

# FORMACIÓN DE RED POLIMÉRICA EN EL RESIDUO DE EMULSIÓN RECUPERADO POR MEDIO DE SECADO CON AIRE FORZADO

KOICHI TAKAMURA, BASF Corporation, Charlotte, NC, 28273, USA  
WALTER HECKMANN, BASF AG, Ludwigshafen, Germany

---

## RESUMEN

Este reporte fue preparado para presentarse en el 2<sup>nd</sup> International Symposium on Asphalt Emulsion Technology (ISAET), Washington, D.C., en Noviembre de 1999.

Emulsiones asfálticas catiónicas conteniendo látex a base de estireno-butadieno fueron preparadas y el proceso de secado fue estudiado a temperaturas típicas de aplicación. Resultados de ratas de secado bajo temperatura ambiente y aire forzado demuestran que el agua se evapora libremente de la superficie de la emulsión hasta que un total de sólidos del 90% es alcanzado. La observación con el microscopio electrónico reveló la formación espontánea de una red microscópica de látex polimérico alrededor de las partículas de asfalto al momento del secado. La presencia de la misma red polimérica fue también confirmada dentro del asfalto cuando la emulsión CRS-2 se rompió al mezclarse con finas partículas de sílica. La toma con el microscopio electrónico de barrido muestra una estructura tipo panal de abejas del complejo látex polimérico-cemento rodeando partículas de asfalto.

**PALABRAS CLAVE:** Emulsión polimérica catiónica modificada con polímero, Secado con aire forzado, Residuo de emulsión, Red elastomérica, Tratamiento superficial, mortero asfáltico, micropavimentos

## I INTRODUCCION

El empleo de emulsiones asfálticas modificadas con polímeros para pavimentado en frío, para aplicaciones tales como tratamientos superficiales, micropavimentos y mortero asfáltico, ha estado ganando constantemente en popularidad<sup>1-4</sup>. Varios polímeros, tales como el SBS, el EVA y el SBR pueden ser usados en la fabricación de emulsiones asfálticas modificadas con polímeros. Sin embargo el látex de SBR, debido a su forma física, tiene una ventaja única en el sistema de emulsión. Puede ser co-molido con el asfalto, adicionado a la solución jabonosa o incluso adicionado posteriormente a la emulsión ya terminada. Esto resulta en una gran flexibilidad para el fabricante de emulsiones asfálticas.

Látex sintético es usado ampliamente como un ligante en diversas aplicaciones, tales como pinturas arquitectónicas e industriales, recubrimiento de papel, tratamiento posterior de alfombras, adhesivos, etc. y en modificación de asfaltos. La formación de película del látex al momento del secado es un factor clave en todas estas aplicaciones<sup>5</sup>.

La obtención de mejores propiedades visco-elásticas del asfalto modificado con polímero por el sistema de mezcla en caliente han sido asociadas a la formación de una red polimérica dentro del asfalto<sup>6</sup>. En este estudio, presentaremos clara evidencia de la formación de una red polimérica dentro de la película asfáltica obtenida secando una emulsión asfáltica modificada con polímero. La dispersión de látex espontáneamente se transforma de películas microscópicas rodeando partículas de asfalto, a una red polimérica. Esta formación de red puede ser apreciada tanto en la película de asfalto producida de esta manera, así como también en una muestra producida al romperse la emulsión asfáltica con la adición de cargas. Esta red polimérica es similar en tamaño a las partículas asfálticas en la emulsión. Esto resulta en una estructura significativamente más fina que aquella creada por el proceso de mezcla en caliente. Encontramos que esta red polimérica microscópica de SBR mantiene su fina estructura aún si se calienta y almacena a temperaturas entre 160 y 180°C.

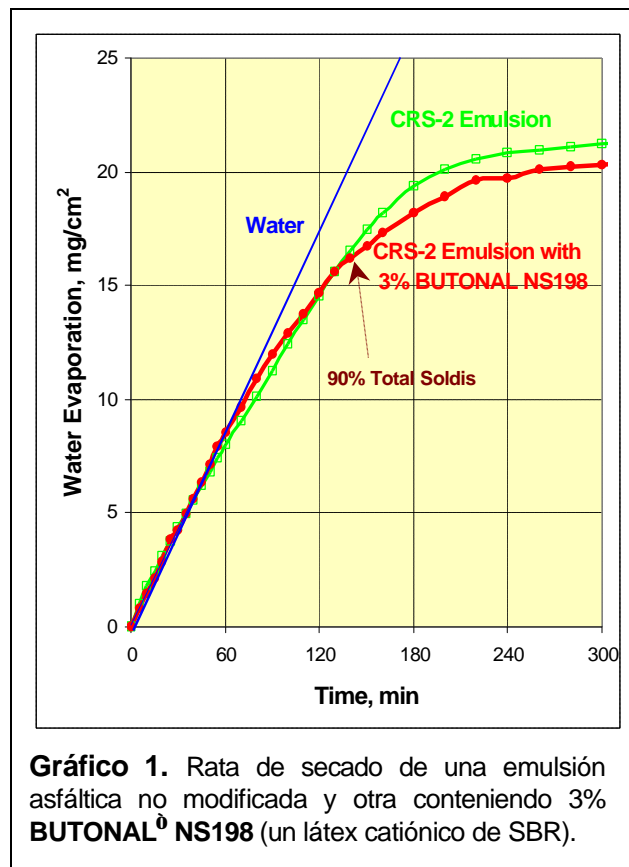
Dispersiones de látex sintético son bien conocidas por su características de secado rápido a temperatura ambiente. Las ratas de secado medidas de la emulsión asfáltica CRS-2 con y sin la modificación con el polímero de látex SBR demuestran que el agua se evapora libremente de la superficie de la emulsión hasta que un total de sólidos de aproximadamente 90% es obtenido a las tres horas a temperatura ambiente. Una unidad de secado con aire forzado fue desarrollada para mejorar aún más la rata de secado. Esto significa que las emulsiones asfálticas pueden ser fácilmente secadas para producir muestras de residuo para la caracterización del ligante. Actuales procedimientos de evaluación para emulsiones asfálticas están basadas mayormente en mezclas de

agregado y asfalto. Pruebas descritas aquí conducirán a métodos de caracterización del ligante para el proceso basado en emulsión.

El proceso SHRP fue aplicado para caracterizar las propiedades a alta temperatura del residuo de emulsión empleando el reómetro dinámico de cizallamiento. Los resultados demuestran que el sistema de micropavimento proporciona 2 a 3 grados mayores de temperatura PG en la resistencia al ahuellamiento.

## II EMULSIONES CRS-2

**[a] Secado bajo temperatura ambiente:** La emulsión asfáltica CRS 2 empleada para este estudio tenía un tamaño de partícula promedio de 2.0  $\mu$ m de diámetro y un total de sólidos del 65%. Una emulsión asfáltica en base a un AC-5 fue empleada y fue modificada poliméricamente por la post-adición de **BUTONAL<sup>®</sup> NS198** [un látex catiónico de poliestireno-butadieno de aproximadamente 66% de sólidos totales]. Las ratas de secado de la emulsión original y de la emulsión modificada con polímero fueron determinadas midiendo el peso del agua evaporada. Para este fin, una muestra de 10grs. de la emulsión fue vertida en un recipiente redondo de acero inoxidable de 14 cms. de diámetro y 10 mms. de profundidad. La emulsión asfáltica cubre por completo toda la superficie del recipiente. Esto se mantiene a temperatura ambiente de aproximadamente 22°C y la pérdida de peso se determina en función al tiempo.



**Gráfico 1.** Rata de secado de una emulsión asfáltica no modificada y otra conteniendo 3% **BUTONAL<sup>®</sup> NS198** (un látex catiónico de SBR).

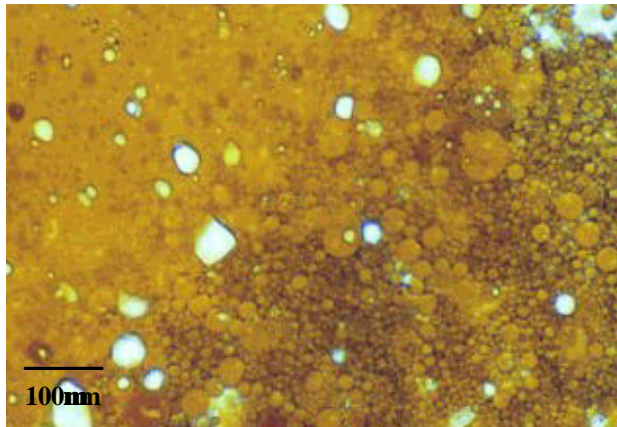
El gráfico 1 ilustra el comportamiento de secado medido en una emulsión asfáltica y la misma emulsión conteniendo 3% de **BUTONAL<sup>®</sup> NS198**. La pérdida de peso es una función lineal del tiempo en los primeros 80 a 100 minutos, indicando que el agua se evapora libremente de la superficie de la emulsión durante este período inicial de secado, hasta que un total de sólidos de aproximadamente un 90% es obtenido.

A mayores contenidos de sólidos totales, el flujo de agua debajo de la superficie es restringido, resultando en una menor tasa de secado. Esta menor tasa extiende el tiempo hasta un secado completo en unos 90 a 120 minutos adicionales. La presencia de partículas de látex no afecta la tasa de secado de la emulsión asfáltica. La figura 1 también incluye el comportamiento de secado medido de agua destilada. La tasa de secado del agua es casi idéntica a aquella de la emulsión por los primeros 70 minutos. En este experimento observamos que la emulsión se seca en cinco horas. .

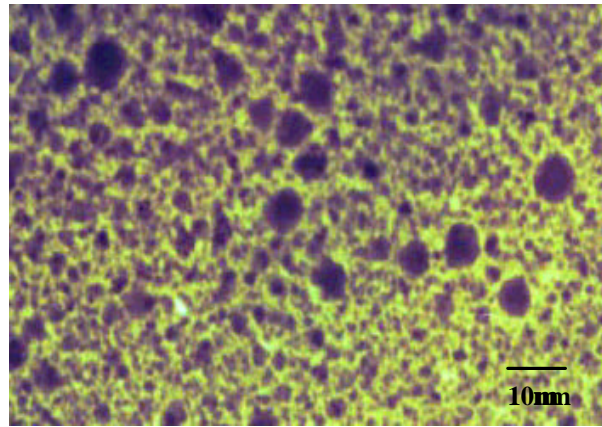
**[b] Recuperación de Aire Forzado:** Un prototipo de una unidad de recuperación de residuo por medio de aire forzado fue desarrollado en BASF Corporation, Charlotte Technical Center. La unidad de secado es una cámara de 460mms. de alto, 330mms de ancho y 280mms. de profundidad, conteniendo dos estantes para la muestra de la emulsión (ver apéndice). Dos ventiladores eléctricos fans (PAPST, tipo 4606X, 115 voltios, 20watts) están adheridos a la espalda de la cámara para atraer aire a través de ella, creando una velocidad del aire lineal de aproximadamente 60mts./min. Las dos repisas están colocadas a un nivel justo debajo de los ventiladores para permitir un flujo ideal de aire sobre la superficie de las muestras. Los ventiladores están colocados 160 mms. detrás de las repisas para asegurar un flujo uniforme de aire. La unidad se opera a temperatura ambiente.

Aproximadamente 60 grs. de una emulsión asfáltica es colocada en una bandeja de silicona que tiene las dimensiones internas de 5 mms. de profundidad por 175 mms de ancho. La bandeja y su contenido son luego colocados en la unidad de secado de aire forzado por cinco horas. Más del 90% del agua se evapora dentro de las primeras tres horas, formando un residuo de emulsión de aproximadamente 2 mms. de grueso. La emulsión se seca cinco veces más rápido en esta unidad. El residuo seco es simplemente pelado de la bandeja para una posterior evaluación de ligante SuperPave.

**[c] Microfotografía de la formación de una red polimérica:** Una gota de la emulsión asfáltica conteniendo 5% de **BUTONAL<sup>0</sup> NS198** es colocada entre dos placas de vidrio de microscopio. Los bordes de los vidrios no están sellados, permitiendo que el agua se evapore lentamente y que se pueda observar el proceso bajo un microscopio óptico (Zeiss Axioplan). La fotografía 1a muestra una etapa temprana de la coalescencia de la emulsión asfáltica tomada en una magnificación a 100 veces. Partículas individuales de asfalto pueden ser aún vistas en la parte inferior derecha de la foto. La emulsión seca mostrada en la fotografía 1b (x400 aumentos) claramente muestra películas de látex polimérico rodeando las partículas de asfalto.

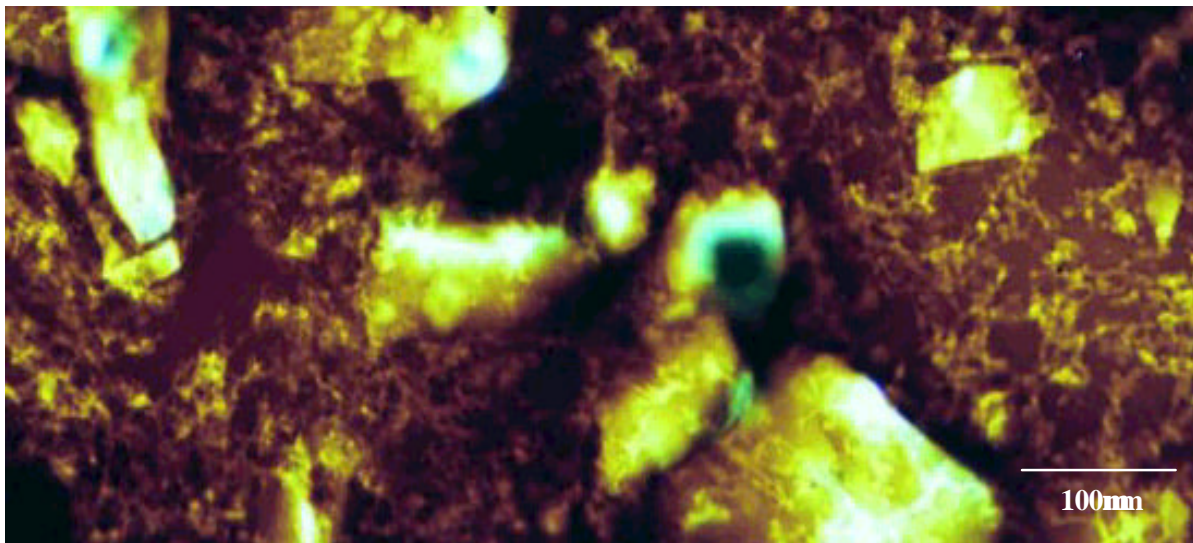


**Fotografía 1a.** Microfotografía mostrando una fase temprana de la rotura de la emulsión.



**Fotografía 1b.** Microfotografía de la red polimérica formada en el asfalto luego del secado completo de la emulsión.

La formación de la red polimérica fue también observada cuando la rotura de la emulsión fue provocada por la adición de finos de sílica. Una microfotografía fue tomada a una magnificación de 100 veces cuando la red polimérica dentro del asfalto, rodeando los finos de sílica, puede ser claramente vista (ver fotografía 2 ).

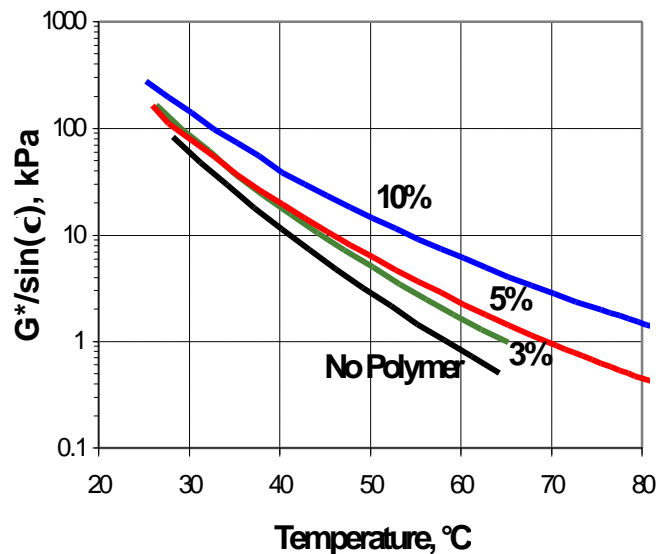


**Fotografía 2.** Microfotografía mostrando que la red polimérica del látex de SBR se forma durante la rotura de la emulsión por la adición de finos de sílica.

**[d] Estabilidad al calor de la red polimérica:** Una pequeña cantidad del asfalto modificado con polímero obtenido por el secado de la emulsión fue colocada entre dos vidrios de microscopio y luego puesta sobre un dispositivo capaz de calentar la muestra a temperaturas de mezcla en caliente (hasta 200°C). Luego de calentar la muestra a aproximadamente 100°C la red polimérica resultante mostró una muy fina estructura con hilos individuales de polímero de menos un  $\mu\text{m}$  de diámetro. Esta fina estructura de red se mantuvo intacta aún cuando la temperatura fue elevada a 180°C por 30 minutos.

**[e] Reometría dinámica de corte:** Las propiedades reológicas del residuo recuperado de emulsión a temperatura ambiente fueron determinadas empleando el reómetro de corte dinámico, DSR por su sigla en inglés, (**Rheometrics RDA-700**) a temperaturas entre 25 y 90 °C. Muestras de residuo de asfalto conteniendo 3, 5 y 10% de **BUTONAL<sup>®</sup> NS198** fueron preparadas usando el procedimiento descrito arriba.

Resultados de valores  $G^*/\sin(\delta)$  medidos a 10 rad/s para estas muestras están resumidos en el gráfico 3, y comparados con asfalto sin modificar. Un fuerte incremento de  $G^*/\sin(\delta)$  puede ser visto con la modificación polimérica a cualquier temperatura, pero especialmente a altas temperaturas. De acuerdo a SHRP (Strategic Highway Research Program), el asfalto proveerá suficiente resistencia al ahuellamiento a valores de  $G^*/\sin(\delta) > 1\text{kPa}$ . Por ello el beneficio de la modificación polimérica en la resistencia al ahuellamiento puede ser vista claramente. La temperatura de resistencia al ahuellamiento,  $T_r$ , (temperatura donde  $G^*/\sin(\delta) = 1\text{kPa}$ ) se incrementó de 58°C a 65, 69 y 88°C con la adición de 3, 5 y 10% **BUTONAL<sup>®</sup> NS198**, respectivamente.



**Gráfico 3.** Valores  $G^*/\sin(\delta)$  para residuos de emulsión conteniendo diversas cantidades de **BUTONAL<sup>®</sup> NS198**.

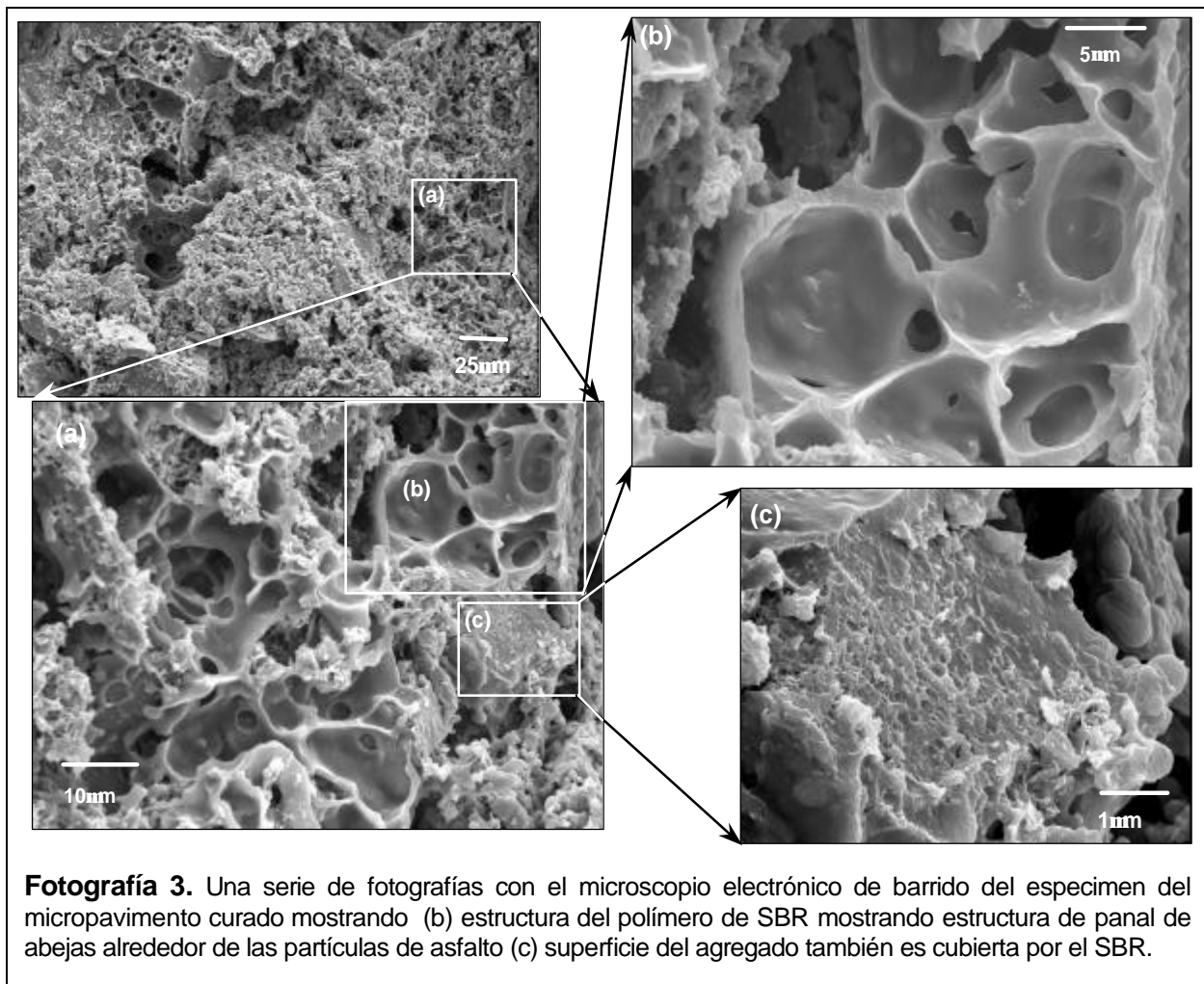
### III SISTEMA DE MICROAGLOMERADO

**[a] Microfotografía con el microscopio óptico:** Una muestra de microaglomerado fue preparada mezclando 100 grs. de agregado, 12grs. de emulsión asfáltica al 65% conteniendo 3% de **BUTONAL<sup>0</sup> NS198**, 10grs. de agua y 1 gr. de cemento. Esta mezcla agregado-emulsión asfáltica tenía un tiempo de mezcla de aproximadamente dos minutos a temperatura ambiente. Una pequeña cantidad de esta mezcla fue colocada bajo el microscopio óptico. La emulsión asfáltica no se rompe pero forma un complejo viscoso con finos en los agregados. La superficie de agregados largos por encima de algunos milímetros permanece limpia, exceptuando algunas señales de deposición de látex.

**[b] Microfotografía electrónica de barrido:** La mezcla de agregado y emulsión asfáltica fue curada con el método standard para la medida de la cohesión en un anillo metálico de 50 mms. de diámetro y 5 mms. de profundidad. La cohesión medida estuvo por encima de 25 kg-cm después de una hora.

El espécimen de micropavimento seco fue luego curado por un mes y luego fracturado para mostrar el corte transversal. Fue tratado con  $\text{OsO}_4$  tal y como describe D.L. Wolfe et al<sup>7</sup>, luego el asfalto es extraído con MEK (metil etil cetona). El tratamiento con  $\text{OsO}_4$  hace al polímero de SBR insoluble al solvente orgánico y también mejora el contraste para la observación con el microscopio electrónico de barrido, MEB. El espécimen mantuvo su estructura original aún cuando se extrajo completamente el ligante asfáltico.





**Fotografía 3.** Una serie de fotografías con el microscopio electrónico de barrido del espécimen del micropavimento curado mostrando (b) estructura del polímero de SBR mostrando estructura de panal de abejas alrededor de las partículas de asfalto (c) superficie del agregado también es cubierta por el SBR.

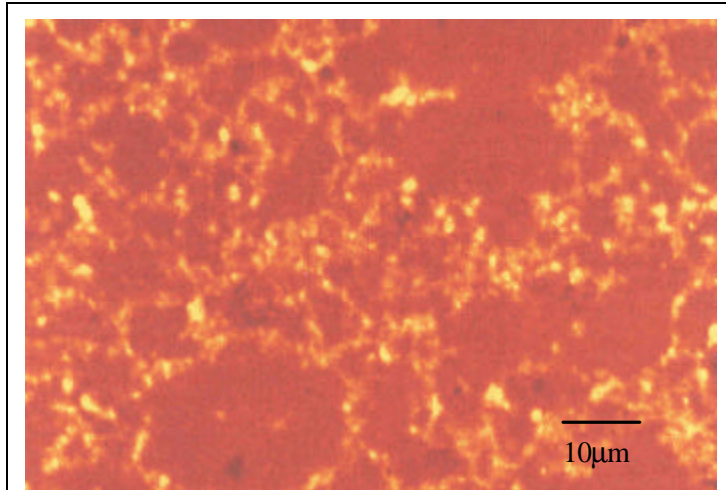
Una serie de fotografías con MEB mostradas en las **fotos 3 (a) y (b)** claramente muestran las estructuras de panal de abeja del polímero de SBR formadas alrededor de las partículas de asfalto. Algunos polímeros de látex también están adheridos a la superficie del agregado como se ve en la **foto 3 (c)**. Tanto el polímero del látex como las partículas de cemento se mantienen en la fase acuosa; y no solamente el polímero puro, pero un complejo polímero-cemento probablemente crea esas estructuras.

**[c] Mezcla de emulsión asfáltico y cemento:** La emulsión modificada con polímero fue mezclada con el asfalto para crear un ligante asfáltico para el micropavimento. La emulsión no se quiebra pero se vuelve más que nada viscosa después de dos a tres minutos de mezcla, asemejándose al tiempo de mezcla de la formulación completa de micropavimento. Esto sugiere que la interacción emulsión-cemento determina el tiempo de mezcla. Este es



un fuerte contraste a la emulsión CRS-2, la cual se quiebra inmediatamente por la adición de cemento.

La mezcla de emulsión y cemento fue curada en el mismo anillo metálico empleado para la medición de la cohesión, formando un residuo asfáltico de aproximadamente 2 mms. de grueso. La unidad de secado de aire forzado también fue empleada. Este espécimen fue fracturado y la superficie fotografiada con el método de fluorescencia de contraste empleando el método de microscopía de láser confocal. (Leica TCS4D). La fotografía 4 es una imagen compuesta de 32 secciones delgadas con una profundidad de 50  $\mu$ m. Redes de polímero rodeando partículas de



**Fotografía 4.** Una micrografía con un láser de escaneo confocal del ligante seco del micropavimento (mezcla emulsión asfáltica-cemento) mostrando que las redes de polímero rodean las partículas de asfalto.

asfalto pueden ser claramente vistas. La presencia de algunas partículas de asfalto de 50 a 100  $\mu$ m de diámetro muestran alguna coalescencia obtenida por la adición de cemento. Redes muy similares de polímero fueron observadas con la emulsión preparada por el látex adicionado a la solución de surfactante.

**[d] Resistencia al ahuellamiento del compuesto curado emulsión-cemento:** La rata de secado del residuo de micropavimento (el complejo emulsión-cemento) secó mucho más lentamente que la emulsión CRS-2, tomando por lo menos un día para secar completamente. La emulsión secó más rápidamente sin el cemento.

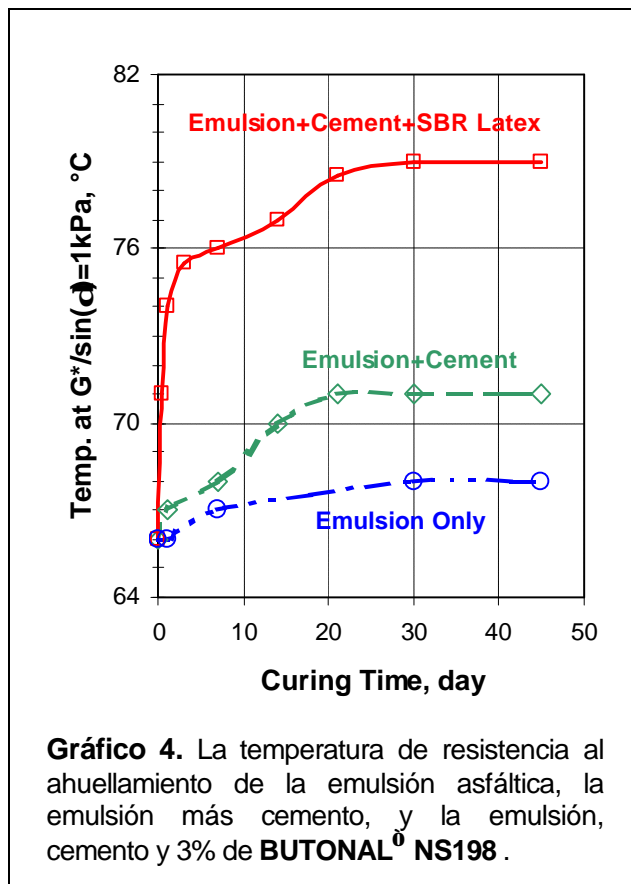
El reómetro dinámico de cizallamiento fue nuevamente empleado para determinar las propiedades reológicas del residuo de la emulsión empleada para el micropavimento. Aún cuando la rata de secado es más lenta con el cemento, la resistencia mecánica se desarrolla lo suficientemente rápido para la medición DSR a las pocas horas de curado. La temperatura de resistencia al ahuellamiento  $T_r$ , (temperatura donde  $G^*/\sin(\delta) = 1 \text{ kPa}$ ) fue determinada como una función del tiempo del secado de la emulsión únicamente, emulsión mas cemento, y emulsión más cemento y 3% de **BUTONAL<sup>0</sup> NS198** al asfalto. La formulación exacta fue presentada en II [a].

La emulsión fue hecha con un asfalto base grado PG64 (AC-20) y la  $T_r$  se incrementó ligeramente de 66°C a 68°C después de un mes. La adición de cemento proporciona un incremento gradual en la  $T_r$  hasta 71°C en tres semanas. Sin embargo, esto es más que nada debido a una mayor rigidez ya que el ángulo de fase se incrementó de 82° a 88° en la temperatura  $T_r$ . El valor  $T_r$  se incrementó rápidamente a 76°C en tres días cuando el látex de SBR latex está también presente en la mezcla. Una mejora de dos grados PG en la resistencia al ahuellamiento se materializa después de dos semanas de curado. El ángulo de fase a la temperatura  $T_r$  se mantiene a un valor casi constante de 77 a 78°, confirmando que el ligante asfáltico modificado con polímero mantiene la elasticidad.

#### IV CONCLUSIONES

La emulsión asfáltica puede ser secada en 5 horas por medio de aire forzado. Procedimientos desarrollados por SHRP pueden ser empleados para caracterizar las propiedades de los ligantes. El látex de SBR disperso en la emulsión asfáltica CRS-2 espontáneamente forma una microscópica red polimérica al secarse. Esta red polimérica aumenta la temperatura de resistencia al ahuellamiento del ligante asfáltico. El asfalto modificado mantiene esta fina red polimérica aún cuando es calentada a temperaturas de mezcla en caliente, mostrando excelente compatibilidad con el polímero.

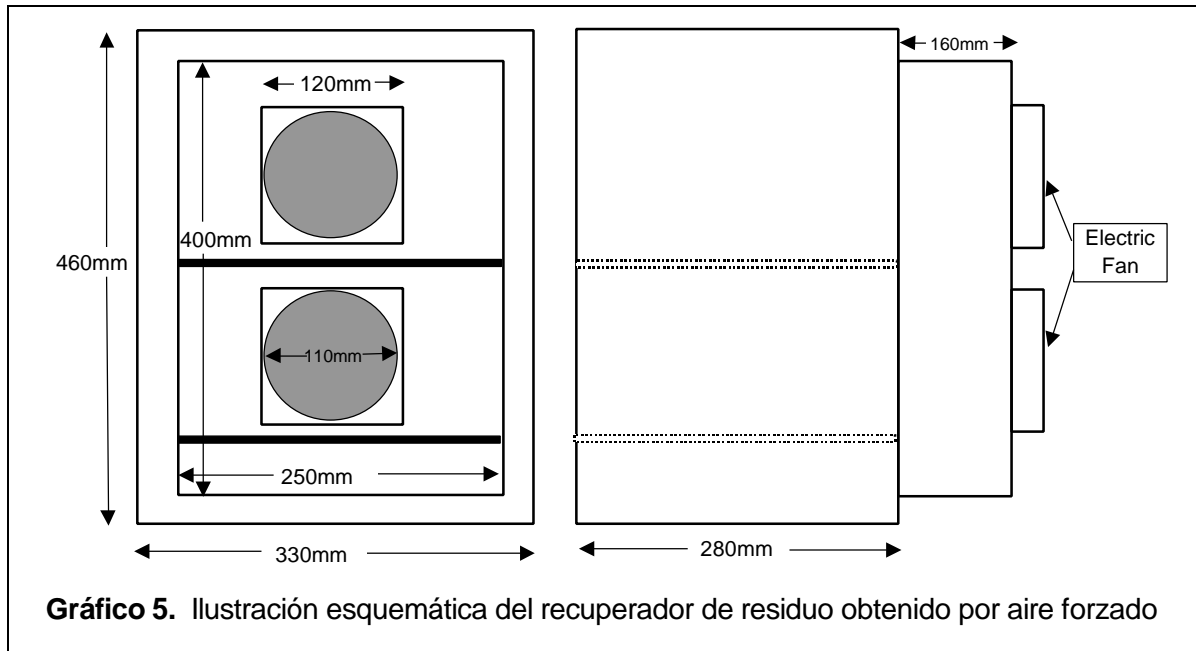
La emulsión asfáltica no se quiebra, mas bien incrementa su viscosidad durante su mezcla con el cemento en la formulación de micropavimento. El complejo látex polimérico-cemento forma una estructura en forma de panal de abejas rodeando las partículas de asfalto. Este compuesto asfalto-látex polimérico- cemento es altamente visco-elástico una vez totalmente curado, y una mejora de 2 a 3 grados PG en resistencia al ahuellamiento es posible



## V RECONOCIMIENTO

B.Golzar y S. Stacey efectuaron las medidas de rata de secado y de reología.

## VI APÉNDICE



## VII REFERENCIAS

1. State of the Practice, Design, Construction and Performance of Micro-Surfacing, F.H.W.A, U.S. Department of Transportation, June 1994.
2. T.K. Kazmierowski. and A. Bradbury, Microsurfacing: solution for Deteriorated Freeway Surfaces, Transportation Research Record 1473, National Research Council, Washington, D.C., 1995.
3. D. Watson, D. Jared, Georgia DOT's Experience with Microsurfacing, 1998 Annual Meeting of Transportation Research Board.
4. C.S. Hughes, W.R. Ballou and J.S. Moulthrop, NASA taxiways put to micro-surfacing tests, Asphalt Constructor, April 1997.
5. J.G. Sheehan, K. Takamura, H.T. Davis and L.E. Scriven, Microstructure development in particulate coatings examined with high-resolution cryogenic scanning electron microscopy, Tappi Journal, **76**, 93-101 (1993).

6. B. Brule, Y. Brion and A. Tanguy, Paving asphalt polymer blends: Relationships between composition, structure and properties, *Asphalt Paving Technology*, **57**, 41-64 (1988).
7. D.L. Wolfe, D. Armentrout, C.B. Arends, H.M. Baker, H. Plancher and J.C. Petersen, Crude source effects on the chemical, morphological, and viscoelastic properties styrene/butadiene latex modified asphalt cements, *Transportation Research Record* 1096, National Research Council, Washington, DC.