

SITEBSi srl
**Rassegna
del bitume**

RIVISTA DEL SITEB-ASSOCIAZIONE ITALIANA BITUME ASFALTO STRADE

ESTRATTO DAL N° **28/97**

Membrane bituminose contenenti nuovi polimeri olefinici

Bituminous membranes containing new olefinic polymers

Carlo Giavarini

Università di Roma "La Sapienza", Dipartimento di Ingegneria Chimica

Maria Laura Santarelli

Università di Roma "La Sapienza", Dipartimento di Ingegneria Chimica

Membrane bituminose contenenti nuovi polimeri olefinici

Bituminous membranes containing new olefinic polymers

CARLO GIAVARINI, MARIA LAURA SANTARELLI

Università di Roma "La Sapienza", Dipartimento di Ingegneria Chimica

Riassunto

Le membrane impermeabilizzanti a base di bitume vengono tradizionalmente preparate utilizzando polimeri propilenici di scarto. Il presente lavoro suggerisce la possibilità di utilizzare in alternativa polimeri industriali poliolefinici aventi migliore resistenza all'invecchiamento e costanza di composizione. In particolare sono stati usati polimeri poliolefinici di tipo eterofasico contenenti polipropilene isotattico di tipo "random".

Contenuti di polimero industriale inferiori a quelli tradizionali consentono di ottenere buoni comportamenti a freddo e ottima resistenza all'invecchiamento con costi accettabili.

Su mmary

Waterproofing bituminous membranes are normally produced by mixing waste polymers with bitumen. The paper suggests the possibility of using industrial new polymers in substitution of the waste atactic polypropylenepolymers in order to have constant characteristics and better ageing resistance. Actually, heterophasic polypropylene polymers containing isotactic random polypropylene were utilized. Reduced amounts of industrial polymers allow to obtain good properties at low temperatures and high resistance to ageing, keeping the cost within a reasonable range.

1. Introduzione

Con il termine membrane si indica, secondo la normativa UNI (UNI 8202), «un prodotto caratterizzato dalla forma laminare, avente uno spessore molto

piccolo rispetto alle altre due dimensioni, delle quali la lunghezza prevale sulla larghezza».

Le membrane per impermeabilizzazione sono generalmente costituite da una successione di strati:

- strato antiadesivo (sabbietta, talco o film poliolefinico);
- strato coprente (scaglie di ardesia o basalto);
- compound bituminoso (miscela bitume e polimeri) fillerizzato;
- armatura (poliestere tessuto, velo di vetro, ecc.);
- compound bituminoso fillerizzato;
- strato antiaderente (film poliolefinico).

Un compound bituminoso è costituito da bitume ad alta penetrazione (p.es. 180-200 dmm) e da percentuali variabili di polimeri, miscelati a ca 190°-200° C per alcune ore.

Il filler, generalmente carbonato di calcio, viene aggiunto per migliorare la tixotropia e abbassare il prezzo del compound.

I polimeri utilizzati prevalentemente nell'attuale produzione italiana sono di natura olefinica (specialmente polipropilene), anche se vengono prodotte membrane contenenti elastomeri, come SBS. La percentuale totale di polimero dipende dal tipo di applicazione; variando la percentuale di polimero, si possono produrre membrane per impermeabilizzazione con differenti caratteristiche, specialmente per quanto riguarda la resistenza alle basse temperature. Una miscela bituminosa adatta a resistere a bassa temperatura (fino a ca. -20 °C) secondo la prova di flessibilità a freddo (UNI 8202-15), può essere ad es. ottenuta con la seguente composizione:

- 2-3% polipropilene isotattico (IPP);
- 20-25% polipropilene atattico omopolimero (APP-omo);
- 5-8% polipropilene atattico copolimero (APP-copo).

La presenza di polipropilene atattico copolimero permette di conferire al prodotto finale una leggera elasticità, mentre il polipropilene isotattico garantisce una maggior resistenza, specialmente ad alta temperatura.

Il polipropilene atattico, sia omo che copo, è prevalentemente un polimero di scarto originato dalla produzione del polipropilene isotattico o delle gomme etilene-propilene (EPR).

Derivando da differenti processi, questi polimeri di recupero possono presentare proprietà altamente variabili; possono inoltre contenere residui di lavorazione, come coloranti, oppure non essere stabilizzati ed essere quindi suscettibili di alterazioni.

Tale variabilità introduce notevoli problemi durante le varie fasi della lavorazione di una membrana, arrivando a condizionare anche le caratteristiche del prodotto finale, in special modo la resistenza all'invecchiamento. Uno dei problemi maggiori dovuti all'invecchiamento di una membrana è la formazione sulla superficie di fessure (cracking), che possono ridurre notevolmente le proprietà impermeabilizzanti e di conseguenza la vita utile della membrana.

Lo scopo della presente ricerca è stato quello di mettere a punto delle miscele, adatte per membrane, costituite completamente da polimeri industriali (non di scarto o di recupero) che garantissero una elevata resistenza all'invecchiamento e ottime proprietà, senza aumentare eccessivamente i costi di produzione.

2. Parte sperimentale

2.1 Materiali impiegati

Bitumi utilizzati. Un bitume adatto alla dispersione dei polimeri olefinici dovrebbe contenere un'alta percentuale di idrocarburi saturi (1-3), in modo da poter facilitare il rigonfiamento del polimero e favorirne così la dispersione.

Il bitume generalmente utilizzato dai produttori ita-

Tabella 1 - Bitume VB utilizzato nelle miscele sperimentali

	P&A* °C	Penetrazione** 1/10 mm	I.P.(4)
Bitume A	43	165	0,3
Bitume B	44	155	0,4

* ASTM D-36

** ASTM D-5

liani di membrane è il bitume da visbreaking (VB) ad alta penetrazione. Le principali caratteristiche dei due bitumi usati per la preparazione delle miscele sperimentali sono riportate in Tab. 1.

Polimeri industriali. I polimeri utilizzati per le prove sperimentali appartengono alla classe dei copolimeri eterofasici olefinici (EPR-IPP) con IPP random (5).

Questi polimeri (indicati in Tab. 2 come copolimeri A e B) sono già stati studiati in precedenza come modificanti per i bitumi stradali (5-7); essi sono costituiti dal 70% di gomma EPR (contenente a sua volta il 28% di C₂) e dal 30% di IPP random (contenente il 2-3% di C₂), prodotti direttamente in impianto (5). Il copolimero B è stato ottenuto per degradazione delle catene polimeriche del copolimero A con perossido. Il copolimero C è costituito dal 39% di polipropilene isotattico (IPP) random contenente il 4% di C₄ e dal 61 % di EPR contenente il 32% di C₂ (eta = 2.99 dl/g).

In Tab. 2 vengono riportate le caratteristiche dei copolimeri eterofasici.

Tabella 2 - Copolimeri eterofasici utilizzati

	MFR* dg/min	η** dl/g	% C ₂ nella gomma EPR
COPOLIMERO A	8	1,6	28
COPOLIMERO B	200	0,8	28
COPOLIMERO C	8-10	1,6	32

* ASTM 1238
** ASTM 2857

Il copolimero A è stato utilizzato per fornire le caratteristiche elastiche alla miscela (sostituendo così il polimero APP-copo), mentre il copolimero B, dato il suo alto valore di MFR, a cui corrisponde un basso valore di peso molecolare, era adatto a sostituire il polipropilene atattico omopolimero (APP-omo), che normalmente viene usato nelle miscele industriali come maggior componente del compound. Nelle miscele industriali viene additivato anche IPP in basse percentuali (1-3%). Nelle miscele sperimentali l'additivazione di IPP è stata ritenuta superflua data la natura dei copolimeri eterofasici, già contenenti IPP.

Polimeri di recupero. Miscele di confronto sono state preparate con polimeri normalmente utilizzati dalle industrie produttrici. I polimeri utilizzati sono stati IPP, miscele di APP omopolimero e miscele di APP copolimero. Questi polimeri erano tutti prodotti di recupero; le caratteristiche sono riportate in Tab. 3.

Tabella 3 - Caratteristiche dei polimeri di recupero

	MFR* dg/min	η^{**} dl/g	% C ₂
APP-omo	> 1000	0,49	-
APP-copo	500-1000	1,07	22
IPP	20	1,5	-

* ASTM 1238
** ASTM 2857

2.2 Caratterizzazione termica dei polimeri

I risultati delle prove DSC, effettuate con velocità di riscaldamento di 10 °C/min, utilizzando un calorimetro Du Pont mod. 9000, sono riportati in Tab. 4. A titolo di esempio si riportano anche le curve DSC dell'APP-omo e del copolimero eterofasico B (Fig. 1 e 2).

Tabella 4 - Analisi DSC dei polimeri studiati

Polimero	Effetto endotermico * °C	Effetto endotermico ** °C	Effetto esotermico *** °C
APP omo	-	157	169
APP copo	-	161	185
IPP	-	165	187
Copolimero A	70	151	-
Copolimero B	55	151	-
Copolimero C	59	158	-

* Fusione della parte EPR nei copolimeri eterofasici (temperatura di picco)
** Fusione della parte cristallina (temperatura di picco)
*** Decomposizione (temperatura di inizio dell'effetto esotermico)

Le prove DSC indicano che i polimeri di recupero mostrano un effetto esotermico, dovuto alla decomposizione, a temperature inferiori rispetto a quelle di preparazione industriale delle membrane (Tab. 4 e Fig. 1); i copolimeri eterofasici non presentano decomposizione in questa zona di temperatura (Tab. 4 e Fig. 2).

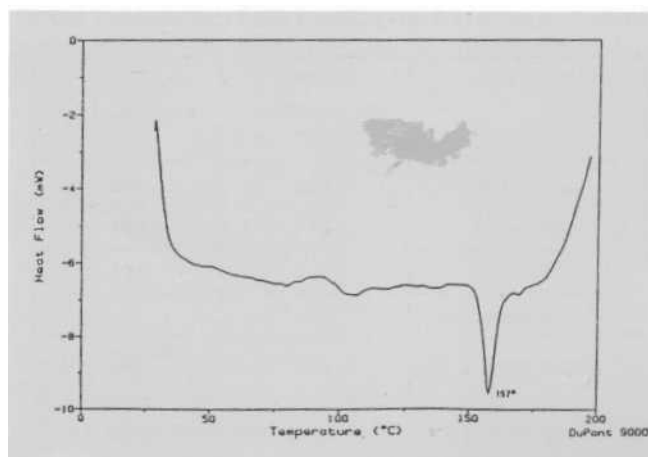


Fig. 1 - Curva DSC del polimero APP orno

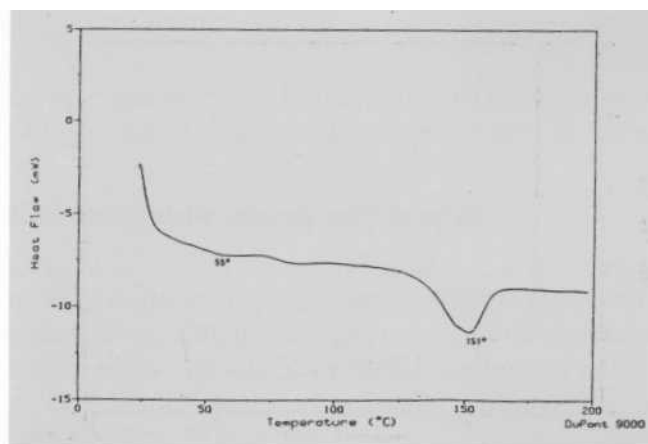


Fig. 2 - Curva DSC del copolimero B

2.3 Invecchiamento dei polimeri durante la preparazione delle membrane

Allo scopo di seguire le possibili trasformazioni dei polimeri durante la fase di preparazione delle membrane, i polimeri caratterizzati in precedenza sono stati sottoposti a isoterma di 180 °C per un'ora, sempre mediante analisi DSC.

Gli stessi campioni, una volta terminato il periodo di isoterma, sono stati sottoposti ad un ciclo di riscaldamento (10 °C/min) fino a 200 °C. Gli effetti termici presenti nelle curve DSC così ottenuti sono riportati nella Tab. 5.

I dati dimostrano che tutti i polimeri subiscono una degradazione dovuta al trattamento termico.

L'andamento delle curve DSC, comunque, permette di distinguere un diverso comportamento dei polimeri di recupero rispetto a quelli industriali. Infatti dalle curve DSC dei polimeri di recupero (Fig. 3) l'assor-

Tabella 5 - Analisi DSC dei polimeri dopo trattamento a 180 °C

Polimero	Effetto endotermico* °C	Effetto esotermico** °C
APP omo	158	163
APP copo	157	162
IPP	156	166
Copolimero A	144	-
Copolimero B	138	161

* Fusione della parte cristallina (temperatura di picco)

** Decomposizione (temperatura di inizio dell'effetto esotermico)

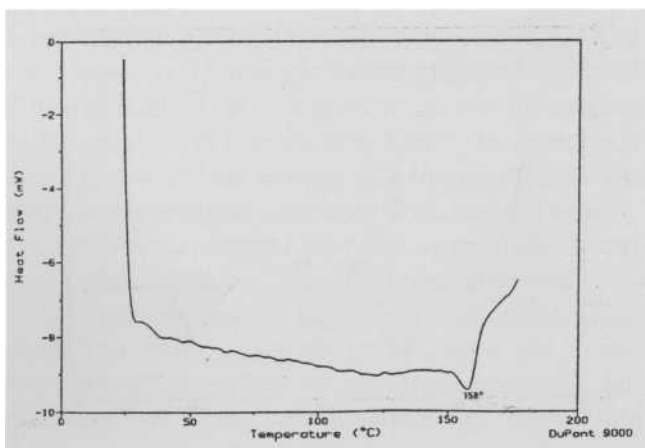


Fig. 3 - Curva DSC del polimero APP orno dopo isoterma a 180°C

bimento endotermico legato alla fusione della parte cristallina appare ora molto ridotto (a parità di peso), sia negli APP che nell'IPP. Tale variazione indica una probabile degradazione per effetto del calore.

Nelle curve DSC dei copolimeri eterofasici (Fig. 4) l'effetto endotermico relativo alla fusione della fase cristallina è ancora molto evidente ad indicare che la struttura del copolimero non è stata sostanzialmente modificata dal trattamento.

2.4 Cicli "non standard" di invecchiamento caldo-freddo dei polimeri

I polimeri studiati sono stati sottoposti a trattamento caldo-freddo senza seguire alcuna particolare normativa. I campioni, fusi in film, sono stati posti a caldo in stufa per 12 ore a 90 °C e a freddo in cella

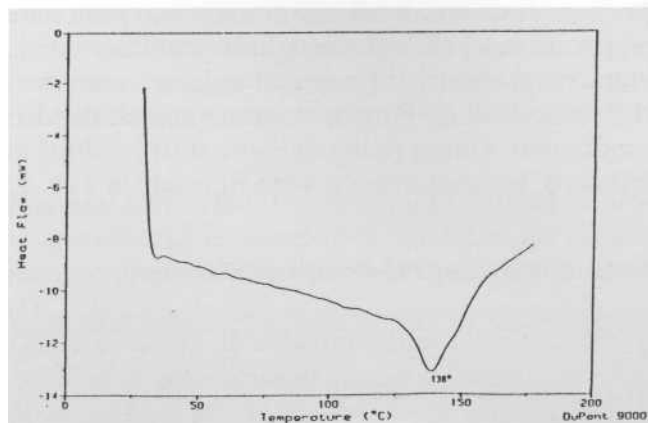


Fig. 4 - Curva DSC del copolimero B dopo isoterma a 180 °C

frigorifera, sempre per 12 ore, a -18 °C. Questo trattamento è stato effettuato per 5gg, con lo scopo di simulare un invecchiamento di tipo "climatico" sui polimeri.

I campioni invecchiati sono stati analizzati con DSC, a 10 °C/min fino a 200 °C. I risultati sono riportati in Tab. 6.

Tabella 6 - Analisi DSC dei polimeri invecchiati

Polimero	Effetto endotermico °C	Effetto endotermico °C	Effetto endotermico ** °C	Effetto endotermico *** °C
APP omo	35	107	153	167
APP copo	42	120	161	177
IPP	-	106	151 e 169	187
Copolimero B	36*	109	148	178

* Fusione della parte EPR nei copolimeri eterofasici (temperatura di picco)

** Fusione della parte cristallina (temperatura di picco)

*** Decomposizione (temperatura di inizio dell'effetto esotermico)

Confrontando i valori della Tab. 6 con quelli della Tab. 4, si evince che il trattamento subito ha indotto notevoli variazioni della struttura dei polimeri. Infatti, la presenza di effetti endotermici a bassa temperatura per gli APP fa ritenere probabile la presenza di decomposizioni nella catena polimerica, con la formazione di strutture a più basso peso molecolare. Anche la fusione della fase cristallina (zona tra

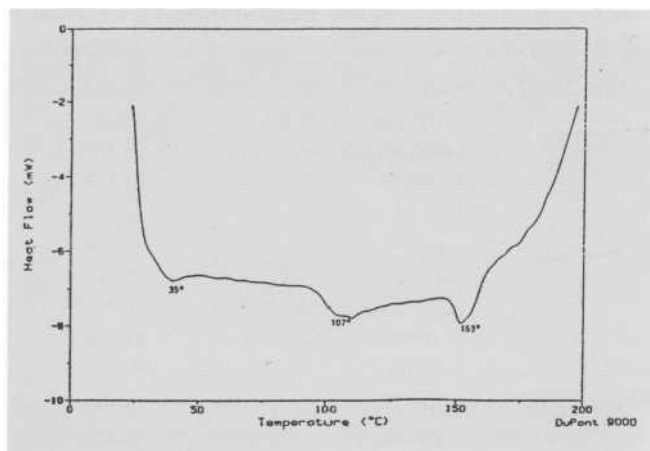


Fig. 5 - Curva DSC del polimero APP omo dopo invecchiamento caldo-freddo

150 e 160 °C) subisce delle variazioni. L'abbassamento della temperatura di decomposizione è un altro effetto conseguente al trattamento.

Dall'andamento delle curve DSC (Figg. 5 e 6) risulta evidente che, anche dopo questo energico trattamento, il copolimero B mantiene in parte le proprie caratteristiche: sono infatti ancora distinguibili il rammolimento della gomma e il netto effetto di fusione della parte cristallina. Nel caso degli altri polimeri, invece, la fusione della fase cristallina è poco evidente (effetto endotermico molto debole); in particolare, la fusione dell'IPP arriva addirittura a sdoppiarsi in due fasi diverse.

2.5 Punto di inversione

Il cosiddetto "punto di inversione" è dato dalla percentuale di polimero che provoca il passaggio dalla fase disperdente bituminosa a una fase disperdente polimerica o, secondo la terminologia del settore, da una matrice bituminosa ad una polimerica (8). Per le membrane, il punto di inversione viene determinato con aggiunte progressive di percentuali di APP omo. Dopo ogni aggiunta, si osserva il campione al microscopio a fluorescenza UV (200x) e si determina con quale percentuale totale di APP si ha l'inversione.

Il valore percentuale di APP costituisce la quantità percentuale minima di polimero da additivare al bitume per ottenere membrane resistenti a bassa temperatura.

Questo valore è caratteristico per ogni bitume; nelle

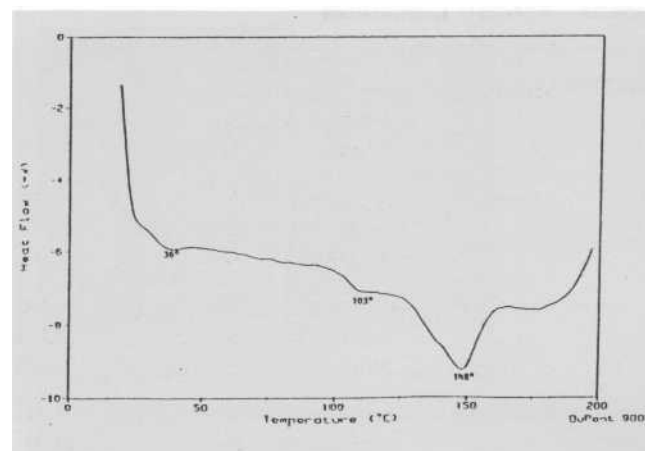


Fig. 6 - Curva DSC del copolimero B dopo invecchiamento caldo-freddo

miscele sperimentali i bitumi utilizzati presentavano tutti un valore di punto di inversione pari al 15%.

2.6 Analisi delle miscele sperimentali

Dopo una serie di prove preliminari a varie concentrazioni di polimero, sono state preparate alcune miscele sperimentali, previste per resistere a temperatura medio-bassa (ca. -10 °C) e quindi contenenti minor percentuali di polimero rispetto alla formulazione citata all'inizio (Tab. 7).

Il carbonato di calcio è stato aggiunto per verificare la sua influenza sul compound bituminoso, nelle condizioni del prodotto industriale finito.

La miscela 8 è stata preparata con lo scopo di confrontare il diverso comportamento dei copolimeri di sintesi rispetto ai polimeri di recupero. Per le miscele 6 e 7 sono state adottate formulazioni miste.

Le miscele di cui sopra sono state caratterizzate con i tests previsti per le membrane bituminose; i risultati sono riportati in Tab. 8.

I dati ottenuti indicano che le miscele senza carbonato di calcio (campioni 1, 2, 3 e 4) presentano tutti dei buoni valori di flessibilità a freddo e di penetrazione, sia a 25 °C che a 60 °C; per le miscele 1 e 2 si è osservato che i provini, pur mantenendo la forma originale, mostravano un leggero trasudamento. La miscela 3 ha una viscosità a 180 °C troppo elevata, che non varia anche dopo l'aggiunta di CaCO₃ (campione 5).

Buoni risultati sono stati ottenuti con la miscela 4, adatta per ottenere una membrana resistente alle temperature medio-basse, dato il suo valore di flessibili-

Tabella 7 - Miscele sperimentali

Miscela 1:	copolimero A	4,0%	Miscela 6:	IPP	3,0%
	copolimero B	12,0%		APP omo	10,0%
	bitume A	84,0%		copolimero A	6,0%
Miscela 2:	copolimero A	6,0%		bitume B	81,0%
	copolimero B	12,0%		CaCO ₃	20,0%*
	bitume A	82,0%	Miscela 7:	IPP	3,0%
Miscela 3:	copolimero A	9,0%		APP omo	10,0%
	copolimero B	12,0%		copolimero C	6,0%
	bitume A	79,0%		bitume B	81,0%
Miscela 4:	copolimero A	7,5%		CaCO ₃	20,0%*
	copolimero B	10,0%	Miscela 8:	IPP	3,0%
	bitume B	82,5%		APP omo	10,0%
Miscela 5:	copolimero A	9,0%		APP copo	6,0%
	copolimero B	12,0%		bitume B	81,0%
	bitume A	79,0%		CaCO ₃	20,0%*
	CaCO ₃	20,0%	* La percentuale di carbonato di calcio aggiunto è riferita alla miscela totale bitume-polimeri		

Tabella 8 - Risultati ottenuti per le miscele sperimentali

N° Miscela	Viscosità 180 °C (cps) ASTM 2629	Trasudamento 4h a 120 °C UNI 8202-18	Pen a 60 °C (dmm) ASTM-D5	Pen a 25 °C (dmm) ASTM-D5	Flessibilità a freddo (°C) UNI 8202-15	Inversione (8)
1	2500	leggero	150	24	-9	buona
2	5500	leggero	115	22	-13	buona
3	15000	nessuno	80	25	-13	ottima
4	5500	nessuno	110	-	-7	buona
5	15000	nessuno	74	22	-13	buona
6	7500	nessuno	61	-	-7	buona
7	4500	nessuno	96	25	-13	buona
8	4500	forte	87	-	-7	buona

tà a freddo (-7°C). Si può notare che la percentuale di polimero di questo campione è del 17.5% mentre, normalmente, la percentuale di polimero totale in una membrana analoga preparata con polimeri di recupero è intorno al 19-20% (vedi ad es. campione 8).

L'aggiunta del carbonato facilita la dispersione del polimero nel bitume senza influenzare apparentemente le altre caratteristiche fisiche della miscela.

I campioni 6 e 7 (campioni misti) presentano un considerevole miglioramento se si confrontano con il campione 8, costituito da soli polimeri di recupero.

Si può ritenere che la sostituzione anche di uno solo dei polimeri di recupero con un polimero industriale permetta di ottenere risultati interessanti, sia per quanto riguarda la stabilità della forma a caldo (trasudamento) che la resistenza a bassa temperatura (flessibilità a freddo).

2.7 Invecchiamento delle miscele

Le miscele sperimentali sono state sottoposte alla prova di invecchiamento caldo-umido. Questa tecnica prevede il susseguirsi di cicli di irraggiamento UV di

Tabella 9 - Risultati ottenuti con le prove di invecchiamento caldo-umido

n° miscela	1	2	3	4	5	6	7	8
	R	R	R	A	LR	A	C	C

R = rugosità A = assenza di rugosità e cracking
 LR = leggera rugosità C = cracking

12 ore seguiti da un ciclo di esposizione ad umidità, pure di 12 ore (Xenotest - ISO 4892). La prova è stata effettuata per un periodo di 1000 ore consecutive. I risultati ottenuti sono riportati in Tab. 9.

Per i campioni 1, 2, e 3 si è osservata una rugosità superficiale non preoccupante in quanto non accompagnata da fenomeni di cracking superficiale. Si è notato che tale rugosità diminuisce con l'aggiunta del carbonato di calcio (campione 5).

La miscela 4 non ha presentato nessun fenomeno di invecchiamento (fig. 7); in proposito facciamo notare che le macchie chiare uniformemente distribuite nelle foto di fig. 7 e 8 sono dovute alle gocce di acqua rimaste sulla guaina dopo lo xenotest.

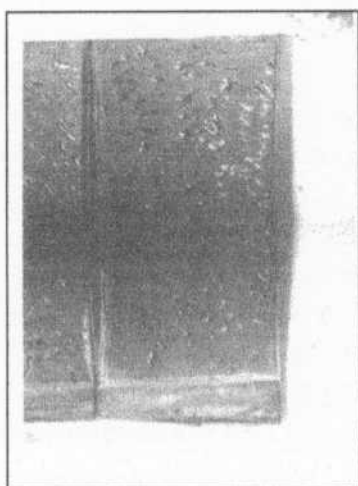


Fig. 7 - Campione 4 dopo invecchiamento

Tra i campioni misti, solo il campione 6 (campione misto con copolimero A) non presenta fenomeni di cracking (fig. 8 a sinistra), mentre il campione 8, costituito da soli polimeri di recupero, non resiste alla prova di invecchiamento (fig. 8 a destra).

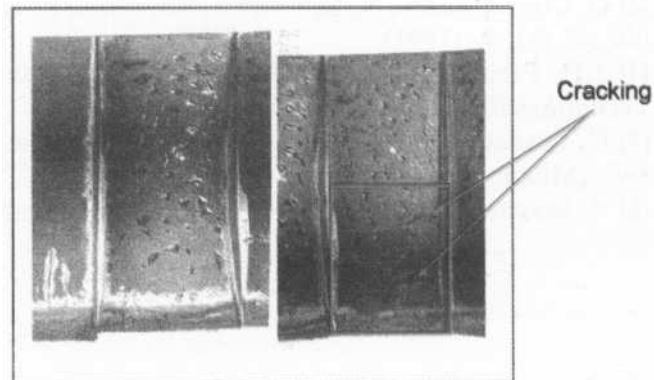


Fig. 8 - Campioni 6 (a sinistra) e 8 (a destra) dopo invecchiamento

3. Conclusioni

La preparazione di membrane costituite interamente da polimeri industriali ha dato risultati interessanti, soprattutto per quel che riguarda le prestazioni a freddo e la resistenza all'invecchiamento.

Questi polimeri infatti presentano una maggior resistenza ai trattamenti e agli agenti atmosferici; garantiscono inoltre migliori prestazioni a freddo, a parità di contenuto.

Buoni risultati sono stati ottenuti con miscele contenenti solo polimeri industriali; la sola sostituzione del polimero APP-copo permette comunque di ottenere un sensibile miglioramento nei riguardi della resistenza all'invecchiamento.

In particolare, la membrana ottenuta con il 10% di copolimero avente M.F.R. 200 (copolimero B) e il 7.5% di copolimero a M.F.R. 8 (copolimero A) ha un buon comportamento sia a freddo (-7 °C) che all'invecchiamento; valori bassi di flessibilità a freddo (-13 °C) sono stati raggiunti con il 12% di copolimero a M.F.R. 200 (copolimero B) ed il 9% di M.F.R. 8 (copolimero A).

La minor quantità di polimero additivato e i migliori risultati ottenuti possono giustificare l'uso di polimeri industriali più costosi rispetto a quelli di

recupero; ciò tenendo conto del fatto che, nella valutazione dei costi complessivi per la produzione di una membrana, il polimero è solo uno dei vari componenti del costo.

Bibliografia

- [1] G. Costantinides, C. Lomi, N. Schromek, *Riv Combustibili*, 39 (1), 1, (1985).
- [2] G. Costantinides, N. Schromek, S. Volpe, *RI LEM*, Dubrovnik, 27-29 Settembre, 135, (1988).

- [3] G. Costantinides, N. Schromek, *Riv. Combustibili*, **47** (1), 3, (1993).
- [4] J.H. Pfeiffer, P.M. van Doormal, *Inst. Petrol. Technologists*, **22** 414, (1936).
- [5] C. Giavarini, M.L. Santarelli, V. Braga, *Chim. Ind. (Milano)*, **75** (4), 270, (1993).
- [6] V. Braga, C. Giavarini, M.L. Santarelli, Procee-

dings of 5th EUROBITUME, Stockholm, June 16-18th, 114, (1993).

[7] C. Giavarini, P. De Filippis, M.L. Santarelli, M. Scarsella, *Fuel* **75**, 681, (1996) in printing.

[8] B. Brule, M. Druon, *Bull. Liason Labo. P. et Ch.*, **79**. Sett.-Oct. 11. (1975).