

CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE ASFALTO MODIFICADO CON DIFERENTES COPOLÍMEROS A ALTAS CONCENTRACIONES

G. HERNÁNDEZ-PADRÓN*

*Departamento de Nanotecnología, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Querétaro, Querétaro 76230, México. *E-mail: genoveva@servidor.unam.mx*

Resumen

Se analizaron las microestructuras de asfalto modificado con diferentes copolímeros comerciales, estireno-butadieno-estireno (SBS), etileno-vinil-acetato (EVA) y etileno-glicil-acrilato (EGA), mezclados con asfalto AC-20™, de Petróleos Mexicanos, mediante microscopía electrónica de transmisión. Las mezclas se realizaron con un mezclador de alto esfuerzo cortante a 1800C por una hora, en un intervalo de concentración de 10 a 12 % de polímero modificador.

Palabras claves: Asfalto modificado, copolímero SBS, copolímero EVA, copolímero EGA.

1. Introducción

La evolución de los pavimentos para carreteras ha tenido un desarrollo tecnológico rápido e importante sobre todo en las últimas décadas con el Programa Estratégico de Investigación de Carreteras, SHRP (Strategic Highway Research Program), el programa UCL en España y el QUALAGON en Holanda, para caracterización y uso adecuado del asfalto en términos de su aplicación en pavimentos para carreteras (Asphalt Institute, 1995). Esto es de gran relevancia en México este programa puede ser usado casi directamente para normar los criterios de uso [1-3]. En estos programas la búsqueda es clasificar a los asfaltos en términos de su funcionalidad y aplicación (Performance Grade, PG) para pavimentos por medio de mediciones reológicas que simulan las condiciones de trabajo de los asfaltos frente a la temperatura, carga y frecuencia. Una de las innovaciones resultantes de estos trabajos es el Asfalto Modificado con Polímeros, un compuesto de Alta Ingeniería.

La Secretaría de Comunicaciones y Transportes (SCT) en México, también se ha percatado desde hace unos años, de la importancia de la calidad de los materiales para la construcción de carreteras, por lo que trabajó mucho tiempo para emitir una norma que especifique las propiedades ó características de estos materiales. La norma vigente es: N.CMT.4.05.002/01: Libro CMT. Características de los materiales: Parte 4. Materiales para pavimentos: Título 05. Materiales Asfálticos, Aditivos y Mezclas: Capítulo 002. Calidad de Materiales Asfálticos Modificados. Esta norma está fundamentada en el trabajo SHRP, en la experiencia de los constructores y asesores y el objetivo es la creación de pavimentos mas durables, resistentes, de mayor vida útil y que tengan una mejor relación costo/beneficio.

No obstante lo anterior, la industria nacional de la construcción de pavimentos, no tiene actualmente, un conocimiento completo y amplio de la forma de obtener los materiales de los cuales habla la norma. Existe un desconocimiento de técnicas o procesos en la modificación asfáltica, no se tienen los criterios del mejor diseño de mezclas en frío y en caliente para los concretos asfálticos, es por esto que es necesario hacer un estudio de investigación teórico-práctico que permita integrar los conocimientos mas recientes en el campo y simultáneamente desarrollar nuevos procesos y métodos ó bien optimizar los existentes.

Los materiales poliméricos han sido considerados con mucho interés para su modificación de Asfalto (AM), debido principalmente sus múltiples aplicaciones en pavimentos, impermeabilizantes, selladores, mastiques, etc. El asfalto se obtiene mayoritariamente como producto residual de la refinación de petróleo y fue uno de los primeros materiales termoplásticos empleados por el hombre como adhesivo e impermeabilizante. Su bajo costo le permite usarse en una gran variedad de aplicaciones, entre las que destacan la construcción de carreteras y como material básico en impermeabilización. Sin embargo, como consecuencia de su elevada susceptibilidad a la temperatura presenta la gran desventaja de ser quebradizo a bajas temperaturas y fluir a altas temperaturas, lo que limita su rango de utilidad. Una de las formas para mejorar sus propiedades es destilando-oxidándolo, sin embargo estudios diversos han mostrado que la modificación con materiales termoplásticos elastoméricos del tipo copolímero SBS y materiales termoplásticos oleofinicos como el polipropileno atáctico (APP).

En investigaciones recientes [4,5], los polímeros p. ej. hule sintético estireno-butadieno (SBR), copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS), estilen vinil acetato (EVA), polipropileno atáctico (APP), etilén-glicil-acrilato (EGA) han sido usados en la modificación de asfaltos para pavimentos, estudiándose las propiedades



reológicas de los mismos y relacionándolos con la morfología. Estas investigaciones reportaron que al modificarse el asfalto con los polímeros SBS y EVA se obtuvieron mejores resultados, en flexibilidad, durabilidad y susceptibilidad a cambios de temperatura.

Los asfaltos y los asfaltos modificados con polímeros, son manejados para su almacenamiento y aplicaciones en caliente (fundidas ó líquidas). Estas mezclas en caliente son más usadas para la construcción de las carpetas asfálticas, mientras que la mezcla en frío normalmente es usada para la carpeta de rodamientos, aunque en algunos procesos de construcción se usan para carpeta asfáltica, Mientras que las mezclas en frío (mezclados con agua en forma de emulsión) [6, 7], anteriormente eran obtenidas mezclando el asfalto con solventes (como gasolina, gas nafta o mineral spirits), pero debido a problemas ambientales de contaminación éstas fueron sustituidas por un solvente no contaminante muy conocido como el agua, no obstante el asfalto y el agua son inmiscibles por naturaleza, pero gracias a la magia de la química éstos dos componentes pueden ser miscibles a través de un tercer compuesto denominado emulgente [8].

Los asfaltos, son muy susceptibles a la temperatura ya que son duros y rígidos en clima frío, y blandos y/o fluidos en clima caliente, adicionalmente tienen poca capacidad para recobrar elásticamente, lo que limita su intervalo de aplicación. No obstante lo anterior, en los materiales poliméricos es posible mejorar estas propiedades elásticas y reológico-mecánicas [9,10].

Los polímeros usados para la modificación de asfalto son las poleofinas termoplásticas (ó plastómeros) y las polieofinas elastoméricas (ó elastómeros) y además (un poco por las causas ambientales) se ha fomentado el uso de materiales de deshecho, como el hule de llanta molido (también conocido como crumb rubber). Las proporciones de polímero están de acuerdo con su aplicación p. ej. para pavimentos de 2 a 6 % en peso, mientras que para impermeabilizantes del 10 al 15% en peso; si se usa hule de llanta molido los porcentajes se elevan hasta un factor de 5 veces.

La modificación de las propiedades del asfalto por la adición de polímeros depende principalmente de [11,12]:

- a) Composición y estructura molecular del polímero incorporado (masa molecular, temperatura de transición vítrea, polaridad).
- b) Composición química y estructural coloidal del asfalto.
- c) Proporción relativa de asfalto y polímero.
- d) Condiciones del proceso de incorporación (modo de fabricación, temperatura, tiempo de mezclado).

Las propiedades de los asfaltos modificados son descritas, en la mayoría de los casos, por procedimientos convencionales de prueba ASTM o bien AASHTO o por medio de procedimientos que están siendo evaluados por estas organizaciones para estandarización. En realidad más procedimientos sofisticados de evaluaciones pueden, y en el futuro deberían, ser utilizadas para describir propiedades de asfaltos modificados con polímero. Sin embargo, la mayoría de constructores de pavimentos no cuentan con el equipo necesario para hacer más evaluaciones fundamentales y lo que es más importante, no han sido desarrolladas completamente en un sentido teórico para que el criterio limitado pueda ser aplicado en una especificación de práctica.

Las especificaciones incluyen diversos grados de asfalto modificado con polímero dentro de cada tipo de polímero. Este grado es un intento para describir que tipo y cantidad de polímero se deberán usar en diferentes climas y tráfico.

El copolímero de SBS tipo radial (SBS-411), le proporciona al asfalto una temperatura de transición vítrea menor a los -90 °C haciéndolo elástico a muy bajas temperaturas. Sin embargo nuevas especificaciones gubernamentales ha traído consigo el uso de diferentes polímeros, incluso reutilizar algunos de desecho como llanta molida o APP (polipropileno atáctico). Para dar cumplimiento a estas especificaciones se han sacrificado algunas otras propiedades que a la larga pueden generar problemas adicionales en el desempeño de estos AM. Por lo que es necesario establecer el tipo y la concentración del polímero adecuadamente, lo cual dependerá de la aplicación de la mezcla.

El polímero que ha dominado este tipo de AM ha sido el SBS tipo radial el cual presenta diferentes propiedades dependiendo de la concentración de éste en la mezcla. Estudios previos han mostrado una relación de las propiedades mecánicas con la morfología de la mezcla [10, 13, 14]. Siendo el principal factor una compatibilidad parcial entre el asfalto y el polímero para que se pueda dar un mejoramiento en sus propiedades mecánicas, esta compatibilidad puede seguirse mediante TEM y así como la concentración donde ocurre el



intercambio de fases en la mezcla y donde debería la mezcla AMP tener mejor desempeño [17]. La microestructura ideal para obtener buenas propiedades mecánicas se ha demostrado ser del tipo panal de abejas, donde la pared de será el copolímero SBS-411 radial que envuelve al asfalto lo cual proporciona las propiedades elásticas del copolímero.

Este estudio parcial puede mostrar un seguimiento de la microestructura de mezclas de AM con diferentes tipos de copolímeros como son: SBS tipo radial y lineal (SBS-411 y SBS-501), etilen-vinil-acetato (EVA) y etilen-glicil-acetato (EGA) lo cual proporciona evidencia de la inversión de fase y la concentración ideal para obtener una mezcla homogénea. Se analizaron las microestructuras de asfalto modificado con diferentes copolímeros comerciales, mediante microscopía electrónica de transmisión. Las mezclas se realizaron con un mezclador de alto esfuerzo cortante a 180 °C por una hora, en un intervalo de concentración de 10 a 12 % de polímero modificador.

2. Desarrollo experimental

Materiales

El Asfalto utilizado en las mezclas fue AC-20 crudo de PEMEX de Petróleos Mexicanos y los polímeros modificadores usados fueron estireno-butadieno-estireno SBS tipo radial y lineal (Solprene 411 y 502 respectivamente de Dynasol Co.), etilén-vinil-acetato (EVA Polybilt 101 de Exxon Co.) y etilén-glicidil-acrilato EGA (Elvaloy AM de Dupont Co.).

Preparación de mezclas

Todas las muestras fueron mezcladas con asfalto y copolímero en un intervalo de concentración de 10-12 % en peso. En mexclado se realizó en un mezclador de propela Silverson L 4R. El asfalto fue pre-calentado a 160°C y posteriormente fue incorporado el polímero correspondiente en tiempos cortos hasta lograr una buena dispersión del modificador dentro de la mezcla. Un vez incorporado el modificador, la mezcla se agito controlando la temperatura 180 °C durante 1 hora. Las mezclas fueron retiradas de la agitación mecánica y enfriadas a temperatura ambiente, obteniéndose pequeños especímenes para el análisis de microscopía electrónica de transmisión (MET).

Microscopía Electrónica de Transmisión

Las muestras fueron disueltas en tolueno y dispersadas en agua de-ionizada hasta obtener una película coloreada en plata. Las rejillas se tiñeron con vapores de tetraóxido de osmio (OsO_4) en una cámara de vidrio durante 40 min. La microscopía fue obtenida en un microscopio JEOL JEM-1010.

3. Resultados y Discusión

Con el fin de determinar la concentración de la inversión de fases del sistema Asfalto/SBS-411 se realizó un barrido de concentraciones desde 11 al 13 % en peso. En la figura 1 se muestra la micrografía de la mezcla Asfalto/SBS-411 a diferentes concentraciones en peso de copolímero (a) 5 % en peso, (b) 10 % en peso, (c) 11 % en peso, (d) 12 % en peso y (e) 13 % en peso.

En la figura 1(a) 5 % en peso de copolímero es posible observar la distribución de soles de polímero inmersos en la fase continua de asfalto, a la concentración de 10 % en peso, figura 1(b), es posible observar la fase continua de asfalto y la fase discreta del SBS-411, la figura 1(c) corresponde al 11% en peso se muestra una distribución de tipo percolación donde no es posible distinguir claramente la fase continua de la fase discreta mientras que en la concentración del 13% en peso se muestra la distribución semihomogénea de asfalto en el copolímero SBS-411, de manera que es posible observar la transformación de fase a la concentración al 11 % en peso.

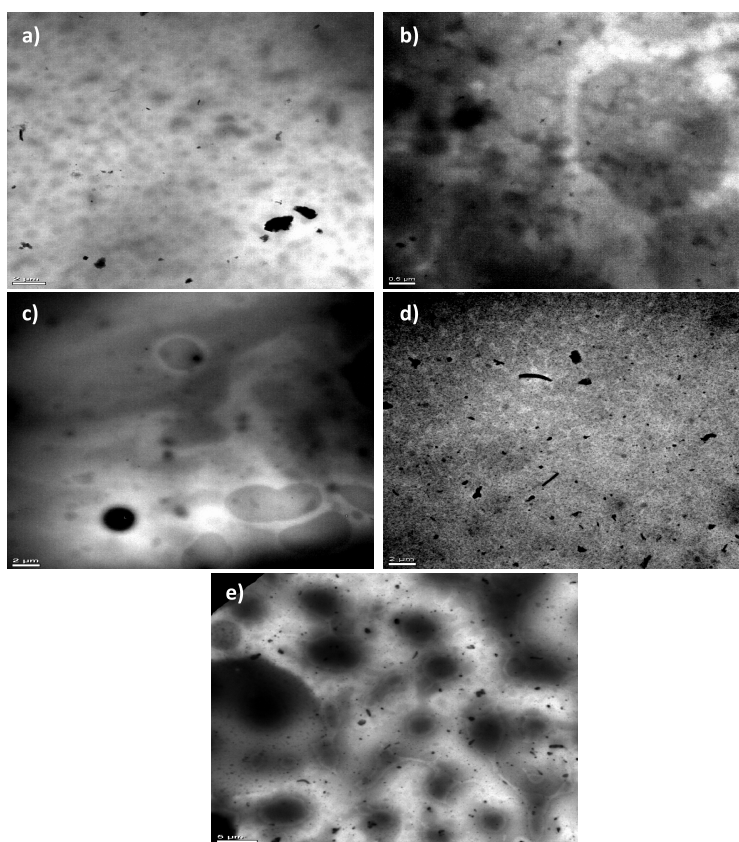


Figura 1. (a) SBS-411 5 wt%, (b) SBS-411 10 wt%, (c) SBS-411 11wt%, (d) SBS-411 12 wt%, (e) SBS-411 13 wt%

Para el estudio de la determinación del cambio de fase se hace un barrido cercano al 10, 10.5, 11, 11.5, 12 y 13 % en peso de copolímero. En la figura 2 se muestra un seguimiento de la inversión de fase del sistema Asfalto/SBS-411 a concentraciones cercanas al 11% en peso. Cabe mencionar que este tipo de inversión depende del tipo de asfalto utilizado en la mezcla. Pero en promedio esta inversión se presenta alrededor del 11-12% en peso de polímero. En la figura 2 se puede apreciar el sistema a la concentración de (a) 10 % en peso (b) 10.5 % en peso, (c) 11 % en peso y (d) 11.5 % en peso. De estas micrografías se puede determinar que la inversión de fase en este sistema es de 11 % en peso.

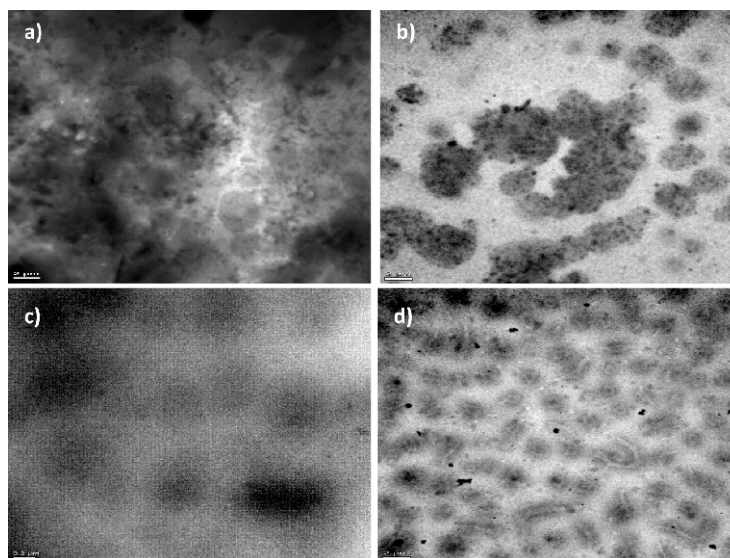


Figura 2. (a) SBS-411 10 wt%, (b) SBS-411 10.5 wt%, (c) SBS-411 11 wt%, (d) SBS-411 11.5 wt%

En la figura 3 se muestra el sistema asfalto/SBS-501 en las concentraciones de 10, 11 y 13 % en peso. En la concentración de 10 % en peso de SBS-501 puede observarse una estructura reticulada de panal de abejas en tanto va aumentando la concentración de polímero se van formando dominios de asfalto sin una estructura clara, el asfalto empieza a percolar por la fase del polímero (ver figura 3b) hasta que finalmente en la figura 3 (c) se presenta un interconexión de fase de SBS-501.

La figura 4 muestra las micrografías del EVA a: (a) 10, (b) 11 y (c) 13% en peso, en este sistema se presenta a 10 % en peso EVA, figura 4(a), una estructura homogénea en donde el asfalto empieza a interconectarse entre la fase discreta del polímero modificador. Al aumentar la concentración de polímero se puede apreciar, figura 4(b), una estructura reticulada aunque no en la tradicional estructura “panal de abejas” del sistemas Asfalto/SBS [10,13], esta estructura esta homogéneamente distribuida formada por paredes de EVA, en las cuales se puede apreciar la presencia de asfalto. En un aumento de concentración 13 % en peso se puede obtener un cambio de morfología sustancialmente importante ya que la pared de EVA envuelve esféricas al asfalto, y dentro de la matriz de copolímero es posible apreciar claramente la presencia de Asfalto, ver figura 4(c), formando una estructura tipo panal de abejas, donde la interfase de cada uno de los panales está delimitado por un rosario de asfalto. Las fase discreta está formada por estructuras esféricas de aproximadamente $2\mu\text{m}$ con la pared de aprox. $0.25\mu\text{m}$ de espesor.

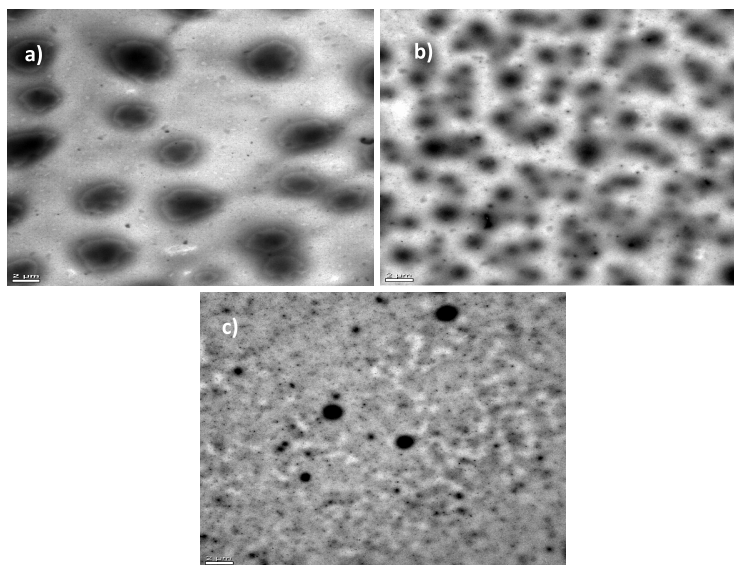


Figura 3. (a) SBS-501 10wt%, (b) SBS-501 11wt%, (c) SBS-501 13wt%

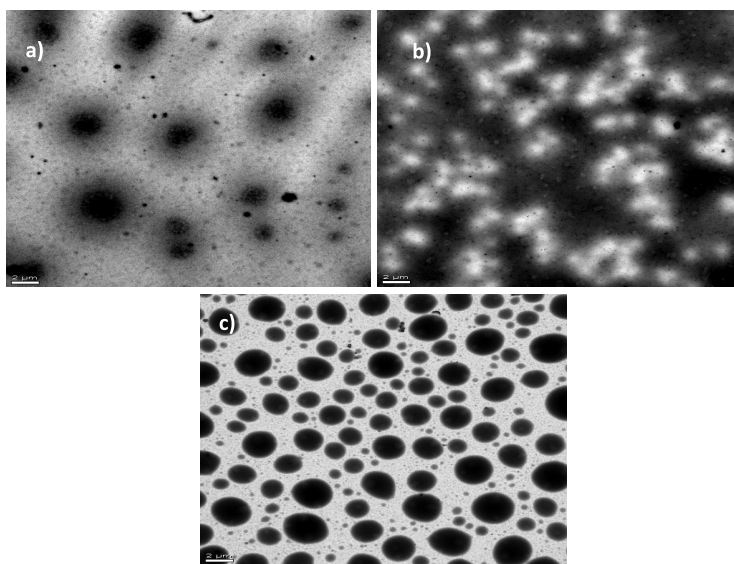


Figura 4. (a) EVA 10 wt%, (b) EVA 12 wt%, (c) EVA 13 wt%

En la figura 5 se muestran las concentraciones del sistema Asfalto/EGA con (a) 12 % en peso y (b) 13 % en peso. En estas micrografías es posible observar una estructura homogénea donde la fase discreta esta uniformemente distribuida, en la figura 5 (b) se puede apreciar la inversión de fase en una mezcla uniforme. Es posible que la inversión de fase se dé en fracciones de concentración cercanas al 13 % en peso.

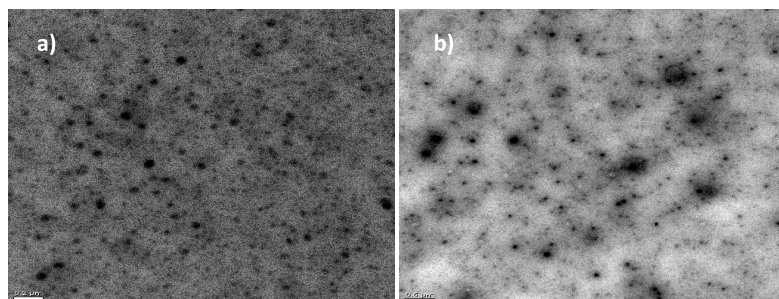


Figura 5. (a) EGA 12wt%, (b) EGA 13wt%

4. Conclusión

Los resultados obtenidos muestran la morfología de los sistemas de Asfalto con diferente tipo de copolímero, observando la transición de fase y la compatibilidad del sistema; la inversión de fase entre los copolímeros estudiados fueron para el SBS tipo radial y lineal a 11% en peso, para el EVA 13% en peso y para el EGA 12% en peso, lo cual repercutirá además de los beneficios de esta compatibilidad parcial que favorece un intervalo de aproximación determinando la vida útil de la obra analizada, que puede variar considerando las condiciones óptimas, regulares y mínimas de construcción y operación, además de los costos del material final que se incrementará de acuerdo al incremento de % de copolímero donde se presenta esta transición de fase que representa sin duda las propiedades mecánico-reológicas óptimas del material. Estudios posteriores se realizarán para relacionar las propiedades reológicas del sistema con su microestructura así como la obtención de la concentración adecuada por métodos espectroscópicos.

5. Referencias

- [1] Guía de especificaciones para Asfalto Modificado con Polímero. Comité Unido AASTHO –AGC-ARTBA. Febrero de 1992.
- [2] Characterization of Modified asphalt binders in Superpave Mix Design. Report NCHRP 459. Transportation Research Board Executive Committee. 2001.
- [3] Critical Properties of Modifier Binders. Summary of results from NCHRP–9–10. Hussain Bahia, Huachun Zai. 1999.
- [4] Polymer Modified Asphalt. Ivonne Béquer, Yajiro Mendez, Yajaira Rodríguez. PDVESA Venezuela, 2001.
- [5] "Kraton - Thermoplastic Rubber in Asphalt Products", Technical Bulletin SC:57-84, Shell Chem. Co. (1987).
- [6] Asphalt Modification with Solprene Elastomers and Plastomers Improve Both High and Low Temperature Performance", Technical Bulletin 306, Phillips Petro. Co. Rubbers Chem. (1972).
- [6] King, G., Brulé, E., "Preparation and Evaluation of Polymer Modified Asphalt Binders", Elf Asphalt Lab., Terre Haute Indiana, presented of a Meeting of the Rubber Div., ACS, Las Vegas (1990).
- [8] Gabriel Gutiérrez Rocha, "Actualización de la normativa SCT sobre calidad de emulsiones", Secretaria de Comunicaciones y Transportes; Dirección general de servicios técnicos. 2000.
- [9] Características Reológicas del Asfalto Modificado con el Polímero Elvaloy AM. Hugo León Arenas Lozano, Lizardo Fernández Ordóñez, Martha Patricia Palacio G. Universidad del Cauca, Popayán Colombia. Documento presentado en el 9o. Congreso Latinoamericano del asfalto. Asunción Paraguay. 1997.
- [10] Blanco, R. "Estudio Reológico Estructural del Composito Asfalto-Copolímero de SBS en Amplio Intervalo de Concentración" Tesis Doctoral (2010).
- [11] Corbett, L.W., "Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation, Using Elution-Adsorption Chromatography", Analytical Chemistry, vol 36, pag. 576 (1969).
- [12] Paul, D., Newman, S., "Polymer Blends", Academic Press. (1978).
- [13] Cogneau, P., Goose, S., Thyron, F., "Method for Evaluation of Bitumen Based on the Characteristics of Bitumen-Polymer Mixes", Technical Bulletin from Alphamin Co. (1991).
- [14] Hernández, G., Rodríguez, R., Blanco, R., "Mechanical Properties of the Composite Asphalt-Styrene-Butadiene Copolymer at High Degree of Modification", Int. J. Polym. Mater., vol. 35, 129-144 (1997).