



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“EFECTO DE LA HIDROGENACION DE COPOLIMEROS DE
ESTIRENO-BUTADIENO (SB Y SBS) SOBRE LA MORFOLOGIA
Y PROPIEDADES DE DESEMPEÑO DE ASFALTO AC-20
(SALAMANCA PEMEX) MODIFICADO”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:
SERGIO AVILA TORRES



MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente PROF: RAFAEL HERRERA NÁJERA

Vocal PROF: MARIA DEL RAYO SALINAS VAZQUEZ

Secretario PROF: ÁNGEL ENRIQUE CHÁVEZ CASTELLANOS

1er Suplente PROF: RODOLFO RUIZ TREJO

2o Suplente PROF: LUIS MEDINA TORRES

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 213.
Conjunto E, Facultad de Química.
Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor del tema:

Dr. Rafael Herrera Nájera

Supervisor técnico:

I.Q. Rodolfo Ruiz Trejo

Sustentante:

Sergio Avila Torres

AGRADECIMIENTOS

A Dios, Padre, Amigo, tu eres la fuerza e iluminación de mi vida, siempre cercano, tu amor es la fuerza que me ha levantado cada vez que caigo; gracias por ayudarme.

A la UNAM por la invaluable oportunidad que me brindo para formarme profesional y humanamente. En especial a la facultad de Química donde encontré conocimientos y amistades.

Al proyecto PAPIIT No. IN103707

Al Dr. Rafael Herrera Nájera por su guía y apoyo a lo largo de la realización y la elaboración de este trabajo.

Al profesor Rodolfo Ruiz Trejo por su amistad, apoyo y supervisión durante la realización de este trabajo.

Al Dr. Luis Medina por su amistad y el apoyo que me dio en la revisión y realización de este proyecto.

A los miembros del Jurado por el tiempo invertido en la revisión de este trabajo y sus valiosos comentarios.

A mis compañeros y amigos del laboratorio 213 Ale, Mariano, Eidi, Jail, Alonso, Luis, Hugo, Esteban, Víctor, Daniuska, Diana y en especial a Gustavo y Hendi por su compañía y amistad en mi estancia durante la realización de este proyecto.

A mis compañeros y amigos que he conocido a lo largo de la carrera y de mi vida: Gabriel, Rosa, Karina, Adriana, Edgar, Héctor, Daniel, Rubén Zamudio, Carmen, Hugo, Frantz, Alma, Ximena, Juan, Diana, Daniel Garrido, Carlos,

Benjamín, Rubén a ti Alejandro Petrichole. Y los amigos como Iván, Toño, Gustavo, Ismael, Edgar. ¡Su amistad es de las buenas cosas que te da la vida!

A mis padres a quienes doy gracias por el cariño, comprensión y apoyo brindados en las derrotas y logros obtenidos, haciendo esta parte un logro tanto para ellos como para mi. ¡Jamás encontrare forma de agradecerles!

A mis hermanos Luís y Sandra por el apoyo que me han brindado, por la manera en la que hemos avanzado aprendiendo y enfrentando las cosas que te da la vida. Y apoyarme en las buenas y las malas. ¡Gracias a los dos!

A mis familiares principalmente mis abuelos: Rafael, Lucila y Luz Maria, a todos los tíos, y primos que siempre me han apoyado y siempre han estado conmigo y mis hermanos. ¡Los quiero!

A Martis por el apoyo incondicional y trascendental que me has brindado. Gracias, ¡Tu presencia me llena de entusiasmo y alegría!

RESUMEN

La mezcla asfalto con polímeros es una manera de obtener asfaltos con mejores propiedades termomecánicas que las del asfalto precursor. Estos materiales compuestos se utilizan en aplicaciones tales como carpetas asfálticas y membranas impermeables. A pesar del esfuerzo realizado, a la fecha no se conoce en forma precisa el comportamiento de dichas mezclas. Consecuentemente, se decidió estudiar la modificación de asfalto AC-20 de Salamanca con polímeros de características moleculares bien definidas (Polímeros Modelo).

Se investigó el efecto modificador de tres polímeros comerciales (Solprene) y 6 polímeros parcialmente hidrogenados, obtenidos estos últimos mediante la hidrogenación parcial de los polímeros comerciales.

De esta manera se dispuso de una variedad de polímeros con características químicas y estructurales diferentes, que permitió observar el efecto de algunas de las características moleculares de los polímeros modelo sobre las propiedades del asfalto modificado.

Se prepararon mezclas de asfalto-polímeros empleando concentraciones al 3 y al 10% en peso de polímero. Se caracterizaron por medio de técnicas convencionales:

- Temperatura de Ablandamiento
- Penetración
- Microscopía de Fluorescencia.

Con base en la información obtenida se demostró el efecto que tienen el peso molecular, la arquitectura y microestructura del polímero sobre la resistencia termomecánica del asfalto modificado. En general, se observó que un incremento en el peso molecular y el porcentaje de hidrogenación del polímero se traducen en un incremento de la resistencia termomecánica del asfalto modificado, y que el polímero en forma de estrella produce asfaltos modificados más elásticos.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVO	4
2.1. Objetivos particulares	5
3. ANTECEDENTES	6
3.1. Definición asfalto, ASTM	6
3.2. El asfalto	6
3.2.1. Asfaltos naturales	7
3.2.2. Asfaltos derivados del petróleo	8
3.3. Composición del asfalto	9
3.4. Modelo miscelar	12
3.5. Características del asfalto	13
3.6. Asfaltos modificados	13
3.7. Asfaltos modificados con polímeros	14
3.8. Utilización de polímeros hidrogenados	15
3.9. Comportamiento mezcla asfalto polímero	17
3.10. Características generales de los polímeros	18
3.11. Polímeros hidrogenados	22
3.12. Técnicas de caracterización de los polímeros	24
3.12.1. Determinación del peso molecular	24
3.12.2. Espectroscopia de infrarrojo	26
3.12.3. Calorimetría diferencial de barrido	27
3.12.4. Punto de fusión	28
3.12.5. Punto de cristalización y por ciento de cristalinidad	28
3.12.6. Temperatura de transición vítrea	29
3.13. Técnicas de caracterización de asfaltos modificados	29
3.13.1. Temperatura de ablandamiento	30
3.13.2. Penetración	32
3.13.3. Microscopia de fluorescencia	33

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	34
4.1. Asfalto AC-20	34
4.2. Polímeros comerciales utilizados	35
4.3. Preparación de la mezcla	36
4.4. Proceso de mezclado	38
4.5. Prueba de Temperatura de Ablandamiento	40
4.6. Prueba de Penetración	42
4.7. Prueba de Microscopia de Fluorescencia	44
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
6. CONCLUSIONES	64
7. BIBLIOGRAFÍA	66
8. APÉNDICE	68

1. INTRODUCCIÓN

El asfalto es un material bituminoso de color café oscuro constituido principalmente por asfaltenos, maltenos, resinas y aceites, elementos que proporcionan características de consistencia, aglutinación y ductilidad ¹.

Normalmente a temperatura ambiente lo encontramos en forma semisólida, al calentarse el asfalto se ablanda gradualmente hasta alcanzar un fase líquida. De acuerdo al método de obtención los asfaltos se pueden clasificar en asfaltos derivados del petróleo y los asfaltos naturales¹.

Los asfaltos más utilizados en el mundo hoy en día, son los derivados del petróleo, los cuales se obtienen por medio de un proceso de destilación industrial de crudo. Representan más del 90 % de la producción total de asfaltos.

Normalmente se observa que el asfalto es un material viscoelástico, es decir que presenta un comportamiento viscoso y elástico, dependiendo de la temperatura, del tiempo y del tipo de carga al que este sometido. A temperaturas suficientemente bajas y grandes esfuerzos, el asfalto se comporta esencialmente como un sólido quebradizo. Al incrementarse la temperatura y reducirse la carga, las propiedades viscosas del asfalto se hacen evidentes. A altas temperaturas y largos tiempos de carga, el asfalto es esencialmente un líquido viscoso ².

Debido a este comportamiento se dice que el asfalto es un material muy susceptible a los cambios de temperatura, además de que sufre envejecimiento y es afectado por la oxidación. En consecuencia sus propiedades termomecánicas son relativamente pobres.

Por lo anterior y debido a los problemas a los que nos enfrentamos en su uso como pavimento; como son los factores de tráfico (número de automóviles, cargas más pesadas, entre otros) se ha presentado la necesidad de reducir costos en el mantenimiento de pavimentos (menos desgaste) por lo cual el asfalto ha sido modificado utilizando diversos materiales con el fin de mejorar sus propiedades termomecánicas.

Entre las búsquedas que se realizan al modificar el asfalto es cambiar algunas de las propiedades del mismo asfalto, tales como⁴:

- Mayor resistencia a la fisuración y susceptibilidad térmica.
- Resistencia a la deformación permanente.
- Mayor resistencia al envejecimiento.

De ahí que la mezcla de asfalto con polímeros es una manera de obtener asfaltos con mejores propiedades termomecánicas que las del asfalto precursor.

En general se ha visto que los SBS son buenos modificadores de asfaltos, a causa de su composición química, características físicas y estructura molecular. Pero últimamente entre los estudios más recientes en la utilización de estos termoplásticos (SBS), se ha visto que los copolímeros en bloque (SBS) tienden a degradarse durante la producción y tratamiento de los Asfaltos Modificados¹⁰.

Ya que estos copolímeros poseen enlaces insaturados de polibutadieno, que permiten la degradación del polímero cuando es expuesto a agentes atmosféricos, agentes mecánicos, y otros ambientes donde se puede ver involucrado el polímero SBS, esto explica la creciente demanda para polímeros saturados con capacidades modificadores similares a los SBS.

Desde esta perspectiva, los copolímeros SB Y SBS saturados en su parte butadiénica pueden ser una interesante opción. Estos pueden ser producidos por una simple hidrogenación¹².

Consecuentemente, se decidió estudiar la modificación de asfalto AC-20 de Salamanca con polímeros de características moleculares bien definidas (polímeros modelo). Que consisten en tres polímeros comerciales (Solprene) del tipo SBS y 6 polímeros parcialmente hidrogenados, obtenidos estos últimos mediante la hidrogenación parcial de los polímeros comerciales.

De esta manera se dispuso de una variedad de polímeros con propiedades químicas y estructurales diferentes, que permitieron observar el efecto de algunas de las características moleculares de los polímeros modelo sobre las propiedades del asfalto modificado. Permitiendo contrastar el comportamiento termomecánico de los copolímeros SBS con los mismos copolímeros pero parcialmente hidrogenados.

Con base en la información obtenida se trató de demostrar el efecto que tienen el peso molecular, la arquitectura y microestructura del polímero sobre la resistencia termomecánica del asfalto modificado, cabe mencionar que un factor muy importante en este estudio es el efecto y el porcentaje de la hidrogenación del polímero precursor.

2. OBJETIVO

Conocer el comportamiento y efecto de la modificación de asfalto AC-20 de Salamanca México, utilizando 3 polímeros comerciales del tipo SB y SBS, con características químicas y estructurales diferentes, y 6 polímeros parcialmente hidrogenados, obtenidos estos últimos mediante la hidrogenación parcial de los polímeros comerciales. Estudiar el efecto de la hidrogenación de los polímeros comerciales, cuando estos se utilizan para modificar asfaltos.

Caracterizándolos por medio de técnicas convencionales como:

- Temperatura de Ablandamiento
- Penetración
- Microscopía de Fluorescencia.

2.1. Objetivos Particulares

- Preparar asfaltos modificados con asfaltos AC-20 de Salamanca, México con copolímeros modelo del tipo SB y SBS.
- Preparar mezclas de asfalto-polímeros empleando concentraciones al 3 y 10% en peso de cada polímero.
- Observar el efecto de la hidrogenación en los polímeros utilizados para la modificación de asfaltos.
- Estudiar el efecto de que tienen las características químicas como lo son el peso molecular y la estructura de los polímeros, en la modificación de asfalto.
- Caracterizar los asfaltos modificados por medio de técnicas tales como: temperatura de ablandamiento, penetración y microscopía de fluorescencia.

3. ANTECEDENTES

3.1. Definición asfalto ASTM

Asfalto: Material aglomerante sólido o semisólido, de color que varia de negro a pardo oscuro y que se licua gradualmente al calentarse, cuyos constituyentes predominantes son betunes que se dan en la naturaleza en forma sólida o semisólida, o se obtienen de la destilación del petróleo, o combinaciones de estos entre si con el petroleo¹.

3.2. El asfalto

El asfalto es un material bituminoso de color café oscuro constituido principalmente por asfaltenos, resinas y aceites (Figura 1), elementos que proporcionan características de consistencia, aglutinación y ductilidad; es sólido o semisólido y tiene propiedades parecidas al cemento a temperaturas ambientales normales².

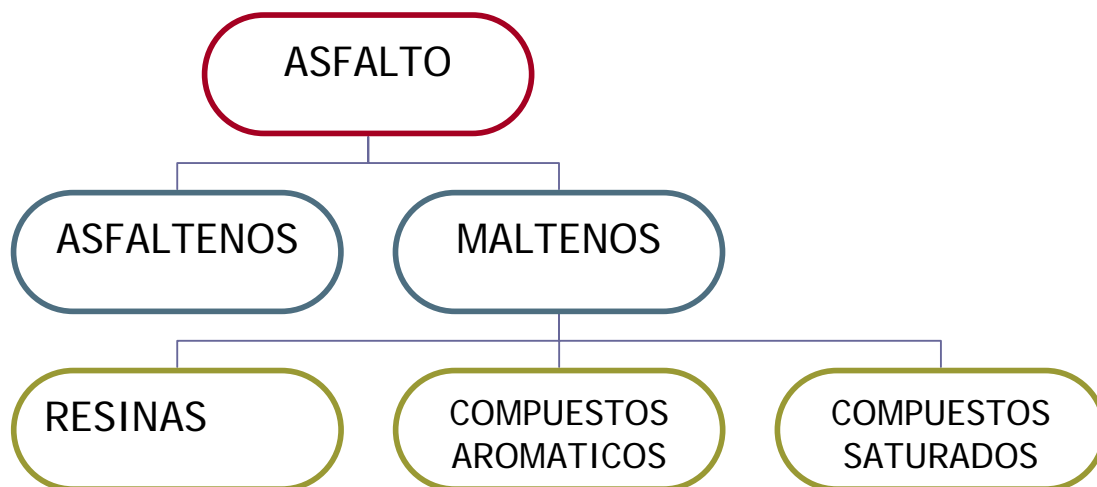


Figura 1 Composición del asfalto

El asfalto es un material adhesivo, resistente, impermeable y durable, además de que otorga cierta flexibilidad a la mezcla de agregados minerales con los que es usualmente combinado³; debido a esto y a su bajo costo, este material es ampliamente utilizado para la construcción de carreteras, adhesivos, impermeabilizantes, mastiques, selladores, etc., destacando entre ellos el uso del asfalto en pavimentación.

Al calentarse el asfalto se ablanda gradualmente hasta alcanzar una fase líquida. De acuerdo al método de obtención los asfaltos se pueden clasificar en asfaltos derivados del petróleo y los asfaltos naturales¹.

3.2.1. Asfaltos naturales

Los asfaltos naturales se han producido a partir del petróleo, pero por un proceso natural de evaporación de fracciones volátiles, los asfaltos naturales se dan cuando el petróleo al subir a la superficie terrestre a través de las grietas queda bajo la acción de agentes atmosféricos como el viento y el sol. Debido a esto, se produce una separación de los gases y los aceites más ligeros.

Luego de esta "refinación natural" queda un residuo de mayor viscosidad. Esta formación natural, ha dado origen a yacimientos naturales en los cuales se puede encontrar asfalto en forma pura ó contaminado con materias extrañas, tales como sustancias minerales, agua y otros. El principal yacimiento de asfalto natural se encuentra en la isla Trinidad cerca de la Costa de Venezuela⁴.

También los asfaltos naturales aparecen impregnando los poros de algunas rocas, denominándose rocas asfálticas. Por lo mismo se encuentran mezclados con elementos minerales, como pueden ser

arenas y arcillas entre otras impurezas, para después tener que someterse a posteriores procesos de purificación, para poder ser utilizados. En la actualidad este tipo de asfalto por cuanto carece de uniformidad de sus componentes y pureza, por lo cual no son muy utilizados.

3.2.2. Asfaltos derivados del petróleo

Los asfaltos más utilizados en el mundo hoy en día son los derivados del petróleo, los cuales se obtienen por medio de un proceso de destilación industrial de crudo. Representan más del 90% de la producción total de asfaltos.

El petróleo crudo extraído de los pozos, es sometido a un proceso de destilación (figura 2), en el cual se separan las fracciones livianas como nafta y keroseno de la base asfáltica mediante la vaporización, fraccionamiento y condensación de las mismas. En consecuencia, el asfalto es obtenido como un producto residual del proceso anterior.

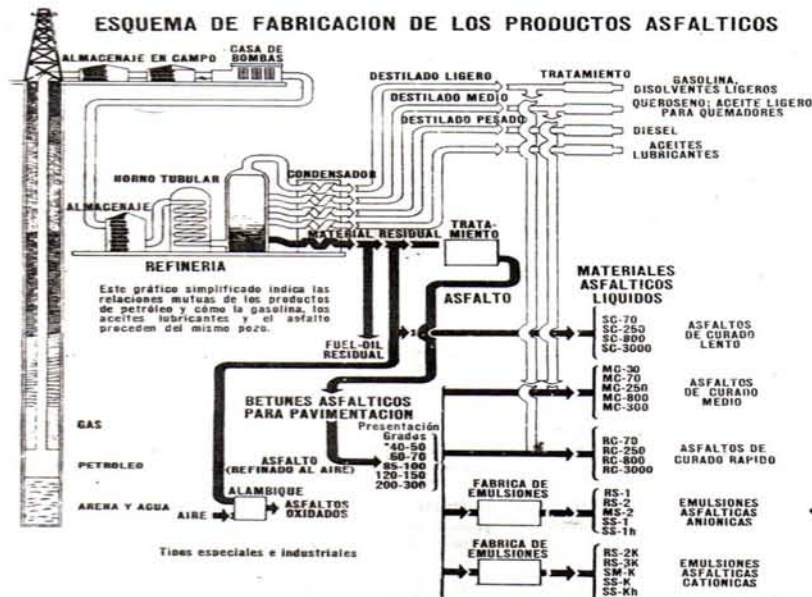


Figura 2 Forma esquemática del proceso de refinación del petróleo⁵

3.3. Composición del asfalto (figura 1)

El asfalto es considerado un sistema coloidal complejo de hidrocarburos, en el cual es difícil establecer una distinción clara entre una fase continua y una fase dispersa.

Entre los factores que afectan la composición de los asfaltos se puede mencionar: al crudo del cual proviene y al proceso de refinación empleado en las refinerías de petróleo en el que se procesa.

En cuanto a su composición, el asfalto es una mezcla química compleja de moléculas, principalmente hidrocarburos, con cantidades mínimas de grupos funcionales que contienen átomos de azufre, nitrógeno y oxígeno. Además contiene trazas de metales (menos del 1%) como vanadio, níquel, hierro, magnesio y calcio. El estudio de los asfaltos ocupa algunos métodos para su identificación de componentes, uno de esos métodos lo es el análisis de Corbett⁶.

De acuerdo al análisis de Corbett, basado en el tratamiento de asfalto con n-heptano, el asfalto se puede separar en sus dos componentes principales: asfaltenos y maltenos, (figura 1):

Los asfaltenos (figura 3) constituyen la fracción insoluble en n-heptano, son compuestos altamente polares, son sólidos a temperatura ambiente. Contienen principalmente átomos de carbono e hidrogeno; además, pequeñas cantidades de nitrógeno, azufre y oxígeno¹⁶.

Los maltenos (figura 3) son la fracción soluble en n-heptano y están formados por aceites y resinas.

Los asfaltenos no son solubles en los maltenos, pero las resinas los mantienen en suspensión formando un sistema coloidal; su contenido se asocia a la dureza que presenta un asfalto. Por lo tanto, un incremento en la cantidad de asfaltenos produce un asfalto con valor bajo de penetración y un valor alto de temperatura de ablandamiento¹⁶.

Las resinas mantienen a los asfaltenos en solución coloidal y están compuestos principalmente de carbono e hidrogeno, con pequeñas cantidades de oxígeno, azufre y nitrógeno. Son sólidas o semisólidas a temperatura ambiente y de naturaleza muy polar.

Los aceites son el medio en el que se encuentran las resinas y los asfaltenos y se dividen en: compuestos aromáticos y compuestos saturados¹⁶.

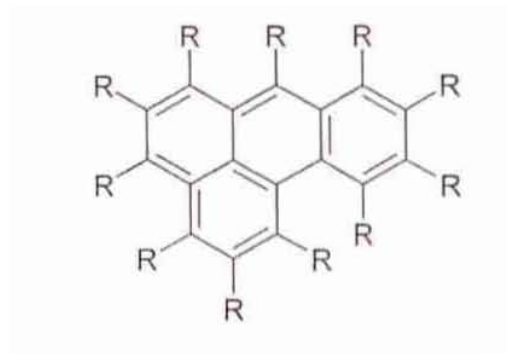
Los compuestos aromáticos comprenden a los compuestos naftenicos aromáticos y representan la mayor proporción del medio en el cual se encuentran dispersos los asfaltenos. Son líquidos viscosos color café oscuro y consisten en cadenas de carbono no polares en las cuales domina el sistema de anillos insaturados. Además influyen en la facilidad que tiene un asfalto para admitir polímeros modificadores.

Finalmente, los compuestos saturados (figura 3) comprenden a los hidrocarburos alifáticos con ramificaciones junto con compuestos alquil-naftenicos y algunos compuestos alquil –aromáticos. Son aceites viscosos no polares.

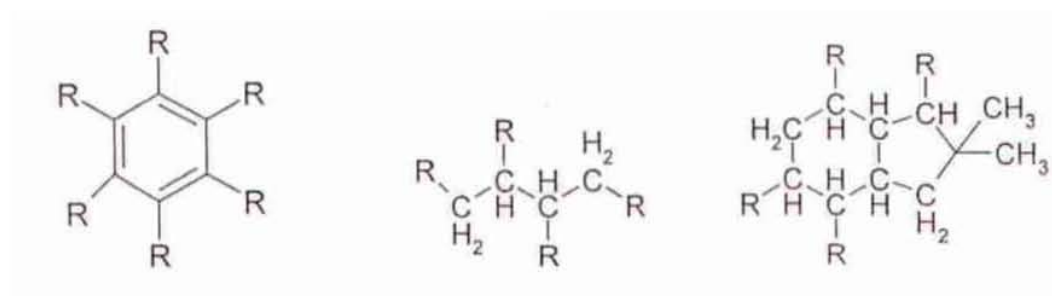
Las moléculas que constituyen un asfalto pueden ser clasificadas en dos categorías: polares y no polares. Las moléculas polares

forman una red y dan al asfalto sus propiedades elásticas. Las moléculas no polares forman el cuerpo alrededor de la red contribuyen a las propiedades viscoelásticas del asfalto. En las siguientes figuras se presentan ejemplos de las estructuras químicas que se han propuesto para representar a los compuestos aromáticos, saturados y asfaltenos que constituyen al asfalto.

Se han desarrollado modelos para describir la constitución del asfalto. Para fines prácticos de este trabajo se considerara el siguiente modelo que se menciona a continuación.



a) Estructura de los asfaltenos



b) Maltenos: aromáticos y saturados

Figura 3 a) Estructura de asfaltenos; b) Maltenos: aromáticos y saturados

3.4 Modelo Miscelar

Un modelo para explicar la estructura del asfalto es el modelo miscelar, en este modelo Nellensteyn considera al asfalto constituido por grandes moléculas de asfaltenos rodeadas por aromáticos polares y no polares, todo ello suspendido en aceites saturados (maltenos).

De acuerdo con este modelo los asfaltenos son partículas grasas pegajosas sólidas discretas, de alta viscosidad que proveen elasticidad, resistencia y adhesión al asfalto.

Los maltenos constituyen la fase continua del asfalto, son la fracción soluble en n-heptano, tienen color café oscuro, están formados por resinas aromáticas y aceites saturados. Las resinas (aromáticos) son partículas semisólidas o sólidas a temperatura ambiente, las cuales son fluidas cuando se calientan y frágiles cuando se enfrían; proveen ductilidad y viscosidad. Los aceites saturados son líquidos incoloros solubles en la mayoría de los disolventes⁹.

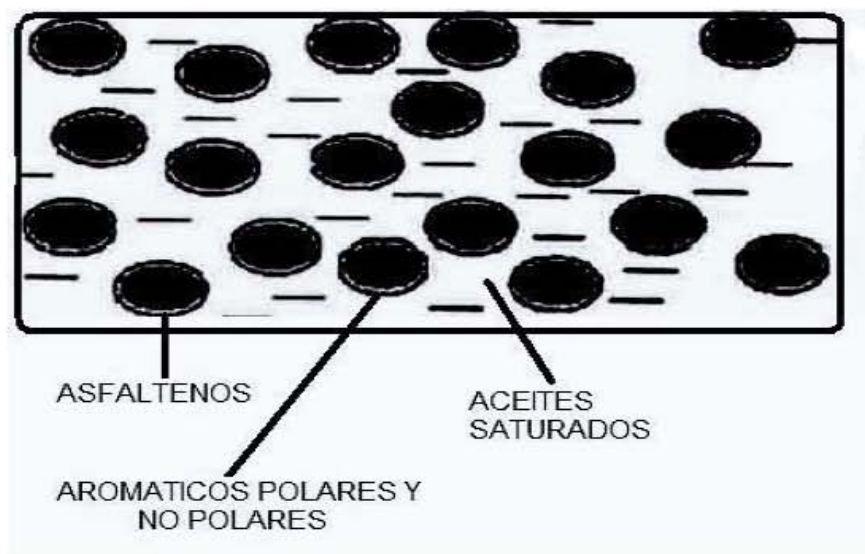


Figura 4 Modelo miscelar del asfalto

3.5. Características del asfalto

El asfalto es un líquido viscoso constituido esencialmente por hidrocarburos o sus derivados como ya se ha hablado de él anteriormente, a continuación se enlistan algunas de sus características¹⁵:

- a) Durabilidad. Capacidad para mantener sus propiedades con el paso del tiempo y la acción de agentes envejecedores.
- b) Susceptibilidad Térmica. Variación de sus propiedades con la temperatura.
- c) Pureza. Definición de su composición química y el contenido de impurezas que posee.

3.6. Asfaltos modificados

La microestructura del asfalto queda definida por las interacciones físicas y químicas que existen entre las moléculas que lo forman. Los enlaces físicos que mantienen unidas a los diferentes tipos de moléculas son relativamente débiles, y son fáciles de romper por calentamiento o por la aplicación de un esfuerzo, lo cual explica la naturaleza viscoelástica del asfalto.

Debido a que el asfalto utilizado en pavimentación es sometido a diferentes condiciones de temperatura y carga, es necesario que dicho asfalto presente la resistencia necesaria para soportar los esfuerzos generados por la expansión y contracción térmica, también a los esfuerzos de carga a los cuales el asfalto es sometido, así como a los factores de degradación ambiental como lo es la oxidación.

Por lo cual se ha buscado mejorar sus propiedades intrínsecas. Una de las soluciones ha sido agregar ciertos materiales para que interactúen física o químicamente con las moléculas del asfalto, cambiando sus propiedades naturales¹⁰.

Entre los materiales que se han agregado se encuentran los polímeros, estos modificadores por lo general se aplican directamente al asfalto.

3.7. Asfaltos modificados con polímeros

Los objetivos que se persiguen con la modificación de los asfaltos con polímeros, es contar con asfaltos más viscosos a temperaturas elevadas para reducir las deformaciones permanentes de las mezclas, que componen las capas o superficies de rodamiento, aumentando la rigidez. También se busca disminuir el fisuramiento por efecto térmico a bajas temperaturas y por fatiga, aumentando su elasticidad. Además se busca contar con un ligante de mejores características adhesivas.

Uno de los efectos principales de añadir polímeros a los asfaltos es el cambio en la relación viscosidad/temperatura, sobretodo en el rango de temperatura de servicio de las mezclas asfálticas⁹.

Es importante tener en cuenta que un solo material no mejora todas las propiedades de la mezcla asfáltica, provocando entonces la necesidad de estudiar varios tipos de materiales o aditivos, para encontrar su mejor aplicación en cada caso.

Entre los polímeros que se utilizan para modificar el asfalto se encuentra el polietileno, polipropileno, polímeros de SBS

(copolímeros estireno-butadieno-estireno), SB (copolímeros estireno butadieno), EVA (etileno vinil acetato) y otros materiales como fibras poliméricas.

Cabe enfatizar que los polímeros en bloque (copolímeros), constituyen la categoría más usada de polímeros para la modificación de asfalto, entre los cuales los copolímeros SBS son los más usados¹¹.

Ya que estos polímeros son elastómeros, y estos por sus características: son materiales poliméricos cuyas dimensiones pueden tener un gran cambio cuando se le aplica una tensión y retoman sus dimensiones originales cuando se elimina la tensión, siempre y cuando esta fuerza sea aplicada dentro del rango elástico del material

3.8. Utilización de polímeros hidrogenados

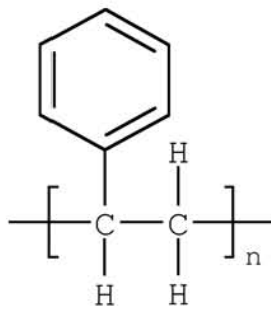
Los copolímeros SBS en general son buenos modificadores de asfaltos, a causa de su composición química, características físicas y estructura. Pero últimamente entre los estudios más recientes en la utilización de estos copolímeros (SBS), se ha visto que estos copolímeros, tienden a degradarse durante la producción y tratamiento de los asfaltos modificados. Ya que estos copolímeros poseen enlaces insaturados que son sujetos a reaccionar, durante procesos térmicos y mecánicos cuando se utilizan estos polímeros, cambiando sus propiedades¹².

Se ha visto que los enlaces de polibutadieno insaturados que poseen los polímeros SBS, permiten la degradación del polímero cuando es expuesto a agentes atmosféricos, agentes mecánicos, y otros ambientes donde se puede ver involucrado el polímero SBS,

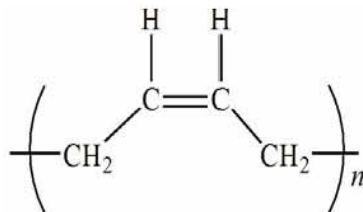
esto explica la creciente demanda para polímeros saturados con capacidades modificadores similares a los SBS.

Desde esta perspectiva, SBEBS (poliestireno-bloque-polibutadieno-bloque-polietileno-bloque-polibutadieno-bloque-poliestireno)¹².

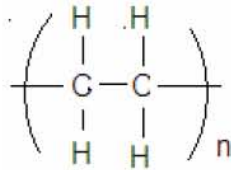
Pueden ser producidos por una simple hidrogenación de SBS, siendo estos una interesante opción para que se utilicen en la modificación de asfaltos.



Estructura química del poliestireno



Estructura química del polibutadieno



Estructura química del polietileno

Estructuras químicas de cada especie presentes en el copolímero SBEBS.

3.9. Comportamiento mezcla asfalto-polímero

Se ha visto que cuando se adiciona un polímero al asfalto caliente, el polímero absorbe los maltenos del asfalto y se hincha varias veces respecto a su volumen inicial⁹.

A ciertas concentraciones de polímero (alrededor del 5% al 6% en peso). Se puede formar una red polimérica continua en el seno del asfalto; la cual modifica significativamente las propiedades del asfalto tales como viscosidad y susceptibilidad a la temperatura.

La cantidad de polímero que se agrega al asfalto es una variable importante en la producción de asfaltos modificados, ya que se requiere de una cantidad mínima necesaria de polímero para obtener un asfalto modificado con las propiedades deseadas; pero si se adiciona una cantidad excesiva de polímero, disminuye la compatibilidad entre ellos, resultando en una separación de fases lo cual puede ocasionar una pérdida de las propiedades deseables⁹.

El comportamiento o propiedades de los asfaltos modificados cambian en función de la relación del polímero/asfalto, y en términos generales, se pueden distinguir dos extremos: uno el del asfalto no modificado, y otro que corresponde al punto donde se invierten las fases, el cual se presenta cuando el contenido de polímero es tal, que llega a ser el polímero la fase continua y el asfalto la fase dispersa, y esto implica un cambio sustancial en las propiedades físicas de la mezcla, a tal grado que esta mezcla exhibe propiedades similares a las del polímero¹⁰.

Además cabe mencionar que las características moleculares de un polímero determinan su comportamiento macroscópico y así como la facilidad para incorporarse y poder modificar a los asfaltos, ya

que la dispersión de un polímero puede ser mucho más fácil cuando se utiliza un polímero con una estructura del tipo lineal que un polímero utilizado del tipo ramificado⁹.

Se ha observado que las mezclas hechas con SBS lineales presentan una mayor estabilidad en el almacenamiento que las realizadas con SBS ramificado. La diferencia se atribuye a la dispersión que se logra del polímero en el asfalto.

Finalmente se puede decir que algunos de los principales factores que determinan el grado de dicha incorporación son las siguientes:

- Naturaleza química del asfalto.
- Características moleculares de los polímeros modificadores
- Condiciones de producción del asfalto modificado; composición de la mezcla, tiempo, temperatura y velocidad de corte durante el mezclado.
- Condiciones de almacenamiento del asfalto modificado.
- Condiciones de aplicación del asfalto modificado.

3.10. Características generales de los polímeros

Las estructuras químicas moleculares de los polímeros son las que determinan el comportamiento macroscópico del mismo.

Los polímeros son compuestos químicos de elevado peso molecular, formados por la repetición sucesiva de grupos estructurales más sencillos denominados monómeros, estos compuestos se distinguen por tener una masa molar grande, que abarca desde miles a millones de gramos¹³.

Los polímeros pueden formarse y ordenarse como homopolímeros donde solo existe solamente un tipo de monómero formando al polímero y un único orden como lo muestra la cadena donde cada letra representa al monómero mencionado¹³.

A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A

También pueden ordenarse como copolímeros, es decir, que dos o más monómeros forman al polímero, como se muestra en el siguiente esquema.

A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-A-A-A-B

Los copolímeros de acuerdo a su acomodo en el espacio de las partes que lo constituyen (monómeros), pueden ordenarse de tres formas distintas:

Alternado: A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B

En bloque: A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-B-B

Aleatorio: A-A-B-A-B-A-B-B-A

También la caracterización y clasificación de polímeros se puede realizar por su estructura macromolecular, sus propiedades útiles como materiales, su composición y estructura química, así como su comportamiento frente a la temperatura entre otras.

Según su estructura:

Hablando en términos de su estructura macromolecular los polímeros pueden presentar muy variadas estructuras pero en general se puede hablar de cuatro estructuras básicas¹⁴:

- Lineal (figura 5),
- Ramificados (figura 6)
- Injertados (figura 7)
- Reticulados (figura 8)

Así mismo estas estructuras pueden combinarse para formar estructuras mas especificas como puede ser el caso de los polímeros ramificados en estrella (figura 9).

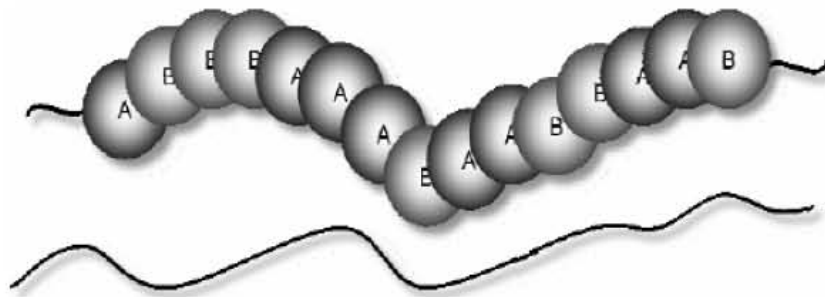


Figura 5 Polímero lineal¹⁴.

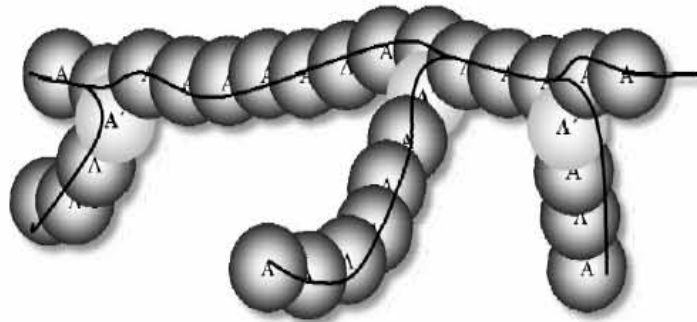


Figura 6 Polímero ramificado¹⁴

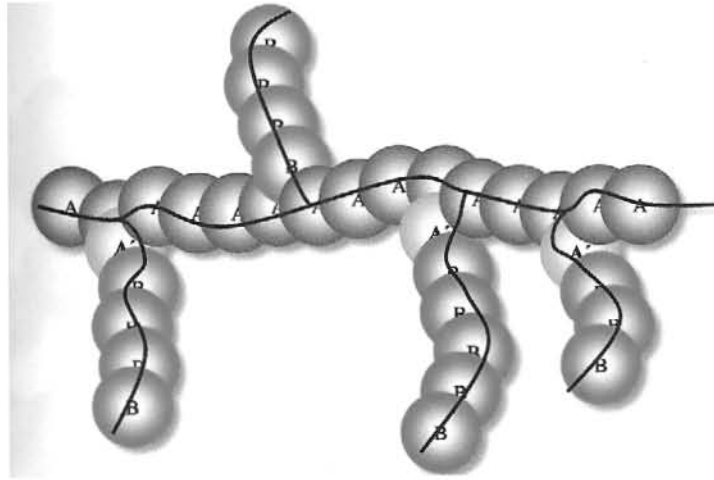


Figura 7 injertado ¹⁴

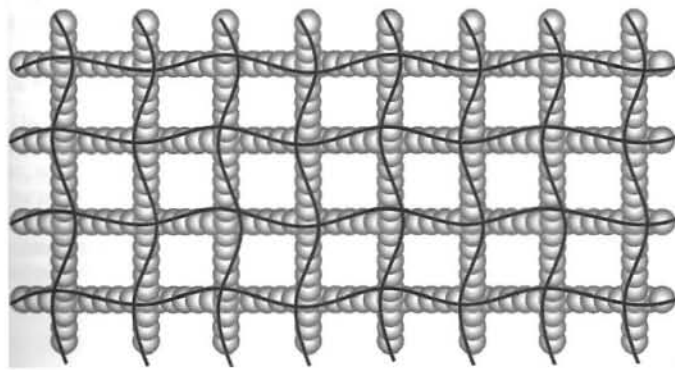


Figura 8 reticulado ¹⁴

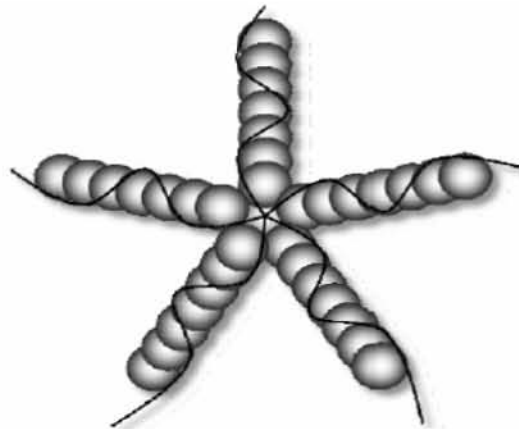


Figura 9 Polímero ramificado en estrella ¹⁴.

3.11. Polímeros hidrogenados

Básicamente la hidrogenación es la adición de hidrógeno molecular a las dobles ligaduras carbono – carbono.

Esta hidrogenación se realiza en los polímeros que poseen estructuras insaturadas, un ejemplo de estas insaturaciones la poseen los polímeros SBS en la estructura del butadieno.

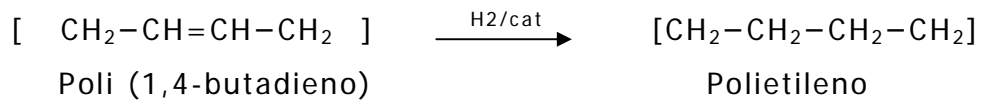
Los polímeros hidrogenados nacen de la necesidad de cambiar la estructura de los polímeros precursores dado que los polímeros no hidrogenados son fácilmente atacados en sus enlaces insaturados por agentes ambientales, estos se vuelven frágiles pues se promueven entrecruzamientos no deseados.

En general los polímeros hidrogenados respecto a sus polímeros precursores presentan cambios significativos en sus propiedades químicas y físicas; dado que se afecta su estructura química al romper las dobles ligaduras, lo que también afecta su estructura física¹⁴.

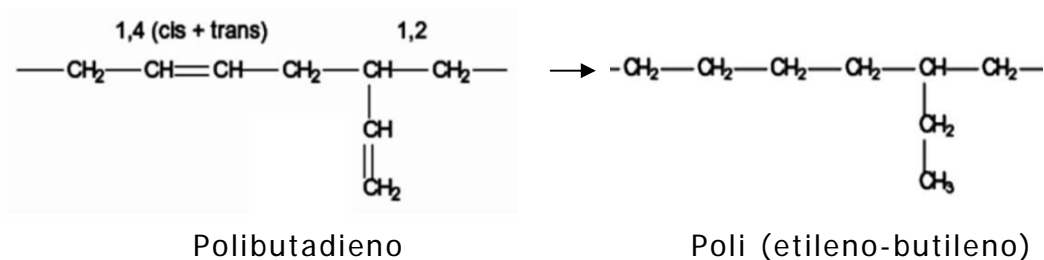
Como consecuencia de lo anterior, se ha procurado modificar este tipo de polímeros mediante la saturación de las dobles ligaduras de la porción butadiénica para obtener materiales termoplásticos con características distintas e interesantes respecto a las de los polímeros precursores, (no hidrogenados), entre las que destacan las siguientes:

Mejora en las propiedades químicas y mecánicas de los polímeros; alta resistencia al medio ambiente, al calor, al aceite, incremento en el esfuerzo de tensión¹⁴.

Por ejemplo una de las hidrogenaciones que se puede dar es cuando un polibutadieno con alto porcentaje de unidades 1,4, al ser hidrogenado completamente, es transformado en un polímero semicristalino similar en propiedades y estructura al polietileno.



Mientras que la hidrogenación total de polibutadieno con cantidades moderadas de unidades 1,2 (7-10% en peso) produce un elastómero comparable al poli (etileno-butileno).



A medida que el grado de saturación se incrementa, la rigidez del polibutadieno es mayor; esto se debe a que la cadena polimérica adquiere un arreglo más regular, lo que provoca un mejor empacamiento de las cadenas dentro de la matriz polimérica.

La forma de saber el grado de hidrogenación, así como las características moleculares de los poliedros hidrogenados utilizados, se evalúa por medio de diferentes técnicas:

3.12. Técnicas de caracterización de los polímeros

3.12.1. Determinación del peso molecular

La determinación del peso molecular es muy importante, uno de los métodos más utilizados para la determinación de la distribución de pesos moleculares y pesos moleculares promedio es la cromatografía de permeación en gel (GPC)¹⁴.

La cromatografía de permeación en gel o GPC (siglas en inglés) también es conocida como cromatografía de exclusión de tamaño debido a que su principio es separar a las moléculas de acuerdo a su tamaño molecular en solución. Las muestras en solución se introducen en una columna empacada con un material poroso y fluyen a través de ella por efecto de una fase móvil (solvente).

El principio de la separación se basa en la diferencia de tamaño de las cadenas, pues las cadenas más pequeñas se alojarán en los poros del material de empaque y tardarán más tiempo en salir de la columna que las moléculas con cadenas más grandes, por lo que se puede decir que las columnas son selectivas en relación al tamaño y por consecuencia al peso molecular.

Estrictamente hablando, la separación está basada en el volumen hidrodinámico de las moléculas, el cual es el tamaño resultante de las cadenas en solución, más que en el peso molecular por sí mismo, pues las moléculas de polímero están solvatadas en el solvente lo que provoca que las moléculas pequeñas difundan a través de los poros de las partículas en gel y las más grandes difunden deficientemente y salen primero.

La mayoría de las columnas utilizan como empaque partículas de gel de poliestireno-divinil-benceno entrecruzado las cuales funcionan para separar polímeros con pesos moleculares entre 10^3 y 10^7 . Acoplado al GPC se requiere un detector para monitorear continuamente la concentración de las moléculas de soluto en el solvente y permitir así el análisis de los constituyentes en el compuesto. Los tipos más comunes de detectores son el diferencial del índice de refracción y el de espectroscopia de ultravioleta o infrarrojo, y seguido de este se encuentra un integrador para calcular la curva de distribución (figura 10).

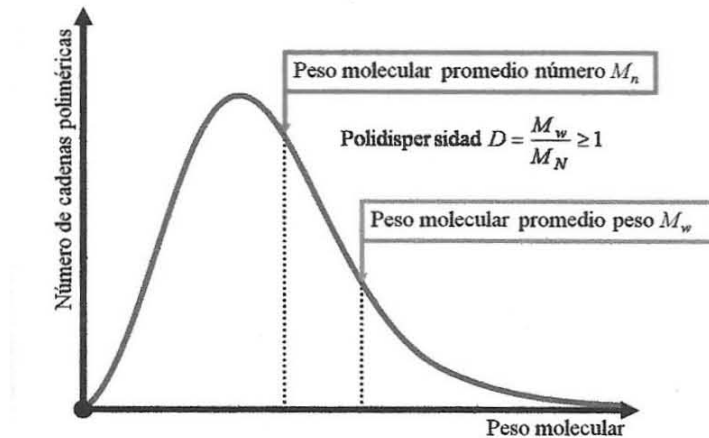


Figura 10 Curva de distribución de polímeros¹⁴

Aunque el GPC separa moléculas de acuerdo a su tamaño, no proporciona valores absolutos de peso molecular, si no valores relacionados con estándares de polímeros de pesos moleculares conocidos, los cuales son analizados bajo las mismas condiciones (columna, solvente y temperatura).

3.12.2 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier "FT-IR" (por sus siglas en ingles)

La técnica espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier "FT-IR" se basa en cuantificar la cantidad de radiación infrarrojo absorbida por la muestra a analizar y consta, hablando en lo general, de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector¹⁴. (Figura 11).



Figura 11 Esquema de un infrarrojo con transformada de Fourier con interferómetro de Michelson.

La zona de radiación infrarroja abarca las radiaciones con longitudes de onda desde $0.5\mu\text{m}$ hasta 1mm ; pero solamente, la región entre 2 y $20\mu\text{m}$, conocida como la de infrarrojo medio, es de interés en el análisis de compuestos orgánicos.

Los enlaces químicos entre los átomos de una molécula se encuentran en vigorosas vibraciones, estas vibraciones pueden ser de dos tipos: tensión o flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre los átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre los dos enlaces y son de cuatro tipos: tijereteo, balanceo, aleteo y torsión. Cualquier cambio en la

amplitud de estas vibraciones da lugar a un pico de absorción del espectro.

La luz infrarroja esta en el mismo intervalo de frecuencia que la molécula en vibración, de manera que se irradia una molécula con radiación IR, esta absorberá aquellas frecuencias de luz que sean exactamente iguales a las frecuencias de vibración de los distintos enlaces que constituyen la molécula. Por lo tanto, la interacción de la radiación IR con los compuestos orgánicos, da lugar a una excitación de las vibraciones de los enlaces químicos conllevando una absorción de energía a longitudes de ondas específicas para cada enlace.

El espectro IR de un compuesto es la representación de la absorción que ocurre en la región infrarroja en función de la frecuencia de radiación. La cantidad de radiación absorbida se mide como porcentaje de la transmitancia "T". Teniendo en cuenta que cada grupo funcional tiene una absorción característica, a una longitud determinada, a partir del espectro podremos identificar los grupos funcionales de cada compuesto¹⁴, (figura 12).

Pico (cm ⁻¹)	Asignación de vibración
970	CH de 1,4 <i>trans</i> (-CH=CH-)
920	CH ₂ de 1,2 (-CH=CH ₂)
750	CH de 1,4 <i>cis</i> (-CH=CH-)

Figura 12 Longitud de onda de las vibraciones de los grupos funcionales presentes en los polímeros hidrogenados.

3.12.3 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica en la que se hace un barrido de temperatura con una determinada "rampa de calentamiento" (X°C/min.); con lo cual, se puede cuantificar el

calor que acepta una muestra debido a la diferencia entre esta y el blanco. Mediante esta técnica se pueden observar y cuantificar puntos de fusión "Tf", puntos de cristalización, el porcentaje de cristalinidad así como temperaturas de transición vítrea "Tg".

Estos puntos se pueden diferenciar determinando la derivada de su comportamiento térmico. Así la Tg se encuentra justo en un cambio brusco de pendiente de negativa a positiva, una cristalización se encuentra justo cuando la pendiente es cero entre dos cambios de pendiente; uno que pasa de positivo a negativo y el otro de negativo a positivo y un punto de fusión está donde la pendiente es cero y se encuentra entre dos cambios de pendiente; uno que pasa de negativo a positivo y el otro de positivo a negativo.

3.12.4. Punto de fusión

El punto de fusión de un material es la temperatura a la cual la fase sólida entra en equilibrio con la fase líquida.

3.12.5. Punto de cristalización y porcentaje de cristalinidad

El punto de cristalización, es el punto en el cual el material cristalino o semicristalino cambia a una morfología amorfa (dígase que sus partículas constitutivas no están empaquetadas en un arreglo regular y ordenado).

Con el fin de establecer una medición, lo que se hace, es comparar en porcentaje el material de interés respecto a un estándar.

3.12.6. Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea o T_g es la temperatura a la que se da una pseudotransición termodinámica, este tipo de transición se observa en materiales vítreos, entre un estado líquido y otro aparentemente sólido, este aparentemente sólido no está en equilibrio termodinámico, por lo tanto, el material es considerado un líquido subenfriado (que fluye a velocidades extremadamente lentas), con movimientos en sus segmentos prácticamente congelados.

Tanto los polímeros amorfos como los semicristalinos presentan T_g , por otro lado, los polímeros cristalinos solo presentan punto de fusión (T_f).

La T_g es un valor de extrema importancia en la ingeniería de polímeros, pues indica la temperatura de trabajo del polímero y por ende determina si puede ser utilizado para una aplicación¹⁴.

3.13. Caracterización de los asfaltos modificados

Técnicas de caracterización de los asfaltos modificados:

La caracterización de un asfalto consiste en utilizar distintas técnicas para determinar las propiedades tanto de los materiales precursores como de los asfaltos modificados. La caracterización de un asfalto modificado nos da información acerca de las características finales del mismo.

A nivel industrial, la caracterización del asfalto modificado se lleva a cabo mediante técnicas empíricas tales como: Temperatura de Ablandamiento, Penetración y Viscosidad Aparente. Sin embargo en

trabajos de investigación cada vez es mas frecuente recurrir a técnicas científicas para el análisis del asfalto modificado, como el análisis reologico, cromatografía por permeación en gel, espectroscopia por infrarrojo y microscopia de fluorescencia.

A continuación se presenta una breve explicación de las técnicas de caracterización utilizadas.

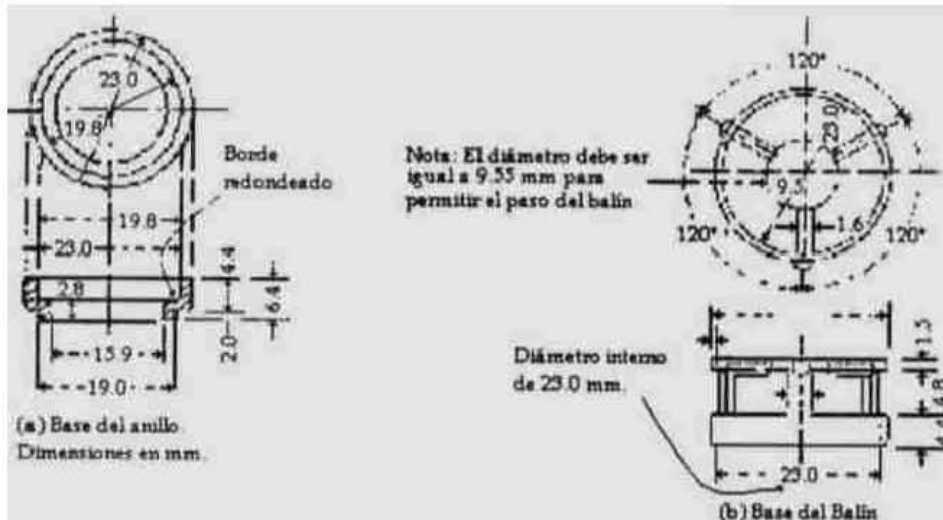
3.13.1. Temperatura de ablandamiento

Esta técnica nos permite determinar Temperatura de ablandamiento, parámetro indicativo de la capacidad que tiene un asfalto a fluir a temperaturas elevadas.

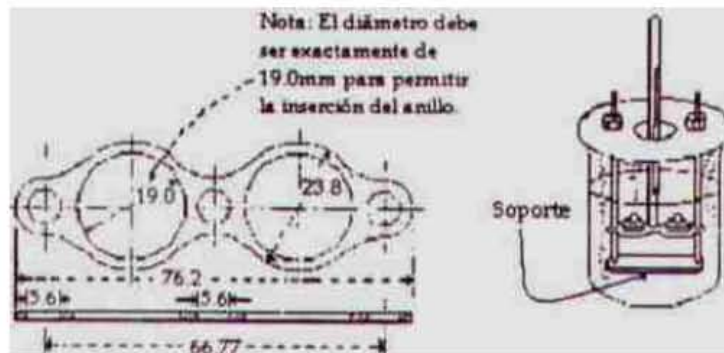
El método consiste en llenar con el asfalto dos anillos de latón de dimensiones conocidas, los anillos se ponen en un soporte de aluminio sobre los cuales se ponen dos balines de masa conocida. Este sistema se sumerge en un baño que se calienta gradualmente. Como liquido para el baño se utiliza etilenglicol por tener las propiedades físicas adecuadas para esta prueba¹⁷. El baño se debe someter a una agitación constante.

La temperatura del baño se eleva gradualmente (comenzando a temperatura ambiente, 25°C aproximadamente) hasta que el balín atraviese el anillo y toque el fondo del soporte. La temperatura en la cual el balín toca la parte inferior del soporte es denominada temperatura de ablandamiento.

En la figura 13 se presenta esquematizado el equipo utilizado en la determinación de la temperatura de ablandamiento, así como las dimensiones de cada uno de sus componentes.



a) Base del anillo; b) Base del balín



c) Sistema de ensamblado del soporte

Figura 13 Equipo utilizado en la prueba de temperatura de ablandamiento

3.13.2. Penetración

La penetración es usada como una prueba de consistencia, mediante ella se determina la distancia que penetra una aguja de dimensiones conocidas (figura 14), en una muestra de asfalto bajo condiciones específicas de temperatura, carga y tiempo¹⁸.

El penetrometro es un aparato que permite asir una aguja de acero de características medidas que se encuentran en la figura, al soporte se le coloca un peso de $50 \pm 0.05\text{g}$ para realizar la prueba. La distancia que la aguja logra penetrar se reporta de décimas de milímetro (1/10 mm).

La muestra de asfalto debe estar colocada en un recipiente plano de aproximadamente 1cm de profundidad. Es necesario realizar esta prueba a temperatura constante, lo cual se logra sumergiendo la muestra en un baño de agua que se encuentre a 25°C . Se realizan 10 determinaciones en toda la superficie. El tiempo de carga al que fue sometido el asfalto es de 5 segundos.

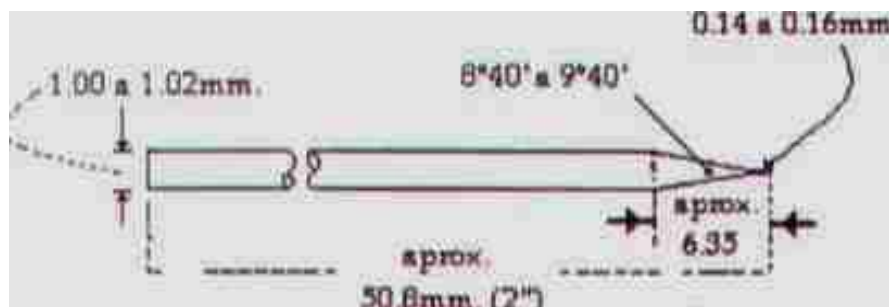


Figura 14 Aguja utilizada en la prueba de penetración

3.13.3. Microscopia de fluorescencia

La microscopia de fluorescencia nos permite observar tanto la distribución del polímero como su compatibilidad con el asfalto, aprovechando que estos materiales responden de manera muy diferente al ser excitados con radiación de longitud de onda conocida. En este caso el componente que flúórese es un polímero observándose en color blanco mientras que el asfalto se observa como un fondo en calor negro.

Entre las mezclas asfálticas, se hace una distinción entre:

- i) Mezclas cuya fase continúa es una matriz polimérica en la cual glóbulos de asfalto se encuentran dispersados.
- ii) Mezclas en las que la fase continua es una matriz de asfalto en las que se encuentran dispersas las partículas del polímero.

En esta técnica la muestra es iluminada con luz de pequeña longitud de onda (por ejemplo: luz ultravioleta o azul). Parte de esta luz es absorbida por la muestra y reemitida como fluorescencia.

Las características del asfalto modificado con polímeros, tales como distribución del tamaño de partícula y la proporción en que se hincha el polímero, pueden ser evaluadas por medio del análisis de la imagen.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. Asfalto AC-20

Los asfaltos se pueden obtener en distintas composiciones; esto se logra variando las proporciones en las que se encuentran los asfaltenos y maltenos¹⁶.

La composición del asfalto utilizado AC-20 de Salamanca, es aproximadamente: 20% de asfaltenos, 80% de maltenos. Es importante mencionar, que si se desea obtener asfaltos con una menor cantidad de asfaltenos que aquellos que conforman el AC-20, es necesario agregar maltenos en la proporción requerida. Por el contrario, si deseamos obtener un asfalto con mayor contenido de asfaltenos que aquellos que conforman el AC-20, es necesario agregar asfaltenos al AC-20. Por consecuencia la composición de los asfaltos se encuentra en función de las cantidades relativas de maltenos y asfaltenos.

En la tabla 1 se muestran las características de los polímeros comerciales utilizados en la modificación de asfalto. Estos son los polímeros precursores para las hidrogenaciones que se le hacen a cada uno, y así obtener la variedad de polímeros con los cuales se realizaron las modificaciones en este trabajo.

4.2. Polímeros Comerciales Utilizados

Copolímero (Comercial)	Arquitectura	Peso molecular (aproximado) (g/mol)	% Bloque Estireno	% Estireno
1205	Lineal	90000	17,5	25
1430	Lineal	240000	30	40
411	Estrella	360000	17.5	30

Tabla 1 características moleculares de los polímeros^{14, 20}.

El porcentaje de estireno en bloque se refiere a que hay un porcentaje de estireno reunido en un solo bloque y el restante se encuentra distribuido al azar entre los bloques de butadieno.

Copolímero (Comercial)	Aplicaciones Principales
1205	Modificación de asfalto, utilización en resinas, relleno de juntas, calzado y adhesivos.
1430	Modificación de asfalto, utilización en el calzado.
411	Modificación de asfaltos, utilización en el calzado, artículos técnicos, modificación de plásticos, adhesivos.

Tabla 2 aplicaciones principales de los polímeros²⁰.

4.3. Preparación de la mezcla

En la elaboración de los asfaltos modificados las condiciones de agitación, tiempo y temperatura son determinantes para obtener una mezcla homogénea. Generalmente los sistemas se preparan disolviendo una cantidad conocida de polímero en asfalto líquido a una temperatura entre 175 y 205°C, agitando con un agitador tipo propela (marca IK, submarca Yellow Line Ost 20 digital), a 500 rpm.

Las horas empleadas para el proceso de agitación y mezclado son 4 horas.

Para la modificación del asfalto AC-20, se midieron los pesos de las cantidades de asfalto y polímero para obtener un porcentaje en peso deseado.

En el siguiente procedimiento se describe este cálculo:

80 gr. polímero = 100% w/w mezcla

$$\begin{aligned} 100 \text{ \% peso} &\rightarrow 80 \text{ g} \\ 3 \text{ \% peso} &\rightarrow x \\ x &= \frac{(80 \text{ g} * 3 \text{ \% peso})}{100 \text{ \% peso}} \\ x &= 2.4 \text{ g} \end{aligned}$$

$$3 \text{ \% peso polímero} = 2.4 \text{ g}$$

$$97 \text{ \% peso AC-20} = 77.6 \text{ g}$$

Cabe mencionar que el tamaño en que el polímero se debe adicionar es en forma de gránulos muy pequeños, para facilitar el proceso de mezclado, y así obtener una mezcla homogénea entre el polímero y el asfalto.

Debido a que es difícil obtener cantidades finas de polímero se decidió utilizar ciclohexano para poder disolver el polímero en este¹⁶, y así permitir una incorporación más fácil del polímero al asfalto. Ya que los polímeros utilizados son plásticos duros difícil de transformar en pequeñas partículas.

El ciclohexano solo sirve como disolvente, este no reacciona con el polímero ni cambia las propiedades químicas del polímero ni las de la mezcla deseada.

La mezcla de disolución de polímero en ciclohexano se hace con anticipación de 2 días, antes de hacer el mezclado de asfalto-polímero, para obtener una buena disolución del polímero.

4.4. Proceso de Mezclado

La figura 14 muestra el equipo ocupado para darle el tratamiento termomecánico al asfalto con el polímero.

- El asfalto es calentado dentro de un recipiente metálico (5cm diámetro y 10cm de fondo) sumergido en un baño de aceite, calentándolo directamente en un parilla y controlando la temperatura con la ayuda de un reóstato.
- A una temperatura aproximadamente de 60°C, se agrega la mezcla ciclohexano-polímero al asfalto, de tal forma que el producto final tenga las concentraciones en peso de polímero requeridas.
- Inmediatamente después de agregar la mezcla ciclohexano polímero se incrementa la temperatura hasta 180°C, evaporando el ciclohexano hasta solo quedar un sistema de polímero - asfalto.
- La muestra se sometió a una agitación uniforme de 500 rpm.
- El proceso de mezclado dura 4 horas a presión atmosférica. Manteniendo la temperatura de en un intervalo de aproximadamente 175 °C- 180°C.
- Inmediatamente después de las 4 horas de mezclado se preparan un anillo y un recipiente metálico, para vaciar el

asfalto modificado y para poder caracterizarlo con las pruebas que se mencionan más adelante.



a)



b)

Figura 15 a) Equipo ocupado en el mezclado del asfalto con polímero, b) anillo y charola para vaciar el AM.

4.5. Prueba Temperatura Ablandamiento

Esta prueba se realizó mediante las especificaciones mencionadas por el estándar ASTM D-36. (Ver apéndice). Para la realización de las pruebas de Temperatura de Ablandamiento se utilizó el equipo mostrado en la figura 15, equipo de temperatura de ablandamiento el cual es propuesto por el estándar.

- Se preparan los anillos con asfalto modificado y se ensambla el equipo como lo muestra la figura 16.
- El líquido en el cual se realiza la prueba es etilenglicol, para obtener un rango de temperaturas de aplicación y medición más amplio.
- Se empieza la observación a temperatura ambiente.
- El líquido utilizado se calienta lentamente con agitación para obtener una temperatura homogénea en todo el líquido.
- Se determina la temperatura en la cual el asfalto modificado recorre una distancia de 1 pulgada desde el anillo hasta la base siguiente.
- Cada muestra de asfalto soporta una bola de acero de peso conocido.

- El punto de ablandamiento es reportado como la temperatura a la cual el contenido de los dos anillos (asfalto) se ablanda lo suficiente para permitir que cada balín, envuelto en el asfalto, caiga en una laminilla a una distancia de una pulgada.

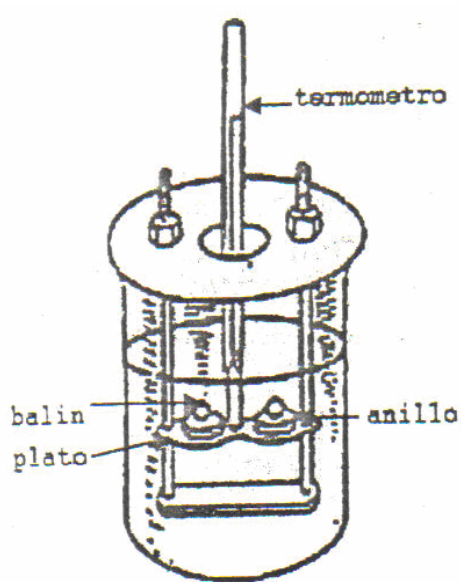


Figura 16 Equipo utilizado para la prueba de Temperatura de Ablandamiento

4.6. Prueba de penetración

Esta prueba se realizó mediante las especificaciones mencionadas por el estándar ASTM D 5 -86 (ver apéndice).

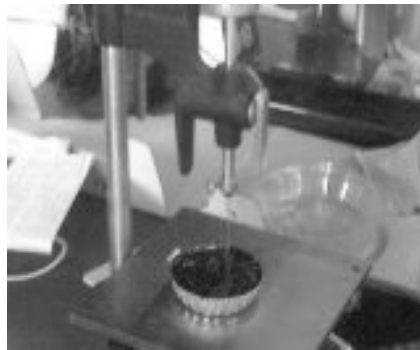
En esta prueba se utiliza un penetrómetro universal (figura 16), así como una aguja recomendada por el estándar ASTM D5-86.

- Las muestras utilizadas se colocan en un baño de agua para homogeneizar la temperatura de estas. Y así poder obtener las mediciones a una temperatura conocida.
- La aguja se coloca lo más cercana a la superficie del asfalto, para evitar la pérdida de tiempo, y así poder realizar una medición con un tiempo de aplicación de la aguja más precisa.
- Se realiza la observación aplicando la presión de la aguja durante 5 segundos.
- Por cada muestra se tomaron 5 datos, midiendo la penetración de la aguja en 5 segundos.
- Las observaciones se realizan en diferentes puntos de la superficie del asfalto, para obtener mediciones de diferentes

puntos de la muestra y así poder caracterizar mejor al asfalto modificado.



a)



b)

Figura 17 a) Penetrómetro recomendado por el estándar, (b) aplicación de la aguja en la muestra.

4.7. Microscopía de fluorescencia

Este método es usado para observar la compatibilidad y dispersión del polímero modificador en el asfalto.

Entre las mezclas asfálticas se hace una distinción entre dos casos extremos:

- a) Mezcla cuya fase continua es una matriz polimérica, en la cual el asfalto se encuentran disperso.
- b) Mezcla en la que la fase continua es una matriz de asfalto, en las que se encuentran dispersas partículas de polímero.

En esta técnica la muestra es iluminada con luz de pequeña longitud de onda (ultravioleta o azul). Parte de esta luz es absorbida por la muestra y remitida por la misma muestra como fluorescencia¹⁹.

Las características del asfalto modificado con polímeros, tales como la distribución de polímero, el tamaño de la partícula y la proporción en la que se hincha el polímero, pueden ser evaluadas por medio de este análisis.

- La prueba se desarrolla en el microscopio de fluorescencia y se realizan 2 observaciones de cada muestra.
- Se trata de enfocar superficies distintas para poder obtener una caracterización del acomodo del polímero dentro del asfalto.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los asfaltos modificados que se obtuvieron ocupan la nomenclatura como se muestra en el ejemplo, esta nomenclatura se usa para poder hacer el análisis y la caracterización de los sistemas asfalto - polímero obtenidos.

P1=1205
P2=1430
P3=411

Grado de Hidrogenación	
S/Hidrogenar	1
Hidrogenado	2
> Hidrogenado	3

Tabla 3 Grado de Hidrogenación

Ejemplo P1-1 = Polímero 1205 sin hidrogenar

P1-2 = Polímero 1205 hidrogenado

P1-3 = Polímero 1205 con la mayor hidrogenación.

AC-20 = Asfalto AC-20 sin modificar.

AM = Asfalto Modificado

TA = Temperatura de Ablandamiento

PE = Penetración

Grado de saturación alcanzado en los polímeros

En la tabla 3 y 4 se muestra el grado de hidrogenación alcanzado en los distintos polímeros.

POLIMERO	GRADO DE SATURACION GLOBAL DE LAS MUESTRAS %
P1	0
P2	0
P3	0

Tabla 3 Saturación polímeros comerciales¹⁴

POLIMERO	GRADO DE SATURACION GLOBAL DE LAS MUESTRAS %
P1-1	0
P1-2	18.23
P1-3	41.36
P2-1	0
P2-2	0.81
P2-3	3.71
P3-1	0
P3-2	16.16
P3-3	42.3

Tabla 4 Saturación polímeros¹⁴

Temperatura de Ablandamiento

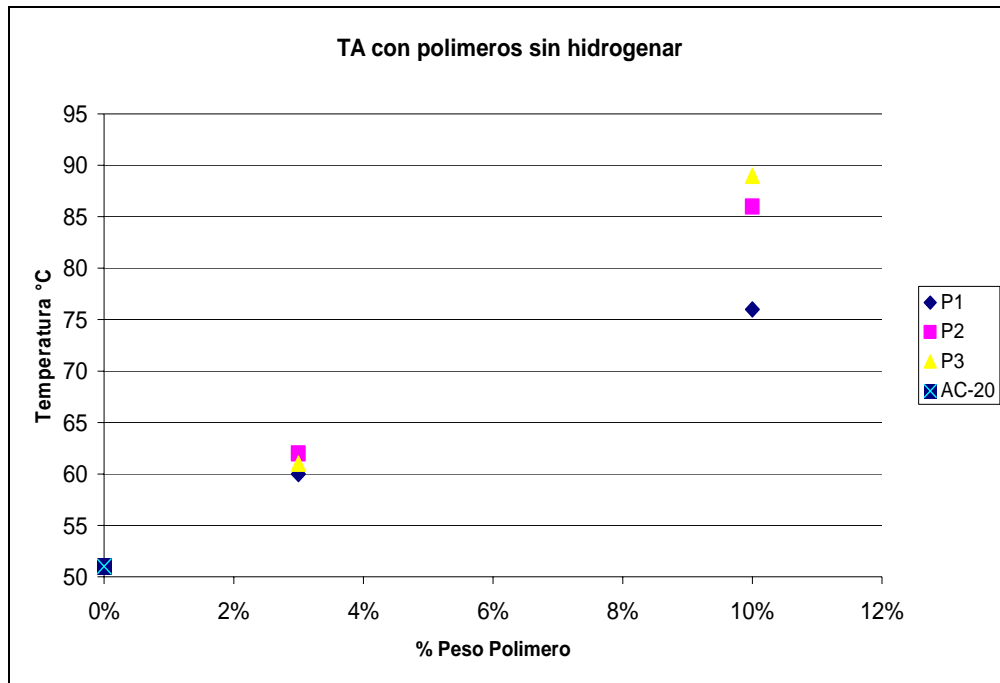


Figura 18

En la figura 18 se muestra la TA de asfalto solo y AM con 3 diferentes tipos de polímeros (P1, P2 y P3) a dos diferentes concentraciones (3 y 10 % peso).

En estos sistemas se utilizan los polímeros comerciales, donde:

- Se observa una mayor temperatura de ablandamiento del asfalto modificado respecto al asfalto sin modificar.
- Independientemente del polímero al incrementar la cantidad de polímero en el AM la TA aumenta.
- Se observa que los AM con polímeros a una concentración del 3% peso es muy parecida, ya que las temperaturas obtenidas están muy cerca ya que se encuentran dentro del rango de error de las mediciones experimentales como lo menciona el estándar¹⁷.

- En el AM al 10% peso de polímero se observa que el P1 es el que le confiere una menor resistencia al ablandamiento.
- A la concentración al 10 % peso de polímero el P3 de arquitectura en forma de estrella es el que ofrece mayor resistencia al ablandamiento.

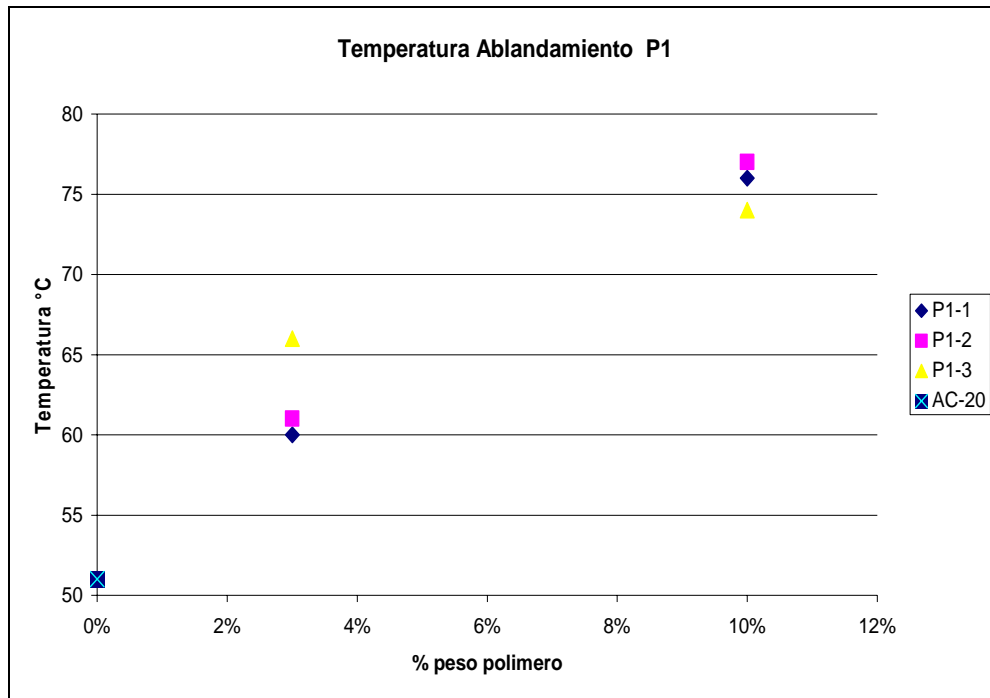


Figura 19

En la figura 18 se muestra la TA de asfalto solo y asfalto modificado con 3 diferentes tipos de polímeros (P1-1, P1-2, P1-3) a dos diferentes concentraciones (3 y 10 % peso).

Además los polímeros utilizados son las hidrogenaciones hechas al P1 que es el polímero precursor.

- La TA del asfalto sin modificar (AC-20) es menor que la TA del los AM con el polímero (P1-1) o parcialmente hidrogenados (P1-2 y P1-3); además la TA se incrementa conforme se incrementa la concentración del polímero.

- También se observa que la TA de las mezclas depende principalmente de la concentración de polímero, independientemente de que éste esté o no hidrogenado.
- Por lo tanto se puede concluir que el grado de hidrogenación que se alcanzó en P1 no tuvo un efecto sobre la TA de los AM.

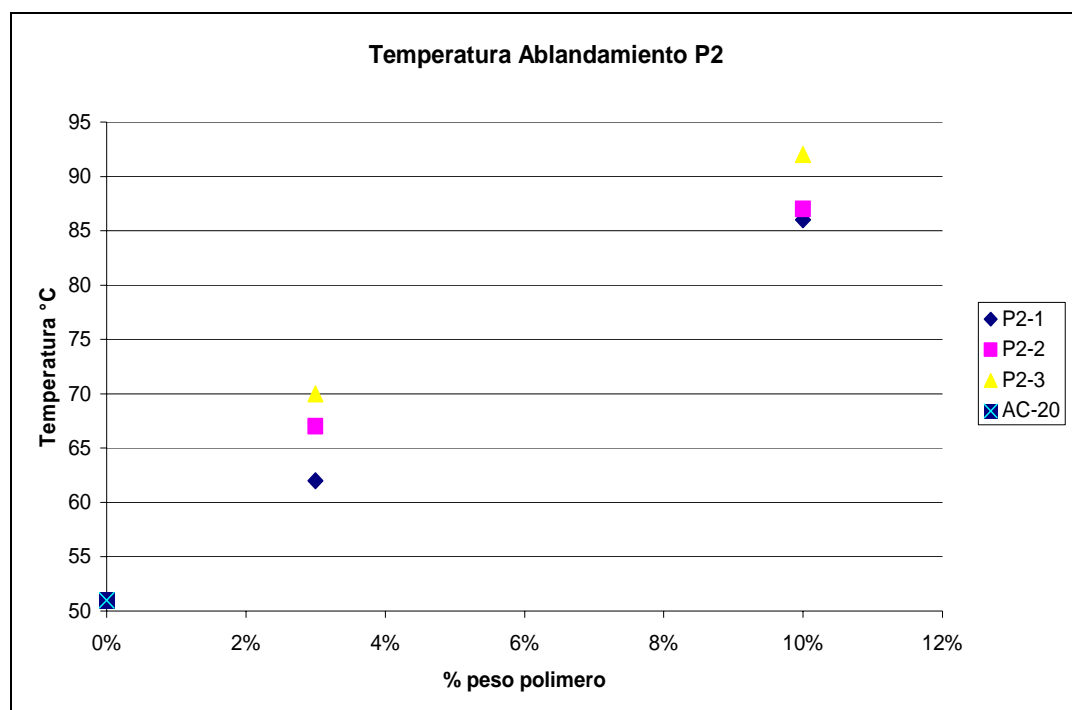


Figura 20

En la figura 20 se muestra la TA de asfalto solo y asfalto modificado con 3 diferentes tipos de polímeros (P2-1, P2-2, P2-3) a dos diferentes concentraciones (3 y 10 % w/w).

Además los polímeros utilizados son las hidrogenaciones hechas al P2 que es el polímero precursor.

- Se puede observar una mayor TA del AM respecto al asfalto sin modificar.

- El AM con el polímero de mayor hidrogenación (P2-3) es el que presenta una mayor resistencia térmica a las dos distintas concentraciones (3 % peso y 10 % peso).
- En general en estos datos se observa que el efecto de la hidrogenación en este polímero, muestra una mayor resistencia térmica del asfalto modificado. Sobretudo cuando el polímero utilizado es el que tiene la hidrogenación más alta.

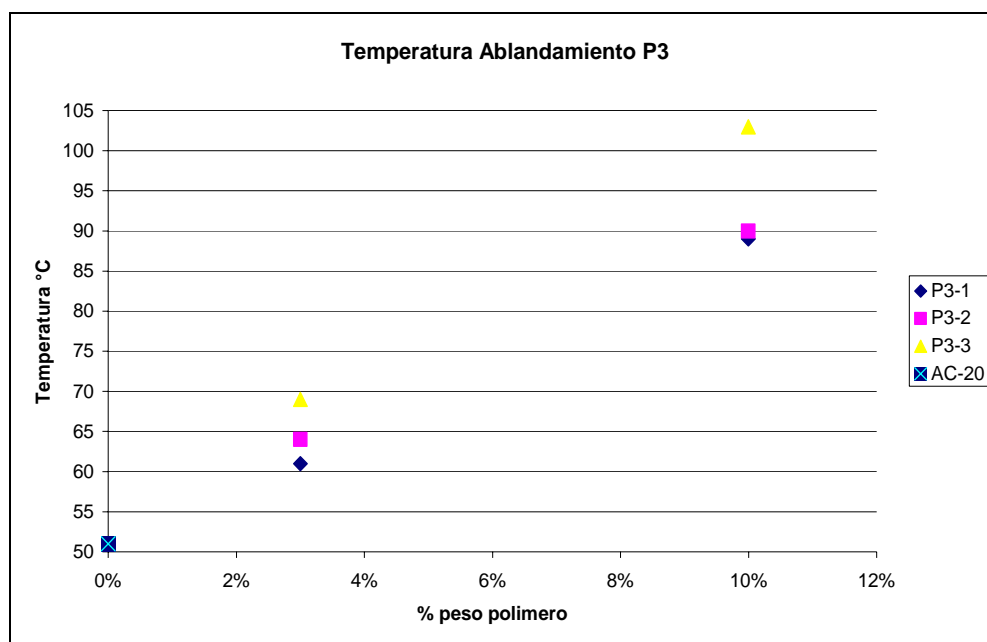


Figura 21

En la figura 20 se muestra la TA de asfalto solo y AM con 3 diferentes tipos de polímeros (P3-1, P3-2, P3-3) a dos diferentes concentraciones (3 y 10 % peso).

- Se observa una mayor TA del AM comparándolo con el asfalto sin modificar (AC-20).

- Independientemente del polímero al incrementar la cantidad de polímero en la muestra la TA aumenta.
- Se puede ver que cuando la hidrogenación es mayor en el polímero utilizado para modificar, la TA es mayor en el AM. Este efecto se observa en las dos concentraciones estudiadas (3 y 10 % peso).
- En la concentración al 10% peso es mas evidente este incremento ya que la diferencia entre las TA son mayores.
- Como se muestra en la grafica se nota que la modificación con el polímero con mayor hidrogenación (P3-3) le da una mayor resistencia térmica, de alrededor de 10°C en comparación con la TA del polímero precursor.
- En general en estos datos se observa que el efecto de la hidrogenación en este polímero, muestra una mayor resistencia térmica del asfalto modificado. Sobretudo cuando el polímero utilizado tiene la hidrogenación más alta (sistemas con P3-3).

Prueba de Penetración

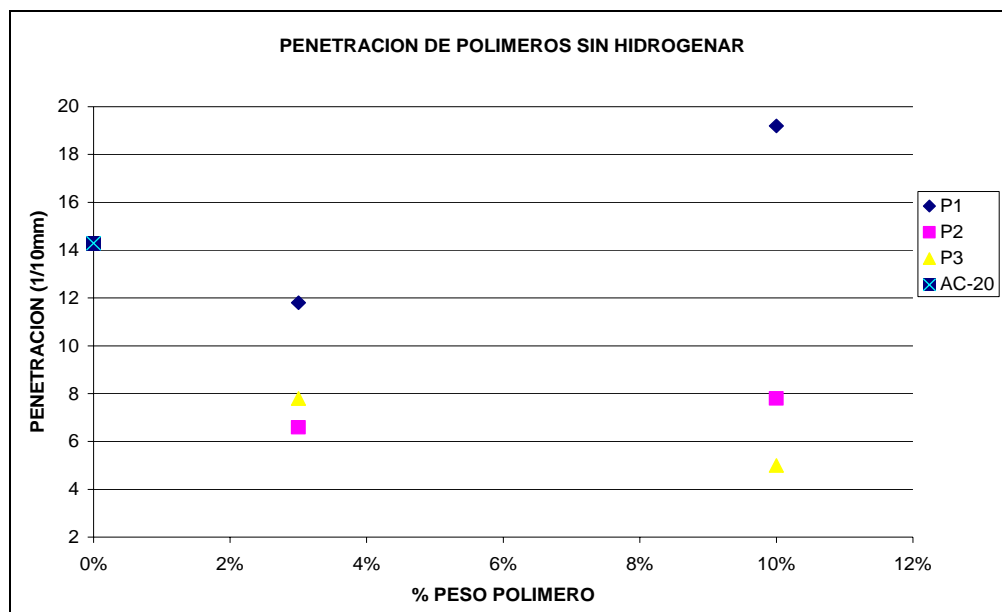


Figura 22

En la figura 22 se muestra las Penetraciones de asfalto solo y AM con 3 diferentes tipos de polímeros (P1, P2 y P3) a dos diferentes concentraciones (3 y 10 % peso).

- En las concentraciones al 3 % peso de polímero se observa una menor PE del AM respecto al asfalto sin modificar. No así en la concentración al 10 % peso ya que los únicos que mejoran la resistencia a la PE son el P2 y el P3.
- En el AM al 3 % peso de polímero se observa que el P2 y el P3 son los que confieren una mayor resistencia a la PE al AM.
- El P1 a la concentración al 10 % peso es el que muestra la menor resistencia a la penetración. Esto puede deberse a que a esta concentración ya puede existir una inversión de fases siendo el polímero la fase continua que predomina en el AM. Por lo anterior predominan las características del polímero en

la misma mezcla, las cuales a veces suelen ser un poco porosas. Haciendo que la aguja penetre un poco más dentro de las superficies donde se encuentra el polímero.

- El único polímero que mejora la PE a la concentración al 10 % peso comparadas con respecto a la concentración al 3 % peso fue el P3, recordando que este polímero es un polímero con una arquitectura tipo estrella.

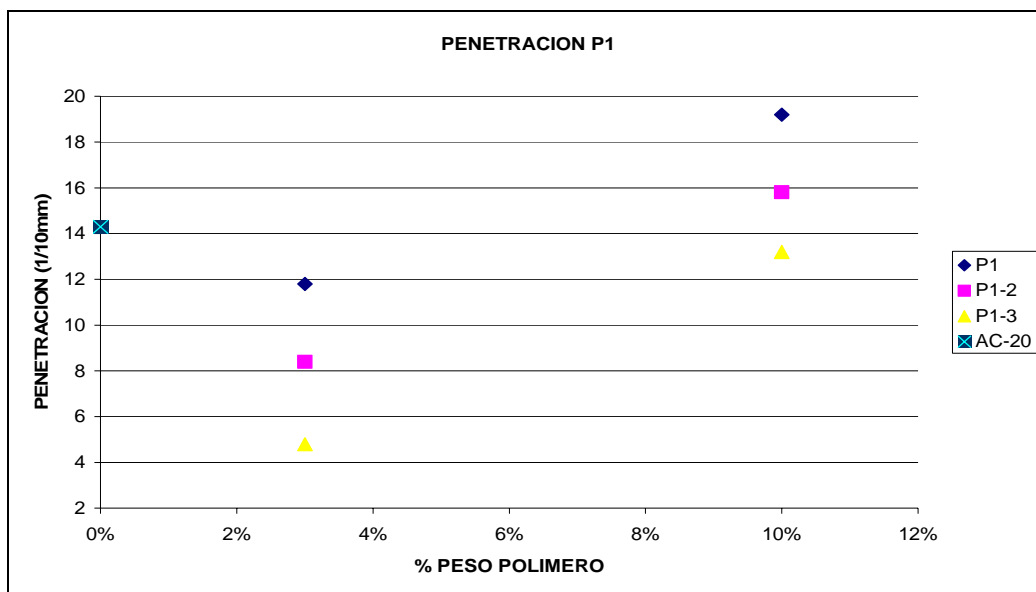


Figura 23

En la figura 23 se muestra la penetración de asfalto solo y AM con 3 diferentes tipos de polímeros (P1-1, P1-2, P1-3) a dos diferentes concentraciones (3 y 10 % peso)

- Se observa que los Asfaltos Modificados con los polímeros a una concentración del 3 % peso mejoran las resistencia a la PE del asfalto modificado, comparándola con el asfalto sin modificar.

- En la concentración al 3 % peso se ve que el polímero utilizado con mayor hidrogenación (P1-3) es el que le confiere una mayor resistencia a la PE.
- En las concentraciones al 10 % peso las penetraciones están en general por arriba de la penetración obtenida al 3 % peso de polímero. Comparando cada mezcla con el respectivo polímero utilizado.
- La PE se mejora con la hidrogenación. Teniendo una menor PE cuando la hidrogenación es mayor. Esta mejoría se nota en la misma concentración cuando se compara el grado de hidrogenación del polímero utilizado.
- Los AM con los 3 polímeros (P1-1, P1-2 y P1-3) a la concentración al 10 % peso muestran una alta PE. Esto puede deberse a que a esta concentración ya puede existir una inversión de fases, siendo el polímero la fase continua. Por lo mismo predominando en el AM las características del polímero.
- Este mismo efecto se observa que la PE se ve disminuida con el incremento de la hidrogenación, sabiendo que la hidrogenación modifica las características del mismo polímero precursor haciendo al polímero más rígido¹⁴.

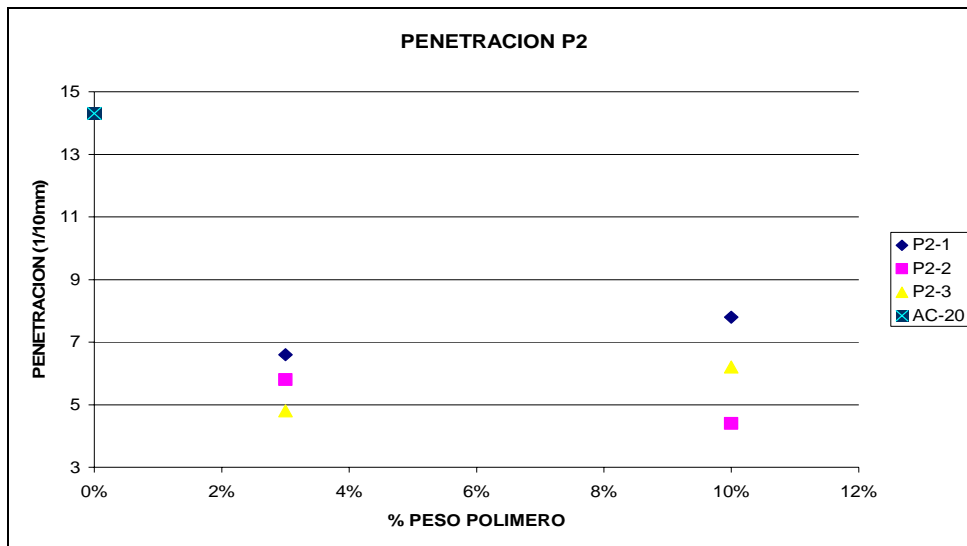


Figura 24

En la figura 24 se muestra la Penetración de asfalto solo y AM con los polímeros (P2-1, P2-2, P2-3) a dos diferentes concentraciones (3 y 10 % peso).

- Los AM con los polímeros a una concentración del 3 % peso y 10 % peso mejoran las resistencia mecánica a la PE del asfalto, comparada con el asfalto sin modificar (AC-20).
- De forma similar la PE se ve mejorada con la hidrogenación a una concentración al 3 % peso. Teniendo una menor PE cuando se utiliza el polímero con mayor hidrogenación (P2-3).
- Los AM con los polímeros a la concentración 10 % peso muestran una penetración mayor que la PE obtenida al 3 % peso polímero haciendo la comparación con el respectivo polímero utilizado.
- Esto puede deberse a que a esta concentración (10 % w/w), ya puede existir una inversión de fases siendo las

características del polímero las que predominan, haciendo que la aguja penetre más dentro de las superficies del polímero.

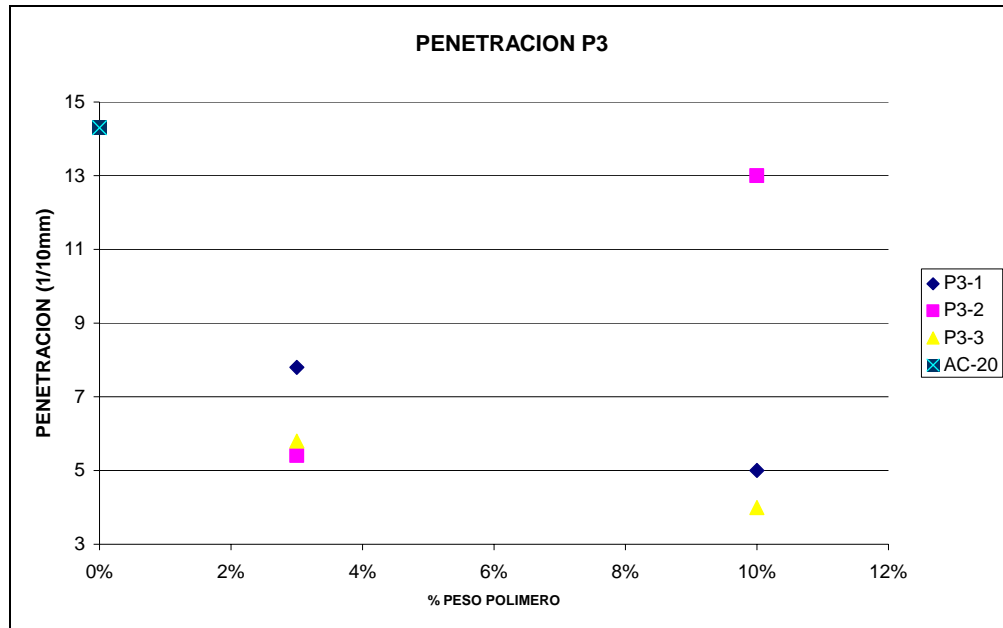


Figura 25

En la figura 25 se muestra la Penetración de asfalto solo y asfalto modificado con 3 diferentes tipos de polímeros (P3-1, P3-2, P3-3) a dos diferentes concentraciones (3 y 10 % peso).

- Los AM con los polímeros a una concentración del 3 % peso y 10 % peso muestran una menor PE comparada con el asfalto sin modificar (AC-20).
- La PE disminuye con la hidrogenación a una concentración al 3 % peso. Teniendo una menor PE cuando se utilizan polímeros hidrogenados.

- Los AM con polímeros a la concentración al 10 % peso mejoran la resistencia a la PE, permitiendo una menor PE comparándolo con la penetración que se obtuvo al 3 % peso polímero, además se observa que el AM con P3-3 es el que muestra una menor penetración siendo este polímero el que tiene una mayor hidrogenación.
- Esta disminución en la PE al 10 % peso polímero se puede asociar a que el polímero precursor es un polímero con una arquitectura del tipo estrella y que, la hidrogenación de este polímero hace a este mismo, un polímero mecánicamente mas duro, además sus enlaces saturados hacen que estos polímeros se hinchen menos en la mezcla, que el polímero precursor, haciendo que la aguja que penetra en la superficie choque con una muestra que es mas dura y menos porosa.

Fotos de microscopia del P1



Figura 26 P1-1 3% peso polímero

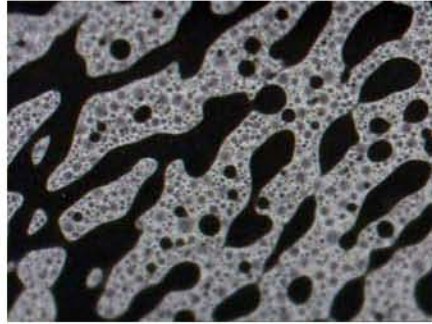


Figura 27 P1-1 10% peso polímero

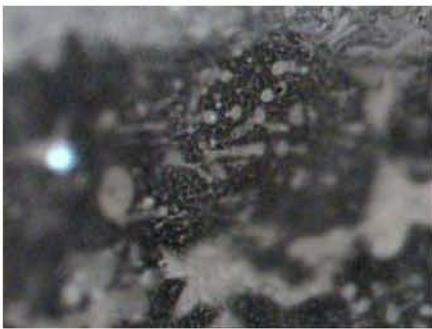


Figura 28 P1-2 3% peso polímero

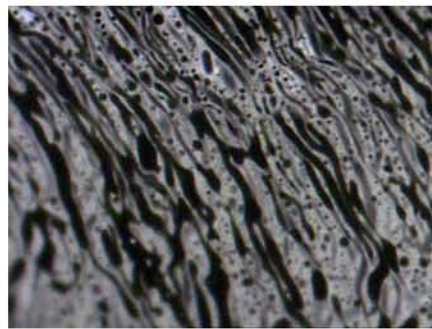


Figura 29 P1-2 10% peso polímero

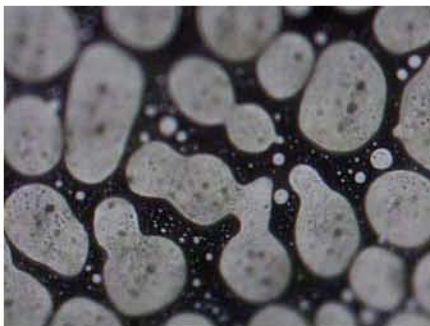


Figura 30 P1-3 3% peso polímero

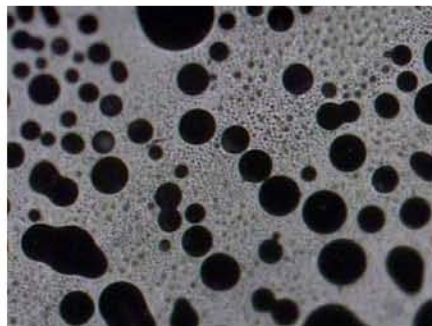


Figura 31 P1-3 10% peso Polímero

En las figuras (26 - 31) se muestran las morfologías de los asfaltos modificados con el P1 y sus respectivas hidrogenaciones.

- De estas figuras se observa que a la concentración al 3 % peso Polímero, el P1-3 es el que muestra una mayor distribución y un mayor tamaño, esto puede ser debido a que este polímero es el que absorbió la mayor cantidad de maltenos por consecuencia su volumen creció en mayor cantidad. Se puede ver que el polímero se encuentra disuelto en una zona negra (asfáltenos).
- A la concentración del 10 % peso de polímero en general en los 3 sistemas de AM se ve que los polímeros tienen una mayor distribución y una mayor cobertura de superficie en el área estudiada. Se ve además que el polímero forma una red continua localizándose en medio de estas redes, pequeñas superficies negras. En general se observa un aumento de la PE, y esto se debe a que la aguja utilizada en este tipo de pruebas mecánicas penetra en la superficie que ocupa el polímero siendo la superficie más porosa.

Fotos Microscopia del P2



Figura 32 P2-1 3% peso polímero



Figura 33 P2-1 10% peso polímero



Figura 34 P2-2 3% peso polímero



Figura 35 P2-2 10% peso polímero



Figura 36 P2-3 3% peso polímero



Figura 37 P2-3 10% peso polímero

En las figuras (32-37) se muestra las morfologías de los asfaltos modificados con el P2 y sus respectivas hidrogenaciones.

- Las figuras muestran en general que el P2 y sus respectivas hidrogenaciones a la concentración al 3% en peso presentan una distribución de polímero buena, ya que se ven partículas pequeñas de polímero distribuido en toda la superficie analizada.
- A la concentración de 10% peso de polímero, el AM con el P2-1 se ve que se forma una red de polímero en el sistema asfalto-polímero mostrado.
- En los AM con los P2-2 y P2-3 a la concentración de 10 % peso de polímero se ve que la distribución del polímero es muy buena, así como la cantidad de polímero presente en la misma mezcla pero todavía sin haber una red continua. Esto puede deberse a que estos polímeros no cambian en gran cantidad su volumen. Ya que por la hidrogenación hay menos enlaces insaturados, siendo los enlaces insaturados los que más absorben maltenos e hinchándose más.

Fotos de Microscopia del P3



Figura 38 P3-1 3% peso polímero

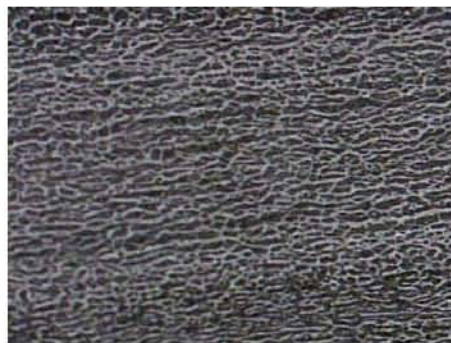


Figura 39 P3-1 10% peso polímero



Figura 40 P3-2 3% peso polímero

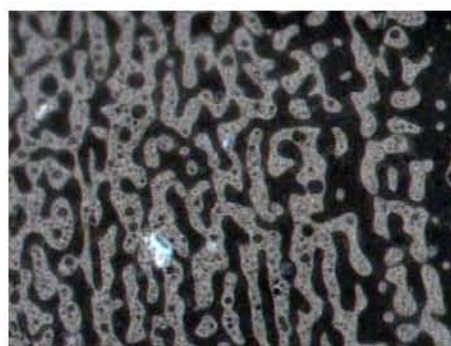


Figura 41 P3-2 10% peso polímero

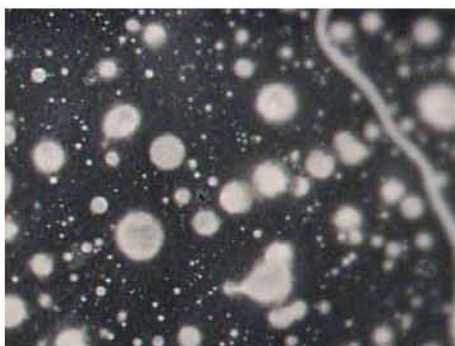


Figura 42 P3-3 3% peso polímero

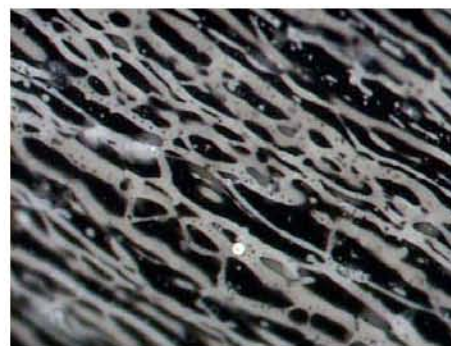


Figura 43 P3-3 10% peso polímero

En las figuras (38-43) se muestra las morfologías de los asfaltos modificados con el P3 y sus respectivas hidrogenaciones.

- En las figuras a una concentración del 3 % peso, los 3 polímeros utilizados presentan una buena distribución como se muestra en las imágenes. Con pequeñas cantidades de polímero sobre la matriz del asfalto.
- Se observa la formación de redes de polímero a la concentración al 10 % peso de polímero.
- Además se ve que la distribución del polímero de los sistemas con el P3 y sus respectivas hidrogenaciones a la concentración al 10% en peso no es tan buena, ya que este polímero tiene una estructura de tipo estrella haciendo más difícil la incorporación del asfalto dentro del polímero.

6. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se derivan del trabajo realizado son las siguientes:

Temperatura de Ablandamiento, TA:

- La TA de los Asfaltos modificados (AM) es mayor que la TA del asfalto solo (AC-20).
- Independientemente del polímero al incrementar la cantidad de polímero en la muestra la TA aumenta.
- En términos de la TA, la resistencia a la deformación térmica que presentan los AM se puede ordenar de la siguiente manera:
 - a) No hidrogenados: $P3 > P2 > P1$.
 - b) Hidrogenados: $P3-3 > P2-3 > P2-1$.

Siendo los AM preparados con polímeros hidrogenados los que presentan mayor TA.

Penetración, PE:

- En términos generales la PE del AC-20 fue mayor que la PE de los AM; y que la PE de los AM con 3 % peso de polímero es menor que los AM con 10 % peso de polímero.
- La PE de los AM con el P3 es menor que la de los AM preparados con los otros dos polímeros.

- La PE de los AM preparados con polímeros hidrogenados es menor que la PE de los AM preparados con los correspondientes polímeros no hidrogenados; este efecto es mayor conforme el grado de hidrogenación aumenta.

Microscopia de Fluorescencia

- Independientemente del tipo (no-hidrogenado o hidrogenado) y de la concentración de polímero que forma parte del AM, los resultados de microscopia de fluorescencia muestran claramente que los AM están formados de dos fases, una rica en polímero, y otra rica en asfalto, que en las imágenes aparecen con un color claro y oscuro respectivamente.
- En los AM con 3 % peso polímero la fase rica en polímero constituye la fase dispersa, mientras que en los AM con 10 % peso polímero la fase rica en asfalto es la fase dispersa.
- En general se observa que tanto al 3 % peso como al 10 % peso la dispersión del polímero en el asfalto disminuye al aumentar el grado de hidrogenación.
- Este efecto se observa claramente en los polímeros P1 y P3. Lo cual indica que el efecto de la saturación de polímeros en bloque sobre la compatibilidad de estos materiales con los compuestos del asfalto disminuye.

7. BIBLIOGRAFIA

1. The American Society for Testing and Materials. " Standard terminology relating to materials for road and pavements". ASTM D8, 1986.
2. N-CMT -4-05-001/00 Materiales para pavimentos, Calidad de Materiales Asfálticos. SCT, México 1996.
3. Anatolio Ernitz, "Manual del asfalto, Librería y editorial Alsina, Perú 1955.
4. Kirk Othmer, The asphalt, "Encyclopedia of Chemical Technology", A Wiley- Interscience Publication fourth edition, vol.3.
5. The Asphalt Institute, "Manual del Asfalto", Editorial Urma, Bilbao,1972.
6. P., Letofe J.M., King G., Planche J.P., Germaund I. "Using thermoanalytical methods to characterize bitumen structures" 1993.
7. Pfeiffer Johan Philip "The properties of asphaltics Bitumen", Elsevier Publishing Company, New York. 1950.
8. "The petroleum handbook", Elsevier Science Publishers BV, sixth edition, Amsterdam 1983.
9. Aida Viridiana Vargas Zavala. "Estudio de la modificación de asfalto con mezclas de copolímeros de estireno – butadieno". Tesis UNAM, facultad de química, 2003.
10. Nidia Irania Orduña Fonseca. "Modificación de asfalto con copolímeros modelo". Tesis UNAM. Facultad de química 2003.
11. G. Polacco, J. Stastna, D. Biondi, L Zanzotto, "Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts", Current Opinion in Colloid Interface Science, 2006.
12. M. A. Vargas, A. E. Chavez, R. Herrera, O. Manero "Asphalt modified by partially hydrogenated SBS tri-block copolymers", Rubber Chemistry And Technology Vol.78, 2005.
13. Escobar Barrios, Vladimir A. "Estudio de la reacción estructura – propiedades de copolímeros funcionalizados de Estireno – Butadieno, hidrogenados selectivamente", México, tesis UNAM, Facultad de química, 1999.

14. Isaac Rubens Martinez Pardo, "Efecto de la hidrogenación catalítica homogénea de copolímeros modelos lineales y en forma de estrella sobre su microestructura y comportamiento térmico", México, tesis UNAM, Facultad de Química, 2007.
15. http://www.e-asfalto.com/orig_asf/origenasf.htm
16. Eidi Rodríguez Rivas, "Estudio de las propiedades termomecánicas de asfaltos modelo, modificados con polímeros SBR", México, tesis UNAM, Facultad de química, 2007.
17. The American Society for Testing and Materials. "Standar test method for softening point of bitumen (ring and ball apparatus)". ASTM D-36, 1986.
18. The American Society for Testing and Materials. "Standar test method for penetration of bitumen materials", ASTM D5 -86, 1986.
19. Rost, F. W. D. Fluorescente Microscopy. Volume I. Cambridge University Press. 1992.
20. <http://www.dynasolelastomers.com>

8. APENDICE

Normas utilizadas

Standard Terminology Relating to Materials for Roads and Pavements¹

This standard is issued under the fixed designation D 8; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

BITUMINOUS MATERIALS

Relating in General to Bituminous Materials

anionic emulsion—a type of emulsion such that a particular emulsifying agent establishes a predominance of negative charges on the discontinuous phase.

bitumen—a class of black or dark-colored (solid, semisolid, or viscous) cementitious substances, natural or manufactured, composed principally of high molecular weight hydrocarbons, of which asphalts, tars, pitches, and asphaltites are typical.

bituminous, *adj.*—containing or treated with bitumen (also *bituminized*). Examples: bituminous concrete, bituminized felts and fabrics, bituminous pavement.

bituminous emulsion—(1) a suspension of minute globules of bituminous material in water or in an aqueous solution, (2) a suspension of minute globules of water or of an aqueous solution in a liquid bituminous material.

cationic emulsion—a type of emulsion such that a particular emulsifying agent establishes a predominance of positive charges on the discontinuous phase.

cut-back asphalt—petroleum residuum (asphalt) which has been blended with petroleum distillates.

DISCUSSION—Slow-curing materials may be made directly by distillation and are often referred to as road oils.

cut-back products—petroleum or tar residuums which have been blended with distillates.

flux—a bituminous material, generally liquid, used for softening other bituminous materials.

Relating Specifically to Petroleum or Asphalts

asphalt—a dark brown to black cementitious material in which the predominating constituents are bitumens which occur in nature or are obtained in petroleum processing.

asphalt cement—a fluxed or unfluxed asphalt specially prepared as to quality and consistency for direct use in the manufacture of bituminous pavements, and having a penetration at 25°C (77°F) of between 5 and 300, under a load of 100 g applied for 5 s.

asphaltenes—the high molecular weight hydrocarbon fraction precipitated from asphalt by a designated paraffinic naphtha solvent at a specified solvent-asphalt ratio.

DISCUSSION—The asphaltene fraction should be identified by the solvent and solvent-asphalt ratio used.

asphalt rock (rock asphalt)—a naturally occurring rock formation, usually limestone or sandstone, impregnated throughout its mass with a minor amount of bitumen.

asphalt-rubber—a blend of asphalt cement, reclaimed tire rubber, and certain additives in which the rubber component is at least 15 % by weight of the total blend and has reacted in the hot asphalt cement sufficiently to cause swelling of the rubber particles.

naphthene-aromatics—a mixture of naphthenic and aromatic hydrocarbons which are adsorbed from a paraffinic solvent on an adsorbent during percolation and then desorbed with an aromatic solvent such as toluene.

DISCUSSION—The naphthene-aromatics fraction should be identified by the solvent, the solvent-asphalt ratio and the absorbing medium.

native asphalt—asphalt occurring as such in nature.

polar-aromatics—a polar aromatic hydrocarbon fraction that is adsorbed on an adsorbing medium from a paraffinic solvent during percolation and then desorbed with a chlorinated hydrocarbon solvent such as trichloroethylene.

DISCUSSION—The polar-aromatics fraction should be identified by the solvent, the solvent-asphalt ratio and the absorbing medium.

reclaimed asphalt pavement (RAP)—asphalt pavement or paving mixture removed from its original location for use in recycled asphalt paving mixture.

recycled asphalt paving mixture—a mixture of reclaimed asphalt pavement with the inclusion, if required, of asphalt cement, emulsified asphalt, cut-back asphalt, recycling agent, mineral aggregate, and mineral filler.

recycling agent (RA)—a blend of hydrocarbons with or without minor amounts of other materials that is used to alter or improve the properties of the aged asphalt in a recycled asphalt paving mixture.

rock asphalt—see **asphalt rock**.

saturates—a mixture of paraffinic and naphthenic hydrocarbons that on percolation in a paraffinic solvent are not adsorbed on the adsorbing medium. Other compounds such as naphthenic and polar aromatics are adsorbed thus permitting the separation of the saturate fraction.

DISCUSSION—The saturates fraction should be identified by the solvent, the solvent-asphalt ratio and the absorbing medium.

Relating Specifically to Tars and Pitches

coal tar—a dark brown to black cementitious material produced by the destructive distillation of bituminous coal.

coke-oven tar—coal tar produced in by-product coke ovens in the manufacture of coke from bituminous coal.

“free-carbon” in tars—the hydrocarbon fraction that is precipitated from a tar by dilution with carbon disulfide or benzene.

¹ This terminology is under the jurisdiction of ASTM Committee D-4 on Road and Paving Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D04.91 on Editorial and Definitions.

Current edition approved Feb. 19, 1991. Published April 1991. Originally published as D 8 - 12. Last previous edition D 8 - 89.

gas-house coal tar—coal tar produced in gas-house retorts in the manufacture of illuminating gas from bituminous coal.

oil-gas tars—tars produced by cracking oil vapors at high temperatures in the manufacture of oil gas.

itches—black or dark-brown solid cementitious materials which gradually liquefy when heated and which are obtained as residua in the partial evaporation or fractional distillation of tar.

refined tar—tar freed from water by evaporation or distillation which is continued until the residue is of desired consistency; or a product produced by fluxing tar residuum with tar distillate.

straight-run pitch—a pitch run to the consistency desired in the initial process of distillation and without subsequent fluxing.

tar—brown or black bituminous material, liquid or semi-solid in consistency, in which the predominating constituents are bitumens obtained as condensates in the destructive distillation of coal, petroleum, oil-shale, wood, or other organic materials, and which yields substantial quantities of pitch when distilled.

Relating Specifically to Tests

normal temperature—as applied to laboratory observations of the physical characteristics of bituminous materials, 25°C (77°F).

penetration—the consistency of a bituminous material expressed as the distance in tenths of a millimetre (0.1 mm) that a standard needle penetrates vertically a sample of the material under specified conditions of loading, time, and temperature.

Relating Specifically to Bituminous Mixing Plants

aggregate storage bins—bins that store the necessary aggregate sizes and feed them to the dryer in substantially the same proportions as are required in the finished mix.

automatic cycling control—a control system in which the opening and closing of the weigh hopper discharge gate, the bituminous discharge valve, and the pugmill discharge gate are actuated by means of self-acting mechanical or electrical machinery without any intermediate manual control. The system includes preset timing devices to control the desired periods of dry and wet mixing cycles.

automatic dryer control—a system that automatically maintains the temperature of aggregates discharged from the dryer within a preset range.

automatic proportioning control—a system in which proportions of the aggregate and bituminous fractions are controlled by means of gates or valves which are opened and closed by means of self-acting mechanical or electronic machinery without any intermediate manual control.

batch plant—a manufacturing facility for producing bituminous paving mixtures that proportions the aggregate constituents into the mix by weighed batches and adds bituminous material by either weight or volume.

continuous mix plant—a manufacturing facility for producing bituminous paving mixtures that proportions the aggregate and bituminous constituents into the mix by a continuous volumetric proportioning system without definite batch intervals.

delivery tolerances—permissible variations from the exact desired proportions of aggregate and bituminous material as delivered into the pugmill.

digital recorder—an instrument that prints the weight of material or materials in digital form on a tape or ticket.

drum mix plant—a manufacturing facility for producing bituminous paving mixtures that continuously proportions aggregates, heats and dries them in a rotating drum, and simultaneously mixes them with a controlled amount of bituminous material. The same plant may produce cold-mixed bituminous paving mixtures without heating and drying the aggregates.

dry mixing period—the interval of time between the beginning of the charge of dry aggregates into the pugmill and the beginning of the application of bituminous material.

dryer—an apparatus that will dry the aggregates and heat them to the specified temperatures.

graphic recorder—an instrument that scribes a line or lines on a chart simultaneously with the indication of the scale or meter as the materials are being weighed.

hot aggregate storage bins—bins that store the heated and separated aggregates prior to their final proportioning into the mixer.

manual cycling control—a control system in which the opening and closing of the weigh hopper gate, the bituminous discharge valve, and the pugmill discharge gate are controlled by manual means, with or without assist devices or time locking device or both, which prevent premature opening of the gates or valves.

manual proportioning control—a control system in which proportions of the aggregate and bituminous fractions are controlled by means of gates or valves which are opened and closed by manual means. The system may or may not include power assist devices in the actuation of gate and valve opening and closing.

plant screens—screens located between the dryer and hot bins which separate the heated aggregates into the proper hot bin sizes.

proportioning tolerance interlock—a device that prevents continuance of the proportioning cycle when a component quantity varies outside of a preset range.

pugmill—a device for mixing the separate hot aggregate and bituminous components into a homogenous bituminous concrete ready for discharge into a delivery vehicle.

recording device—a device that presents a record that is unquestionably legible and permanent.

time locking device—an interlocking system automatically locking the weigh box gate after the mixer is charged; locking out the bituminous material throughout the dry mix cycle; and locking the mixer throughout the dry and wet mixing cycles.

weigh box—a weigh box or hopper in weigh batch plants connected with the scales, which weighs each aggregate fraction before dropping the aggregates into the pugmill.

wet mixing period—the interval of time between the beginning of application of bituminous material and the opening of the mixer gate.

BITUMEN-AGGREGATE MIXTURES

Relating in General to Combinations of Bituminous Material and Aggregate that are Mixed, Spread on the Job-site, and Compacted

- maintenance mix**—a mixture of bituminous material and mineral aggregate applied at ambient temperature for use in patching holes, depressions, and distress areas in existing pavements using appropriate hand or mechanical methods in placing and compacting the mix. These mixes may be designed for immediate use or for use out of a stockpile at a later time without further processing.
- mixed-in-place (road mix)**—a bituminous surface or base course produced by mixing mineral aggregate and cut-back asphalt, bituminous emulsion, or tar at the job-site by means of travel plants, motor graders, drags, or special road-mixing equipment. Open or dense-graded aggregates, sand, and sandy soil may be used.
- plant mix, cold-laid**—a mixture of cut-back asphalt, bituminous emulsion, or tar and mineral aggregate prepared in a central bituminous mixing plant and spread and compacted at the job-site when the mixture is at or near ambient temperature.
- plant mix, hot-laid bituminous emulsion mixtures**—a mixture of emulsion and heated mineral aggregate usually prepared in a conventional asphalt plant or drum mixer and spread and compacted at the job site at a temperature above ambient.
- slurry seal**—an application of a fluid mixture of bituminous emulsion, fine aggregate, mineral filler, and water to an existing pavement. Single or multiple applications may be used.
- tar concrete, cold-laid**—a plant mix containing a medium-viscosity grade of tar and a graded mineral aggregate, designed to be laid either shortly after mixing or when the mixture is at or near ambient temperature.
- tar concrete, hot laid**—a plant mix containing a high-viscosity grade of tar and a densely graded mineral aggregate designed to be laid at or near the elevated temperature of mixing.

BITUMEN—AGGREGATE APPLICATIONS

Relating in General to the Application of Bituminous Material on Prepared Aggregate or Pavement Surfaces which are Covered with Mineral Aggregate

- penetration macadam**—a pavement layer containing essentially one-size coarse aggregate, penetrated in place by a heavy application of bituminous material, followed by an application of a smaller size coarse aggregate, and compacted. Multiple layers containing still smaller coarse aggregate may be used.
- surface treatment**—an application of bituminous material followed by a layer of mineral aggregate. Multiple applications of bituminous material and mineral aggregate may be used.

BITUMEN APPLICATIONS

Relating in General to the Uses of Sprayed Bituminous Materials not Involving the Use of Aggregates

- crack filler**—bituminous material used to fill and seal cracks in existing pavements.

dust binder—a light application of bituminous material for the express purpose of laying and bonding loose dust.

fog seal—a light application of bituminous material to an existing pavement as a seal to inhibit raveling, or to seal the surface, or both. Medium and slow-setting bituminous emulsions are usually used and may be diluted with water.

mulch treatment—a spray application of bituminous material used to temporarily stabilize a recently seeded area. The bituminous material can be applied to the soil or to straw or hay mulch as a tie-down, also.

prime coat—an application of a low-viscosity bituminous material to an absorptive surface, designed to penetrate, bond, and stabilize this existing surface and to promote adhesion between it and the construction course that follows.

tack coat (bond coat)—an application of bituminous material to an existing relatively nonabsorptive surface to provide a thorough bond between old and new surfacing.

NONBITUMINOUS MATERIALS

Relating in General to Nonbituminous Materials

aggregate—a granular material of mineral composition such as sand, gravel, shell, slag, or crushed stone, used with a cementing medium to form mortars or concrete, or alone as in base courses, railroad ballasts, etc.

crusher-run—the total unscreened product of a stone crusher.

dense-graded aggregate—an aggregate that has a particle size distribution such that when it is compacted, the resulting voids between the aggregate particles, expressed as a percentage of the total space occupied by the material, are relatively small.

fractured face—an angular, rough, or broken surface of an aggregate particle created by crushing, by other artificial means, or by nature.

macadam, dry-bound and water bound—a pavement layer containing essentially one-size coarse aggregate choked in place with an application of screenings or sand; water is applied to the choke material for water-bound macadam. Multiple layers must be used.

open-graded aggregate—an aggregate that has a particle size distribution such that when it is compacted, the voids between the aggregate particles, expressed as a percentage of the total space occupied by the material, remain relatively large.

rubble—rough stones of irregular shapes and sizes, broken from larger masses either naturally or artificially, as by geological action, in quarrying, or in stone cutting or blasting.

screenings—a residual product resulting from the artificial crushing of rock, boulders, cobble, gravel, blast-furnace slag or hydraulic cement concrete, all of which passed the smallest screen used with the crushing operation and most of which passed the No. 8 sieve.

soil aggregate—natural or prepared mixtures consisting predominantly of stone, gravel, or sand which contain a significant amount of minus No. 200 (0.075-mm) silt-clay material.

stone chips—small angular fragments of stone containing no dust.

Relating Specifically to Materials

bank gravel—gravel found in natural deposits, usually more or less intermixed with fine material, such as sand or clay, or combinations thereof; gravelly clay, gravelly sand, clayey gravel, and sandy gravel indicate the varying proportions of the materials in the mixture.

blast-furnace slag—the nonmetallic product, consisting essentially of silicates and alumino-silicates of lime and of other bases, that is developed simultaneously with iron in a blast furnace.

clinker—generally a fused or partly fused by-product of the combustion of coal, but also including lava and portland-

cement clinker, and partly vitrified slag and brick.

steel slag—the nonmetallic product consisting essentially of calcium silicates and ferrites combined with fused oxides of iron, aluminum, manganese, calcium and magnesium, that is developed simultaneously with steel in basic oxygen, electric, or open hearth furnaces.

Relating Specifically to Tests

mesh—the square opening of a sieve.

screen—in laboratory work an apparatus, in which the apertures are circular, for separating sizes of material.

sieve—in laboratory work an apparatus, in which the apertures are square, for separating sizes of material.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.



Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)¹

This standard is issued under the fixed designation D 36; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

NOTE—A formula in 10.4 was corrected editorially and the year date changed on Feb. 10, 1986.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the softening point of bitumen in the range from 30 to 157°C (86 to 315°F) using the ring-and-ball apparatus immersed in distilled water (30 to 80°C), USP glycerin (above 80 to 157°C), or ethylene glycol (30 to 110°C).

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.3 *This standard may involve hazardous materials, operations, and equipment. This standard does not purport to address all of the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

- C 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials²
- D 92 Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup³
- D 140 Practice for Sampling Bituminous Materials⁴
- E 1 Specification for ASTM Thermometers⁵

3. Summary of Test Method

3.1 Two horizontal disks of bitumen, cast in shouldered brass rings, are heated at a controlled rate in a liquid bath while each supports a steel ball. The softening point is reported as the mean of the temperatures at which the two disks soften enough to allow each ball, enveloped in bitumen, to fall a distance of 25 mm (1.0 in.).

4. Significance and Use

4.1 Bitumens are viscoelastic materials without sharply defined melting points; they gradually become softer and less viscous as the temperature rises. For this reason, softening points must be determined by an arbitrary and closely defined method if results are to be reproducible.

4.2 The softening point is useful in the classification of bitumens, as one element in establishing the uniformity of shipments or sources of supply, and is indicative of the tendency of the material to flow at elevated temperatures encountered in service.

5. Apparatus

5.1 *Rings*—Two square-shouldered brass rings conforming to the dimensions shown in Fig. 1(a).

5.2 *Pouring Plate*—A flat, smooth, brass plate approximately 50 by 75 mm (2 by 3 in.).

5.3 *Balls*—Two steel balls, 9.5 mm ($\frac{3}{8}$ in.) in diameter, each having a mass of 3.50 ± 0.05 g.

5.4 *Ball-Centering Guides*—Two brass guides for centering the steel balls, one for each ring, conforming to the general shape and dimensions shown in Fig. 1(b).

5.5 *Bath*—A glass vessel, capable of being heated, not less than 85 mm in inside diameter and not less than 120 mm in depth from the bottom of the flare.

NOTE 1—An 800-mL, low-form Griffin beaker of heat-resistant glass meets this requirement.

5.6 *Ring Holder and Assembly*—A brass holder designed to support the two rings in a horizontal position, conforming to the shape and dimensions shown in Fig. 1(c), supported in the assembly illustrated in Fig. 1(d). The bottom of the shouldered rings in the ring holder shall be 25 mm (1.0 in.) above the upper surface of the bottom plate, and the lower surface of the bottom plate shall be 16 ± 3 mm ($\frac{5}{8} \pm \frac{1}{8}$ in.) from the bottom of the bath.

5.7 Thermometers:

5.7.1 An ASTM Low Softening Point Thermometer, having a range from -2 to $+80^\circ\text{C}$ or 30 to 180°F , and conforming to the requirements for Thermometer 15C or 15F as prescribed in Specification E 1.

5.7.2 An ASTM High Softening Point Thermometer, having a range from 30 to 200°C or 85 to 392°F , and conforming to the requirements for Thermometer 16C or 16F as prescribed in Specification E 1.

5.7.3 An ASTM Bituminous Materials Softening Point Thermometer, having a range from -1 to $+175^\circ\text{C}$ or 30 to 350°F , and conforming to the requirements for Thermometer 113C or 113F as prescribed in Specification E 1.

5.7.4 The appropriate thermometer shall be suspended in the assembly as shown in Fig. 1(d) so that the bottom of the bulb is level with the bottom of the rings and within 13 mm (0.5 in.) of the rings, but not touching them or the ring holder.

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-8 on Roofing, Waterproofing, and Bituminous Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D08.03 on Surfacing and Bituminous Materials for Membrane Waterproofing and Builtup Roofing.

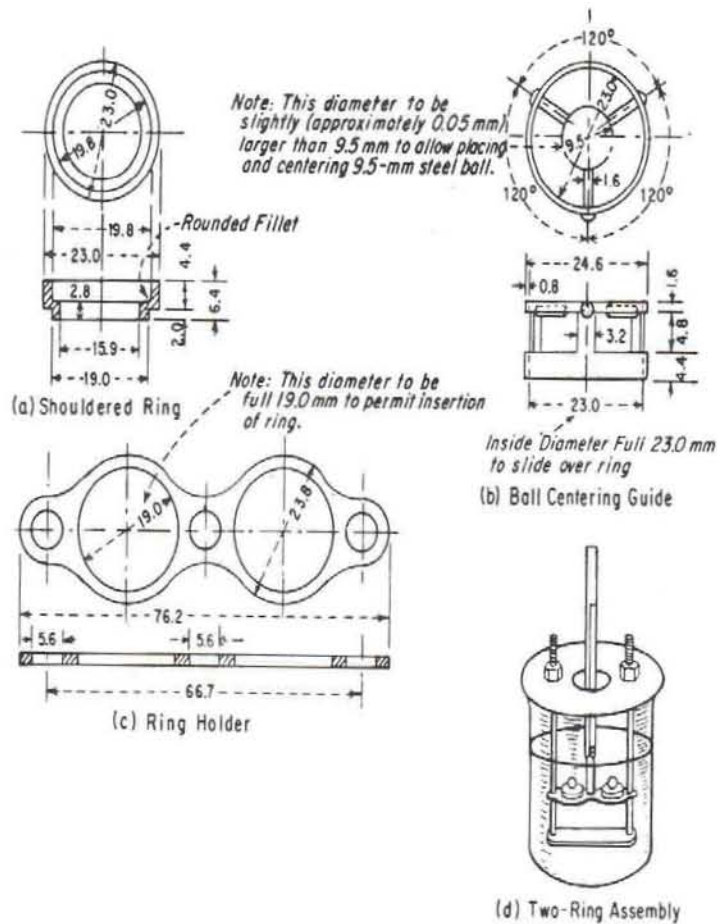
Current edition approved Feb. 10, 1986. Published April 1986. Originally published as D 36 - 62T. Last previous edition D 36 - 84.

² Annual Book of ASTM Standards, Vols 04.01, 04.02, 04.04, and 04.08.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vols 04.04, 05.01, and 10.03.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vols 04.03, 04.04, and 04.08.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, Vols 05.03 and 14.01.



NOTE—All dimensions are in millimetres.

FIG. 1 Shouldered Ring, Ball-Centering Guide, Ring Holder, and Assembly of Apparatus Showing Two Rings

6. Reagents and Materials

6.1 Bath Liquids:

6.1.1 Freshly Boiled Distilled Water.

NOTE 2—The use of freshly boiled distilled water is essential to avoid trapping air bubbles on the surface of the specimen which may affect the results.

6.1.2 USP Glycerin, or

NOTE 3—CAUTION:—Glycerin has a flash point of 160°C (320°F) in accordance with Test Method D 92.

6.1.3 Ethylene Glycol, with a boiling point between 195 and 197°C (383 and 387°F).

NOTE 4—CAUTION:—Ethylene glycol is toxic when taken internally or inhaled as a vapor. Avoid prolonged or repeated skin contact and inhalation of vapors. Its flash point is 115°C (239°F) in accordance with Test Method D 92. When using this bath liquid, conduct the test in a vented laboratory hood with adequate exhaust fan capacity to ensure removal of toxic vapors.

6.2 Release Agents:

6.2.1 To prevent adhesion of bitumen to the pouring plate when casting disks, the surface of the brass pouring plate

may be thinly coated just before use with silicone oil or grease (Note 5), a mixture of glycerin and dextrin, talc, or china clay.

NOTE 5—CAUTION:—Isolate silicones from other bituminous testing equipment and samples to avoid contamination, and wear disposable rubber gloves whenever handling silicones or apparatus coated with them. Silicone contamination can produce erroneous results in other tests such as those for penetration and flash point.

7. Sampling

7.1 Sample the material in accordance with Practice D 140.

8. Test Specimens

8.1 Do not start unless it is planned to complete preparation and testing of all asphalt specimens within 6 h and all coal-tar pitch specimens within 4½ h. Heat the bitumen sample with care, stirring frequently to prevent local overheating, until it has become sufficiently fluid to pour (Note 6). Stir carefully to avoid incorporation of air bubbles in the sample.

NOTE 6—An electric hot plate having a minimum power to unit-surface-area ratio of 37 kW/m² has been found satisfactory for this purpose.

8.1.1 Take no more than 2 h to heat an asphalt sample to its pouring temperature; in no case shall this be more than 110°C (200°F) above the expected softening point of the asphalt.

8.1.2 Take no more than 30 min to heat a coal-tar pitch sample to its pouring temperature; in no case shall this be more than 55°C (100°F) above the expected softening point of the coal-tar-pitch.

8.1.3 If the test must be repeated later, do not reheat this sample; use a fresh sample in a clean container to prepare new test specimens.

8.2 Heat the two brass rings (but not the pouring plate) to the approximate pouring temperature, and place them on the pouring plate treated with one of the release agents.

8.3 Pour a slight excess of the heated bitumen into each ring, and then allow the specimens to cool in ambient air for at least 30 min. For materials that are soft at room temperature, cool the specimens for at least 30 min at an air temperature at least 10°C (18°F) below the expected softening point. From the time the specimen disks are poured, no more than 240 min shall elapse before completion of the test.

8.4 When the specimens have cooled, cut away the excess bitumen cleanly with a slightly heated knife or spatula, so that each disk is flush and level with the top of its ring.

9. Procedure

9.1 Select one of the following bath liquids and thermometers appropriate for the expected softening point:

9.1.1 Freshly boiled distilled water for softening points between 30 and 80°C (86 and 176°F); use Thermometer 15C or 15F, or Thermometer 113C or 113F. The starting bath temperature shall be 5 ± 1°C (41 ± 2°F).

9.1.2 USP glycerin for softening points above 80°C (176°F) and up to 157°C (315°F); use Thermometer 16C or 16F, or Thermometer 113C or 113F. The starting bath temperature shall be 30 ± 1°C (86 ± 2°F).

9.1.3 Ethylene glycol for softening points between 30 and 110°C (86 and 230°F); use Thermometer 113C or 113F. The starting bath temperature shall be 5 ± 1°C (41 ± 2°F).

NOTE 7—For referee purposes, all softening points up to 80°C (176°F) shall be determined in a water bath and all softening points above 80°C (176°F) shall be determined in a glycerin bath.

9.2 Assemble the apparatus in the laboratory hood with the specimen rings, ball-centering guides, and thermometer in position, and fill the bath so that the liquid depth will be 105 ± 3 mm (4 1/8 ± 1/8 in.) with the apparatus in place. If using ethylene glycol, make sure the hood exhaust fan is turned on and operating properly to remove toxic vapors. Using forceps, place the two steel balls in the bottom of the bath so they will reach the same starting temperature as the rest of the assembly.

9.3 Place the bath in ice water, if necessary, or gently heat to establish and maintain the proper starting bath temperature for 15 min with the apparatus in place. Take care not to contaminate the bath liquid.

9.4 Again using forceps, place a ball from the bottom of the bath in each ball-centering guide.

9.5 Heat the bath from below so that the temperature indicated by the thermometer rises at a uniform rate of 5°C (9°F)/min (Note 8). Protect the bath from drafts, using shields if necessary. Do not average the rate of temperature rise over the test period. The maximum permissible variation for any 1-min period after the first 3 min shall be ± 0.5°C (± 1.0°F). Reject any test in which the rate of temperature rise does not fall within these limits.

NOTE 8—Rigid adherence to the prescribed heating rate is essential to reproducibility of results. Either a gas burner or electric heater may be used, but the latter must be of the low-lag, variable output type to maintain the prescribed rate of heating.

9.6 Record for each ring and ball the temperature indicated by the thermometer at the instant the bitumen surrounding the ball touches the bottom plate. Make no correction for the emergent stem of the thermometer. If the difference between the two temperatures exceeds 1°C (2°F), repeat the test.

10. Calculation

10.1 For a given bitumen specimen, the softening point determined in a water bath will be lower than that determined in a glycerin bath. Since the softening point determination is necessarily arbitrary, this difference matters only for softening points slightly above 80°C (176°F).

10.2 The change from water to glycerin for softening points above 80°C creates a discontinuity. With rounding, the lowest possible asphalt softening point reported in glycerin is 84.5°C (184°F), and the lowest possible coal-tar pitch softening point reported in glycerin is 82.0°C (180°F). Softening points in glycerin lower than these translate to softening points in water of 80°C (176°F) or less, and shall be so reported.

10.2.1 The correction for asphalt is -4.2°C (-7.6°F), and for coal-tar pitch is -1.7°C (-3.0°F). For referee purposes, repeat the test in a water bath.

10.2.2 Under any circumstances, if the mean of the two temperatures determined in glycerin is 80.0°C (176.0°F) or lower for asphalt, or 77.5°C (171.5°F) or lower for coal-tar pitch, repeat the test in a water bath.

10.3 To convert softening points slightly above 80°C (176°F) determined in water to those determined in glycerin, the correction for asphalt is +4.2°C (+7.6°F) and for coal-tar pitch is +1.7°C (+3.0°F). For referee purposes, repeat the test in a glycerin bath.

10.3.1 Under any circumstances, if the mean of the two temperatures determined in water is 85.0°C (185.0°F) or higher, repeat the test in a glycerin bath.

10.4 Results obtained by using an ethylene glycol bath will vary from those using water and glycerin by amounts calculated from the following formulas:

Asphalt:

$$\begin{aligned} \text{SP (glycerin)} &= 1.026583 \times \text{SP (ethylene glycol)} - 1.334968^\circ\text{C} \\ \text{SP (water)} &= 0.974118 \times \text{SP (ethylene glycol)} - 1.44459^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Coal Tar:

$$\begin{aligned} \text{SP (glycerin)} &= 1.044795 \times \text{SP (ethylene glycol)} - 5.063574^\circ\text{C} \\ \text{SP (water)} &= 1.061111 \times \text{SP (ethylene glycol)} - 8.413488^\circ\text{C} \end{aligned}$$

† Editorially corrected.

11. Report

11.1 When using ASTM Thermometer 15C or 15F, report to the nearest 0.2°C or 0.5°F the mean or corrected mean of the temperatures recorded in 9.6 as the softening point.

11.2 When using ASTM Thermometer 16C or 16F, or ASTM Thermometer 113C or 113F, report to the nearest 0.5°C or 1.0°F the mean or corrected mean of the temperatures recorded in 9.6 as the softening point.

11.3 Report the bath liquid used in the test.

12. Precision

12.1 With distilled water or USP glycerin, the following criteria shall be used for judging the acceptability of results (95 % probability):

12.1.1 *Single-Operator Precision*—The single-operator standard deviation has been found to be 0.41°C (0.73°F). Therefore, results of two properly conducted tests by the same operator on the same sample of bitumen should not

differ by more than 1.2°C (2.0°F).⁶

12.1.2 *Multilaboratory Precision*—The multilaboratory standard deviation has been found to be 0.70°C (1.26°F). Therefore, results of two properly conducted tests on the same sample of bitumen from two laboratories should not differ by more than 2.0°C (3.5°F).⁶

12.2 With ethylene glycol, the following criteria shall be used for judging the acceptability of results:

12.2.1 *Single-Operator Precision*—The single-operator standard deviation has been found to be 0.72°C (1.29°F). Therefore, results of two properly conducted tests by the same operator on the same sample of bitumen should not differ by more than 2.0°C (3.5°F).⁶

12.2.2 *Multilaboratory Precision*—The multilaboratory standard deviation has been found to be 1.08°C (1.95°F). Therefore, results of two properly conducted tests on the same sample of bitumen from two laboratories should not differ by more than 3.0°C (5.5°F).⁶

⁶ These numbers represent, respectively, the (1S) and (D2S) limits as described in Practice C 670.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.



Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials¹

This standard is issued under the fixed designation D 5; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

This method has been approved for use by agencies of the Department of Defense and for listing in the DoD Index of Specifications and Standards.

1. Scope

1.1 This test method covers determination of the penetration of semi-solid and solid bituminous materials. Materials having penetrations below 350 can be tested by the standard apparatus and procedure described. Materials having penetrations between 350 and 500 can be determined using the special apparatus and modifications given in 9.3.

1.2 *This standard may involve hazardous materials, operations, and equipment. This standard does not purport to address all of the safety problems associated with its use. It is the responsibility of whoever uses this standard to consult and establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

C 670 Practice for Preparing Precision and Bias Statements for Test Methods for Construction Materials²

D 2398 Test Method for Softening Point of Bitumen in Ethylene Glycol (Ring-and-Ball)³

E 1 Specification for ASTM Thermometers⁴

E 77 Method for Inspection and Verification of Liquid-in-Glass Thermometers⁴

2.2 ANSI Standards:

B 46.1 Surface Texture

2.3 IP Standards:

IP Standard Thermometers

3. Definition

3.1 *penetration*—consistency of a bituminous material expressed as the distance in tenths of a millimeter that a standard needle vertically penetrates a sample of the material under known conditions of loading, time, and temperature.

4. Summary of Method

4.1 The sample is melted and cooled under controlled conditions. The penetration is measured with a penetrometer by means of which a standard needle is applied to the sample under specific conditions.

5. Significance and Use

5.1 The penetration test is used as a measure of consistency. Higher values of penetration indicate softer consistency.

6. Apparatus

6.1 *Penetration Apparatus*—Any apparatus that permits the needle holder (spindle) to move vertically without measurable friction and is capable of indicating the depth of penetration to the nearest 0.1 mm, will be acceptable. The weight of the spindle shall be 47.5 ± 0.05 g. The total weight of the needle and spindle assembly shall be 50.0 ± 0.05 g. Weights of 50 ± 0.05 g and 100 ± 0.05 g shall also be provided for total loads of 100 g and 200 g, as required for some conditions of the test. The surface on which the sample container rests shall be flat and the axis of the plunger shall be at approximately 90° to this surface. The spindle shall be easily detached for checking its weight.

6.2 Penetration Needle:

6.2.1 The needle (see Fig. 1) shall be made from fully hardened and tempered stainless steel, Grade 440-C or equal, HRC 54 to 60. It shall be approximately 50 mm (2 in.) in length and 1.00 to 1.02 mm (0.0394 to 0.0402 in.) in diameter. It shall be symmetrically tapered at one end by grinding to a cone having an angle between 8.7° and 9.7° over the entire cone length. The cone should be coaxial with the straight body of the needle. The total axial variation of the intersection between the conical and straight surfaces shall not be in excess of 0.2 mm (0.008 in.). The truncated tip of the cone shall be within the diameter limits of 0.14 and 0.16 mm (0.0055 and 0.0063 in.) and square to the needle axis within 2° . The entire edge of the truncated surface at the tip shall be sharp and free of burrs. When surface texture is measured in accordance with American National Standard B46.1 or the United Kingdom equivalent, the surface roughness height of the tapered cone surface shall be 0.2 to $0.3 \mu\text{m}$ (8 to 12 $\mu\text{in.}$) arithmetic average. The needle shall be mounted in a brass or stainless steel ferrule and the exposed length shall be within the limits of 40 and 45 mm (1.57 and

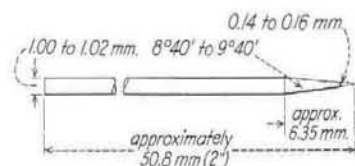


FIG. 1 Needle for Penetration Test

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-4 on Road and Paving Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D04.44 on Rheological Tests.

Current edition approved April 25, 1986. Published May 1986. Originally published as D 5 – 59 T. Last previous edition D 5 – 83.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 04.03.

³ Discontinued—see 1984 Annual Book of ASTM Standards, Vol 04.04.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vol 14.03.

1.77 in.). The ferrule shall be 3.2 ± 0.05 mm (0.12 ± 0.003 in.) in diameter and 38 ± 1 mm (1.50 ± 0.04 in.) in length. The needle shall be rigidly mounted in the ferrule. The run-out (total-indicator reading) of the needle tip and any portion of the needle relative to the ferrule axis shall not exceed 1 mm (0.04 in.). The weight of the ferrule needle assembly shall be 2.50 ± 0.05 g. (A drill hole at the end of the ferrule or a flat on the side is permissible to control the weight.) Individual identification markings shall be placed on the ferrule of each needle; the same markings shall not be repeated by a manufacturer within a 3-year period.

6.2.2 Needles used in testing materials for conformance to specifications shall be shown to have met the requirements of 6.2.1 when tested by a qualified agency.

NOTE 1—In the United States the manufacturer or commercial laboratories will certify the test needles for conformance to the permissible variations. In the United Kingdom the National Physical Laboratory will certify needles.

6.3 *Sample Container*—A metal or glass cylindrical, flat-bottom container of essentially the following dimensions shall be used:

For penetrations below 200:	
Diameter, mm	55
Internal depth, mm	35
For penetrations between 200 and 350:	
Diameter, mm	70
Internal depth, mm	45

NOTE 2—In the United States containers known as tin boxes or as seamless ointment boxes may be obtained in dimensions approximating the above requirements. A 3-oz container is used for penetrations below 200 and a 6-oz container is used for penetrations between 200 and 350.

6.4 *Water Bath*—A bath having a capacity of at least 10 litres and capable of maintaining a temperature of $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ or any other temperature of test within 0.1°C . The bath shall have a perforated shelf supported in a position not less than 50 mm from the bottom and not less than 100 mm below the liquid level in the bath. If penetration tests are to be made in the bath itself, an additional shelf strong enough to support the penetrometer shall be provided. Brine may be used in the bath for determinations at low temperatures.

NOTE 3—The use of distilled water is recommended for the bath. Take care to avoid contamination of the bath water by surface active agents, release agents, or other chemicals; as their presence may affect the penetration values obtained.

6.5 *Transfer Dish*—When used, the transfer dish shall have a capacity of at least 350 mL and of sufficient depth of water to cover the large sample container. It shall be provided with some means for obtaining a firm bearing and preventing rocking of the container. A three-legged stand with three-point contact for the sample container is a convenient way of ensuring this.

6.6 *Timing Device*—For hand-operated-penetrometers any convenient timing device such as an electric timer, a stop watch, or other spring activated device may be used provided it is graduated in 0.1 s or less and is accurate to within ± 0.1 s for a 60-s interval. An audible seconds counter adjusted to provide 1 beat each 0.5 s may also be used. The time for a 11-count interval must be 5 ± 0.1 s. Any automatic timing device attached to a penetrometer must be accurately calibrated to provide the desired test interval within ± 0.1 s.

6.7 *Thermometers*—Calibrated liquid-in-glass thermometers of suitable range with subdivisions and maximum scale error of 0.1°C (0.2°F) or any other thermometric device of equal accuracy, precision and sensitivity shall be used. Thermometers shall conform to the requirements of Specification E 1.

6.7.1 Suitable thermometers commonly used are:

ASTM Number	Range
17C or 17F	19 to 27°C (66 to 80°F)
63C or 63F	-8 to $+32^\circ\text{C}$ (18 to 89°F)
64C or 64F	25 to 55°C (77 to 131°F)

6.7.2 The thermometer used for the water bath shall periodically be calibrated in accordance with Method E 77.

7. Preparation of Test Specimen

7.1 Heat the sample with care, stirring when possible to prevent local overheating, until it has become sufficiently fluid to pour. In no case should the temperature be raised to more than 60°C above the expected softening point for tar pitch in accordance with Test Method D 2398, or to more than 90°C above for asphalt (bitumen). Do not heat samples for more than 30 min. Avoid incorporating bubbles into the sample.

7.2 Pour the sample into the sample container to a depth such that, when cooled to the temperature of test, the depth of the sample is at least 10 mm greater than the depth to which the needle is expected to penetrate. Pour two separate portions for each variation in test conditions.

7.3 Loosely cover each container as a protection against dust (a convenient way of doing this is by covering with a lipped beaker) and allow to cool in an atmosphere at a temperature between 15 and 30°C for 1 to $1\frac{1}{2}$ h for the small container and $1\frac{1}{2}$ to 2 h for the larger. Then place the two samples together with the transfer dish, if used, in the water bath maintained at the prescribed temperature of test. Allow the smaller (3 oz) container to remain for 1 to $1\frac{1}{2}$ h and the larger (6 oz) container to remain for $1\frac{1}{2}$ to 2 h.

8. Test Conditions

8.1 Where the conditions of test are not specifically mentioned, the temperature, load, and time are understood to be 25°C (77°F), 100 g, and 5 s, respectively. Other conditions may be used for special testing, such as the following:

Temperature, $^\circ\text{C}$ ($^\circ\text{F}$)	Load, g	Time, s
0 (32)	200	60
4 (39.2)	200	60
46.1 (115)	50	5

In such cases the specific conditions of test shall be reported.

9. Procedure

9.1 Examine the needle holder and guide to establish the absence of water and other extraneous matter. Clean a penetration needle with toluene or other suitable solvent, dry with a clean cloth, and insert the needle in the penetrometer (Note 4). Unless otherwise specified place the 50-g weight above the needle, making the total moving load 100 ± 0.1 g. If tests are made with the penetrometer in the bath, place the sample container directly on the submerged stand of the penetrometer. Keep the sample container completely covered with the water in the bath. If the tests are made with the

penetrometer outside the bath, place the sample container in the transfer dish, cover the container completely with water from the constant temperature bath and place the transfer dish on the stand of the penetrometer. In either case, position the needle by slowly lowering it until its tip just makes contact with the surface of the sample. This is accomplished by bringing the actual needle tip into contact with its image reflected by the surface of the sample from a properly placed source of light (Note 5). Either note the reading of the penetrometer dial or bring the pointer to zero. Quickly release the needle holder for the specified period of time and adjust the instrument to measure the distance penetrated in tenths of a millimetre. If the container moves, ignore the result.

NOTE 4—For certain types of asphalts erratic results are sometimes obtained. When this occurs, the customary practice in the United Kingdom is to pretreat the needles by immersing them for 5 min in a 1 % solution of oleic acid prior to drying and running the test. This practice is not followed in the United States.

NOTE 5—The positioning of the needle can be materially aided by using an illuminated methyl methacrylate tube.

9.2 Make at least three determinations at points on the surface of the sample not less than 10 mm from the side of the container and not less than 10 mm apart. If the transfer dish is used, return the sample and transfer dish to the constant temperature bath between determinations. Use a clean needle for each determination. If the penetration is greater than 200, use at least three needles leaving them in the sample until the three determinations have been completed.

NOTE 6—For referee tests, penetrations at temperatures other than 25°C (77°F) should be made without removing the sample from the bath.

9.3 The needles, containers, and other conditions described in this method provide for determinations of penetrations up to 350. However, the method may be used for direct determinations up to 500 provided special containers and needles are used. The container shall be at least 60 mm in depth. The over-all volume of material in the container should not exceed 125 mL to permit proper temperature adjustment of the sample.

9.3.1 Specially made needles for such determination shall meet all the requirements of 6.2 for dimensions and weight except that the minimum exposed length of the needle shall be 50 mm.

9.3.2 An approximation of the penetration of such high penetration materials may also be obtained by determining the penetration using the standard needle and 6-oz container but with a 50-g loading. The penetration is then calculated by multiplying the result for the 50-g load by the square root of 2. That is:

$$\text{Penetration under 100-g load} = \text{penetration under 50-g load} \times 1.414$$

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.

TABLE 1 Precision Criteria

Material	Standard Deviation or Coefficient of Variation (IS) or (IS %)	Acceptable Range of Two Test Results (D2S) or (D2S %)
Single-operator precision:		
Asphalts at 77°F (25°C) below 50 penetration, units	0.35	1
Asphalts at 77°F (25°C) 50 penetration and above, percent of their mean	1.1	3
Tar pitches at 77°F (25°C) ^a percent of their mean	5.2	15
Multilaboratory precision:		
Asphalts at 77°F (25°C) below 50 penetration, units	1.4	4
Asphalts at 77°F (25°C) 50 penetration and above, percent of their mean	2.8	8
Tar pitches at 77°F (25°C) ^a units	1.4	4

^a Estimates of precision for tar pitches are based on results from 2 pitches with penetration of 7 and 24. Estimates may not be applicable to appreciably harder or softer materials.

The report of results obtained by this procedure shall indicate the basis of the test.

10. Report

10.1 Report to nearest whole unit the average of three penetrations whose values do not differ by more than the following:

Penetration	0 to 49	50 to 149	150 to 249	250
Maximum difference between highest and lowest determination	2	4	6	8

10.1.1 If the differences are exceeded repeat the test using the second sample.

10.1.2 If the appropriate tolerance is again exceeded, ignore all results and repeat the test completely.

11. Precision and Bias (Note 7)

11.1 Criteria for judging the acceptability of penetration results obtained by this method are given in Table 1. The figures given in Column 2 of Table 1 are the standard deviations or coefficients of variation that have been found to be appropriate for the materials and conditions of test described in Column 1. The figures given in Column 3 are the limits that should not be exceeded by the difference between the results of two properly conducted tests. The range of two acceptable results for single operation precision is often referred to as repeatability. The range for multilaboratory precision is often referred to as reproducibility. A "test result" is the average of acceptable penetrations as described in Section 10.

NOTE 7—For definition of terms and significance of the parameters indicated reference should be made to Practice C 670.