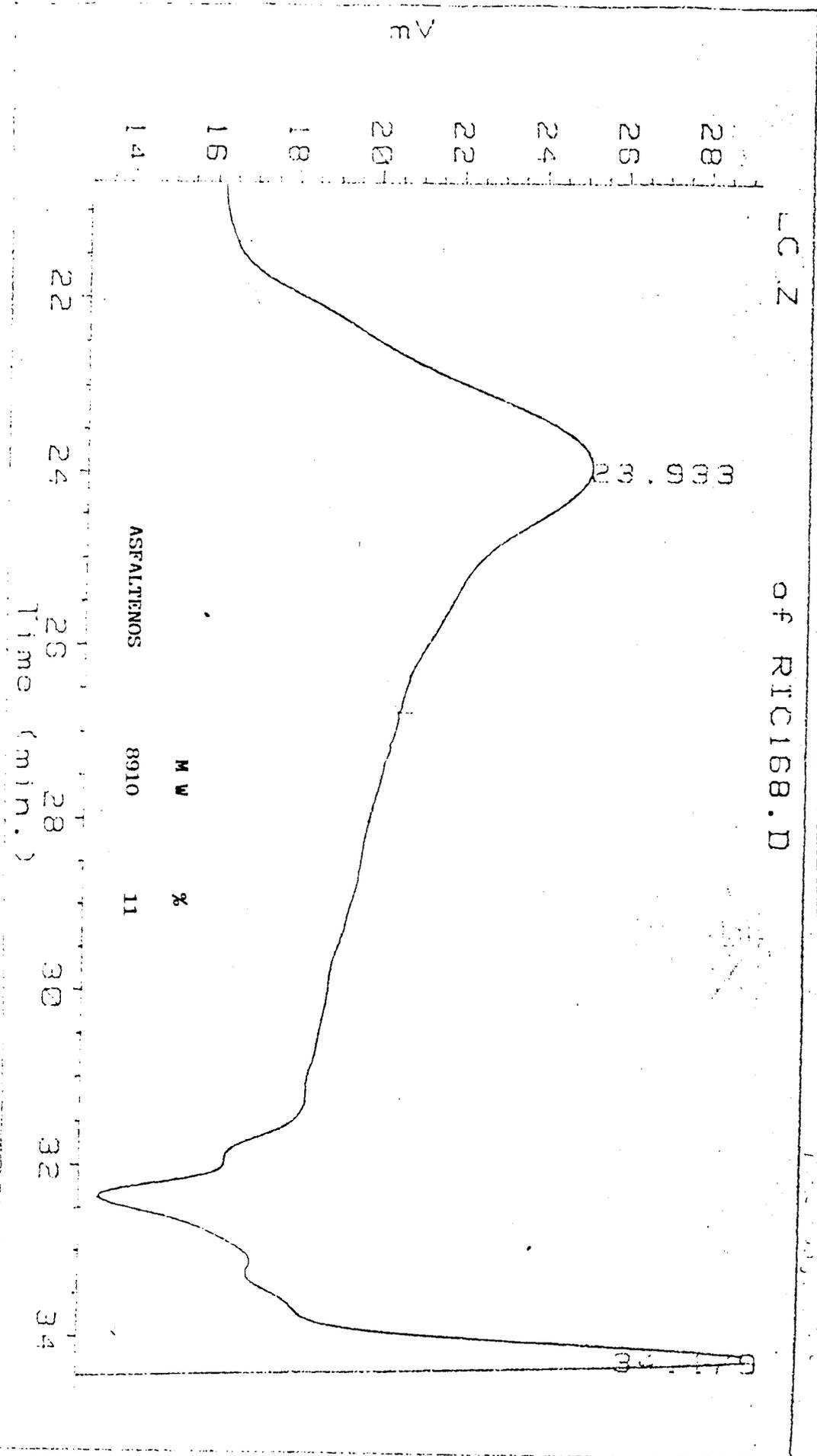


FIGURA A6. CROMATOGRAMA GPC DE ASFALTO 12 (EXTRACTO ACETATONICO)

APENDICE C

TECNICA DE PREPARACION DE MUESTRAS PARA MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

Pequeños especímenes para microscopía electrónica son obtenidos (del orden de 200 nm de espesor) al disolver en tolueno las muestras del composito asfalto-copolímero.

La técnica de preparación fue desarrollada en el **Instituto de Física de la Univesidad Nacional Autónoma de México** y es la siguiente :

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

APENDICE D

DESCRIPCION DEL EQUIPO DE CARACTERIZACION

PRUEBAS DINAMICAS

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

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

Las muestras deben tenerse en papel antiadherente y se almacenan a 0 °C, para evitar efectos de envejecimiento.

PRUEBAS DE TENSION

Estas pruebas se realizaron por duplicado en un tensilómetro INSTRON mod.1125 de capacidad máxima de 20000 Lb perteneciente a los **Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial**, a una temperatura aproximada de 23 °C. Los especímenes fueron preparados de la manera usual para esta prueba.

PRUEBAS TIPICAS

Para las determinaciones Típicas se usaron los equipos del **Laboratorio de Investigación de Industrias Negromex** siguientes:

Penetración : Penetrómetro Universal Humboldt

Ablandamiento: Equipo de Ring & Ball Universal

Viscosidad : Viscosímetro Brookfield Mod. HBT

NOMENCLATURA

a.....	Factor de corrimiento.....
c.....	Concentración.....gr/ml
C_1, C_2	Constantes de la Ecuación WLF (ec. 66).....
E.....	Módulo de Young..... Pa
G.....	Módulo de Corte..... Pa
G'	Módulo de almacenamiento..... Pa
G''	Módulo de pérdida..... Pa
G^*	Módulo complejo..... Pa
$G(t)$	Módulo de relajación de corte..... Pa
ΔG_m	Energía libre de mezclado.....cal/mol
ΔH_m	Entalpía de mezclado.....cal/mol
i.....	(-1)
K.....	Módulo de volumen total.....MPa
MET.....	Microscopía Electrónica de Transmisión
Mw.....	Peso Molecular.....gr/gmol
S-1205.....	Solprene 1205 Copolímero de butadieno- estireno lineal PM = 125 000
S-411.....	Solprene 411 Copolímero de butadieno- estireno radial PM = 300 000
t.....	Tiempo.....seg
Tan δ	Tangente de Pérdida G''/G'
T.....	Temperatura Absoluta.....K
T_g	Temperatura de transición vítrea.....K
T_{ref}	Temperatura de referencia.....K

Símbolos Griegos

Φ_m	Fracción volumen polímero matriz
Φ_i	Fracción volumen polímero inclusión
μ	Relación de Poisson.....
σ	Esfuerzocortante.....MPa
χ	Parámetro de interacción de Flory-Huggins....
ω	Frecuencia.....rad/seg Hz

- 1.- Respuesta estática mecánica (explicar)
- 2.- Hinchamiento del SBR
- 3.- Comparación entre cadena lineal y ramada del SBR
- 4.- Combinación entre modificación del asfalto ~~mediante~~ con SBR y oxidación (la oxidación controla el proceso de hinchamiento)
- 5.- La estructura elástica permanecerá para altas concentraciones de SBR.
- 6.- Como afecta el hinchamiento a la preobstrucción
- 7.- Que tan física es la dependencia de α , $\alpha + \beta$ con la frecuencia?
- 3.- Principio de equivalencia $t \text{ ó } \omega \leftrightarrow T \text{ y } \phi$
- ¿.- Porque proponer algo análogo a WLF para la ~~comparación~~ ~~para~~ equivalencia $\omega \leftrightarrow \phi$