

Estudio de mezclas binarias Asfalto - Polímero

Analysis of binary Bitumen – Polymer mixtures

Juan Camilo Múnera, E. Alexander Ossa*

Grupo de Investigación en Materiales de Ingeniería, Escuela de ingeniería,
Universidad EAFIT. Cra 49 No. 7 sur 50. Medellín, Colombia.

(Recibido el 01 de abril de 2013. Aceptado el 14 de enero de 2014)

Resumen

El asfalto es un material constituido por una mezcla de diversos hidrocarburos de origen natural cuyas buenas propiedades aglutinantes e hidrofóbicas lo han llevado a ser ampliamente utilizado en aplicaciones que van desde la impermeabilización hasta la fabricación de vías. Mundialmente, la técnica de adicionar polímeros al asfalto ha permitido obtener materiales que cumplen con prestaciones que un asfalto por si solo no resistiría. En este trabajo se presenta el efecto de la modificación polimérica de un asfalto de origen colombiano en sus características: morfológicas, reológicas y térmicas con el objeto de identificar diferentes niveles de modificación. Se utilizaron como polímeros modificadores: cera de polietileno (CPE), copolímero de estireno butadieno estireno (SBS) y caucho molido de llanta (CR), que fueron adicionados al asfalto en proporciones de 3 al 15 %p/p. Los asfaltos, tanto en estado crudo como modificados, fueron caracterizados mediante ensayos de penetración y punto de ablandamiento. Las características térmicas y reológicas se analizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y reometría rotacional. Los cambios en la morfología se analizaron mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Los resultados experimentales demostraron que las mezclas con la CPE tuvieron el efecto más acentuado sobre las propiedades convencionales logrando una disminución del 75% en la penetración y un aumento 250% en el punto de ablandamiento, con respecto al asfalto sin modificar. Los resultados obtenidos mediante DSC permitieron identificar tres temperaturas de transición vítreas (T_g) en el asfalto crudo que están relacionadas con sus componentes fundamentales. Las mezclas con SBS alteraron dichas T_g evidenciando la modificación de las características térmicas del asfalto crudo. Las mezclas con CPE y SBS presentaron los mayores valores de G^* . Los resultados obtenidos mediante AFM, permitieron identificar tres fases diferentes en el asfalto crudo y su variación con la adición de los polímeros modificadores, evidenciando cambios estructurales considerables que conllevaron a cambios en las características y propiedades del material a nivel macro.

----- *Palabras clave:* Asfalto, bitumen, asfalto modificado con polímeros

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 4 + 261 9500 ext. 9603, correo electrónico: eossa@eafit.edu.co (E. Ossa)

Abstract

Bitumen is a black material composed of a mixture of various natural hydrocarbons. Bitumen has been commonly used in road paving and roofing applications thanks to its hydrophobic and adhesives properties. The production of Polymer Modified Bitumens (PMB) has allowed the development of materials with better performance in comparison to pure bitumen. This work presents the effect of addition of polymer to a Colombian bitumen from its morphological, rheological and thermal properties, in order to identify different modification levels. The polymers used as modifiers were polyethylene wax (CPE), styrene butadiene styrene (SBS) and crumb rubber (CR). They were added to bitumen in proportions between 3 to 15% w / w. Both neat bitumen and PMB were characterized by penetration and softening point. Thermal and rheological characteristics were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and rotational rheometry, respectively. Changes in the morphology were measured by atomic force microscopy (AFM). The experimental results showed that the CPE mixtures had the most pronounced effect on the conventional properties, achieving a 75% reduction in penetration and a 250% increase in the softening point compared to neat bitumen. The results obtained by DSC allowed identifying three glass transition temperatures (T_g) in neat bitumen. Mixtures with SBS altered T_g , showing changes on the thermal characteristics of neat bitumen. Mixtures with CPE and SBS showed the highest values of G^* . The results obtained by AFM help identifying three different phases in neat bitumen and its variation with the addition of different polymer modifiers, showing considerable structural changes that led to changes in the material properties at the macroscopic level.

----- *Keywords:* Asphalt, bitumen, polymer modified bitumen

Introducción

El asfalto o bitumen es una compleja mezcla de diferentes hidrocarburos, obtenido como un producto derivado del petróleo o en depósitos naturales. El asfalto es de los materiales de ingeniería más antiguos utilizados por el hombre, las aplicaciones en el sector de la construcción datan de fechas prehistóricas, cerca del 5.000 AC [1]. Aún en el presente, debido a sus buenas propiedades adhesivas e hidrofóbicas es ampliamente utilizado en diferentes aplicaciones, concentradas principalmente en la fabricación de vías. También en una menor proporción es destinado para funciones como: impermeabilización, adhesivos, control de erosión, en la industria automotriz y eléctrica. El desempeño de los asfaltos en sus diferentes

aplicaciones fue satisfactorio durante varios decenios. No obstante, día a día desde las últimas décadas se han presentando múltiples factores que hacen que el asfalto por sí sólo no sea apto para ser utilizado. Razones que han sido atribuidas al incremento de los niveles de tráfico, la producción de vehículos cada vez más grandes y pesados, el incremento en las presiones de los neumáticos, la innovación de nuevos productos asfálticos, y la permanente obtención de asfaltos provenientes de nuevas fuentes, que en algunos casos, por su naturaleza no poseen propiedades aptas para resistir por si solos solicitaciones con ciertos requerimientos, por ejemplo: temperaturas ambientales extremas o cargas de trabajo excesivas. Suma de acontecimientos que originaron investigaciones sobre nuevas tecnologías que permitiesen el desarrollo de

asfaltos con mejores características, en general que fueran más resistentes y duraderos que el asfalto por sí solo. Uno de los efectos de las investigaciones encaminadas a optimizar las propiedades del asfalto, fue que estimuló la búsqueda de materiales con características idóneas para su modificación en estado natural o crudo, creando un nuevo panorama donde sobresalieron los polímeros como una interesante opción. Desde sus comienzos en los años 70's, la práctica de adicionar polímeros al asfalto ha permitido modificar sus propiedades en general, logrado aumentar su rendimiento en servicio.

Los aumentos en el rendimiento del asfalto modificado son evidenciados en los cambios que experimentan sus propiedades cuando se le adicionan polímeros. Así lo establecieron numerosos estudios recopilados por [2]. Lo anterior llevó a que existan acercamientos expresados en modelos teóricos, los cuales han permitido describir diferentes características como las termo-mecánicas del asfalto crudo y modificado. No obstante, los modelos existentes en muchas ocasiones no se acoplan a asfaltos distintos a los utilizados específicamente en cada estudio, evidenciando de manera general la existencia de fenómenos que aún no se comprenden completamente. Uno de estos fenómenos es la interacción entre las macro moléculas poliméricas y los componentes del asfalto, y su influencia en las propiedades finales de la mezcla. Este interrogante se debe en parte a la complejidad de la composición del asfalto, constituido por una gran variedad de compuestos orgánicos de diferente peso molecular, cuyas propiedades termodinámicas dependen de la naturaleza del crudo del cual se obtenga el asfalto, haciendo que asfaltos de diferentes orígenes presenten comportamientos heterogéneos. Los componentes del asfalto generalmente son agrupados en cuatro categorías genéricas, que representan grupos con propiedades químicas similares, procedimiento conocido como fraccionamiento SARA, haciendo referencia al nombre de cada grupo: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. Siendo estos últimos

los componentes de mayor peso molecular y generalmente son sólidos, los otros tres grupos juntos son denominados maltenos [3]. El asfalto, dependiendo si se encuentra a altas, intermedias, o bajas temperaturas, tiene un comportamiento viscoso, viscoelástico, o sólido frágil respectivamente. Algunos estudios [4, 5] han sugerido que éstos comportamientos se deben a fenómenos como las transiciones vítreas características de cada fracción o de interacciones que ocurren entre los constituyentes del asfalto (SARA), como separación de fases que pueden ser del caso líquido-líquido o líquido-sólido. De manera general las propiedades y estructura del asfalto dependen altamente de la temperatura, naturaleza y proporción de sus constituyentes. El papel de cada fracción en su estructura y por consiguiente en sus propiedades no se ha entendido completamente, existiendo diferentes teorías que describen la estructura del asfalto a partir de sus componentes [2].

Globalmente se ha estimado que el consumo de asfalto es de aproximadamente 102 millones de toneladas por año de los cuales el 85% es utilizado como aglomerante de agregados pétreos en los diferentes pavimentos; cerca del 10% es consumido en aplicaciones para techos y el 5% restante es destinado a otras funciones como las mencionadas anteriormente [6]. Las exigencias del asfalto en los dos primeros usos son completamente diferentes, estudios dentro del programa *Strategic Highway Research Program* (SHRP) [7] concluyeron que el asfalto utilizado en las carpetas viales debe poseer un rendimiento capaz de soportar a bajas temperaturas, desde los esfuerzos térmicos por contracción hasta la resistencia al agrietamiento por fatiga (cracking) ocasionado por cargas cíclicas, y a la resistencia a deformarse permanente (rutting) debido a las cargas sufridas durante su desempeño. Por otra parte, investigadores han sugerido que el asfalto utilizado para aplicaciones de impermeabilización no requiere tan alto desempeño pero se debe tener especial cuidado en la viscosidad en condiciones ambientales de alta temperatura y la resistencia al agrietamiento a bajas temperaturas [8].

En el caso específico de Colombia, al igual que el resto del mundo, el asfalto es consumido principalmente en la industria de la construcción de vías, en donde se emplean miles de toneladas anuales. No obstante y a pesar de esta amplia utilización, es poco el avance que se ha presentado en términos de asfaltos modificados con polímeros, si se compara con países desarrollados que llevan décadas investigando y avanzando en tecnologías dirigidas a esta temática, retrasando el crecimiento y la competitividad de Colombia frente a estos países. Por lo anterior, mezclar asfalto de origen colombiano con polímeros brinda herramientas útiles que aportan conocimiento tanto de la naturaleza de nuestro asfalto como del potencial de modificarlos, ayudando al desarrollo del país. En este trabajo se detalla la fabricación y análisis de mezclas de asfalto de origen colombiano con tres diferentes polímeros: cera de polietileno (CPE), estireno-butadieno-estireno (SBS) y caucho molido (CR) proveniente de llantas dispuestas después de cumplir su ciclo de servicio en vehículos. Con el objeto de identificar y analizar diferentes niveles de modificación que ocurren en el proceso de mezcla, específicamente cambios en las propiedades térmicas, reológicas, químicas, morfológicas y acústicas aportando a la comprensión de los posibles fenómenos que ocurren entre los polímeros y los componentes del asfalto crudo.

Procedimiento experimental

Materiales

Como material base para la modificación con polímeros se utilizó un asfalto con un grado de penetración 80/100, esto significa que el asfalto posee una penetración entre un rango de 80 a 100 décimas de milímetro. Este material es de origen colombiano, fabricado en la refinería de Barrancabermeja que pertenece a Ecopetrol. El asfalto utilizado en todo el estudio provino de un solo lote de producción, se almacenaron alrededor de 2000 kg, cantidad suficiente para el desarrollo del estudio. Utilizar un mismo asfalto elimina factores como variaciones en las

características del asfalto crudo que repercutirían en los resultados de las propiedades finales de las mezclas y dificultarían la identificación del efecto de cada polímero modificador sobre las propiedades de la mezcla.

Los polímeros utilizados como modificadores en este trabajo fueron: estireno –butadieno – estireno (SBS) comercial, referencia solprene® 411, polimerizado en solución y con estructura radial; Cera de polietileno (CPE), homopolímero altamente cristalino referencia THP suministrada por la empresa Alphamin S.A.; y caucho molido de llanta (CR). Estos materiales fueron seleccionados ya que en anteriores estudios se han desarrollado y analizado mezclas de asfalto con materiales similares encontrando que éstos influyen de manera positiva en las propiedades del asfalto [9, 10]. Las características del asfalto crudo y de estos polímeros se resumen en la tabla 1. El caucho molido de llanta es un residuo post-consumo, por lo que no hay datos suministrados, el tamaño de partícula utilizado es el retenido en una malla número 25.

Tabla 1 Propiedades físicas y químicas del asfalto base y aditivos poliméricos

Asfalto	
Penetración 25°C (dmm).	83
Punto de ablandamiento (°C)	45,8
Análisis SARA (%)	
Asfaltenos	12,39
Resinas	35,06
Aromáticos	38,18
Saturados	14,37
SBS	
% Composición butadieno estireno	70/30
Viscosidad 180°C (cps)	2200
Dureza Shore A	60
Punto de ablandamiento (°C)	> 130
Penetración a 25°C (dmm)	< 50
CPE	
Viscosidad 140°C (cps)	80
Penetración 25°C (dmm)	1
Punto de ablandamiento (°C)	130
Punto de fusión (°C)	122

Procedimiento de preparación de mezclas

Las mezclas de asfalto con polímeros fueron preparadas utilizando un mezclador mecánico Heidolph modelo RZR 2.020 con una velocidad de agitación de 2.000 ± 10 rpm por un período de dos horas (mezclas con SBS y CR) y 45 minutos (mezclas con CPE) a una temperatura entre 180 y 190°C, que son temperaturas superiores a los puntos de ablandamiento de los polímeros utilizados. Los parámetros de temperatura, velocidad y tiempo de agitación de las mezclas se rigieron por lo realizado en anteriores estudios [11, 12]; no obstante, para el caso de parámetros de velocidad y tiempo se encuentra que no han sido estandarizados y existen investigaciones con marcadas diferencias en éstas condiciones de mezcla. Para el caso de la temperatura, comúnmente se utiliza de 180°C a 190°C [13, 14], que es una temperatura en la cual el asfalto se encuentra muy por encima de su temperatura de fusión. También se ha demostrado que el SBS y el CR necesitan tiempos más prolongados de mezclado que la CPE para lograr que éstos presenten un adecuado hinchamiento, que es su modo de interaccionar con el asfalto. En principio, una cantidad definida de asfalto crudo se calienta a una temperatura de 135°C obteniendo un asfalto lo suficientemente fluido para ser vaciado en corto tiempo en un recipiente de mezcla. Cada recipiente se situó sobre una balanza digital y se vació asfalto hasta depositar cantidades cercanas a los 200 g que fue la base para los porcentajes de mezclas. Obtenido lo anterior, el recipiente se calienta con el asfalto crudo. Previamente se calculó según el peso de asfalto crudo en cada recipiente, una cantidad exacta de polímero, logrando finalmente mezclas en porcentajes peso a peso de 3, 6, 9 y 15% para cada polímero. Los polímeros se adicionaron inmediatamente después de que el asfalto crudo alcanzará los 180°C (ver figura 1).

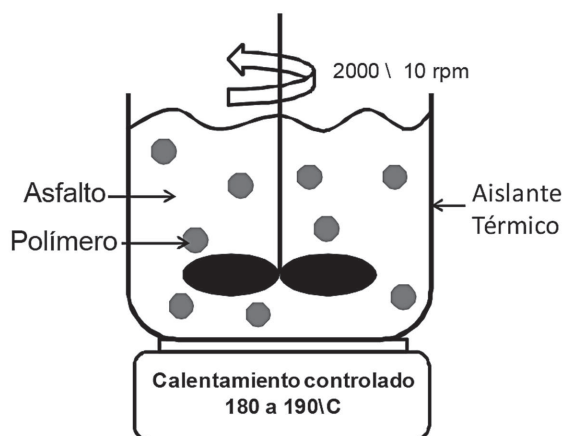


Figura 1 Esquema del montaje para la obtención de las mezclas asfalto – polímero

Pruebas de penetración y punto de ablandamiento

La prueba de penetración (PEN) es comúnmente utilizada para determinar la consistencia del asfalto. En este trabajo se determinó el grado de penetración tanto al asfalto crudo como al modificado. El material a evaluar se depositó en un recipiente estandarizado, luego fue cargado con una aguja estandarizada y una carga de 100g durante 5s a una temperatura de 25°C. La longitud que la aguja penetra al asfalto durante los 5s se expresa en unidades de 0,1mm y se conoce como penetración (pen) del asfalto. Este procedimiento es descrito en la norma ASTM D5 [15]. Tanto al asfalto crudo como a las mezclas se les determinó el punto de ablandamiento (PA) utilizando el procedimiento descrito en la norma ASTM D36 [16]. Método conocido como anillo y bola, el cual consiste en situar una bola de acero en la superficie de un anillo relleno con la muestra de asfalto, luego se introduce en un baño que se calienta con una rata de temperatura de 5°C / min. La temperatura a la cual la bola cae una distancia de 24,4 mm se conoce como temperatura o punto de ablandamiento (PA) del asfalto.

Calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC)

El objetivo de estudiar las características térmicas al asfalto fue determinar los valores de su temperatura de transición vítrea (T_g). En general, la T_g se relaciona con la rigidez, la polaridad, el peso molecular y la aromaticidad de las estructuras moleculares del asfalto [17]. Pruebas mediante calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC) se le realizaron al asfalto para establecer transiciones causadas por la temperatura. Las mediciones fueron realizadas mediante la utilización de un equipo TA Instruments Universal V4.2E con un sistema de enfriamiento de nitrógeno. Para las pruebas se utilizó una cantidad de material entre 10 a 20 mg introducida en recipientes herméticos de aluminio. El rango de temperatura evaluado comienza en -90 hasta 150°C. La tasa de calentamiento utilizada fue de 10°C/min. Como es sugerido por algunos investigadores [18], a todas las muestras se les realizó un barrido térmico antes de empezar a medir, con el fin de eliminar posibles asociaciones entre las moléculas del asfalto originados por procesos térmicos anteriores a la recepción del material, estableciendo un estado inicial térmico igual para todas las muestras.

Pruebas reológicas

Para obtener información acerca de las características reológicas del asfalto se determinó el módulo complejo G^* . El módulo G^* es un parámetro reológico que brinda información de la resistencia que presenta el asfalto al ser deformado por cizalladura, dando información de la rigidez del material [19]. Estos ensayos se realizaron en un reómetro rotacional Kinexus con una geometría de platos paralelos de 20 mm de diámetro. Las pruebas fueron realizadas en modo de esfuerzo constante ($\tau = 1\text{Pa}$) con un barrido de frecuencia angular que iba desde 1×10^{-2} hasta 1×10^2 rad/s y una temperatura constante de 40°C. Esta temperatura se eligió pues asemeja una temperatura ambiental media-alta a la que

puede estar sometido el asfalto en determinada aplicación a temperaturas ambientales altas. Finalmente se obtuvieron parámetros de las curvas G^* , según el modelo reológico propuesto por Anderson et al. [7], uno de los más utilizados en la literatura [20]. Los parámetros obtenidos fueron la frecuencia de transición (ω_0) y el índice reológico (R).

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Uno de los inconvenientes principales que ha dificultado estudiar la morfología del asfalto radica en su naturaleza opaca y en sus propiedades adhesivas, las cuales han limitado el uso de técnicas de microscopía óptica y electrónica para el análisis superficial del asfalto. Por lo anterior Loeber et al. [21] propusieron el uso de un microscopio de fuerza atómica (AFM) para el análisis de asfaltos. Esta técnica es una herramienta importante para el estudio de la estructura de materiales a niveles micro y nanométricos, fundamentada en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra; es capaz de proporcionar imágenes de superficies con alta resolución espacial en tiempo real [22], convirtiéndose en una interesante herramienta para el estudio estructural tanto de asfaltos crudos como modificados. Para las mediciones mediante AFM se procedió a depositar alrededor de 1g de asfalto en un porta objetos de vidrio. Luego fue llevado a un horno a 70°C durante un minuto. Temperatura y tiempo suficientes para obtener un asfalto viscoso que fue útil para conformar superficies lisas que fueran aptas para las mediciones. Las muestras de asfalto se dejaron reposar en condiciones ambientales de ensayo durante 24h antes de proceder con la medición. Las imágenes AFM se obtuvieron mediante la utilización de un instrumento Nanosurf Easyscan2, operando en el modo AFM-NC (fuerza atómica en no contacto), utilizando sondas Vistaprobos T190 de Silicio con forma de viga simple, con una frecuencia de resonancia de 190kHz y constante de resorte nominal de 48N/m.

Resultados y análisis

Penetración y Punto de Ablandamiento

En la figura 2 se presentan los resultados de penetración y punto de ablandamiento para las diferentes mezclas. La penetración disminuye en todas las mezclas respecto al asfalto crudo, siendo las mezclas de asfalto con CPE las que presentaron los menores valores de penetración comparado con la adición de los otros dos polímeros en fracciones iguales. Es importante considerar que la penetración es inversa a la dureza, es decir, alta penetración significa baja dureza y viceversa. Se consideran asfaltos con penetración inferior a 30dmm como asfaltos duros. Incrementar la dureza se relaciona con la resistencia a deformaciones permanentes, es decir, a menores valores de penetración mayor es la rigidez del asfalto. Por el contrario, el punto de ablandamiento aumenta en todas las mezclas, el punto de ablandamiento brinda información acerca de la susceptibilidad térmica, por lo que aumentar este valor aumenta el rango de temperaturas de aplicación del material. Estas relaciones (PEN y PA) han sido netamente empíricas, por lo que sus valores brindan información acerca de características del asfalto denominadas: consistencia y susceptibilidad térmica pero en ningún caso brindan información racional sobre las propiedades del asfalto.

Por otro lado, la adición de CR no modifica estas dos propiedades tan eficazmente como la CPE y SBS. Para el caso de la penetración, con un 15% p/p de CR solo se consigue una disminución alrededor de 20 dmm y para el caso del punto de ablandamiento con igual porcentaje se consigue un aumento de 12°C, valores muy inferiores a los conseguidos con CPE y SBS. Resultados de análisis de estas dos características han sido publicados en anteriores estudios tanto para el CR [23] como para el SBS [13] y el CPE [24] y han demostrado de igual manera la desventaja que tiene el CR frente a polímeros vírgenes como el CPE y SBS a la hora de modificar el asfalto. Lo anterior ha sido explicado por el hecho de que el CR al ser un caucho vulcanizado no interacciona físicamente con los componentes del asfalto; de hecho, el CR se utiliza como un relleno buscando remplazar agregados finos como la arena en pavimentos para vías [25].

Propiedades reológicas

En la figura 3 se muestra la variación para todas las mezclas del módulo complejo (G^*) en un rango de frecuencias (ω), a una temperatura constante de 40°C. En todas las gráficas contenidas en la figura 3 el G^* aumenta con respecto al aumento del contenido de polímero, siendo las mezclas con 15% de polímero las que lograron los mayores valores de módulo en todo el rango de frecuencias.

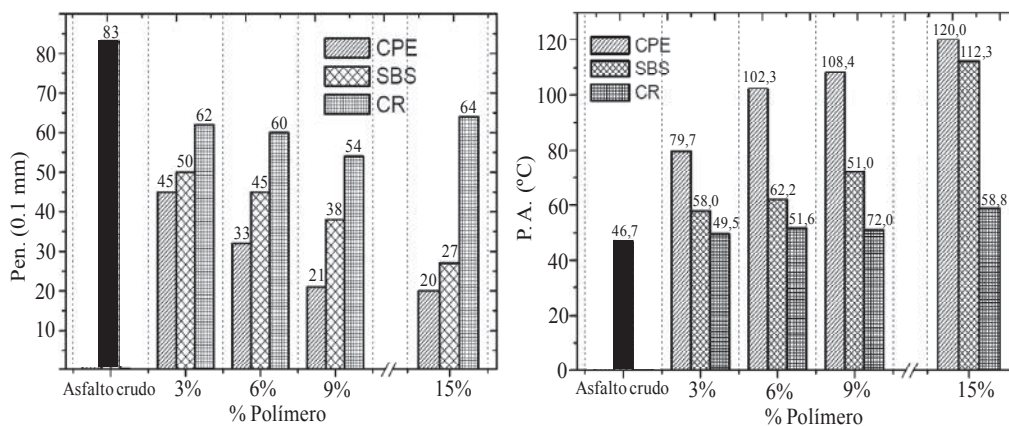


Figura 2 Cambios en las propiedades de penetración y punto de ablandamiento para el asfalto crudo y modificado

Dado que el módulo complejo es una medida de rigidez [7], la modificación de asfalto crudo con polímeros generó materiales con mayor resistencia a deformarse bajo las condiciones de carga aquí establecidas, siendo las mezclas que contienen SBS y CPE las que tuvieron el efecto más acentuado sobre esta propiedad en todos los porcentajes de mezcla contenidos en este trabajo. En cada una de las gráficas de la figura 3 se observa que los valores obtenidos en las mezclas asfalto-SBS presentaron

una pendiente que tiende a un comportamiento más horizontal que las mezclas de asfalto con CR y CPE, comportamiento que se evidenció en mayor proporción en las mezclas con contenidos de SBS de 9 y 15% p/p. Éstos materiales son menos sensibles a cambios de rigidez respecto al aumento de la velocidad de carga, significando que tienen un comportamiento más cercano a un sólido elástico cuyo G^* es constante, que a un fluido viscoso [26].

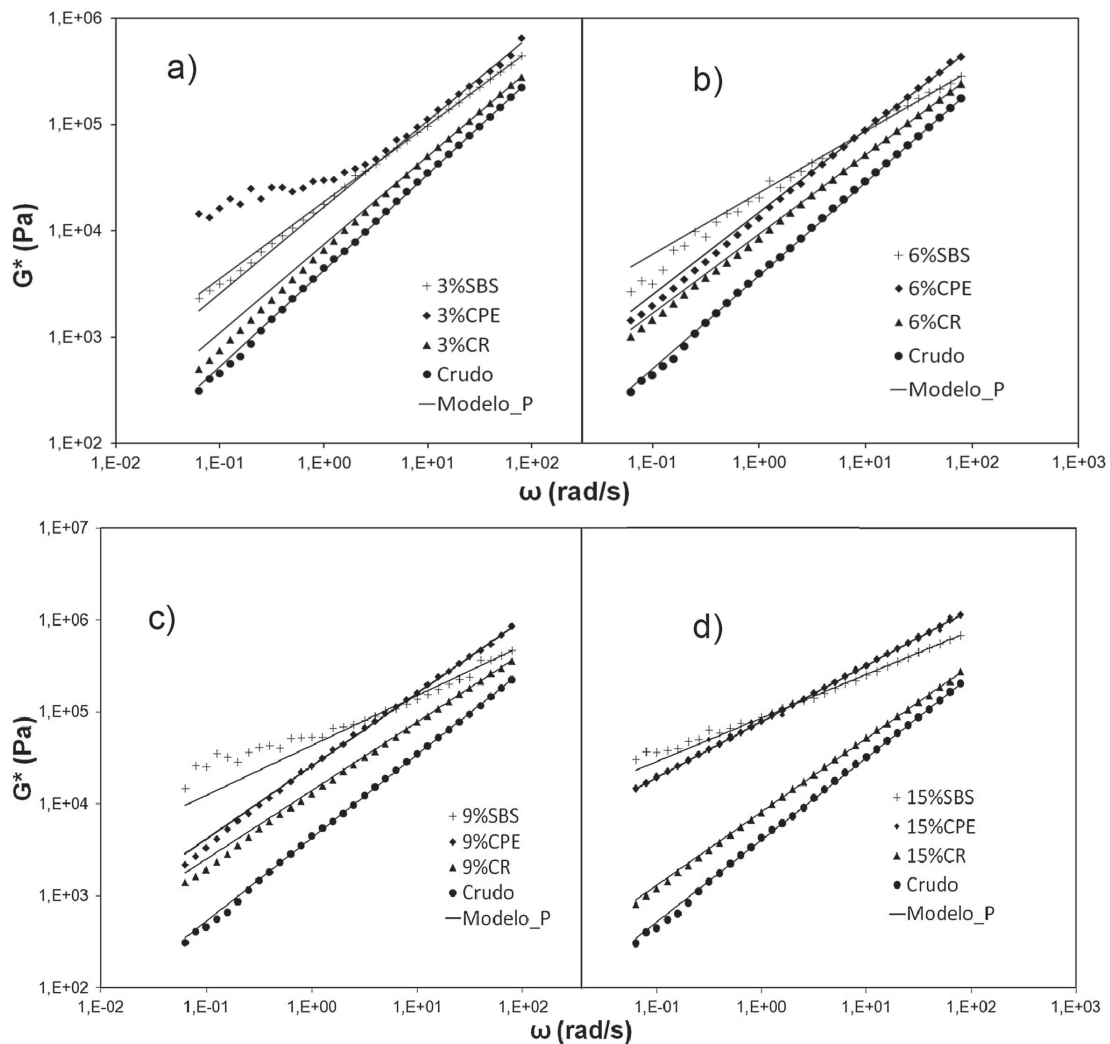


Figura 3 Evolución del módulo complejo G^* para el asfalto crudo y el modificado, a) 3%; b) 6%; c) 9% y d) 15% p/p

Por otra parte, los asfaltos modificados con CR aumentaron los valores de módulo al igual que el SBS y la CPE. A pesar de esto, fueron estos últimos los que modificaron en mayor proporción esta propiedad. Con el fin de obtener una descripción de las características reológicas de las mezclas en términos de elasticidad, todos los valores experimentales obtenidos de G^* fueron ajustados a un modelo potencial que difiere del modelo Christensen-Anderson (CA) [7] mencionado en la sección anterior. Este ajuste potencial descrito por la ecuación (1), se utilizó debido a que se carece de datos experimentales de G^* a frecuencias altas ($>100\text{rad/s}$).

$$G^* = \frac{G_g}{\omega_{op}} (\omega)^{R_p} \quad (1)$$

Donde:

G^* : Modulo Complejo

G_g : Modulo vítreo (1GPa)

ω_{op} : Frecuencia constante (Factor de consistencia)

R_p : Índice reológico.

En estas frecuencias el comportamiento del asfalto ha sido descrito satisfactoriamente en anteriores trabajos por el modelo Christensen-Anderson [27, 28]. Ajustar los datos experimentales a un modelo de potencia previene utilizar el modelo CA para predecir valores teóricos sin la evidencia experimental. Además, este modelo se aproxima al utilizado por Jongepier et al. [29], quienes expresaron R_p y ω_{op} en términos de tres factores: i) tiempo de relajación (τ_m), ii) un parámetro de anchura (β) del espectro de relajación, y por último iii) G_g igual al considerado en este modelo. A pesar de las diferencias en términos cualitativos, identificar cambios en los parámetros R_p y ω_{op} permite establecer diferencias en el carácter viscoelástico de las mezclas.

Para establecer el significado cualitativo de los parámetros obtenidos en el modelo potencial (R_p y ω_{op}) éstos fueron relacionados con los parámetros propuestos en el modelo CA (R y ω_o). Los parámetros de cada modelo fueron

obtenidos teóricamente ajustando los valores experimentales de G^* . El anterior procedimiento se realizó con la ayuda de la función Solver en MS Excel. Solver es una herramienta de gran alcance para la realización de ajustes lineales y no lineales que permite en general obtener modelos idóneos que describen como en este caso, el comportamiento reológico del asfalto [30].

En la figura 4 los puntos ubicados por encima de la línea horizontal ubicada en la gráfica a un valor de 1Pa representan el índice reológico R del ajuste del modelo CA, mientras los valores menores representan el parámetro R_p del modelo potencial descrito por la ecuación 1, como se señala en la figura. Ambos parámetros están graficados respecto al aumento del contenido de polímero modificador, por ende, a cada una de las mezclas realizadas le corresponde un valor de R y un valor R_p .

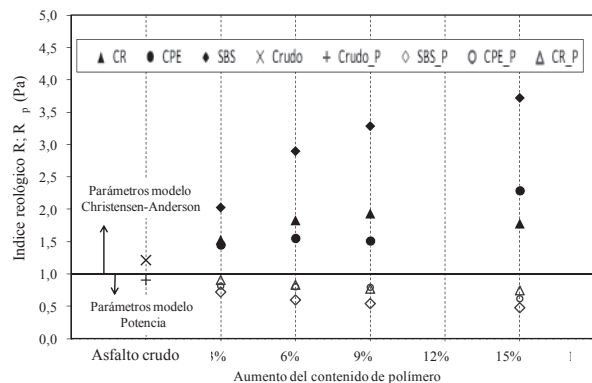


Figura 4 Variación del índice Reológico (R y Rp) con el aumento de los polímeros modificadores

Para el caso del modelo CA, un valor alto de R significa que el material cambia de un comportamiento viscoso a un comportamiento elástico de manera gradual ya sea por disminución de la temperatura o por el aumento de la frecuencia con que se aplique cierta carga. Mezclas con altos valores de R son menos sensibles a cambios en la frecuencia o a variaciones de la velocidad a que se somete a una carga aplicada [28].

Los valores obtenidos del modelo de potencia presentan una tendencia proporcional a los

valores del modelo de CA, en parte debido a las diferencias entre ambas expresiones matemáticas, lo que también lleva a que R_p oscile entre 0 y 1. Dicha similitud de tendencias sugiere que el comportamiento, y por ende el significado de dichos valores representan lo mismo, es decir ambos dan información del carácter reológico del asfalto. Por lo anterior, se puede establecer que a medida que R_p tienda a cero, el material tendera a un comportamiento elástico y si tiende a 1 a un comportamiento viscoso.

El otro parámetro establecido de ambos modelos (ω_o y ω_{op}) es mostrado en la figura 5. A diferencia de los parámetros de índices reológicos, estos presentan una tendencia similar en cuanto a que ambos disminuyen con el aumento del porcentaje de polímero modificador. Para el modelo CA la frecuencia de transición (ω_o) es la frecuencia a la cual un asfalto pasa de su estado viscoso (fluido) a vítreo (rígido), o viceversa, a una temperatura dada [7]. Al igual que con el parámetro R_p , la medida de ω_{op} representa el mismo concepto en términos cualitativos al presentar la misma tendencia de ω_o (según el modelo CA). Este parámetro de dureza indica la consistencia general de un asfalto dado, a una temperatura establecida.

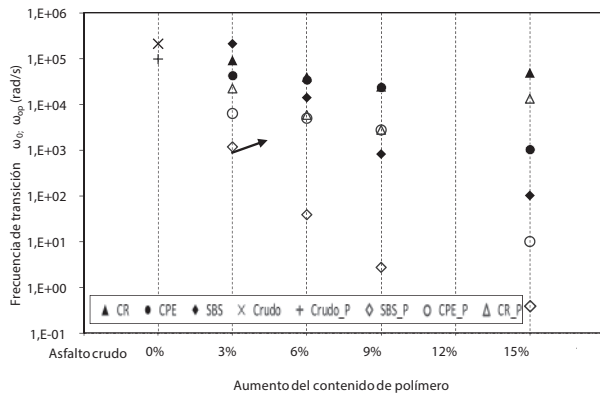


Figura 5 Variación de la frecuencia de transición (ω_o y ω_{op}) con el aumento de los polímeros modificadores

En términos prácticos, entre mayor sea ω_o ó ω_{op} , mayor será la frecuencia en la que el material cambie de un comportamiento

viscoso a un comportamiento elástico, es decir, materiales con altos valores de ω_p presentarán un comportamiento viscoso en un mayor rango de velocidades de carga [28, 31].

El anterior análisis permite establecer que el SBS fue el polímero que mayor efecto tuvo sobre ambos parámetros R_p y ω_{op} en todo el rango de concentraciones analizado. Este comportamiento junto a la orientación horizontal que presentó el G^* en los asfaltos modificados con SBS indican que el efecto de la frecuencia en estos materiales no es tan acentuado como en las mezclas con CPE y CR. Es decir, las mezclas Asfalto-SBS son menos susceptibles a deformarse (fluir) por factores como el tiempo de sostenimiento de carga y la temperatura, fenómenos relacionados por el principio de superposición temperatura tiempo [31].

A su vez, las mezclas con SBS también presentaron los valores más bajos del parámetro ω_{op} , indicando que su comportamiento netamente elástico se presentará a frecuencias más bajas que en los asfaltos modificados con CR y CPE. Esta es una característica importante, pues sugiere que asfaltos modificados con SBS cuando sean utilizados en aplicaciones alrededor de 40°C presentarán una mayor resistencia a deformarse permanentemente por efectos de una misma carga que asfaltos modificados con el mismo porcentaje de polímeros como CPE y CR. De hecho, ω_{op} para una mezcla de asfalto con 3% p/p de SBS presentó un valor alrededor 1×10^3 Rad/s, que es menor que el presentado para mezclas con 15% p/p de CPE y CR, evidenciando la capacidad del SBS de brindarle características elásticas al asfalto modificado.

Por otra parte, como se mencionó anteriormente, las mezclas de Asfalto-CR presentaron los valores de módulo G^* más bajos comparados con los obtenidos en los asfaltos modificados con SBS y CPE. Sin embargo, los parámetros R_p y ω_{op} evidencian que la CPE fue el material que en menor magnitud varió sus valores [28]. Lo anterior se explica debido a que la CPE endurece el material como lo demuestra el aumento

del módulo complejo G^* y las mediciones de penetración, en mayor medida que las mezclas con CR. Sin embargo, y a pesar de dicho aumento en la rigidez, las mezclas modificadas con CPE presentan un comportamiento reológico similar al de el asfalto crudo, es decir, que características como la viscosidad, susceptibilidad térmica y consistencia tanto de asfaltos crudos como modificados con CPE tenderían a variar en igual proporción respecto a factores como la temperatura o tiempo de carga. A diferencia del caucho molido de llanta (CR) cuya característica elástica interviene brindándole al asfalto crudo este comportamiento como lo evidencia la modificación de sus parámetros R_p y ω_{op} para mezclas Asfalto-CR.

Propiedades térmicas

En la figura 6 se muestran los termogramas del asfalto crudo y el modificado con SBS, que fue el que originó cambios más significativos en sus características térmicas. La derivada del calor específico (dC_p/dT) en un barrido de temperatura permite un mejor análisis de las T_g comparado con las curvas solitarias de flujo de calor reversible o de C_p [5]. Para el asfalto crudo; en la curva dC_p/dT sobresalen tres picos denominados T_{g1} , T_{g2} y T_{g3} , respectivamente. Estos aumentos repentinos de la capacidad calorífica del asfalto a diferentes temperaturas corresponden a transiciones vítreas [32], indicando la presencia de al menos tres fases amorfas diferentes en el asfalto. La T_{g1} aparece comúnmente en los asfaltos y ha sido relacionada con los compuestos más ligeros del asfalto como lo son saturados y aromáticos [21]. La T_{g2} ha sido relacionada con fracciones amorfas contenidas en las resinas y la T_{g3} con movimientos moleculares originados en la interface asfaltenos-resinas. Estas T_g son distribuidas en un rango superior a 50°C que se atribuye a la compleja composición química del asfalto, el cual está constituido por un amplio rango de diferentes moléculas [14], como se mencionó anteriormente. En general, los valores de las T_g dependen de la rigidez, el peso molecular, polaridad y aromaticidad de las estructuras moleculares contenidas en las

distintas fases amorfas. Altas temperaturas de T_g se asocian con las moléculas más grandes y pesadas del asfalto, es decir resinas e incluso asfaltenos, mientras que bajas T_g se asocian con las moléculas de bajo peso molecular tales como saturados y aromáticos [33].

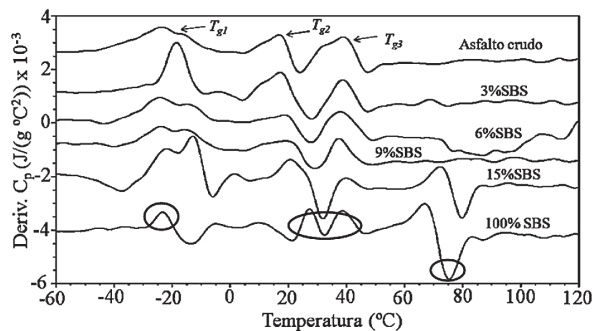


Figura 6 Termogramas de asfalto crudo, SBS y asfaltos con diferentes proporciones de SBS

No obstante y en relación con lo anterior, aun existen discusiones sobre el origen de los aumentos repentinos del calor específico en un rango de temperaturas, específicamente estas discusiones se presentan con las señales a temperaturas similares a T_{g2} y T_{g3} . Por un lado, algunos autores sostienen que estos cambios se presentan debido a moléculas contenidas en determinadas fases amorfas [34]; otros por el contrario [5] insisten en que se debe es a diferentes factores como pequeñas zonas que forman cristales dentro de los maltenos o al desorden de las diferentes estructuras moleculares y sus transformaciones isotrópicas. Sin embargo, las diferentes temperaturas de transición vítrea sugieren que el asfalto crudo es un sistema multifase, es decir contiene diferentes fases amorfas susceptibles a cambios de temperatura.

Los cambios generados por el SBS sobre dichas T_g se evidenciaron mediante el desplazamiento y atenuación de uno de los tres picos correspondientes a las T_g características del asfalto. Tanto el desplazamiento y la atenuación del pico a $-22,33^\circ\text{C}$ se debe a la interacción que ocurrió entre el SBS y la fase aromática del asfalto como lo estableció [14]. Esta interacción

se da gracias al hinchamiento que presenta el SBS con los aceites aromáticos presentes en el asfalto.

Por otra parte, el termograma correspondiente al SBS virgen muestra que este presenta tres T_g señaladas por las elipses en la figura. La T_g alrededor de -25°C corresponde al butadieno, mientras la T_g alrededor de los 80°C corresponde al estireno presente en el SBS. Las T_g a temperaturas entre 20 y 40°C han sido atribuidas a la interface butadieno-estireno [35]. La mezcla con un contenido de 15% p/p de SBS además de mostrar las T_g características del asfalto, muestra la T_g correspondiente al estireno presente en el SBS, lo que indica algún grado de interacción entre el asfalto y el SBS.

Para el caso de la CPE, se presentan los termogramas en la figura 7. Se identifica la temperatura de fusión de la CPE pura a una temperatura de $125,39^\circ\text{C}$. En la figura 7b se aprecia cómo cambia la curva del asfalto crudo con la adición de un 6% de CPE, lo que indica la fusión total de los cristales de CPE contenida en el asfalto [20]. Esto se relaciona con el aumento en el punto de ablandamiento de los asfaltos modificados con CPE [8].

Análisis micro-estructural

En la figura 8 se muestra la microestructura de un asfalto crudo sin modificar, en el cual se observan tres fases características, las cuales han sido identificadas en anteriores estudios [5]. Cada una de estas fases se relaciona con la presencia de las fracciones SARA (Saturados, Aromáticos Resinas, Asfaltenos). En ésta figura, se señalan tres fases, la primera corresponde a una fase dispersa en forma de cadena, la cual representa la región más dura del material y es relacionada a los asfaltenos (ver ampliación en la figura). Esta fase es denominada: estructura “tipo abeja” debido a su apariencia [19] o también nombrada “catanaphase” por su morfología ondulatoria [4]. La segunda fase señalada es denominada como “periphase”, es la región oscura que rodea a los asfaltenos. Esta fase corresponde a las resinas, que son los compuestos más polares de los maltenos y de menor dureza que los asfaltenos. También son las responsables de estabilizar químicamente a los asfaltenos, al igual que cumplen la función de surfactante de los mismos. Se ha establecido que las resinas forman micelas junto con los asfaltenos; éstas micelas se dispersan por todo el material formando una estructura coloidal [2]. Por último, la matriz continua que rodea las dos regiones anteriores

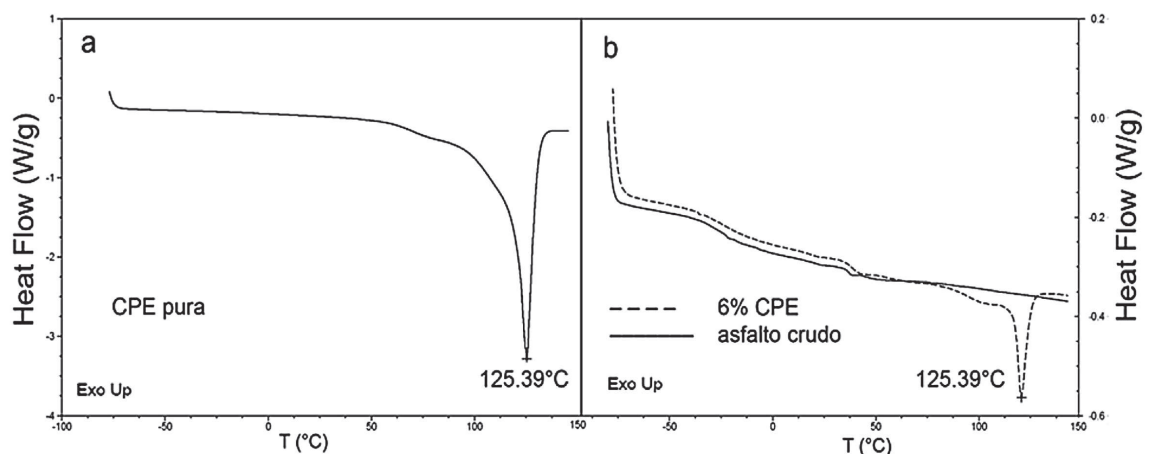


Figura 7 Curvas DSC para Cera pura, asfalto crudo y asfalto con CPE

está constituida por compuestos orgánicos de bajo peso molecular como hidrocarburos saturados (alifáticos) y aceites aromáticos. Esta fase se denomina “paraphase” y es la fase más blanda del material y además caracteriza la susceptibilidad térmica del asfalto. También cumplen el papel de floculantes de las micelas resina - asfaltenos. Si bien mediante esta técnica no se ha podido cuantificar cada fracción de saturados, resinas, aromáticos y asfaltenos (SARA) presentes en el asfalto, si ha permitido encontrar una estrecha relación con sus propiedades viscoelásticas. De igual modo, la fase que mas a generado interés es la denominada “fase tipo abeja” o “catanphase” que en anteriores estudios se ha demostrado corresponde a la región de los asfaltenos y de su cantidad depende la rigidez del material. Las características morfológicas de esta fase, en parte, han sido atribuidas al contenido de metales como vanadio y níquel en el asfalto [4].

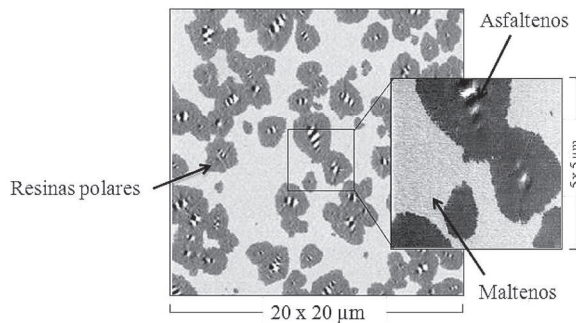


Figura 8 Imagen AFM del asfalto crudo

En las figuras 9 a 11 se muestra el efecto de la adición de los diferentes polímeros modificadores en una proporción de 3% p/p sobre la morfología del asfalto. En los tres casos los modificadores generan una estructura diferente con respecto a la estructura mostrada en la figura 9, correspondiente a la superficie del asfalto crudo. La interacción química entre los componentes del asfalto a nivel molecular da como resultado una variedad de asociaciones intermoleculares que generan la estructura final del asfalto, en este caso la microestructura, la cual es responsable en gran parte de las propiedades físicas del asfalto y esto es importante a la hora de establecer

comportamientos en las aplicaciones de estos materiales. No obstante, en términos generales, estudios realizados que han utilizado AFM para analizar superficies de asfalto han coincidido en que aún falta un mejor entendimiento de la estructura química del asfalto, que es necesario para establecer la correspondencia entre las propiedades químicas y físicas que permitan hacer un análisis más allá del cambio morfológico causado por la adición de polímeros [4, 19, 34].

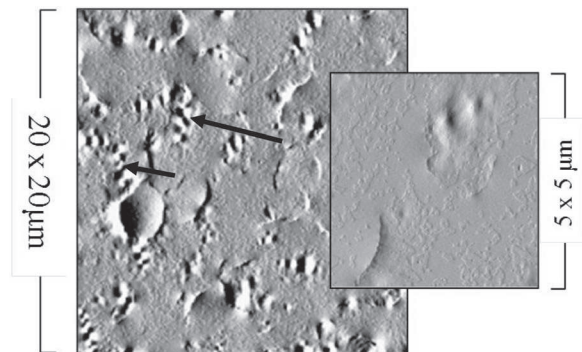


Figura 9 Imagen topográfica AFM asfalto 3% CPE

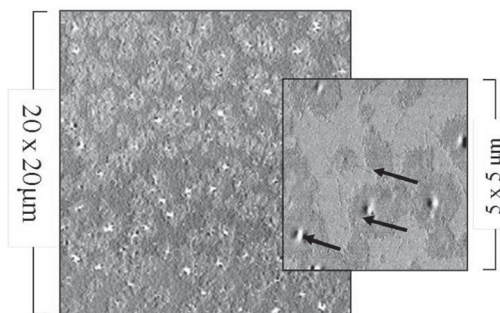


Figura 10 Imagen topográfica AFM asfalto 3% SBS

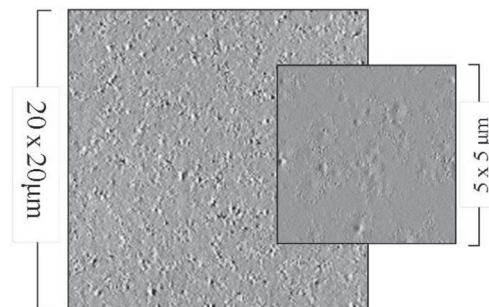


Figura 11 Imagen AFM asfalto 3% CR

En el caso de la mezcla de asfalto con 3% CPE correspondiente a la figura 9 se observa la presencia de estructuras tipo abeja. Sin embargo, no se identifican las fases correspondientes a las resinas y los componentes más ligeros. En la figura 10 por el contrario se observa la presencia de las tres fases características del asfalto, mencionadas anteriormente (ver flechas negras en la imagen ampliada). Esta figura corresponde a la superficie del asfalto modificado con un 3% p/p de SBS. Aunque la fase tipo abeja es menos evidente comparándola con la mezcla con CPE. De hecho, algunos autores han relacionado la presencia de la fase tipo abeja con la cristalización de las ceras, basándose netamente en imágenes de AFM [36, 37]. En la figura 9 las flechas negras señalan estructuras tipo abeja más robustas y largas que las presentes en el asfalto crudo, lo que concuerda con los autores citados anteriormente. En el caso del SBS, la presencia de las tres fases características del asfalto crudo sugiere que la interacción que presenta el SBS y los componentes del asfalto no distorsiona la estructura natural del asfalto crudo. De hecho, se ha demostrado que el SBS interactúa con los componentes más ligeros del asfalto [38]. Esta interacción se caracteriza por el hinchamiento del SBS dentro del asfalto, generando una red tridimensional donde los componentes más ligeros están dentro del SBS [9].

La figura 11 muestra el efecto de la adición de CR sobre la estructura del asfalto. Las estructuras de asfaltenos reducen la longitud de sus cadenas sin observarse presencia de las fases de máltenos y resinas. Se debe tener en cuenta que la adición de CR fue la que menores cambios generó en las propiedades evaluadas en este proyecto. Esto se debe a la escasa interacción entre las partículas de CR y los componentes del asfalto debido a que el caucho al estar vulcanizado se inhibe para interactuar con los componentes del asfalto, por lo que el CR queda en forma de partículas discretas rodeado de una matriz de asfalto [39]. Es decir, el CR actúa como una carga dentro de la estructura coloidal que es el asfalto. Sin embargo, estas partículas generan una estructura diferente a

la del asfalto crudo, formando mayor dispersión de los asfaltenos, afectando directamente las propiedades macro del material como su dureza y susceptibilidad térmica.

Conclusiones

Este trabajo presentó el efecto de la adición de modificadores poliméricos CPE, SBS y CR a un asfalto crudo colombiano. Las técnicas utilizadas para caracterizar el asfalto crudo y modificado permitieron establecer diferentes niveles de modificación que se evidenciaron en los resultados obtenidos. El asfalto estudiado busca ser utilizado en aplicaciones de impermeabilización, en donde las sollicitaciones mecánicas no son tan exigentes como para aplicaciones en pavimentos. Sin embargo, las características de susceptibilidad térmica son importantes para condiciones normales de trabajo que pueden alcanzar hasta 60°C. En el caso de la CPE se presentó mayor capacidad de modificación de las propiedades convencionales, obteniendo los asfaltos más duros y con temperaturas de ablandamiento mayores. Por otra parte, la adición de SBS fue la que más modificó no sólo la pendiente de la curva G^* sino también los parámetros R_p y ω_{op} , logrando con esto los asfaltos con mayores resistencias a deformaciones permanentes. Lo anterior junto con los termogramas obtenidos mediante MDSC sugieren una fuerte interacción entre el SBS y los componentes aromáticos del asfalto. Con la adición de CR se encontró una mejoría en las propiedades en comparación con el asfalto crudo. Sin embargo, estas mejorías fueron en todos los casos menores a las obtenidas con la adición de CPE y SBS, lo que infiere la escasa capacidad de modificación del CR.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) permitió observar y analizar los cambios morfológicos asociados a diferentes fases que ocurren a escala micro y nanométrica en un asfalto, causados por la modificación con diferentes polímeros. Las imágenes obtenidas mediante AFM permitieron identificar cambios en tres regiones características en el asfalto crudo

(asfaltenos, resinas y maltenos). La interacción y miscibilidad entre los modificadores poliméricos y los componentes del asfalto se evidenciaron en los cambios de la estructura, proporción y distribución de dichas regiones. Estos cambios tienen un acentuado efecto en las propiedades mecánicas y viscoelásticas del asfalto.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a la empresa Inversiones Cascabel S.A. por proveer los materiales utilizados en este estudio. Es importante también agradecer a la Universidad Eafit y al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación, Colciencias por su apoyo económico mediante el contrato No 577-2009.

Referencias

1. J. Read, D. Whiteoak. *The shell bitumen handbook*. 5th ed. Ed. Thomas Telford Publishing. London. England. 1990. pp. 1-2.
2. D. Lesueur. "The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification, Advances in Colloid and Interface Science". *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 145. 2009. pp. 42-82.
3. C. Richardson. *The Modern Asphalt Pavement*. Ed. Wiley. New York, USA. 1910. pp. 127-129.
4. J. Masson, V. Leblond, J. Margeson. "Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy". *Journal of Microscopy*. Vol. 227. 2006. pp. 17-29.
5. J. Masson, G. Polomark, P. Collins. "Glass transitions and amorphous phases in SBS-bitumen blends". *Thermochimica Acta*. Vol. 436. 2005. pp. 96-100.
6. Asphalt Institute & Eurobitumen. *The bitumen industry a global perspective*. 2nd ed. Ed. Asphalt Institute Inc. and European Bitumen Association-Eurobitumen. Lexington, USA. 2011. pp. 2-3.
7. D. Anderson, D. Christesen, H. Bahia, R. Dongre, M. Sharma, C. Antle. "Physical Characterization". *Binder Characterization and Evaluation*. Vol. 3. Ed. Strategic Highway Research Program. Washington DC., USA. 1994. pp. 1-197.
8. M. García, P. Partal, F. Navarro, F. Martínez, R. Malcolm, C. Gallegos. "The rheology of recycled EVA/LDPE modified bitumen". *Rheologica Acta*. Vol. 43. 2004. pp. 482-490.
9. V. González, F. Martínez, F. Navarro, C. Gallegos, A. Pérez, A. Páez. "Thermomechanical properties of bitumen modified with crumb tire rubber and polymeric additives". *Fuel Processing Technology*. Vol. 91. 2010. pp. 1033-1039.
10. G. Polacco, S. Berlincioni, D. Biondi, J. Stastna. "Asphalt modification with different polyethylene-based polymers". *European Polymer*. Vol. 41. 2005. pp. 2831-2844.
11. P. Chen, L. Min, S. Ming. "Asphalt Modified by Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer: Morphology and Model". *Journal of materials in civil engineering*. Vol. 14. 2002. pp. 224-229.
12. P. Giovanni, B. Stefano, B. Dario, S. Jiri, Z. Ludovit. "Asphalt modification with different polyethylene-based polymers". *European Polymer Journal*. Vol. 41. 2005. pp. 2831-2844.
13. A. Filippova, L. Kirillova, N. Okhotina, N. Dvoyashkin, V. Filippov, L. A, S. Y. "Viscosity of Polymer-Bitumen Binders". *Colloid Journal*. Vol. 62. 2000. pp. 755-758.
14. K. Stangl, A. Jäger, R. Lackner, "The Effect of Styrene-Butadiene-Styrene Modification on the Characteristics and Performance of Bitumen" *Monatshefte für Chemie*. Vol. 138. 2007. pp. 301-30.
15. ASTM Standard D5. *Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials*. ASTM International, West Conshohocken. USA. 2006. Available On: <http://www.astm.org>. Accessed: May 13, 2012.
16. ASTM Standard D36. *Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)*. ASTM International, West Conshohocken. USA, 2009. Available on: <http://www.astm.org>. Accessed: May 13, 2012
17. M. Petersson, I. Gustafson, M. Stading. "Comparison of microstructural and physical properties of two petroleum waxes". *J Mater Sci*. Vol. 43. 2008. pp. 1869-1879.
18. P. Claudy, J. Létoffé, G. King, J. Planche. "Characterization of asphalts cements by thermomicroscopy and differential scanning calorimetry: Correlation to classic physical properties". *Petroleum Science and Technology*. Vol. 324. 1992. pp. 735-800.

19. L. Loeber, G. Muller, J. Morel, O. Sutton. "Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach". *Fuel Sci Technol Int.* Vol. 77. 1998. pp. 1143-1450.
20. L. Da Silva, M. Camargo, L. Alencastro, N. Medeiro. "Study of rheological properties of pure and polymer-modified Brazilian asphalt binders". *Journal of materials science.* Vol. 39. 2004. pp. 539-546.
21. L. Loeber, O. Sutton, J. Morel, J. Valleton, G. Muller. "New direct observations of asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy." *Journal of Microscopy.* Vol. 182. 1995. pp. 32-39.
22. R. Garcia, R. Pérez. "Dynamic atomic force microscopy methods". *Surface Science Reports.* Vol. 47. 2002. pp. 197-301.
23. M. Santos, M. Camargo, L. Mathias. "Rheological Evaluation of Polymer-Modified Asphalt Binders". *Materials Research.* Vol. 11. 2008. pp. 381-386.
24. H. Soenen, J. De Visscher, A. Vanelstraete, P. Redelius. "Influence of thermal history on rheological properties of various bitumen". *Rheologica Acta.* Vol. 45. 2006. pp. 729-739.
25. F. Navarro, P. Partal, F. Martínez. "Thermo-rheological behaviour and storage stability of ground tire rubber-modified bitumens". *Fuel Sci Technol Int.* Vol. 83. 2004. pp. 2041-2049.
26. C. Macosko. *RHEOLOGY Principles, Measurements and Applications.* 1st ed. Ed. Wiley-vch. New York, USA. 1994. pp. 568.
27. N. Afanasjeva, J. Puello. "Técnicas instrumentales para la evaluación del envejecimiento en los asfaltos". *Revista Iteckne.* Vol. 6. 2009. pp. 18-28.
28. G. Zou, X. Zhang, J. Xu, F. Chi. "Morphology of Asphalt Mixture Rheological Master Curves". *Journal of Materials in Civil Engineering.* 2010. Vol. 22. pp. 806-810.
29. R. Jongepier, B. Kuilman. "The dynamic shear modulus of bitumens as a function of frequency and temperature." *Rheologica Acta.* Vol. 9. 1970. pp. 102-112.
30. T. Pellinen, M. Witczak, F. Bonaquist. "Asphalt Mix Master Curve Construction Using Sigmoidal Fitting Function with Non-Linear Least Squares Optimization technique". *Recent Advances in Materials Characterization and Modeling of Pavement Systems.* Vol. 257. 2002. pp. 83-101.
31. N. Yusoff, G. Airey, M. Hainin. "Predictability of Complex Modulus Using Rheological Models." *Asian Journal of Scientific Research.* Vol. 3. 2010. pp. 18-30.
32. M. Song, D. Hourston, S. Pollock, A. Hammiche. "Modulated differential scanning calorimetry: XVI. Degree of mixing in interpenetrating polymer networks". *Thermochimica Acta.* Vol. 315. 1998. pp. 25-32.
33. K. Stangl, A. Jäger, R. Lackner. "The Effect of Styrene-Butadiene-Styrene Modification on the Characteristics and Performance of Bitumen." *Chemical Monthly.* Vol. 138. 2007. pp. 301-307.
34. P. Claudy, J. Letoffe, D. Martinb, J. Planche. "Thermal behavior of asphalt cements." *Thermochimica Acta.* Vol. 324. 1998. pp. 203-213.
35. P. Kriz, J. Stastna, L. Zanzotto. *Effect of Low-Temperature Isothermal Conditioning on Glass Transition in Asphalt Binders.* Proceedings of the 52nd Annual Conference of the Canadian Technical Asphalt Association. Niagara, USA. 2007. pp. 159-184.
36. R. Moraes. *Estudo Químico e Reológico de Ligantes Asfálticos Modificados por Polímeros e Aditivos.* Tesis. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza-Ceará, Brasil. 2007. pp.174.
37. A. Jäger, R. Lackner, C. Eisenmenger, R. Blab. "Identification of four material phases in bitumen by atomic force microscopy". *Road Materials and Pavement Design.* Vol 5. 2004. pp. 9-14.
38. M. Lucena, S. Soares, J. Soares. "Characterization and thermal behavior of polymer-modified asphalt." *Mat. Res.* Vol. 7. 2004. pp. 529-534.
39. H. Robinson. *Polymers in Asphalt.* Rapra review report. Vol. 15. Shrewsbury, UK. 2004. pp. 29-31.