

# La teoria delle soluzioni applicata alla compatibilità di miscele polimero-bitume

## *The "regular solution theory" applied on the compatibility of polymer-bitumen mixes*

**UGO PETROSSI**  
Petrochim srl, Roma

### Riassunto

E' stato elaborato un metodo pratico per predire il grado di compatibilità di miscele bitume-polimero. Il metodo sviluppato si ispira alla teoria delle soluzioni regolari e si avvale di un approccio termodinamico semplificato per determinare sperimentalmente i parametri correlati alla solubilità dei due materiali da miscelare.

L'articolo illustra in dettaglio concetti e metodologie utilizzate per la determinazione della densità dell'energia di coesione "delta" secondo Hildebrand e del legame idrogeno "gamma" secondo Gordy ed Orr, per le integrazioni del caso.

Il modello previsionale assume che tanto più simili sono i valori del parametro coesione dei componenti la miscela, tanto più compatibili questi risulteranno tra loro.

L'energia di coesione delta del bitume è stata stimata in modo indiretto da misure di flocculazione degli asfalteni; la forza del legame idrogeno del sistema è stata determinata con il metodo spettroscopico di Gordy opportunamente modificato.

I dati raccolti, nonostante l'arbitrarietà di alcune assunzioni concettuali introdotte nell'elaborazione dei calcoli, forniscono valori consistenti con quelli di letteratura e la capacità previsionale basata su di essi è in buona armonia con le evidenze pratiche.

La metodologia sviluppata fornisce pertanto un criterio razionale e promettente per l'industria che formula e produce "leganti modificati" per le pavimentazioni stradali.

### Summary

*The Bitumen Modification by polymers is a well established technique to enhance the road binder performance. Nevertheless, because of the frequent change of crude oil processed for bitumen and quality supplied, polymer/bitumen compatibility is an issue.*

*Therefore an attempt has been made to develop a rational and predictive tool of assessment of the blend by using the concept of Cohesion Parameter. This has involved a number of parameters as the Hildebrand's cohesion parameter delta and the hydrogen bonding parameter gamma, as it usual when dealing with high molecular material. The polymers' parameters have been measured by a simple swelling method, while delta of bitumen have been estimated from asphaltenes flocculation conditions. What is obtained is an asphalt peptizing power, which should be close, if not identical, to the solvency power.*

*Gamma of bitumen is also evaluated through a spectroscopic method derived from Gordy's.*

*The data collected for a number of polymers and bitumen prove the possibility to predict qualitatively the behaviour of a blend for a any given bitumen and polymer.*

## 1. Generalità

La "compatibilità" di un sistema polimero-bitume è lontana da essere un oggetto accademico di studio. Il termine infatti qualifica sotto un profilo più merceologico che scientifico le prestazioni della miscela finita, in termini di stabilità, intesa come resistenza alla separazione di fase ed all'invecchiamento. La difficoltà nel caso di miscele polimero-bitume è principalmente dovuta a:

- ▶ la chimica del bitume è definita solo in termini di famiglie chimiche prevalenti nella miscela idrocarbonica che lo costituisce;
- ▶ non esiste un modello standard di riferimento, dipendendo la sua composizione dalle condizioni del processo di raffinazione e dalla natura del greggio d'origine;
- ▶ la classifica merceologica in uso non ha nulla a che vedere con le sue proprietà solventi.

Numerosi studi sono stati effettuati per identificare un criterio che consentisse di valutare la compatibilità tra un polimero ed un bitume, tramite una scala basata sul grado di "aromaticità" dei materiali dati. Tale scala è stata costruita considerando di volta in volta, la densità, la suscettibilità termica della viscosità, il rapporto carbonio / idrogeno, il contenuto in asfalteni ecc.

Questa scala si è rivelata di modesto uso pratico, limitandosi ad una classificazione relativistica che non consente valutazioni quantitative e rivelando scarsa predicibilità sulle prestazioni della miscela finale.

Il presente lavoro rappresenta uno sforzo per razionalizzare quest'area d'indagine, con l'impiego di concetti termodinamici semplificati. I bitumi qui utilizzati sono una selezione di "gradi" con diversa origine per natura del greggio e processo produttivo; I polimeri sono plastomeri e gomme termoplastiche, principalmente rappresentativi di famiglie polimeriche dell'etilen-vinil-acetato (EVA) e stirene-butadiene-stirene.

## 2. Il parametro coesione ed aspetti connessi

Nel caso di miscele di materiali chimicamente meno complessi della combinazione di polimeri e bitumi, l'in-

dustria si serve del "vecchio" parametro di coesione elaborato da Hildebrand nel 1916 (1), successivamente sviluppato nella *Regular Solution Theory* (2).

La Teoria è un approccio prevalentemente termodinamico in cui la solubilità è correlata alla densità dell'energia di coesione delta dei due materiali in miscela. In generale i risultati mostrano che quanto più prossimo è il valore di delta dei due componenti tanto maggiore è la compatibilità tra di essi.

Rammentiamo che il valore delta ha le dimensioni di una pressione secondo l'espressione  $\sqrt{\Delta E/V}$ , ed è corretto definirlo "coesione" più che "solubilità" come brevemente riassunto in Appendice I.

Tale parametro è generalmente sufficiente per descrivere la compatibilità. Infatti, interazioni di carattere polare, come il legame idrogeno, possono essere trascurate quando le molecole in gioco sono idrocarburi di basso peso molecolare ed irrilevante polarità. Non è però questo il caso dell'oggetto di studio.

E' stato pertanto necessario estendere anche ad un secondo parametro la caratterizzazione dei materiali, avvalendosi dell'*hydrogen bonding parameter* indicato con  $\gamma$ .

## 3. Come ottenere sperimentalmente i due parametri

Un modo semplice è ricorrere alla letteratura, dove tali parametri sono tabulati per molti prodotti, sia puri che non. Una buona fonte è il manuale dei parametri di solubilità, CRC (3). Sfortunatamente il manuale non elenca nessun dato per il bitume. Analogamente non sono disponibili dati per famiglie polimeriche assimilabili a quello oggetto di studio.

Altra via è un approccio analitico, che implica il calcolo dei contributi dei vari gruppi atomici del componente da caratterizzare: operazione praticamente senza speranza per un bitume e difficile per un polimero, il cui peso molecolare supera spesso 100.000. Anche le misure calorimetriche di delta sono da escludere, essendo esse applicabili con successo ai liquidi (oli, distillati e combustibili) ma non ad un polimero e tanto meno ad un bitume.

Esclusa infine la cromatografia inversa, dove il prodotto da caratterizzare costituisce la fase stazionaria, scon-

sigliabile nel caso di un bitume, ci si è orientati alla misurazione della coppia di parametri "coesione" e "legame idrogeno" di entrambi i componenti servendoci delle metodologie seguenti:

Per il polimero ci si è avvalsi del *polymer swelling* ovvero saturazione con solventi di cui è noto il valore di delta : un modo rapido per ottenere il delta del polimero. Il metodo è anche disponibile come standard ASTM (4). Il valore del legame idrogeno  $\gamma$ , è rilevato via infrarosso dallo *shift* della banda relativa al legame intramolecolare di tipo alcolico O—H, o più esattamente del legame O—D dell'alcol metilico deuterato. Questo parametro non ha dimensioni ed è ottenibile per via spettroscopica secondo la procedura sviluppata da Gordy (5), e Orr (6), solvente di riferimento il benzene, il cui valore di  $\gamma$  è assunto uguale a zero.

Per il bitume si è ricorsi al metodo di Heiathus modificato (7). Il metodo di per sé non nasce per la determinazione del parametro coesione delta, bensì per caratterizzare il potere solvente o peptizzante.

Il sistema di calcolo modificato come riportato in appendice consente di misurare un valore prossimo a quello di Hildebrand. Il valore di gamma è invece ricavato per via spettroscopica come per il polimero.

## 4. Parametri di coesione dei polimeri

### 4.1 Il metodo impiegato

Ai fini del presente studio, le misurazioni per determinare il valore di delta dei polimeri, sono state eseguite avvelendosi del *polymer swelling*, ovvero la progressiva saturazione della molecola con solventi a delta noto, come meglio descritto in Appendice II.1.

Il metodo è derivato dalla norma ASTM D-3132 (4) ma, visto che non tutti i polimeri considerati si dissolvono alla temperatura ambiente prevista per la prova, il rigonfiamento sostituisce la dissoluzione. Tale modifica metodologica limita comunque i tipi di copoli-

meri che possono essere analizzati, ai soli con bassa cristallinità.

Un tale limite ci è sembrato accettabile, considerando che la pratica industriale ha mostrato che la produzione di un legante modificato è favorita dall'uso di plastomeri caratterizzati da strutture amorfe e non cristalline, come viceversa sono molte plastiche.

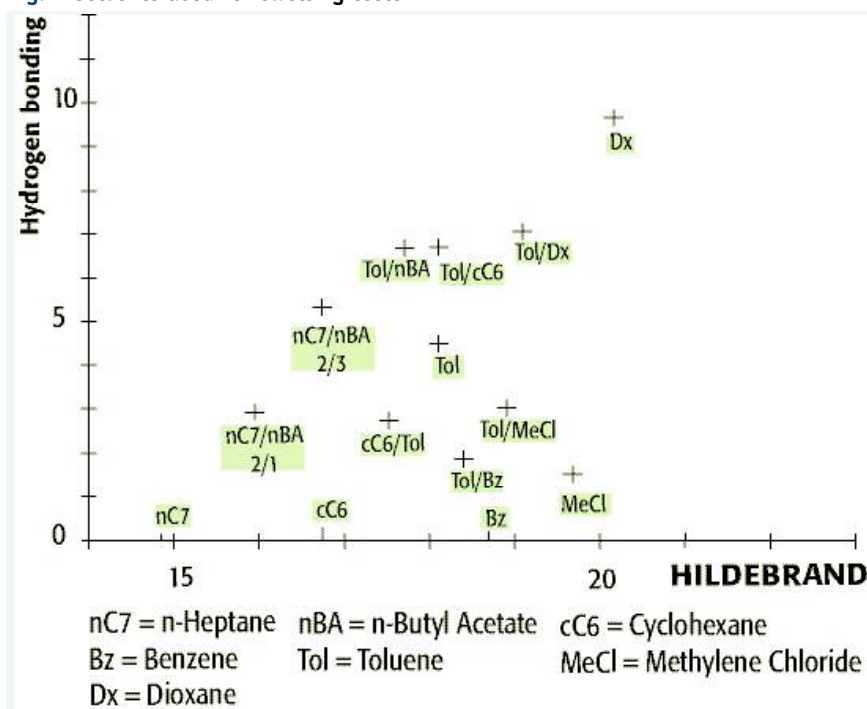
### 4.2 Le risultanze grafiche delle *swelling map*

Un'ampia gamma di solventi standard di riferimento, con valori noti di "coesione" e "polarità" sono stati pertanto impiegati allo scopo.

Il grafico di Fig.1 mostra il valore di delta e gamma, per ognuno di essi.

Il grado di *swelling* ottenibile per il polimero analizzato è associato al tipo di solvente impiegato, ed è definibile come valore del rapporto del volume del materiale prima e dopo l'esposizione al solvente e varia da 1 (nessun rigonfiamento) a = 10. I grafici relativi ad un primo gruppo di polimeri comunemente usati per la "modifica" di un legante stradale mostrano, per interpolazione, le curve di *iso-swelling* (Fig. 2-5), ovvero il dominio di rigonfiamento.

Fig. 1 Solvents used for swelling tests



Le coordinate del centro del dominio di max rigonfiamento forniscono i valori di delta e  $\gamma$  del polimero. I dati sono riassunti in Tab. 1 per molecole di il polietilen-vinilacetato (EVA) con diversi contenuti di comonomero VA%, e peso molecolare (*melt flow index*). Dai dati emerge che:

- ▶ il valore di delta varia in modo significativo, tra 17,0 e 18,5. Generalmente, quanto maggiore è il contenuto in comonomero (Vinil Acetato %), tanto maggiore risulta il valore di "coesione" delta. L'ordine di grandezza dei delta è ragionevolmente in linea con i valori di letteratura ad esempio tra 16 e 17 il Polietilene, 18,5 l'EVA ex Dupont.
- ▶ il valore del legame-idrogeno  $\gamma$ , aumenta anch'esso con il tenore di comonomero.

Tab. 1

Polymer	VA%	$\delta$	$\gamma$	Max Swelling
POLYBILT 100	13	17,0	0,0	3,5
POLYBILT 101	16	17,7	3,5	2,1
POLYBILT 102	18	17,7	3,0	6,0
POLYBILT 103	32	18,5	3,0	cc
POLYBILT 104	18	17,7	2,5	7,8
POLYBILT 503	*	17,7	2,5	8,7
UL00309	18	17,5	2,0	1,9
UL00328	29	18,5	3,0	9,8

\* acrilato

L'eccezione del Polybilt 100 è imputabile alla sua struttura ed al basso peso molecolare.

- ▶ il processo di *swelling* nelle condizioni sperimentali adottate è ostacolato da livelli crescenti di cristalli-

Fig. 2 Polybilt 100

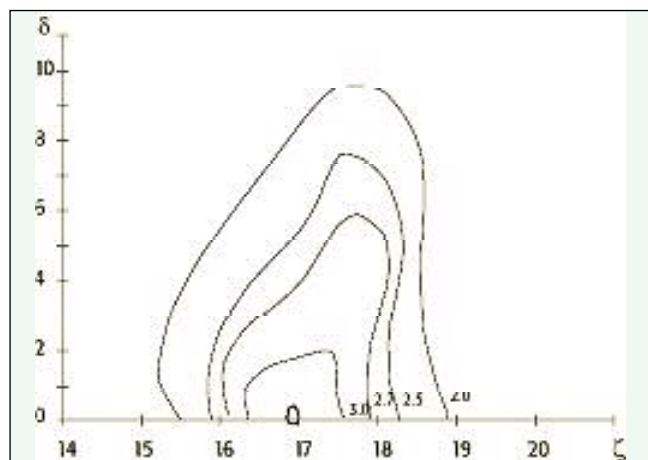


Fig. 3 Polybilt 101

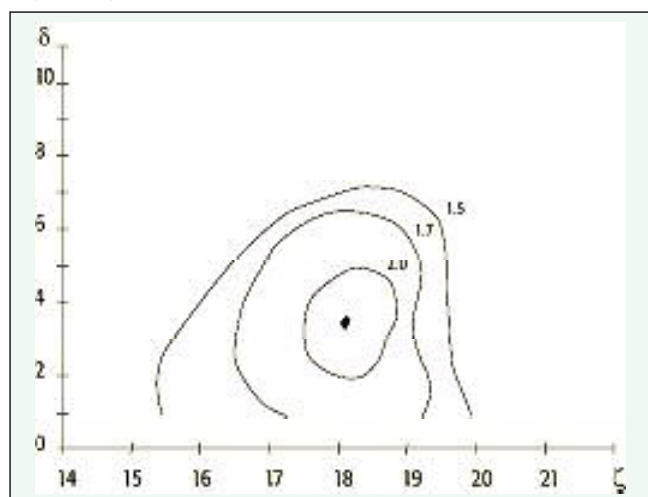


Fig. 4 Polybilt 103

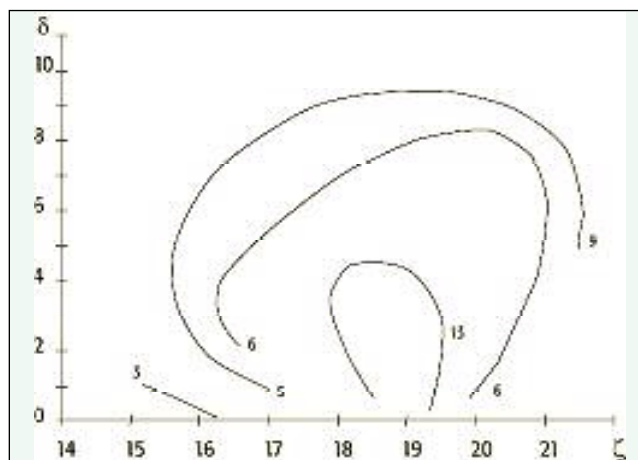
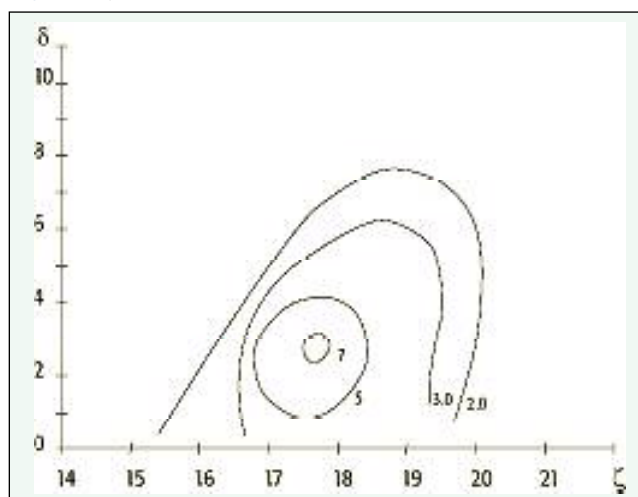


Fig. 5 Polybilt 104



nità. Ciò suggerisce l'esistenza di una potenziale difficoltà allo sviluppo di una matrice polimerica, che è viceversa desiderabile per alcune applicazioni polimero/bitume. La Fig. 6 mostra la correlazione tra *swelling/cristallinità*. Va pertanto segnalato che l'accuratezza delle misure, per copolimeri con cristallinità maggiore di 38%, è altamente sospetta.

Copolimeri diversi dall'EVA, anch'essi impiegati dall'industria della modifica-bitume, sono stati analizzati con analoga procedura. Le mappe di *swelling* sono mostrate per gomme EP ed SBS nelle Fig. 7-8.

Per questi elastomeri è risultato più difficile determinare con accuratezza le coordinate dei centroidi delle mappe. I dati ottenuti sono mostrati in Tab. 2.

Fig. 6 Relation between swelling and crystallinity

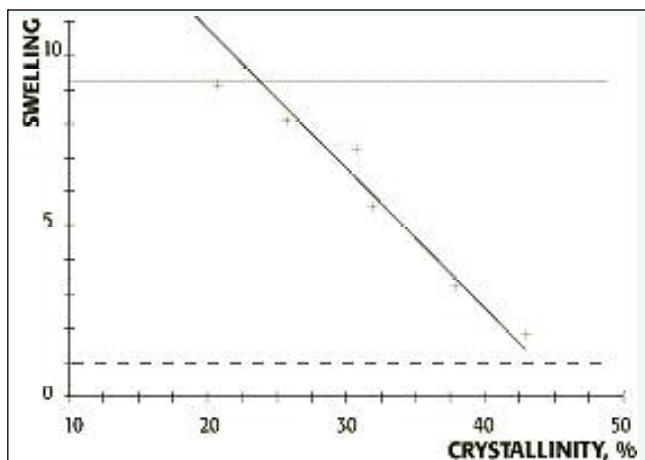
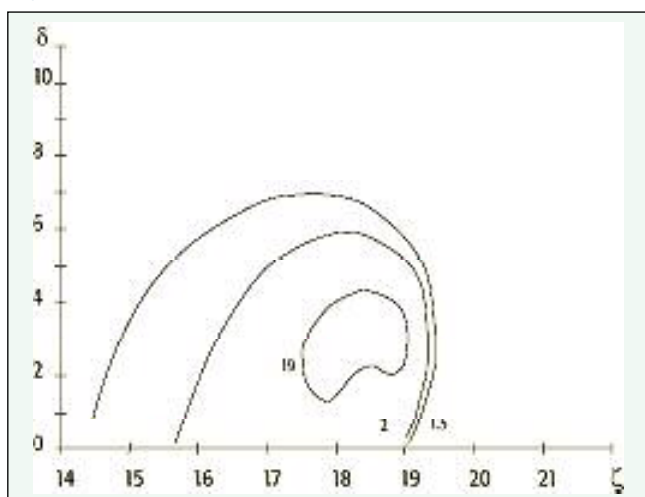


Fig. 7 Vistalon 606



Tab. 2 Coordinate dei centroidi delle mappe

Grado	$\delta$	$\gamma$	Max Swelling
Vistalon 404	18,5	2,0	2,3
Vistalon 606	18,2	3,0	Parz. Solub.
Vistalon 808	17,5	3,0	2,8
Vector 2411	18,5	5,0	Parz. Solub.
Kraaton 1101	19,0	5,0	Solub.

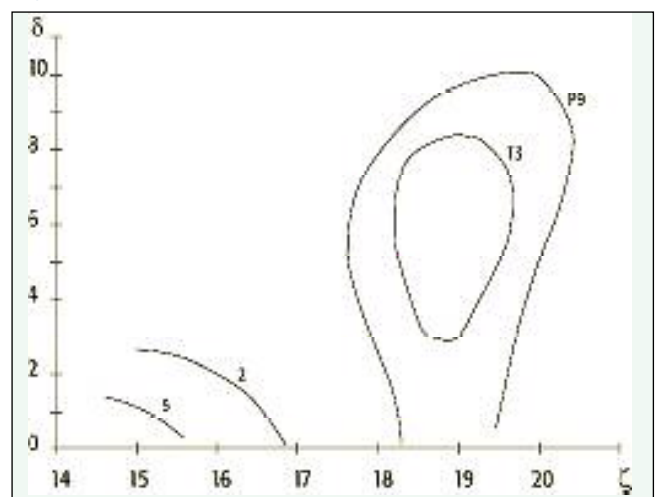
Nel caso dell'etilene-propilene (EP, EPdM) le interazioni del legame idrogeno sono sensibili. Si noterà infatti che le curve di *iso swelling* risultano schiacciate ed aperte sull'asse delle ascisse. Ciò implica che il rigonfiamento è importante anche con solventi che non esercitano un legame idrogeno forte.

Con il terpolimero a blocchi stirene-butadiene-stirene (SBS), le mappe risultano ancora più complesse. Ciò è imputabile a zone di parziale o totale solubilità, come ad esempio nel caso di un SBS lineare al 30% in stirene (grado commerc. TR1101), in cui i "blocchi" *random* dello stirene sono solo parzialmente solubili.

Un aspetto ancora da approfondire è la relazione tra le proprietà dei polimeri ed i parametri oggetto di questo studio: ad esempio, polimeri idonei a soddisfare prestazioni *anti-rutting* in una pavimentazione stradale andranno ricercati tra quelli con bassi valori di delta e cristallinità relativamente elevata.

Copolimeri amorfi ed a bassa cristallinità premiano proprietà merceologiche come flessibilità e duttilità del legante finito, ma contribuiscono poco all'innalzamento del punto di rammollimento.

Fig. 8 SBS TR 1101



## 5. Parametro coesione del bitume

### 5.1 Generalità

La misurazione del parametro di coesione di un bitume non è cosa semplice: il bitume non è infatti assimilabile in alcun modo ad un solvente. Esso è una soluzione colloidale di asfalti dispersi in una fase maltenica (8,9). La fase maltenica contribuisce senz'altro allo *swelling* di un polimero, ma il contributo della frazione asfaltica non è noto, ammesso ne abbia uno.

Pertanto ai fini di questo studio, ci si è avvalsi di un metodo le cui condizioni sperimentali minimizzano l'alterazione della struttura originale del colloide e quindi anche il livello di peptizzazione degli asfalti.

### 5.2 Determinazione della forza peptizzante

Anni fa, Van Kerkvoort e successivamente Heithaus (10,7) hanno introdotto il concetto di domanda peptizzante degli asfalti (APD) e di forza peptizzante del bitume (APP), sviluppando la metodologia per misurare entrambi i parametri.

Il metodo prevede la selezione di una miscela solvente che dissolva il bitume ed eviti la precipitazione della frazione asfaltica.

Il solvente è una miscela di toluene/n-eptano, in cui il tenore ottimale di toluene nella miscela solvente è ricercato sperimentando diversi rapporti solvente/bitume.

Questa metodologia è stata inizialmente impiegata su combustibili pesanti ma ha presentato alcuni inconvenienti di carattere pratico, se applicata ad un bitume:

- ▶ la scelta del toluene non è idonea. Risulta più efficace avvalersi del tetraidro naftalene (THN), che ha analogo valore di coesione del toluene, ma eventualmente impiegabile a maggiore temperatura, il che consente una facile e rapida solubilizzazione del bitume in esame.
- ▶ Trattando la capacità solvente e la forza peptizzante in termini di percentuale di toluene o di parametri ad esso correlati, si possono para-

gonare solo qualitativamente due bitumi. E' viceversa più opportuno caratterizzare il sistema solvente secondo l'energia di coesione di Hildebrand.

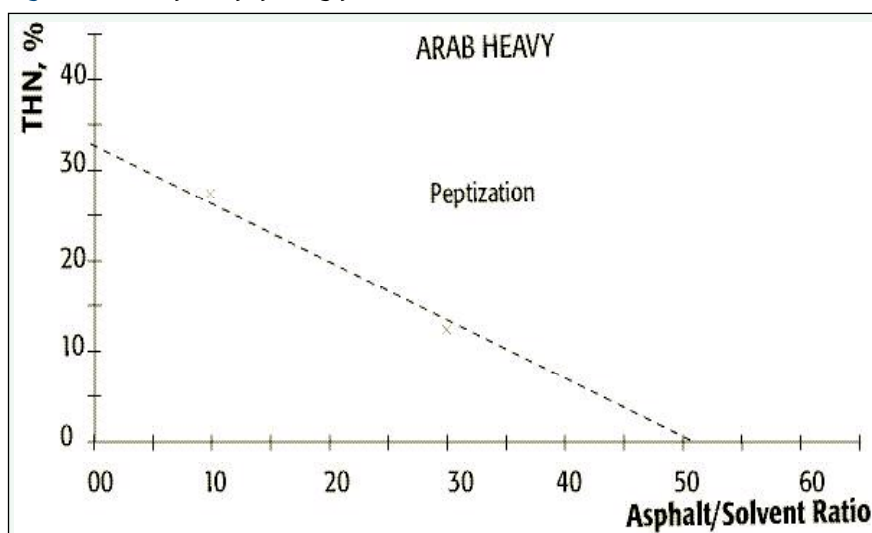
- ▶ l'APP di Heithaus è solo un indice, mentre la vera forza peptizzante può assumersi correlata all'energia di coesione delta, espressa termodinamicamente da  $\sqrt{\Delta E/V}$ .

Sulla base di tali considerazioni la metodologia è stata pertanto modificata per esprimere in termini di parametro delta la forza peptizzante.

La procedura è descritta in Appendice II. 2,3. Un esempio del variare del tenore di THN con il rapporto bitume/solvente è riportato graficamente in Fig. 9, da cui è possibile rilevare il tenore minimo di "solvente richiesto" che delimita la precipitazione degli asfalti. L'andamento del grafico è pertanto significativo della "frontiera di flocculazione" ovvero la demarcazione dell'incipiente precipitazione degli asfalti.

E' pertanto corretto assumere che la forza peptizzante della combinazione Bitume/THN/nC7 sia la stessa in ogni punto del grafico, rappresentato infatti da una retta. Assumendo pertanto valida la costanza della forza peptizzante lungo la linea, i valori sull'asse delle ordinate sono correlati alla domanda di peptizzazione degli asfalti (APD), ed ugualmente ogni punto sulle ascisse corrisponde alla combinazione delle forze solvente del bitume (APP) e del nC7, che risulterà pertanto pari al valore di APD.

Fig. 9 Test of asphalt peptizing power





Si potrà pertanto stabilire che :

$$APD = C_{THN} \times \delta_{THN} + C_{nC7} \times \delta_{nC7}$$

$$APD = C_{asphalt} \times APP + C_{nC7} \times \delta_{nC7}$$

in cui  $\delta_{nC7} = 15,3$  e  $\delta_{THN} = 19,4$

Il problema resta la relazione tra APP ed il parametro coesione di Hildebrand. Essi hanno le medesime dimensioni ed il loro valore sarebbe identico se gli asfalti fossero nello stesso stato di associazione colloidale sia nel bitume tal quale che in soluzione. In realtà non è esattamente così. Va detto quindi che, assumendo che APP equivalga al parametro delta, ciò comporta un grado d'errore.

Si può ritenere comunque che per bitumi a basso contenuto in asfalti l'errore sia trascurabile per i fini previsionali del presente studio. Analogamente per quei bitumi in cui la differenza tra APP e la forza solvente della soluzione è modesta. Il grado d'errore è viceversa significativo per bitumi ad alto contenuto asfaltinico, ad esempio i Venezuelani. Commentando i dati di Tab. 3, che mostrano i valori di APP ed APD, per una serie di bitumi, si osserverà che APD, varia in modo assai modesto in un intervallo che va da 16,2 a 17,3, dove però quest'ultimo esce dal seminato e fa pensare ad un bitume che certamente contiene residui del processo di *cracking*. In assenza di questa anomalia, i valori oscillano tra 16,2 e 16,9.

I valori di tale intervallo sono abbastanza bassi e generalmente inferiori al parametro di coesione della maggior parte dei polimeri di comune impiego nella produzioni di leganti modificati. Il che fa osservare che anche in caso di un principio di precipitazione degli asfalti non si incorrerebbe in significative deviazioni.

## 6. Determinazione del legame idrogeno di un bitume

Non esistono dati riportati nella letteratura di settore. Pertanto si è reso necessario selezionare un idoneo test per rilevare almeno l'ordine di grandezza del valore del *Hydrogen bonding*  $\gamma$ .

Tab. 3 Forza peptizzante del bitume e domanda peptizzante degli asfalti

Grado	Origine	THNEO*	I**	APD	APP
80-100	Baytown	0,230	1,150	16,2	17,1
180-220	RUC Portugal	0,240	1,200	16,3	17,1
150-200	Nanao	0,280	0,699	16,4	18,1
80-100	ESSO PJ	0,240	0,510	16,3	18,3
85-100	Great Falls	0,331	0,849	16,7	18,3
180-220	Lion	0,265	0,563	16,4	18,3
AC 5	Big Spring	0,390	1,099	16,9	18,4
80-100	Mataki	0,260	0,521	16,4	18,4
100-130	BP – Gerland	0,260	0,521	16,4	18,4
150-200	Nishin	0,295	0,625	16,5	18,4
60-70	Mataki	0,270	0,541	16,4	18,5
AC 5	Baytown	0,296	0,610	16,5	18,5
85-100	Billings	0,334	0,763	16,7	18,5
100-120	Edington	0,320	0,671	16,6	18,6
AC 20	Baytown	0,320	0,625	16,6	18,7
80-100	Maya Kamal	0,372	0,810	16,8	18,8
180-220	Kirkuk/AL	0,260	0,434	16,4	18,9
85-100	Laurel bay	0,328	0,610	16,6	19,0
80-100	Lion	0,280	0,467	16,4	19,0
45-50	PJ	0,290	0,483	16,5	19,0
40-50	Gerland	0,300	0,510	16,5	19,1
180-220	ESSO Antwerp	0,320	0,549	16,6	19,1
180-220	Irak	0,370	0,629	16,8	19,2
80-100	Augusta	0,263	0,390	16,4	19,3
180-220	Braass	0,380	0,610	16,9	19,4
80-100	Arab Heavy	0,303	0,426	16,5	19,5
40-50	Arab Heavy	0,330	0,500	16,7	19,5
180-220	Arab Light	0,315	0,361	16,6	20,2
180-220	Arab Light	0,330	0,360	16,7	20,5
80-100	Busalla	0,487	0,720	17,3	20,2

Generalmente tale parametro, per materiali diversi dal bitume, è misurato tramite il metodo di Gordy modificato secondo Orr, leggendo lo *shift* della banda Infra-rossa O-D del metanolo deuterato. Il metodo adottato in questo studio sostituisce la miscela solvente di Gordy, nel quale il bitume risulta scarsamente solubile.

La misura si è avvalsa dello *shift* della banda ossidrilica provando tre differenti solventi, il trimetil 2,2,4, pentano, benzene e carbonio tetracloruro. La concentrazione di D6 etanolo e lo spessore delle celle sono quelle del metodo originale, come descritto nella parte sperimentale e riportato in Tab. 4.

Come si osserverà in Tab. 4 non c'è differenza di  $\gamma$  nel segnale IR tra iso-ottano puro ed una soluzione di bitume Maya. Pertanto è possibile concludere solo che il valore  $\gamma$  sarà  $< 3$  nella scala di Orr. Analogamente non si rilevano differenze tra il valore del benzene puro e di soluzioni benzeniche di bitume Baytown e Maya. Il che consente di stimare il valore di  $\gamma$  prossimo a quello del Benzene, ovvero 3,1 nella scala di Orr (10). Infine

nel caso del Tetracloruro, il valore di *shift* è più grande per il bitume in soluzione che nel solvente puro, con valori rispettivamente di 1,4 ed 1,8.

## 7. Conclusioni

La descrizione di sistemi come le miscele bitume-polimero, tramite il parametro di solubilità di Hildebrand ed il valore  $\gamma$ , da misure di *swelling* ed IR, si conferma metodo efficace per scopi previsionali sull'idoneità dei materiali d'impiego. La metodologia utilizzata si è rivelata semplice e di pratica applicazione.

Rammentiamo comunque che la descrizione del sistema, non è rigorosa sotto il profilo termodinamico e non è pertanto qui proposta come modello teorico. Infatti :

- Il valore di coesione delta da misure di flocculazione è in effetti significativo della forza di petptizzazione, che è assunta prossima – anche se non identica – alla forza solvente.

- Il valore di  $\gamma$ , correlato al legame idrogeno, è stato rilevato con misure spettroscopiche secondo Gordy; nel caso specifico del bitume, essendo tale valore assai modesto, è stato assunto costante ed uguale ad uno.

Riassumendo, le evidenze sperimentali ottenute consentono, in buona armonia con la pratica sia di laboratorio che industriale, di orientare le scelte dei materiali. Ad esempio, per un bitume "dato" si potrà selezionare il polimero più idoneo e viceversa. In generale la compatibilità sarà assicurata da valori di APP di bitume e polimero tra loro prossimi. Ed ancora, valori relativamente elevati di APP (>20) non sono desiderabili. Ciò anche con bitumi a basso contenuto asfaltenico o con copolimeri ad alto tenore di comonomero. Infine, polimeri con struttura prevalentemente amorfa piuttosto che cristallina sono, a parità di peso molecolare più facilmente disperdibili contribuendo alla stabilità del sistema binario.

Il lavoro qui presentato è un primo approccio esplorativo per ampliare le conoscenze sullo sviluppo di matrici polimeriche in un legante stradale ed industriale. Tale sforzo verrà esteso alla raccolta di un numero di dati che sia statisticamente significativo con l'obiettivo ultimo di elaborare un sistema computerizzato per l'industria del settore.

Tab. 4 - Valutazione del "parametro legame idrogeno"

Solvent nature		Iso-octane	Benzene	CCl4	
Asphalt conc.,	%	10	50	25	50
D6-Ethanol conc.,	Mole/l	0,1	0,1	0,1	0,1
Wave nbr. pure solvent	cm-1	2.690	2.662	2.683	
Wave nbr. with Maya	cm-1	2.690	2.662	2.662	2.680
Wave nbr. with Baytown	cm-1	2.662	2.662	2.682	
Wave nbr. with Busalla	cm-1	2.682			
$\gamma$ Maya		< 3	3,1	3,1	1,8
$\gamma$ Baytown,			3,1	3,1	1,4
$\gamma$ Busalla,			3,1	3,1	1,4

\* THNEO è la concentrazione del THN corrispondente al valore zero del rapporto bitume/solvente  
 \*\* I è il rapporto limite bitume/eptano, senza precipitazione degli asfaltani

## 8. Bibliografia

- [1] Hildebrand, J.H., Am. Chem. Soc. 51, 66, 1929
- [2] Hildebrand J.H. et alii, "Regular Solutions", Prentice Hall, 1962
- [3] Barton, A., CRC Handbook of Solubility Parameters, CRC Press 1983.
- [4] ASTM, D-3132, Standard Test Method for Solub. Range of Resins and Polymers
- [5] Gordy, W., Journal of Chem. Physics, 7, 93-99, Feb.1939
- [6] Orr, A.A. Journal of Paint Technology, Aug. 1975, 47, 607, 45-49
- [7] Heithaus, J.J. Symposium on fundamental nature of Asphalt, New York, 1960, A23-A37
- [8] Pfeiffer, J.Ph., SealR. J., 16<sup>th</sup> Colloid Symposium, Stanford University, 1939
- [9] Petrossi, U., Fraz. cromatografico degli asfaltani. La Rassegna Chimica N. 5 1975
- [10] Van Kerkvoort, W.J., et alii, 4th Congrès International de chauffage industriel, Paris 1952
- [11] Heithaus, J.J., Fink D.F., AAPT 1959, 20, 353-371.

## 9. Appendice

### Appendice I: Cenni sulla teoria di Hildebrand

La teoria delle soluzioni regolari di Hildebrand è un metodo per la previsione di energia libera delle soluzioni sulla base dei parametri di solubilità dei costituenti la miscela. Si definisce Parametro di solubilità  $\delta$  di una sostanza, la radice quadrata della densità dell'energia di coesione o dell'energia di vaporizzazione per unità di volume.



$$\delta = \sqrt{c} = \sqrt{\Delta E/v}$$

dove  $v$  è il volume molare del liquido e  $\Delta E$  l'energia necessaria per allontanare le molecole contenute nell'unità di volume di soluzione dalla distanza in cui si trovano allo stato liquido a distanza infinita una dall'altra (gas perfetto). Delta prende il nome di *densità di energia coesiva*. Si rimanda alla Bibliografia per maggiori dettagli.

La letteratura riporta i valori di  $\delta$  in  $\sqrt{\text{cal/cm}^3}$  per moltissimi idrocarburi.

## Appendice II: Metodologie sperimentali adottate

### 1/ Test sui polimeri: *Solvency Requirement of Polymer* (Exxon method, 1990)

#### ► Scopo

Il metodo consente la determinazione del *Solvency Requirement* di un polimero in termini di parametro di solubilità secondo Hildebrand e di forza del legame idrogeno del solvente impiegato.

Alcuni polimeri possono risultare scarsamente solubili nei solventi impiegati allo scopo. Pertanto ci si è avvalsi del processo di *Polymer swelling* o rigonfiamento per progressiva saturazione del polimero, invece che della sola solubilità.

#### ► Definizioni

Il parametro di solubilità  $\delta$  è definito come sopra.

I valori dei solventi sono mostrati in Tab. 1a.

I solventi sono anche caratterizzabili dalla forza del legame idrogeno  $\gamma$ , che è stato determinato per via spettroscopica, in accordo con il metodo di Gordy. Tali valori sono riportati in Tab. 1a.

#### ► Sintesi del Test

La solubilità di un materiale polimerico dipende dal valore del parametro di solubilità e dalla forza del legame idrogeno e dal momento dipolare del solvente. Il momento dipolare contribuisce, nel caso di polimeri, in modo trascurabile e pertanto non è stato considerato. Conseguentemente, la solubilità dei materiali polimerici è definita dall'area del parametro di solubilità e dalla forza del legame idrogeno dei solventi.

Tab. 1a - Solventi e miscele solventi

Solventi	$\delta$	$\gamma$	$\mu$
n-Heptane	14,9	0,0	0,0
n-Heptane / n-Butyl Acetate (2/1)	16,0	2,9	2,0
Cyclohexane	16,8	0,0	0,0
n-Heptane / n-Butyl Acetate (2/3)	16,8	5,3	3,7
Cyclohexane / Toluene (2/3)	17,6	2,7	0,7
Toluene / n-Butyl Acetate (1/1)	17,8	6,7	4,0
Toluene	18,2	4,5	1,3
Toluene / Butyl Cellosolve (5/2)	18,2	6,7	2,4
Toluene / Benzene (2/3)	18,5	1,8	0,5
Benzene	18,8	0,0	0,0
Toluene / Methylene Chloride (1/1)	19,0	3,0	3,3
Toluene / Dioxane (1/1)	19,2	7,1	1,3
Methylene Chloride	19,8	1,5	5,0
Dioxane	20,3	9,7	1,3

Nota: I valori di  $\delta$  riportati in tabella sono quelli del metodo ASTM D-3132

#### ► Solventi e miscele solventi

- Solventi e miscele-solventi impiegati sono riportate in Tab. 1a.
- Tutti i solventi devono essere puri al 99% ed essenzialmente anidri (<0,3% acqua).
- Le miscele sono preparate in vetreria lavata con alcol etilico e seccata a 65°C.
- Il volume di ciascun componente deve essere noto con una precisione migliore dello 0,5%.
- La quantità da impiegare sarà verificata per pesata, tenendo conto della densità, o con idonea buretta tarata.
- Le miscele solventi (se da conservare) andranno imbottigliate in vetreria scura.

#### ► Procedura del test di solubilità

Il rapporto tra soluto e solvente corrisponderà al tipo di modifica alla quale il legante è destinato: ad esempio se la modifica è per il settore stradale, un rapporto di 1/20 risulterà adeguato.

Per lo *swelling* a temperatura ambiente si peseranno 5 g del polimero in un tubo da saggio di 125 ml, aggiungendo 100 ml di solvente per ogni tipo di solvente di Tab. 1a tappando ed etichettando opportunamente. I preparati saranno lasciati in agitazione per 24 ore su idonea piastra agitatoria. Si procederà quindi a rilevare lo stato della miscela nel modo seguente:

\*totalmente solubile = una singola fase trasparente: TS

\*parzialmente solubile = una singola fase opaca/lattiginosa: PS

\*non solubile = due fasi, solido liquido: X1/X0

in cui X0 è il livello iniziale di polimero subito dopo l'aggiunta del solvente ed X1 il livello del polimero che ha subito lo *swelling*.

#### ► Risultati

Per ogni polimero analizzato si costruirà una tabella riportando il solvente impiegato ed il suo  $\delta$  e  $\gamma$ . Quindi, su carta millimetrata e su scala lineare, si annoterà lo stato del polimero come indicato nella procedura del test per ciascuno dei solventi in cui il polimero è stato immerso.

### 2/ Test sul bitume: Equivalente in tetraidronaftalene (Exxon method, 1988)

#### ► Scopo

Il test fornisce informazioni sulla peptizzabilità degli asfalti.

La metodologia è derivata dalla procedura del *Toluene and Xylene equivalent*, ma in cui il solvente è sostituito dal tetraidronaftalene (THN). L'equivalente in THN, o THNE, è definito come la percentuale minima di THN in una miscela solvente THN/nC7, necessaria a disciogliere il bitume, ma che evita la precipitazione degli asfalti.

#### ► Sommario del test

Si ricerca il "limite" per mantenere in soluzione gli asfalti, provando percentuali diverse di solvente-non solvente: il solvente è il THN ed il non-solvente nC7. Le condizioni minime per la precipitazione sono ricercate con spot-test in cui il non solvente è incrementato del 5% in una prima fase e dell'1% all'approssimarsi del "limite".

#### ► Prodotti ed apparecchiature

Come da ASTM 3132 (vedi).

#### ► Procedura

Si prepara una soluzione di bitume al 75% in THN. Allo scopo si pesano accuratamente 80 g di bitume fuso alla temperatura di 160°C in una beuta (ml/g).

Aggiungere esattamente ml/3g di THN, tappando e lasciando riposare in stufa a 120°C per un ora.

Approntare quindi una serie di beutine munite di refrigerante a ricadere, con 2,67 g di soluzione concentrata, che conteranno 0,67 g (0,69 ml) di solvente. Quindi aggiungere 9,31 ml (solvente + non-solvente).

Usando una buretta tarata di ml 10, aggiungere THN/nC7 fino al valore limite di precipitazione. Al fine di ottenere una data percentuale di THN, i volumi da considerare sono :

$$\text{THN} = \frac{\text{THN}\% - 6,9}{10} \text{ ml} \quad \text{n-C7} = \frac{100 - \text{THN}\%}{10} \text{ ml}$$

La maggior parte dei bitumi hanno un THN% compreso tra 10 e 35%. Pertanto si consiglia di impiegare le seguenti percentuali : 10-15-20-25-30-35, quindi passare ad incrementi dell'1%

Lasciar riposare per 1/2 h in bagno maria con refrigerante a ricadere.

Lasciar precipitare gli asfalti raffreddando in bagno d'acqua fredda. Verifica la precipitazione avvenuta rilasciando una goccia di soluzione su filtro-carta Millipore: la precipitazione è evidenziata dall'apparire di un anello bruno.

- Riportare i risultati come la quantità minima di THN che consente la solubilizzazione del bitume ma evita la precipitazione degli asfalti come THNE.

### 3/ Stato di peptizzazione del bitume (Heithaus modificato) (Exxon Method 1988)

#### ► Scopo

Determinare lo stato di peptizzazione di un bitume e peptizzabilità degli asfalti in esso contenuti. La metodologia applicata è derivata dal metodo di Heithaus/Van Kerkvoort originalmente proposto per gli oli combustibili pesanti.

#### ► Procedura

La Procedura è analoga a quella del THNE. La sola differenza consiste nel rapporto di diluizione THN+nC7/bitume, che diventa una variabile. Pertanto al fine di variare il rapporto da 10 ml/g a 1,67 ml/g

si modificherà la quantità di soluzione concentrata iniziale da 1,33 g ad 8 g.

Le beutine per il saggio andranno quindi preparate pesando esattamente un quantitativo della soluzione concentrata di bitume al 75% seguendo la tabella seguente:

Diluizione	ml/g (X)	10	5	3,33	2,5	2	1,67
Peso	g (W)	1,33	2,67	4,00	5,33	6,67	8,00
Volume	ml (V)	9,66	9,31	8,97	8,62	8,28	7,94

dato che W g contiene già W x 0,25 g di solvente, il volume di THN da aggiungere sarà:

$$V = 10,00 - (W \times 0,25) \text{ ml solvente/non solvente}$$

Infine, usando una buretta tarata, si procederà secondo la metodologia già descritta in App. II.2.

#### ► Risultati

I risultati saranno espressi secondo HEITHAUS (11) nel seguente modo:

la percentuale minima di THN che consente la totale dissoluzione del bitume, ma impedisce la precipitazione degli asfaltini, per ognuno dei rapporti bitume/miscela solvente. Riportare in grafico il

percento di THN per ogni rapporto sperimentato, mediando con una regressione lineare. Identificare le intersezioni con entrambe le coordinate:

\* THNE0, il valore di THNE che corrisponde a THNE per diluizione infinita (bitume/solvente = 0)

\* I = rapporto bitume/nC7, puro, senza precipitazione asfaltini.

\* Riportare i tre parametri di Heithaus secondo le seguenti equazioni:

$$\text{Peptizzabilità degli asfaltini} \quad Pa = 1 - \text{THNE0}$$

$$\text{Stato di peptizzazione} \quad P = 1 + I$$

$$\text{Forza peptizzante dei malteni} \quad Pm = \text{THNE0} \times P$$

Convertire su base termodinamica come segue:

Ad ogni rapporto della miscela solvente THN/nC7 corrisponde un forza solvente che con Hildebrand può essere espressa come:

$$\text{Delta} = (15,3 \times \text{nC7\%} + 19,4 \times \text{THN\%}) / 100$$

Si potrà pertanto esprimere APD ed APP come:

$$\text{APD} = (15,3 \times (1 - \text{THNE0}) + 19,4 \times \text{THNE0})$$

$$\text{APP} = 19,4 - 4,1 \times ((1 - \text{THNE0}) - d/I + d/I \times (1 - \text{THNE0})) \quad \blacksquare$$