

00579



UNAM
POSGRADO



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

ESTUDIO DE PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS LINEALES
DE MATERIALES COMPUESTOS

T E S I S
P R E S E N T A
I.Q. MIROSLAWA ALUNOWSKA FIGUEROA
PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
(PROCESOS)

ASESOR: DR. OCTAVIO MANERO BITRO



CIUDAD UNIVERSITARIA MÉXICO, D. F.

2005

m347406



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dr. M. Javier Cruz Gómez.
VOCAL: M. C. Marco A. Uresti Maldonado.
SECRETARIO: Dr. Moukhamed Tlenkopatchev.
SUPLENTE: Dr. Javier Revilla Vázquez.
SUPLENTE: Dr. Francisco López Serrano Ramos.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Facultad de Química, Edificio "E",
Instituto de Investigación en Materiales,
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor



Dr. Octavio Manero Brito

Sustentante



I.Q. Mirosława Alunowska Figueroa

A mamá, mi hermano, L., W. y T.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: Mirosława Alurowska
Ejército
FECHA: Agosto 31, 2005
FIRMA: Mirosława Alurowska

Agradecimientos

Al Dr. Octavio Manero Brito por su tutoría y por compartir sus conocimientos en beneficio de este proyecto.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP), al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), Proyecto No. IN106302, por el apoyo económico otorgado.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por su apoyo y las facilidades de su biblioteca.

A mis profesores de maestría.

A los miembros del jurado, por sus valiosas opiniones realizadas durante la revisión de esta tesis.

A la M.C. Mayra del Ángel Monroy, Dra. Ma. del Pilar Gutiérrez Amador, M.I. Gabriel Ángel Lara Rodríguez y M.C. Abigail Martínez, gracias por su apoyo.

A mis amigos Julio, Jorge, Erick, Fernando, Eduardo, Rene, Edtson, Nacho, Miguel, Ana Laura, Arturo, Jim, Gus, Luz, Fausto, Enrique y a todos aquellos que por falta de espacio no he nombrado, por su compañerismo.

RESUMEN

ESTUDIO DE PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS LINEALES DE MATERIALES COMPUESTOS.

En este trabajo se realizó el estudio de la caracterización reológica y el modelamiento de una serie de materiales compuestos. Se le da este nombre a la mezcla compleja de distintos componentes, cuyas interacciones entre éstos proveen determinadas propiedades y características en el desempeño. Los materiales consisten en dos sistemas conformados por polímero, resinas, aceites y agentes que mejoran las propiedades: el primero es un adhesivo sensible a la presión termo-adherentes, y el segundo es un asfalto modificado.

La caracterización reológica se realizó mediante experimentos oscilatorios cortantes de pequeña amplitud controlando el esfuerzo. Se obtuvieron las propiedades viscoelásticas lineales realizando barridos de frecuencias y temperaturas en estado estacionario. En el caso del adhesivo sensible a la presión termo-adherentes se determinó el efecto del tipo y porcentaje de resina de la formulación en el hinchamiento del polímero, mientras que en el asfalto modificado se determinó el efecto del entrecruzamiento proporcionado por el polímero y la vulcanización.

Se usaron distintos tipos de modelos reológicos, y se compararon las respectivas predicciones. Los modelos usados fueron: el modelo de emulsión de Palierne, el modelo de Maxwell Generalizado, y el modelo fraccional de Maxwell. Cabe mencionar que se relacionaron los parámetros de los modelos con las propiedades de los diferentes sistemas y por ende con la formulación de dichos materiales.

Palabras clave: Adhesivo sensible a la presión · Asfalto modificado · Oscilación de pequeña amplitud.

ABSTRACT

COMPLEX MATERIALS' LINEAR VISCOELASTIC PROPERTIES STUDY.

In this work, the rheological characterization and modeling of a series of complex materials is presented. This analysis involves a complex mixture, where interactions among its components provide specific performance. In this study two polymer-resin-oil-filler systems are used, one is a pressure sensitive adhesive, and the other one is a modified asphalt.

The rheological characterization was carried out under small amplitude oscillatory shear in the stress-controlled mode. Under steady state, the linear viscoelastic properties were measured. The effect of the type and resin and polymer swelling on the pressure sensitive adhesive was determined. The effect of the vulcanization and polymer cross-linking was also determined for the modified asphalt.

Various rheological models were used in the predictions of the flow properties of the complex mixtures: the Palierne emulsion model, the Multimodal Maxwell model, and the Fractional Maxwell model. The material parameters of these models were related to the physical properties for each system.

Key words: Pressure sensitive adhesive · Modified asphalt · Small amplitude oscillatory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Esquema de fuerza adhesiva y cohesiva.	7
Figura 3.2: Esquema de atracción electrostática.	8
Figura 3.3: Interacciones del copolímero en bloque SBS. Zona de dominio de poliestireno (esferas 200-300 Å), zona de dominio de polibutadieno (líneas).	10
Figura 3.4: Comparación del tiempo de vida de servicio del asfalto solo versus asfalto modificado, en el estado de California, EUA.	13
Figura 3.5: Ahorro \$/km al usar asfalto modificado en distintos tramos.	14
Figura 3.6: Destilación del petróleo para la obtención del asfalto.	15
Figura 3.7: Estructura molecular del asfalteno del crudo: a) Maya (Mexico), propuesta por Altamirano y colaboradores, b) Venezolano, propuesta por Carbognani.	16
Figura 3.8: Modelo tridimensional de asfalteno del crudo venezolano a) una molécula, b) agregado de moléculas.	17
Figura 3.9: Modelos de la estructura molecular promedio de las resinas.	17
Figura 3.10: Modelos de la estructura molecular promedio de los aromáticos, C = carbono, R = cadenas aromáticas o nafténicas.	18
Figura 3.11: Modelos de la estructura molecular promedio de los saturados, C = carbono, H = hidrógeno, R = cadenas alifáticas o nafténicas.	18
Figura 3.12: Modelo del sistema micelar del asfalto, los asfaltenos están rodeados por resinas en un medio de maltenos.	19
Figura 3.13: Forma de la estructura de la micela del asfalto a) de disco, b) cilíndrica, c) esférica.	20
Figura 3.14: Asfalto tipo a) sol, b) gel.	20
Figura 3.15: Representación de un copolímero en bloque SBS “estrella”. Bloque de estireno (•) y bloque de butadieno (·), enlaces (—).	21
Figura 3.16: Representación de la interacción de la mezcla asfalto-SBS. Los rectángulos indican zonas de dominio de poliestireno y los pequeños círculos blancos las zonas de dominio de polibutadieno. Los círculos negros representan los agregados de asfaltenos. Los aceites que conforman al asfalto hincharán la fase de poliestireno, teniendo como efecto una simulación de una mayor concentración de poliestireno, el volumen del polímero aumenta hasta 9 veces al mezclarse con el asfalto.	22
Figura 3.17: Comportamiento de un sólido y un líquido al aplicárseles un esfuerzo.	23
Figura 3.18: Representación esquemática del flujo cortante oscilatorio con $u = (u_1, 0, 0)$, $u_1 = \gamma x_2$, donde γ es la deformación ($\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$, $\gamma_0 = \gamma'_0 / \omega$), u es la velocidad, x_2 es la posición. La dirección 1 es la dirección en la que se mueve el fluido, la dirección 2 es la del gradiente y la dirección 3 es la dirección neutral. El plano que contiene las direcciones 1 y 2 se llama “plano de deformación”.	25
Figura 3.19: Flujo cortante en geometría de platos paralelos.	25
Figura 3.20: Relación trigonométrica entre los módulos G' , G'' , G^* , δ	27
Figura 3.21: Módulos (G' , G'') y deformación <i>versus</i> tiempo. G' es el módulo de almacenamiento, es el término en fase con la deformación y es una medida de la energía elástica almacenada en el fluido; G'' es el módulo de relajación, es el término fuera de fase y es una medida de la energía disipada; δ es el ángulo o módulo de fase o pérdida e indica el desfaseamiento entre la energía perdida y almacenada G'' / G' (distancia entre las mesetas).	28
Figura 3.22: Construcción de una curva maestra.	31

Figura 3.23. Zonas viscoelásticas, G' (—), G'' (- - -).	33
Figura 3.24. Efecto de entrecruzamiento.	34
Figura 3.25. La ley de Hooke para los fluidos elásticos se asemeja a la relación de fuerza-deformación lineal de los resortes, o la ley de Hooke.	35
Figura 3.26. La ley de viscosidad Newtoniana para los fluidos viscosos se asemeja a la relación de fuerza-rapidez de deformación del amortiguador.	36
Figura 3.27. Elemento de Voigt o Kelvin, arreglo de resorte y amortiguador en paralelo.	36
Figura 3.28. Elemento de Maxwell, arreglo de resorte y amortiguador en serie.	37
Figura 3.29. Modelo de Jeffrey, a) y b) son los equivalentes mecánicos.	37
Figura 3.30. Modelo de Burger, a) y b) son los equivalentes mecánicos.	38
Figura 3.31: Modelo de Maxwell Generalizado.	40
Figura 3.32: Representación esquemática del sistema considerado por el modelo de Palierne: emulsión compuesta por dos fluidos viscoelásticos incompresibles, bajo un flujo cortante simple.	44
Figura 3.33: Geometría de platos paralelos de 25 mm.	47
Figura 3.34: Relaciones de la geometría y adquisición de datos.	48
Figura 3.35: Comprobación de la linealidad.	49
Figura 3.36: Comprobación de la linealidad. En la figura a) la curva de la onda de respuesta es suave, mientras que la figura b) tiene deformaciones. Por lo tanto, la primera es una respuesta razonable, mientras que la segunda se rechaza.	50
Figura 3.37: Arquitectura polimérica a) lineal, b) ramificada, c) entrecruzado, donde O = unidad repetitiva, — = enlace.	51
a) b).....	52
c) 52	
Figura 3.38: Arquitectura de un copolímero en bloque, a) dibloque lineal, b) tribloque o terpolímero lineal, c) ramificado.	52
Figura 3.39: Unidad repetitiva del copolímero SBS a) poliestireno, b) polibutadieno.	53
Figura 3.40: Estructura del copolímero “estrella” SBS.	56
Figura 4.1: Esquema de a) Reómetro AR-1000 TA Instruments™, b) la geometría de platos paralelos de 25mm.	59
Figura 5.1: Datos experimentales del adhesivo compatible AD53: a) G' , b) G'' .	64
Figura 5.2: Curva maestra de los módulos elástico, G' , (\blacktriangle) y viscoso, G'' , (\bullet) vs frecuencia del adhesivo AD53 referida a 25 °C.	65
Figura 5.3: Curva maestra de los módulos elástico, G' , (\blacktriangle) y viscoso, G'' , (\bullet) vs frecuencia del adhesivo AD54 referida a 25 °C.	66
Figura 5.4: Curva maestra de los módulos elástico, G' , (\blacktriangle) y viscoso, G'' , (\bullet) vs frecuencia del adhesivo AD55 referida a 25 °C.	67
Figura 5.5: Curva maestra de los módulos elástico, G' , (\blacktriangle) y viscoso, G'' , (\bullet) vs frecuencia del adhesivo AD57 referida a 25 °C.	68
Figura 5.5: Curva aT vs T- Tr de los distintos adhesivos.	70
Figura 5.6: Gráfica G'' vs ω para el AD53, $m = \eta_0$.	73
Figura 5.7: Comparación de los valores de η_0 en función del tipo y porcentaje de resina: Foral 105 (\bullet), Wingtack 95(o).	73
Figura 5.8: Comparación de los valores de G_0 en función del tipo y porcentaje de resina: Foral 105 (\bullet), Wingtack 95(o).	74
Figura 5.9: Comparación de los valores de M_e en función del tipo y porcentaje de resina: Foral 105 (\bullet), Wingtack 95(o).	74
Figura 5.10: Comparación de los valores de λ en función del tipo y porcentaje de resina: Foral 105 (\bullet), Wingtack 95(o).	75

Figura 5.11: Comparación de la curva maestra del módulo elástico (G') vs frecuencia de los adhesivos sensibles a la presión AD54 (Δ), AD53 (\blacktriangle) y polibutadieno (\bullet).	77
Figura 5.12: Comparación de las curvas maestras de los módulos viscoso (G'') vs frecuencia de los adhesivos sensibles a la presión AD54 (\circ), AD53 (\bullet) y polibutadieno (\blacktriangle).	78
Figura 5.15: Curva maestra de los módulos elástico, G' , (\blacktriangle) y viscoso, G'' , (\bullet) vs frecuencia del asfalto modificado con 5% de SBS sin vulcanizar.	81
Figura 5.17: Curva maestra de los módulos elástico, G' , (\bullet) y viscoso, G'' , (\circ) vs frecuencia del asfalto modificado con 5% de SBS vulcanizado con 2 phr de Azufre.	82
Figura 5.20: Diagrama Black, gráfica delta vs. G^* , del asfalto modificado vulcanizado con 2 phr de azufre.	84
Figura 5.21: Curva aT vs T- Tr de los distintos asfaltos modificados.	86
Figura 5.22: Obtención de λ para la muestra de asfalto modificado sin vulcanizar.	87
Figura 5.23: Comparación de los valores de n_0 en función porcentaje de azufre.	88
Figura 5.24: Comparación de los valores de M_e/ρ en función porcentaje de azufre.	89
Figura 5.25: Comparación de los valores de G_0 en función del porcentaje de azufre.	89
Figura 5.26: Comparación de los valores de λ en función del porcentaje azufre.	90
Figura 5.27: Comparación de la curva maestra del módulo elástico (G') vs frecuencia del asfalto modificado con 5% de SBS (—), éste modificado con 1.5 (\circ) y 2 (X) phr de azufre respectivamente.	91
Figura 5.28: Comparación de la curva maestra del módulo viscoso (G'') vs frecuencia del asfalto modificado con 5% de SBS (—), éste modificado con 1.5 (\blacktriangle) y 2 (\blacksquare) phr de azufre respectivamente. A frecuencias altas el valor del módulo viscoso para el asfalto modificado sin vulcanizar es mayor que el vulcanizado.	92
Figura 5.29: Comparación del módulo elástico, G' , de los sistemas vulcanizados y sin vulcanizar a una frecuencia de 10 rad/s.	93
Figura 5.30: Comparación del módulo viscoso, G'' , de los sistemas vulcanizados y sin vulcanizar a una frecuencia de 10 rad/s.	94
Figura 6.1: Comparación de las gráficas de los módulos complejos de los adhesivos AD53 (\blacklozenge), AD54 (\blacktriangle), AD55(\bullet) y AD57(\square) vs. Temperatura a 1 rad/s.	96
Figura 6.2: Comparación de los valores de los módulos elásticos G' y $\tan \delta$ vs. T del polibutadieno(\square), éste con la resina Foral 105 (---) y la resina Wingtack 95 (—) respectivamente.	97
Figura 6.3: Ventana viscoelástica de Chang del adhesivo compatible, AD53 (\blacktriangle) y AD57 (\bullet). Los valores de los módulos a 25 °C, de izquierda a derecha, obtenidos a las frecuencias de 1, 10 y 100 rad/s, se encuentran en la región de adhesivos sensibles a la presión de uso general.	99
Figura 6.4: Comparación del ángulo de fase, δ , de los sistemas vulcanizados (---) y sin vulcanizar(—) a una frecuencia de 10 rad/s.	100
Figura 7.3: Gráfica Cole-Cole de la muestra AD57 a 25 °C, datos experimentales (\blacksquare) versus predicción del modelo Generalizado de Maxwell (línea continua).	106
Figura 7.4: Espectro de relajación continuo, η_i vs λ , de la muestra AD57.	107
Figura 7.5: Curva maestra de η' de la muestra AD57.	108
Figura 7.6: Morfología del asfalto modificado con 5% de SBS. Las inclusiones blancas corresponden a la fase rica en polímero, el fondo corresponde a la fase rica en asfaltenos.	109
Figura 7.7: a) Morfología del asfalto modificado con 5% de SBS, b) Contabilización de las imágenes.	110
Figura 7.8: Promedio del radio de las partículas, el análisis de imágenes realiza tres distintos cortes.	110

Figura 7.10: Predicción de los datos experimentales del asfalto modificado con 5% SBS sin vulcanizar, G^* vs temperatura, con el modelo de Palierne.....	112
Figura g.1: Log η versus log γ' . Viscosidad de esfuerzo cortante cero, η_0	A-5

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1: Parámetros de solubilidad de Hildebrand de los componentes del asfalto y de los bloques del copolímero estrella SBS.	19
Tabla 4.1: Especificaciones técnicas del reómetro AR-1000 de TA Instruments™.	59
Tabla 5.1: Valor del factor de corrimiento vertical (b_T) respecto a la temperatura.....	69
Tabla 5.2: Valor de las constantes C_1 y C_2 para los distintos adhesivos.	69
Tabla 5.3: Parámetros de los distintos adhesivos.	72
Tabla 5.4: Valor del factor de corrimiento vertical (b_T) respecto a la temperatura.....	85
Tabla 5.5: Valor de las constantes C_1 y C_2 para los distintos asfaltos modificados.	85
Tabla 5.6: Parámetros de los distintos asfaltos modificados.	88
Tabla 6.1: Temperatura límite superior de los distintos asfaltos.	101
Tabla 7.1: Parámetros del modelo Generalizado de Maxwell para la muestra AD57.	105
Tabla 7.2: Comparación de la suma de η_i (o área bajo la curva) con η_0 de la muestra AD57.	107
Tabla 7.3: Error promedio en función de la zona de análisis.....	111
Tabla 7.4: Parámetros del modelo de Palierne.	112
Tabla 7.5: Parámetros del modelo fraccional de Maxwell para el asfalto modificado sin vulcanizar.	115
Tabla 7.6: Parámetros del modelo Fraccional de Maxwell para el asfalto modificado vulcanizado.....	116

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos itálicos

a_T	Factor de corrimiento.
C_1, C_2	Constantes de la ecuación WLF.
G'	Módulo elástico o de almacenamiento, [Pa].
G''	Módulo de pérdida o viscoso, [Pa].
G^*	Módulo complejo, [Pa].
®, TM	Marca registrada.
t	Tiempo, [s].
T	Temperatura.
T_0	Temperatura de referencia, [K].

Símbolos griegos

δ	Ángulo de fase, [rad]
----------	-----------------------

δ_p	Parámetro de solubilidad, [$\text{cal}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$]
γ	Deformación cortante
$\dot{\gamma}$	Rapidez de deformación cortante, [s^{-1}]
σ	Esfuerzo cortante, [Pa]
λ	Tiempo de relajación, [s]
λ_i	Tiempo de relajación <i>i</i> -ésimo de Maxwell, [s]
ω	Frecuencia, [rad/s]
Σ	Suma del elemento 1 hasta el <i>n</i>

Acrónimos

AASHTO	Asociación Americana de Carreteras Estatales y Oficiales de Transporte (American Association of State Highway and Transportation Officials).
AC-20	Clasificación del asfalto por la viscosidad a 60°C de 200, 000 mPa*s.
AM	Asfalto modificado.
ASP	Adhesivo sensible a la presión.
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (American Society of Tests and Materials).
Mw	Peso molecular.
PG	Grado de desempeño (Performance Grade).
Phr	Partes por cien de hule (Parts per Hundred of Rubber).
PSTT	Principio de superposición tiempo-temperatura.
rpm	Revoluciones por minuto.
SBS	Copolímero tribloque estireno-butadieno-estireno.
Tg	Temperatura de transición vítrea.
WLF	Williams, Landel y Ferry.

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 3.1: Número de Déborah.....	24
Ecuación 3.2: Módulo de fase.....	27
Ecuación 3.3: Ley de Hooke.....	35
Ecuación 3.4: Ley de viscosidad de Newton.....	36
Ecuación 3.5: Modelo de Voigt o Kelvin.....	36
Ecuación 3.6: Modelo de Maxwell.....	37
Ecuación 3.7: Modelo de Jeffrey.....	37
Ecuación 3.8: Modelo de Burger.....	38
Ecuación 3.10: Modelo Fraccional de Maxwell.....	42
Ecuación 3.12: Energía libre de disolución.....	52

CONTENIDO

RESUMEN	xiii
LISTA DE FIGURAS	xv
LISTA DE TABLAS	xviii
LISTA DE SÍMBOLOS	xviii
LISTA DE ECUACIONES	xix
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
<hr/>	
CAPÍTULO 2 OBJETIVO	3
<hr/>	
CAPÍTULO 3 ANTECEDENTES	5
<hr/>	
3.1. Adhesivos sensibles a la presión	5
3.1.1. Historia	5
3.1.2. Definición de Adhesivo	6
3.1.3. Adhesivos sensibles a la presión	7
3.2. Asfaltos modificados	12
3.2.1. Historia.	12
3.2.2. Asfalto modificado con estireno-butadieno-estireno.	14
3.3. Reología	23
3.3.1. Fundamentos	23

3.3.2. Flujo cortante oscilatorio	24
3.3.3. Funciones materiales dinámicas	25
3.3.4. Principio de Superposición Tiempo-Temperatura (Curvas maestras)	28
3.3.5. Modelos reológicos	34
3.3.5.1. <i>Modelo de Maxwell Generalizado</i>	38
3.3.5.2. <i>Modelo Fraccional de Maxwell</i>	41
3.3.5.3. <i>Modelo de Palierne</i>	43
3.4. Caracterización reométrica	46
3.4.1. Parámetros de respuesta viscoelástica lineal	48
3.5. Polimerización aniónica	50

CAPÍTULO 4 DESARROLLO EXPERIMENTAL **57**

4.1. Muestras	57
4.1.1. Adhesivos sensibles a la presión	57
4.1.2. Asfalto modificado	58
4.2. Caracterización reológica	58
4.2.1. Procedimiento de encendido y apagado del reómetro	60
4.2.2. Colocación de la muestra	60

CAPÍTULO 5 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES **63**

5.1. Adhesivos sensibles a la presión	63
5.1.1. Aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura	63
5.1.2. Factores de corrimiento horizontal (a_T) y vertical (b_T)	69
5.1.2.1. <i>Análisis del factor de corrimiento horizontal (a_T)</i>	69
5.1.3. Influencia del tipo y concentración de la resina en las propiedades viscoelásticas	71
5.2. Asfaltos modificados	81
5.2.1. Aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura	81
5.2.2. Factores de corrimiento horizontal (a_T) y vertical (b_T)	85
5.2.2.1. <i>Análisis del factor de corrimiento horizontal (a_T)</i>	85

5.2.3. Influencia de la vulcanización en las propiedades viscoelásticas del asfalto modificado	86
--	----

CAPÍTULO 6 PARÁMETROS COMERCIALES **95**

6.1. Adhesivos sensibles a la presión	95
6.1.1. Criterio de Dahlquist	95
6.1.2. Criterio de Chu	96
6.1.3. Ventana viscoelástica de Chang	98
6.2. Asfaltos modificados	100

CAPÍTULO 7 MODELADO DE LAS CURVAS MAESTRAS **103**

7.1. Adhesivos sensibles a la presión	103
7.2. Asfaltos modificados	108
7.2.1. Asfalto Modificado con 5% SBS sin vulcanizar	108
7.2.2. Asfalto Modificado con 5% SBS vulcanizado	115

CAPÍTULO 8 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES **119**

BIBLIOGRAFÍA	123
---------------------	------------

GLOSARIO	A-1
-----------------	------------

ÍNDICE	I-1
---------------	------------

CRÉDITOS DE FIGURAS	C-1
----------------------------	------------

Capítulo



1

INTRODUCCIÓN

El comportamiento reológico de los materiales está íntimamente relacionado con el desempeño de éstos, por lo tanto, es un factor que se debe controlar durante la producción. Dentro de la plétora de materiales industriales, a algunos se les denomina “materiales compuestos” porque son la mezcla compleja de distintos componentes que tienen interacciones entre sí, confiriéndole a la mezcla ciertas propiedades y características. Dos de estos tipos de materiales conformados por la mezcla de polímero base, aceites y resinas, rentables por su gran demanda y mercado creciente, se estudian en este trabajo: el adhesivo sensible a la presión y el asfalto modificado.

Los adhesivos sensibles a la presión son materiales con una gran y permanente pegajosidad a temperatura ambiente. Éstos se adhieren a una gran variedad de sustratos al aplicar presión sobre ellos, algunos son tan sensibles que sólo requieren la presión ejercida por los dedos. Cabe mencionar que el impacto a la salud de estos materiales es mínimo, al igual que los requisitos para su manejo y almacenamiento. La tecnología para manufacturar dichos adhesivos consiste en una mezcla de polímeros termoplásticos, elastómeros y aditivos, como lo son las resinas, los aceites y las cargas. El desempeño del adhesivo sensible a la presión es determinado principalmente por las características del polímero, es decir, por: su peso molecular, el contenido y composición de los bloques, así como de la compatibilidad de éste con los aditivos. Los adhesivos sensibles a la presión son unos de los más consumidos y cuyas demandas van en aumento debido a su bajo costo, bajo impacto ambiental y sus múltiples aplicaciones, en especial las más usadas: cintas o etiquetas. Por consiguiente, tanto las materias primas como las formulaciones en esta industria se siguen estudiando.

Los materiales de adhesivo sensible a la presión usados en este trabajo consisten en mezclas cuyas propiedades dependen de la capacidad de la resina de hinchar al polímero, es decir, de la compatibilidad entre el polímero –butadieno- y la resina. Se utilizaron las resinas comerciales, Foral 105 y Wingtack 95, la primera es compatible con el polibutadieno, mientras que la segunda no lo es.

El asfalto modificado es una mezcla de asfalto y un aditivo, del que el polímero o el azufre son de los más comunes. El asfalto modificado con polímero usado en este trabajo, tiene una morfología de emulsión en la cual la fase rica en polímero y malteno (mezcla de compuestos del asfalto solubles en n-heptano -aceites y resinas-) es la fase dispersa y la ma-

tríz o fase continua está constituida por asfaltenos (mezcla de compuestos insolubles en n-heptano). Como consecuencia de añadir el polímero, las propiedades mecánicas de la mezcla mejoran considerablemente en comparación con las del asfalto solo. Esta mejora puede considerarse como resultado del aparente aumento de la fase rica en asfaltenos, la cual obedece a una aparente disminución de maltenos debido a que las resinas en esta fase hinchan el polímero, porque son compatibles con él. El aumento en la fase más rígida de los componentes del asfalto, los asfaltenos, tiene como consecuencia el aumento en los módulos. El asfalto modificado se utiliza ampliamente porque tiene mejores propiedades mecánicas que el asfalto solo: a altas temperaturas tiene un mayor módulo de corte y menor flujo; y a bajas temperaturas tiene una mayor resistencia a la fractura. Aproximadamente el 85% de los asfaltos modificados tienen su mayor uso en la industria de la pavimentación, y por ello es considerado como uno de los materiales más importantes del siglo XXI y continúa la investigación relacionada con su composición y desempeño.

Los materiales de asfalto usados en el presente trabajo consisten en mezclas de asfalto AC20 y 5% de copolímero tribloque “estrella” de estireno-butadieno-estireno, SBS. Cabe mencionar que dicha mezcla fue estudiada antes y después de vulcanizarse. Al vulcanizar el asfalto modificado se crearon anclajes en la estructura polimérica creando un material más rígido que el asfalto modificado.

A pesar de la amplia gama de pruebas mecánicas usadas en la caracterización de adhesivos o asfaltos, éstas no son muy confiables ya que ni son muy precisas ni reproducibles, ya que los resultados pueden ser influidos por factores subjetivos. Estos inconvenientes son reducidos al mínimo al realizar pruebas reológicas, las cuales representan un método de caracterización muy confiable y completo.

En este trabajo se presenta el estudio y la predicción de las propiedades viscoelásticas lineales de estos materiales compuestos. Los objetivos se detallan en el Capítulo 2. En el Capítulo 3 se describe en resumen los conceptos usados en el mismo. Posteriormente se define el método experimental en el Capítulo 4. A partir de los datos se obtuvieron las curvas maestras para los módulos elástico y viscoso, exhibidas y analizadas en el Capítulo 5. La obtención de parámetros comerciales se explican en el Capítulo 6. La predicción de los datos experimentales con los modelos en el Capítulo 7 donde, por ejemplo, se obtuvo que los asfaltos modificados con o sin vulcanización se predicen con el modelo Fraccional de Maxwell. Por último, en el Capítulo 8 se exponen las conclusiones.

Capítulo



2

OBJETIVO

El presente trabajo tiene como objetivo el estudio y la predicción de la caracterización reológica, específicamente de las propiedades viscoelásticas lineales, de dos sistemas de materiales compuestos conformados por la mezcla de polímero base, aceites, resinas y cargas. Para lo cual se escogió un adhesivo sensible a la presión termo-adherentes y un asfalto modificado.

Para realizar el estudio se propone:

1. Construir las curvas maestras aplicando el principio de superposición-tiempo-temperatura, PSTT, a los datos experimentales obtenidos de experimentos cortantes de pequeña amplitud controlando el esfuerzo. Las propiedades viscoelásticas lineales se obtienen de un barrido de frecuencias y temperaturas en estado estacionario.
2. Comparación de las curvas maestras en ambos sistemas, dando una explicación a la relación entre los resultados experimentales y su desempeño con la estructura del material. En el sistema de adhesivo sensible a la presión termo-adherentes se determinará el efecto del tipo y porcentaje de resina en la formulación en el hinchamiento del polímero, mientras que en el sistema de asfalto modificado se determinará el efecto del entrecruzamiento proporcionado por la vulcanización entre el polímero y el asfalto.
3. Predecir los datos experimentales con un modelo reológico, con el fin de relacionar los parámetros de los modelos con el comportamiento de los materiales.

Capítulo



3

ANTECEDENTES

En la primera subsección de este capítulo se describe brevemente los antecedentes de los adhesivos sensibles a la presión. En seguida, en forma condensada los antecedentes del asfalto modificado. Posteriormente, se presenta el repaso de algunos fundamentos de reología. Finalmente, se revisa los conceptos referentes a la polimerización aniónica.

3.1. ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN

En este inciso, se presentan los fundamentos en relación a la adhesión. En seguida las ventajas y limitantes del uso de adhesivos. Posteriormente un breve resumen de la obtención de un adhesivo sensible a la presión y su importancia en el mercado mundial.

3.1.1. HISTORIA

Los pegamentos se han usado desde tiempos inmemorables, los arqueólogos han encontrado evidencias que varias civilizaciones antiquísimas, como los babilonios, egipcios o griegos, tenían los conocimientos para fabricarlos. Aproximadamente hasta el siglo XIX los pegamentos se obtenían principalmente de plantas o animales. Los pegamentos fabricados de animales mamíferos se sustentaban en el colágeno, proteína que se encuentra en los huesos, piel y tendones; los pegamentos a partir de plantas tenían como fuente el almidón, el cual se encuentra en maíz, trigo, papas o arroz. Sin embargo, las primeras formulaciones de un adhesivo sensible a la presión aparecen hasta mediados del siglo XIX. Además de las materias primas usuales, habían otras fuentes naturales para la fabricación de pegamentos, como es el caso del hule natural, polímero base que usaron dos estadounidenses, Shecut y Henry Day, en la patente de la primera formulación de un adhesivo sensible a la presión en 1845. En 1882 el alemán Beiserdorf patentó una formulación para el mismo tipo de adhesivo basada en gutapercha, o hule natural vulcanizado. El principal uso de estos adhesivos era en la medicina, ya que con éstos formaban cintas que se usaban en los primeros auxilios, a lo que hoy se le llama al material de curación “tela adhesiva”. A principios del siglo XX se empezaron a sintetizar industrialmente los adhesivos, o pegamentos sintéticos. Éstos desplazaron del mercado a los pegamentos de origen natural debido a su versatilidad originada por su fabricación “sobre diseño”.

Aunque al principio los adhesivos sensibles a la presión sólo tenían aplicación en forma de cintas en la medicina como materiales de curación, en la actualidad se tiene la tecnología para hacer más amplias sus aplicaciones. Adhieren materiales diferentes sin importar su tamaño (por ejemplo, unen láminas delgadas de materiales), distribuyen los esfuerzos sobre un área mayor y por último las uniones que se forman son continuas, y por ende, aerodinámicas y estéticas. Sin embargo, algunas uniones son sensibles al agua, y las temperaturas de servicio se ven limitadas por la temperatura de transición vítrea así como por su degradación. Por su eficiencia, los adhesivos sensibles a la presión han sustituido otras formas de unión, por ejemplo sujetadores mecánicos como las tuercas, tornillos, grapas, costuras, clavos, etc. Hoy en día, los adhesivos sensibles a la presión tienen una amplia gama de usos, por ejemplo en las industrias del calzado, editorial, de empaquetado, aérea, automotriz, ferrocarrilera, deportiva, etc., aunque se siguen empleando en las amplias gamas de la medicina, como la dental, la ortopédica, dermatológica (como en procesos de liberación cutánea de medicinas o parches), etc.

3.1.2. DEFINICIÓN DE ADHESIVO

El término **adhesivo** se refiere a un material que cuando se aplica a las superficies de los materiales puede unirlos y resiste la separación. Se usa el término **sustrato** o **adherente** para nombrar el material al cual se le aplicará el adhesivo.

El adhesivo debe cumplir con lo siguiente:

- a) Mojar las superficies, es decir, se debe de esparcir y tener el menor ángulo de contacto posible. Al aplicarse el adhesivo debe ser un líquido con una viscosidad baja para que éste fluya y moje el sustrato. Al mojar el sustrato se promueve la existencia de fuerzas interfaciales entre las superficies de los distintos materiales, es decir, se promueve una buena adhesión. La fuerza de adhesión es la fuerza requerida para desprender el adhesivo del sustrato limpiamente. Cabe mencionar que la adhesión no es única de los adhesivos, otros materiales también se adhieren como las tintas, selladores, asfaltos, pinturas o recubrimientos.
- b) Posteriormente se debe endurecer. Esto mediante una reacción química, evaporación del solvente o agua, o enfriamiento (excepto en el caso de los adhesivos sensibles a la presión, usados en cintas adhesivas, los cuales son permanentemente sólidos pegajosos). Al endurecer el adhesivo aumenta su fuerza de cohesión, o auto-atracción, y es la fuerza requerida para causar una deformación permanente. Es necesario que el sustrato también tenga una buena cohesión.

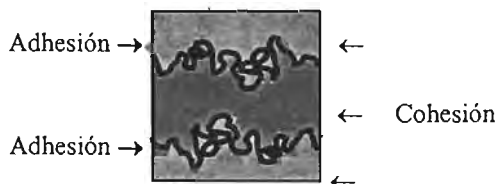


Figura 3.1: Esquema de fuerza adhesiva y cohesiva.

En conclusión, para tener una buena unión entre los materiales es necesario una buena adhesión y cohesión.

3.1.3. ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN

Se aplica una variedad de adjetivos para indicar ciertas características de los adhesivos, y es importante mencionar que estas clasificaciones se pueden traslapar. Los principales adjetivos son por:

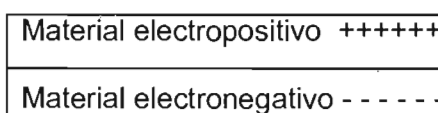
- Composición química (adhesivos termoset e.g. poliéster, termoplásticos e.g. acetato de celulosa, elastoméricos e.g. butadieno, o híbridos e.g. epoxy-nylon)
- Condiciones de uso, dependiendo si necesitan endurecimiento (reacción química, pérdida o evaporación de solvente como agua o resina, termo-adherentes o endurecimiento de fundido), o no necesitan endurecimiento (sensibles a la presión).
- Forma física del adhesivo (cinta, pasta, líquido, película...)
- Uso final o indicación del tipo de material que une (adhesivo de madera, papel, metal-metal...)

De las distintas condiciones de uso, los adhesivos sensibles a la presión son los de interés en este trabajo.

El término **sensible a la presión** se usa para designar a aquellos adhesivos secos (sin solventes) permanentemente pegajosos a temperatura ambiente los cuales se pueden adherir a una amplia variedad de superficies. Esta clase de adhesivo no necesita endurecerse una vez que se ha aplicado a un sustrato y formado la unión. Tienen la forma de un adhesivo previamente polimerizado, el cual cubre uno o ambos lados de un material de respaldo.

La principal forma de unión es por atracción electrostática entre el adhesivo y el sustrato. Esta teoría, desarrollada por Deryagin, explica el mecanismo de adhesión

basándose en las fuerzas electrostáticas que existen entre el adhesivo y el sustrato. En la interfase existe transferencia de electrones, creando cambios positivos y negativos en la densidad de carga en las superficies, se realiza un análogo entre el adhesivo y el sustrato con dos platos de capacitores cargados, en la cual el trabajo de separar el adhesivo es igual al necesario para separar dichos platos, ver Figura 3.2:



+ - Atracción , ++ ó - repulsión.

Figura 3.2: Esquema de atracción electrostática.

En general, los adhesivos sensibles a la presión están formulados por hule natural, hule de estireno-butadieno y actualmente hay un auge en el uso de copolímeros en bloque de estireno-butadieno, resalta la complejidad de la formulación del adhesivo sensible a la presión.

El método de producción de los adhesivos sensibles a la presión en forma de cinta o etiqueta, los usos más importantes, consiste en aplicar la mezcla caliente de polímeros termoplásticos, elastoméricos y aditivos (resinas principalmente), a una temperatura entre 65-180°C, para que ésta fluya y moje la superficie para posteriormente dejarla enfriar en un respaldo flexible. Una vez aplicado el adhesivo en el respaldo, se deja enfriar, y para su almacenamiento se usa un segundo respaldo desprendible. Dependiendo de su formulación, los adhesivos sensibles a la presión al enfriarse pueden tener varios grados de pegajosidad, es decir, algunos pueden pegar a temperatura ambiente.

La demanda de este tipo de adhesivo va en aumento. Se mencionan algunas razones por las cuales es exitoso:

- No es necesario unir los sustratos al mismo tiempo y en el mismo lugar.
- No es necesario una mezcla o alguna activación para formar la unión.
- No es necesario esperar para que la unión se forme.
- La unión en algunos casos puede ser irreversible.
- Al ser sólido, no se requiere eliminar solventes, por lo que los tiempos de ensamblado se reducen.
- El adhesivo se aplica en capas delgadas, por lo que el producto final es ligero. La pegajosidad es continua a lo largo del sustrato y la unión es “invisible”.
- Se adhiere muy bien a materiales de distinta naturaleza, incluso a la piel humana.
- No hay problemas en su almacenamiento, las precauciones en su almacenamiento y manejo son mínimas.
- Bajo impacto en la salud.

Algunas desventajas de estos adhesivos son:

- La fuerza de adhesión es baja.
- La unión se dificulta en superficies ásperas.
- Son relativamente caros en función del costo por unidad de área de la unión.

Los adhesivos sensibles a la presión se pueden catalogar como:

- Adhesivos desprendibles. En esta categoría los adhesivos se adhieren rápidamente, y al desprenderse lo hacen limpiamente (no dejan residuos en el sustrato). El ejemplo más exitoso son las notas Post-It¹.
- Adhesivos semi permanentes o de uso general. Son los más comunes, aunque no tienen una buena resistencia al ambiente a largo plazo y su tiempo de vida es de unos cuantos meses. Las cintas y las etiquetas pertenecen a esta categoría.
- Adhesivos semiestructurales permanentes. Estos adhesivos tienen una gran adhesión y una buena resistencia al ambiente. Se dice que son permanentes cuando al desprender, el respaldo falla antes que la unión adhesiva.

En la industria, la formulación de los adhesivos sensibles a la presión tiene la siguiente formulación:

- **Polímero base.** Generalmente en la formulación de cintas y etiquetas, las aplicaciones con mayor demanda, se emplean copolímeros tipo A-B-A (termoplástico-elastómero-termoplástico), donde el bloque termoplástico posee una Tg mayor a la temperatura ambiente y el bloque elastomérico posee una Tg menor a la temperatura ambiente. A temperaturas mayores a la Tg del bloque termoplástico el sistema se funde, por lo tanto, disminuye la viscosidad, y al enfriarse a temperaturas menores de la Tg de dicho bloque se solidifica. Mientras que el bloque termoplástico proporciona cohesión o resistencia a desgarres, el bloque elastomérico, en combinación con la resina, es el que proporciona pegajosidad o adherencia al sistema

Comercialmente el bloque termoplástico más usado es de estireno, mientras que el bloque elastomérico puede ser insaturado, como el caso del isopreno o butadieno, o saturado, como el etilen-butadieno. Donde el segundo tipo de bloque elastomérico es más resistente a la degradación por radiación UV, O₃ u O₂. La estructura molecular del polímero puede definirse mediante el peso molecular, cantidad de estireno, proporción entre el estireno y el bloque elastomérico, estructura lineal o ramificada, número y tipo de bloques.

Los bloques que conforman al copolímero son termodinámicamente incompatibles, en consecuencia se forman zonas de dominio de estireno y de

¹ ® 3M Company.

elastómero. Así el entrecruzamiento físico forma una red tridimensional, ver Figura 3.3, la cual proporciona cohesión.

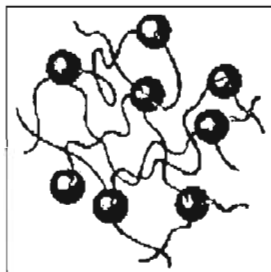


Figura 3.3: Interacciones del copolímero en bloque SBS. Zona de dominio de poliestireno (esferas 200-300 Å), zona de dominio de polibutadieno (líneas).

- **Resinas o pegajosantes (“tackifiers” es el término más usado).** Las resinas modifican la pegajosidad y las propiedades viscoelásticas del polímero. Las resinas deben tener un peso molecular moderado (entre 200 y 1, 500 g/mol) el cual da energía de cohesión y promueve el hinchamiento del polímero, así como una T_g alta (entre 60 y 115°C) para mantener la estructura vítrea y obtener buenas propiedades cohesivas. También se requiere una tensión superficial relativamente baja para mojar al sustrato.

Las resinas son el componente principal para variar y refinar tanto el desempeño como las propiedades de procesamiento de los adhesivos. Las resinas son frecuentemente los aditivos más importantes en la formulación, en términos de por ciento en peso así como en costo. El costo no se debe en su totalidad por el costo de los materiales *per se*, sino por el diseño de experimentos para determinar si las propiedades obtenidas con la resina son las deseadas.

Las resinas pueden ser, dependiendo de su origen:

- ❖ Naturales, algunas de las cuales son las resinas derivadas de ácidos orgánicos, los cuales pueden contener un isopropileno o un grupo metilo y vinilo, de terpeno y de resina ésteres. El resina no modificado generalmente es de baja calidad, debido a que sufren oxidación o cristalización. Sin embargo, la mayoría de los resinas se modifican mediante reacciones de polimerización, hidrogenación o esterificación para disminuir las insaturaciones y así evitar la oxidación y aumentar su estabilidad térmica. Un ejemplo de éster rosínico es el Foral 105 (resina hidrogenado de pentaeritrol éster).
- ❖ Sintéticas, las cuales se codifican en función del número de átomos de carbono por molécula de monómero, pueden ser derivadas de:
 - Resinas aromáticas.

- Resinas cumarona-indeno.
- Resinas aromáticas derivadas del petróleo.
- Otras.
- Resinas alifáticas derivadas del petróleo.

Las más comunes son las resinas C-9, C-5 ó (C-5)₂, aunque la mayoría de los productos giran en torno de penteno polimerizado y ciclopentano.

Es muy importante determinar la interacción o compatibilidad de la resina con el polímero base. La compatibilidad con el bloque elastomérico tiene como resultado un material pegajoso y flexible debido a la movilidad del bloque. La resina incrementa la fracción volumen de la fase elastomérica disminuyendo la concentración de los bloques termoplásticos e inhibiendo la formación de sus redes. Además la resina aumenta la Tg de la mezcla, en comparación con el elastómero. Un tipo de resina recomendable para los bloques elastoméricos es la resina rosin éster o resina de politerpeno. La resina compatible con la fracción termoplástica aumenta la fracción volumétrica de ésta aumentando la concentración de los bloques termoplásticos. En consecuencia, el material es rígido y poco pegajoso.

- **Aceites o Plastificantes.** Los aceites se usan para bajar la tensión superficial y disminuir la viscosidad del fundido.
- **Cargas.** Se usan para reducir el costo, evitar el envejecimiento y modificar las propiedades de flujo.

Es importante determinar si las resinas, aceites o cargas se asocian con una determinada fase del sistema de copolímeros en bloque. Muchas de las propiedades del adhesivo dependerán de la compatibilidad entre los componentes.

3.2. ASFALTOS MODIFICADOS

En este inciso se presenta en primer lugar una reseña de la industria del asfalto. En seguida se resalta la importancia del uso del asfalto modificado. Posteriormente se dan a conocer los componentes que conforman al asfalto solo y la dificultad que conlleva agregar un modificador.

3.2.1. HISTORIA.

El siglo XX fue de vital importancia en el desarrollo vertiginoso de la tecnología. Uno de los inventos con mayor impacto fue el del automóvil, el cual revolucionó el transporte terrestre y repercutió en el desarrollo de suficientes y eficientes caminos para satisfacer la necesidad de agilizar el transporte terrestre tanto de personas como de mercancías. La industria de la pavimentación, por ende, es una de las principales bases para lograr estos objetivos, y es aquí donde el asfalto tiene su mayor uso. Sin embargo, en la actualidad es muy deseable la optimización del dinero empleado en la construcción y el mantenimiento de los caminos.

En este sentido es necesario disponer de materiales con propiedades tales que tengan un tiempo de vida relativamente largo, al mismo tiempo que no tengan un gran impacto en su costo de producción. Con base a estas necesidades, se ha diseñado un material asfáltico, mezclando asfalto con polímeros modificadores, de los cuales los más usados son copolímeros en bloque estireno-butadieno-estireno (SBS). Al añadir una pequeña cantidad de estos polímeros (3-11%) al asfalto, el desempeño se ve ampliamente mejorado, considerando que el impacto en el costo de producción del asfalto modificado, en comparación con el asfalto solo, es saludable ya que se requiere de poco polímero. Algunas de las principales razones por las que se modifican los asfaltos son:

- Para obtener mezclas más flexibles a temperaturas de servicio bajas y reducir la fractura o fisuramiento térmico por contracción a bajas temperaturas. Cuando un pavimento se enfría rápidamente se contrae, ya sea en un solo evento climático o por la acumulación de ellos, los esfuerzos internos causan fracturas perpendiculares al flujo vehicular.
- Para reducir los daños por humedad. La humedad penetra al pavimento (e.g. por medio de las fracturas) y puede romper el enlace entre el asfalto y el sólido (granito), causando que el pavimento se desintegre.
- Para obtener mezclas más resistentes a altas temperaturas y reducir el acanalamiento. El acanalamiento son depresiones permanentes en la trayectoria

de las llantas, una de las causas es la sensibilidad del asfalto a la temperatura. Son comunes en zonas donde se frena y se detiene el tráfico, e.g. un tope al final de una bajada.

- Para reducir la viscosidad a temperaturas de servicio.
- Para mejorar la resistencia a la abrasión de las mezclas.
- Para mejorar la resistencia a la fatiga de las mezclas. Fatiga es el disminución de las propiedades mecánicas después de que se ve expuesto el material a aplicación de esfuerzos repetitivos. Una consecuencia de la fatiga es la fractura o fisuramiento longitudinal, generalmente siguiendo la trayectoria de las llantas.
 - Para mejorar la resistencia a la oxidación y el envejecimiento. Esto se refleja en la escasa adherencia del cemento asfáltico al material pétreo. Cuando partículas sólidas sueltas (conocidas como “agregado” e.g. granito) se “deshilan o deshacen” en la superficie o bordes del pavimento, causan depresiones las cuales pueden verse afectadas por la humedad. Este problema surge como causa del envejecimiento del asfalto, o al hecho de que no hay un buen enlace entre el asfalto y las partículas sólidas o agregados, entre otros.
 - Para aumentar la estabilidad en el almacenamiento. Al ser compatibles los modificadores con el asfalto, se obtiene una mezcla homogénea la cual es más estable durante el almacenamiento.
 - Para reducir los costos de mantenimiento de los pavimentos.
 - Para reducir el espesor de los pavimentos.

Para ejemplificar el beneficio del uso de asfalto modificado, a continuación se presenta la comparación del espesor entre una carpeta de asfalto solo y otra con asfalto modificado: en un sistema típico de asfalto solo el espesor de la carpeta es en promedio 10 cm., mientras que un sistema con asfalto modificado se obtiene una microsuperficie de entre 10 a 30 mm. También se presenta una gráfica que compara los tiempos de vida de servicio entre el asfalto solo y modificado, ver Figura 3.4.

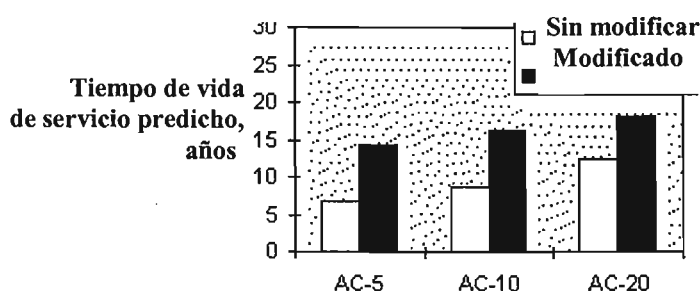


Figura 3.4: Comparación del tiempo de vida de servicio del asfalto solo versus asfalto modificado, en el estado de California, EUA.

Basándose en reportes de la compañía Koch de los costos del AM con Stylink (copolímero SB), a pesar que en promedio el costo inicial es 16% superior al asfalto-solo, el tiempo de vida de servicio del AM aumenta un 25%. Es decir, se recupera el gasto “extra” inicial dentro de los primeros años de vida de servicio del AM, es conveniente resaltar que la prolongación del tiempo es tal que tiene un impacto favorable para el constructor, ya que éste ahorra una considerable cantidad de dinero a largo plazo. Como se puede observar en una investigación que compara la duración entre secciones pavimentadas con asfalto solo y modificado en Canadá, ver Figura 3.5.

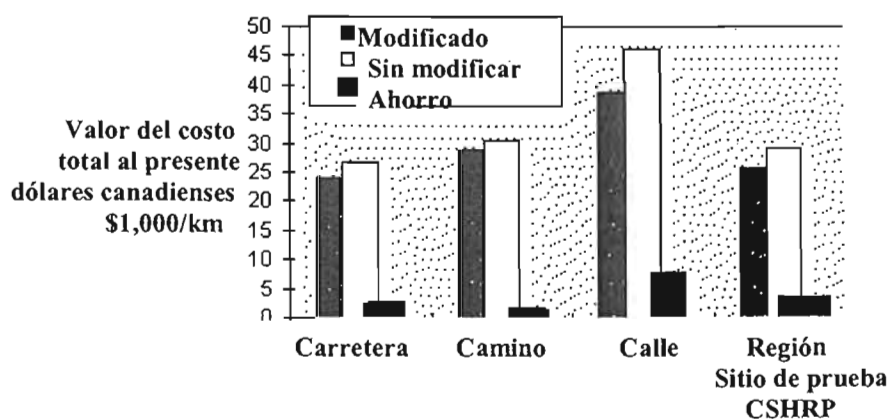


Figura 3.5: Ahorro \$/km al usar asfalto modificado en distintos tramos.

En conclusión, el asfalto modificado es una mezcla de asfalto solo con un modificador, mediante el cual se procura mejorar las propiedades del primero.

3.2.2. ASFALTO MODIFICADO CON ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO.

Asfalto es el nombre genérico con el que se conoce a los residuos del petróleo, ver Figura 3.6, por lo tanto su composición depende de la zona geográfica de la que se extrae éste. El asfalto es una mezcla compleja que varía bastante en su composición, en esta mezcla se tiene tanto hidrocarburos saturados no polares como sistemas de anillos aromáticos condensados muy polares. En general, la mayoría de los asfaltos están conformados por hidrocarburos con pesos moleculares entre 500 g/mol y 3,000 g/mol. Contienen 79-88 % en peso de C, 7-13 % en peso de H, con una relación C/H entre 0.8 y 0.9, desde trazas hasta 8 % en peso de S, 2-8 % en peso de O, desde trazas hasta 3 % en

peso de N y trazas metálicas tales como hierro (Fe), níquel (Ni), vanadio (V), calcio (Ca), titanio (Ti), magnesio (Mg), sodio (Na), cobalto (Co), cobre (Cu), estaño (Sn) y zinc (Zn). La proporción en la que aparecen los distintos átomos contribuyen a las diferencias físicas entre los diferentes asfaltos debido a que imparten funcionalidad y polaridad.

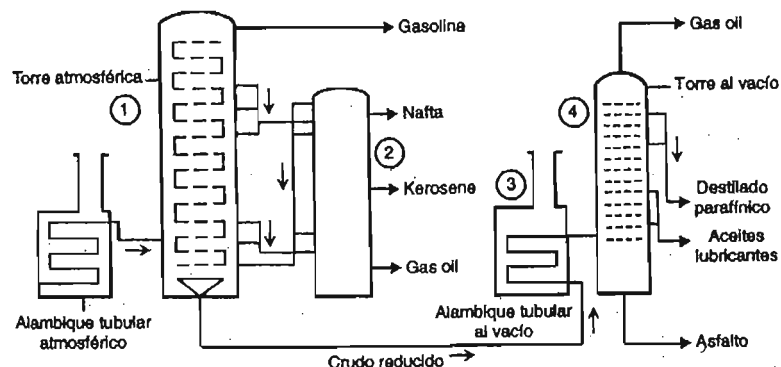
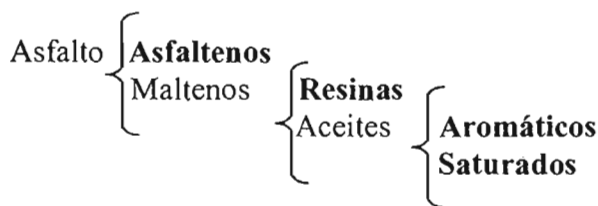


Figura 3.6: Destilación del petróleo para la obtención del asfalto.

Debido a este gran número de constituyentes y a las interacciones moleculares que se dan entre ellos, no se ha logrado una separación completa de los compuestos que lo conforman. Corbett (1968) propuso fraccionar al asfalto en familias, tomando como base las diferencias en polaridad.

Así el asfalto se puede separar en cuatro fracciones: la primera son los **asfaltenos**, los cuales se separan por precipitación con n-heptano; las resinas, aromáticos y saturados son las otras tres especies químicas que se pueden separar por cromatografía de capa fina utilizando para ello disolventes de diferente polaridad y aromaticidad tales como mezclas de tolueno/metanol 50/50, tolueno y n-heptano; a este conjunto se les conocen como los **maltenos**.

En resumen, el asfalto se puede considerar como una mezcla conformada por la composición S.A.R.A, (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos).



Los **asfaltenos**, entre el 5 y 25% del asfalto, se encuentran como sólidos negros con un peso molecular entre 1,000 y 100,000 g/mol. Están constituidos por estructuras cíclicas, aromáticos, con partículas de nitrógeno, oxígeno, azufre y metales, y cadenas de alquilo ramificadas. Se han postulado modelos de las estructuras de los asfaltenos, de las cuales se presentan dos en la Figura 3.7 a) y b), así como el modelo tridimensional de este último en la Figura 3.8.a).

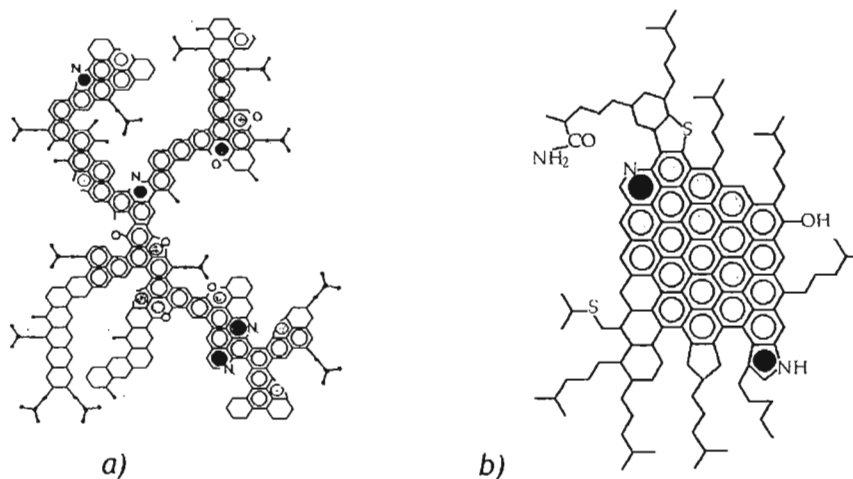


Figura 3.7: Estructura molecular del asfalteno del crudo: a) Maya (Mexico), propuesta por Altamirano y colaboradores, b) Venezolano, propuesta por Carbognani.

Debido a la naturaleza de los asfaltenos, se ha encontrado que una de las propiedades de los sistemas con sistemas aromáticos peri-condensados es la atracción entre los electrones p del sistema. En general, del análisis de difracción de rayos X, los asfaltenos se agregan formando hasta 4 capas como se observa de la Figura 3.8. b).

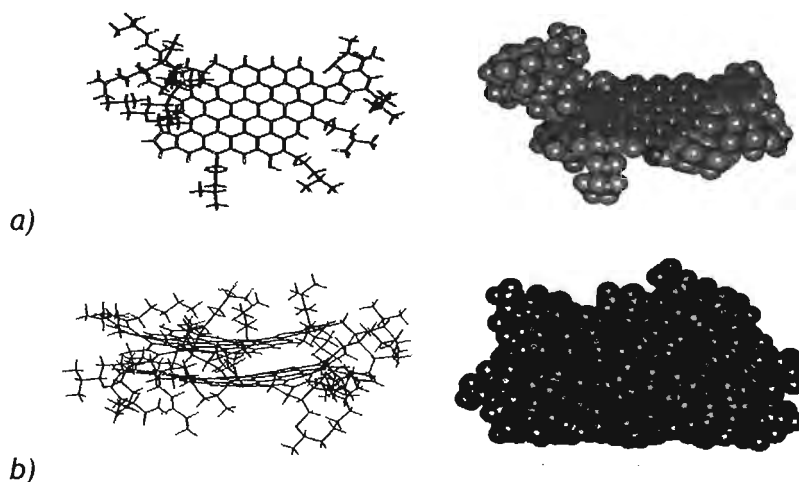


Figura 3.8: Modelo tridimensional de asfalteno del crudo venezolano a) una molécula, b) agregado de moléculas.

Los **maltenos** son menos polares y con menor peso molecular que los asfaltenos. Se les considera como aceites lubricantes y presentan estructuras de cicloalcanos condensados y anillos aromáticos con cadenas laterales de diferentes longitudes. Las **resinas**, entre el 15 y 30% del asfalto, principalmente son grupos aromáticos muy polares. El número de los átomos de nitrógeno y azufre son importantes. En esta fracción los pesos moleculares se encuentran alrededor de 1,500 g/mol.

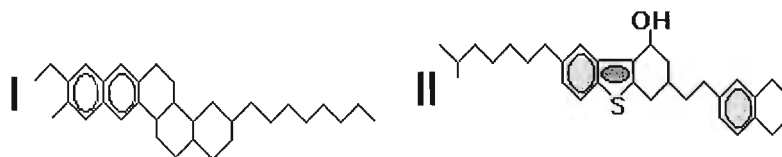


Figura 3.9: Modelos de la estructura molecular promedio de las resinas.

Los **aceites** están constituidos principalmente por cadenas saturadas, parafinas lineales o ramificadas, cicloparafinas, aromáticos y naftenos. Los pesos moleculares varían entre 200 a 5,000 g/mol. Los **aromáticos**, entre el 40 y 65% del asfalto, son aromáticos no polares o naftenos con un peso molecular entre 200 a 3,000 g/mol, ver Figura 3.10. Los **saturados**, entre el 5 y 20% del asfalto, son hidrocarburos alifáticos y alquilos cíclicos (naftenos) substituidos con un peso molecular entre 200 y 5,000 g/mol, ver Figura 3.11.

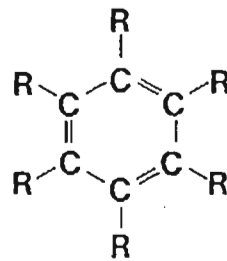


Figura 3.10: Modelos de la estructura molecular promedio de las aromáticos, C = carbono, R = cadenas aromáticas o nafténicas.

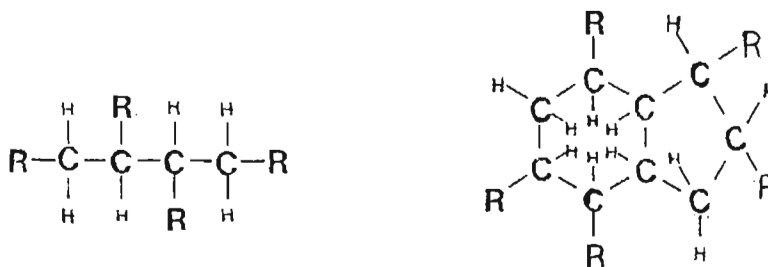


Figura 3.11: Modelos de la estructura molecular promedio de las saturados, C = carbono, H = hidrógeno, R = cadenas alifáticas o nafténicas.

Las proporciones entre los distintos componentes determinan el carácter físico-químico del asfalto, así como su comportamiento con los diferentes tipos de polímeros modificadores. Por ejemplo, se considera que los asfaltenos son responsables de la resistencia y dureza; las resinas son responsables de la adhesión y ductilidad; y los aceites son responsables de la viscosidad y fluidez. A su vez, el contenido de asfalto determina la estabilidad del asfalto; a bajos contenidos de asfaltenos (< 20%) se tiene una mezcla homogénea, cualidad deseada cuando se almacena el asfalto.

Cada fracción del asfalto tiene un parámetro de solubilidad característico, como se observa en la Tabla 3.1, este parámetro es un parámetro de interacción y el valor del parámetro de solubilidad es mayor conforme aumentan las fuerzas intermoleculares. Por lo tanto es de esperar grados de miscibilidad o compatibilidad diferentes en función del agente modificador.

En general se considera a los asfaltos como un **sistema micelar**, ver Figura 3.12, en el cual el asfalteno está rodeado por resinas en un medio de saturados y aromáticos. El volumen de la micela en función de la capa de resinas que rodean al asfalteno depende de la temperatura y la cantidad de resinas.

Tabla 3.1: Parámetros de solubilidad de Hildebrand de los componentes del asfalto y de los bloques del copolímero estrella SBS.

Componente del asfalto modificado	δ_p (cal ^{1/2} /cm ^{3/2})	Polímero	δ_p (cal ^{1/2} /cm ^{3/2})
Saturados	8.5-9.8	PS	9.1-9.7
Resinas (aromáticos polares)	9.3-11.0	PB	8.1-8.6
Aromáticos (aromáticos nafténicos)	10.7-13		
Asfaltenos	12.2-16		

Los maltenos consisten de aromáticos polares (Resinas), aromáticos nafténicos (Aromáticos) y saturados.

Tabla obtenida de Ho y colaboradores (1997).

Entre menor sea la temperatura y mayor sea la cantidad de asfaltenos la capa de resinas es mayor (la fase de maltenos se vitrifica, $T_{g\text{maltenos}} \sim 20^\circ\text{C}$), por ende se obtiene una estructura compacta manifestándose una simplicidad termoreológica. La relajación en estas temperaturas, según Leseur (1996), está relacionada con la transición viscoelástica-elástica o relajaciones tipo- β . A temperaturas altas ($T > 50^\circ\text{C}$) la capa de asfaltenos es menor y Leseur propone que el comportamiento corresponde a la transición de movimientos browniano/no-browniano de los asfaltenos, o relajaciones tipo- α newtoniana/viscoelástica, manifestándose en una complejidad termoreológica.

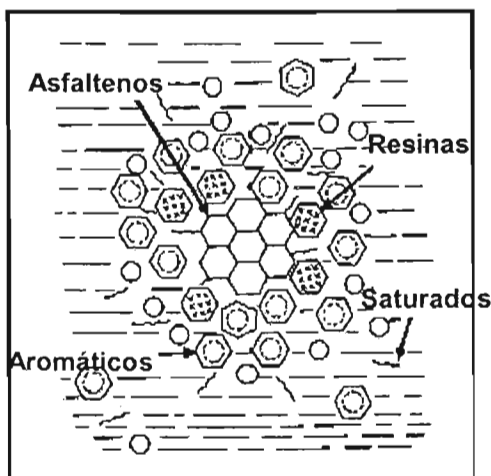


Figura 3.12: Modelo del sistema micelar del asfalto, los asfaltenos están rodeados por resinas en un medio de maltenos.

Aunque la mejor manera de representar la morfología de la micela de asfaltenos es en forma de disco, se ha encontrado que la cantidad de aromáticos es determinante en la forma de la micela, en la cual a mayor cantidad de aromáticos la micela puede tener una estructura en forma de disco, cilíndrica o esférica, como se muestra en la Figura 3.13.

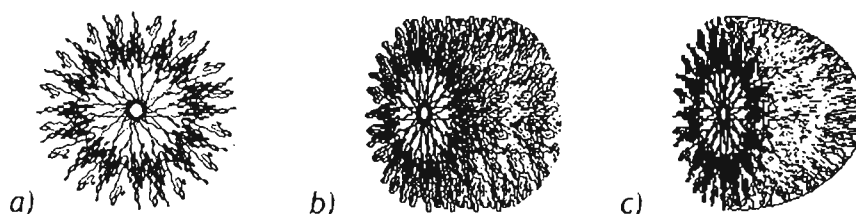


Figura 3.13: Forma de la estructura de la micela del asfalto a) de disco, b) cilíndrica, c) esférica.

En el caso que el asfalto contenga una cantidad pequeña de asfaltenos, las micelas se mueven con libertad en un medio homogéneo. Este tipo de asfalto se les conoce como **tipo sol**, ver Figura 3.14 a), los cuales son sensibles a la temperatura y cumplen con el principio de superposición tiempo-temperatura, PSTT. Si el asfalto presenta una gran cantidad de asfaltenos, las micelas se interconectan formando redes. Este tipo de asfaltos se denominan **tipo gel**, ver Figura 3.14. b), al estar más estructurados tienen mayor rigidez, tienen un espectro de relajación mayor, y en general no se aplica el PSTT.

Los asfaltos con una cantidad entre el 15 y 25% de asfaltenos se les denomina **tipo sol-gel**, es decir, con un comportamiento intermedio. Los asfaltos cumplen con la ley coloidal expresada por medio del índice coloidal (IC) o la razón entre los constituyentes dispersados (aromáticos + resinas) y los constituyentes dispersantes (saturados + asfaltenos). A mayor valor del índice coloidal, mayor será la estabilidad de los asfaltenos por las resinas.

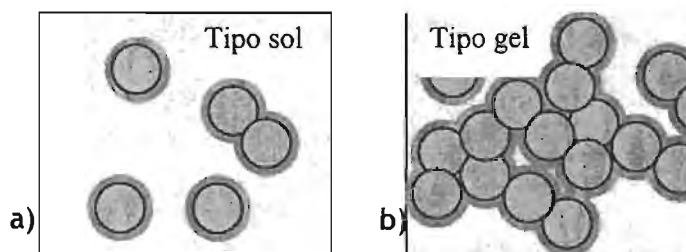


Figura 3.14: Asfalto tipo a) sol, b) gel.

Se han propuesto una gran variedad de materiales para modificar las propiedades del asfalto, y así obtener una mezcla con mejores propiedades. En la actualidad, uno de los modificadores de asfalto más usado es el copolímero en bloque estireno-butadieno-estireno (SBS), en forma de “estrella”, ver Figura 3.15, (aunque algunos autores han expresado que tiene limitaciones en cuanto a aspectos económicos y técnicos, tales como la disminución en la resistencia a la penetración, especialmente a altas temperaturas y su sensibilidad al envejecimiento térmico).

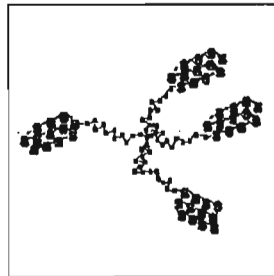


Figura 3.15: Representación de un copolímero en bloque SBS “estrella”. Bloque de estireno (●) y bloque de butadieno (◦), enlaces (—).

El asfalto modificado con SBS es considerado por algunos investigadores como un sistema multifásico: una *fase de asfalto*, cuya composición es diferente a la del asfalto solo original, y una fase de SBS hinchado con una parte de los constituyentes del asfalto que son compatibles con él, los cuales se identifican en general con los maltenos. Esta segunda fase está constituida por otras dos partes: el *poliestireno hinchado* y el *polibutadieno hinchado*. Por lo tanto es un sistema trifásico. Se pueden tener sistemas de dos fases: por ejemplo se puede producir un asfalto modificado “sin fase polimérica”, es decir, *bajo contenido de polímero*, en el cual la fase continua o matriz es el asfalto y la fase dispersa es el polímero, el polímero dispersado mejora las propiedades del asfalto tanto a bajas (el módulo elástico es menor) como en altas temperaturas (el módulo elástico es mayor). Este tipo de material se usa como pavimento. Un segundo tipo consiste en un sistema “sin asfalto”, es decir, *alto contenido de polímero*, en este caso la fase continua es el polímero y el asfalto es la parte dispersa, en estas condiciones se habla más bien de un adhesivo termoplástico y no de un asfalto modificado, y sus propiedades dependen del polímero principalmente, estos materiales se usan primordialmente como impermeabilizante de techos.

Los asfaltos modificados en general, se preparan mezclando el asfalto y el modificador a temperaturas altas, aproximadamente 180°C, y bajo agitación constante de 800 rpm. El tiempo de mezclado depende de la compatibilidad entre los componentes y de la cantidad relativa de ellos, en general se mezcla por cuatro horas.

Como conclusión, al adicionar o mezclar el asfalto con otro material (por ejemplo, un SBS), se obtiene una mezcla más compleja que el asfalto solo, no solo porque se tiene otro componente, sino además por la interacción que puede ocurrir entre los diferentes componentes del asfalto y el material en cuestión, ver Figura 3.16.

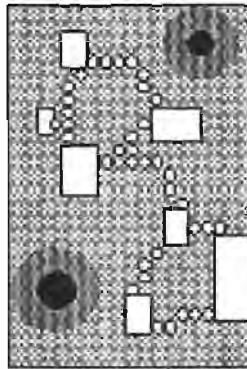


Figura 3.16: Representación de la interacción de la mezcla asfalto-SBS. Los rectángulos indican zonas de dominio de poliestireno y los pequeños círculos blancos las zonas de dominio de polibutadieno. Los círculos negros representan los agregados de asfaltenos. Los aceites que conforman al asfalto hincharán la fase de poliestireno, teniendo como efecto una simulación de una mayor concentración de poliestireno, el volumen del polímero aumenta hasta 9 veces al mezclarse con el asfalto.

Los asfaltos modificados con estireno-butadieno-estireno no son homogéneos y manifiestan una separación de fases entre el copolímero y el asfalto a temperaturas altas, por lo tanto, no tiene un buen desempeño en ambientes muy cálidos u oxidantes, ni bajo cargas de tráfico pesado (e.g. una carretera), ni es estable en su almacenamiento a temperaturas elevadas. Una solución es vulcanizar, mediante los enlaces de sulfuro o polisulfuro se obtiene el entrecruzamiento químico entre el asfalto y el copolímero. Se ha propuesto que una porción del azufre en el asfalto reacciona químicamente, otra porción se disuelve y la última porción se encuentra disperso en su forma cristalina. Se forman enlaces entre las dobles ligaduras del polibutadieno, y los aromáticos polares y nafténicos (fracciones de aromáticos y de resinas): $Ar-SS-Ar$, $Ar-(S)_x-Ar$, el entrecruzamiento químico resultante forma un asfalto más rígido.

3.3. REOLOGÍA

En este inciso se presenta un resumen de los fundamentos de reología usados en este trabajo, como lo es el concepto de flujo cortante, las funciones materiales dinámicas G' y G'' . En seguida, brevemente se explica el principio de superposición tiempo-temperatura y las zonas de una curva maestra. Por último, abreviadamente se explican algunos modelos reológicos.

3.3.1. FUNDAMENTOS

A pesar que todos los días se está en contacto con fluidos, es difícil dar su definición. Una definición formal de **fluido** es el de una sustancia que se deforma continuamente al aplicársele un esfuerzo sin importar su orden de magnitud. Ahora bien, esta definición abarca las fases líquidas y gaseosas, ya que un sólido es aquel material que se deforma al aplicársele un esfuerzo, pero esta deformación no es función del tiempo.

Como se puede observar es de suma importancia la relación entre el esfuerzo y la deformación de un material. La rama de la ciencia que estudia esta relación es la **reología**, concepto que surge recientemente (circa 1920).

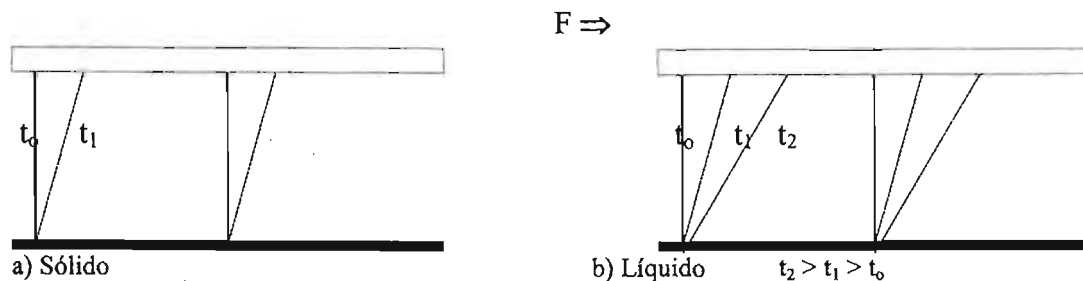


Figura 3.17: Comportamiento de un sólido y un líquido al aplicárseles un esfuerzo.

De la Figura 3.17, el tiempo de observación es un factor muy importante para determinar si un material es sólido o líquido. Supóngase que se deforma constantemente y a una cierta temperatura, los arreglos moleculares que imperaban en éste debido a la deformación se han reestructurado, se encuentra en un estado lejos del equilibrio, el material está bajo un esfuerzo. Después de un tiempo las estructuras del material empiezan a reacomodarse tendiendo a obtener su estructura original, es decir, empiezan a relajar el esfuerzo.

Este tiempo de relajación, λ , es característico de cada material. Sin embargo existe otro tiempo de considerable importancia, el del experimento, es decir el de observación. Ahora bien, si el material tiene un tiempo de relajación muy largo y el tiempo en el que se observa el experimento es muy corto, parecerá que el material es sólido. Sin embargo, si el tiempo de relajación del material es pequeño y el tiempo de observación es largo parecerá que el material es líquido. Pongamos de ejemplo el desarrollo experimental para determinar si una montaña es un sólido o un líquido. Para nosotros humildes mortales nos parecen inmóviles, sin embargo, digamos para un inmortal (o Dios) el cual tendría el suficiente tiempo y hasta de sobra para observar el experimento, éste concluiría que las montañas fluyen ante Él. Este concepto se expresa por medio del **número de Déborah**, el cual se define como la razón entre el tiempo de relajación característico del material λ y el tiempo de observación t .

Ecuación 3.1: Número de Déborah

$$De = \frac{\lambda}{t}$$

El valor del Numero de Déborah da una noción de la forma en la que se comporta el material. Si $De \rightarrow \infty$, en este caso el material tiene un tiempo característico muy largo y el tiempo en el que observa el experimento es muy corto, parecerá que el material es sólido. Si $De \rightarrow 0$, el tiempo característico del material es pequeño y el tiempo de observación es largo, por lo tanto, el material es un fluido. Si $De \rightarrow 1$, el material es **viscoelástico**, se comporta como sólido y como líquido, existe una dependencia de la respuesta del material con el tiempo.

3.3.2. FLUJO CORTANTE OSCILATORIO

Las ecuaciones constitutivas, expresión que relaciona el esfuerzo en un fluido con el historial de la deformación (las diferencias entre los materiales se encuentran en estas ecuaciones, ya que es una ecuación específica del material en la cual se indica como el esfuerzo y la deformación se relacionan), se pueden encontrar realizando experimentos en los cuales se escoge el campo de flujo, cortante o elongacional, que se ejercerá en el fluido. Las respuestas del material al flujo impuesto son función del tiempo, deformación o rapidez de deformación.

El flujo cortante es un flujo muy usado en reología y en especial los químicos, ingenieros químicos y en materiales, usan ampliamente el **flujo cortante oscilatorio o dinámico** para caracterizar fluidos. En la Figura 3.18 se muestra un esquema del perfil de velocidades en un flujo cortante oscilatorio, el flujo es rectilíneo, y la velocidad sólo varía en una dirección 2, en este ejemplo. Las líneas de camino en el flujo cortante son paralelas.

Este tipo de flujo se puede producir al colocar al fluido entre planos paralelos y hacer que un plato se mueva a cierta velocidad.

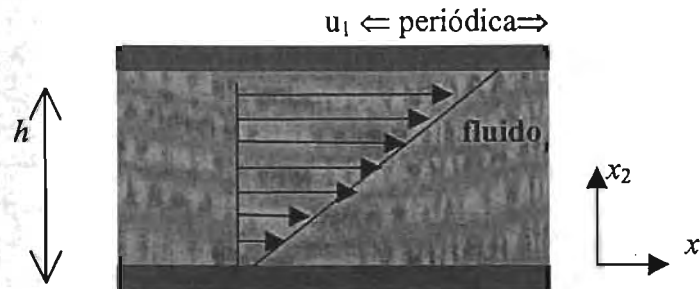


Figura 3.18: Representación esquemática del flujo cortante oscilatorio con $\underline{u} = (u_1, 0, 0)$, $u_1 = \gamma x_2$, donde γ es la deformación ($\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$, $\gamma_0 = \gamma_0' / \omega$), u es la velocidad, x_2 es la posición. La dirección 1 es la dirección en la que se mueve el fluido, la dirección 2 es la del gradiente y la dirección 3 es la dirección neutral. El plano que contiene las direcciones 1 y 2 se llama “plano de deformación”.

En el flujo cortante oscilatorio la función dependiente del tiempo y de la rapidez de deformación es periódica, la velocidad se define como $\underline{u} = (u_1, 0, 0)$, $u_1 = \gamma x_2$, donde γ es la deformación $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ ($\gamma_0 = \gamma_0' / \omega$, $\gamma' = \gamma_0 \omega \cos (\omega t)$), u es la velocidad, x_2 es la posición, ω (rad/s) es la frecuencia y γ_0 es la amplitud de deformación. Este tipo de flujo se obtiene experimentalmente en la geometría de platos paralelos, ver Figura 3.19.

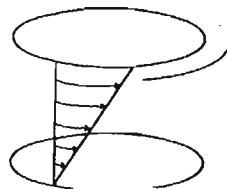


Figura 3.19: Flujo cortante en geometría de platos paralelos.

3.3.3. FUNCIONES MATERIALES DINÁMICAS

Al aplicar a una muestra la deformación a amplitudes pequeñas, el esfuerzo cortante producido por la onda será sinusoidal con la misma frecuencia que la onda de entrada. Sin embargo, el esfuerzo cortante no estará en fase con la onda de esfuerzo aplicado, porque se retarda la respuesta.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen} (\omega t - \delta)$$

donde δ da la diferencia de fase entre las ondas de deformación y la del esfuerzo resultante.

Las funciones de parámetros cinemáticas (u, x) que caracterizan el comportamiento reológico de un fluido se les conoce como funciones materiales y son propias del material. Las **funciones materiales dinámicas** de un material se definen en base a la relación de deformación-esfuerzo sinusoidales. Cabe mencionar que las funciones materiales son una herramienta con la cual se pueden realizar controles de calidad al comparar las funciones materiales de las muestra con una base de datos y concluir si el material es apropiado para una determinada especificación; o un análisis cualitativo en el que se puede concluir a que se debe el comportamiento físico del material tomando como base la comparación de los datos de éste con los datos reportados en la literatura de varios fluidos. Por último, los datos de las funciones materiales se pueden modelar, por ejemplo realizar los cálculos mediante ecuaciones constitutivas, los resultados se comparan con los datos experimentales y permiten determinar si el modelo que se propuso es adecuado. En conclusión, las funciones materiales (mediciones viscoelásticas) dan una información respecto a la relación entre las propiedades del material y su desempeño.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t - \delta)$$

usando identidades trigonométricas se puede expresar la ecuación anterior como,

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) = \sigma_0 \cos(\delta) \text{sen}(\omega t) + \sigma_0 \text{sen}(\delta) \cos(\omega t)$$

rearrreglando,

$$\sigma(t) = G' \gamma_0 \text{sen}(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t)$$

Al expresar el esfuerzo en esta forma, se puede observar que hay una parte de la onda del esfuerzo que está en fase con la deformación impuesta (proporcional a $\text{sen}(\omega t)$) y una porción de la onda de esfuerzo que está fuera de fase con la deformación impuesta (proporcional a $\cos(\omega t)$). Es decir, el esfuerzo es la suma del componente en fase y el componente fuera de fase de la deformación.

La respuesta del esfuerzo descrita en la ecuación está constituida por partes elásticas (proporcionales a la deformación) y viscosa o Newtoniana (proporcional a la rapidez de deformación). En conclusión los experimentos cortantes oscilatorios son los más adecuados para caracterizar materiales viscoelásticos.

Las funciones materiales dinámicas viscoelásticas se definen como el **módulo de almacenamiento o elástico o en fase $G'(\omega)$** y el **módulo de pérdida o viscoso o fuera de fase $G''(\omega)$** . El módulo de almacenamiento o elástico $G' = (\sigma_0/\gamma_0) \cos \delta$ es una medida de la energía almacenada del fluido, o término en fase a la deformación. El módulo de relajación o viscoso $G'' = (\sigma_0/\gamma_0) \sin \delta$ es una medida de la energía disipada o pérdida del fluido, o término desfasado a la deformación.

Las funciones materiales dinámico-viscoelásticas, son de interés práctico ya que el desempeño de los materiales se pueden relacionar con los parámetros viscoso o elástico. Por ejemplo, en el caso de los asfaltos el módulo viscoso G'' está relacionado con las deformaciones permanentes a altas temperaturas, además indica la resistencia que tendrá a fracturas asociadas a la fatiga.

Para materiales viscoelásticos las funciones materiales, G' y G'' , dependen de la frecuencia (ω). Al medir la dependencia de la frecuencia de los módulos de almacenamiento y relajación, se obtiene información de la escala de tiempo de los procesos mecánicos de relajación. Los módulos se relacionan mediante la siguiente ecuación:

Ecuación 3.2: Módulo de fase

$$G''(\omega) / G'(\omega) = \tan(\delta)$$

donde δ es el **ángulo o módulo de fase o pérdida**, indica el desfaseamiento entre la deformación (γ) aplicada (dato de entrada) y la respuesta del esfuerzo (σ) (dato de salida) ver Figura 3.20.

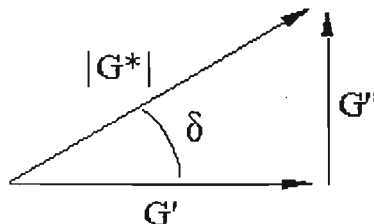


Figura 3.20: Relación trigonométrica entre los módulos G' , G'' , G^* , δ .

Para materiales elásticos $\delta = 0^\circ$, mientras para materiales viscosos $\delta = 90^\circ$. Por esta razón es importante describir o caracterizar las propiedades visco-elásticas del asfalto. A su vez la tangente de pérdida $\tan(\delta)$ es sensible a cambios estructurales. La $\tan \delta$ es una función directa de la temperatura, y aumenta al aumentar la temperatura, por ejemplo en un polímero sin entrecruzamientos a altas temperaturas se llega fácilmente a una deformación permanente, sin embargo en un polímero entrecruzado se previene la deformación

permanente y disminuye el valor de la tangente de pérdida.

Ahora bien, si el esfuerzo (σ) se expresa como complejo (σ^*),

$$\sigma^* / \gamma^* = G^* = G' + iG''$$

$$G'(\omega) = G^*(\omega) \cos(\delta)$$

$$G''(\omega) = G^*(\omega) \sin(\delta)$$

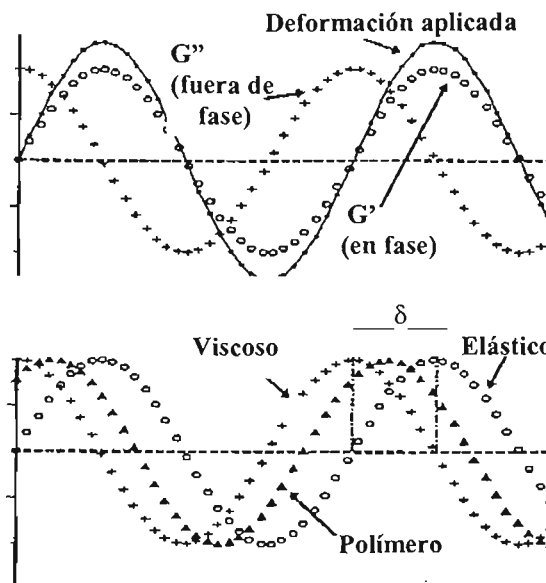


Figura 3.21: Módulos (G' , G'') y deformación *versus* tiempo. G' es el módulo de almacenamiento, es el término en fase con la deformación y es una medida de la energía elástica almacenada en el fluido; G'' es el módulo de relajación, es el término fuera de fase y es una medida de la energía disipada; δ es el ángulo o módulo de fase o pérdida e indica el desfaseamiento entre la energía perdida y almacenada G'' / G' (distancia entre las mesetas).

3.3.4 PRINCIPIO DE SUPERPOSICIÓN TIEMPO-TEMPERATURA (CURVAS MAESTRAS)

La aplicación de una deformación pequeña es una herramienta analítica importante para cuantificar la movilidad molecular, o tiempo de relajación, de los materiales viscoelásticos. El flujo cortante oscilatorio de pequeña amplitud es uno de los experimentos

de deformación pequeña más usados, por su sensibilidad a las propiedades moleculares como el peso molecular o entrecruzamientos. Esta prueba mide las propiedades reológicas de los materiales en el llamado límite de **viscoelasticidad lineal**. En este límite las deformaciones son resultado de una superposición lineal o aditiva, es decir, el efecto de dos o más deformaciones son el resultado de la suma de los efectos de cada esfuerzo individual, concepto conocido como el **Principio de Boltzmann**. Gracias al cual es posible formular ecuaciones constitutivas para materiales que se encuentren en este límite viscoelástico lineal.

Las funciones materiales dinámicas viscoelásticas además de depender de la frecuencia, lo son en gran medida de la temperatura. Los módulos $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ son función de la escala de tiempo de la deformación a través de la frecuencia, $\omega = 1/t$. A su vez también son función de la temperatura a través de los tiempos de relajación λ_i y los parámetros de módulos, g_i , que caracterizan la respuesta del material. A su vez es posible realizar graficas de módulos *versus* temperatura manteniendo constante la frecuencia, o gráficas de módulo *versus* frecuencia, manteniendo la temperatura constante.

La dependencia de las funciones con la temperatura se pueden relacionar si definimos una función $a_T(T)$ la cual representa la dependencia de la temperatura de los tiempos de relajación λ_i . A su vez, se puede definir la función densidad $\rho(T)$ la cual representa la dependencia de la temperatura de los tiempos de relajación g_i . Entonces si graficamos $G'/\rho T$ y $G''/\rho T$ *versus* $a_T\omega$ son independientes de la temperatura.

Esto se conoce como **principio de superposición tiempo-temperatura**, (PSTT), o método de variables reducidas. La gráfica de G' y G'' *versus* frecuencia, manteniendo la temperatura constante, se le conoce como **curva maestra**, la cual establece la equivalencia de realizar la medida del módulo durante un tiempo t_0 , tanto a una temperatura T_0 como a una T_1 , y haber realizado la medición del módulo a la temperatura T_0 por un tiempo mayor a t_0 . Esto tiene una aplicación práctica. El intervalo de frecuencias de los equipos experimentales tienen un límite, gracias a este principio se puede ampliar notablemente el intervalo. En la Figura 3.5 se muestra la construcción de una curva maestra.

El **factor de corrimiento horizontal**, es decir de frecuencia, se le denomina a_T ; el subíndice T indica que se está tomando como referencia una cierta temperatura. El valor del factor de corrimiento se determina mediante mediciones de viscosidad a rapidez de corte bajos. Cuando la viscosidad es independiente de la rapidez de corte se le llama viscosidad "newtoniana".

$$\eta_0(T) = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(T, \dot{\gamma})$$

$$a_T = \eta_0(T) / \eta_0(T_0)$$

El factor de corrimiento horizontal es dependiente de la temperatura, y en una gráfica semilogarítmica $\log(a_T)$ versus T se puede observar cómo los procesos de relajación cambian con la T ; esta es una forma de medir la susceptibilidad del sistema al cambio de temperatura.

Para calcular a_T , Williams, Landel & Ferry propusieron [Williams y colaboradores (1955)] una expresión que se conoce como la ecuación WLF:

$$\text{Log } a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0}$$

donde la temperatura de referencia, T_0 , es característico del material, C_1 y C_2 son constantes que dependen del material. La ecuación WLF, considera una expansión lineal del volumen libre. A mayor volumen libre hay una mayor movilidad, por ende una menor viscosidad. El intervalo de aplicación corresponde a temperaturas mayores que la temperatura de transición vítrea ($T > T_g$).

Otra forma de expresar la dependencia de a_T respecto de T es básicamente una del tipo Arrhenius.

$$a_T = \exp \left(\frac{\Delta H}{R} (T^{-1} - T_0^{-1}) \right)$$

donde ΔH es la energía de activación.

Este modelo se utiliza también cuando $T > T_g$ y cuando el sistema exhibe un comportamiento newtoniano.

En cada caso es conveniente determinar la ecuación más adecuada para obtener el factor de corrimiento horizontal, a_T , ya que es el que ha demostrado tener mayor efecto en la construcción de las curvas maestras.

Por lo que respecta al **factor de corrimiento vertical**, b_T , es importante empezar diciendo que no tiene la importancia que tiene a_T . Se considera que su origen se debe al cambio de volumen que sufre la muestra al variar la temperatura (de medición) y como el módulo se define por área de sección transversal, se debe hacer la corrección correspondiente. El factor de corrimiento vertical tiene la siguiente expresión:

$$b_T = \frac{\rho_0 T_0}{\rho T}$$

Considerando los dos factores de corrimiento, el horizontal y el vertical, por lo que en general el módulo se expresa de la siguiente forma,

$$G^*(\omega, T_0) = \frac{\rho_0 T_0}{\rho T} G^*(\omega a_T, T)$$

donde G^* es el módulo complejo, ρ_0 es la densidad medida a la temperatura de referencia T_0 , ρ es la densidad medida a la temperatura T , ω es la frecuencia medida a T_0 , y ωa_T es la frecuencia corregida.

Por ésto el factor de corrimiento vertical toma en cuenta la variación en el número de cadenas por unidad de volumen al variar T a través de la relación $\rho_0 T_0 / \rho T$.

El uso del principio de superposición tiempo-temperatura (PSTT) puede aumentar el intervalo de medición del instrumento, superando limitaciones de tiempo e instrumentales. También es una herramienta para conocer el desempeño a largo plazo de los adhesivos o asfaltos, ya que con este principio se construyen las curvas maestras, ver Figura 3.22.

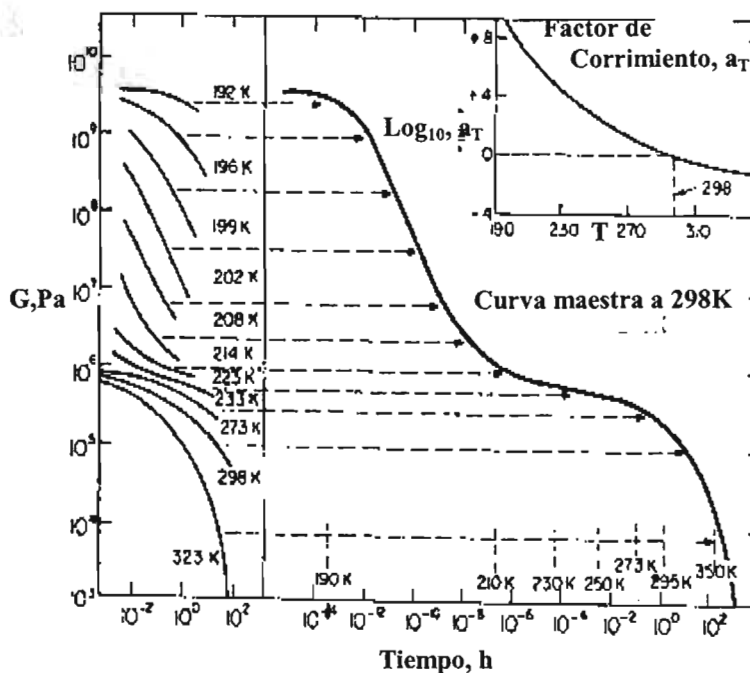


Figura 3.22: Construcción de una curva maestra.

En ocasiones es posible obtener curvas maestras debido al comportamiento reológico, es decir, el fluido se conoce como **termo-reológicamente simple**. Sin embargo, hay casos en que un fluido no muestra una superposición tiempo-temperatura, ya que los distintos módulos de relajación del fluido no comparten la misma dependencia con la temperatura. En estos casos en que la superposición es pobre, se concluye que el material es termoreológicamente complejo.

Con los mismos valores del factor de corrimiento horizontal, a_T , obtenidos de la predicción de las curvas maestras de G' y G'' , se deben sobreponer los datos de las demás funciones dinámicas. Se sugiere realizar las curvas maestras del ángulo de defasamiento (δ) vs. ω^*a_T . Cabe resaltar que en el caso del asfalto, para comprobar la simplicidad termo-reológica se realizan las curvas maestras del ángulo de fase *versus* frecuencia, ω , comúnmente llamado diagrama Black. La forma en ambas curvas alternas debe ser suave para concluir que el material es termo-reológicamente simple.

Las curvas maestras de las funciones materiales viscoelásticas nos permiten conocer la estructura molecular. En general, en las curvas maestras se tienen identificadas cuatro zonas viscoelásticas, (Ferry), ver Figura 3.23:

1. **Zona de comportamiento vítreo.** A frecuencias altas, $\omega > 10^{10}$ rad/s (o las condiciones equivalentes: temperaturas bajas, o tiempos cortos, $t = 1/\omega$), las distancias intermoleculares se distorsionan -como lo son la vibración, el estiramiento y el plegado de los enlaces-. En esta zona predomina el comportamiento elástico (G') con un valor casi constante, ($\sim 10^{10}$ Pa).

2. **Zona de transición.** Al aumentar la temperatura (o disminuir la frecuencia) la zona de transición vítrea se puede interpretar como el comienzo de un movimiento molecular coordinado de largo alcance (en comparación con la zona vítrea). Un mayor número de átomos que conforman una cadena, como las ramificaciones, tienen la suficiente energía térmica para moverse de manera coordinada, por lo tanto las propiedades viscoelásticas están dominadas por rearrreglos de segmentos moleculares. En esta zona el valor de los módulos tienen una disminución drástica de sus valores, de 10^{10} a 10^6 Pa, siendo G'' mayor a G' .

3. **Zona de meseta o plástica.** Después de la disminución drástica de los módulos, al aumentar la temperatura el módulo elástico adquiere un valor casi constante en la zona de meseta. Esta zona se caracteriza por el máximo de G'' denominado G''_m , el cual se presenta en la frecuencia ω_m , (posteriormente el valor de G'' disminuye y vuelve a aumentar), y por el valor relativamente constante de G' , denominado G_n^0 o módulo de meseta. En esta zona es importante el peso molecular de entrecruzamiento, M_e , (a mayor M_e mayor longitud de la meseta).

4. **Zona terminal o de flujo.** A temperaturas altas el polímero fluye, la energía almacenada permite a las cadenas deslizarse, por lo tanto, se comportan

como moléculas individuales, en consecuencia, el sistema exhibe una disminución en el valor de módulo. Esta zona se presenta a bajas frecuencias y en general las pendientes de G'' es 1 y para G' 2 (en escala logarítmica), con predominio del comportamiento viscoso (G''). La zona de flujo es muy sensible al entrecruzamiento químico (e.g. vulcanización), los valores de la pendiente de G' en esta zona se encuentran entre 0 –máxima cantidad de entrecruzamiento- y 2 –sin entrecruzamientos-.

Con lo anterior se definen dos tiempos de relajación: uno en la región de transición, tiempo de relajación corto; y otro en la región terminal, tiempo de relajación largo.

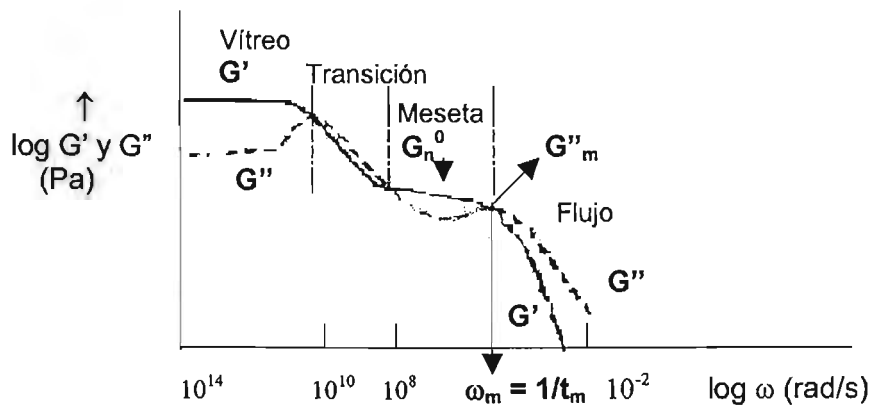


Figura 3.23. Zonas viscoelásticas, G' (—), G'' (- - -).

Tanto en las zonas de flujo como de meseta las propiedades son influenciadas por las restricciones topológicas derivadas de los entrecruzamientos físicos, los cuales impiden movimientos en la configuración. Por lo tanto, en el estudio de los tiempos de relajación lentos se debe considerar tanto el peso molecular como la distribución del peso molecular, ya que a mayor peso molecular mayor será el entrecruzamiento físico y mayor será la resistencia a fluir. Una extensión del entrecruzamiento físico, es el entrecruzamiento químico o permanente, y extiende la región de meseta, ver Figura 3.24.

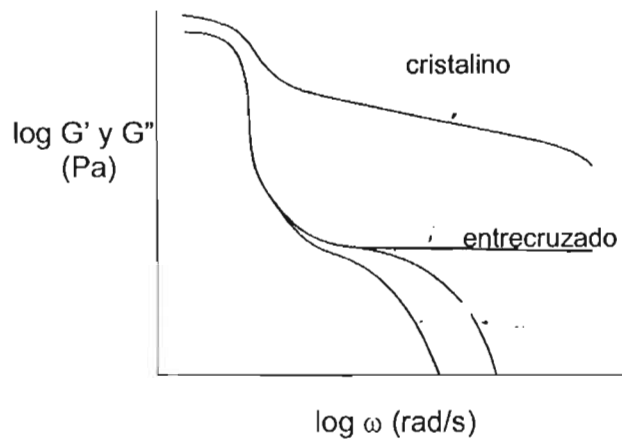


Figura 3.24. Efecto de entrecruzamiento.

Por último, en el caso de los polímeros amorfos la temperatura en la cual el módulo se encuentra a la mitad entre los valores de las mesetas: plástica y vítrea, corresponde a la temperatura de transición vítrea, T_g .

3.3.5. MODELOS REOLÓGICOS

El comportamiento viscoelástico lineal se refiere a que a un esfuerzo o deformación dado tiene una respuesta proporcional de deformación o esfuerzo, respectivamente. Tanto el estímulo y su respuesta se relacionan linealmente con el tiempo.

$$p_i \sigma(t)^m \propto q_i \gamma(t)^n$$

donde p_i y q_i son coeficientes positivos que se deben escoger conforme a las leyes de termodinámica. m y n son el orden de la derivada para el esfuerzo y la deformación. En su forma más sencilla, si el estímulo se modifica por un factor, también su respuesta lo es.

La relación lineal entre el esfuerzo y la deformación fue observada por el científico inglés Robert Hooke (1635-1703). El comportamiento se representa utilizando un análogo mecánico como el resorte, el cual representa un comportamiento lineal independiente del tiempo. El resorte almacena energía, y al retirar la carga dicha energía puede hacer un trabajo, es decir, el resorte no disipa energía sino que regresando toda la energía, el resorte es perfectamente elástico. En conclusión, la llamada **Ley de Hooke** es para sólidos elásticos, en la cual el esfuerzo es proporcional a la deformación impuesta.

Ecuación 3.3: Ley de Hooke

$$\sigma = G \gamma$$

donde σ es el esfuerzo o fuerza por unidad de área y γ es la deformación o el cambio relativo de longitud x_1 a x_2 . G es la constante de proporcionalidad llamada módulo elástico, la cual es una propiedad intrínseca del sólido y describe el esfuerzo de los llamados sólidos elásticos. Para este tipo de materiales la respuesta que tienen es similar a la de un resorte, el cual genera un esfuerzo proporcional al cambio de longitud o deformación del resorte, ver Figura 3.25.

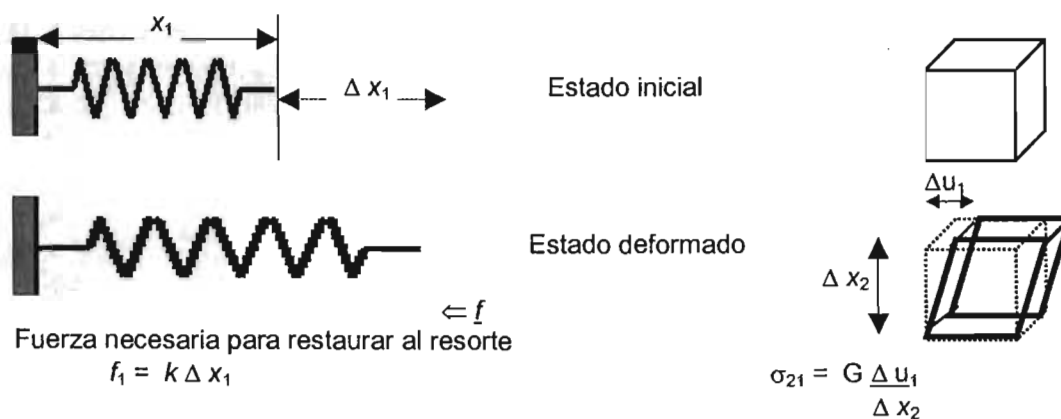


Figura 3.25. La ley de Hooke para los fluidos elásticos se asemeja a la relación de fuerza-deformación lineal de los resortes, o la ley de Hooke.

También es conveniente recordar la ecuación constitutiva más simple de un líquido, la **Ley de viscosidad de Newton**, en la que el esfuerzo es proporcional a la rapidez de deformación. El análogo mecánico es el amortiguador, en donde la deformación viscosa se traduce en un movimiento lineal, ver Figura 3.26. El amortiguador Newtoniano no almacena energía, el trabajo realizado en dicho elemento se disipa inmediatamente, generalmente en forma de calor.

Ecuación 3.4: Ley de viscosidad de Newton

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

donde σ es el esfuerzo, $\dot{\gamma} = dy/dt$ o rapidez de deformación, η es la constante de proporcionalidad o viscosidad Newtoniana.

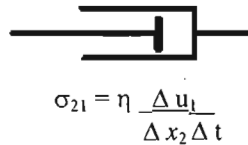


Figura 3.26. La ley de viscosidad Newtoniana para los fluidos viscosos se asemeja a la relación de fuerza-rapidez de deformación del amortiguador.

Cualquier comportamiento viscoelástico se puede describir mediante la diversa combinación de resortes o amortiguadores. La caracterización de dicho comportamiento depende del número de análogos mecánicos usados. Aunque éstos no describen el movimiento molecular, se podría decir que describe la relación entre el esfuerzo y la deformación como una “caja negra”. A continuación se ejemplifica cómo los materiales viscoelásticos se describen mediante la combinación lineal del resorte, la parte elástica (proporcionales a la deformación), y el amortiguador, la parte viscosa (proporcional a la rapidez de deformación).

El elemento de Voigt o Kelvin consiste en un resorte y un amortiguador combinados en paralelo, ver Figura 3.27. El esfuerzo total es la suma de los esfuerzos del resorte y el amortiguador.

Ecuación 3.5: Modelo de Voigt o Kelvin

$$\sigma = G \gamma + \eta \dot{\gamma}$$

donde σ es el esfuerzo, $\dot{\gamma} = dy/dt$ o rapidez de deformación, η es la viscosidad Newtoniana, y G es el módulo elástico.

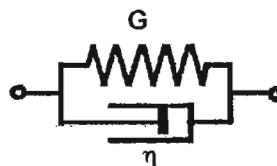


Figura 3.27. Elemento de Voigt o Kelvin, arreglo de resorte y amortiguador en paralelo.

El elemento de Maxwell consiste en un resorte y un pistón combinados en serie, ver Figura 3.28. Ambos son sujetos al mismo esfuerzo, y la deformación total del elemento es igual a la suma de la deformación del resorte y el amortiguador.

Ecuación 3.6: Modelo de Maxwell

$$\sigma + \frac{\eta}{G} \dot{\sigma} = \eta \dot{\gamma}$$

donde σ es el esfuerzo, $\dot{\sigma} = d\sigma/dt$, $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ o rapidez de deformación, η es la viscosidad Newtoniana, y G es el módulo elástico.

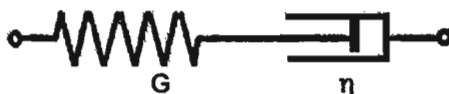


Figura 3.28. Elemento de Maxwell, arreglo de resorte y amortiguador en serie.

Aunque los elementos de Voigt y Maxwell son los cimientos del comportamiento viscoelástico lineal, en ocasiones no describen adecuadamente el comportamiento de los materiales. Sin embargo, la descripción mejora si se combinan resortes, pistones y elementos de Voigt y de Maxwell en una variedad de análogos mecánicos. El siguiente modelo en la variedad de los modelos mecánicos es el modelo de tres parámetros o de Jeffrey, ver Figura 3.29. La complejidad de este modelo se puede representar por medio de dos equivalentes mecánicos.

Ecuación 3.7: Modelo de Jeffrey

$$\sigma + \lambda_M \dot{\sigma} = \eta (\dot{\gamma} + \lambda_J \ddot{\gamma})$$

donde σ es el esfuerzo, $\dot{\sigma} = d\sigma/dt$, $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$, $\ddot{\gamma} = d^2\gamma/dt^2$, $\lambda_M = \eta/G$ y es la constante de tiempo, η es la viscosidad Newtoniana, y G es el módulo elástico.



Figura 3.29. Modelo de Jeffrey, a) y b) son los equivalentes mecánicos.

Por último, en la serie de complejidad de construcción de modelos, se tiene el modelo de cuatro elementos o de Burger, el cual también tiene dos representaciones mecánicas análogas, ver Figura 3.30.

Ecuación 3.8: Modelo de Burger

$$\sigma + (\lambda_3 + \lambda_4)\dot{\sigma} + \lambda_3\lambda_4\ddot{\sigma} = (\eta_3 + \eta_4)\dot{\gamma} + (\lambda_4\eta_3 + \lambda_3\eta_4)\ddot{\gamma}$$

Donde σ es el esfuerzo, $\dot{\sigma} = d\sigma/dt$, $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$, $\ddot{\gamma} = d^2\gamma/dt^2$, λ 's son las constantes de tiempo, η es la viscosidad Newtoniana, y G es el módulo elástico.

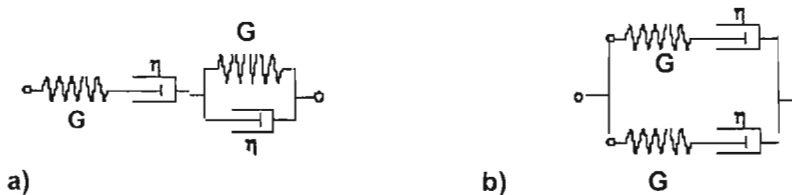


Figura 3.30. Modelo de Burger, a) y b) son los equivalentes mecánicos.

Para describir el comportamiento viscoelástico lineal de un material, a veces el modelo de Voigt, Maxwell, Jeffrey o Burger no son suficientes. No obstante, existen varias formas de describir dicha respuesta. Una forma es el uso de los modelos de Kelvin o Maxwell generalizados, los cuales son muy usados en el modelamiento numérico. Otro método es a través de una relación de ley de potencia, en el que se han postulado varias formas. Otra alternativa es describiendo la estructura del material. A continuación, se presenta la sinopsis de algunos modelos que caen dentro de estas diversidades.

3.3.5.1. MODELO DE MAXWELL GENERALIZADO

En la selección de este tipo de modelo se consideró que los materiales complejos que exhiben un comportamiento viscoelástico, están constituidos por polímeros de diferente longitud los cuales pueden formar una red. Como resultado de estas interacciones, el material exhibe una resistencia al flujo cuya magnitud depende de las características de dicha red. El modelo de Maxwell generalizado emula dicho comportamiento. El modelo está constituido por varios elementos de Maxwell (resorte-amortiguador en serie) arreglados en paralelo, ver Figura 3.31. De acuerdo con este arreglo paralelo, el esfuerzo

total es la suma de los esfuerzos de cada elemento, y con él se puede representar cualquier material viscoelástico, a través de un conjunto discreto de los módulos de relajación (λ_i, g_i).

Modelo

De acuerdo al modelo de Maxwell generalizado, las ecuaciones que permiten calcular los módulos de almacenamiento (G_i') y de disipación o pérdida (G_i'') son las siguientes.

Ecuación 3.9: Modelo de Maxwell Generalizado

$$G_i' = \sum G_i \frac{(\lambda_i \omega)^2}{1 + (\lambda_i \omega)^2}$$

$$G_i'' = \sum G_i \frac{\lambda_i \omega}{1 + (\lambda_i \omega)^2}$$

En los cuales G_i' , G_i , G_i'' y λ_i representan a los módulos de almacenamiento, elástico y de disipación, y tiempo de relajamiento del i -ésimo elemento de Maxwell respectivamente; y ω es la frecuencia a la que fueron determinada dichos módulos.

El modelo de Maxwell generalizado consiste en hacer representar el comportamiento de los materiales en términos de nociones macroscópicas como el resorte y el amortiguador. El resorte representa el comportamiento elástico y el amortiguador el comportamiento viscoso. El resorte se deforma de manera instantánea al aplicársele una carga, y luego recupera su forma original de manera instantánea cuando la carga se retira. La deformación en el amortiguador aumenta con el tiempo y no se recupera cuando se retira la carga. Se arreglan estos elementos básicos de forma tal que el sistema global se comporta de manera análoga al material. En este caso, la rapidez de deformación de los elementos son aditivos, por lo que la rapidez de deformación total es la suma de los dos elementos: el resorte y el amortiguador.

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\text{elastico}} + \dot{\gamma}_{\text{viscoso}}$$

sustituyendo los valores de la rapidez de deformación, da como resultado

$$\dot{\gamma} = \dot{\sigma} / G + \sigma / \eta$$

rearrreglando,

$$\sigma + \lambda \dot{\sigma} = \eta \dot{\gamma}$$

Se obtiene la ecuación de Maxwell, la cual es una relación lineal entre el esfuerzo σ y la rapidez de deformación $\dot{\gamma}$, donde $\lambda = \eta/G$, el tiempo de relajación característico. Para

tiempos menores, en comparación con λ , el modelo de Maxwell tiene un comportamiento elástico, mientras que para tiempos mayores, el comportamiento es viscoso.

El modelo de Maxwell se puede generalizar al superponer varios elementos de Maxwell, el esfuerzo total es la suma de los esfuerzos de cada elemento,

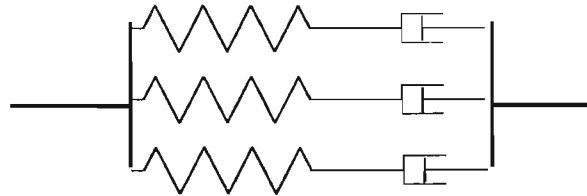


Figura 3.31: Modelo de Maxwell Generalizado.

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i$$

Definición del esfuerzo según el modelo de Maxwell,

$$\sigma_i + \frac{\eta_i}{G_i} \dot{\sigma}_i = \eta_i \dot{\gamma}$$

Donde σ_i son los esfuerzos de cada elemento, $\dot{\sigma}_i = \partial \sigma_i / \partial t$, η_i es la viscosidad de cada elemento, $\dot{\gamma}$ es la rapidez de deformación, G_i es el módulo elástico de cada elemento.

En estado estacionario se obtiene la ecuación para un fluido de Newton.

Redefiniendo: $\lambda_i = \mu_i / G_i$, $\eta_{0i} = \mu_i$

$$\sigma_i + \lambda_i \dot{\sigma}_i = \eta_{0i} \dot{\gamma}$$

La solución de la ecuación diferencial de primer orden para σ en función del tiempo es

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \sum_{i=0}^n \frac{\eta_i}{\lambda_i} \exp[(t-t')/\lambda_i] \dot{\gamma}(t') dt'$$

Donde n es el número de elementos de Maxwell.

El modelo de Maxwell y el modelo generalizado de Maxwell se pueden escribir en su forma general, la cual se le conoce como el “modelo lineal visco-elástico generalizado”,

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

Donde $G(t)$ se le llama el módulo de relajación. El esfuerzo se describe como el producto de $G(t-t')$ el cual depende de las funciones materiales del fluido y $\dot{\gamma}(t')$ el cual depende de las características del flujo.

Ahora bien, el módulo de relajación $G(t)$ se expresa como un conjunto discreto de exponentes de decaimiento. Si se usa este espectro en la definición del esfuerzo el módulo complejo se puede expresar como,

$$G(t) = \sum_{i=0}^n G_i e^{-t/\lambda_i} \Rightarrow G^*(\omega) = \sum_{i=0}^n G_i \frac{i\omega\lambda_i}{1 + i\omega\lambda_i}$$

Donde $G_i = \eta_i/\lambda_i$, λ_i tiempos de relajación, G^* es el módulo complejo, ω es la frecuencia, e $i = \sqrt{-1}$.

En resumen, los parámetros del Modelo de Maxwell generalizado son: la frecuencia, ω , los módulos elásticos, G_i , y los tiempos de relajamiento, λ_i , de los i -ésimos elementos de Maxwell.

3.3.5.2. MODELO FRACCIONAL DE MAXWELL

A principio del siglo XX se empezó a usar el cálculo fraccional en la teoría de la viscoelasticidad, como consecuencia de que los fenómenos de relajación son función del tiempo o la frecuencia elevada a un número fraccional tal y como lo describió Nutting en 1921. Gemant, 1932, propuso el uso de las derivadas fraccionales para modelar dichos comportamientos. Sin embargo no es sino hasta la década de los ochenta cuando el desarrollo de dichos modelos fraccionales es fructífero, como las propuestas de Bagley y Torvik en 1983, Koeller en 1984, Glöckle y Nonnenmacher en 1991. El modelo fraccional

de Maxwell considera que el fenómeno de relajación es proporcional al tiempo o frecuencia elevado a un número fraccional. El modelo es muy versátil y requiere de pocos parámetros.

Modelo

De acuerdo al modelo Fraccional de Maxwell el módulo complejo en función de la frecuencia se determina como:

Ecuación 3.10: Modelo Fraccional de Maxwell

$$G^*(i\omega) = G_1 \frac{(i\omega\lambda_1)^b}{1+(i\omega\lambda_1)^a}$$

donde G_1 es el módulo de corte característico, λ el tiempo de relajación, ω la frecuencia, y las constantes a y b son exponentes fraccionales. Los valores de los exponentes tienen un intervalo de $0 < a < b \leq 1$.

Las ecuaciones que permiten calcular los módulos de almacenamiento (G'_i) y de disipación o pérdida (G''_i) son las siguientes.

$$G'(\omega) = G_1 \frac{(\lambda_1\omega)^b \cos(\pi b/2) + (\lambda_1\omega)^{b+a} \cos(\pi(b-a)/2)}{1 + 2(\lambda_1\omega)^a \cos(\pi a/2) + (\lambda_1\omega)^{2a}}$$

$$G''(\omega) = G_1 \frac{(\lambda_1\omega)^b \sin(\pi b/2) + (\lambda_1\omega)^{b+a} \sin(\pi(b+a)/2)}{1 + 2(\lambda_1\omega)^a \cos(\pi a/2) + (\lambda_1\omega)^{2a}}$$

A su vez, se pueden determinar los valores asintóticos de los módulos a frecuencias bajas:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G' = \omega^b \cos(\pi b/2) + \omega^{b+a} \cos(\pi(b-a)/2)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G'' = \omega^b$$

y a frecuencias altas,

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} G' = \omega^{b-a}$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} G'' = \omega^{b-a}$$

3.3.5.3. MODELO DE PALIERNE

Palierne (1990) desarrolló las expresiones del módulo complejo para emulsiones de materiales viscoelásticos incompresibles no polares, considerando que las gotas que conforman la fase dispersa son esféricas.

Modelo

Ecuación 3.11: Modelo de Palierne

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \left(\frac{1 + 3 \sum \phi_i H_i^*(\omega)}{1 - 2 \sum \phi_i H_i^*(\omega)} \right)$$

$H_i^*(\omega) =$

$$\frac{[G_i^*(\omega) - G_m^*(\omega)] [19 G_i^*(\omega) + 16 G_m^*(\omega)] + 4 (\alpha / R_i) [5 G_i^*(\omega) + 2 G_m^*(\omega)]}{[2 G_i^*(\omega) + 3 G_m^*(\omega)] [19 G_i^*(\omega) + 16 G_m^*(\omega)] + 40 (\alpha / R_i) [G_i^*(\omega) + G_m^*(\omega)]}$$

Sin incluir los efectos gravitacionales y la inercia, el módulo complejo de una emulsión viscoelástica (G^*) se puede expresar como una función de los módulos complejos de ambas fases (G_m^* , de la matriz, y G_i^* , de las inclusiones), de la tensión interfacial (α), de la fracción volumétrica de las gotas (ϕ_i), y los radios de las gotas (R_i), donde la contribución de la interfase a la respuesta mecánica de la emulsión se refleja en la razón de la tensión interfacial y el radio de la gota.

Realizando un arreglo algebraico, el módulo complejo se puede expresar como:

$$G^* = G_m^* \left(\frac{1 + 3/2 \phi E/D}{1 - \phi E/D} \right)$$

donde

$$E \equiv 2 (G_i^* - G_m^*) (19 G_i^* + 16 G_m^*) + \frac{8 \alpha}{R} (5 G_i^* + 2 G_m^*)$$

y

$$D \equiv (2 G_i^* + 3 G_m^*) (19 G_i^* + 16 G_m^*) + \frac{40 \alpha}{R} (G_i^* + G_m^*)$$

donde G^* es el módulo complejo de la emulsión, G_i^* es el módulo complejo de la fase dispersa (o inclusiones), G_m^* es el módulo complejo de la matriz, α es la tensión interfacial, R es el promedio volumétrico, $R_v \equiv (\sum \phi_i R_i) / \phi$, donde ϕ_i es la fracción volumétrica de las gotas con radio R_i . El efecto de la fracción volumétrica es que al aumentar su valor lo hace también G_∞^* .

Se considera que el índice de polidispersidad ($\text{Radio}_{\text{volumétrico}}/\text{Radio}_{\text{media}} < 2$, de tal forma que se puede considerar al sistema, respecto al tamaño de las partículas, como monodisperso. Por lo tanto, se puede usar del radio volumétrico promedio o la distribución del radio de las gotas ($\sum \phi_i H_i^*(\omega, R_i) = \phi H^*(\omega, R)$).

También supone que la deformación de las gotas es pequeña (no considera el rompimiento o coalescencia de las gotas), es decir, la teoría sólo predice el comportamiento viscoelástico lineal. Por lo anterior, sólo se puede comparar la predicción de este modelo con datos experimentales obtenidos en el intervalo lineal. Se estudia el caso de un flujo cortante oscilatorio de amplitudes pequeñas (para deformaciones pequeñas o lineal), ver Figura 3.32.



Figura 3.32: Representación esquemática del sistema considerado por el modelo de Palieme: emulsión compuesta por dos fluidos viscoelásticos incompresibles, bajo un flujo cortante simple.

Como se recordará el módulo complejo se conforma de los módulos de almacenamiento y de relajación. Cuando se grafican dichos módulos *versus* la frecuencia, se encontró que las emulsiones acentúan sus propiedades elásticas. Por lo tanto el módulo de almacenamiento (G'), que es una medida sensible de la morfología del material, lo usó Graebing (1993) para comparar los datos experimentales con las predicciones del modelo. La curva de G' se caracteriza por tener dos mesetas, una a altas frecuencias y la otra a bajas. La que se encuentra a bajas frecuencias es un indicio de los efectos de la deformación de las gotas ya que aumenta la elasticidad, es decir, el tiempo de relajación de las gotas es muy grande; por lo que se recomienda el uso del modelo de Palieme con las mediciones realizadas a bajas frecuencias.

La relajación interfacial es de importancia, ya que es la contribución más importante a bajas frecuencias. Graebing (1993) encontraron una expresión para el tiempo característico asociado a la relajación de la forma de la interfase. Éstos resaltaron que G' tenía una meseta asociada a la relajación de la forma de la gota, la cual ocurre en un intervalo de frecuencias $G_m^* \sim i\omega\eta_m$ y $G_i^* \sim i\omega\eta_i$. Consideraron que la contribución del módulo de almacenamiento proveniente de la relajación de las gotas se puede calcular como si las fases fuesen líquidos Newtonianos. Supusieron que las gotas eran monodispersas ($R_i = R$), por lo que el modelo de Palieme es análogo al de Jeffreys (arreglo en paralelo de un elemento de Maxwell y un amortiguador). Obteniendo el tiempo de

relajación de la forma de las gotas, es decir, el tiempo requerido para que una gota deformada recupere la forma en equilibrio esférica,

$$\lambda_D = \frac{R\eta_m}{4\alpha} \frac{(19K + 16)(2K + 3 - 2\phi(K - 1))}{10(K + 1) - 2\phi(5K + 2)}$$

donde $K = \eta_i / \eta_m$ es la razón de viscosidades, cabe aclarar que se usa el valor de la viscosidad cortante cero de cada fase. El valor del módulo de la meseta a bajas frecuencias se expresa como:

$$G_P = 20\alpha\phi \frac{1}{R (2K + 3 - 2\phi(K - 1))^2}$$

Por otra parte al aumentar la tensión superficial, también lo hace el valor del módulo G_P y el tiempo de relajación de las gotas disminuye. Respecto a la fracción volumétrica, al aumentar su valor lo hace también G_P y el tiempo de relajación de la gota. Al aumentar el valor de K , G_P toma valores de módulo más bajos y a menores frecuencias.

Se considera que la tensión interfacial es constante, es decir, no depende del esfuerzo cortante y la variación del área interfacial, además que el modelo considera que no hay viscosidad interfacial. Sin embargo los efectos de la tensión interfacial pueden desprejarse en la región de frecuencias altas ($\omega \sim 10^4$), es decir, el valor de $\alpha = 0$, por lo que el módulo complejo se puede expresar como,

$$G_{\infty}^* = G_m^* \frac{1 + 3/2 \phi H^*}{1 - \phi H^*}$$

$$H^* \equiv \frac{2(G_i^* - G_m^*)}{2G_i^* + 3G_m^*}$$

Uno de los mecanismos asociados a la tensión interfacial es el tiempo característico de relajación de la gota, el cual se obtiene del espectro de relajación de la mezcla. Método propuesto por Gramespacher y Meissner (1992), el cual consiste en graficar el espectro de relajación de peso $\lambda H(\lambda)$ [Pa s] como función de $\log \lambda$ [s], y usando la posición del máximo absoluto en la curva resultante (a tiempos grandes) como el tiempo de relajación para las gotas. El espectro de relajación $H(\lambda)$ se relaciona con G' y G'' por:

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} d \ln \lambda$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \frac{\omega \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} d \ln \lambda$$

En resumen, los parámetros del Modelo de Palierne son: la razón de viscosidades en la fase dispersante (medio) y la dispersada (gotas), el tiempo de relajación de la fase dispersa, la tensión interfacial, la fracción volumétrica de la fase dispersa y la distribución de los radios de las gotas. Cabe mencionar que el uso óptimo del modelo de Palierne es en emulsiones no polares monodispersas, es decir, con gotas de radios homogéneos y a bajas e intermedias concentraciones de la fase dispersa, esto responde a que a altas concentraciones hay interacciones que el modelo no considera (a altas concentraciones puede favorecerse la coalescencia).

3.4. CARACTERIZACIÓN REOMÉTRICA

Hasta el momento se han descrito varias ecuaciones, sin embargo, la única manera de determinar si éstas reflejan el comportamiento de un material es a través de la medición de las propiedades del material y la comparación de estos resultados experimentales con las predicciones del modelo. A la medición de las funciones materiales se le conoce como **reometría**. Para medir una función material se debe diseñar un experimento que produzca la cinemática descrita en la definición de la función material. La técnica usada para medir las funciones materiales en este trabajo es la reometría de corte dinámica.

Se usa un equipo que se llama reómetro para medir los módulos viscoelásticos, donde la muestra mecánicamente oscila de manera sinusoidal. En general hay dos tipos de reómetros, los que mantienen controlada la deformación, o el esfuerzo. Como ejemplo del primer tipo de reómetro es el Rheometrics AR-1000™, equipo que se usó en la obtención de los datos de este trabajo; en el cual se aplica una deformación sinusoidal y se mide la magnitud y la fase del esfuerzo resultante. En el caso de un reómetro en el cual se controla el esfuerzo se tiene por ejemplo el Bohlin CS™, en el cual se aplica un esfuerzo sinusoidal y se mide la magnitud y fase de la deformación resultante.

Se pueden hacer mediciones a distintas temperaturas, niveles de esfuerzo o deformación y frecuencias. Con el reómetro se pueden obtener los valores de los módulos complejos y el ángulo de pérdida o de fase, en un rango de temperaturas bastante amplio (46 a 82 °C) y a frecuencias de 10^{-1} hasta 10^2 rad/s. Al hacer un barrido de frecuencias a una temperatura, controlando que la desviación sea mínima (digamos 0.1°), se pueden obtener las curvas maestras del material. Cuando se varía la temperatura de prueba, se recomienda usar una muestra del material para cada temperatura, ya que el historial térmico afecta la micro estructura y por ende las mediciones.

El recipiente de la muestra puede tener diferentes geometrías (platos paralelos, cono y plato, capilar, cilíndrica o de sándwich). En este trabajo se usaron los platos paralelos de 25 mm de diámetro (diámetro recomendado para materiales con $1 \text{ kPa} < G^* < 100 \text{ kPa}$), con una distancia entre platos de 1 mm, ver Figura 3.33.

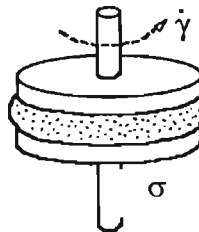


Figura 3.33: Geometría de platos paralelos de 25 mm.

El esfuerzo y la deformación se obtienen experimentalmente de la geometría del equipo:

$$\sigma = 2\tau/\pi r^3$$

$$\gamma = \theta r/h$$

$$G^* = (\sigma_{\max} - \sigma_{\min})/(\gamma_{\max} - \gamma_{\min})$$

donde γ es la deformación cortante (%), θ es el ángulo de deflexión, σ es el esfuerzo cortante (Pa), ω es la frecuencia, G^* es el módulo complejo (Pa) y τ es el torque, ver Figura 3.34.

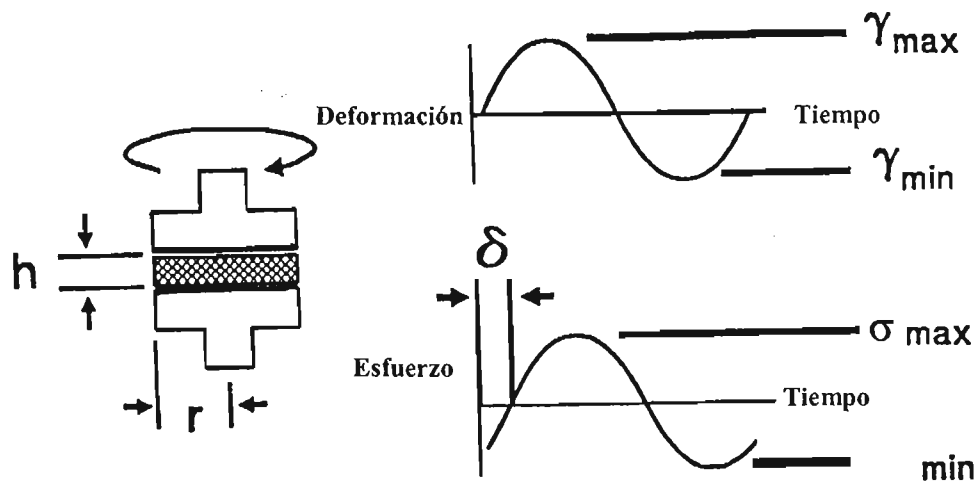


Figura 3.34: Relaciones de la geometría y adquisición de datos.

La muestra se deforma sinusoidalmente, como respuesta a esta excitación el esfuerzo tiene una amplitud y ángulo de defasamiento, δ , dependiendo de la naturaleza del material. El defasamiento del esfuerzo respecto a la deformación es un indicio del comportamiento del material. Si el ángulo de defasamiento es 0° , es decir, en fase con la onda de la deformación, el material tiene un comportamiento elástico; ahora bien, si el ángulo es de 90° , el material tiene un comportamiento viscoso. Los materiales viscoelásticos tienen un valor del ángulo de defasamiento entre estos dos extremos.

3.4.1 PARÁMETROS DE RESPUESTA VISCOELÁSTICA LINEAL

En el presente trabajo se realizó un barrido de frecuencias, a deformación y temperaturas controladas. Mediante esta técnica, se miden las propiedades viscoelásticas lineales, como los valores de los componentes del módulo complejo y el ángulo de fase. Al estar sometida la muestra a pequeñas deformaciones, su estructura permanece imperturbable o sin cambios significantes. En este caso la relación entre el esfuerzo y la deformación se expresa por ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes constantes; por lo anterior se puede considerar como un material viscoelástico lineal y permite el uso de la teoría lineal. Es por esta razón que se procura que los experimentos que se hacen para estudiar al material correspondan a las condiciones donde su comportamiento viscoelástico es lineal. Experimentalmente, el intervalo de esfuerzo o deformación en el cual se realizará el barrido de frecuencias debe cumplir con los siguientes criterios:

- La relación entre el esfuerzo y el % de deformación es lineal.
- La deformación del material debe ser $\leq 5\%$.
- Las funciones viscoelásticas son independientes de la magnitud del esfuerzo o deformación aplicados. Por ejemplo, se realizan las gráficas del módulo cortante (G^*) versus porcentaje de deformación cortante ($\% \gamma$). Se considera que se encuentra el experimento en el régimen lineal cuando el valor de G^* es independiente de la deformación, en general se acepta un valor de que $G^* = 0.95G_0^*$. Ver Figura 3.35.

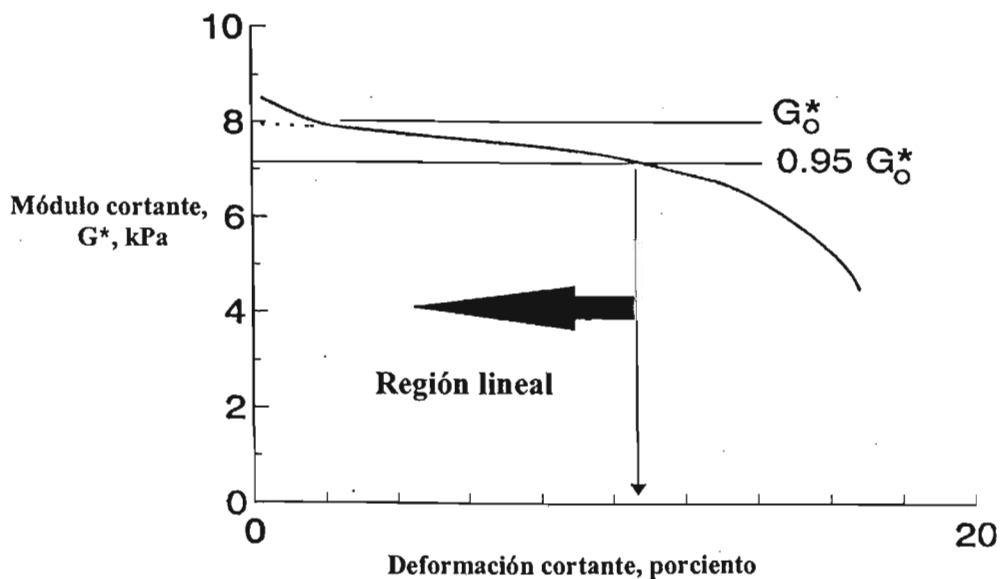
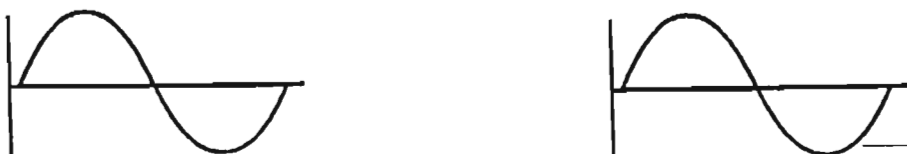


Figura 3.35: Comprobación de la linealidad.

- La onda de respuesta sinusoidal debe ser “suave”, es decir, no tiene deformaciones. Ver Figura 3.36.

ONDA APLICADA VS. TIEMPO



ONDA DE RESPUESTA VS. TIEMPO



a) Régimen lineal

b) Régimen no lineal

Figura 3.36: Comprobación de la linealidad. En la figura a) la curva de la onda de respuesta es suave, mientras que la figura b) tiene deformaciones. Por lo tanto, la primera es una respuesta razonable, mientras que la segunda se rechaza.

3.5. POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA

La palabra “polímero” proviene del griego y significa “muchas partes”. Los **polímeros** son compuestos que se distinguen por tener un peso molecular grande, entre miles o millones de gramos, (mayores al peso molecular crítico M_c , aquel en donde se empiezan a observar interacciones entre las cadenas poliméricas) y están hechos de muchas **unidades repetitivas**. La materia prima para la síntesis de un polímero son los **monómeros** y las unidades repetitivas pueden estar conformadas por uno o dos monómeros.

Si representamos a la unidad repetitiva como una cuenta y el polímero como una cadena de cuentas, hay varias formas de arreglarlo. En caso que las cuentas se acomoden en una sola cadena se dice que el polímero es **lineal**, ahora bien, ésta puede tener cadenas laterales, en cuyo caso el polímero es **ramificado**. Por último, si las cadenas están unidas en un arreglo formando una red tridimensional, al polímero se le conoce como **polímero**

entrecruzado, ver Figura 3.37. Los polímeros lineales y ramificados fluyen a temperaturas altas y se disuelven en solventes adecuados, sin embargo, los polímeros entrecruzados no fluyen al calentarse y en lugar de disolverse se hinchan.

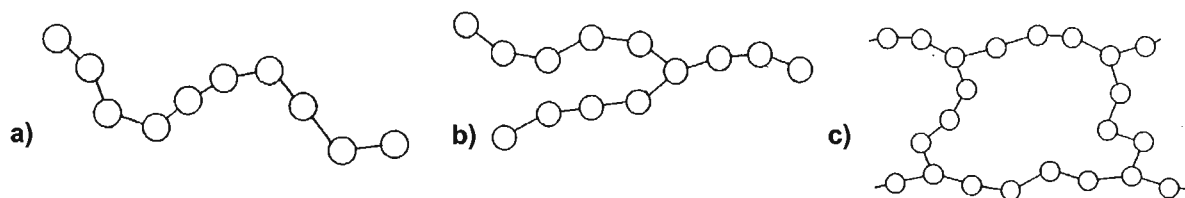


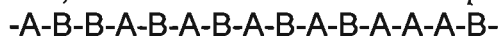
Figura 3.37: Arquitectura polimérica a) lineal, b) ramificada, c) entrecruzado, donde O = unidad repetitiva, – = enlace.

Los polímeros también se pueden clasificar de manera general en:

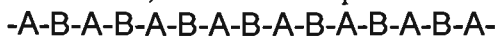
1. **Termoplásticos.** A temperaturas mayores a la T_g el polímero fluye y puede ser moldeado, mientras que a temperaturas menores las características son parecidas a las de un sólido, ($T_g \sim >100^\circ\text{C}$). El enlace intermolecular es covalente, mientras que el enlace intramolecular es de fuerzas de Van der Waals. Un ejemplo de un polímero termoplástico es el poliestireno.
2. **Termofijos.** Polímeros entrecruzados que no pueden fluir (después de cierto grado de entrecruzamiento) y por lo tanto no pueden moldearse, las propiedades se asemejan a las de un sólido quebradizo. Ambos enlaces, intermolecular e intramolecular son covalentes. La gutapercha o hule natural entrecruzado es un ejemplo de un polímero termofijo.
3. **Elastómeros.** Son polímeros con un alto peso molecular, pueden tener un cierto grado de entrecruzamiento y se usan a temperaturas mayores a la T_g para que los segmentos tengan movilidad, ($T_g \sim <50^\circ\text{C}$). Al aplicárseles un esfuerzo se estiran y al retirárseles recuperan las dimensiones originales sin deformarse permanentemente. Un elastómero muy usado es el polibutadieno.
4. **Fibras.** Son polímeros con los que se pueden obtener filamentos resistentes a esfuerzos elongacionales, el nylon es un ejemplo fundamental.

Cuando el polímero está conformado por el mismo tipo de unidades repetitivas se le conoce como **homopolímero**, sin embargo, si está conformado por dos o más tipos de unidades repetitivas se le conocen como **copolímero**. Se pueden definir cuatro tipos de copolímeros en función del arreglo de la unidad repetitiva:

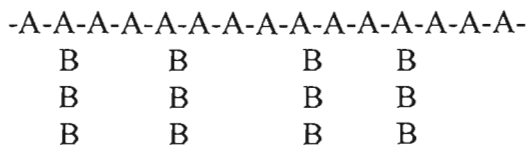
1. Copolímero aleatorio, la secuencia de las unidades repetitivas es aleatorio.



2. Copolímero alternante, las unidades aparecen en la cadena de forma alterna.



3. Copolímero injerto, una de las unidades conforma la cadena principal, mientras que la otra unidad forma las ramas en forma de injertos.



4. Copolímero en bloque, las unidades aparecen en segmentos y pueden ser lineales o ramificados, ver Figura 3.38.

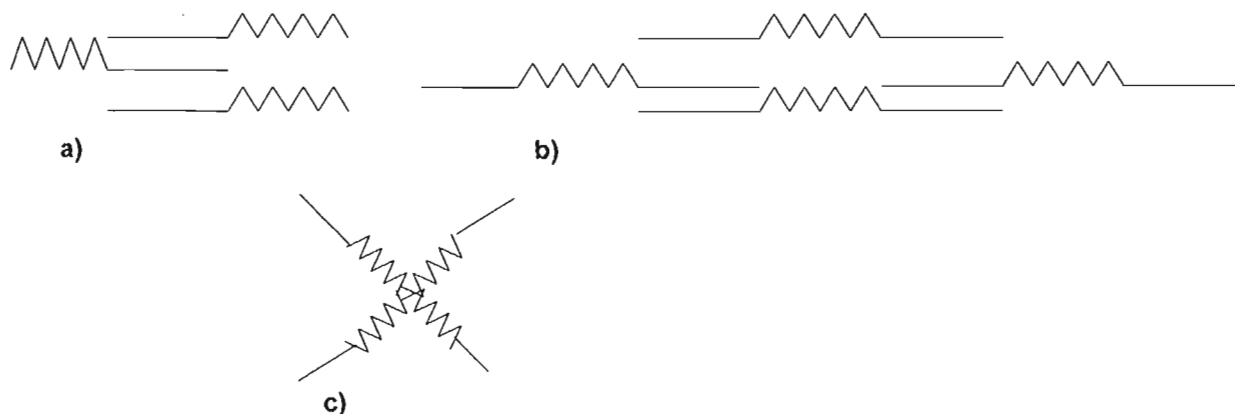


Figura 3.38: Arquitectura de un copolímero en bloque, a) dibloque lineal, b) tribloque o terpolímero lineal, c) ramificado.

Los copolímeros se sintetizan porque sus propiedades no se pueden equiparar al mezclar homopolímeros en determinadas proporciones. Lo anterior se debe a que la gran mayoría de las macromoléculas forman mezclas heterogéneas como consecuencia de la incompatibilidad. Al mezclar dos homopolímeros con una estructura química diferente, la disolución molecular sólo es posible cuando la energía libre de disolución, ΔG_m , es negativa. La ecuación que describe esta expresión termodinámica es:

Ecuación 3.12: Energía libre de disolución

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

donde T es la temperatura del sistema en grados Kelvin, ΔH_m es la entalpía de disolución, y ΔS_m es la entropía de disolución.

El valor, y en especial el signo, de la energía libre determinan si los constituyentes son compatibles y forman una mezcla homogénea. En el caso de las moléculas de bajo peso molecular cuya entalpía de mezcla es positiva (la mayoría de los casos), la entropía de mezcla y la temperatura del sistema son los parámetros que determinan la solubilidad del sistema:

$$\text{Si: } \Delta H_m > 0 \text{ y } T\Delta S_m > \Delta H_m > 0, \therefore \Delta G_m < 0 \rightarrow \text{Miscibilidad o mezcla homogénea.}$$

Por otro lado, para polímeros de peso molecular grande (infinito) para ser compatibles a escala molecular, la entalpía de mezclado debe ser igual o menor a cero (requisito que muy pocas mezclas cumplen). En general se tiene que:

$$\Delta H_m > 0, \text{ y como } Mn \rightarrow \infty \text{ entonces } \Delta S_m \rightarrow 0, \therefore \Delta G_m > 0 \rightarrow \text{Inmiscibilidad o mezcla heterogénea.}$$

Un copolímero en bloque muy usado en la industria por su versatilidad es el formado por estireno y butadieno. El poliestireno es un termoplástico con una Tg alrededor de los 100°C, y el polibutadieno es un elastómero con una Tg alrededor de los -80°C. Al variar la cantidad de cada monómero se varían las propiedades químicas, mecánicas y físicas. Por ejemplo, un copolímero SBS con 55 % de polibutadieno, Tg_{copolímero} ~ 20°C, se emplea como película de pintura; y con 85% de butadieno, Tg_{copolímero} ~ -60°C, se formulan los SBR's (Styrene Butadiene Rubber), los cuales se emplean en la industria llantera.

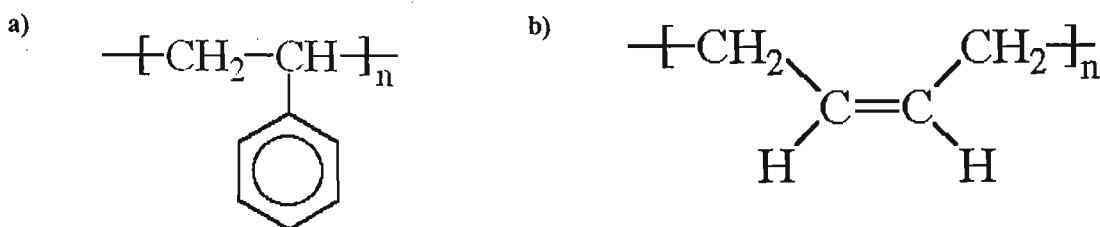


Figura 3.39: Unidad repetitiva del copolímero SBS a) poliestireno, b) polibutadieno.

Un método de síntesis de copolímeros muy usado debido al control que se tiene de la microestructura, se obtiene una polidispersidad entre 1 y 1.5, es la polimerización aniónica. La polimerización aniónica se fundamenta en la reacción de una en una de las moléculas del monómero solamente con los centros activos del carbanión (iniciador). Otra ventaja de la síntesis aniónica es que la microestructura, y consecuentemente la variación de las propiedades, depende de las condiciones de reacción que resultan controlables, como la temperatura inicial, la polaridad del disolvente, y del uso de sustancias que permiten controlar factores estéricos, por ejemplo la tetrametilendiamina (TMEDA) controla el

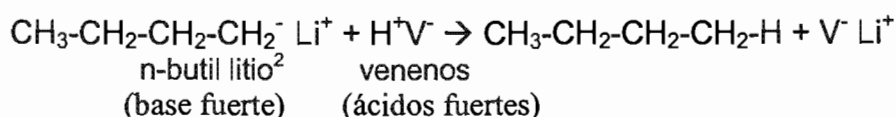
contenido de enlaces 1,2-vinílicos (entre el 40 y 50%) en el polibutadieno. Además se considera que mediante éste método la cadena polimérica tiene una terminación “viva”, la cual permite efectuar reacciones de funcionalización, acoplamiento, terminación, etc.

De hecho es mediante éste método que se sintetizaron el polibutadieno y copolímero estrella estireno-butadieno-estireno que se usaron en este trabajo. Las condiciones con las que se sintetizaron a continuación se describen.

Las polimerizaciones se realizaron en un reactor de vidrio marca Chemco, de un galón de capacidad, con manómetro y barómetro, teniendo como condiciones máximas de trabajo 150 °C y 200 psi. Para controlar la temperatura del reactor, éste se enchaqueta además que cuenta con un serpentín interior, donde en ambos casos funge como medio de calentamiento el agua, la cual se calienta con dos baños de temperatura constante Cole Palmer. Un motor eléctrico de velocidad variable mueve la flecha de las propelas del agitador.

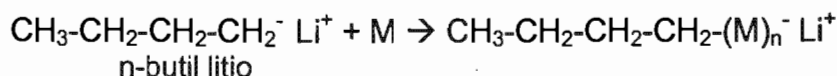
Las condiciones de reacción consisten de los monómeros 1,3-butadieno y/o estireno, como disolvente el ciclohexano, como iniciador el n-butil litio, una temperatura inicial de 70°C, y un tiempo de reacción aproximado entre 20 y 60 minutos.

El reactor es hermético y se debe trabajar con atmósfera inerte de N₂, libre de humedad y O₂ (se desactivaría el iniciador y/o se terminaría la reacción). Por lo que, tanto el monómero como el disolvente se pasaron por columnas empacadas con alúmina antes de alimentarlos al reactor. Una vez cargados el disolvente y el monómero, se eliminan los venenos (protones ácidos) mediante una titulación con n-butil litio (se desactiva el carbanión):



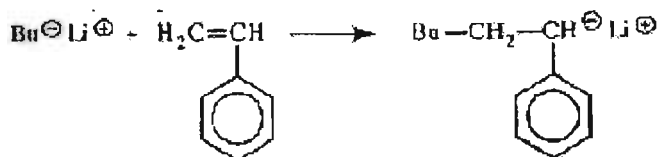
La polimerización aniónica en solución consta de:

- **Iniciación:**



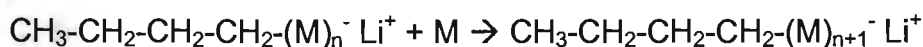
donde M es el monómero: 1,3-Butadieno o Estireno.

² Industrias Negromex, S.A. de C.V.



La iniciación se basa en la habilidad de los metales alcalinos o alcalinoterreos de proveer electrones a los dobles enlaces. La transferencia del electrón da como resultado un catión alcalino y un radical anión.

- **Propagación:**



donde M es el monómero: 1,3-Butadieno o Estireno.

Este paso es exotérmico y aumenta la viscosidad. El peso molecular se obtiene de la relación:

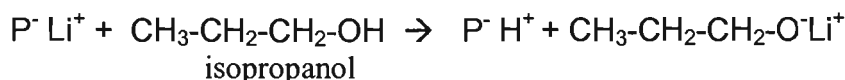
$$\text{PM} = \text{gramos de monómero} / \text{moles de iniciador}$$

La propagación finaliza cuando se consumen los monómeros, por lo tanto se obtiene un polímero “vivo”. En el caso del polibutadieno, se considera que el monómero se ha consumido cuando la presión del reactor tiene un valor constante.

Para la síntesis del copolímero estrella, SBS, primero se polimeriza el estireno, en este caso se espera la coloración rojiza del anión poliestiril (mediante la ayuda de un indicador), y a partir de este momento se deja reaccionar por 35 minutos. Posteriormente se agrega el butadieno y se deja reaccionar hasta que la presión del reactor tiene un valor constante.

- **Terminación:**

➤ Retiro de electrones: para obtener Polibutadieno.



donde P es la cadena de polibutadieno “viva”.

➤ Acoplamiento: para obtener el copolímero en bloque SBS.



tetracloruro
de silicio

donde P es la cadena dibloque estireno-butadieno “viva”.

Después de la adición del acoplante se deja reaccionar por 20 minutos.

Posteriormente el polímero se coagula y enjuaga con metanol y se seca a una temperatura de 60°C.

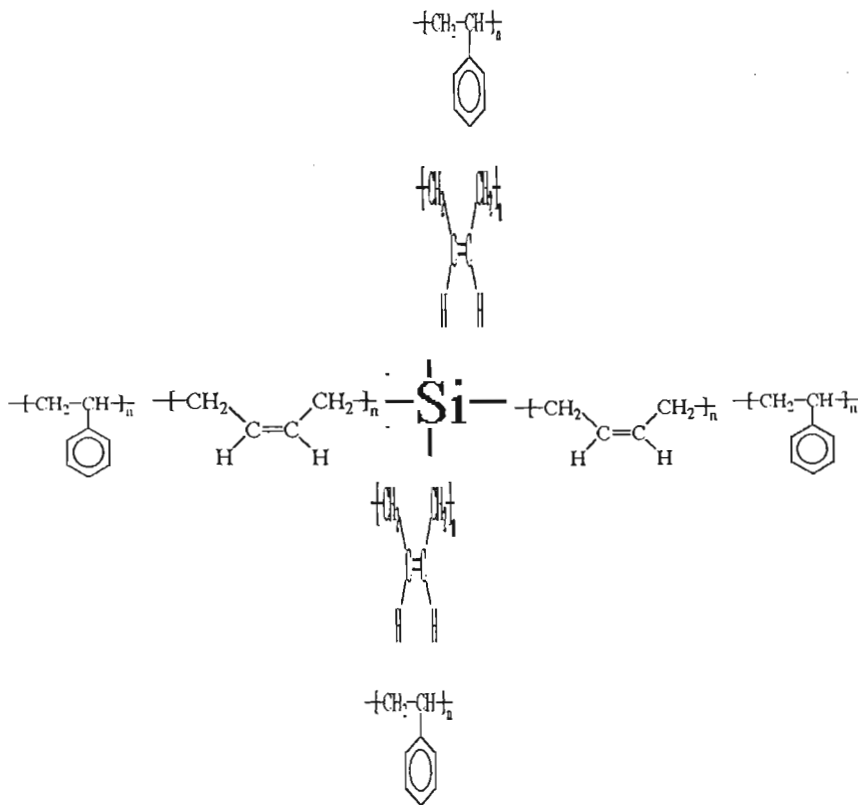


Figura 3.40: Estructura del copolímero “estrella” SBS.

Capítulo



4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación se describen los materiales cuyas propiedades viscoelásticas lineales fueron estudiadas y posteriormente se describe el equipo con el que obtuvieron dichas propiedades.

4.1. MUESTRAS

4.1.1. ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN

Los adhesivos sensibles a la presión AD53 y AD54 consisten de una mezcla de 32.92 % en peso de polímero, 49.43 % en peso de resina, 16.44 % en peso de aceite y 1.19 % de antioxidante. El AD57 tiene un 10% menos de resina, mientras que el AD55 tiene un 10% más de resina.

El polímero es polibutadieno (con peso molecular, $M_w = 120,000$, 10% de vinilos, 50% de trans, 40% de cis y una temperatura de transición vítrea, $T_g = -87.45$ °C). Las resinas comerciales usadas fueron: Foral 105[♥] y Wingtack 95^{*}. A la mezcla de PB con diferentes porcentajes de la resina Foral 105 se les dio el nombre de AD53, AD55 y AD57. La mezcla de polibutadieno con la resina Wingtack 95 se le llamó AD54.

El adhesivo se preparó primero agregando una porción del aceite Shellflex 371[#] en la cámara de mezclado Haake Buchler Rheomix 600, para lubricar los rotores, a 115°C y 70 rpm. Posteriormente se agrega el polímero base, PB, para “masticarlo”, término que describe la formación de una película homogénea de polímero. Paulatinamente se agrega el resto del aceite para asegurar la incorporación de estos componentes, se asegura que el torque no varíe bruscamente. Una vez incorporados el polímero y el aceite, se agrega en pequeñas cantidades la resina, evitando caídas de torque notorias. Posteriormente se agrega

♥ ® The Goodyear Tire & Rubber Company. Nombre INCI: Pentaerythritol ester of highly stabilized rosin. ($T_g = 50$ °C).

* ® Hercules Chemical Company. Nombre INCI: Glyceryl hydrogenated rosin. ($T_g = 82$ °C).

® Shell Chemical Company ($\delta_p = 7.6$, $M_w = 410$)

el antioxidante Irganox 1010[®]. El tiempo de mezclado, en función del valor constante del torque, es de 80 minutos.

4.1.2. ASFALTO MODIFICADO

Los asfaltos modificados consisten en la mezcla de 5% en peso del copolímero estrella SBS sintetizados por Negromex, Tampico, México, (30% de estireno, $M_w = 216,000$, 8% de vinilos, 36.4% de trans y 55.6% de cis) en un asfalto proveniente de la refinería de Salamanca, México, con 20% de asfaltenos AC-20* (ASTM D3279-90: solubilidad en n-heptano).

El asfalto modificado se preparó mezclando 150 g de asfalto y 7.5 g (la cantidad de 5 % en peso) del copolímero SBS en un ambiente de nitrógeno para evitar la oxidación tanto del modificador. La mezcla se realizó durante cuatro horas a la temperatura de 180 °C y bajo una agitación constante de 500 rpm.

Los asfaltos y asfaltos modificados son materiales que al almacenarse a altas temperaturas tienen una separación de fases. Una solución a este problema es vulcanizar dinámicamente con azufre, ésta acción consiste en añadir el azufre (98% pureza, Merck) al asfalto modificado durante su mezclado. Las muestras de asfalto vulcanizado consisten en la mezcla de asfalto modificado con 1.5 y 2 partes de azufre por cien partes de asfalto.

Para preparar el asfalto modificado vulcanizado, al asfalto modificado se le añade el azufre, a la misma temperatura, y se mezcla por alrededor de 1.5 horas más.

4.2. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

Para realizar las mediciones reométricas se usó el reómetro AR-1000 de TA InstrumentsTM con la modalidad de deformación constante. En este equipo tanto la frecuencia de oscilación como la temperatura se pueden controlar independientemente, por lo que se pueden construir curvas maestras a partir del principio de superposición tiempo-temperatura. Las muestras se caracterizaron en un intervalo de temperaturas de 15 a 115°C, el cual se controló en el plato de base (Peltier) con precisión. Se usó la geometría de platos

[®] © Ciba-Geigy Company. Nombre INCI: Tetrakis (metilen (3,5-diterbutil-4 hidroxihidrosinamato)) metano, $C_{37}H_{108}O_{12}$ ($T_g = 110^\circ C$).

* Clasificación de los Asfaltos por la viscosidad a 60°C: 200, 000 mPa*s.

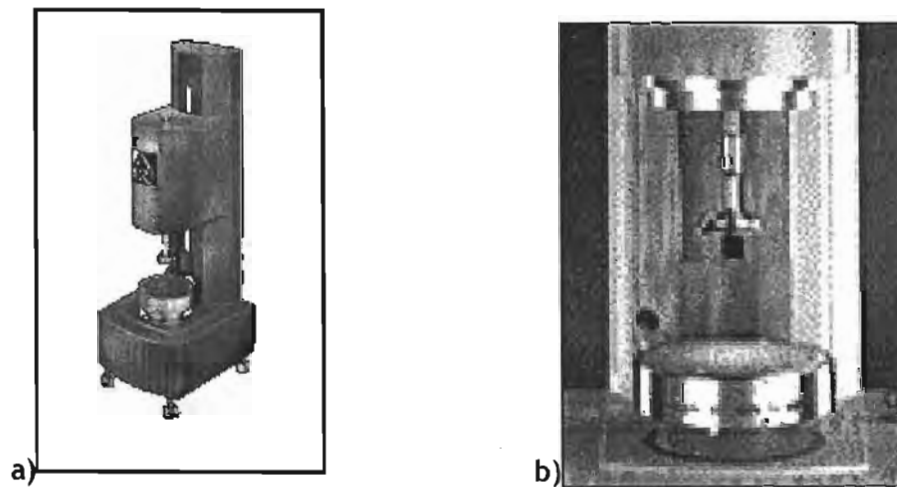


Figura 4.1: Esquema de a) Reómetro AR-1000 TA Instruments™, b) la geometría de platos paralelos de 25mm.

paralelos de acero inoxidable con diámetro de 25 mm. La muestra oscila mecánicamente a una deformación constante que no excede la región viscoelástica lineal del material.

Tabla 4.1: Especificaciones técnicas del reómetro AR-1000 de TA Instruments™.

AR-1000 TA Instruments™		
Intervalo de torque	0.1 μ Nm - 100 mNm	
Intervalo de esfuerzo	0.0008 - 508000 Pa	
Intervalo de frecuencia	0.1 mHz - 100 Hz	
Velocidad angular	Esfuerzo controlado 10 ⁻⁸ -100 rad/s	Deformación cte 10 ⁻² - 100 rad/s
Resolución del desplazamiento angular	0.62 μ rad/s	
Intervalo de rapidez de deformación	10 ⁻⁶ - 11000 1/s	
Deformación mínima	0.00006	
Intervalo de fuerza normal	1-5000 g	
Intervalo del plato Peltier	-20 a 180 °C	

4.2.1. PROCEDIMIENTO DE ENCENDIDO Y APAGADO DEL REÓMETRO

El reómetro utilizado es un equipo de alta precisión, cuyo óptimo desempeño depende del cumplimiento de los procedimientos de operación.

- El primer paso consiste en abrir la válvula que regula el acceso del aire comprimido a éste. Lo anterior con el objeto de evitar fricciones entre el motor y el resto del equipo. La presión del flujo de aire es de 2.55×10^6 dinas/cm² (37 lb_f/in²).
- Posteriormente se enciende la bomba de agua para regular el sistema térmico del plato inferior. Es decir, tanto el aire comprimido como el agua son servicios requeridos para el funcionamiento del reómetro.
- A continuación se enciende el reómetro.
- Por último se enciende la computadora, con la cual se opera al instrumento. A través de ésta se especifican los parámetros (tipo de prueba, frecuencias, temperaturas, esfuerzo, etc.).
- Una vez realizadas las pruebas requeridas, para apagar el equipo la secuencia es la inversa a la del encendido.

4.2.2. COLOCACIÓN DE LA MUESTRA

Para realizar las pruebas reométricas, se siguió lo establecido en ASTM D XXX3.

- La geometría escogida se atornilla y para evitar lecturas erróneas (expansión térmica) a la temperatura deseada, se calibra la distancia entre los platos a cero.
- La muestra se coloca en el plato superior, se calienta al punto de ablandamiento.
- Se ajusta la distancia entre los platos. Para la geometría usada de platos paralelos de 25 mm de diámetro, se recomienda una distancia de 1 mm.
- Se disminuye la temperatura a 25 °C y se recorta el exceso de la muestra alrededor del plato superior.
- Posteriormente se lleva la muestra a la temperatura deseada, manteniéndose por 15 min para llegar al equilibrio, e iniciar la caracterización. Se debe cuidar que durante la caracterización los parámetros se encuentren dentro de la región lineal.
- Una vez finalizada la caracterización, a una temperatura aproximada de 70°C, se desatornilla el plato superior y se limpian ambos platos con n-heptano.

Del intervalo de esfuerzo o deformación determinado experimentalmente, se eligió el valor de % de deformación con el cual se llevó a cabo el barrido de frecuencias a una temperatura constante. El barrido se refiere a la variación de la frecuencia que se aplica al material a una amplitud constante. En el presente trabajo se aplicó el barrido de frecuencias a cada una de las muestras a las siguientes temperaturas: 15, 25, 40, 55, 70, 90 y 110 °C, en este orden.

Con los datos obtenidos, utilizando el principio de superposición tiempo-temperatura se obtuvieron las curvas maestras, con las cuales se analizó el comportamiento viscoelástico y se realizó el modelado reológico. Como se mencionó en los antecedentes de reología, el uso del principio de superposición tiempo temperatura ayuda a conocer el desempeño de los materiales sobre un intervalo de frecuencias amplio. Este método es consecuencia de las limitaciones del intervalo de frecuencias del instrumento. Las frecuencias mayores de 100 Hz son difíciles de lograr, y las frecuencias menores a 0.01 mHz requieren de un tiempo muy largo para obtener datos.

Capítulo



5

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

Las curvas maestras son una herramienta fundamental en el análisis de los datos experimentales. Mediante esta gráfica se obtiene información de la microestructura de los sistemas. En este capítulo se aborda la adquisición de dicha información y su relación con las propiedades de los sistemas. Primero se trata el adhesivo sensible a la presión y después el asfalto modificado.

5.1 ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN

Las cintas de adhesivos sensibles a la presión son las aplicaciones más populares de estos adhesivos. Para tener un óptimo desempeño se requiere que al aplicarse dicha cinta sobre un sustrato el adhesivo moje espontáneamente la superficie con poca presión. Dicho comportamiento, característico de un líquido, depende del tiempo, temperatura y el esfuerzo aplicado. Ahora bien, al desprender se requiere que el adhesivo resista la fuerza del desprendimiento, es decir, que actúe como sólido. Como se podrá notar el comportamiento óptimo de los adhesivos sensibles a la presión es el de un material viscoelástico. Las propiedades viscoelásticas del material se determinaron experimentalmente por mediciones mecánicas dinámicas a pequeña deformación en estado estacionario. De este experimento se obtiene el módulo dinámico complejo, constituido por el módulo elástico o de almacenamiento G' , y el módulo viscoso o de pérdida G'' , las cuales son determinadas en función de la temperatura y la frecuencia angular.

5.1.1. APLICACIÓN DEL PRINCIPIO DE SUPERPOSICIÓN TIEMPO-TEMPERATURA

El principio de superposición tiempo temperatura se fundamenta en la equivalencia entre el tiempo (o frecuencia de medición) y la temperatura, y en que los procesos de relajación molecular son más rápidos al aumentar la temperatura. Los tiempos de relajación se pueden reducir haciendo mediciones a diferentes temperaturas y desplazando o corriendo los datos a una temperatura de referencia. El resultado de este corrimiento es una curva maestra del material a una temperatura específica sobre un amplio intervalo de tiempo. A

continuación se describirá brevemente el procedimiento de aplicación del PSTT para obtener las curvas maestras.

- En primer lugar se escoge la temperatura de referencia de entre las temperaturas experimentales; se escogió $T_0 = 25\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura reportada en trabajos como el de Aubrey & Sheriff, (1978).
- Se consideró que la densidad de las muestras permaneció constante durante el intervalo de estudio. Por lo que el factor de corrimiento vertical se expresa como $b_T = T_0/T$.
- A continuación se grafican en escala logarítmica las curvas de las funciones dinámicas ($G'b_T, G''b_T$) vs. frecuencia (ω).
- Posteriormente, se realiza el corrimiento horizontal de la curva de G' para obtener el valor de a_T . Se debe corroborar que las curvas a diferentes temperaturas coincidan en un intervalo de frecuencias amplio.
- Se repite el procedimiento anterior pero ahora para la curva de G'' .
- Luego se promedian ambos valores de a_T . Cabe mencionar que éstos valores aseguran la sobre posición de todas las funciones viscoelásticas.
- Por último, se grafica $\log(a_T)$ vs. temperatura para obtener las constantes de las ecuaciones de WLF y Arrhenius. Es conveniente corroborar que la dependencia de a_T respecto a la temperatura siga la tendencia de datos reportados en la literatura. Es pertinente mencionar que los criterios para usar el PSTT fueron propuestos por Ferry, 1980.

El procedimiento se utilizó para obtener las curvas maestras de todas las muestras. Como resultado, a continuación se presentan en la Figura 5.1 los datos experimentales y la curva maestra del AD53 en la Figura 5.2.

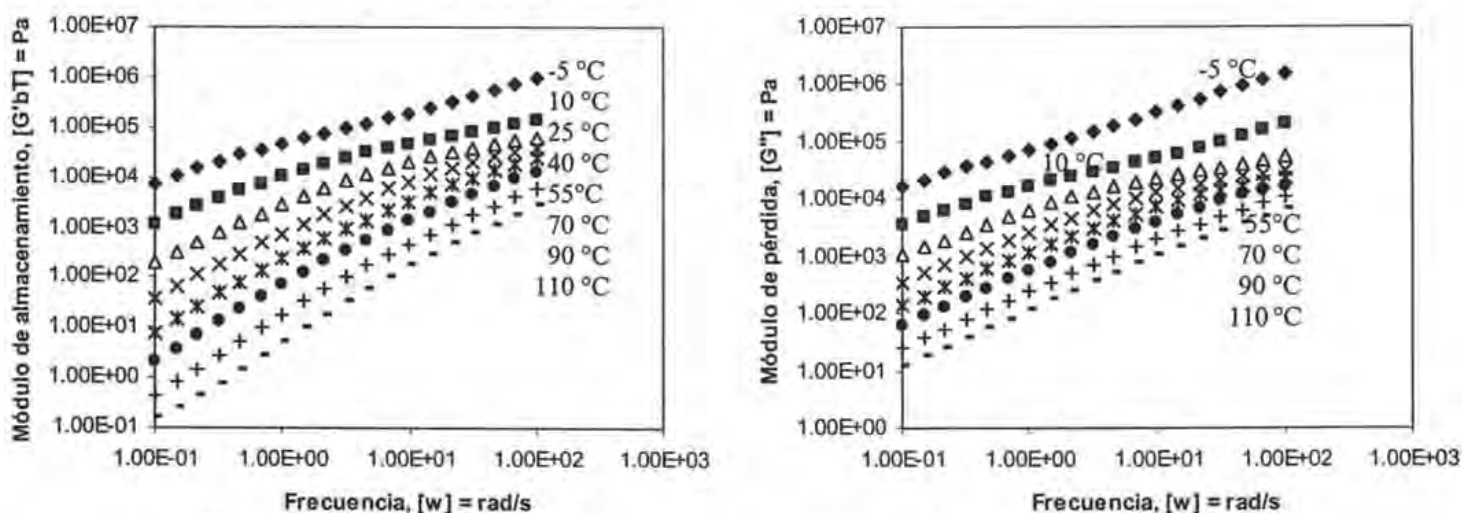


Figura 5.1: Datos experimentales del adhesivo compatible AD53: a) G' , b) G'' .

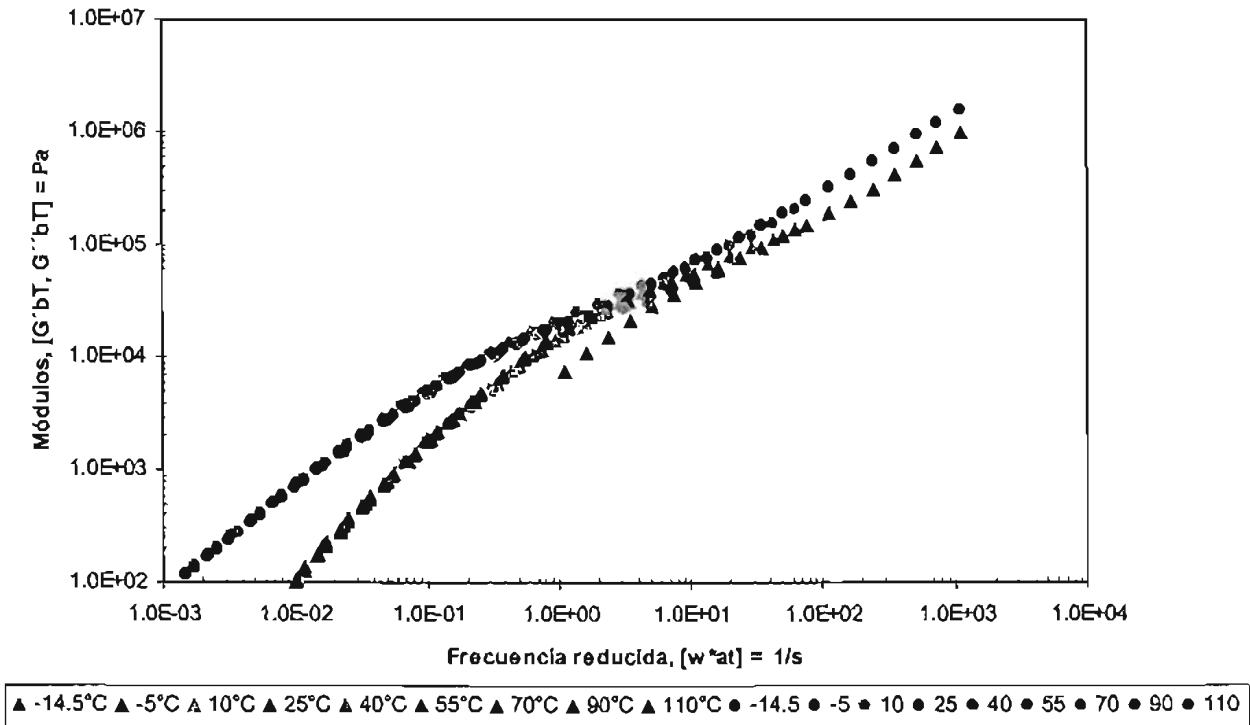


Figura 5.2: Curva maestra de los módulos elástico, G' , (▲) y viscoso, G'' , (●) vs frecuencia del adhesivo AD53 referida a 25°C.

Al asignar 25°C como la temperatura de referencia se realizó el corrimiento del resto de los datos generándose la curva maestra. Nótese que los valores de G' y G'' cubren un espectro amplio de frecuencias en comparación con el intervalo experimental.

En el AD53, ver Figura 5.2, no empalman satisfactoriamente los datos experimentales, es decir, es un material termoreológicamente complejo. De las distintas zonas que pueden conformar a una curva maestra, el AD53 carece de una zona de meseta característica. Se distingue la zona de transición y la de flujo. En la zona de altas frecuencias predomina el componente viscoso. Cabe resaltar que ambos módulos tienen la misma tendencia y casi los mismos valores. Al disminuir la frecuencia, se observa una intersección de las funciones materiales y vuelve a dominar el componente viscoso. Los adhesivos con altos valores de módulos viscosos, G'' , se caracterizan por tener una alta pegajosidad. El valor del módulo de almacenamiento o elástico, G' , es una medida de la rigidez del adhesivo por lo que tienen mejores propiedades adherentes. En resumen, este adhesivo fluye promoviendo el mojado de la superficie y tiene consistencia ya que sus propiedades elásticas le dan cohesión.

De manera análoga se construyeron las curvas maestras de las demás muestras de adhesivo, ver Figura 5.3 para el AD54, Figura 5.4 para el AD55 y Figura 5.5 para el AD57.

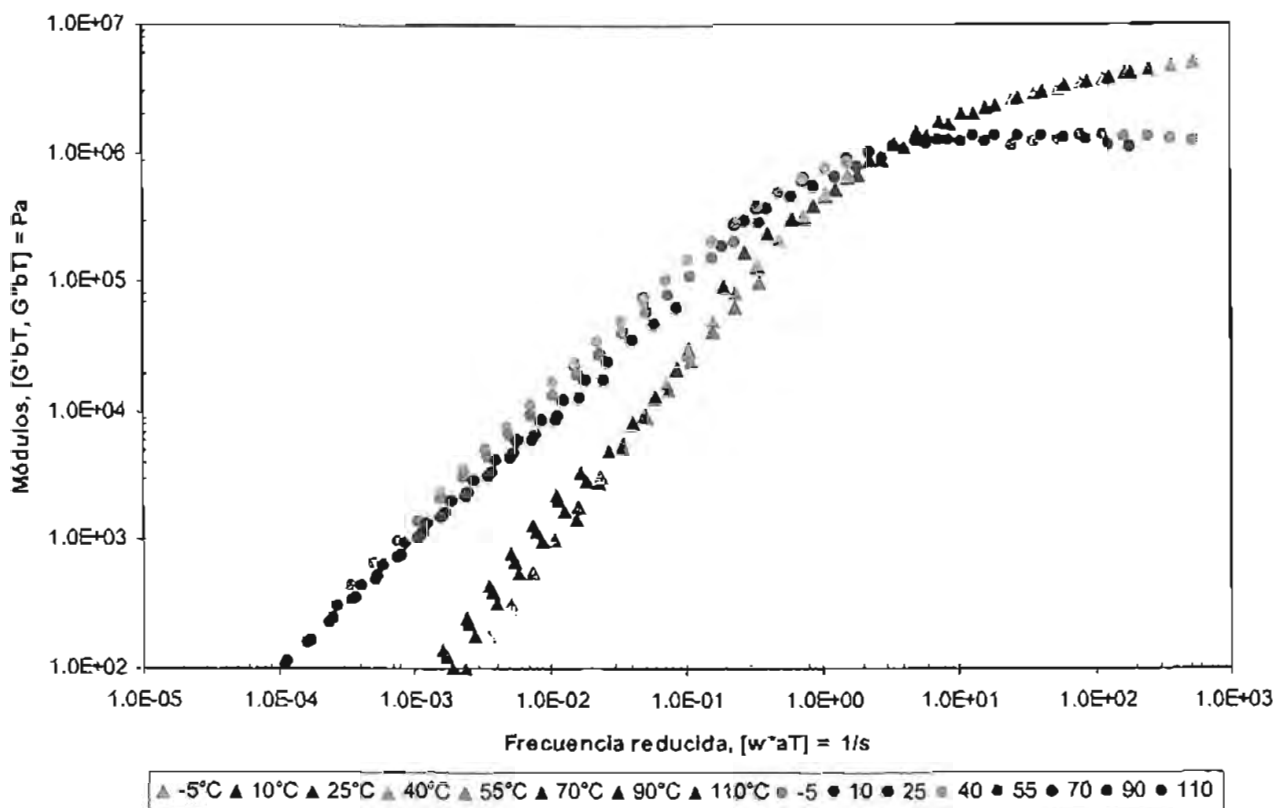


Figura 5.3: Curva maestra de los módulos elástico, G' , (\blacktriangle) y viscoso, G'' , (\bullet) vs frecuencia del adhesivo AD54 referida a 25°C .

El AD54, ver Figura 5.3, es un material termoreológicamente complejo. No empalman satisfactoriamente los datos de manera más notoria que el AD53, por lo que tiene una desviación en la región terminal o bajas frecuencias primordialmente. A frecuencias altas predomina el componente elástico. Al disminuir la frecuencia se observa una intersección de las funciones materiales y el componente viscoso es el que prevalece en la zona de frecuencias bajas. El módulo de almacenamiento o elástico, G' , es una medida de la rigidez del adhesivo. Como se supone que los adhesivos sensibles a la presión deben comportarse como líquidos con alta viscosidad para promover el mojado, el exceso de comportamiento elástico reduce su desempeño. Este predominio sólido se refleja en una mala característica de aplicación: falla del adhesivo.

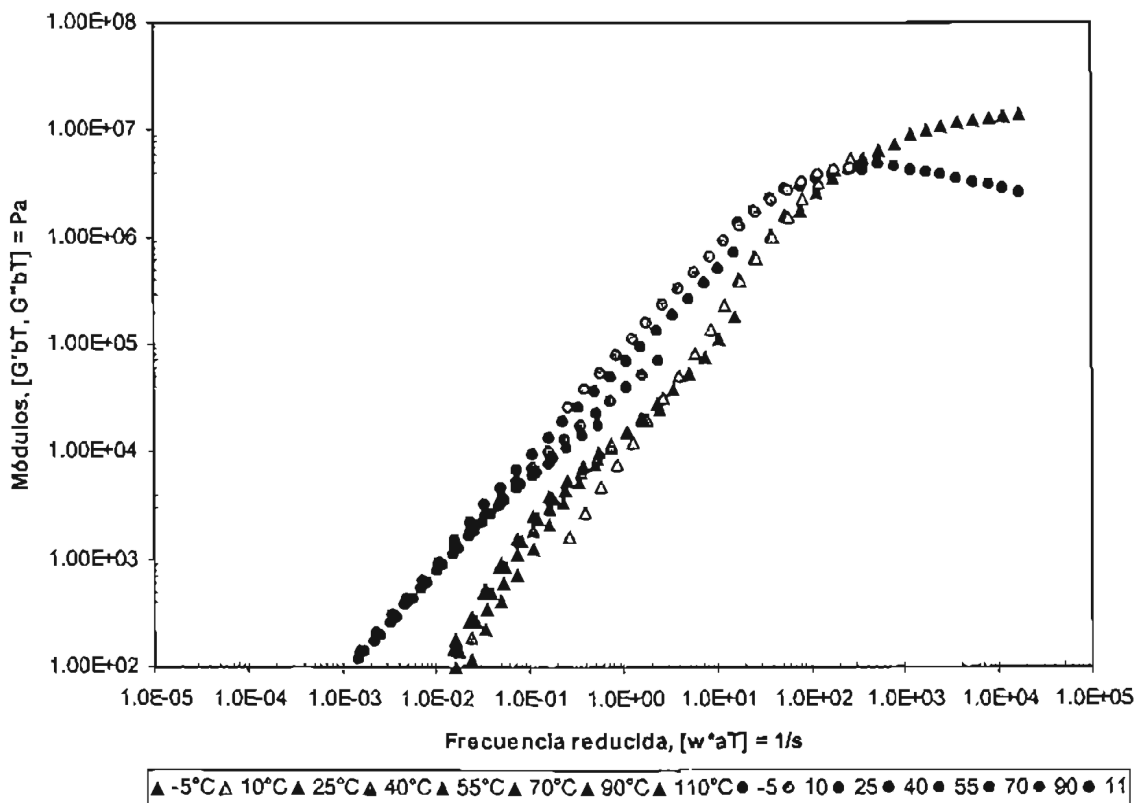


Figura 5.4: Curva maestra de los módulos elástico, G' , (\blacktriangle) y viscoso, G'' , (\bullet) vs frecuencia del adhesivo AD55 referida a 25°C.

El AD55, ver Figura 5.4, también es un material termoreológicamente complejo, ya que los datos no empalman satisfactoriamente. A frecuencias altas predomina el componente elástico y al disminuir la frecuencia se observa una intersección de las funciones materiales y el componente viscoso es el que prevalece en la zona de frecuencias bajas. Los valores de los módulos son altos, por lo que no se espera un desempeño óptimo.

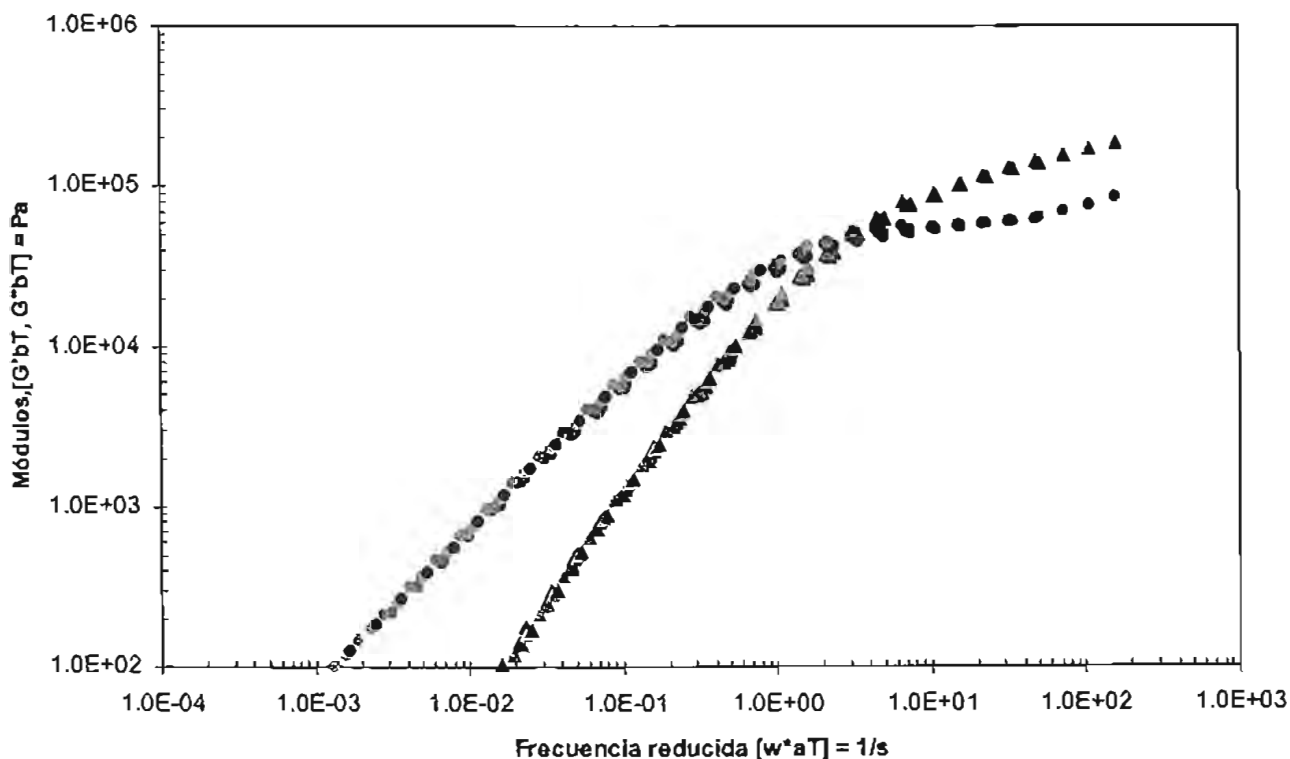


Figura 5.5: Curva maestra de los módulos elástico, G' , (\blacktriangle) y viscoso, G'' , (\bullet) vs frecuencia del adhesivo AD57 referida a 25°C .

El AD57, ver Figura 5.5, es un material termoreológicamente simple, empalman satisfactoriamente los datos en todo el intervalo de frecuencias. A frecuencias altas predomina el componente elástico y al disminuir la frecuencia se observa una intersección de las funciones materiales y el componente viscoso es el que prevalece en la zona de frecuencias bajas.

En resumen, se recorrieron los datos experimentales, considerando 25°C como la temperatura de referencia, obteniéndose el comportamiento de los adhesivos en un amplio intervalo de frecuencias. Una vez obtenidas las curvas maestras, se puede comparar el desempeño de los distintos adhesivos.

5.1.2. FACTORES DE CORRIMIENTO HORIZONTAL (a_T) Y VERTICAL (b_T)

Los valores de los factores de corrimiento vertical, b_T , estuvieron entre 0.778 y 1.112, para el intervalo de -5 a 110 °C, ver Tabla 5.1. En general, los datos siguieron la ecuación WLF. A pesar que la ecuación de Arrhenius podría describir la dependencia de a_T respecto a la temperatura, donde para obtener la energía de activación, se realizó la gráfica $\log a_T$ vs. $1/T - 1/T_0$, con ordenada al origen en cero. La energía de activación se relaciona con la pendiente, m , de la siguiente forma: $E_a = m \cdot R \cdot 2.303$, donde R es la constante universal de los gases. Al obtener el porcentaje de error de la ecuación de tipo Arrhenius y compararlo con el obtenido mediante la ecuación WLF, se concluyó que la ecuación WLF describe mucho mejor la dependencia del factor de corrimiento horizontal, a_T , respecto a la temperatura que la ecuación tipo Arrhenius.

Tabla 5.1: Valor del factor de corrimiento vertical (b_T) respecto a la temperatura.

T (K)	b_T
268.15	1.112
283.15	1.053
298.15	1
313.15	0.952
328.15	0.909
343.15	0.869
363.15	0.821
383.15	0.778

5.1.2.1 ANÁLISIS DEL FACTOR DE CORRIMIENTO HORIZONTAL (a_T)

Para obtener los valores de las constantes C_1 y C_2 de la ecuación de WLF referidos a $T_0 = 25^\circ\text{C}$, se realizó la gráfica $(T-T_0)/\log(a_T)$ vs. $T-T_0$, ver Figura 5.5. De ésta se calculó la pendiente (m) y la ordenada al origen (b). El valor de las constantes corresponde a la relación de $-1/m$ para C_1 y de b/m para C_2 . En la Tabla 5.2 se muestran los valores de las constantes de WLF para las distintas muestras de adhesivos.

Tabla 5.2: Valor de las constantes C_1 y C_2 para los distintos adhesivos.

MUESTRA	C_1	C_2	Error _{promedio} (%)
AD 53	4.67	115	2.0
AD54	7.62	112	0.2
AD55	6.17	94	0.3
AD57	4.70	169	0.012

El error porcentual es la diferencia al cuadrado del valor de $\log(a_T)$ calculado con las constantes y el experimental, a cada $T-T_0$.

$$\text{Error (\%)} = 100 * \sum_i \{ \log_{a_T}[C_1, C_2, (T-T_0)_i] - \log_{a_T} \}^2$$

El valor de R^2 de las líneas de tendencia, con las cuales se obtuvieron los valores de las constantes, estuvo en el intervalo de 0.9662 a 0.995.

De la Tabla 5.2 se puede observar que los órdenes de magnitud de ambas constantes para los sistemas compatibles e incompatibles tienen el mismo orden de magnitud y casi el mismo error porcentual.

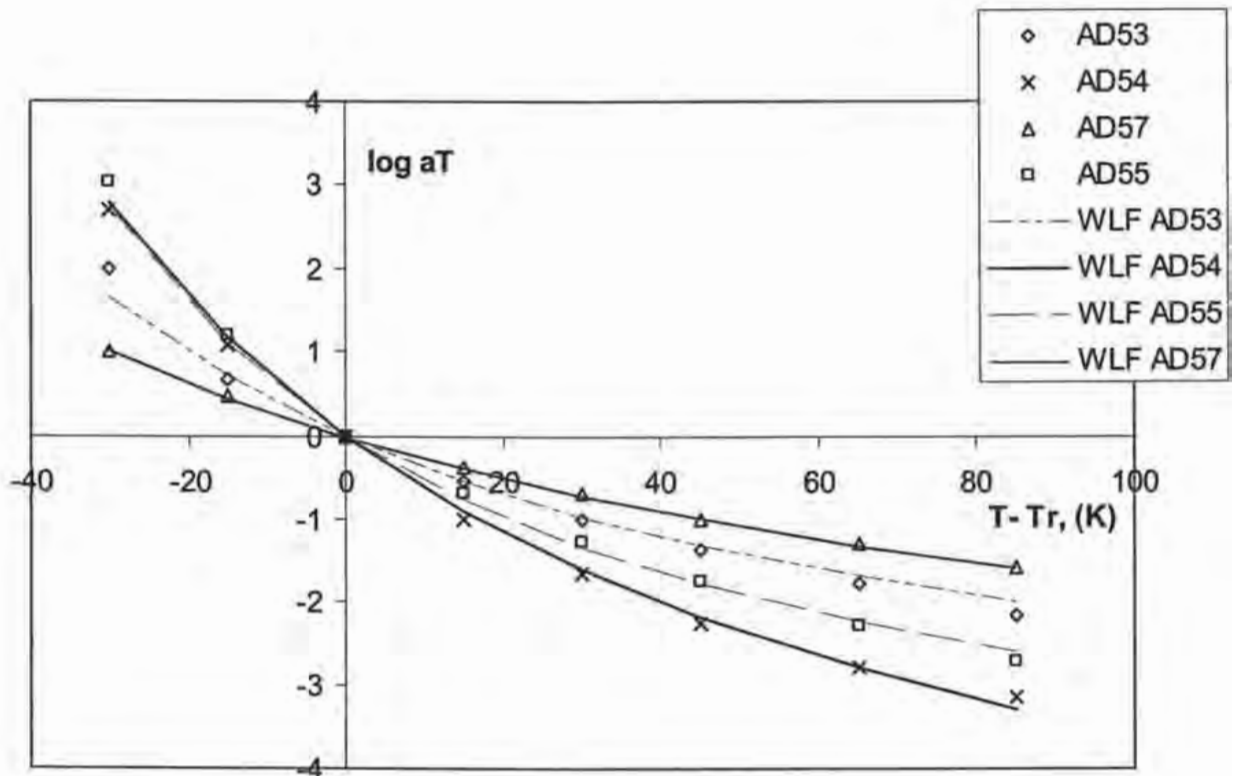


Figura 5.5: Curva a_T vs $T - T_r$ de los distintos adhesivos.

En conclusión, la ecuación de WLF predice muy bien la dependencia del factor de corrimiento horizontal, a_T , respecto de la temperatura.

5.1.3 INFLUENCIA DEL TIPO Y CONCENTRACIÓN DE LA RESINA EN LAS PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS

Zona de flujo

La respuesta predominante en la zona de flujo es viscosa. La viscosidad de esfuerzo a corte cero, η_0 , se obtiene de los datos oscilatorios mediante la expresión:

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left(\frac{G''(\omega)}{\omega} \right)$$

ó

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega)$$

también,

Ecuación 5.1: Viscosidad a corte cero

$$\eta_0 = G_0 \lambda$$

donde G_0 es el módulo de meseta, λ ($\lambda = 1/\omega_c$) es el tiempo de relajación del cruce de módulos, ω_c es la frecuencia de cruce de los módulos $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$, y ω es la frecuencia de oscilación.

Zona de Meseta

La zona de meseta se interpreta en términos de entrecruzamientos, el grado de éstos se describe en función del peso molecular de entrecruzamiento, M_e , ya que permite conocer la interacción intramolecular.

Ecuación 5.2: Peso molecular de entrecruzamiento

$$M_e = \frac{\rho RT}{G_0}$$

donde ρ es la densidad (g/cm^3), R es la constante universal de gases ($8,314 \text{ cm}^3 \text{ KPa mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), G_0 es el módulo de meseta (KPa), y T es la temperatura (298.15 K).

Procedimiento

De las curvas maestras se obtuvieron los parámetros η_0 y λ .

La obtención del valor de la viscosidad cortante cero se hizo al realizar la gráfica G'' vs. ω , la pendiente a frecuencias bajas es el valor de η_0 , ver Figura 5.6. Para poder usar dicho método, las pendientes de G'' deben ser cercanas a 1 y con empalme de los datos en la zona de frecuencias bajas (datos obtenidos a 90 y 110°C), los valores de dichas pendientes son: para el AD53 $m_{G''} = 0.9258$ ($R^2 = 0.9984$), para la muestra AD57 $m_{G''} = 0.9447$ ($R^2 = 0.9999$), para el AD54 $m_{G''} = 0.9492$ ($R^2 = 0.9993$), y para el AD55 $m_{G''} = 0.977$ ($R^2 = 0.9993$).

El valor de λ fue un poco más difícil de obtener debido a que tres de las cuatro muestras de adhesivo son termoreológicamente complejas. El tiempo de relajación del cruce de módulos se obtiene como el valor inverso de la frecuencia de cruce, ω_c , de los módulos $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ para muestras con comportamiento de Maxwell de un tiempo de relajación. Sin embargo, la pendiente de G' no es 2, la pendiente de G'' no es 1 y el módulo de meseta no es constante para ninguna muestra, por lo tanto se infiere la existencia de un espectro de relajación. Se decidió usar un tiempo representativo de dicha distribución, el cual es obtenido de la frecuencia del cruce de los módulos.

Una vez obtenidos los parámetros de las curvas maestras, con las ecuaciones 5.1 y 5.2 se obtuvieron los valores de G_0 y M_e . En el caso de G_0 , la ecuación 5.1 es válida para aquellos materiales con comportamiento ideal (Maxwell con un tiempo de relajación), y los materiales adhesivos distan de tener dicho comportamiento. En función a que el valor de λ es característico o predominante, el valor de G_0 en consecuencia también es característico, de hecho el valor obtenido con la fórmula se cercioró fuera adecuado a la curva maestra (entre el valor donde $G'=G''$ y el doble).

Los parámetros obtenidos se muestran en la Tabla 5.3 y en las Figuras 5.7 a 5.10 se aprecian los efectos de la compatibilidad y cantidad de resina.

Tabla 5.3: Parámetros de los distintos adhesivos.

MUESTRA	% Resina	η_0 (Pa s)	G_0 (Pa)	M_e / ρ	λ (s)
AD53	49.43	80,816	2.02E+05 ³	12,263	0.4
AD54	49.43	747,851	2.58E+06	961	0.29
AD57	39.43	60,928	1.52E+05	16,266	0.4
AD55	59.43	85,925	1.72E+07	144	0.005

³ Valor característico

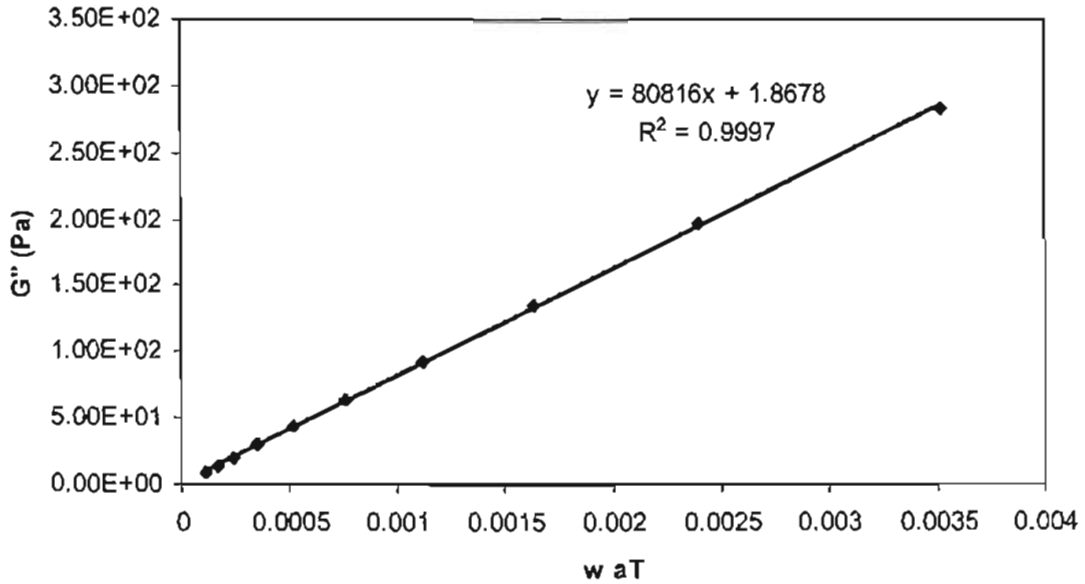


Figura 5.6: Gráfica G'' vs ω para el AD53, $m = \eta_0$.

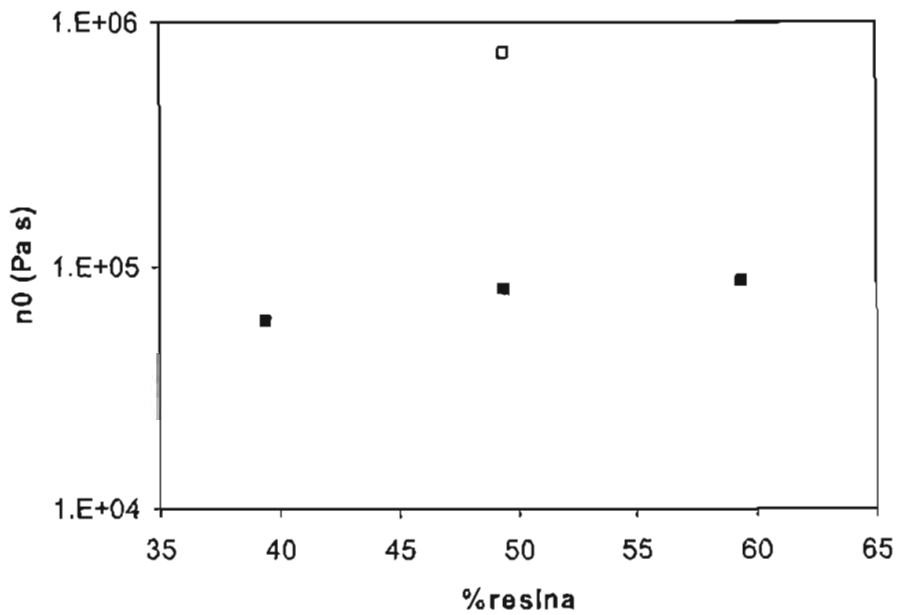


Figura 5.7: Comparación de los valores de η_0 en función del tipo y porcentaje de resina: Foral 105 (●), Wingtack 95(○).

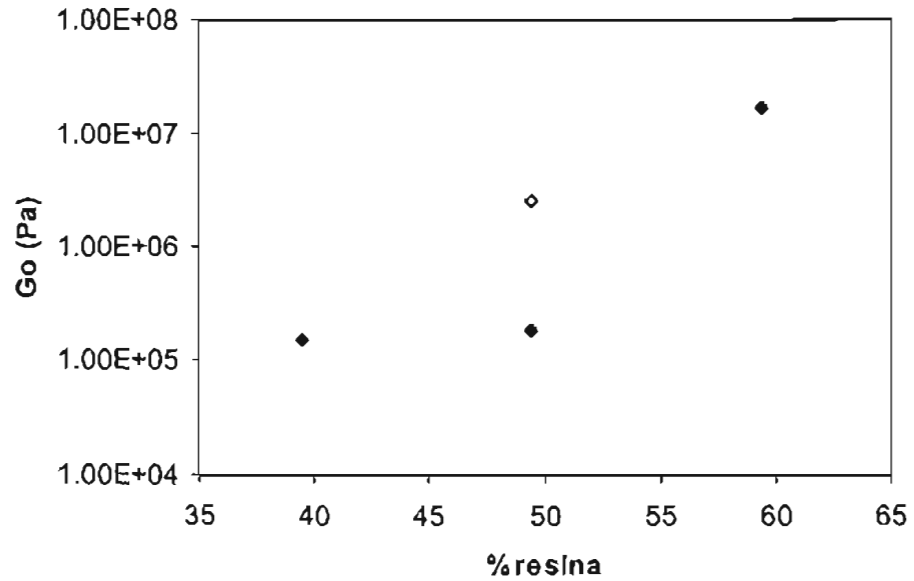


Figura 5.8: Comparación de los valores de G_0 en función del tipo y porcentaje de resina: Foral 105 (●), Wingtack 95(◊).

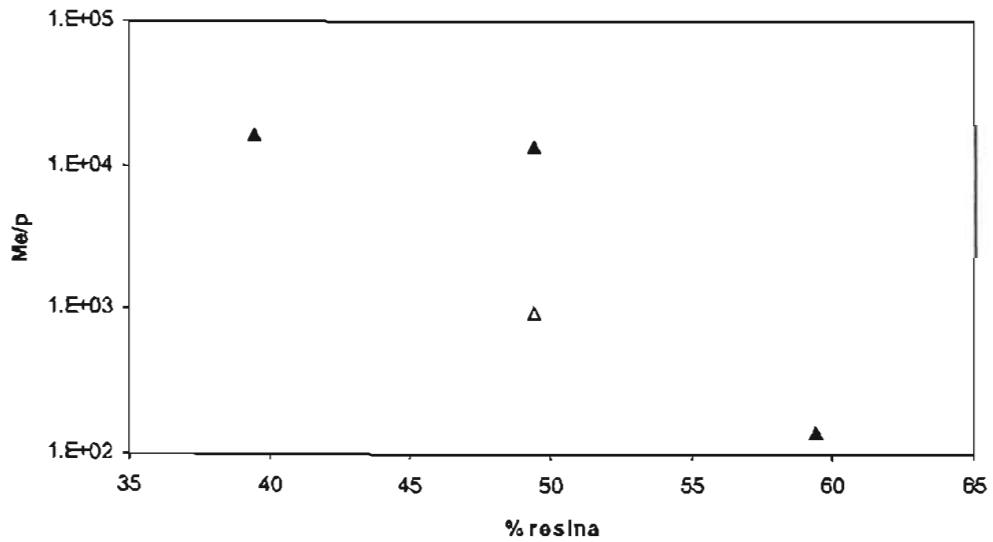


Figura 5.9: Comparación de los valores de M_e/p en función del tipo y porcentaje de resina: Foral 105 (▲), Wingtack 95(◊).

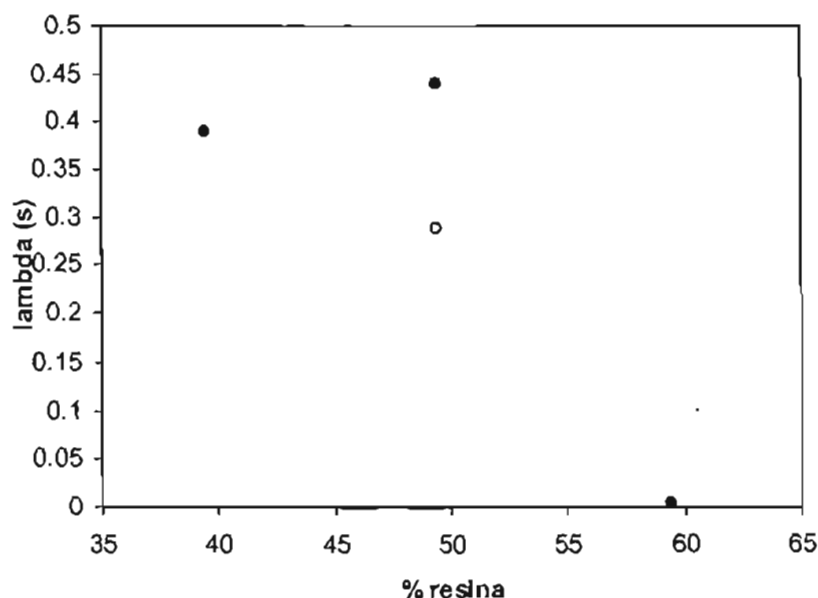


Figura 5.10: Comparación de los valores de λ en función del tipo y porcentaje de resina: Foral 105 (●), Wingtack 95(○).

El análisis de las Figuras 5.7 a 5.10 muestra el efecto de la compatibilidad del tipo de resina con el polímero, se compara a la misma concentración (49%) la formulación con la resina Foral 105, AD53, *versus* la resina Wingtack 95, AD54. La muestra formulada con la resina Foral 105, AD53, presenta valores menores de viscosidad cortante cero en comparación con la muestra formulada con la resina Foral 105, AD54. Al poseer el AD53 una menor viscosidad, moja más fácilmente la superficie de un sustrato, por lo tanto tiene una mejor adherencia.

Al comparar el valor del módulo de meseta, la muestra formulada con la resina Wingtack 95, AD54, presenta un valor mayor que la formulada con la resina Foral 105, hecho que se refleja en una mayor rigidez de la muestra AD54, propiedad no idónea en un adhesivo. El tiempo de relajación máximo se recorre a tiempos mayores en la muestra formulada con la resina Foral 105, AD53, además que presenta un peso molecular de entrecruzamiento mayor. Si el AD53 tiene un peso molecular de entrecruzamiento mayor indica que la muestra posee una cantidad mayor de puntos de contacto y por lo tanto está mejor entrecruzado, el polímero se hincha mejor con esta resina, hecho que se refleja en una relajación que necesita más tiempo.

En resumen, la muestra formulada con la resina Foral 105, AD53, presenta las propiedades adecuadas para desempeñarse como adhesivo, mientras que la muestra formulada con la resina Wingtack 95, AD54, dista de aquel comportamiento considerado como adecuado. En conclusión, la compatibilidad (la propiedad de hinchar al polímero) produce un material menos rígido y con mejores propiedades adhesivas.

El efecto de aumentar la cantidad de resina se observa en las Figuras 5.7 a 5.10 al comparar las muestras formuladas con 39% (o AD57), 49 % (o AD53) y 59% (o AD55) de resina Foral 105. Al aumentar la cantidad de resina aumenta la viscosidad, es decir, a mayor cantidad de resina disminuye la facilidad con la que la muestra mojará la superficie del sustrato, disminuyendo la adherencia.

También el módulo de meseta aumenta conforme se añade más resina en la formulación, haciendo la muestra más rígida. Respecto al tiempo de relajación, no hay una diferencia significativa entre el 39% y 49% (AD53 y AD57), sin embargo, al aumentar la cantidad de resina a 59% (AD55) se recorre a tiempos menores. El peso molecular de entrecruzamiento es mayor en la muestra de 39%, AD57, aunque tampoco muestra una gran diferencia con la muestra de 49%. El hecho que la muestra formulada con 59% de resina, AD55, tenga un tiempo de relajación y peso molecular de entrecruzamiento tan pequeños indica que la mezcla es menos compatible, ya que carece de puntos de contacto, por lo tanto tiene un menor entrecruzamiento y en consecuencia se relaja en un tiempo menor.

En conclusión, la cantidad de resina en la formulación es importante, probablemente al pasar de un determinado porcentaje predominan las propiedades de la resina, alejando la mezcla del ideal de un adhesivo sensible a la presión.

Las funciones materiales dinámicas de los adhesivos sensibles a la presión pueden determinar su comportamiento. Son muy importantes las siguientes características, las cuales permiten predecir el desempeño de los adhesivos sensibles a la presión:

- Pegajosidad, el módulo viscoso o de pérdida se relaciona con la habilidad del adhesivo de mojar la superficie del sustrato, es decir, de su habilidad de fluir. Se considera que a bajas frecuencias el valor del módulo elástico debe ser bajo para que el adhesivo sensible a la presión fluya y moje rápido, y eficientemente al sustrato.
- Fuerza de desprendimiento, indica la resistencia al remover un adhesivo sensible a la presión del sustrato. Al desprender el adhesivo la disipación de la energía depende del módulo viscoso (David et al., 2000). Las características de "fluido" del adhesivo son muy importantes. Es recomendable que el módulo elástico o de almacenamiento tenga un valor alto a frecuencias altas, el material tiene una mayor cohesión formando una unión más estable.

Estas características básicas proveen un mayor conocimiento de que tan rápido y fuerte el adhesivo sensible a la presión se adhiere y como resistirá a una fuerza aplicada. Por lo tanto, la formulación del adhesivo sensible a la presión es muy importante en el diseño de dichas características. Para evaluar el efecto de la resina en el hinchamiento del polímero se analizarán las curvas maestras del AD53 y AD54, mientras que para evaluar el efecto de la cantidad de resina en el adhesivo se analizarán las curvas maestras de los AD53, AD55 y AD57.

Ahora bien, para poder evaluar el impacto de la resina en el hinchamiento del polímero y por lo tanto el desempeño del adhesivo, se compararon las curvas maestras del AD53 y AD54 con el polímero base, polibutadieno, ver Figuras 5.7 y 5.8. Al comparar las curvas maestras de ambos adhesivos, con el polímero base, la resina Wingtack 95 mantiene la misma forma de la curva maestra, aumentando sólo el valor de los módulos, digamos que la recorre hacia valores más grandes y vuelve a la mezcla termoreológicamente compleja, mientras tanto la resina Foral 105 tiene un gran impacto en la forma de la curva maestra, quizás sólo mantiene los valores de G'' a bajas frecuencias, la mezcla también es termoreológicamente compleja. En ambos adhesivos, al agregar la resina aumenta la rigidez, en especial a bajas frecuencias. A lo largo de todo el intervalo de frecuencias, el AD53 tiene valores menores de ambos módulos. Debido a que en la formulación la única variante fue la resina, se puede concluir que ésta es un factor determinante en el desempeño del adhesivo.

A continuación se comparan los módulos por separado para poder caracterizar mejor ambos adhesivos.

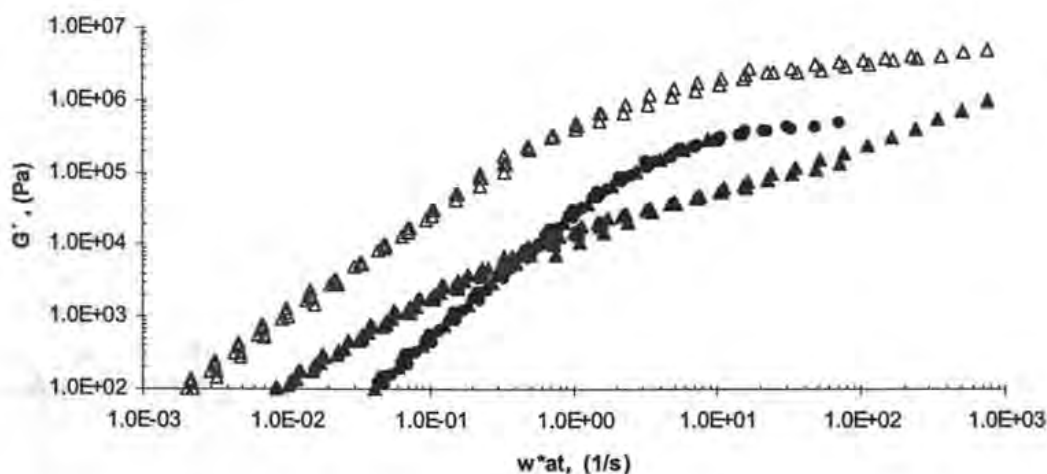


Figura 5.11: Comparación de la curva maestra del módulo elástico (G') vs frecuencia de los adhesivos sensibles a la presión AD54 (Δ), AD53 (\blacktriangle) y polibutadieno (\bullet).

El módulo elástico, G' , de los adhesivos sensibles a la presión se relaciona con su rigidez o capacidad de desprendimiento de los sustratos. Resalta el AD53 como el más eficiente para no desprenderse (tiene los valores del módulo más bajos). A lo largo de todo el intervalo de frecuencias el AD53 tiene valores menores del módulo elástico. En todo el intervalo de frecuencias la muestra AD54 tiene los valores de los módulos mayores, por lo que es un material más rígido por ende no moja adecuadamente, es decir, se despega con facilidad, obviamente éste no es el desempeño deseado.

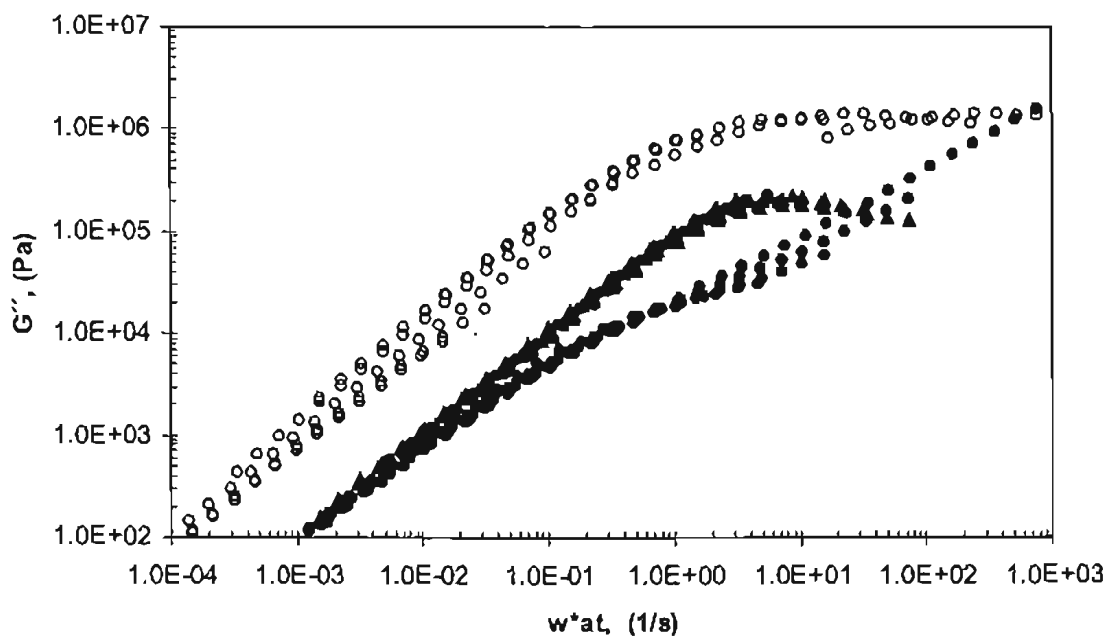


Figura 5.12: Comparación de las curvas maestras de los módulos viscoso (G'') vs frecuencia de los adhesivos sensibles a la presión AD54 (○), AD53 (●) y polibutadieno (▲).

El módulo elástico, G'' , de los adhesivos sensibles a la presión se relaciona con la facilidad para mojar la superficie. A lo largo de todas las frecuencias los valores de los módulos de la muestra AD53 son los menores, a bajas frecuencias moja al sustrato eficientemente, y a frecuencias altas disipa satisfactoriamente la energía al momento de desprenderlo del sustrato, éste es el desempeño deseado. En comparación, el AD54 tiene los valores mayores, la muestra es demasiado rígida.

En conclusión, del análisis de las curvas maestras de las formulaciones diferentes el hinchamiento del polímero por la resina es vital para determinar el desempeño del adhesivo. En el caso del impacto de la resina Foral 105, el polibutadieno es hinchado eficientemente y se mejoran las propiedades adhesivas. Sin embargo, en el caso de la resina Wingtack 95, el polibutadieno no es hinchado y las propiedades del adhesivo se alejan de aquellas consideradas como óptimas. El hecho de hinchar al polibutadieno se debe a que la resina debe ser compatible con el polímero base. Es muy común que la compatibilidad se base que ambos ingredientes tengan la misma polaridad y el peso molecular de la resina sea menor que la del polímero.

Hasta ahora se ha estudiado el efecto de la compatibilidad de la resina con el polímero base. A continuación se determinará el efecto en las propiedades del adhesivo en función de la cantidad de resina en la formulación y se compararán los adhesivos formulados con distintos porcentajes de resina Foral 105.

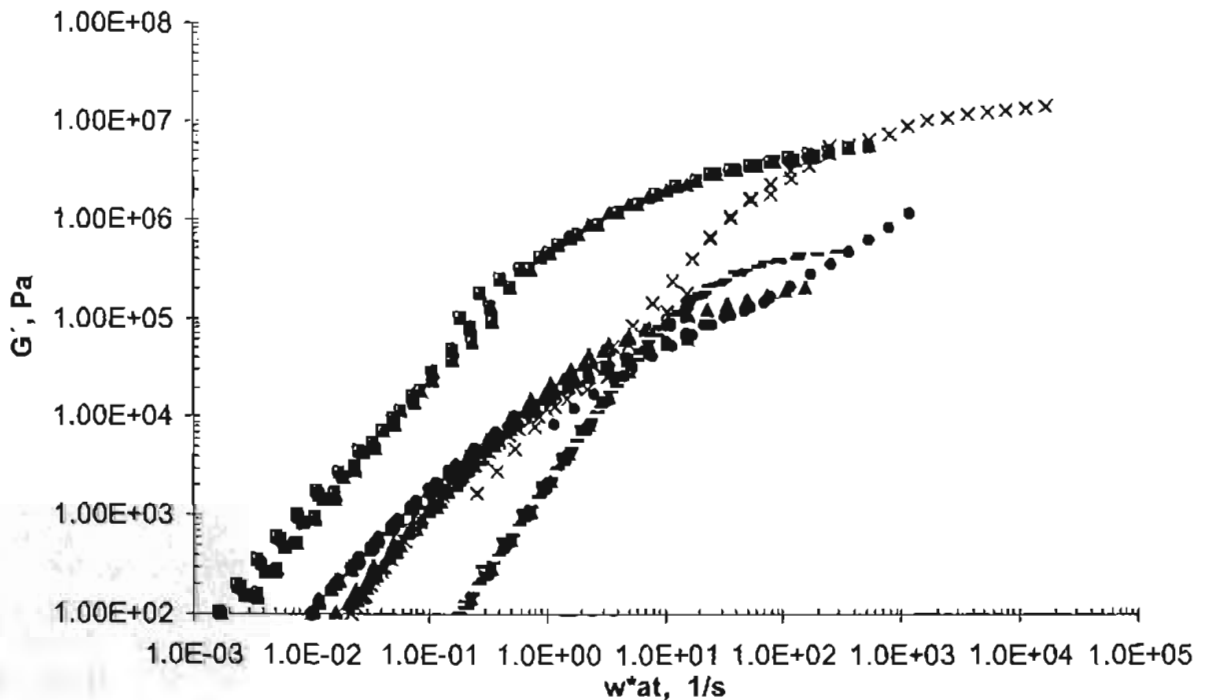


Figura 5.13: Comparación de la curva maestra del módulo elástico (G') vs frecuencia de polibutadieno (\square), los adhesivos sensibles a la presión AD53 (\bullet), AD55 (X), AD57(\blacktriangle), AD54(\blacksquare).

A frecuencias bajas, no hay una diferencia significativa en el módulo elástico entre los adhesivos conformados por diferentes porcentajes de resina Foral 105. Sin embargo, a altas frecuencias, el AD55 difiere del comportamiento de los otros dos adhesivos (AD53, AD55). El módulo a estas temperaturas no es abatido, sino al contrario, aumenta. Al aumentar la cantidad de resina, la meseta en la muestra AD57 disminuye o se podría decir que desaparece en la muestra AD53. La muestra con la mayor cantidad de resina, AD55, no es un buen adhesivo en comparación con los otros dos formulados con la resina Foral 105, ya que es muy rígido.

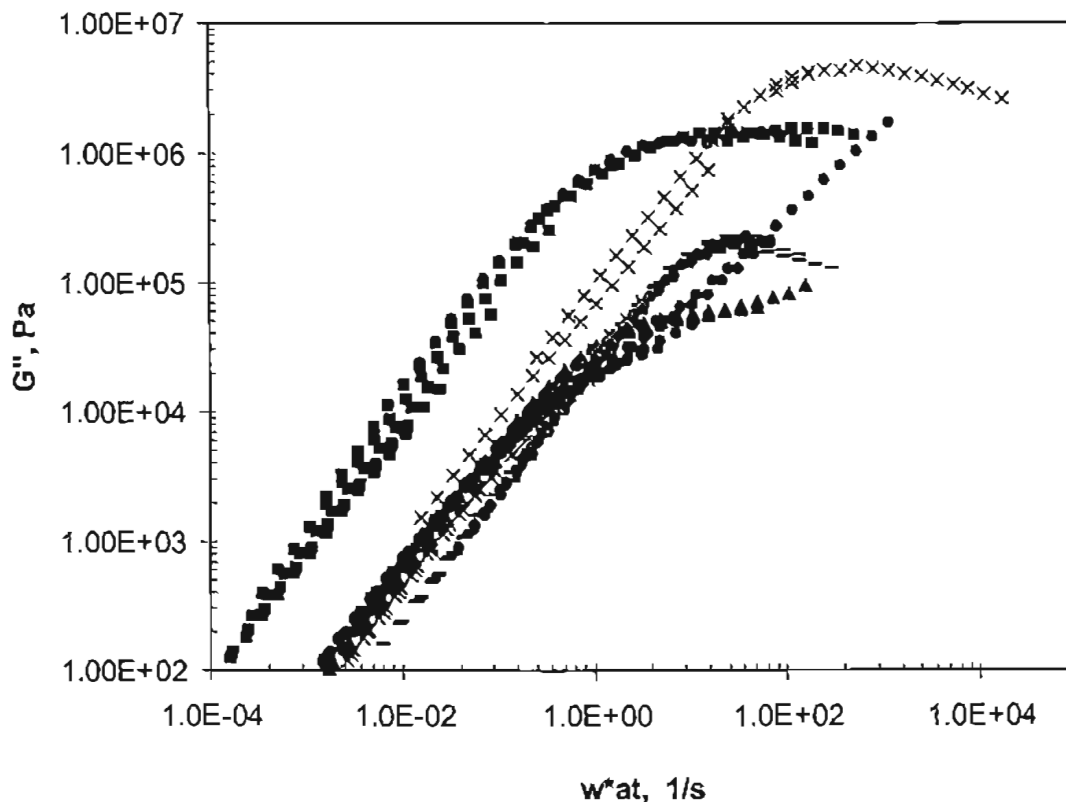


Figura 5.14: Comparación de la curva maestra del módulo viscoso (G'') vs frecuencia de polibutadieno ($\omega \cdot a t$), los adhesivos sensibles a la presión AD53 (\bullet), AD55 (\times), AD57 (\blacktriangle), AD54 (\oplus).

A frecuencias bajas, al igual que en el módulo elástico, no hay una diferencia significativa en el módulo viscoso. Sin embargo, a frecuencias altas, el AD55 difiere del comportamiento de los otros dos adhesivos (AD53, AD55). De hecho su comportamiento se asemeja al del adhesivo AD54. De esta gráfica se puede confirmar que en efecto, el AD55 no es un buen adhesivo.

En conclusión, la cantidad de la resina en la formulación es fundamental en el desarrollo de un adhesivo con un desempeño adecuado, además que el efecto de dicha

variación es observado en el intervalo de frecuencias altas, o temperaturas bajas. En el caso del AD55, a pesar que está formulado con una resina compatible con el polímero, la cantidad usada en la formulación es contraproducente ya que su comportamiento es muy similar al del adhesivo formulado con la resina incompatible (AD54).

5.2 ASFALTOS MODIFICADOS

5.2.1. APLICACIÓN DEL PRINCIPIO DE SUPERPOSICIÓN TIEMPO-TEMPERATURA

Las curvas maestras de asfalto modificado sin vulcanizar y vulcanizado con azufre se obtuvieron siguiendo el criterio descrito en la sección 5.1.1., considerando los 60 °C como la temperatura de referencia.

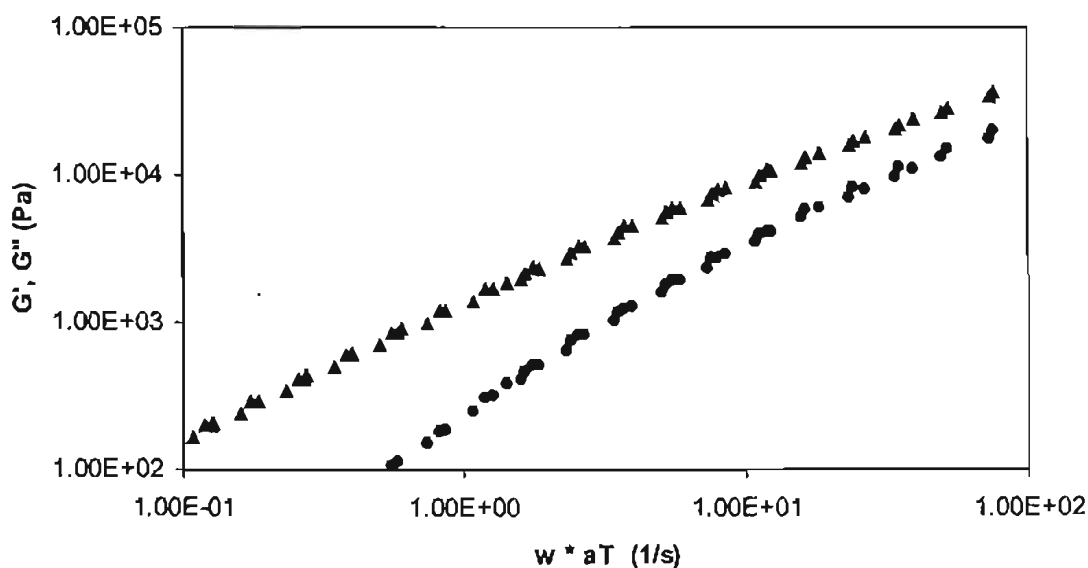


Figura 5.15: Curva maestra de los módulos elástico, G' , (▲) y viscoso, G'' , (●) vs frecuencia del asfalto modificado con 5% de SBS sin vulcanizar.

De la curva maestra del asfalto modificado con 5% de SBS sin vulcanizar, ver Figura 5.10, a lo largo del intervalo de frecuencias predomina el componente viscoso. La curva maestra no presenta la zona de meseta ni tiene un cruce de los módulos y ambos módulos aumentan conforme lo hace la frecuencia. A temperaturas altas (o frecuencias bajas) el asfalto presenta un comportamiento en el que es poco probable que se deforme, mientras que a temperaturas bajas (o frecuencias altas) el asfalto no será tan frágil.

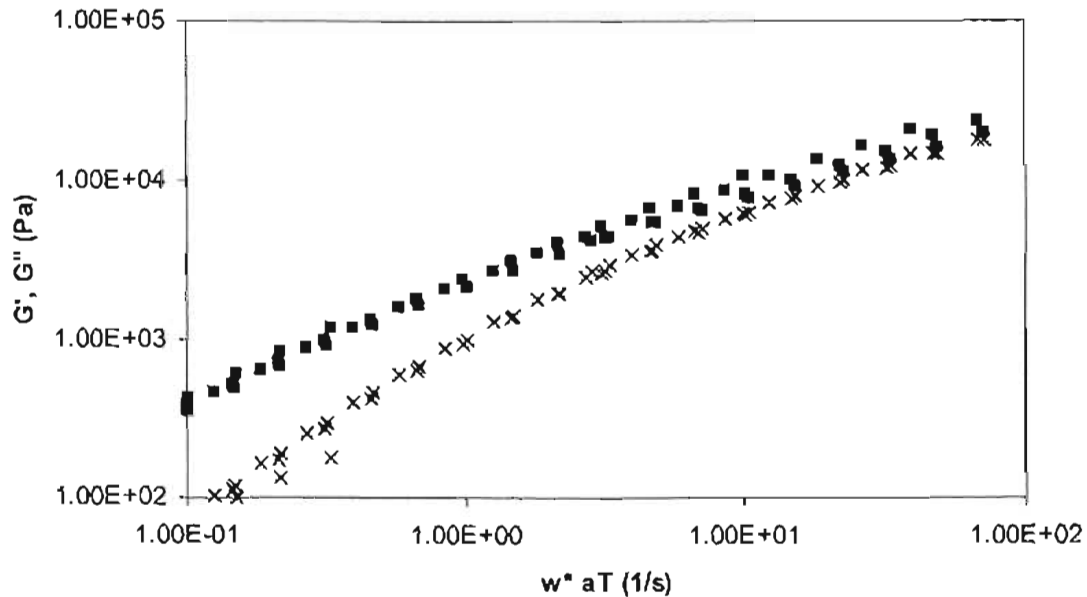


Figura 5.16: Curva maestra de los módulos elástico, G' , (\blacksquare) y viscoso, G'' , (X) vs frecuencia del asfalto modificado con 5% de SBS vulcanizado con 1.5 phr de Azufre.

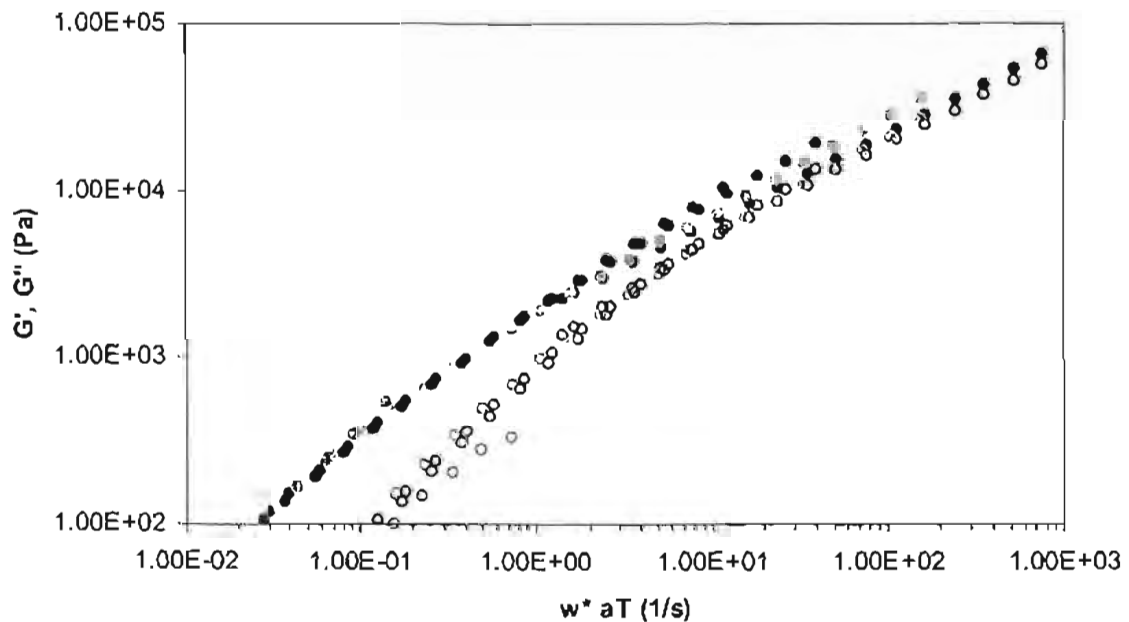


Figura 5.17: Curva maestra de los módulos elástico, G' , (\bullet) y viscoso, G'' , (\circ) vs frecuencia del asfalto modificado con 5% de SBS vulcanizado con 2 phr de Azufre.

Las curvas maestras del asfalto modificado con 5% de SBS vulcanizado con 1.5 y 2 phr respectivamente, se muestran en las Figuras 5.16 y 5.17. Al comparar ambos sistemas, se aprecia que los valores de los módulos no varían notoriamente, por lo que los módulos no son tan sensibles a la concentración del azufre. Esta insensibilidad en la práctica es una ventaja. Cuando se preparen los lotes del asfalto modificado vulcanizado se puede tener un intervalo de 1.5 a 2 phr en las que se obtendrán materiales con las propiedades deseadas. Las curvas maestras tampoco muestran una zona de meseta y los valores de ambos módulos aumentan conforme lo hace la frecuencia. A lo largo del intervalo de frecuencias sigue predominando el componente viscoso. En el intervalo de frecuencias altas (o bajas temperaturas) en donde los módulos casi tienen los mismos valores, el material no será frágil.

En el estudio de los asfaltos, se ha introducido el uso de los diagramas Black, gráficas del ángulo de fase *versus* el logaritmo del módulo complejo, para comprobar la factibilidad de usar el PSTT. Con las α_T obtenidas para las curvas maestras de G' y G'' , se deben sobreponer los datos de las demás funciones dinámicas. El uso de esa gráfica responde al comportamiento del asfalto, ya que el principio de superposición tiempo-temperatura (PSTT) no siempre se puede aplicar a este material. Mediante esta representación de datos experimentales, si éstos no tienen una buena superposición indica que el PSTT no aplica. A continuación se presentan los diagramas Black de las diferentes muestras de asfaltos.

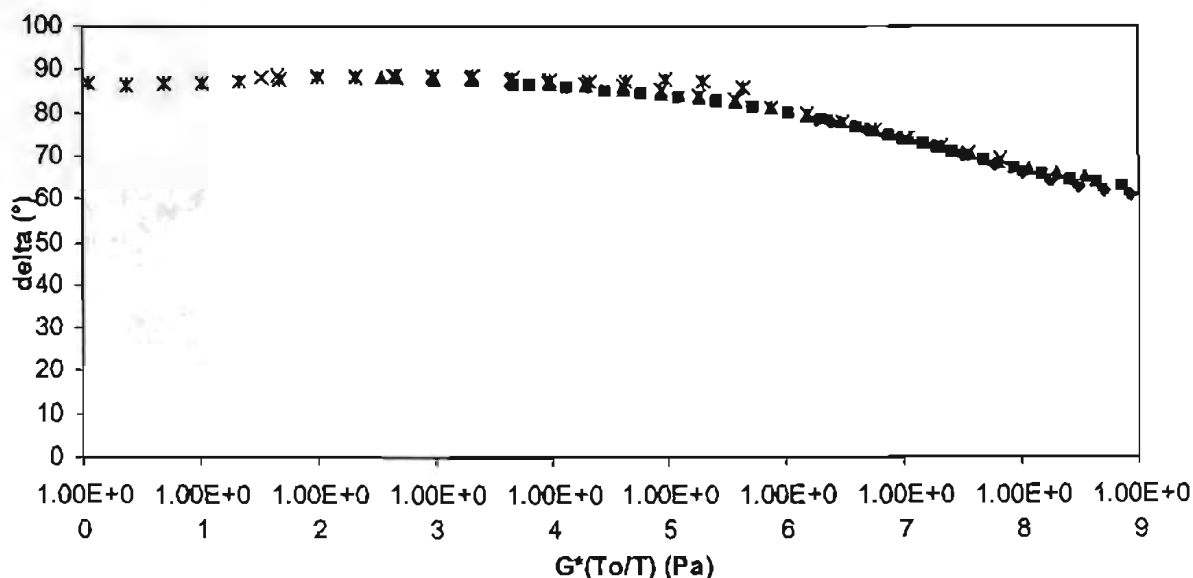


Figura 5.18: Diagrama Black, gráfica delta vs. G^* , del asfalto modificado sin vulcanizar.

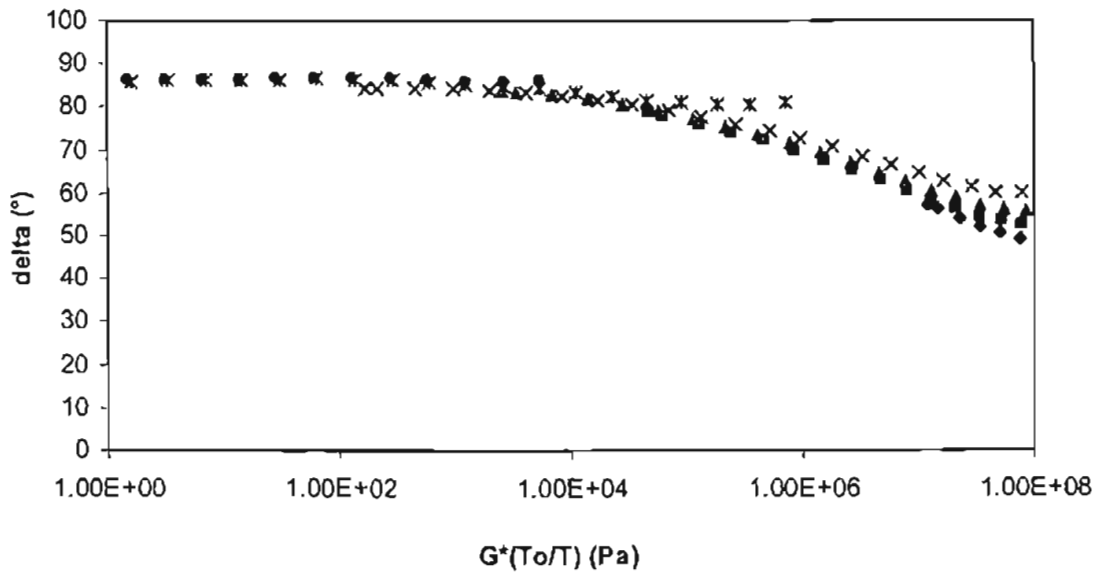


Figura 5.19: Diagrama Black, gráfica delta vs. G^* , del asfalto modificado vulcanizado con 1.5 phr de azufre.

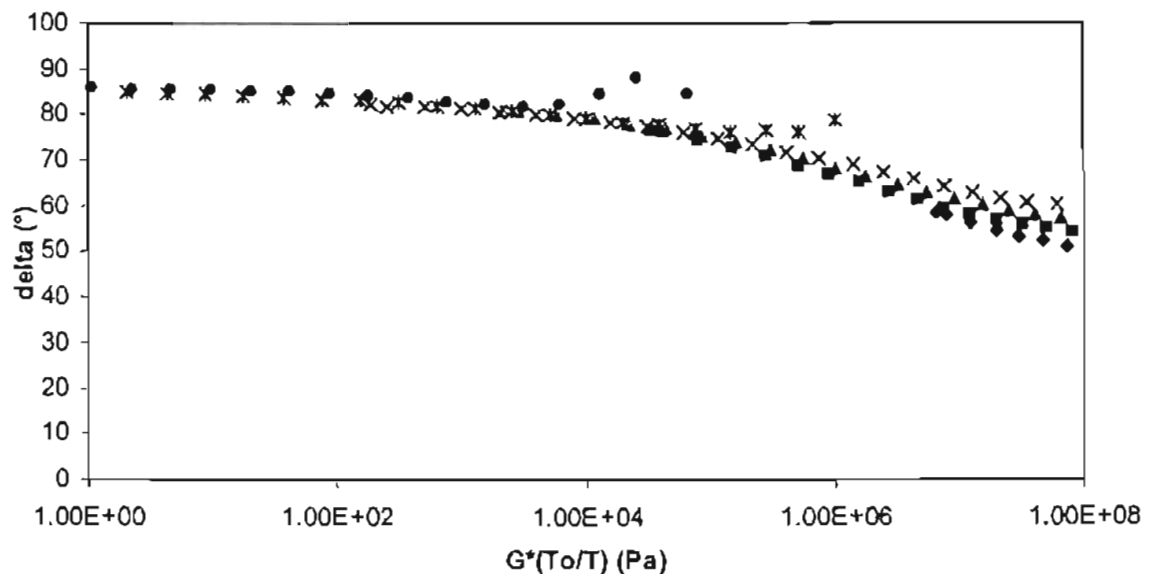


Figura 5.20: Diagrama Black, gráfica delta vs. G^* , del asfalto modificado vulcanizado con 2 phr de azufre.

En conclusión, el diagrama Black es una gráfica más sensible a la dispersión de los datos porque son datos obtenidos directamente de la relación esfuerzo/deformación y no se aplicaron relaciones matemáticas. A pesar del despalme de los datos, se consideró que no eran muy graves, por lo que se usaron las curvas maestras de dichos materiales para modelarlas.

5.2.2 FACTORES DE CORRIMIENTO HORIZONTAL (a_T) Y VERTICAL (b_T)

Comúnmente, b_T tuvo valores entre 0.838 y 1.09, para el intervalo de 60 a 160 °C. Los valores de los factores de corrimiento vertical, b_T , se muestran en la Tabla 5.4. De manera similar a los adhesivos, los datos de los asfaltos modificados siguieron la ecuación WLF.

Tabla 5.4: Valor del factor de corrimiento vertical (b_T) respecto a la temperatura.

T (K)	b_T
333.15	1.09
353.15	1.028
363.15	1
373.15	0.973
408.15	0.90
433.15	0.838

5.2.2.1 ANÁLISIS DEL FACTOR DE CORRIMIENTO HORIZONTAL (a_T)

En la Tabla 5.5 se muestran los valores de las constantes de WLF para las distintas muestras de asfaltos. Los órdenes de magnitud de ambas constantes para los sistemas tienen el mismo orden de magnitud.

Tabla 5.5: Valor de las constantes C_1 y C_2 para los distintos asfaltos modificados.

MUESTRA	C_1	C_2	Error promedio, (%)
AM sin vulcanizar	7.46	150	0.1
1 phr	7.79	129	0.7
2 phr	7.08	132	0.3

Cabe mencionar que el valor de R^2 de las líneas de tendencia fueron entre 0.97 y 0.98.

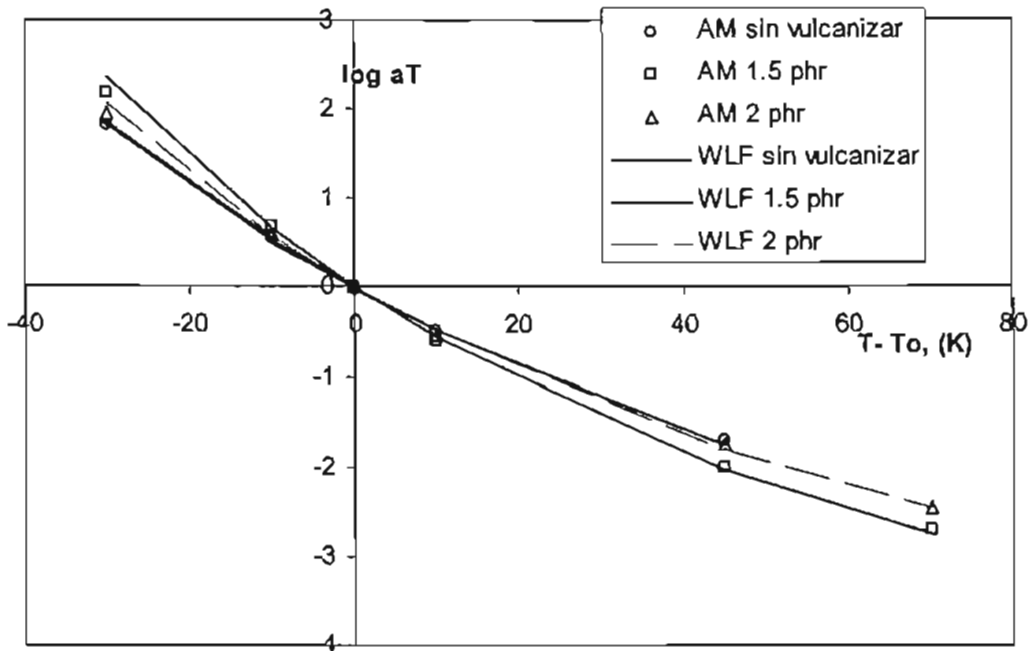


Figura 5.21: Curva aT vs $T - T_r$ de los distintos asfaltos modificados.

En conclusión la ecuación de WLF predice muy bien la dependencia del factor de corrimiento horizontal, a_T , respecto de la temperatura.

5.2.3 INFLUENCIA DE LA VULCANIZACIÓN EN LAS PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DEL ASFALTO MODIFICADO

Procedimiento

Para obtener los parámetros se siguió el mismo procedimiento que con los adhesivos, a continuación se presentan los valores de las pendientes de G'' para validar el método de obtención de la viscosidad cortante cero y el procedimiento de obtención del tiempo de relajación.

El valor de la viscosidad cortante cero se obtuvo de la gráfica G'' vs. ω , los valores de las pendientes de G'' de los asfaltos en la curva maestra son: para el AM 0 phr $m_{G''} = 0.986$ ($R^2 = 1$), para la muestra AM 1.5 phr $m_{G''} = 0.9724$ ($R^2 = 0.9999$), y para el AM 2 phr $m_{G''} = 0.9543$ ($R^2 = 0.9999$).

En el caso de los asfaltos la obtención del tiempo de relajación fue un poco diferente al procedimiento de los adhesivos, porque no hay un cruce entre los módulos, la forma de las curvas maestras de los módulos es pseudo-paralela a frecuencias altas. Un método válido para materiales con comportamiento de Maxwell simple es extrapolar una línea con pendiente 2, de G' , y otra con pendiente 0, de la zona de meseta de G'' , y en el cruce de éstas se obtiene el tiempo de relajación. A pesar que los asfaltos no se comportan como Maxwell simple, se realizó la extrapolación de las pendientes para obtener los valores de λ , ver Figura 5.22.

Los parámetros obtenidos se muestran en la Tabla 5.6 y en las Figuras 5.23 a 5.26 se aprecian los efectos de la compatibilidad y cantidad de resina.

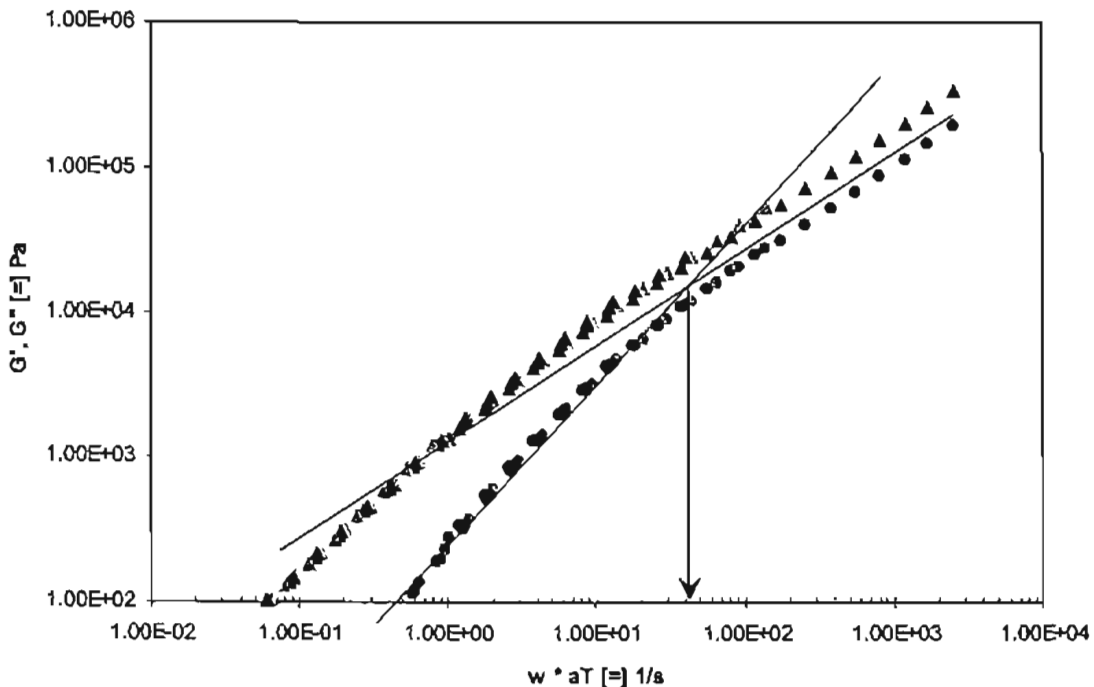


Figura 5.22: Obtención de λ para la muestra de asfalto modificado sin vulcanizar.

Tabla 5.6: Parámetros de los distintos asfaltos modificados.

MUESTRA	η_0 (Pa s)	G_0 (Pa)	M_e / ρ	λ (s)
0 phr	1,558	7,790 [†]	318	0.2 [‡]
1.5 phr	3,773	5,849 [†]	460	0.7 [†]
2 phr	4,094	5,390 [†]	424	0.7 [†]

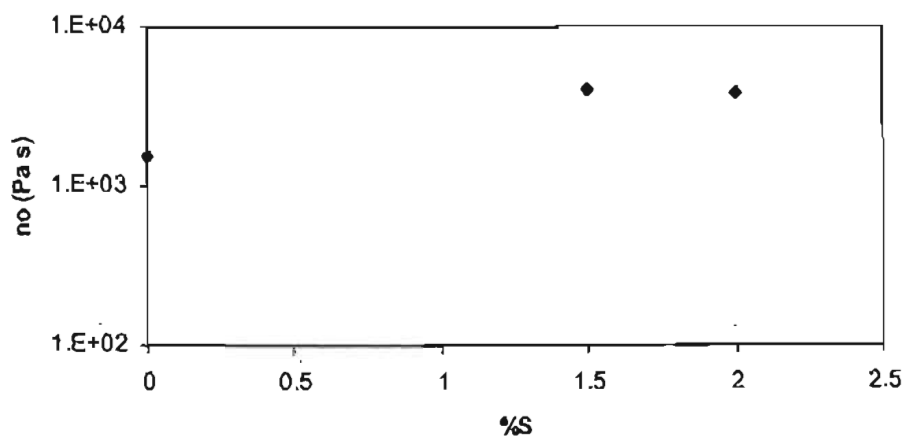


Figura 5.23: Comparación de los valores de η_0 en función porcentaje de azufre.

[†] Valor característico

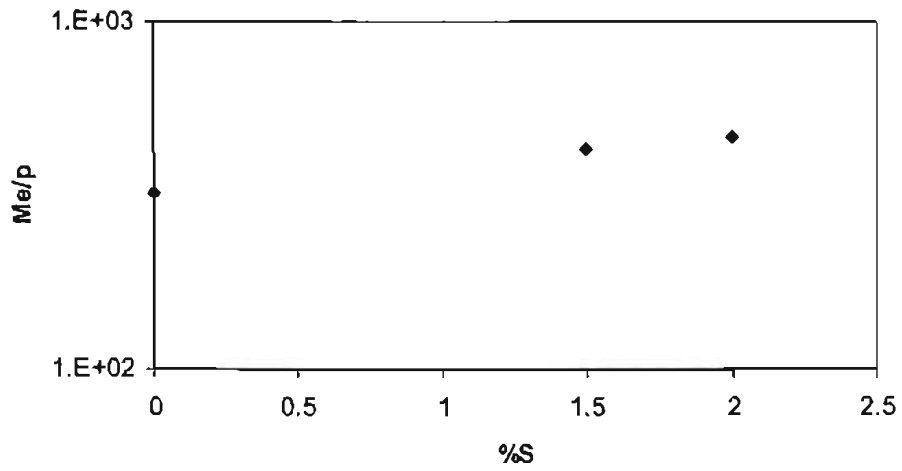


Figura 5.24: Comparación de los valores de M_e/ρ en función porcentaje de azufre.

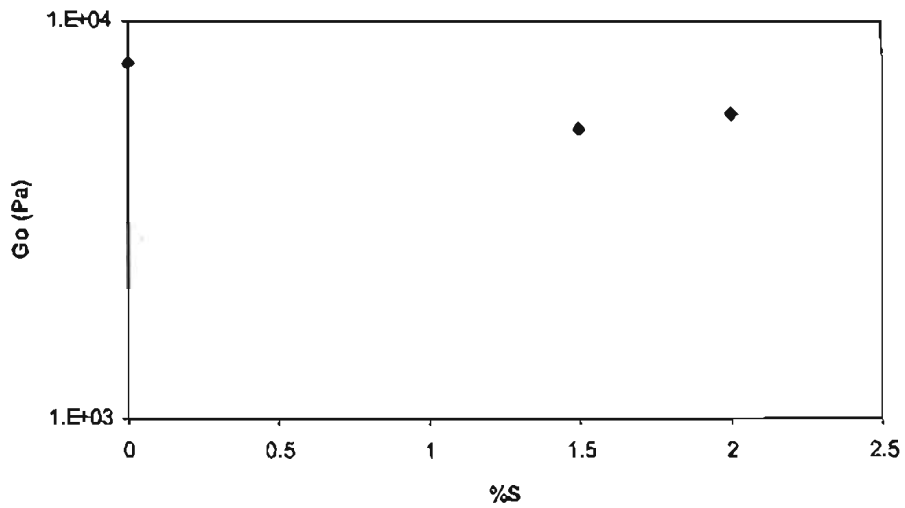


Figura 5.25: Comparación de los valores de G_0 en función del porcentaje de azufre.

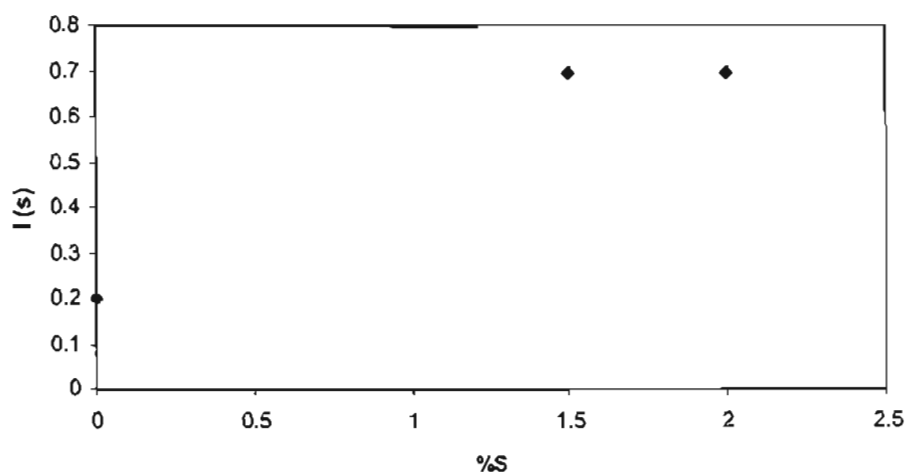


Figura 5.26: Comparación de los valores de λ en función del porcentaje azufre.

El efecto de aumentar la cantidad de azufre se observa en las Figuras 5.23 a 5.26 al comparar las muestras formuladas con 0%, 1.5 % y 2% de azufre. Al aumentar la cantidad de azufre aumenta la viscosidad, es decir, a mayor cantidad de azufre disminuye la facilidad del asfalto modificado a fluir a temperaturas altas, una propiedad deseada para evitar el acanalamiento. El módulo de meseta disminuye conforme añadimos más azufre en la formulación, haciendo al asfalto modificado menos rígido a temperaturas bajas, evitando fracturas térmicas.

Respecto al tiempo de relajación, no hay una diferencia significativa entre las muestras vulcanizadas, sin embargo, en comparación con la muestra no vulcanizada, al aumentar la cantidad de azufre se recorre a tiempos mayores. El peso molecular de entrecruzamiento es mayor en las muestras vulcanizadas. El hecho que las muestras formuladas con azufre tengan un tiempo de relajación y pesos moleculares mayores indica que las mezclas son más compatibles, ya que tienen más puntos de contacto, por lo tanto tienen un mayor entrecruzamiento y en consecuencia se relaja en un tiempo mayor.

En conclusión, la cantidad de azufre en la formulación es importante, aporta una mayor compatibilidad entre los componentes del asfalto, por lo tanto mejora las propiedades en especial a temperaturas altas.

Para determinar el impacto del entrecruzamiento del asfalto se estudiaron las curvas maestras del asfalto modificado sin vulcanizar y vulcanizado.

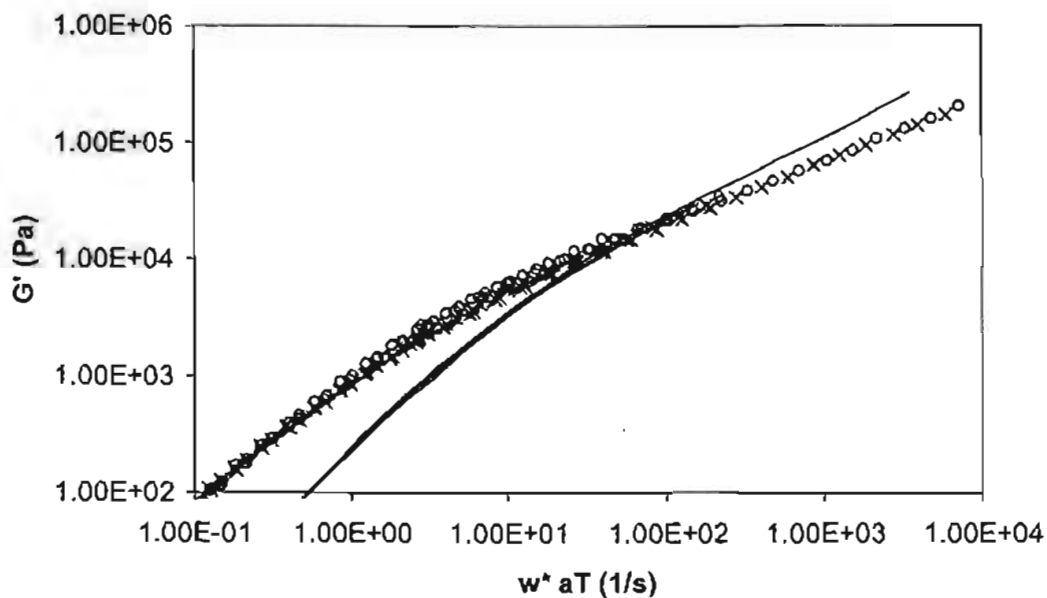


Figura 5.27: Comparación de la curva maestra del módulo elástico (G') vs frecuencia del asfalto modificado con 5% de SBS (—), éste modificado con 1.5 (o) y 2 (X) phr de azufre respectivamente.

Al comparar el módulo elástico de los sistemas no vulcanizados y vulcanizados, ver Figura 5.18, el azufre tiene un impacto especialmente en este módulo a frecuencias bajas, o temperaturas altas. El valor del módulo elástico del asfalto modificado vulcanizado es mayor que el del asfalto modificado sin vulcanizar, la diferencia aumenta al disminuir la frecuencia. El hecho que disminuya la pendiente de G' indica la formación de entrecruzamientos entre los componentes de las muestras, formándose una red elástica, la cual se favorece al aumentar el azufre. En conclusión, la vulcanización promueve la rigidez del asfalto, en especial a temperaturas altas.

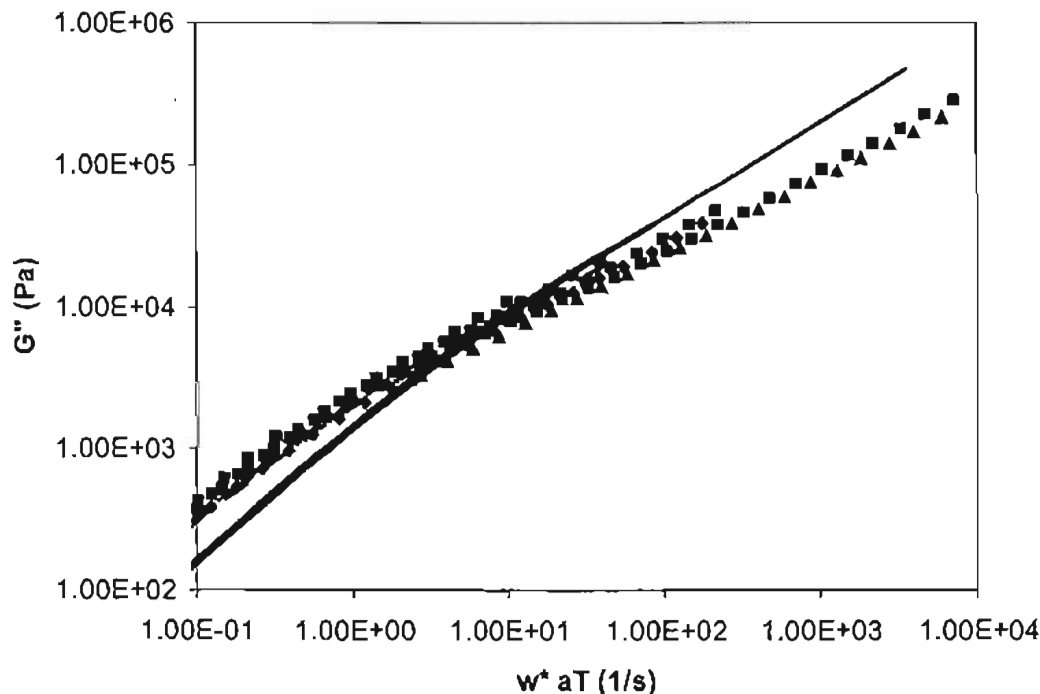


Figura 5.28: Comparación de la curva maestra del módulo viscoso (G'') vs frecuencia del asfalto modificado con 5% de SBS (—), éste modificado con 1.5 (\blacktriangle) y 2 (\blacksquare) phr de azufre respectivamente. A frecuencias altas el valor del módulo viscoso para el asfalto modificado sin vulcanizar es mayor que el vulcanizado.

Al comparar el módulo viscoso de ambos sistemas (no vulcanizado y vulcanizado) en la Figura 5.19 se observa que el efecto del azufre no es tan notorio como en el caso del módulo elástico. A temperaturas altas, bajas frecuencias, se recomienda el uso del asfalto vulcanizado, es menos viscoso que el asfalto sin vulcanizar. Sin embargo a bajas temperaturas, frecuencias altas, el asfalto sin vulcanizar es recomendable porque es más viscoso y tenderá a fracturarse menos.

En conclusión, el entrecruzamiento favorecido al complementar con azufre el asfalto mejora el desempeño en campo en especial a temperaturas altas porque el material vulcanizado es más rígido. Además, con una cantidad pequeña de azufre se tiene una mejoría considerable.

A continuación se muestra otra gráfica usada en el estudio del desempeño de los asfaltos, el impacto de la vulcanización respecto a la temperatura a la frecuencia de carga de 10 rad/s (similar al tráfico vehicular).

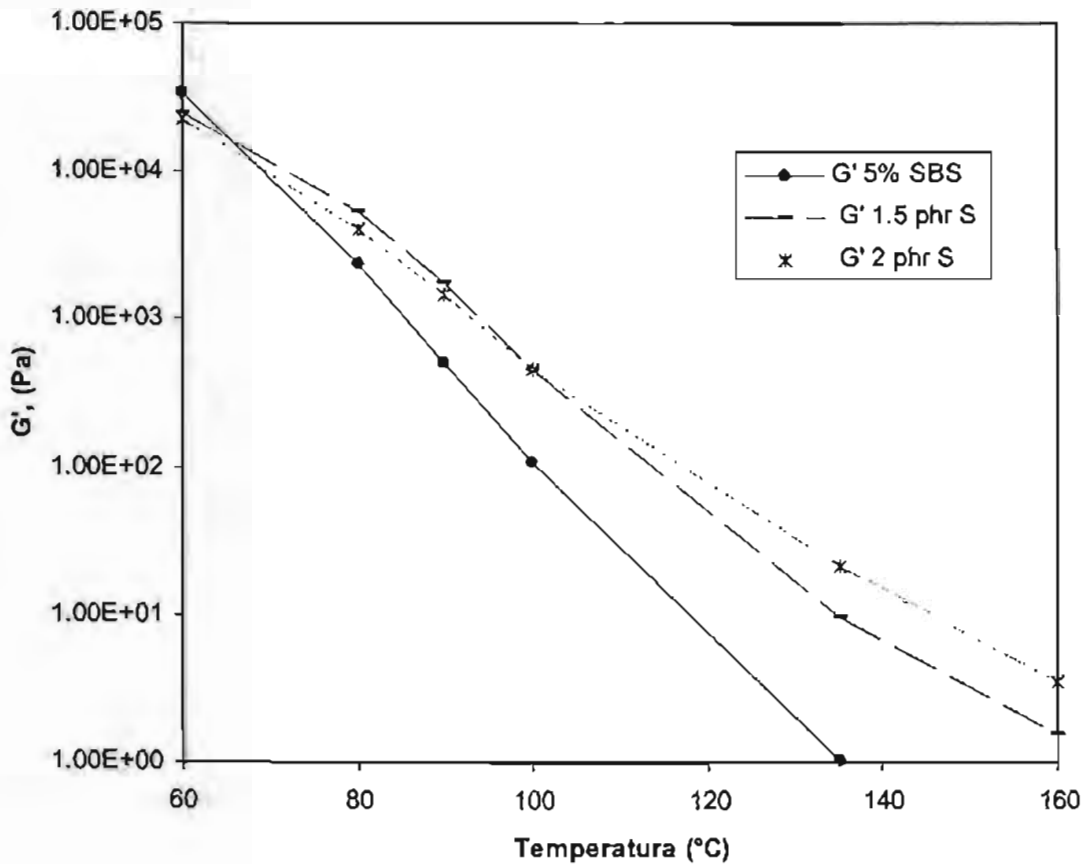


Figura 5.29: Comparación del módulo elástico, G' , de los sistemas vulcanizados y sin vulcanizar a una frecuencia de 10 rad/s.

El efecto del entrecruzamiento es más notorio a altas temperaturas en las que ambos módulos elásticos son mayores concluyéndose que el asfalto vulcanizado es más rígido, como consecuencia de las uniones entre los componentes del asfalto que aportan una mayor rigidez al material. En relación al efecto de la cantidad de azufre, entre los 65 y 100°C tienen casi los mismos valores ambas concentraciones, aunque es más rígido el material con 1.5 phr de azufre. Después de los 100°C es más notoria la diferencia entre ambos materiales, en cuyo caso el asfalto vulcanizado con 2 phr es más rígido.

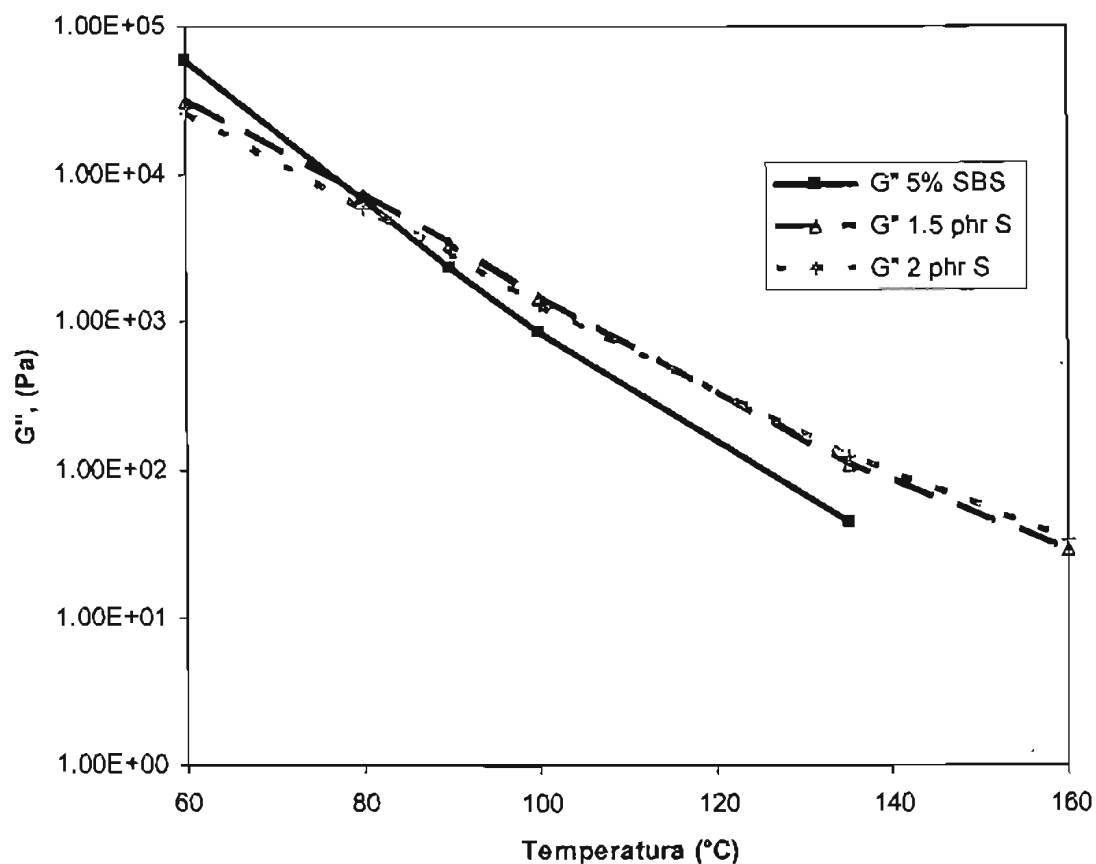


Figura 5.30: Comparación del módulo viscoso, G' , de los sistemas vulcanizados y sin vulcanizar a una frecuencia de 10 rad/s.

A temperaturas menores de 80 $^{\circ}\text{C}$ el asfalto sin vulcanizar es menos viscoso que el asfalto vulcanizado, en este caso es mejor el desempeño del asfalto sin vulcanizar. Sin embargo a temperaturas altas los asfaltos vulcanizados tienen mejor desempeño, son menos viscosos que el asfalto sin vulcanizar. De nuevo el efecto del azufre en el asfalto es notorio a temperaturas altas, y por ende su recomendación a estas temperaturas. En relación al efecto de la cantidad de azufre, la diferencia en la concentración es despreciable.

Capítulo



6

PARÁMETROS COMERCIALES

Los parámetros comerciales, a pesar de su carácter empírico, son usados como referencias en la industria. Por esta razón, el presente capítulo se refiere a aquellos considerados en este trabajo como los más representativos para los adhesivos sensibles a la presión y el asfalto modificado.

6.1 ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN

6.1.1. Criterio de Dahlquist

Para conocer el comportamiento de los adhesivos sensibles a la presión y determinar si tendrá un desempeño satisfactorio, se aplicaron tres criterios en las muestras:

- Criterio de Dahlquist o de pegajosidad, es una indicación de que tan rápido y eficientemente puede mojar un adhesivo.
- Criterio de Chu o compatibilidad, se usa para determinar si la mezcla es un adhesivo sensible a la presión.
- Criterio de Chang, el cual determina el tipo de aplicaciones del adhesivo sensible a la presión.

En 1966, Dahlquist propuso una relación entre las propiedades viscoelásticas y el desempeño del adhesivo sensible a la presión, ASP. Él propone que el valor del módulo complejo, $|G^*|$, medido a 1 rad/s a la temperatura de uso no debe exceder de 3300 Pa (Christensen y Flint, 2000), lo anterior para asegurar que el adhesivo sensible a la presión moje al sustrato adecuadamente durante el tiempo de contacto.

A una frecuencia de 1 rad/s y a la temperatura de uso de 25 °C, las muestras AD53 y AD57 tiene un valor absoluto del módulo complejo, $|G^*|$, menor al límite por casi una década, es decir, cumplen con el criterio de Dahlquist, ver Figura 6.1. Ambos adhesivos mojan adecuadamente el sustrato y por lo tanto es recomendable su uso. Sin embargo, no se recomienda el uso de las muestras AD54 y AD55 porque no mojan adecuadamente el sustrato. Los respectivos valores absolutos del módulo complejo están entre media y una década mayor del límite, es decir, no cumple con el criterio de Dahlquist.

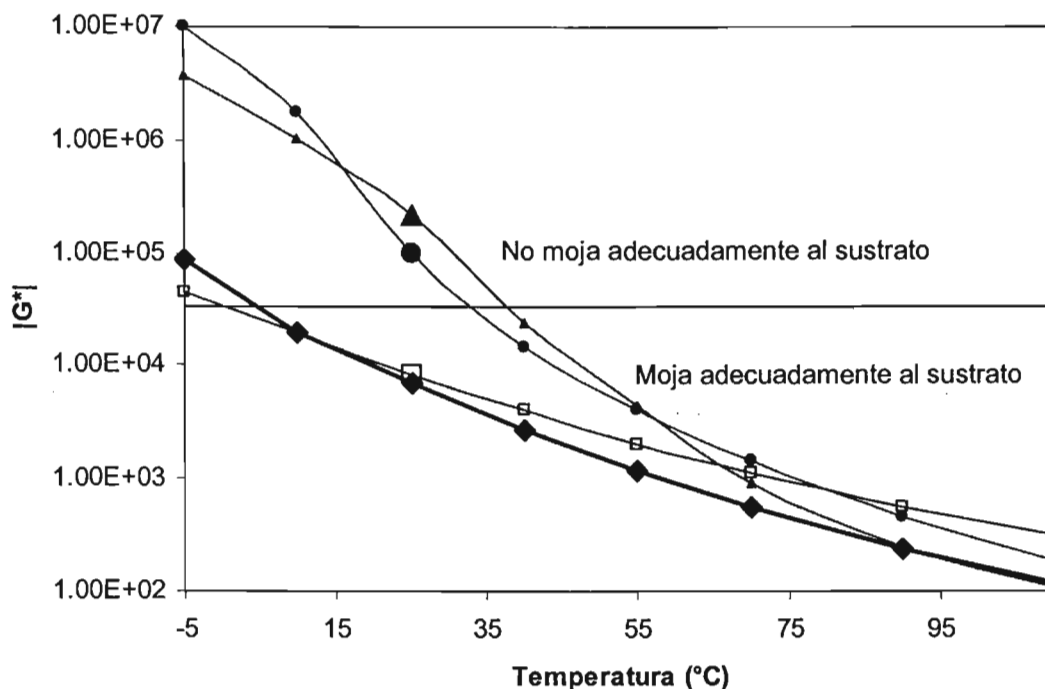


Figura 6.1: Comparación de las gráficas de los módulos complejos de los adhesivos AD53 (◆), AD54 (▲), AD55(●) y AD57(□) vs. Temperatura a 1 rad/s.

En conclusión, el criterio de Dahlquist es útil para determinar de una manera muy sencilla si la muestra tiene propiedades aptas para su uso como adhesivo.

6.1.2. Criterio de Chu

Se ha encontrado que la temperatura de transición vítrea, T_g , la temperatura máxima de la curva $\tan \delta$ vs T , y/o el módulo G' a la temperatura de aplicación, sirven como criterios para predecir el desempeño de un adhesivo sensible a la presión.

La compatibilidad entre el polímero y la resina es determinante en el desempeño del adhesivo y esta compatibilidad depende de la estructura (polarizabilidad), el peso molecular, y la concentración de la resina en las mezclas, como se comprobó del estudio de las propiedades viscoelásticas lineales. Un sistema compatible tiene un desempeño de adhesivo sensible a la presión, mientras que un sistema incompatible no se considera como un adhesivo sensible a la presión. Chu, propuso que la compatibilidad de los sistemas se puede determinar mediante los parámetros antes mencionados: en la curva de G' vs. T , hay

una disminución del valor del módulo en la zona de meseta, mientras que el máximo de la gráfica de $\tan \delta$ vs. T , se recorre a temperaturas mayores. Lo ideal es que el adhesivo sensible a la presión tenga un valor alto de G' y uno bajo de $\tan \delta$ para que el material tenga una mejor fuerza cohesiva. Sin embargo, si los valores son muy altos, no mojará al sustrato dentro de un periodo corto de tiempo o necesitará de una gran presión para poder unir.

En el caso de la incompatibilidad, el valor de la meseta aumenta y no hay impacto en la temperatura del máximo $\tan \delta$, aunque podría aparecer otro máximo. Por lo tanto, para que la mezcla tenga un desempeño de adhesivo sensible a la presión, es necesario predecir las propiedades viscoelásticas en función de la compatibilidad de los sistemas.

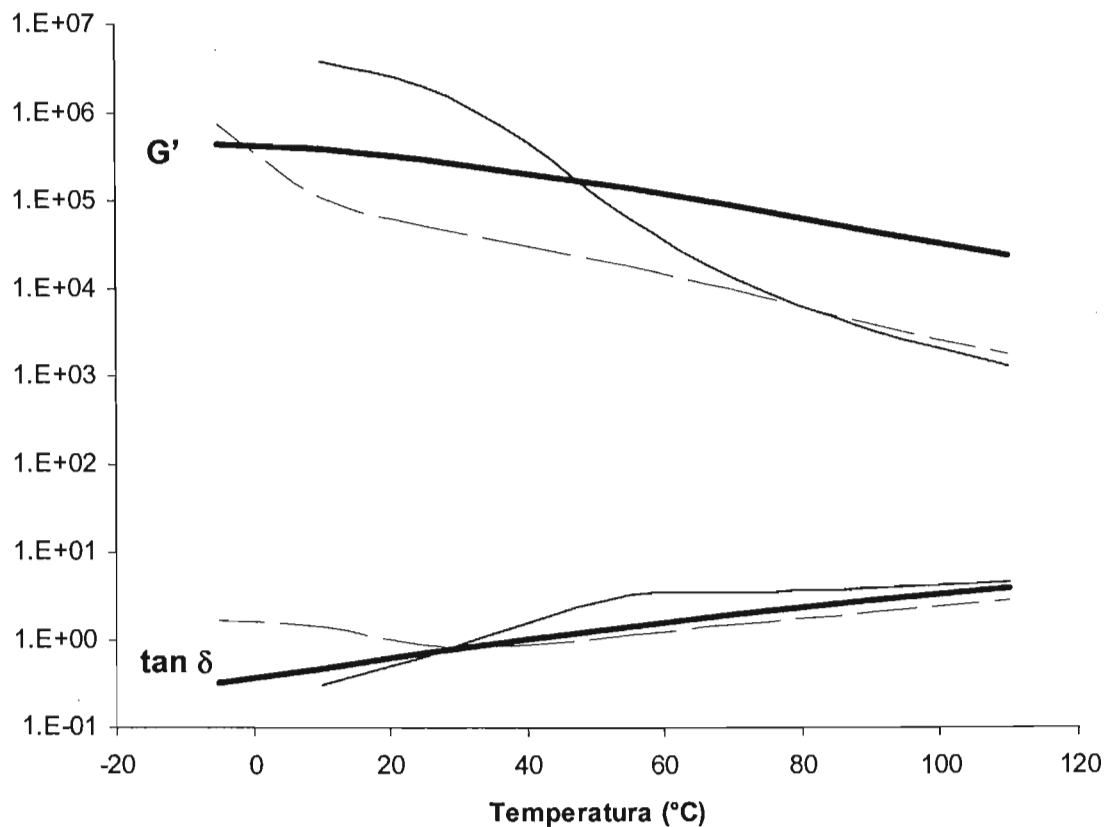


Figura 6.2: Comparación de los valores de los módulos elásticos G' y $\tan \delta$ vs. T del polibutadieno(—), éste con la resina Foral 105 (----) y la resina Wingtack 95 (—) respectivamente.

De la Figura 6.2, a pesar que el intervalo de temperaturas no permite observar el máximo tanto del módulo elástico como de $\tan \delta$, es posible dar una interpretación a los

valores. Al agregar la resina Foral 105, AD53, después de los 0 °C los valores del módulo de la zona de flujo son menores que los respectivos del polímero. Sin embargo, en el caso de agregar la resina Wingtack 95, AD54, es hasta alrededor de los 50 °C que disminuye el valor de los módulos. Del análisis de la curva del módulo elástico, ciertamente el sistema AD53 (PB-Foral 105) es un adhesivo compatible, mientras que el sistema AD54 (PB-Wingtack 95) es un sistema incompatible. El adhesivo compatible es más viscoso que el incompatible, por lo que mojará el sustrato adecuadamente.

Ahora bien, falta comparar los valores de $\tan \delta$, tomando como referencia la curva del polibutadieno, sabemos que su máximo debió ser mucho antes de los -5 °C. En el caso de agregarle Foral 105, AD53, se observa que el máximo aunque de valor negativo, es más cercano a cero, es decir, la temperatura en la cual se tiene el valor máximo se recorrió a una temperatura mayor. Con respecto a la mezcla AD54, se tiene el máximo alrededor de los 60 °C, sin embargo no es un máximo muy acentuado o notorio, por lo que propondría que se trata de un segundo máximo, y que el primero ocurrió a una temperatura mucho menor de -5 °C. Se ha encontrado que el valor de la temperatura en la cual se tiene el valor máximo de $\tan \delta$ es un aproximado del valor de la temperatura de transición vítrea del adhesivo. A su vez, esta temperatura está relacionada con el fenómeno de desprendimiento de los adhesivos del sustrato. Como el adhesivo compatible tiene su valor máximo de $\tan \delta$ a una temperatura mucho menor que el adhesivo incompatible, es decir, tiene una temperatura de transición vítrea menor, el adhesivo compatible tiene un desempeño mejor a bajas temperaturas que el incompatible. Como se recordará a temperaturas mayores a la de transición vítrea los materiales son más “fluidos” y por ende mojan los sustratos más eficientemente que a temperaturas menores a las de la transición vítrea.

En conclusión, del análisis de éstos resultados aunados con el del módulo elástico se tiene la certeza que el adhesivo AD53 (PB-Foral 105) tiene un desempeño de adhesivo sensible a la presión y que el sistema AD54 (PB-Wingtack 95) no es un ASP.

6.1.3. Ventana viscoelástica de Chang

Como el comportamiento viscoelástico de un adhesivo sensible a la presión controla su desempeño, Chang (1991) sugirió una ventana viscoelástica para diferentes tipos de adhesivo sensible a la presión basados en sus módulos elástico y viscoso, en un intervalo de 10^3 y 10^6 Pa, medidos a 25 °C en las frecuencias de unión, 10^{-1} rad/s, y desprendimiento, 10^2 rad/s. Para identificar a los adhesivos sensibles a la presión existen cuatro regiones o cuadrantes y una región central, las cuales determinan su aplicación. Dependiendo de la posición de los valores de los módulos en la ventana viscoelástica con respecto a $\tan \delta = 1$, línea de 45° en la cual ambos módulos tienen la misma importancia en el desempeño del adhesivo. Esta línea demarca dos regiones: una en la cual el módulo elástico es mayor, $\tan \delta < 1$, zona relacionada con un comportamiento adecuado; y la otra en la cual el módulo

elástico es menor, $\tan \delta > 1$, zona relacionada con la susceptibilidad de una falla de cohesión.

Los valores de los módulos, de las muestras AD53 y AD57, se encuentran en el área central de la ventana viscoelástica de Chang y por debajo del criterio de Dahlquist, ver Figura 6.3. El tipo de adhesivo sensible a la presión que se encuentra dentro de esta área es para usos generales. También, cabe mencionar que si los valores están muy cercanos a la diagonal de $\tan \delta$, las muestras tienen una buena consistencia. Del límite inferior izquierdo, el valor de G' a la frecuencia de unión, 10^0 rad/s, es bajo, por lo que moja satisfactoriamente al sustrato favoreciéndose la unión, mientras que del límite superior derecho a la frecuencia desprendimiento, 10^2 rad/s, se determina la fuerza de desprendimiento. Los módulos tienen valores intermedios, las muestras son moderadamente resistentes al desprendimiento, lo cual implica la baja probabilidad de una falla cohesiva.

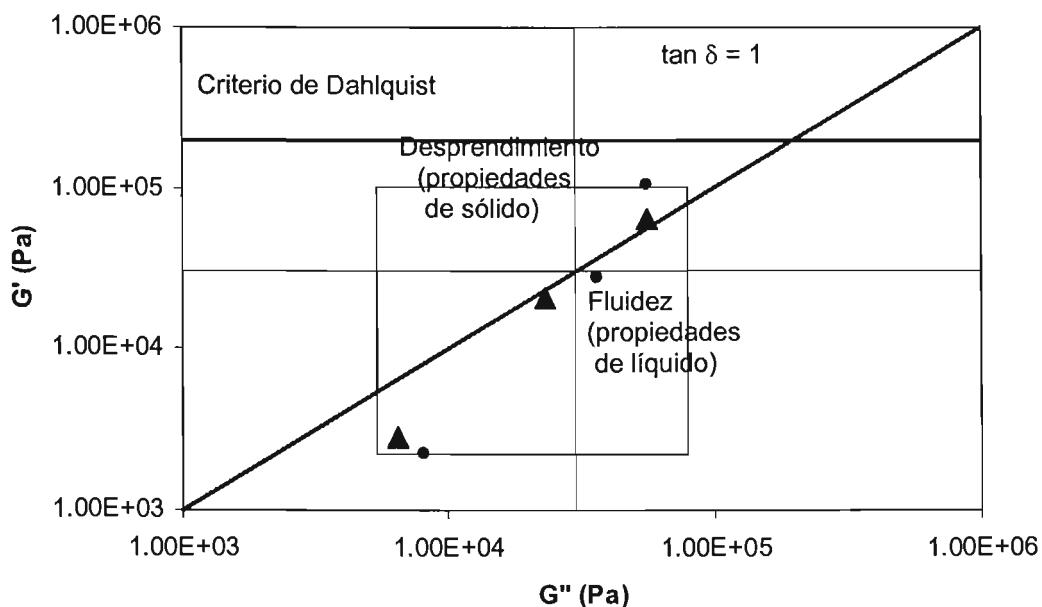


Figura 6.3: Ventana viscoelástica de Chang del adhesivo compatible, AD53 (▲) y AD57 (●). Los valores de los módulos a 25 °C, de izquierda a derecha, obtenidos a las frecuencias de 1, 10 y 100 rad/s, se encuentran en la región de adhesivos sensibles a la presión de uso general.

En conclusión, el criterio de Chang permite determinar, de una manera muy sencilla, los posibles usos de los adhesivo sensible a la presión. Ambas muestras, AD53 y AD57, resultaron ser para usos generales.

6.2 ASFALTOS MODIFICADOS

La clasificación de los asfaltos por su desempeño se basa en los parámetros establecidos en Estados Unidos de América según la AASHTO (American Association of State Highway and Transportation Officials). La nomenclatura indica el grado de desempeño, PG (por sus siglas en inglés, Performance Grade), en la cual se indican las temperaturas límite superior e inferior. Cabe mencionar que de este trabajo únicamente se puede obtener el límite superior, ya que no se realizaron las pruebas a bajas temperaturas.

La temperatura de límite superior, TLS, se refiere a la resistencia del asfalto al acanalamiento o deformaciones permanentes causadas por la aplicación cíclica de cargas a las temperaturas de servicio. Se caracteriza por la formación de canales o surcos paralelos al flujo vehicular, ver antecedentes 3.2.1. Esta temperatura es un reflejo de la disipación de la energía antes de la deformación determinada por el módulo viscoso. La AASHTO propone como valor mínimo del factor de acanalamiento (rutting factor), $G^*/\text{sen } \delta$, de 1 kPa para asegurar un desempeño adecuado de servicio del asfalto. A continuación se presenta la Figura 6.4, el valor de la temperatura de límite superior es aquella en la cual el valor del factor de acanalamiento es de 1 kPa.

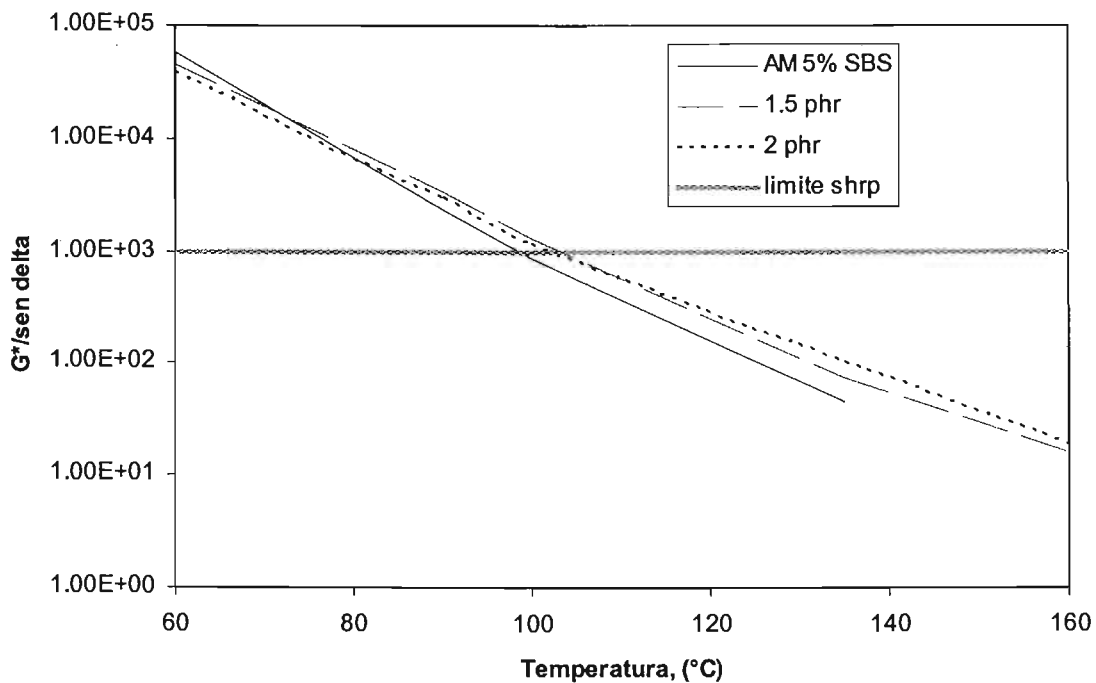


Figura 6.4: Comparación del ángulo de fase, δ , de los sistemas vulcanizados (----) y sin vulcanizar(—) a una frecuencia de 10 rad/s.

En conclusión, al vulcanizar la temperatura límite superior aumenta, ver Tabla 6.1.

Tabla 6.1: Temperatura límite superior de los distintos asfaltos.

ASFALTO	TLS (°C)
AC 20	65.94
AM 5% SBS sin vulcanizar	99.07
AM 5% SBS vulcanizado 1.5 phr	109.09
AM 5% SBS vulcanizado 2 phr	105

MODELADO DE LAS CURVAS MAESTRAS

A continuación se presentan las predicciones de los datos experimentales. Primero, se presentan los resultados de los adhesivos sensibles a la presión y después aquellos del asfalto modificado.

7.1 ADHESIVOS SENSIBLES A LA PRESIÓN

Para predecir los datos experimentales se realizó una búsqueda para encontrar un modelo que describiera mejor al AD57, la única muestra de adhesivo sensible a la presión con simplicidad termoreológica. A continuación se presenta en la Figura 7.1 el diagrama Black en la que se comprueba dicha simplicidad.

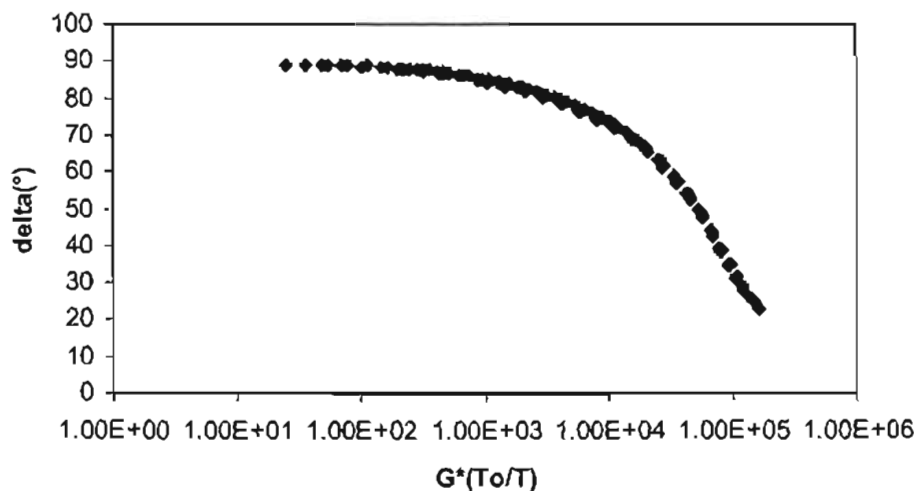


Figura 7.1: Diagrama Black del AD57.

Las pendientes a bajas frecuencias del AD57 son de 0.95 para G'' y de 1.5 para G' , razón por la cual varios modelos no predijeron adecuadamente los datos. Entre estos modelos se encuentra el modelo de Rouse, ya que requiere que las pendientes de los módulos viscoso y elástico, 1 y 2 respectivamente a frecuencias bajas, y a frecuencias altas ambos módulos tienen el mismo valor y una pendiente de $\frac{1}{2}$, pero no se cumplía con este requisito. El modelo de Doi-Edwards tampoco pudo predecir el valor del módulo elástico, ya que requiere que éste tenga una pendiente de 2. También se trató de modelar la muestra con el modelo de Burger o de cuatro parámetros, y con uno de tres parámetros (dos resortes y un amortiguador), sin embargo se tuvo el mismo problema con el módulo elástico.

Se utilizó el modelo de Palieme para averiguar si el adhesivo se comportaba como una emulsión de inclusiones de polímero en un medio de resina, ya que el porcentaje del primero es menor. Sin embargo, al realizar los cálculos resultó que era al contrario, ya que el valor del módulo del polibutadieno es más cercano al del adhesivo. No obstante que se cambió el orden, los datos obtenidos por las ecuaciones de este modelo no reprodujeron los datos experimentales. En conclusión, el modelo de Palieme al no predecir los resultados implica que el adhesivo no se comporta como una emulsión.

Se decidió usar el modelo de Maxwell generalizado, al igual que autores como Hata (1972) y Mizumachi y Hatano (1989), entre otros, para predecir los datos experimentales. Como se describió en los antecedentes de reología, el modelo de Maxwell generalizado es el arreglo en paralelo de n elementos de Maxwell. Este arreglo es capaz de describir los diferentes tiempos de relajación del material. Es por esta razón que el valor del número de elementos es importante para la precisión deseada, así como su influencia en la complejidad matemática y la interpretación física de las constantes resultantes de la predicción. A continuación se muestra en la Figura 7.2 la predicción del modelo generalizado de Maxwell y sus respectivos parámetros se presentan en la Tabla 7.1.

Si bien el modelo generalizado de Maxwell predijo acertadamente los valores experimentales de la muestra AD57, los parámetros no se pueden obtener con alguna otra técnica, como en el caso del modelo de Palieme. Sin embargo, comprobamos que es un material muy complejo conformado por cadenas de varios pesos moleculares y entre mayor sea este peso, la cadena se relajará en un tiempo mayor, además que hay un peso molecular predominante el cual se refleja en la curva maestra en el cruce de los módulos G' con G'' .

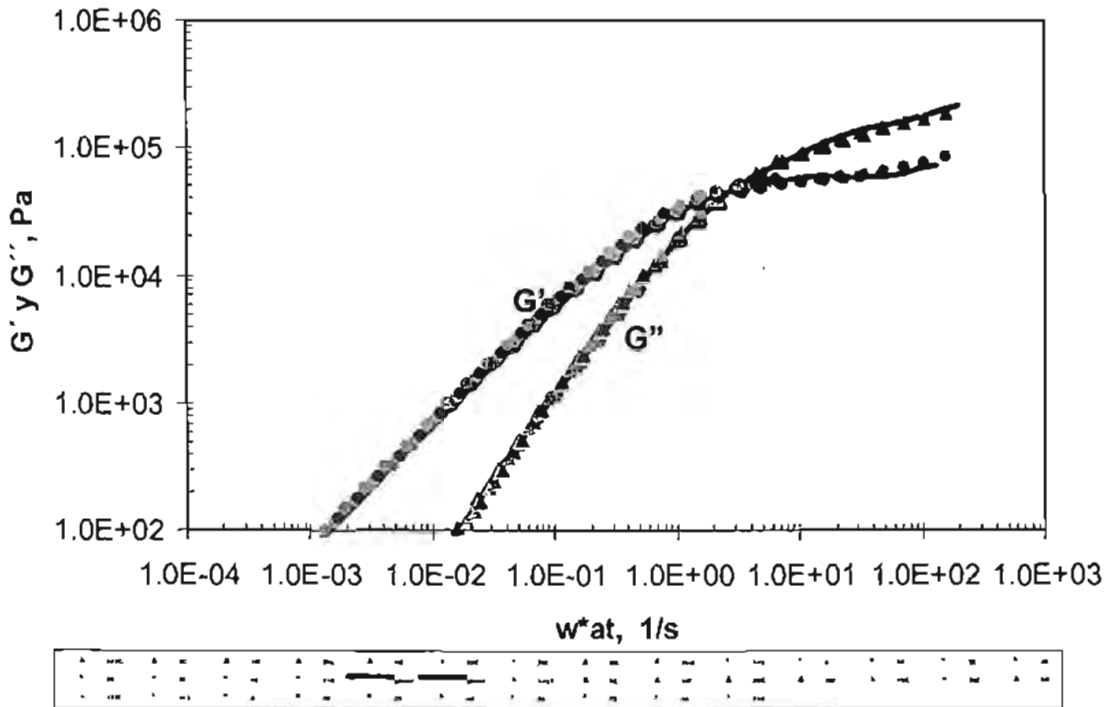


Figura 7.2: Datos experimentales del AD57 vs. Predicciones del modelo Generalizado de Maxwell.

Como se puede observar en la Figura 7.2, el comportamiento de la muestra AD57 se describe muy bien a partir de siete tiempos de relajación. En la Figura 7.3 se presenta la gráfica Cole-Cole, η'' versus η' . Se considera que un material tiene un comportamiento simple (sólo tiene un tiempo de relajación) cuando la forma de la gráfica es semicircular. Como se podrá observar en la citada figura la forma de los datos dista notoriamente del modelo simple, hecho que confirma la necesidad de más de un tiempo de relajación.

Tabla 7.1: Parámetros del modelo Generalizado de Maxwell para la muestra AD57.

g_i	λ_i	$\eta_i (g_i \lambda_i)$
1.35 E+5	0.0058	783
8.2 E+4	0.07	5,740
4.8 E+4 ⁵	0.4†	19,200
1.45 E+4	1.2	17,400
2.2 E+3	4	8,800
6 E+2	11	6,600
3 E+2	20	6,000

⁵ Estos valores se obtienen del cruce de G' con G'' .

En general los datos experimentales se ajustan muy bien con los valores de los parámetros del Modelo de Maxwell generalizado, en especial en la izquierda de la Figura 7.3, la cual corresponde a la zona de frecuencias altas de la Figura 7.2. Existe un ligero desajuste entre los valores experimentales y los predichos en la zona derecha de la Figura 7.3, la cual corresponde a la zona de frecuencias bajas de la Figura 7.2. Una explicación a este desajuste se debe a que la viscosidad se obtiene del cociente entre los módulos y la frecuencia, y los errores de predicción de los módulos (casi despreciables) se magnifican porque son divididos por valores muy pequeños.

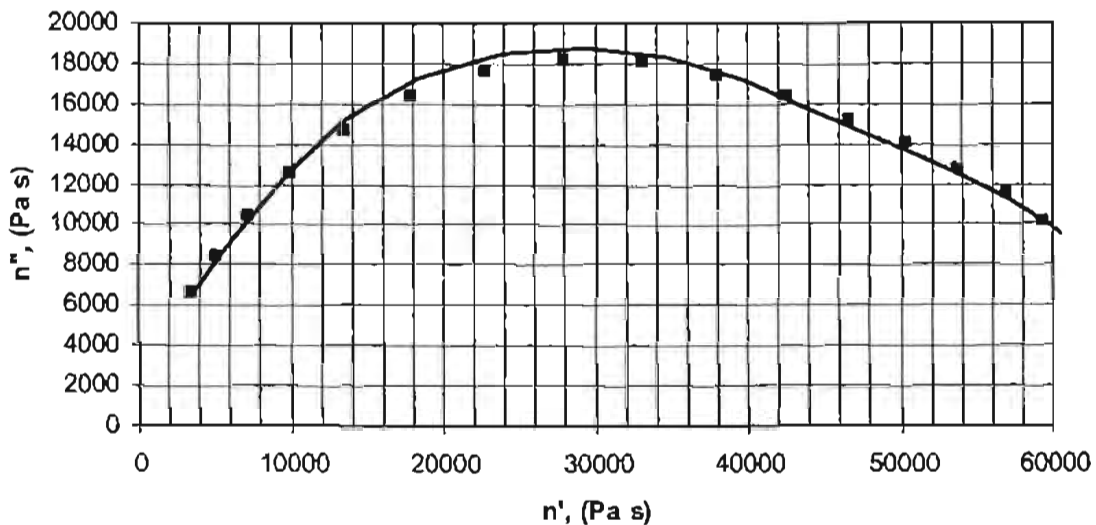


Figura 7.3: Gráfica Cole-Cole de la muestra AD57 a 25°C, datos experimentales (■) versus predicción del modelo Generalizado de Maxwell (línea continua).

La descripción correcta de la curva del AD57 por el Modelo Generalizado de Maxwell, planteó la posibilidad de presentar el espectro de relajación continuo en la Figura 7.4, cuyo reporte no se encontró en el estudio bibliográfico. Dicha distribución basa su importancia debido a que la distribución de η_i está relacionada con los pesos moleculares, entonces dependiendo la forma de la distribución de las viscosidades ésta refleja que el material está constituido por polímeros, que pueden formar redes, de diferente longitud los cuales exhiben una resistencia al flujo, entonces la magnitud de la viscosidad depende de las características de dichos polímeros y en consecuencia se puede obtener la distribución de los pesos moleculares.

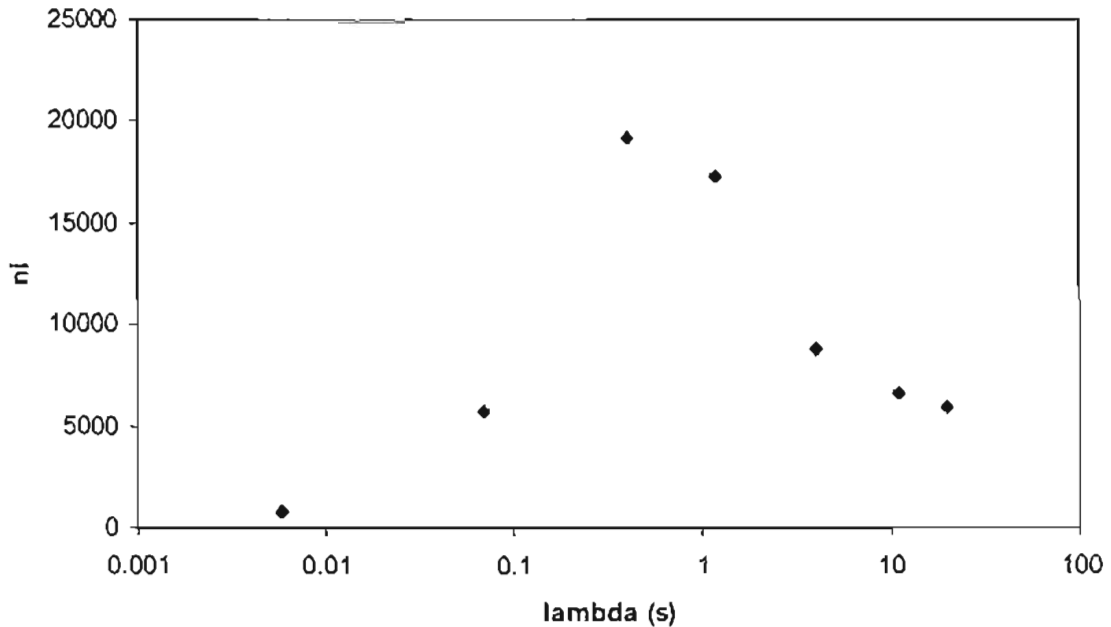


Figura 7.4: Espectro de relajación continuo, η_i vs λ , de la muestra AD57.

En la Figura 7.4 el tercer punto (de izquierda a derecha) se asocia con el tiempo y el módulo de cruce de los módulos G' y G'' . Los puntos que se encuentran en la zona de tiempos cortos, a la izquierda del máximo, corresponden a la zona de frecuencias altas de la Figura 7.2, mientras que aquellos que se encuentran a la derecha corresponden a la zona de frecuencias bajas de la Figura 7.2.

Para comprobar la adecuación de los valores de g_i y λ_i se comprobó que la suma de las η_i ($\eta_i = g_i \lambda_i$), o el área bajo la curva de la Figura 7.4, igualara el valor de η_0 (Capítulo 5). El error porcentual se presenta en la Tabla 7.2, el orden de error es aceptable, si se considera que el error no puede ser menor a uno, porque al no comportarse como Maxwell de un tiempo, la muestra requiere de n-tiempos para poderse predecir con el mínimo de error.

Tabla 7.2: Comparación de la suma de η_i (o área bajo la curva) con η_0 de la muestra AD57.

$\sum \eta_i$ (KPa s)	η_0 (KPa s)	ERROR (%)
64	61	5.77

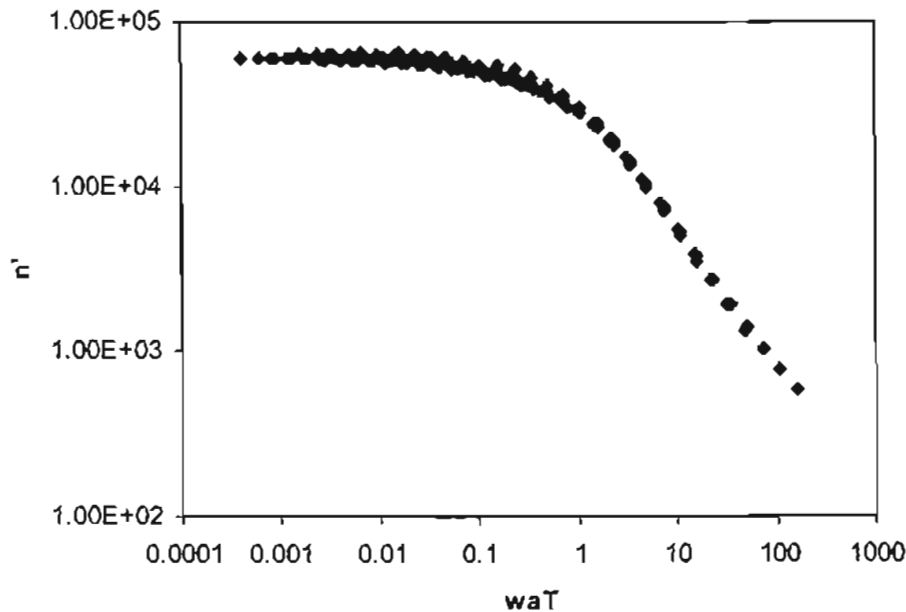


Figura 7.5: Curva maestra de η' de la muestra AD57.

7.2 ASFALTOS MODIFICADOS

7.2.1 Asfalto Modificado con 5% SBS sin vulcanizar

Del estudio de los modelos usados para representar las funciones materiales dinámicas (G' , G'') del asfalto modificado, se concluyó que no existe ningún modelo que describa fehacientemente al asfalto modificado. Hay varias tendencias o enfoques en este modelado reológico, pero ninguna ha demostrado ser la mejor. Los modelos estudiados no describen el comportamiento del material en todas las condiciones de preparación, aplicación y desempeño, para cualquier tipo de asfalto solo o modificado, sino su validez se restringe a cierto intervalo de condiciones de prueba y para un cierto material. Leseur (1998), propone predecir los datos del asfalto modificado con el modelo de Palierne para emulsiones viscoelásticas. El autor justifica el uso de dicho modelo en el comportamiento del asfalto modificado con estireno-butadieno en escala macroscópica similar a un sistema bifásico. La fase dispersa está constituida por el polímero hinchado por los compuestos aromáticos del asfalto original, mientras que la matriz es una fase rica en asfalto.

Los parámetros medibles requeridos por el modelo de Palieme son: los módulos complejos de la matriz y de la inclusión, el promedio del radio de las partículas, y la fracción volumétrica. Los parámetros morfológicos del asfalto modificado con 5% SBS se obtuvieron del análisis de las imágenes de microscopía de fluorescencia Karl-Zeiss KS 300, a temperatura ambiente, con filtro de 390-450 nm de longitud de onda y con una magnificación de 20x.

En la Figura 7.6, se observa la estructura de un sistema bifásico similar a una emulsión, donde las inclusiones de polímero, bien definidas con forma circular de tamaños heterogéneos, están dispersas en una matriz de asfaltenos -el contraste se debe a la presencia de las ligaduras dobles presentes en el polibutadieno, las cuales fluorescen-. Sin embargo, esta dispersión no es homogénea, ya que se observan zonas donde el número de inclusiones de polímero es escaso, ver círculo en la Figura 7.7. La formación de aglomerados de asfaltenos responde a un símil entre la adición del polímero con la destilación física (Leseur y colaboradores, 1998), ya que algunos maltenos migran -de las micelas de asfaltenos- hacia la fase rica en polímero donde disuelven e hinchan al polímero, aumentando así la cantidad de asfaltenos presentes en el asfalto original.

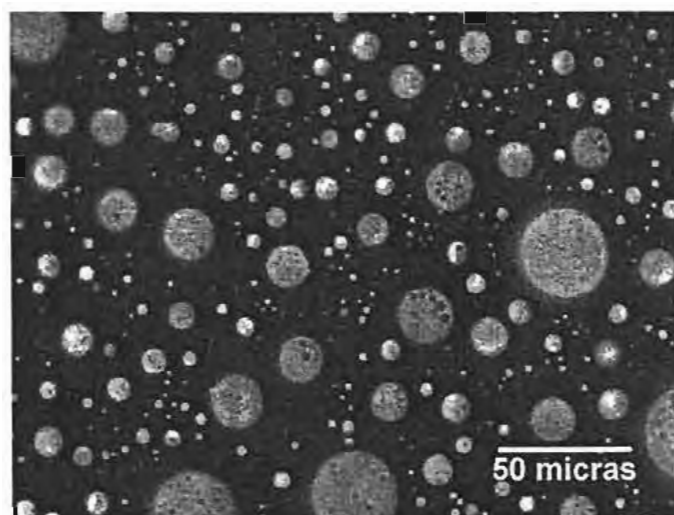


Figura 7.6: Morfología del asfalto modificado con 5% de SBS. Las inclusiones blancas corresponden a la fase rica en polímero, el fondo corresponde a la fase rica en asfaltenos.

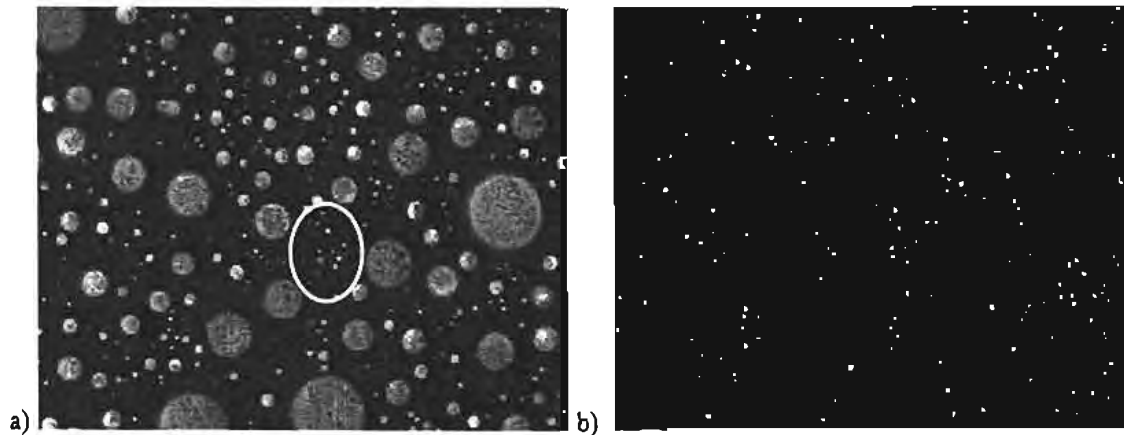


Figura 7.7: a) Morfología del asfalto modificado con 5% de SBS, b) Contabilización de las imágenes.

Para caracterizar la morfología del asfalto modificado se llevó a cabo el siguiente procedimiento. En la obtención del porcentaje volumétrico de la fase rica en polímero se usó el área promedio, tanto de ambas zonas (blanca y negra) como del área blanca, obtenidas ambas del analizador de imágenes. Se observa que al agregar el polímero al asfalto y después de hincharse con los maltenos (resinas) aumenta la fracción volumétrica de la fase rica en polímero. Para contabilizar las partículas mediante el analizador de imágenes, se aumentó el contraste en la imagen y posteriormente se delimitó el intervalo de los radios mínimos y máximos en píxeles (1-1000 μm). Las partículas contabilizadas se muestran en la figura 7.7 b). Para obtener los respectivos resultados de área así como el radio de cada partícula se promediaron tres diferentes cortes en cada inclusión, como se muestra en la figura 7.8.

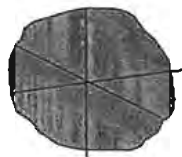


Figura 7.8: Promedio del radio de las partículas, el análisis de imágenes realiza tres distintos cortes.

Dado que la fase rica en polímero es heterogénea, se analizaron diferentes zonas de la fotografía para determinar el impacto en el modelo de Palierne de los diferentes parámetros. Se escogieron zonas donde predominaran inclusiones con radios grandes, medianos y pequeños; así como distintas zonas de predominio del polímero o de los asfaltenos. Es así como se determinó el porcentaje de error promedio, en función de la fracción volumétrica y el radio promedio de las inclusiones, en la gráfica G^* vs Temperatura. Cabe mencionar que la tensión interfacial fue el único parámetro que se

ajustó. Es pertinente mencionar que la importancia de este parámetro es despreciable. La fracción volumétrica es el parámetro con mayor impacto (decenas de error), ver Figura 7.9, seguido por el radio promedio de las inclusiones (milésimas de error).

Tabla 7.3: Error promedio en función de la zona de análisis.

MUESTRA	% VOLUMEN	RADIO, (μm)	% ERROR
FG	29.64	6.83	25.989
F23	26.94	8.09	26.887
F22	21.23	6.53	28.324
F11	20.93	7.58	28.407
FM	20.13	7.07	28.630
FP	12.55	5.18	30.742

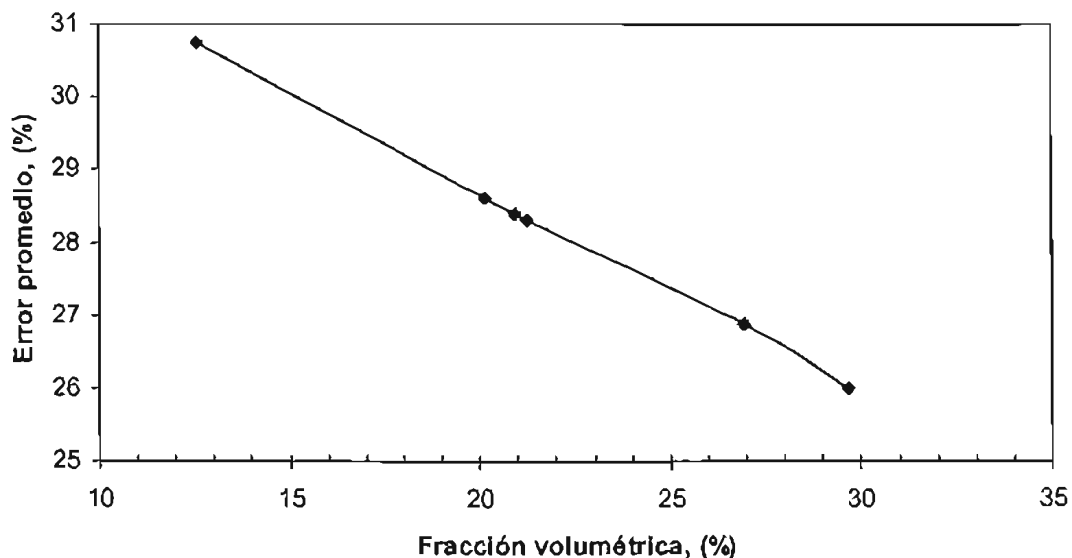


Figura 7.9: Error promedio en función de la fracción volumétrica.

Leseur y colaboradores (1997), presentan la predicción del módulo complejo, G^* , del modelo de emulsión de Palierne en función de la temperatura. En la Figura 7.10, se presenta de la misma forma la predicción del asfalto modificado con SBS al 5% con los valores de parámetros que dieron un menor error. Sin embargo, al realizar la gráfica de la dependencia del módulo complejo con la frecuencia, ver Figura 7.10, el error se magnifica. Se puede suponer que Leseur pudo haber tenido el mismo resultado, razón por la cual en el citado artículo no presentó dicha gráfica.

Tabla 7.4: Parámetros del modelo de Palierne.

SBS	α ($\mu\text{N/m}$)	ϕ (% vol)	R (μm)
5 %	40	29.64	6.83

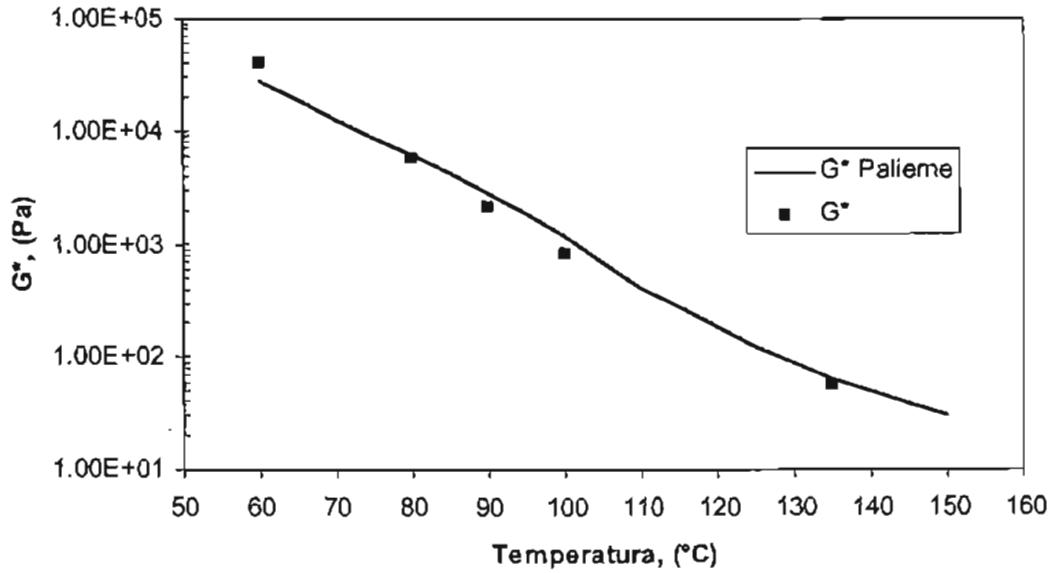


Figura 7.10: Predicción de los datos experimentales del asfalto modificado con 5% SBS sin vulcanizar, G^* vs temperatura, con el modelo de Palierne.

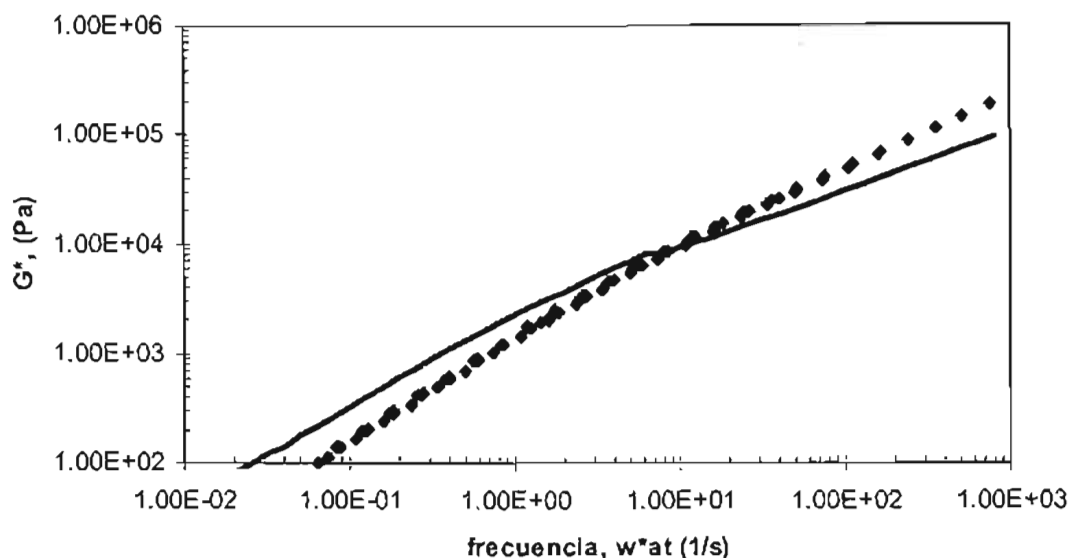


Figura 7.11: Predicción de los datos experimentales del asfalto modificado con 5% SBS sin vulcanizar, G^* vs frecuencia, con el modelo de Palierne.

En la Figura 7.11 se observa el error en la predicción del modelo de Palierne, se pueden sugerir algunas razones para justificar dicha falla en base al estudio de Groebling y colaboradores de los sistemas en los cuales es aplicable el modelo de Palierne.

- En primer lugar, Palierne concibe el modelo para una emulsión de dos componentes. A pesar que a escala macroscópica el asfalto modificado se asemeje a una emulsión compuesta de dos fases, el asfalto modificado con SBS es un sistema conformado por más de dos fases. El asfalto en sí es una mezcla muy heterogénea cuya complejidad aumenta al agregar el polímero, debido a la existencia de zonas de predominio de estireno y butadieno aunadas a las zonas de predominio de asfaltenos + resinas.
- Además, el modelo considera las partículas homogéneas. Del análisis de imágenes, el asfalto modificado con 5% SBS sin vulcanizar está constituido por partículas de radios heterogéneos. La desviación estándar, dependiendo de la muestra, tiene un intervalo entre 2.95 y 6.79. En la Figura 7.12 se aprecia el porcentaje de distribución de las partículas en función del radio.
- Otro factor importante es la razón de viscosidades, K , donde las fases dispersa y dispersante están relacionadas de la siguiente forma:

$$K = \eta_i / \eta_m$$

donde η_i es la viscosidad de la fase de las gotas o inclusiones (fase dispersa), η_m es la viscosidad de la fase continua. El valor de K debe ser igual o menor a uno para que el modelo prediga correctamente los datos experimentales. En el caso del asfalto modificado con SBS las inclusiones son más sólidas que la de la fase

continua de asfaltenos, por lo tanto, el valor de K es mayor a uno y en consecuencia la predicción del modelo es pobre.

- Por último, Palieme considera que la emulsión carece de polaridad. El asfalto es una mezcla de componentes de diversas polaridades, de hecho se usa dicha propiedad para caracterizar la cantidad de asfaltenos y maltenos dependiendo de la solubilidad de los componentes con n-heptano. Al agregar el SBS aumentan los componentes polares en la mezcla.

Por lo anterior, se considera que el modelo de Palieme no es adecuado para predecir los datos experimentales del asfalto modificado con 5% de SBS sin vulcanizar.

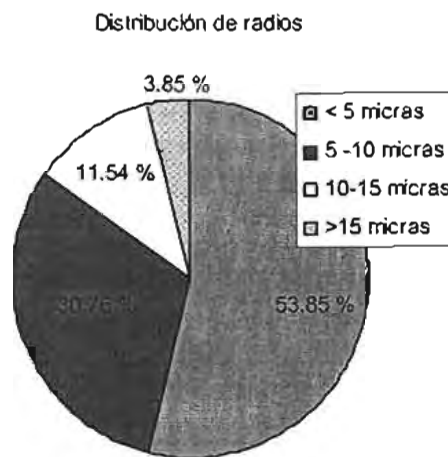


Figura 7.12: Distribución de radios en la muestra del asfalto modificado sin vulcanizar.

Por otro lado, las predicciones del modelo fraccional de Maxwell resultaron ser muy adecuadas para predecir los datos del asfalto modificado con 5% SBS sin vulcanizar.

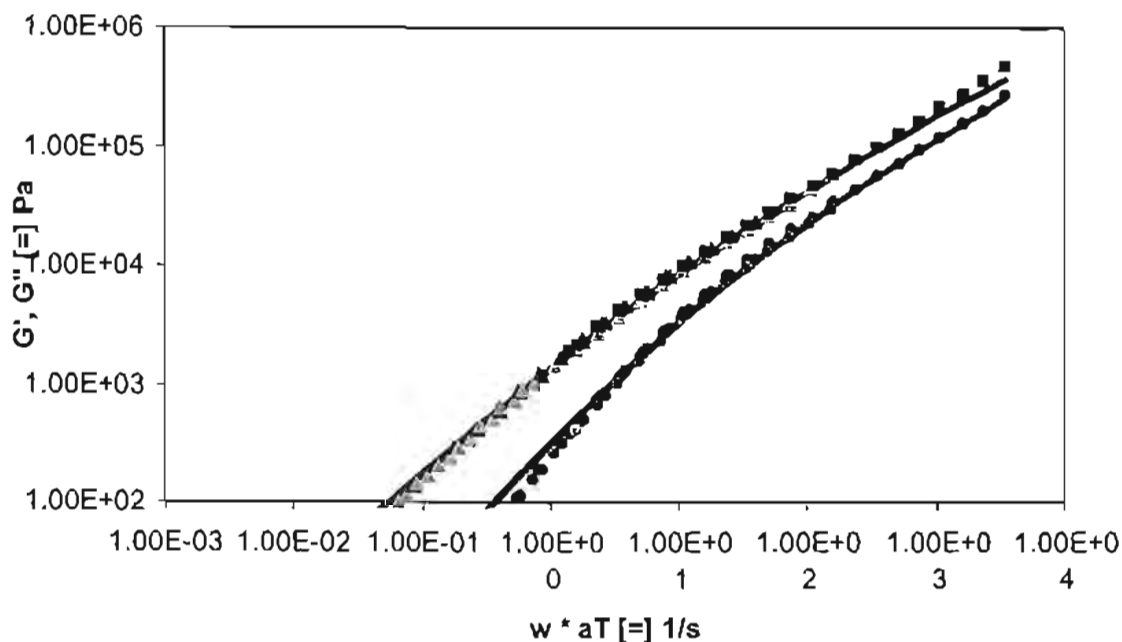


Figura 7.13: Predicción de los datos experimentales del asfalto modificado con 5% SBS sin vulcanizar, módulos G' y G'' vs frecuencia, con el modelo fraccional de Maxwell.

Tabla 7.5: Parámetros del modelo fraccional de Maxwell para el asfalto modificado sin vulcanizar.

b	a	λ_1	G_1
1.0	0.4	0.2	10000

7.2.2 Asfalto Modificado con 5% SBS vulcanizado

A pesar que se han reportado estudios de asfalto vulcanizado, éstos consisten en la influencia en la microestructura, no se encontró el reporte del modelado reológico de un asfalto modificado vulcanizado. Para describir este material, debido a que la forma de las curvas maestras cumplan con los valores asintóticos del modelo fraccional de Maxwell, se

pudo predecir adecuadamente los datos de las muestras del asfalto modificado con 5% SBS vulcanizado con este modelo.

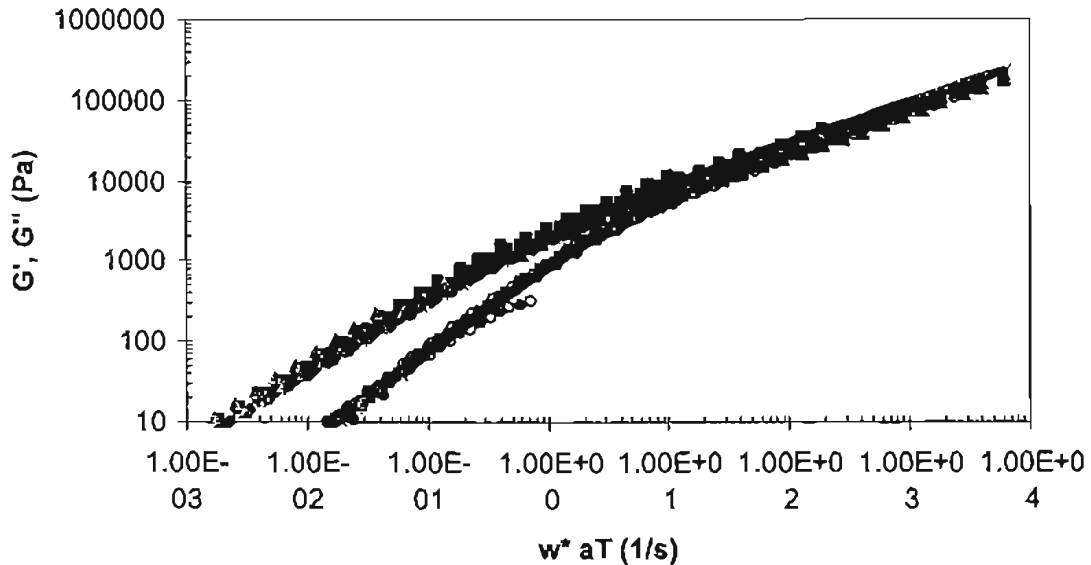


Figura 7.14: Predicción de los datos experimentales del asfalto modificado con 5% SBS vulcanizados, módulos G' y G'' vs frecuencia, con el modelo fraccional de Maxwell.

Las muestras vulcanizadas prácticamente mostraban la misma curva maestra, razón por la cual se decidió usar los mismos parámetros del modelo fraccional de Maxwell para predecirlas.

Tabla 7.6: Parámetros del modelo Fraccional de Maxwell para el asfalto modificado vulcanizado.

b	a	λ_1	G_1
0.96	0.46	0.7	4700

Se puede obtener una mayor comprensión del efecto del entrecruzamiento mediante el espectro continuo $H(\lambda)$ del modelo Fraccional de Maxwell. El espectro se puede obtener de la ecuación del módulo complejo mediante una transformación integral inversa de Stieljes (Tschögl, 1988):

$$H(\lambda) = G_1 (\lambda/\lambda_1)^{a-b} \frac{\text{sen}(\pi b) + (\lambda/\lambda_2)^{-a} \text{sen}(\pi[b-a])}{(\lambda/\lambda_1)^{-a} + \text{sen}(\pi a) + (\lambda/\lambda_1)^a}$$

La Figura 7.15 muestra el espectro continuo del modelo Fraccional de Maxwell con los mismos parámetros usados en las Tablas 7.5 y 7.6. En esta figura se aprecia el efecto del entrecruzamiento. Las curvas tienen la misma tendencia, al aumentar el tiempo, disminuye el valor del $H(\lambda)$. Sin embargo, a tiempos cortos el asfalto sin vulcanizar tiene valores mayores de $H(\lambda)$. Al aumentar el tiempo hay un cruce y, en la zona de tiempos largos, ahora es el asfalto vulcanizado quien tiene valores superiores de $H(\lambda)$.

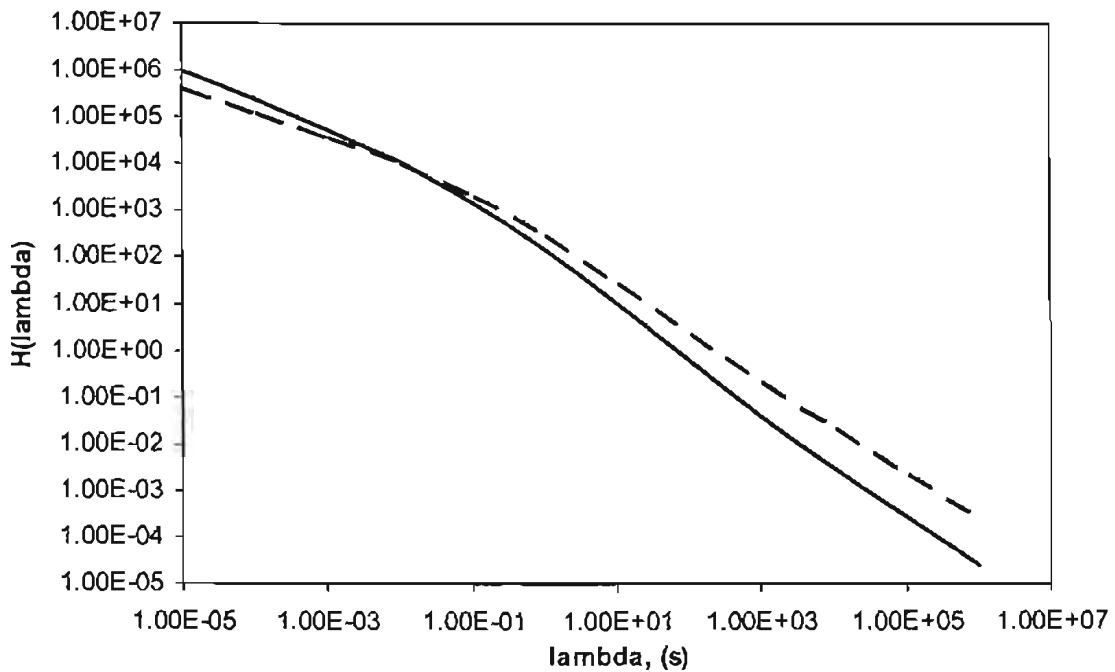


Figura 7.15: Espectro continuo del modelo Fraccional de Maxwell de los asfaltos modificados sin vulcanizar (—) y vulcanizados (- - -).

Capítulo



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las muestras de materiales compuestos estudiados permite obtener el efecto del hinchamiento o entrecruzamiento (reflejado en sus propiedades viscoelásticas lineales) asociado a las interacciones intramoleculares en materiales conformados por polímero, resinas, aceites y agentes que mejoran las propiedades, ya que se tiene controlada la estructura de sus componentes. El primer sistema es un adhesivo sensible a la presión y el segundo es de asfalto modificado.

Por medio del Principio de Superposición Tiempo-Temperatura, o sobreposición lineal, de los datos experimentales obtenidos de un flujo cortante oscilatorio de amplitud pequeña en estado estacionario e isotérmico se obtuvo la curva maestra de las muestras. El factor de corrimiento más importante fue el horizontal, a_T , cuya dependencia respecto a la temperatura fue descrito satisfactoriamente por la ecuación Williams-Landel-Ferry. Tres de los sistemas de adhesivos manifestaron una complejidad termoreológica (AD54, AD55, AD53) y una muestra manifestó simplicidad termoreológica (AD57).

La compatibilidad entre el polímero y la resina, así como la cantidad de este último en la formulación de adhesivos sensibles a la presión es muy importante en la producción. La compatibilidad depende de la estructura (polarizabilidad), el peso molecular, y la concentración de la resina en las mezclas. El adhesivo presenta mejores propiedades cuando el polímero base está hinchado, hecho que se comprueba cuando la muestra compatible presenta valores menores de viscosidad cortante cero y moja más fácilmente la superficie de un sustrato, por lo tanto tiene una mejor adherencia. El módulo de meseta presenta un valor menor, hecho que se refleja en una menor rigidez, propiedad idónea en un adhesivo. El tiempo de relajación máximo se recorre a tiempos mayores, además que presenta un peso molecular de entrecruzamiento mayor, al tener un peso molecular de entrecruzamiento mayor indica que la muestra posee una cantidad mayor de puntos de contacto y por lo tanto está mejor entrecruzado, el polímero se hincha y se refleja en una relajación que necesita más tiempo.

En cuanto a la cantidad de resina en la formulación, es un factor importante, probablemente al pasar de un determinado porcentaje predominan las propiedades de la resina y el sistema carece de compatibilidad, alejando la mezcla del ideal de un adhesivo sensible a la presión. Al aumentar la cantidad de resina aumenta la viscosidad, es decir, a

mayor cantidad de resina disminuye la facilidad con la que la muestra mojará la superficie del sustrato, disminuyendo la adherencia. También el módulo de meseta aumenta conforme añadimos más resina en la formulación, haciendo la muestra más rígida. Respecto al tiempo de relajación se recorre a tiempos menores y el peso molecular de entrecruzamiento es menor, indicación que la mezcla es menos compatible, ya que carece de puntos de contacto, por lo tanto tiene un menor entrecruzamiento y en consecuencia se relaja en un tiempo menor.

De las muestras estudiadas, se puede sugerir que aquellos sistemas que presentan una complejidad termoreológica se alejan de las propiedades consideradas como ideales de un adhesivo sensible a la presión. Tanto en el sistema formulado con la resina incompatible, AD54, como en aquellas formuladas con concentraciones de resina mayores del 40%, AD53 y AD55, del análisis de los parámetros obtenidos en las curvas maestras, e incluso de los estudios empíricos comerciales, aquellos con propiedades menos favorables son aquellas en las que se observa la complejidad termoreológica, reflejo de la incompatibilidad entre los diversos componentes.

La curva maestra de G' y G'' versus ω de la muestra de adhesivo con simplicidad termoreológica se describió correctamente con el Modelo Generalizado de Maxwell usando siete tiempos de relajación, obteniéndose uno de éstos del cruce de los módulos, pero por desgracia los parámetros no se pueden obtener con alguna otra técnica, como en el caso del modelo de Palierne. Sin embargo, comprobamos que es un material muy complejo conformado por cadenas de varios pesos moleculares y entre mayor sea este peso, la cadena se relajará en un tiempo mayor, además que hay un peso molecular predominante el cual se refleja en la curva maestra en el cruce de los módulos G' con G'' y en el máximo de la gráfica de los valores de η_i versus λ , la cual no ha sido reportada en la literatura de adhesivos.

En relación con el estudio del asfalto modificado, por medio del Principio de Superposición Tiempo-Temperatura, los sistemas de asfalto modificado manifestaron una complejidad termo reológica como resultado de su naturaleza multicomponente. El factor de corrimiento más importante también fue el horizontal, a_T , y fue descrito satisfactoriamente por la ecuación Williams-Landel-Ferry.

Al aumentar la cantidad de azufre aumenta la viscosidad, es decir, a mayor cantidad de azufre disminuye la facilidad del asfalto modificado a fluir a temperaturas altas, una propiedad deseada para evitar el acanalamiento. El módulo de meseta disminuye conforme añadimos más azufre en la formulación, haciendo al asfalto modificado menos rígido a temperaturas bajas, evitando fracturas térmicas. Respecto al tiempo de relajación éste se recorre a tiempos mayores y el peso molecular de entrecruzamiento es mayor en las muestras vulcanizadas. El hecho que las muestras formuladas con azufre tengan un tiempo de relajación y pesos moleculares mayores indica que las mezclas son más compatibles, ya

que tienen más puntos de contacto, por lo tanto tienen un mayor entrecruzamiento y en consecuencia se relaja en un tiempo mayor. En conclusión, la cantidad de azufre en la formulación es importante, aporta una mayor compatibilidad entre los componentes del asfalto, por lo tanto mejora las propiedades en especial a temperaturas altas, mejorando así su desempeño.

Se trató de predecir los datos experimentales suponiendo que el asfalto modificado con SBS se comportaba como una emulsión con ambas fases, la dispersante y las inclusiones, viscoelásticas. El modelo de Palierne, no ajustó adecuadamente el comportamiento del asfalto modificado, debido a que fue desarrollado para un sistema de dos materiales viscoelásticos con viscosidades similares, no polares, con inclusiones homogéneas. El asfalto modificado es un sistema multifásico, con inclusiones con mayor viscosidad que el medio, cuyos componentes son polares y heterogéneo respecto al tamaño de las inclusiones.

Sin embargo, los datos experimentales fueron ajustados con el modelo Fraccional de Maxwell, aunque los parámetros no aportan información en relación a la estructura del material. Al igual que en el caso de los adhesivos, para evidenciar el impacto del entrecruzamiento mediante la vulcanización, se realizó la gráfica del espectro continuo, la cual tampoco ha sido reportada en la literatura de asfaltos modificados con o sin azufre. La diferencia entre las muestras de asfaltos fue más notoria. El valor de $H(\lambda)$ para ambos sistemas disminuye al aumentar el tiempo. En la zona de tiempos cortos el valor de $H(\lambda)$ del asfalto sin vulcanizar es mayor, y después del cruce, en la zona de tiempos largos ahora el asfalto vulcanizado es el de valor mayor.

En este trabajo se presentó el estudio de las propiedades viscoelásticas lineales de materiales compuestos mediante la sobreposición tiempo-temperatura y la asociación de ésta con la estructura de los materiales. En ambos sistemas complejos, conformados por polímero, resinas, aceites y agentes que mejoran las propiedades, se concluyó que aquellos considerados como los más adecuados, poseen una menor viscosidad, mayor peso molecular, mayores tiempos de relajación y módulos de meseta menores, quizás porque se busca lo mismo, una mejor compatibilidad entre los constituyentes para así adherirse a un sustrato, ya sea mediante la formación de redes al vulcanizar al asfalto modificado o mediante la adición de resina para hinchar un polímero.

Ambos sistemas estudiados tienen una pléyade de aplicaciones industriales, donde es necesario conocer el comportamiento de determinadas formulaciones teniendo como meta un mejor desempeño de los productos, por lo que se recomienda continuar con estudios de este tipo. Es de mencionar que este trabajo puede aportar una buena base para la siguiente etapa formativa, el doctorado.

BIBLIOGRAFÍA

1. Akloinis J. J., W. J. MacKnight, *Introduction to polymer viscoelasticity*, 2ª edición, John Wiley and sons, EUA, 1983. Assembly magazine, 2003, Considering Pressure-Sensitive Adhesives.
2. Annual book of ASTM standards, Sección 4: Construcción, Volumen 04.03: Materiales de caminos y pavimentación; sistemas de pavimento para vehículos. ASTM, EUA, 2000.
3. Aubrey D.W., Sherriff M., *Journal of polymer science:polymer chemistry*, 16, 2631-2613, 1978, Viscoelasticity of rubber-resin mixtures.
4. Attané P., A. Soucemarianadin, G. Turrel, J. B. Prud'Homme, *Rheol. Acta*, 23, 297-310, 1984, Non-linear behaviour of asphalts in steady and transient shear flow.
5. ATOFINA, Finaprene® SBS elastomers for roads, Bélgica, 2000.
6. Barnes H. A., J.F. Hutton, K. Walters, *An introduction to rheology*, 1ª edición, Elsevier, EUA.
7. Baumgartel M., H. H. Winter, *Rheol. Acta*, 28, 511-519, 1989, Determination of discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data.
8. Becker Y., M. P. Méndez, Y. Rodríguez, *Visión tecnológica*, 9, 39-50, 2001, Polymer modified asphalt.
9. Benyahia L., Verdier C., Piau J-M., *J. Adhesión*, 62, 45-73, 1997, The mechanisms of peeling of uncross-linked pressure sensitive adhesives.
10. Bird R. B., R.C. Armstrong, and O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids*, Vol. I, Fluid Mechanics, 2ª edición, Wiley, EUA, 1987.
11. Bouldin M., J. H. Collins, A. Berker, *Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society*, 1990, Rheology and microstructure of polymer/asphalt blends.
12. Bouldin M., J. H. Collins, *Polymer modified asphalt binders*, 1992, Influence of binder rheology on rut resistance of polymer modified and unmodified hot mix asphalt.
13. Brantahver J. F., R. E. Robertson, J. J. Duvall, *Transportation research record*, 1535, 10-14, 1996, Relationships between molecular weights and rheological properties of asphalts.
14. Brantahver J. F., J. C. Petersen, R. E. Robertson, J. J. Duvall, S. S. Kim, P. M. Harnsberger, T. Mill, E. K. Ensley, F. A. Barbour, J. F. Schabron. *Binder characterization and evaluation*, Vol 1, 2, 3, 4. Strategic Highway Research Program (National Research Council), EUA, 1994.
15. Brodnyan J. G., F. H. Gaskins, W. Philippoff, E. Thelen, *Transactions of the society of rheology*, 4, 279-296, 1960, The rheology of asphalt III. Dynamic mechanical properties of asphalt.
16. Carreau P. J., D. C. R. De Kee, R. P. Chhabra, *Rheology of polymeric systems, principles and applications*, 1ª edición, Hanser, Alemania, 1997.
17. Carreau P. J., M. Bousmina, F. Bonniot, *The canadian journal of chemical engineering*, 78, 495-503, 2000, The viscoelastic properties of polymer-modified asphalts.

18. Chang E.P., *J. Adhesion*, 60, 233-248, 1997, Viscoelástico properties of pressure-sensitive adhesives.
19. Christensen S. F., McKinley G., *International journal of adhesion and adhesives*, 18, 333-343, 1998, Rheological modelling of peeling of pressure-sensitive adhesives and other elastomers.
20. Chu S. G., *Handbook of pressure sensitive technology*, 158-203, Satas D., 2ª edición, Van Nostrand Reinhold, EUA, 1989. Viscoelastic properties of pressure sensitive adhesive.
1. Collier A. A., Clegg D. W., *Rheological measurement*, 1ª edición, Elsevier applied science, EUA, 1988.
21. Collier A. A., *Techniques in rheological measurement*, 1ª edición, Chapman & Hall, Reino Unido, 1993.
22. Creton C., Lakrout H., *J. of polymer science Part B: Polymer physics*, 38, 965-979, 2000, Micromechanics of flat-probe adhesion tests of soft viscoelastic polymer films.
23. Creton C., Leibler L., *J. of polymer science*, 34, 545-554, 1996, How does tack depend on time of contact and contact pressure?.
24. Crosby A. J., Shull K. R., Lakrout H., Creton C., *J. of applied physics*, 88, 2956-2967, 2000, Deformation and failure modes of adhesively bonded elastic layers.
25. Crosby A. J., Shull K. R., Lin Y. Y., Hui C.-Y., *J. Rheol.*, 46, 273-294, 2002, Rheological properties and adhesive failure of thin viscoelastic layers.
26. David M.O., Nipithakul T., Nardin M., Schultz J., Suchiva K., *Journal of applied polymer science*, 78, 1486-1494, 2000, Influence of nonrubber constituents on tack of antural rubber. I. At very short times of contact (pendulum test).
27. Dealy J. M., *J. Rheol*, 39, 253-265, 1995, Official nomenclature for material functions describing the response of a viscoelastic fluid to various shearing and extensional deformations.
28. Dickinson E. J., H. P. Witt, *Trans. Soc. Rheol.*, 18, 591-606, 1974, The dynamic shear modulus of paving asphalts as a function of frequency.
29. Elias H-G, *An introduction to polymer science*, 1ª edición, Weinheim, Alemania, 1997.
30. ESC Report, *BSA*, 1, Issue2, 1991, History of adhesives.
31. Ezrin M., *Plastics engineering*, 40-55, 2002, Plastics analysis-The engineer's resource for troubleshooting product and process problems and for competitive analysis.
32. Ferguson J., Reilly B., Granville N., *Polymer*, 38, 795-800, 1997, Extensional and adhesion characteristics of a pressure sensitive adhesive.
33. Ferry J. D., *Viscoelastic properties of polymers*, 3ª edición, Wiley, EUA, 1980.
34. García-Leiner M., Manero O., Herrera R., *Rheol Acta*, 42, 171-183, 2003, Rheological characterization and modeling of end-functionalized polybutadienes.
35. Garif Y.S., Gerberich W.W., Pocius A.V., *The journal of adhesion*, 80, 61-85, 2004, Thermally activated parameters of self-adhesion in acrylic pressure-sensitive adhesive-like networks.
36. Gaskins F. H., J. G. Brodnyan, W. Philippoff, E. Thelen, *Transactions of the society of rheology*, 4, 265-278, 1960, The rheology of asphalt II. Flow characteristics of asphalt.

37. Gordon G.V., Schmidt R.G., *J. adhesion*, 72, 133-156, 2000, PSA release force profiles from silicone liners: probing viscoelastic contributions from release system components.
38. Graebling D., R. Muller, J. F. Paliarne, *Macromolecules*, 26, 320-329, 1993, Linear viscoelastic behavior of some incompatible polymer blends in the melt. Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids.
39. Hata T., *J. of adhesion*, 4, 161-170, 1972, Mechanisms of adhesion failure.
40. Ho R-M, A. Adedeji, A. W. Giles, D. A. Hajduk, C. W. Macosko, F. S. Bates, *J. Polym Sci B: Polym Phys*, 35, 2857-2877, 1997, Microstructure of triblock copolymers in asphalt oligomers.
41. King G. N., H. W. Muncy, J. B. Prudhomme, *Eng. Asphalt Paving*, 55, 519-540, 1986, Polymer modification: binder's effect on mix properties.
42. Kinloch A.J., *Adhesion and adhesives science and technology*, Chapman and Hall, RU, 1995.
43. Krause G., J. T. Gruver, *Journal of polymer science. Part A*, 3, 105-122, 1965, Rheological properties of multichain polybutadienes.
44. Krause G., K. W. Rollman, *Research & development report*, 8672-80, 1-24, 1980, Morphology and mechanical behavior of asfaltos modified with butadiene-styrene block polymers.
45. Krause G., *Rubber chemistry and technology*, 55, 1389-1402, 1982, Modification of asphalt by block polymers of butadiene and styrene.
46. Kroschwitz, *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. Vol 3, 4ª edición, Wiley- interscience, EUA, 1994.
47. Lacroix C., M. Aressy, P. J. Carreau, *Rheol. Acta*, 36, 416-428, 1997, Linear viscoelastic behavior of molten polymer blends: a comparative study of the Paliarne and Lee and Park models.
48. Landroch H.A., *Adhesives Technology Handbook*, Noyes Publications, EUA, 1988.
49. Larson R. G., *The Structure and rheology of complex fluids*, Oxford university press, EUA, 1999.
50. Lesueur D., J-F. Gerard, P. Claudy, J-M. Letoffe, J-P Planche, D. Martin, *J. Rheol.*, 40, 813-836, 1996, A structure-related model to describe asfaltos linear viscoelasticity.
51. Lesueur D., J-F. Gerard, P. Claudy, J-M. Létoffé, D. Martin, J-P. Planche *J. Rheol.*, 42, 1059-1074, 1998, Polymer modified asfaltos as viscoelastic emulsions.
52. Li L., Tirrell M., Korba G.A., Pocius A.V., *The journal of adhesion*, 76, 307-334, 2001, Surface energy and adhesion studies on acrylic pressure sensitive adhesives.
53. Lu X., U. Isacsson, *Materials and structures*, 30, preprint, 1997, Compatibility and storage stability of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens.
54. Lu X., U. Isacsson, *Fuel*, 76, 1353-1359, 1997, Influence of styrene-butadiene-styrene polymer modification on bitumen viscosity.
55. Maestro A., González C., Gutiérrez J.M., *J. Rheol*, 46, 127-143, 2002, Rheological behavior of hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose solutions: a linear viscoelastic model.

56. Manríquez L., A. Heredia, A. Moreno, M. J. Ramos, E. R. Tenorio, G. Centeno, *XXXVI Convención Nacional de Ingenieros Químicos 2, 3, 4 de Octubre de 1996 Monterrey, N. L. México*, Tendencias hacia el año 2000 de los asfaltos en México.
57. Mansoori G.A. home page: <http://tigger.uic.edu/~mansoori/>
58. Mark, Bikales, Overberger, Menges. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. Index volume, John Wiley and sons, EUA, 1990.
59. Martínez-Boza F., P. Partal, F. J. Navarro, C. Gallegos, *Rheol. Acta*, 40, 135-141, 2001, Rheology and microstructure of asphalt binders.
60. Matsuoka S., *Relaxation phenomena in polymers*, 1ª edición, Hanser, Alemania, 1992.
61. Michon L., B. Hanquet, B. Diawara, D. Martin, J-M. Planche, *Energy Fuels*, 11, 1188-1193, 1997, Asphalt study by neural networks. Correlation between chemical and rheological properties.
62. Mizumichi H., Hatano Y., *J. of applied polymer science*, 37, 3097-3101, 1989, Theory of Tack od pressure-sensitive adhesive II.
63. Morrison F. A, *Understanding rheology*, 1ª edición, Oxford University Press, EUA, 2001.
64. O'Connor A. E., Willenbacher N., *International journal of adhesion and adhesives*, 24, 335-346, 2004, The effect of molecular weight and temperature on tack properties of model polyiobutylenes.
65. Palade L-I, V. Verney, P. Attané, *Macromolecules*, 28, 7051-7057, 1995, Time-temperature superposition and linear viscoelasticity of polybutadienes.
66. Palade L-I, V. Verney, P. Attané, *Rheol. Acta*, 35, 265-273, 1996, A modified fractional model to describe the entire viscoelastic behavior of polybutadienes from flow to glassy regime.
67. Palade L-I, P. Attané, S. Camaro, *Rheol. Acta*, 39, 180-190, 2000, Linear vicoelastic behavior of asphalt and asphalt based mastic.
68. Palierne J.F., *Rheol. Acta.*, 29, 204-214, 1990, Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension.
69. Piau J-M., Verdier C., Benyahia L., *Rheol. Acta*, 36, 449-461, 1997, Influence of rheology and surface properties in the adhesión of uncross-linked pressure sensitive adhesives.
70. Polacco G., Vacin O. J., Biondi D., Stastna J., Zanzotto L., *Appl. Rheol.*, 13, 118-124, 2003, Dynamic master curves of polymer modified asphalt from three different geometries.
71. Rek V., Z. M. Barjaktarovi, *Materials Research Innovations*, 2002, Dynamic mechanical behavior of polymer modified bitumen, DOI 10.1007/s10019-002-0159-5.
72. Riande E., R. Díaz-Calleja, M. G. Prolongo, R. M. Masegosa, C. Salom, *Polymer Viscoelasticity*, 1ª edición, Marcel Dekker, EUA, 2000.
73. Rogge D. F., R. L. Terrel, A. J. George, *Polymer modified asphalt binders ASTM STP 1108*, 1992, Polymer modified hot mix asphalt—Oregon experience.
74. Satas D., *Handbook of presuure sensitive andhesive technology*, 2ª edición, Van Nostrand Reinhold, EUA, 1990.

75. Secor K. E., C.L. Monismith, *Trans. Soc. Rheol.*, 8, 19-32, 1964, Analysis an interrelation of stress-strain-time data for asphalt concrete.
76. Shenoy A., *Mater. Struct.*, 33, 425-429, 2000, Developing unified rheological curves for polymer-modified asphalts – Part I. Theoretical Analysis.
77. Shenoy A., *Mater. Struct.*, 33, 430-437, 2000, Developing unified rheological curves for polymer-modified asphalts – Part II. Experimental verification.
78. Shenoy A., *ASCE-JI of materials in civil engineering*, 13, 260-273, 2001, Unifying asphalt rheological data using the material's volumetric-flow rate.
79. Shramm L.L., *Suspensions. Fundamentals and applications in the petroleum industry*, EUA, 1996.
80. Sourty E.D., Wilbrink M.W.L., Vellinga W.P., Schreurs P.J.G., Michels M.A.J. and Meijer H.E.H., *Eindhoven University of Technology*, Rigidity percolation in dispersions with a structured viscoelastic matrix.
81. Speight J.G., American Chemical Society, 377-401, 1996, Asphaltenes un crude oil and bitumen: structure and dispersion.
82. Speight J.G., *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 59, No. 5, 467-477, 2004, Petroleum Asphaltenes Part 1, Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum
83. Srivastava A., P. C. Hopman, A. A. A. Molenaar, Polymer modified asphalt binders, 1992, ASTM STP 1108. SBS polymer modified asphalt binder and its implications on overlay design.
84. Standard test method for test method for determining rheological properties of asphalt binder using a dynamic shear rheometer (DSR) AASHTO T-YY2-93
85. Stastna J., L. Zanzotto, K. Ho, *Rheol. Acta*, 33, 344-354, 1994, Fraccional complex modulus manifestad in asphalts.
86. Stastna J., L. Zanzotto, *J. Rheol.*, 43, 1705-1707, 1999, Response to “letter to editor”; on the thermorheological complexity and relaxation modes of asphalt cements.
87. Stastna J., L. Zanzotto, *J. Rheol.*, 43, 719-734, 1999, Linear response of regular asphalts to external harmonic fields.
88. Stastna J., L. Zanzotto, O. Vacin, *Transp. Res. Rec.*, 1728, 15-20, 2000, Damping of shear vibrations in asphalt modified with styrene-butadiene-styrene polymer.
89. Terrel, R.L., *Polymer modified asphalt binders ASTM STP 1108*, 330-340, 1992, Polymer modified asphalt concrete for environmental liners.
90. Toig B.W., Mancielli P.A., *Elastomerics*, 1990, Selecting styrenic block copolymers for a variety of adhesive applications.
91. United States Patent. New polymer-modified functionalized asphalt compositions and methods of preparation (C-2747). Patent number 5, 348, 994.
92. Vakili J., *J. Rheol.*, 27, 211-222, 1983, An experimental study of asphalt concrete based on a multiple-integral representation of constitutive equation of a nonlinear vicoelastic solid.
93. Vinckier I., Laun H.M., *Rheol Acta*, 38, 274-286, 1999, Manifestation of phase separation processes in oscillatory shear: droplet-matrix systems versus co-continuous morphologies.

94. Vaynberg K.A., Berta A.T., Dunckley P.M., 77, 275-284, 2001, Predicting shear adhesion of water-based pressure-sensitive adhesives via transient rheological measurements.
95. Watanabe H., *Acta Polymer*, 48, 215-233, 1997, Rheology of diblock copolymer micellar systems.
96. Williams M. L., R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem Soc.*, 77, 3701-3707, 1955, The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids.
97. Williams D.J., *Polymer science and engineering*, 1ª edición, Prentice Hall, EUA, 1971.
98. Winter H. H., Mours M., *Advances in polymer science*, 134, 165-234, 1997, Rheology of polymers near liquid-solid transitions.
99. Wloczysiak P., A. Vidal, E. Papirer, P. Gauvin, *J. App. Polym. Sci*, 65, 1595-1607, 1997, Relationships between rheological properties, morphological characteristics, and composition of asfalto-styrene butadiene styrene copolymers mixes. I. A three-phase system.
100. Wloczysiak P., A. Vidal, E. Papirer, *J. App. Polym. Sci*, 65, 1609-1618, 1997, Relationships between rheological properties, morphological characteristics, and composition of asfalto-styrene butadiene styrene copolymers mixes. II. A thermodynamical interpretation.
101. Woo Y., Plaut R.H., Dillard D.A., Coulthard S.L., *The journal of adhesion*, 80, 203-221, 2004, Experiments and inelastic analysis of the loop tack test for pressure-sensitive adhesives.
102. Yang H.W.H., Chang E-P., *TRIP*, 5, 380-384, 1997, The role of viscoelastic properties in the design of pressure-sensitive adhesives.
103. Zanzotto L., J. Stastna, K. Ho, *Journal of applied polymer science*, 59, 1897-1905, 1996, Characterization of regular and modified asfaltos via their complex modulus.
104. Zanzotto L., J. Stastna, *Polym Phys*, 35, 1225-1232, 1997, Dynamic master curves from the stretched exponential relaxation modulus.
105. Zanzotto L., J. Stastna, O. Vacin, *Applied Rheol.*, 10, 134-144, 2000, Thermomechanical properties of several polymer modified asphalts.
106. Zosel A., *J. Adhesion*, 44, 1-16, 1994, Shear strength of pressure sensitive adhesives and its correlation to mechanical properties.
107. Zosel A., *J. Adhesion*, 30, 135-149, 1989, Adhesive failure and deformation behaviour of polymers.

GLOSARIO

Aceites: Es el grupo de componentes solubles en n-heptano. Están constituidos por cadenas saturadas lineales, ramificadas o cíclicas, y aromáticos. El peso molecular varía entre 240 a 1,000.

Ángulo de fase (δ): También se le conoce como ángulo de pérdida o módulo de fase, indica el desfaseamiento entre la deformación (γ) aplicada y la respuesta del esfuerzo (σ). Es decir, indica el desfaseamiento entre la energía perdida y almacenada G''/G' . Para materiales elásticos $\delta=0^\circ$, mientras para materiales viscosos $\delta=90^\circ$.

Análisis mecánico dinámico (DMA): Nombre que recibe el flujo cortante dinámico, es una prueba útil para caracterizar los materiales viscoelásticos. En el DMA se puede aplicar una deformación controlada (γ) sinusoidal y el esfuerzo (σ) resultante es función de la frecuencia (ω). Este formato debido a la "sencillez" de las mediciones, en comparación con su inverso, es más común.

Asfalto: El asfalto es el producto de fondo del destilado del petróleo y por sus buenas propiedades y

relativo bajo costo, se utiliza principalmente en la pavimentación de carreteras e impermeabilización de superficies. Es un material complejo en cuanto a que está constituido por una gran cantidad de compuestos orgánicos (mezcla de una gran variedad de moléculas: parafínicas, naftalénicas y aromáticos); una forma de agruparlos es en función de su solubilidad en n-heptano; así se considera que el asfalto está constituido por compuestos solubles (maltenos) e insolubles (asfaltenos).

Asfalto modificado: El asfalto modificado (AM) se prepara mezclando polímeros con asfalto. Gracias al aditivo polimérico se mejoran las propiedades del asfalto, ya que el rango de temperaturas de trabajo puede ser ampliado. Lo anterior se debe principalmente a que los polímeros son capaces de disipar esfuerzos mecánicos. Un tipo de polímero que ha cobrado popularidad es el copolímero tribloque estireno-butadieno-estireno (SBS). Investigaciones acerca de las relaciones estructura del polímero/propiedades reológicas del asfalto modificado son de interés actual.

Asfaltenos: Son el grupo de componentes insolubles en n-heptano presentes en el asfalto, se aprecian como sólido negro. Están constituidos por compuestos aromáticos condensados cíclicos. Se agrupan dando un comportamiento como si tuvieran un alto peso molecular. Esta parte contiene también una cantidad considerable de trazas de azufre (S), oxígeno (O), nitrógeno (N), vanadio (V), níquel (Ni) y hierro (Fe).

Compatibilidad: Estado de dispersión entre dos componentes diferentes. En el caso del asfalto modificado la compatibilidad depende de la composición del asfalto-solo, las características del polímero, el contenido del polímero y el proceso de mezclado.

Curvas maestras: Gráficas de módulo *versus* frecuencia, manteniendo la temperatura constante.

Deformación cortante (γ): La deformación relativa en corte, es una medida del cambio en la forma o volumen o ambos, relativa a una configuración de referencia.

Ecuación constitutiva: La ecuación constitutiva o ecuación de estado reológica relaciona el esfuerzo, la deformación, el tiempo y alguna otra variable como la temperatura.

Ecuación tipo Arrhenius para expresar a_T :

$$a_T = \exp \left[\frac{\Delta H}{R} (T^{-1} - T_0^{-1}) \right]$$

En la cual ΔH es la energía de activación y es un parámetro de predicción característico del material.

Ecuación Williams, Landel & Ferry, (Ecuación WLF): Ecuación que ha resultado muy útil para calcular a_T

$$\text{Log } a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0}$$

Donde T_0 es un parámetro de predicción y es característico del material, C_1 y C_2 son constantes que dependen del material.

Elasticidad: Comportamiento del material de esfuerzo/deformación reversible.

Envejecimiento: El envejecimiento se expresa en un aumento en la viscosidad, aunado a un endurecimiento.

Esfuerzo cortante (σ): Componente del esfuerzo paralelo (o tangencial) al área considerada. Es una fuerza por unidad de área. Las unidades en las que se expresa es [Pa].

Factor de corrimiento horizontal (a_T): El subíndice T indica que se está tomando como referencia una

cierta temperatura. El valor del factor de corrimiento se determina mediante mediciones de viscosidad a rapidez de corte bajos. Cuando la viscosidad es independiente de la rapidez de corte se le llama viscosidad "newtoniana".

$$\eta_0(T) = \lim_{\gamma' \rightarrow 0} \eta(T, \gamma')$$

$$a_T = \eta_0(T) / \eta_0(T_0)$$

El factor de corrimiento horizontal es dependiente de la temperatura, y en una gráfica semilogarítmica $\log(a_T)$ versus T se puede observar como los procesos de relajación cambian con la T ; ésta es una forma de medir la susceptibilidad del sistema al cambio de temperatura.

Factor de corrimiento vertical (b_T): Este factor no tiene la importancia que a_T . Se considera que tiene su origen al cambio de volumen que sufre la muestra al variar la temperatura (de medición) y como el módulo se define por área de sección transversal, se debe hacer la corrección correspondiente. En general el módulo se expresa de la siguiente forma,

$$b_T = \frac{\rho_0 T_0}{\rho T}$$

Donde ρ_0 es la densidad medida a la temperatura de referencia T_0 , ρ es la densidad medida a la temperatura T . Es decir, que el factor de corrimiento vertical

toma en cuenta la variación en el número de cadenas por unidad de volumen al variar T a través de la relación $\rho_0 T_0 / \rho T$.

Flujo cortante simple: Flujo cortante en el cual hay un desplazamiento de planos paralelos.

Funciones materiales: Las funciones materiales son propias del material, e.g: el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de relajación (G''), etcétera. Son una herramienta que dan una información respecto a la relación entre las propiedades del asfalto solo o modificado y su desempeño en le campo.

Maltenos: Componentes del asfalto solubles en n-heptano. Son los menos polares y con menor peso molecular que los asfaltenos. Presentan estructuras de cicloalcanos condensados y anillos aromáticos con cadenas laterales de diferentes longitudes.

Modelo: Una relación idealizada del comportamiento reológico expresado en términos matemáticos, mecánicos o eléctricos.

Módulo: La relación entre el esfuerzo y la deformación, se expresa en [Pa].

Módulo de almacenamiento (G'): También se le conoce como el módulo elástico, es una medida de

la energía almacenada del fluido, o término en fase a la deformación. Es la parte real del módulo complejo, sus unidades son [Pa].

Módulo complejo (G^*): Representación matemática del módulo cortante como la suma de una parte real y una imaginaria. La parte real se le llama el módulo de almacenamiento y la imaginaria como el módulo de pérdida. Las unidades son [Pa].

Módulo de relajación (G''): También se le conoce como módulo viscoso, el cual es una medida de la energía disipada o pérdida del fluido, o término desfasado a la deformación. Es la parte imaginaria del módulo complejo. El módulo viscoso G'' está relacionado con las deformaciones permanentes a altas temperaturas, además indica la resistencia que tendrá el asfalto a fracturas asociadas a la fatiga. Las unidades son [Pa].

Principio de superposición tiempo-temperatura (TTSP): Principio que permite la construcción de las curvas maestras, establece la equivalencia de realizar la medida del módulo durante un tiempo t_0 , tanto a una temperatura T_0 como a una T_1 , y haber realizado la medición del módulo a la temperatura T_0 por un tiempo mayor a t_0 . Esto se realiza mediante factores de corrimiento:

horizontal, a , y vertical, b ; de tal manera que el valor de un módulo a las condiciones T : $S_{ij}(T, \gamma', \omega, t)$ tendrá un valor $S_{ij}(T_0, a_T \gamma', a_T \omega, t/a_T)$, una vez que se han corregido γ' y ω o t .

Rapidez de deformación (γ'): Cambio de la deformación cortante por unidad de tiempo. Las unidades son [s^{-1}].

Reómetro: Instrumento para medir las propiedades reológicas de los materiales.

Reometría de corte dinámica (DSR): Reómetro usado para medir los módulos viscoelásticos, el esfuerzo o la deformación se aplican de forma controlada de forma sinusoidal (oscilatoria).

Resinas: Son el grupo de componentes solubles en n-heptano. Están constituidas por compuestos aromáticos polares. El peso molecular es alrededor de 1,500. Esta parte contiene también una cantidad considerable de trazas de azufre (S) y nitrógeno (N).

Tiempo de relajación: El tiempo requerido para que un esfuerzo cortante de un fluido siga el modelo de Maxwell para reducir 1/e del valor en equilibrio original al parar el flujo cortante constante.

Tiempo de retardamiento: El tiempo requerido para que la deformación de un material siga el modelo de

Kelvin para reducir 1/e del valor en equilibrio original al retirar el esfuerzo.

Viscoelástico: Término utilizado para describir un material que exhibe las propiedades tanto viscosas como elásticas.

Viscoelasticidad lineal: Cuando un material está sometido a pequeñas deformaciones, su estructura permanece imperturbable o sin cambios significativos. En este caso la relación entre el esfuerzo y la deformación se expresa por ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes constantes.

Viscosidad (η): Resistencia del material a la deformación. Relación ente el esfuerzo entre la rapidez de deformación. [Pa s]

Viscosidad de esfuerzo cortante cero (η_0): Para los polímeros la viscosidad a una rapidez de corte pequeña es independiente de la rapidez de corte por lo que toma un valor constante.

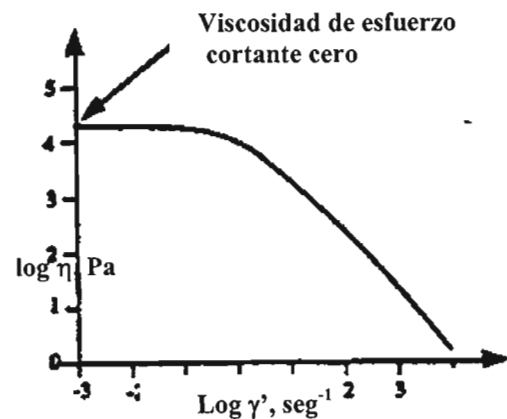


Figura g.1: Log η versus log γ' . Viscosidad de esfuerzo cortante cero, η_0 .

ÍNDICE

A		P	
Adhesivo	6	Polímero entrecruzado	54
Ángulo o módulo de fase o pérdida	28	Polímeros	53
Asfaltenos	16	Principio de Boltzmann	31
Asfalto	15	Principio de superposición tiempo-temperatura, (PSTT)	31
C		R	
Copolímero	54	Reología	23
Curva maestra	31	Reometría	27
E		Reómetro AR-1000	60
Elastómeros	54	S	
F		Sensible a la presión	7
Factor de corrimiento horizontal	31	Sistema miscelar	18
Factor de corrimiento vertical	32	Sustrato o adherente	6
Fluido	23	T	
Flujo cortante oscilatorio o dinámico	24	Termoplásticos	54
Funciones materiales dinámicas	27	Termo-reológicamente simple	33
G		U	
Geometría de platos paralelos	25	Unidades repetitivas	53
M		V	
Maltenos	16	Viscoelasticidad lineal	30
Modelo de Maxwell Generalizado	40	Viscoelástico	24
Modelo de Palierne	47	Z	
Modelo Fraccional de Maxwell	44	Zona terminal o de flujo	34
Módulo de almacenamiento o elástico o en fase $G'(\omega)$	27	Zona de comportamiento vítreo	34
Módulo de pérdida o viscoso o fuera de fase $G''(\omega)$	28	Zona de transición vítrea	34
Monómeros	53	Zona plástica o meseta	34
N			
Número de Deborah	24		

CRÉDITOS DE FIGURAS

Capítulo 3

Figura 3.3, 3.15: Finaprene® SBS elastomers for roads, ATOFINA.

Figura 3.4, 3.5: Koch pavement solutions.

Figura 3.7, 3.8, 3.9, 3.13: Mansoori home page.

Figura 3.10, 3.11: Shell company

Figura 3.10: Sourty.

Figura 3.16: Polacco (2003).

Figura 3.21, 3.22, 3.24: L.H. Sperling, Introduction to physical polymer science, 3rd edition, John Wiley and sons, New York, (2001).

Figura 3.33, 3.34: SHRP, vol 4, (1994)

Capítulo 4

Figura 4.1: TA Instruments™.

Glosario

Figura g.1:

<http://www.plmsc.psu.edu/~www/matsc259/notes.html>