

SITEBSi srl
**Rassegna
del bitume**

RIVISTA DEL SITEB-ASSOCIAZIONE ITALIANA BITUME ASFALTO STRADE

ESTRATTO DAL N° **31/98**

Bitume e polimero: l'unione di due mondi diversi

Bitumen and polymer: the merging of two different words

Carlo Giavarini

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

Bitume e polimero: l'unione di due mondi diversi

Bitumen and polymer: the merging of two different words

CARLO GIAVARINI

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

Riassunto

L'articolo è basato sulla conferenza inaugurale pronunciata in occasione del Workshop Internazionale sui Bitumi modificati, organizzato a Roma dal 17 al 19 giugno da SITEB e AIPCR.

Vengono sinteticamente passati in rassegna i vari processi per produrre i diversi tipi di bitume oggi in commercio, sottolineando le correlazioni tra qualità dei prodotti e processo di produzione.

Viene poi mostrato come è strutturata l'industria dei polimeri e rapidamente passate in rassegna le tipologie di polimeri più usate per la modifica dei bitumi. Sono riportati anche dati relativi ai consumi.

Summary

The paper is based on the opening lecture given on the occasion of the International Workshop on Modified Bitumens, jointly organized in Rome by SITEB and AIPCR, in June 1998. The processes for the production of the various types of bitumens presently used are shortly described correlating them with the quality of the products.

A quick overview of the polymer industry is also given, listing the polymers used to modify the bitumens and their main characteristics. Some production data are also reported.

1. Introduzione

La modifica del bitume con polimeri implica il matrimonio, con fini di reciproca convenienza più che d'amore, tra due materiali e due mondi industriali

lontanissimi (fig. 1). Sebbene l'origine dei due materiali sia la stessa (il petrolio), oggi possiamo dire che ben poco essi hanno in comune.

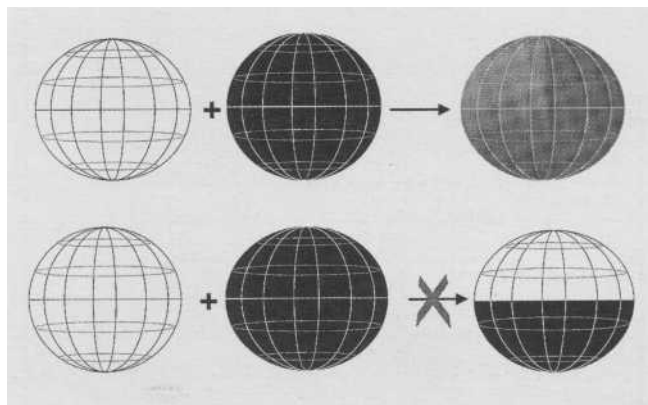


Fig. 1 - Bitume e polimero: incontro tra due mondi diversi

Trattasi quindi della classica unione voluta dalle famiglie (leggi: le industrie relative), sotto la spinta di eventi esterni determinanti, spesso contro il volere dei "fidanzati" (ovvero del bitume e del polimero) che offrono talvolta qualche resistenza al matrimonio. Tuttavia, con gli opportuni mezzi di convincimento tecnici si può arrivare ad una felice unione, stabile e duratura nel tempo. Parlando poi di altri mezzi di convincimento, più commerciali, ricordiamo che il SITEB ha promosso una campagna triennale di promozione dei bitumi modificati che fino ad ora, in meno di due anni, ha fatto più che raddoppiare il consumo di questo prodotto.

Scopo di questa relazione è quello di presentare in maniera semplice i due genitori, ovvero i due materiali e le due industrie relative, quella del bitume e quella del polimero, per iniziare così la discussione

Tabella 1 - Consumo di bitume stradale, milioni di tonnellate (1996, fonte EAPA)

Paese	Totale '96	% Modificato '96	% Modificato '95
Austria	0,32	8	8
Belgio	0,18	7	3
Croazia	0,09	0	
Rep. Ceca	0,32	15,5	11
Danimarca	0,18	5	5
Estonia	0,05		
Finlandia	0,30	1	1
Francia	2,65	10	10
Germania	2,58	7,6	6,9
Grecia	0,35		
Ungheria	0,15	3,4	3,5
Irlanda	0,20	5	3
Israele	0,25		
Italia	1,70	3,7	2,5
Latvia	0,03		
Olanda	0,34	7	~7
Norvegia	0,31	2	1,5
Polonia	0,40	6	7
Portogallo	0,36	1,2	1,2
Slovacchia	0,10	13,4	
Slovenia	0,10	5	3
Spagna	1,23	4,3	5
Svezia	0,35	2	2
Svizzera	0,27	5	5
Regno Unito	2,10		4
Australia	0,27		
Giappone	3,70	7,1	
USA	26,7		

sulle peculiarità dei loro figli, i bitumi modificati (PMB). A tale discussione sono stati dedicati i lavori del Workshop internazionale di Roma organizzato da SITEB e AIPCR (vedi altra parte della *Rassegna*).

2. L'industria del bitume

L'industria dei bitume ha origini antichissime: il bitume è uno dei materiali che da sempre, possiamo dire, accompagna l'uomo. Usato fin dagli albori della storia come legante e per risolvere problemi di impermeabilizzazione, sia edili che navali (si pensi all'impermeabilizzazione dell'arca di Noè), fu impiegato in campo stradale in epoche più recenti: a Mossul, nell'attuale Iraq, fu costruita la prima strada asfaltata ca. otto secoli fa; in Europa, Parigi ebbe la prima via asfaltata nel 1838.

Il bitume "storico" è un prodotto naturale originato da complessi processi evaporativi e di sintesi naturale, il bitume attuale è quasi tutto di origine industriale e deriva dalla lavorazione del petrolio: è stato prodotto negli USA per la prima volta intorno al 1890.

Da allora il consumo è aumentato in modo continuo fino ad arrivare ai dati attuali, mostrati nella tabella 1, relativa ai consumi stradali nel 1996 presentati da EAPA; la tabella riporta anche la % di modificati. Per i Paesi europei citati si arriva a un totale di 14,66 milioni di tonnellate. Da notare che nella tabella mancano i consumi industriali, ad es. per la produzione di manti e membrane impermeabilizzanti, molto importanti in alcuni Paesi, come l'Italia.

Così, con riferimento all'Italia, la tab. 2 mostra che alle 1.700.000 tonnellate consumate nel 1996 per usi stradali, se ne devono aggiungere altre 433.000

Tabella 2 - Indagine di mercato sui bitumi utilizzati in Italia nel 1996 (t/anno) - Fonte: Rassegna del Bitume (SITEB)

Tipo applicazione	Bitume stradale	Bitume modificato	Bitume ossidato	Bitume industriale	Bitume in emulsione	Totale
Conglomerati tradizionali	1.700.000					1.700.000
Conglomerati speciali		64.400			6.000	70.400
Emulsioni mani d'attacco					36.700	36.700
Rivestimenti di tubi, pannelli e pitture, isolamenti elettrici			9.200			9.200
Membrane bitume polimero, geomembrane, basi per ossidazioni, adesivi				432.900		432.900
TOTALE	1.700.000	64.400	9.200	432.900	42.700	2.249.200

per usi industriali (membrane), che rappresentano quasi il 20% della produzione totale in Italia. I dati del 1997 per l'Italia sono in crescita del 13% ca. rispetto all'anno precedente (tab. 3).

Tabella 3 - Produzione e consumo di bitume in Italia nel 1997 e variazione rispetto al 1996 (tonnellate) Fonte: Unione Petroli

Produzione	2.626.583	+ 13,2%
Consumo	2.409.000	+ 7,4%
Importazioni	72.800	-6,5%
Esportazioni	210.000	+ 1,2%
Di cui		
Uso stradale	1.950.000	
Uso industriale	459.000	

Il crescente consumo di bitume è spiegato anche da grafici tipo quello di fig. 2, che riporta l'incremento del traffico stradale negli ultimi anni in Europa.

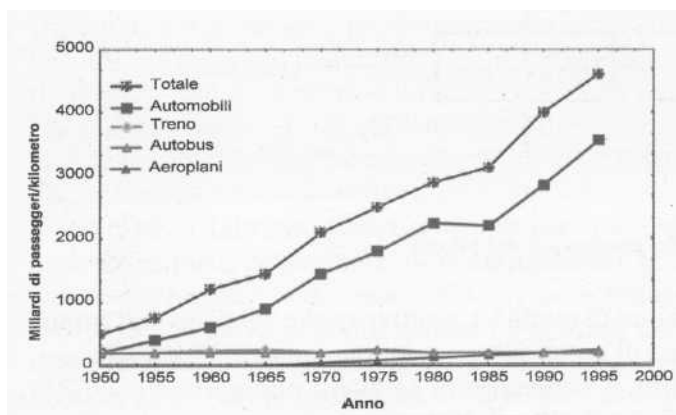


Fig. 2 - Evoluzione del traffico passeggeri nell'Europa Occidentale

Mentre però fino a pochi decenni fa la parola bitume in Europa e asfalto negli USA definiva un prodotto con caratteristiche abbastanza costanti, oggi la stessa definizione include una gamma di prodotti che possono anche essere piuttosto diversi tra di loro dal punto di vista sia chimico che strutturale, pur rispettando, in origine, gli stessi standard. Ciò non significa che siamo in presenza di una "giungla di asfalto" (fig. 3), ma di una produzione diversificata, e deriva dal fatto che attualmente i bitumi, oltre che per distillazione sotto vuoto di residui della distillazione atmosferica, sono prodotti anche mediante altri processi e possono quindi essere di tipo diverso (tab. 4).



Fig. 3 - Anche l'asfalto può avere qualche attrattiva

Pur nell'ambito di uno stesso processo, inoltre, ci possono essere sostanziali differenze tra i prodotti, dipendentemente dal tipo di petrolio grezzo e dalla severità del processo stesso. In effetti, la gamma dei grezzi da cui viene ottenuto il bitume si è molto allargata, cosicché oggi si devono utilizzare, per ragioni strategiche, politiche, logistiche ed economiche, anche grezzi un tempo non presi in considerazione. La Fig. 4 mostra uno schema semplificato in cui si è cercato di indicare i principali metodi di produrre il bitume; normalmente questi metodi non sono tutti presenti nella stessa raffineria. Un discorso a parte meritano poi i bitumi cosiddetti speciali.

Tabella 4 - Principali tipi di bitume

<ul style="list-style-type: none"> • Da distillazione diretta • Da visbreaking • Ricostruiti • Ossidati • Speciali • (Emulsioni)
--

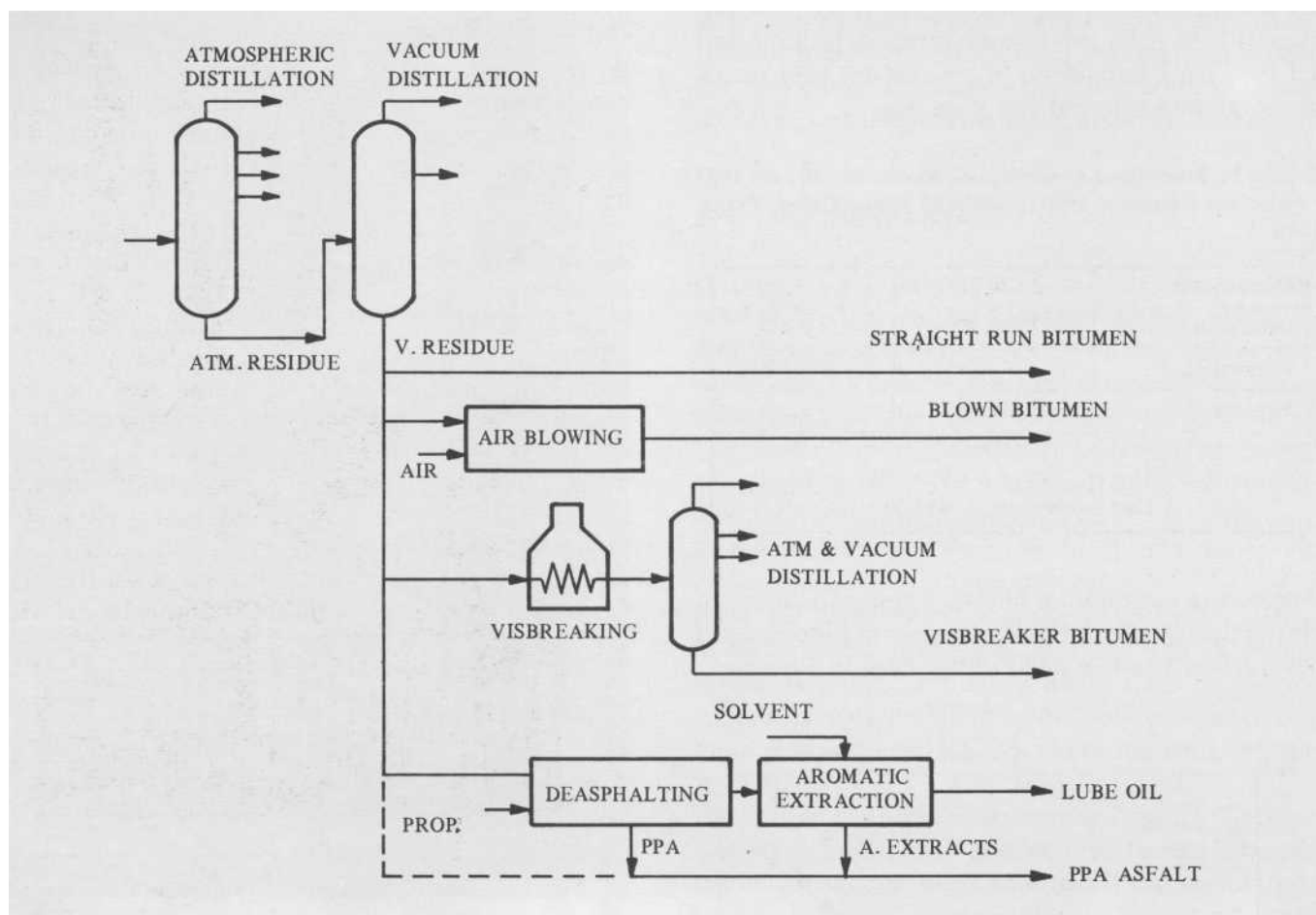


Fig. 4 - Schema semplificato della produzione dei bitumi

2.1. Bitume da distillazione diretta

Il metodo più tradizionale e usato tuttora per produrre il bitume consiste, come detto, nel distillare sotto vuoto un adatto residuo della distillazione atmosferica del petrolio grezzo; adatto significa che il petrolio di origine deve contenere la necessaria quantità di componenti asfaltici. I relativi bitumi, detti di "distillazione diretta" o "straight run" (SR) possono essere ottenuti con varia consistenza (o penetrazione) a seconda delle condizioni operative di impianto (grado di vuoto e temperatura, soprattutto) e del tipo di materia prima.

Per un dato grezzo la composizione dei bitumi SR è poco influenzata dalle condizioni di processo, dato che normalmente queste condizioni (tempo di distillazione, tempo di permanenza nella colonna, grado di vuoto) variano entro i limiti piuttosto ristretti. Più importanti variazioni avvengono durante l'applicazione, a causa di surriscaldamenti in presenza di aria che possono ossidare il bitume, fino a renderlo più o meno fragile. Ovviamente, invece, sensibili varia-

zioni di qualità e caratteristiche vengono dall'impiego di grezzi diversi e da loro miscele. Così, ad esempio, il contenuto di asfaltini può variare dal 7-8 % fino ad oltre il 20%.

2.2. Bitume da processi termici

Il bitume può essere ottenuto anche per distillazione sotto vuoto di residui termici, come quelli che vengono dal processo di visbreaking, piuttosto diffuso in Paesi come l'Italia.

Il VB è un tipo di processo termico, riscoperto negli ultimi decenni soprattutto in Europa, che offre vantaggi ad un certo numero di schemi di raffineria. Il VB dà prodotti la cui qualità dipende, oltre che dalla materia prima, dalla severità del processo, in misura maggiore rispetto alla semplice distillazione atmosferica. La severità dipende a sua volta dalla temperatura e dal tempo di permanenza a quella temperatura. In generale si può dire che, se la severità del processo è stata troppo alta (temperatura e/o tempi elevati), il bitume è più sensibile all'invecchiamento

e al variare della viscosità con la temperatura. Sebbene al momento la produzione sia trascurabile, si possono produrre bitumi anche per trattamento termico di sabbie e scisti bituminosi; questi bitumi dovrebbero avere caratteristiche simili a quelle dei bitumi da VB.

I bitumi da VB contengono mediamente una maggior quantità di asfaltini rispetto agli SR. Il carbonio aromatico (n.m.r.) è normalmente più alto: 35-39 % contro il 28-31% degli SR. La severità del processo può essere correlata sia al contenuto di carbonio aromatico che alla stabilità del bitume. Normalmente la resistenza Marshall è più alta per i bitumi VB, forse a causa della leggera ossidazione che interviene durante la preparazione dei provini. In Italia il bitume VB è soprattutto impiegato e apprezzato per la produzione di membrane a base di polimeri poliolefinici; il grado più prodotto è il 180-200. La produzione di bitumi VB, che ha raggiunto l'apice negli scorsi anni, è ora in calo.

2.3. Bitumi "ricostruiti"

Un altro tipo di bitume, prodotto soprattutto dalle Società che fanno oli lubrificanti, è il cosiddetto "bitume ricostruito". A tal fine il residuo da vuoto viene deasfaltenato mediante un adatto solvente (solitamente propano) per produrre un olio detto "bright stock".

Il materiale asfaltenico (PPA, propane precipitated asphalt) contiene solitamente, oltre agli asfaltini, anche discrete quantità di resine. Esso viene normalmente flussato con prodotti a minor viscosità, per ricostruire un bitume; particolarmente adatti allo scopo sono gli estratti aromatici, ricchi di resine e di aromatici, pure ottenuti dalla lavorazione degli oli lubrificanti.

Come si vede il numero delle possibili combinazioni è piuttosto vasto, considerando che anche la composizione degli asfaltini e resine dei PPA dipende dal tipo di grezzo di partenza. Tuttavia, in pratica, la composizione del prodotto finale è relativamente costante, a causa del limitato numero di grezzi pro-lube che vengono impiegati (si tratta in genere di grezzi a basso contenuto di asfaltini). Se correttamente formulati, i bitumi sintetici sono prodotti stabili e di buona qualità, le cui caratteristiche variano poco nel tempo; risultano ottimi per le miscele con polimeri tipo SBS (meno per le membrane a base poliolefinica); punto debole può essere l'indice di penetrazione e il punto Fraass. Essi possono essere miscelati con normali residui da vuoto, così da avere formulazioni del tipo: 40-60% PPA, 10-30% estratti aromatici, 20-40% residui da vacuum.

2.4. Bitumi ossidati

Il "soffiaggio" del bitume è una ossidazione catalitica con aria che cambia drasticamente la reologia dei residui asfaltici: si ottiene una sensibile diminuzione della penetrazione (fino anche a zero o quasi) e della suscettibilità alla temperatura. In effetti uno degli obiettivi dell'ossidazione dei bitumi è quella di ottenere il più alto possibile punto di rammollimento, per aumentare l'indice di penetrazione. Per contro, la fragilità a bassa temperatura aumenta notevolmente. In realtà l'ossidazione industriale dei bitumi, pur sembrando un processo reativamente semplice, provoca una complicata sequenza di reazioni e interazioni: le principali sono deidrogenazione, condensazione, polimerizzazione, fino a formare un materiale più complesso e a maggior peso molecolare medio. Dal punto di vista reologico si passa da una struttura tipicamente sol a una gel (fig. 5). L'ossidazione viene normalmente fatta sui bitumi SR,

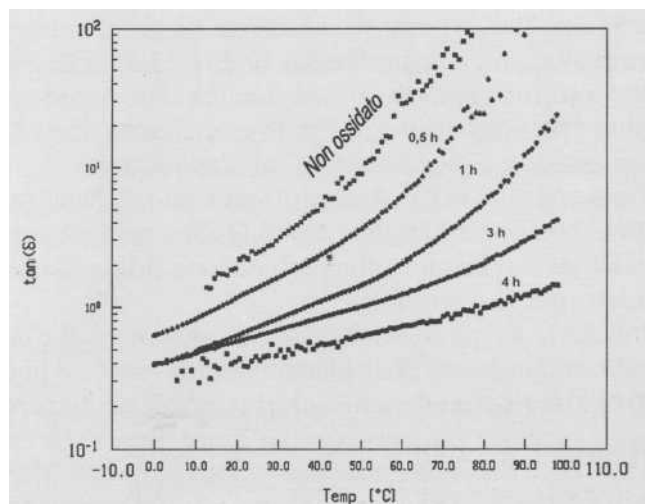


Fig. 5 - Valori di tg delta in funzione della temperatura per un bitume VB a differenti gradi di ossidazione: A) bitume non ossidato; B) 0,5h di ossidazione; C) 1h di ossidazione; D) 3h di ossidazione; E) 4h di ossidazione

ma è realizzabile anche sui bitumi VB (anche senza l'uso di catalizzatori). Il prodotto di partenza può essere una "bitumella" soffice con penetrazione superiore a 300 o un bitume 180-220. Raramente, i normali bitumi stradali vengono sottoposti a blanda ossidazione per migliorare alcune caratteristiche, soprattutto reologiche. A parte questo caso, i bitumi ossidati non vengono normalmente impiegati per uso stradale se non in miscela con quelli da distillazione, per modificarne determinate caratteristiche. La produzione di bitumi ossidati è comunque limitata e fatta in genere oggi al di fuori delle raffinerie. Si è visto che la produzione italiana nel 1996 è diventata tra-

scurabile; quella francese è stata nel '96 del 2% ca., con una tendenza a diminuire.

Con riferimento alla situazione nazionale italiana possiamo stimare con una certa approssimazione che attualmente il 40-45% ca. del bitume prodotto sia VB, un altro 30-35% SR, il 25% ricostruito e il 3-4% ossidato, con tendenza del VII a diminuire a favore dell'SR.

2.5. Bitumi speciali

In alcuni Paesi vengono definiti "speciali" i bitumi a bassa penetrazione e alto modulo (hard bitumens), i bitumi cosiddetti "multigrade" e i leganti pigmentabili, prodotti da alcune Compagnie. Si tratta di una definizione più commerciale che relativa ai processi di produzione: come vedremo, infatti, questi prodotti sono spesso ottenuti tramite una adatta selezione dei grezzi, una esasperazione dei processi sopra visti o tramite opportune miscelazioni.

I bitumi duri, a bassa penetrazione (in genere minore di 30 dmm, con gradazioni 10-20 o 15-25 o 20-30) sono stati lanciati da alcune Società all'inizio degli anni '80, soprattutto in Francia, per permettere la produzione di conglomerati ad alto modulo.

Come noto ai raffinatori, l'ottenimento di penetrazioni così basse è relativamente facile tramite il processo di ossidazione, che però porta a prodotti non adatti per uso stradale.

Partendo da grezzi selezionati (alto-asfaltenici) e da efficienti impianti di distillazione sotto vuoto, si può arrivare, ricorrendo a maggiori tempi di permanenza, a penetrazioni anche molto basse. Spesso tuttavia si deve ricorrere anche alla miscelazione con PPA e/o ad una semi-ossidazione in condizioni moderate. La tab. 5 mostra le caratteristiche di alcuni bitumi "speciali" ad alto modulo, essi sono caratterizzati dall'avere una buona resistenza all'invecchiamento

Tabella 5 - Caratteristiche di alcuni bitumi commerciali ad alto modulo

Tipo	15/25	10/20	15/25	10/20
Pen a 25 °C, dmm	16	12	18	15
P. e A., °C	63,5	79	75	68
Indice di pen.	0	+1,7	+1,5	+0,7
Fraass, °C	-5	-7	-6	-3
Viscosità a 160 °C, cSt	370	1200	700	450
Asfalteni nC7, % peso	17,0	19,4	18,0	15,8

e un buon indice di penetrazione; hanno inoltre una discreta resistenza alle fessurazioni per ritiro termico, quando sono coperti da un manto superficiale di usura, fatto con bitume tradizionale.

In effetti questi bitumi vengono usati soprattutto per gli strati bassi della pavimentazione. È opinione comune che i leganti ad alto modulo non possano sostituire i bitumi modificati con polimeri che, pur più costosi, hanno migliori proprietà e prestazioni in un campo più esteso di temperature.

I bitumi "multigrade" sono prodotti con alto indice di penetrazione (tipicamente da 0 a 2), che presentano una minor suscettibilità alla temperatura, rispetto ai bitumi normali, e quindi compensano meglio le variazioni stagionali. Rispetto ai bitumi "hard", di cui sono una evoluzione, riducono il rischio di fessurazioni alle basse temperature.

Anche in questo caso si deve partire da grezzi adatti. Le "ricette" impiegate dalle varie compagnie sono diverse e tenute ovviamente segrete; un metodo di produzione può essere quello di partire da un bitume a penetrazione molto bassa, flussandolo con una frazione potenzialmente capace di dare resine e applicando un successivo processo di ossidazione moderata. Non escludiamo che si possano aggiungere additivi. Questi bitumi (hard o multigrade) richiedono temperature di applicazione più alte di quelle usate per i bitumi tradizionali.

I leganti incolori, pigmentabili sono di due tipi fondamentali: quelli derivati da residui petroliferi deasfaltenati (i cosiddetti bitumi "albini"), e quelli completamente sintetici ad alto costo.

Togliendo gli asfalteni, che sono i componenti responsabili del colore nero, si ottengono prodotti che vanno comunque stabilizzati ed eventualmente additivati con polimeri.

Prodotti più versatili e usati sono quelli completamente sintetici, costituiti da resine polimeriche di vario tipo; trattasi di ottimi prodotti ad alto costo, che non rientrano però nella categoria dei bitumi.

2.6. Emulsioni

Le emulsioni non sono bitumi, ma miscele costituite fondamentalmente da bitume e acqua più additivi (emulsionanti e altri). Data la loro crescente importanza per i trattamenti e gli impieghi a freddo, merita un cenno, almeno per ricordare che vanno fatte con bitumi adatti, normalmente di tipo straight run, aventi ad es. adatta "acidità".

Ricordiamo che il 28% del bitume francese e il 17% di quello spagnolo è impiegato sotto forma di emulsione (fig. 6).

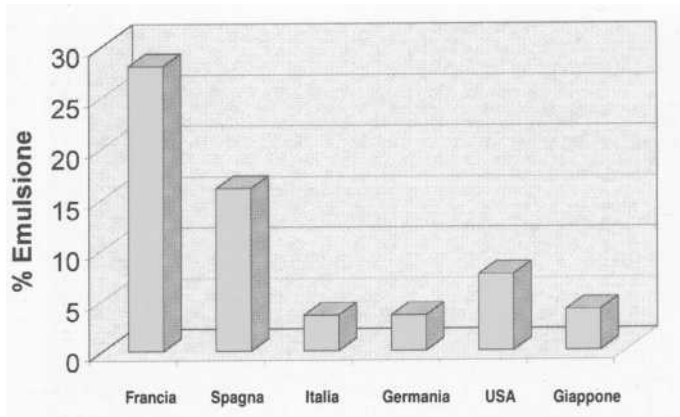


Fig. 6 - Percentuale di bitume impiegato sotto forma di emulsione in alcuni Paesi (1996, dati SFERB)

2.7. Caratterizzazione dei bitumi

Completiamo il quadro della produzione dei bitumi con qualche parola relativa alle prove di caratterizzazione dei leganti asfaltici.

La caratterizzazione dei bitumi viene tuttora effettuata con metodologie tradizionali, che in alcuni casi risalgono addirittura alla fine del secolo scorso (come per la prova di penetrazione). La suddivisione in classi di solubilità (carboidi, carburi, asfaltini, malteni), tutt'ora impiegata, risale al 1913 (Richardson).

Nel 1930 è stata proposta la suddivisione dei malteni in resine e oli neutri (Marcusson). Tutti questi termini non stanno ad indicare ben definiti composti chimici o classi di composti, bensì classi di solubilità, la cui natura chimica appare piuttosto eterogenea e non ancora chiara. Ciò spiega la contestazione da parte di alcuni nei confronti di queste classi.

Contestate sono anche le "classiche" misure di palla e anello, penetrazione, duttilità e viscosità dinamica, non ritenute più sufficienti a prevedere le prestazioni di un legante stradale, prima della sua stesura su strada. Inoltre, la loro estensione ai bitumi modificati con polimeri (PMB) solleva parecchi e giustificati dubbi, che impongono cautela nell'uso di tali metodologie.

Per risolvere questo problema, la ricerca si rivolge oggi a tecniche che misurano direttamente proprietà reologiche "fondamentali", come il modulo complesso (G^*), la viscosità complessa (η^*) l'angolo δ di sfasamento tra componente viscosa ed elastica, la rigidità (S) in creep, ecc. Strumenti indispensabili per questo tipo di studi sono rappresentati dai moderni (e costosi) reometri, che analizzano la risposta

di un materiale a sollecitazioni che possono essere di taglio, di piegamento, di tensione. Proprio l'uso dei reometri è alla base della normativa statunitense SHRP.

Oltre al notevole impulso dato a livello mondiale allo studio dei leganti asfaltici su basi scientifiche, il programma SHRP ha senz'altro il merito di aver gettato le basi per una visione squisitamente prestazionale dei leganti stradali, cercando di svincolarsi dalle composizioni e quindi dall'origine del materiale. Anche la normativa SHRP, incorporata nel SUPERPAVE ha però i suoi contestatori, sia interni che esterni, ed è in fase di controllo e di validazione.

In Europa le specifiche sui bitumi stradali emesse dal WG1 del CEN/TC19 stanno terminando il loro iter burocratico necessario per l'approvazione definitiva; con molta probabilità saranno in vigore entro il 1999. Il regolamento CEN prevede che le norme possano essere modificate tre anni dopo l'approvazione (praticamente dopo il 2002).

Tutti sembrano concordare sul fatto che tale rinnovamento debba basarsi sul comportamento prestazionale. Questo significa, in analogia a quanto fatto negli USA, l'abbandono di alcuni metodi tradizionali ed una profonda innovazione nelle valutazioni di idoneità dei materiali stessi.

3. L'industria dei polimeri

L'industria dei polimeri è figlia dell'industria petrolchimica, la quale, a sua volta, viene a valle di quella della raffinazione del petrolio (fig. 7).

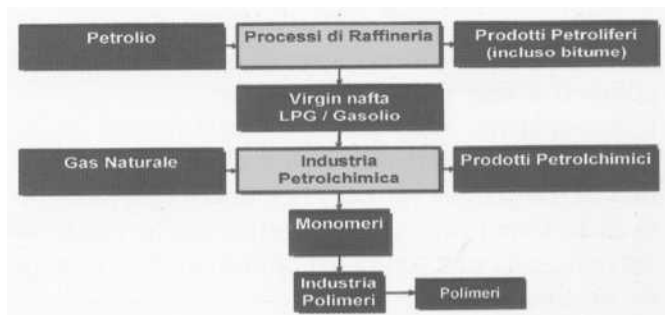


Fig. 7 - Struttura dell'industria dei prodotti organici

I polimeri quindi sono discendenti del petrolio, e perciò lontani parenti del bitume; ora ritornano nel seno materno, pur dopo una lunga evoluzione autonoma che li ha molto specializzati e differenziati. L'industria dei polimeri è molto più chimica, so-

fisticata e specializzata, rispetto a quella che produce il bitume; l'evoluzione dei prodotti e delle tecnologie, piuttosto lenta nel caso dell'industria petrolifera, è qui invece molto veloce. È giusto che sia così, dato il maggior impatto quantitativo dei prodotti petroliferi, che costituiscono oggi delle "commodities" a tutti gli effetti. Le due industrie, quella che produce il bitume e quella che produce i polimeri, hanno strutture e mentalità diverse e, in genere, "non si parlano". È comunque più facile che l'esperto di polimeri faccia uno sforzo per comprendere il mondo del bitume, piuttosto che avvenga il contrario. Un maggior colloquio tra i due mondi sarebbe auspicabile e produttivo.

Una idea della importanza della industria dei polimeri ci è data dalla tab. 6, che riporta il consumo di polimeri termoplastici nel 1996; pur se la più importante, quella dei termoplastici è solo una delle classi dei polimeri. È interessante fare alcuni confronti: negli USA nel 1996 si è prodotta la stessa quantità di bitume e di termoplastici; in Europa e in Giappone, invece, i polimeri hanno il sopravvento rispetto al bitume.

3.1. I polimeri

Il campo dei polimeri è estremamente complesso. Senza entrare qui nel merito delle caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche dei vari prodotti, possiamo solo dire che i polimeri sono tanti, appartenenti a famiglie molto diverse tra di loro. Se anche ci limitiamo ai tipi usati per la modifica dei bitumi, il numero di specie polimeriche resta molto elevato, come mostrato in tab. 7, nella quale mancano le gomme di riciclo provenienti dai pneumatici usati. La suddivisione può essere ritenuta semplicistica, ma risulta di pratica utilità e permette di identificare le principali classi di polimeri aventi proprietà analoghe.

I termoplastici sono polimeri con funzioni anche strutturali, caratterizzabili oltre che dalla temperatura di transizione vetrosa (T_g), anche dall'intervallo di fusione (T_m), che può essere anche piuttosto ristretto, e da una certa cristallinità, molto variabile da un tipo all'altro.

Gli elastomeri, le cosiddette "gomme", sono invece identificabili solo tramite la T_g , oltre naturalmente che tramite le proprietà meccaniche (vedi ad es. un semplice diagramma sforzo-allungamento, come quello mostrato in fig. 8); non sono materiali strutturali (hanno in genere bisogno di un supporto).

Ciò che il profano spesso non sa, inoltre, è che in ognuna delle classi della tabella 7 sono comprese va-

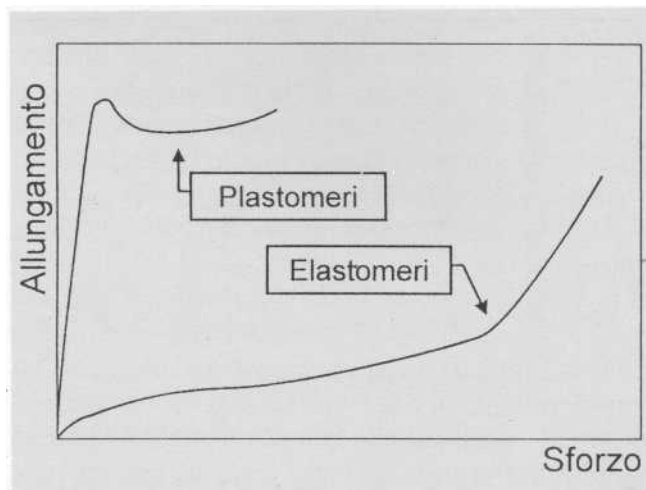


Fig. 8 - Descrizione schematica delle curve sforzo/allungamento di un plastomero cristallino e di un tipico elastomero

rie tipologie con caratteristiche diverse, in dipendenza da composizione (comonomeri) dal peso molecolare, dal grado di ramificazione o di reticolazione, dalla cristallinità, dall'ordinamento molecolare, ecc.

Così, per un esperto del settore, uno che chiede semplicemente un "polietilene" o un SBR, fa la figura di quel signore di un noto spot pubblicitario italiano che al bar chiede semplicemente una certa bevanda, senza specificare la marca. Ultimamente poi il grado di sofisticazione è ulteriormente aumentato, con la creazione (fra l'altro in continua evoluzione) di prodotti morfologicamente molto più complessi, come i cosiddetti "polimeri eterofasici", indicati nella tabella come TPO.

I polimeri termoplastici (plastomeri) sono caratterizzati dalla capacità di rammollire a caldo e indurire a freddo; mescolati con il bitume ne incrementano la viscosità, conferendo modesti elementi di deformazione elastica, in funzione della loro composizione, struttura, peso molecolare e cristallinità.

I polimeri elastomerici, che si trovano al di sopra delle temperature di transizione vetrosa, sono invece caratterizzati da buone o ottime proprietà elastiche, che trasmettono in parte al bitume.

Anche se la figura 8 si riferisce ad un tipico plastomero cristallino, possiamo dire che in genere un plastomero è caratterizzato da elevati moduli di rigidità, associati ad allungamenti variabili in funzione della cristallinità; al contrario un elastomero presenta bassi moduli e allungamenti elevati. È chiaro che le proprietà che questi prodotti conferiranno al bitume saranno molto diverse tra di loro.

Tra i plastomeri, i polimeri poliolefinici non contengono doppi legami chimici nella catena principale e

Tabella 6 - Produzione e consumo di polimeri termoplastici nel 1996 e proiezione nel 2000 (Fonte: Selezione chimica, Macplast)

Polimeri termoplastici	PRODUZIONE tonn. × 1000			CONSUMO tonn. × 1000			
	Anno	1966	2000	Crescita % per anno	1966	2000	Crescita % per anno
Europa occidentale		22.690	25.000	2.27	23.63	24.70	3.7
Stati Uniti		24.010	26.300	2.44	23.020	23.870	3.9
Asia orientale (a)		16.170	14.530	7.65	19.060	17.220	7.6
Giappone		8.530	9.650	1.60	8.330	9.040	2.7
Asia - Pacifico (b)		8.720	6.270	13.82	8.920	8.320	6.7
America Latina		5.420	5.440	4.73	6.320	6.010	6.2
Canada		2.700	3.200	0.49	2.530	2.580	4.3
Europa orientale		3.010	3.050	4.50	2.470	2.460	4.9
Medio Oriente		4.360	2.910	16.01	1.960	2.080	3.3
CSI		2.900	2.420	9.63	1.920	1.970	4.2
Africa		1.490	1.230	10.12	1.840	1.750	6.3

(a) Cina, Corea, Hong Kong e Taiwan

(b) Australia, Bangladesh, India, Indonesia, Malaysia e Nuova Zelanda

Tabella 7 - Sigle e nomenclature dei polimeri usati per la modifica dei bitumi

Abbreviazione	Nome completo	Temperatura transizione vetrosa (T _g) Fusione (T _m)	Cristallinità (dai dati DSC)
Polimeri termoplastici			
LDPE	Polietilene bassa densità	T _g , T _m	medio-bassa
HDPE	Polietilene alta densità	T _g , T _m	alta
IPP	Polietilene isotattico	T _g , T _m	medio-alta
APP	Polipropilene atattico	T _g , T _m	bassa
EVA	Etilenvinilacetato	T _g , T _m	medio-bassa
EMA	Etilenmetilacetato	T _g , T _m	medio-bassa
Elastomeri termoplastici			
Famiglia TPO	Basati su 2 o 3 monomeri (Propilene, etilene, butene, esene)	T _g , T _m	
Famiglia Stirene	Stirene-butadiene-stirene (SBS) Stirene-isoprene-stirene (SIS) Stirene-etilene-butadiene-stirene (SEBS)	T _g , T _g	
Elastomeri sintetici e naturali (gomme)			
EPR	Copolimero etilene propilene	T _g	assente
EPDM	Terpolimero etilene-propilene	T _g	assente
SBR	Gomma stirene-butadiene	T _g	assente
BR	Gomma butadiene	T _g	assente
CR	Gomma cloroprene	T _g	assente
NR	Gomma naturale	T _g	assente
SBR Lattice	Gomma stirene-butadiene (emulsione)	T _g	assente
CR Lattice	Gomma cloroprene (emulsione)	T _g	assente
NR Lattice	Gomma naturale (emulsione)	T _g	assente

quindi presentano buona resistenza all'invecchiamento; risulta però difficile disperderli nel bitume senza avere segregazione, a meno di utilizzare prodotti a basso peso molecolare e quindi con minor efficacia modificante. In effetti il polipropilene atattico (APP) usato in alte percentuali nelle membrane per impermeabilizzazione è un sottoprodotto ceroso a basso peso molecolare. In genere, il costo dei polimeri poliolenici è più basso rispetto agli altri tipi.

Particolarmente importanti sono alcuni copolimeri basati sull'etilene, come l'etilene-vinilacetato (EVA), l'etilene metilacrilato (EMA), l'etilene-propilene (EPR). La presenza di gruppi polari negli EVA e negli EMA migliora l'interazione con il bitume, aumentando di conseguenza la resistenza alla segregazione. Negli EVA, un aumento del vinilacetato oltre certi limiti (25-30%) permette di ottenere un elastomero e quindi di porre questa classe di composti tra gli elastomeri termoplastici.

Gli EPR sono copolimeri amorfi elastomerici non reticolati, facilmente miscelabili al bitume, se peso molecolare e viscosità sono propriamente scelti; le loro proprietà meccaniche decadono però rapidamente con la temperatura.

Una evoluzione delle gomme EPR sono i polimeri EPDM in cui viene incorporato un terzo componente insaturo (solitamente etiliden-norbornene) che ne consente la reticolazione, per es. mediante soffriaggio con aria.

La gomma naturale è poco usata: ha peso molecolare troppo alto per essere dispersa nel bitume, se non sotto forma di lattice acquoso. Meglio sono le gomme sintetiche SBR o comunque i polimeri stirenici. I doppi legami delle catene principali sono punti deboli e possono portare ad una parziale decomposizione della catena polimerica per riscaldamento e in presenza di ossigeno. Essi sono però anche punti di reticolazione (crosslinking) e possono servire a produrre bitume "vulcanizzato", o comunque con aumentata duttilità ed elasticità (ad es. aggiungendo zolfo o altri composti).

Molto usate nei bitumi sono le gomme cosiddette termoplastiche tipo SBS o SIS, dove S è il polistirene, che rappresenta la componente "hard" e B il poli-butadiene, che rappresenta la componente elastomerica. A temperatura ambiente hanno un comportamento simile a quello di un elastomero reticolato; ad alta temperatura $> 100^{\circ}\text{C}$ il materiale diventa fluido e facilmente disperdibile nel bitume (a differenza della gomma reticolata); il fenomeno è reversibile. La loro resistenza all'invecchiamento può essere mi-

gliorata con un processo di idrogenazione, che però ne aumenta ulteriormente il costo.

La tabella 8 mostra il consumo per segmenti applicativi di SBS e SIS nei maggiori Paesi industriali. Rispetto al consumo per i modificati stradali, il consumo per le membrane impermeabilizzanti è ancora superiore; in ogni caso la cifra globale è di tutto rispetto ed è in forte crescita.

4. Le miscele bitume-polimero

In Italia i bitumi modificati sono attualmente prodotti sia da Società petrolifere, o da esse controllate, sia da Aziende più vicine agli utilizzatori: più o meno la quota è uguale (ca 50%). L'entrata in funzione di due impianti appartenenti a Compagnie petrolifere sta però aumentando la quota percentuale di queste ultime.

I semplici e schematici cenni introduttivi che mi avvio a concludere sono sufficienti a far comprendere anche ai profani quanto siano complessi e "variegati" i materiali di cui ho parlato (e cioè i bitumi e i polimeri e non, si badi bene, il bitume e il polimero) e come quindi sia difficile combinare la loro unione al fine di ottenere le proprietà desiderate. Non mi dilungo ulteriormente su questi aspetti; aggiungo solo alcune considerazioni, apparentemente ovvie.

Si parla di "miscele" bitume-polimero e non di "soluzioni" perché non c'è e non ci deve essere solubilità completa per non annullare le caratteristiche dei polimeri nella massa nera del bitume. Fra l'altro, mi pare, si discute ancora sul fatto se a conferire le proprietà alla miscela contribuisca più il polimero o il bitume, o la scelta del giusto binomio.

Storicamente i polimeri (soprattutto gli APP di scarso) sono stati inizialmente impiegati in Italia a partire dagli anni '60 per la produzione di membrane (15-25% nel bitume); in tempi più recenti i polimeri sono stati proposti in percentuali minori per i bitumi stradali. A questo punto sono sorti i problemi di "compatibilità" e "stabilità" che, soprattutto quest'ultima, interessano meno le membrane, prodotte e subito raffreddate e quindi "congelate" nella loro struttura. In effetti è molto difficile, senza una rimiscelazione prima dell'uso o senza creare particolari interazioni o reticolazioni (cosa che solo alcune tipologie di modificati hanno realizzato), tenere insieme fisicamente due materiali, bitumi e polimeri, che hanno densità diversa e diversa viscosità, soprattutto a caldo. Spesso ci si chiede se è veramente impor-

Tabella 8 - Consumo mondiale per segmenti applicativi di SBS ed SIS nell'anno 1996 (tonnellate)

	Compounding	Adesivi	Modifica Bitumi		Altri usi	Totale 1996	Totale 1995
			Strade	Roofing			
Europa	93800	20500	17150	69950	13700	215100	207100
USA + Canada	10900	57200	21800	29300	21100	140300	134000
America Latina	12000	2700	500	5000	1300	21500	19000
Giappone + Sud Corea	8500	18400	4000	10200	11400	52500	49000
TOTALE	125200	98800	43450	114450	47500	429400	409100

tante o se è inutile fare prove di stabilità così "crudelmente" severe come quelle oggi proposte.

Esiste poi un altro problema; come visto, nell'uso odierno si hanno due fondamentali classi di polimeri profondamente diverse tra di loro, usate per la modifica dei bitumi: gli elastomeri e i plastomeri. È

giusto trattarli allo stesso modo quando si stabiliscono le prove per i leganti modificati; in altre parole, è giusto impiegare gli stessi tipi di tests?

A questi e ad altri interrogativi si dovrà prima o poi dare delle risposte chiare e definitive.