

**SITEBSi srl**

# Rassegna del bitume

**RIVISTA DEL SITEB-ASSOCIAZIONE ITALIANA BITUME ASFALTO STRADE**

ESTRATTO DAL N° **28/97**

**Determinazione mediante tecniche strumentali dei polimeri  
in bitumi modificati**

*Carmen Vecchi*

*Stazione Sperimentale per i Combustibili, S. Donato Milanese*

# Determinazione mediante tecniche strumentali dei polimeri in bitumi modificati

## Determination by instrumental techniques of polymers in modified bitumens

CARMEN VECCHI

Stazione Sperimentale per i Combustibili, S. Donato Milanese

### Riassunto

*I bitumi modificati con polimeri (PMB) vengono valutati mediante prove che consentono di determinare il loro comportamento reologico, ma per un migliore controllo di qualità, è opportuno che l'utilizzatore abbia la possibilità di identificare e determinare quantitativamente il modificante incorporato nel bitume. Per questo sono state esaminate le possibilità offerte dalle moderne tecniche strumentali per effettuare analisi su campioni tal quali, cercando di evidenziare quali informazioni si possono ottenere mediante ciascuna tecnica analitica.*

### Summary

*A great number of tests exist for the rheological characterization of polymer modified bitumens (PMB) but, for a better quality control, it appears that the user is entitled to require a qualitative identification and quantitative determination of the polymer incorporated in a bitumen. For this reason it seems useful to discuss which kind of information can be obtained from instrumental analytical techniques suggested for the analysis of PMBs.*

### Introduzione

Da più di venti anni i polimeri vengono incorporati nei bitumi stradali per migliorarne le prestazioni, ma oggi l'importanza dei conglomerati bituminosi modificati sta enormemente crescendo sia per la versatilità del loro impiego, che per le maggiori esigenze imposte dall'aumento del traffico, soprattutto

pesante, in termini di sicurezza e durata.

I bitumi modificati con polimeri (PMB) sono materiali complessi, la cui struttura è legata alla natura del bitume e al tipo e alla quantità di polimero in esso contenuto.

L'aggiunta di materiale polimerico ad un bitume per uso stradale ha fondamentalmente lo scopo di modificarne la suscettività termica e di adeguare il comportamento reologico del legante alle nuove esigenze tecnologiche, pur mantenendo inalterate quelle peculiari proprietà che fanno del bitume un materiale pressoché insostituibile.

### Uso e determinazione dei polimeri nei PMB

I primi tentativi di modifica del bitume con materiale polimerico riguardano il polverino di gomma. In seguito, quando il problema è stato affrontato in modo più sistematico, sono stati provati molti polimeri sintetici messi a disposizione dall'industria petrolchimica ma, attualmente, i più utilizzati sono SBS, SIS, EMA, EVA ed EPR.

Questi polimeri vengono incorporati nei bitumi in quantità comprese fra il 2 ed il 7% per uso stradale e fra il 15 ed il 20% per membrane impermeabilizzanti: a volte vengono aggiunti più polimeri.

Generalmente la qualità dei PMB viene valutata attraverso prove di laboratorio, più o meno convenzionali, che ne determinano soprattutto il comportamento reologico.

Per migliorare il «controllo qualità» sembra tuttavia utile disporre di metodi che consentano di identificare il tipo e la quantità di modificanti presenti nel conglomerato bituminoso.

Per caratterizzare leganti tal quali e modificati, negli ultimi anni sono state utilizzate svariate tecniche analitiche strumentali (1-8); fra queste la spettroscopia infrarossa (IR), la spettrometria di risonanza magnetica nucleare (NMR) e la cromatografia di gel permeazione (GPC) si sono dimostrate particolarmente idonee a rivelare e determinare i materiali polimerici aggiunti a bitumi di qualsiasi origine e provenienza.

## Spettroscopia IR

Questa tecnica viene utilizzata per identificare e determinare SBS, EVA ed APP in PMB e in bitumi recuperati da miscele bituminose (9).

Lo spettro IR di una sostanza presenta una serie di bande di assorbimento, a lunghezze d'onda ben definite, caratteristiche degli atomi e dei gruppi funzionali di cui è composta; esso costituisce una sorta di "impronta digitale" del composto.

Nel caso di miscele complesse è possibile identificare una delle sostanze presenti, se questa possiede una o più bande caratteristiche a lunghezza d'onda specifica, non mascherata dagli altri componenti.

È questo il caso dei polimeri SBS ed EVA incorporati in leganti bituminosi (Fig. 1).

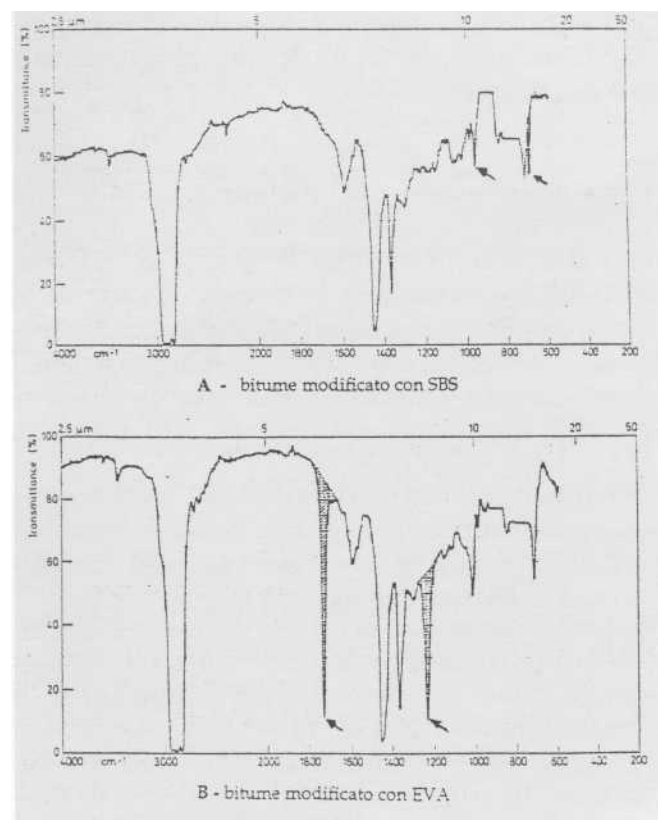


Fig. 1 - Spettri IR di un bitume modificato con SBS (A) o EVA (B)

L'analisi IR viene eseguita sciogliendo il campione tal quale (7,5% in volume) in tetracloroetano o solfuro di carbonio, oppure applicando un film uniforme di PMB su un dischetto di NaCl.

L'assorbanza viene misurata con il metodo della "tangente".

Le rette di taratura sono ottenute con campioni a concentrazione nota di polimero.

La ripetibilità del metodo è buona, sia che si usi la soluzione o il film.

L'identificazione ed in particolare la determinazione quantitativa dell'APP risultano abbastanza difficoltose in quanto l'analisi non può essere condotta sul PMB tal quale. Viene quindi proposta una procedura di separazione del campione basata sulla solubilità selettiva in diversi solventi; le frazioni vengono successivamente analizzate mediante IR.

## Cromatografia di gel permeazione

Le applicazioni della GPC sono rivolte soprattutto alla caratterizzazione di prodotti pesanti come residui e bitumi (10-12).

La GPC è una tecnica che discrimina le sostanze in funzione delle loro dimensioni molecolari.

Allo scopo vengono utilizzate colonne con riempimenti porosi aventi dimensioni rigidamente controllate. Ogni colonna cromatografica ha quindi un proprio intervallo di operatività, funzione delle dimensioni dei pori della fase stazionaria: i prodotti a peso molecolare elevato non sono trattenuti, hanno un tempo di ritenzione breve e vengono eluiti prima di quelli a basso peso molecolare.

Nel caso dei PMB l'enorme differenza di dimensioni molecolari fra l'additivo polimerico ed i componenti del bitume consente di rivelare la presenza del polimero nella zona degli alti pesi molecolari (13). La taratura viene eseguita iniettando in colonna soluzioni di bitume in tetraidrofurano (THF) a concentrazione nota del polimero da analizzare.

Per quantità di polimero  $\geq 2\%$  il segnale non ben definito rende difficile l'analisi quantitativa. In questo caso, per migliorare la qualità del dato, i PMB vengono trattati con n-pentano e separati in due frazioni: malteni e insolubili.

Dall'analisi NMR risulta che tutto il polimero presente nel campione si concentra nella seconda frazione, che quindi può essere analizzata più facilmente mediante GPC.

Probabilmente per ragioni di solubilità (14), la determinazione quantitativa di EMA ed EVA rimane comunque difficoltosa (fig. 2).



La determinazione quantitativa del polimero viene fatta aggiungendo uno standard interno, in questo caso nitrometano, alla soluzione di PMB in  $CCl_4$ . Le rette di calibrazione, una per tipo di additivo, sono ottenute utilizzando soluzioni di PMB a concentrazione nota di polimero.

La ripetibilità dell'analisi è buona, ma lo scarto rispetto ai valori dichiarati aumenta per concentrazioni  $\geq 2\%$ .

### Confronto fra le tecniche proposte per l'analisi di PMB

Il grande vantaggio della spettrometria infrarossa rispetto a quella NMR è dato dal minor costo dell'apparecchiatura e dalla maggiore conoscenza e diffusione della tecnica analitica fra gli operatori del settore.

Sia l'IR che l'NMR, oltre ad essere non distruttive, consentono di rilevare la presenza di additivi polimerici in matrici bituminose in breve tempo e sul campione tal quale.

Nel caso di polimeri tipo APP e EPR, per l'IR è necessaria una separazione, per l'NMR lo spettro del carbonio-13.

L'analisi dei PMB mediante NMR sembra più affidabile ed informativa nell'individuare il tipo di modificante, anche in caso di due o più polimeri, a causa della mancanza di segnali attribuibili al bitume nella zona interessata.

La GPC non consente l'analisi qualitativa ma dà informazioni sulla distribuzione dei pesi molecolari utili per comprendere meglio la composizione del polimero. A questo scopo, analizzando mediante  $^{13}C$ -NMR, la frazione insolubile in pentano ricca di polimero tipo SBS o SIS, si possono determinare i rapporti fra i due copolimeri.

La precisione del dato quantitativo è sufficiente a far rilevare possibili differenze nei polimeri utilizzati co-

me modificanti.

Questa informazione aiuta inoltre a valutare l'attendibilità dell'analisi quantitativa, eseguita mediante IR o NMR, che richiede per la taratura un polimero di composizione chimica abbastanza simile a quello utilizzato nel PMB da analizzare.

### Bibliografia

- [1] J. Kister, N. Pieri, L. Germanaud, 5th EUROBITUME, Stockhol., giugno 1993, vol.1, p. 46.
- [2] P. Claudy, J.M. Letoffe, G.N. King, L. Germanaud, J.P. Planche, 5th EUROBITUME, Stockholm, giugno 1993, vol. 1, p. 61.
- [3] R. Shutt, B. Touzard, C. Turmel, 5th EUROBITUME, Stockholm, giugno 1993, vol. 1, p. 76.
- [4] G. McCaffrey, *Fuel Science & Tech. Int.*, 1992, 10, 519.
- [5] P.J. Gale and B.L. Bentz, *Fuel Science & Tech. Int.*, 1992, 10, 1071.
- [6] P.W. Jennings, J.A. Pribanic, T.M. Mendes, J.A. Smith, *Fuel Science & Tech. Int.*, 1992, 10, 809.
- [7] A.F. Verhasselt, Int. Symposium "Chemistry of Bitumens", giugno 1991, Roma, vol. 1, p. 79.
- [8] J. Wiertz and R. Degeimbre, 3th EUROBITUME, L'Aia, Settembre 1985, vol. 1, p. 493.
- [9] F.S. Choquet and E.J. Ista, Polymer Modified Binders, ASTM STP 1108, 1992, p. 35.
- [10] H. Recrink, J.J. Lijzenga, *Anal. Chem.*, 1975, 47, 2160.
- [11] G.A. Haley, *Anal. Chem.*, 1971, 43, 371.
- [12] J.A. Pribanic, Proc. Workshop The Chemical composition and structure of asphaltic materials, Roma, giugno 1991, p. 4.
- [13] W.C. Wonk, 5th EUROBITUME, Stoccolma, June 1993, vol. 1, p. 156.
- [14] M. Barbieri, E. Di Gennaro, A. Mascherpa, C. Vecchi, *Riv. Combustibili*, 1996, 50, 179.
- [15] C. Vecchi, *Riv. Combustibili*, 1993, 47, 117.
- [16] C. Giavarini, C. Vecchi, *Fuel*, 1987, 66, 869.