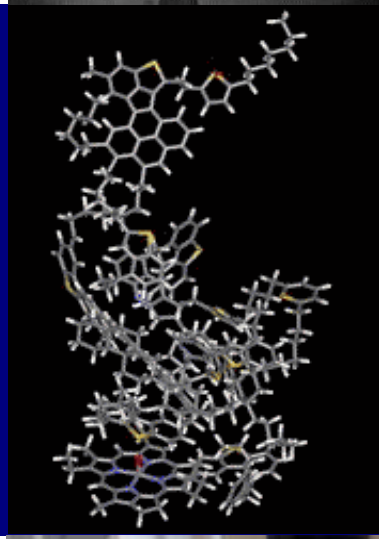


Zastosowanie metody ATR-IR do badania struktury chemicznej asfaltów i oceny ich odporności na starzenie

dr inż. Łukasz Niczke
Wydział Technologii GDDKiA Oddz. w Zielonej Górze

prof. dr hab. inż. Irena Gaweł
emerytowany prof. Politechniki Wrocławskiej

V KRAKOWSKIE DNI NAWIERZCHNI 2018 Kraków, 14-16 listopada 2018 r.

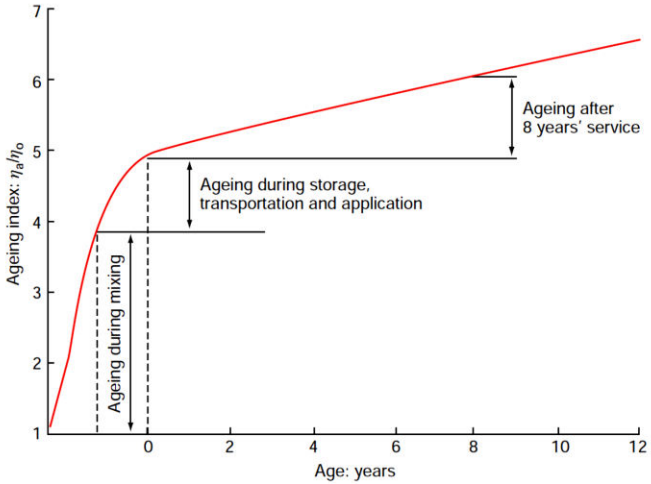
www.konferencjespecjalistyczne.pl

Asfalty :

Właściwości asfaltów zależą od ich składu i struktury chemicznej, które są zdeterminowane przez rodzaj surowca i technologię produkcji.

Proces starzenia asfaltów:

Podczas przygotowywania mieszanki mineralno-asfaltowej, jej układania oraz w czasie eksploatacji nawierzchni zachodzą zmiany w składzie i strukturze chemicznej asfaltu nazywane starzeniem. Wpływają one na pogorszenie właściwości asfaltu.



Rys. 1. Przebieg procesu starzenia asfaltu w funkcji czasu [1]

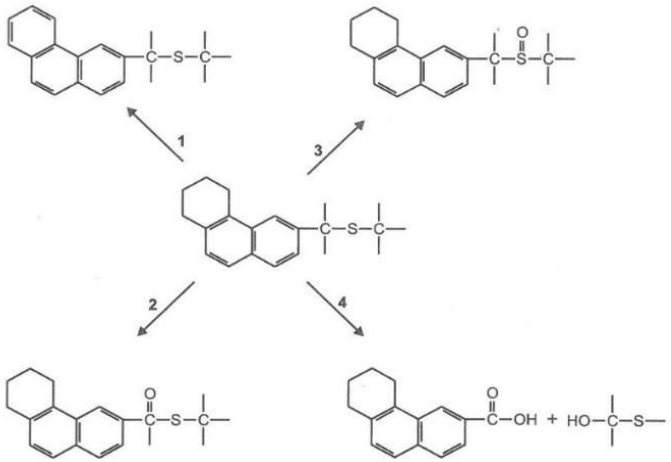
Czynniki wpływające na proces starzenia:

Najważniejszym czynnikiem powodującym starzenie jest działanie tlenu powietrza.

Reakcje chemiczne zachodzące podczas starzenia:

Tlen zawarty w powietrzu reaguje z reaktywnymi cząsteczkami w asfalcie i tworzą się grupy polarne.

Głównymi produktami utleniania są **sulfotlenki i ketony.**



Rys. 2. Produkty utleniania asfaltu tworzące się podczas procesu starzenia [2]

Ocena odporności asfaltów na starzenie:

Oceny trwałości asfaltu (odporności na starzenie) dokonuje się przeważnie na podstawie zmiany właściwości asfaltów po symulowanym starzeniu w laboratorium.

Charakterystyka stosowanych metod:

Analiza podstawowych właściwości asfaltów po symulowanym starzeniu w laboratorium, stosowana do konwencjonalnych asfaltów, nie jest odpowiednia do oceny zmian zachodzących podczas starzenia asfaltów modyfikowanych polimerami.

Wykazano, że podczas starzenia SBS ulega w częściowemu rozpadowi [3]. Właściwości po starzeniu asfaltów modyfikowanych polimerami będą zależały od stopnia utlenienia samego asfaltu oraz stopnia rozpadu polimeru.

Najbardziej przydatna do oceny odporności na starzenie jest metoda analizy struktury w podczerwieni asfaltów świeżych i starzonych, pozwalająca na obliczenie chemicznych wskaźników starzenia asfaltów. Tą metodę zastosowano w niniejszej pracy.

Materiał do badań:

materiał do badań stanowiły trzy próbki asfaltów modyfikowanych polimerami.

Metody badawcze:

Analiza podstawowych właściwości:

- penetracja wg PN-EN 1426,
- temperatura mięknienia wg PN-EN 1427,
- lepkość dynamiczna wg PN-EN 13302.

Starzenie met. RTFOT wg PN-EN 12607-1
Starzenie met. PAV wg PN-EN 14769.

Z pomiarów lepkości dynamicznej asfaltu przed i po starzeniu, można wyznaczyć wskaźnik starzenia *WS*.

$$WS = \frac{\eta_{w\,60^{o}C\ po\ starzeniu}}{\eta_{w\,60^{o}C\ przed\ starzeniem}}$$

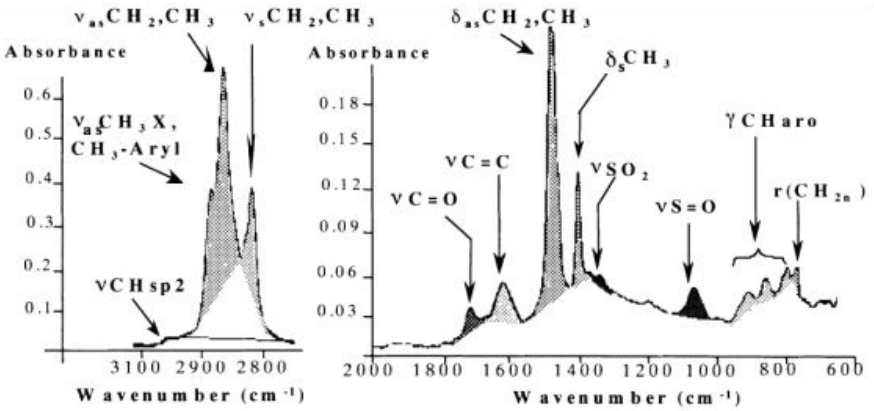
Badanie struktury chemicznej:

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fourierowską (**FT-IR**), z zastosowaniem techniki całkowitego osłabionego odbicia (Attenuated Total Reflectance - **ATR**).

Aparatura:

- spektrometr Nicolet z przystawką odbiciową ATR ID5 (widma IR w zakresie liczby falowej 500-4000 cm^{-1}),
- oprogramowanie OMNIC 9.

Rys. 3. Spektrofotometr ATR FT-IR.



Rys. 3. Widma absorpcyjne w podczerwieni asfaltów z identyfikacją wiązań i grup chemicznych [4].

Wskaźniki strukturalne:

Sumaryczną powierzchnię obliczono sumując powierzchnie pod pikami przy podanych liczbach falowych:

$$\sum A_i = A_{1700} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1376} + A_{965} + A_{864} + A_{814} + A_{743} + A_{724} + A_{700} + A_{(2953,\ 2923,\ 2862)}$$

Wskaźniki strukturalne grup tlenowych [5]:

Wskaźnik sulfotlenkowy (przy liczbie falowej ν=1030cm^{-1})

$$W_{1030} = \frac{A_{1030}}{\sum A_i}$$

Wskaźnik karbonylowy (przy liczbie falowej ν=1700cm^{-1})

$$W_{1700} = \frac{A_{1700}}{\sum A_i}$$

Wskaźniki strukturalne:

Inne wskaźniki, charakterystyczne dla asfaltów modyfikowanych polimerem SBS:

Wskaźnik struktur butadienowych (przy liczbie falowej ν=965cm^{-1}):

$$W_{965} = \frac{A_{965}}{\sum A_i}$$

Wskaźnik struktur styrenowych (przy liczbie falowej ν=700cm^{-1}):

$$W_{700} = \frac{A_{700}}{\sum A_i}$$

Wskaźnik winylowy -CH=CH_2 liczono z powierzchni pasma drgań wiązań CH (przy liczbie falowej 990cm^{-1}) i terminalnej grupy CH_2 (przy liczbie falowej 910cm^{-1}):

$$W_{910+990} = \frac{A_{910} + A_{990}}{\sum A_i}$$

Ocena odporności asfaltów na starzenie na podstawie badań struktury chemicznej:

Wartości wskaźników tlenowych grup funkcyjnych, karbonylowej i sulfotlenkowej, posłużyły do obliczenia strukturalnych wskaźników starzenia.

Wskaźnik starzenia liczony jako procentowy wzrost zawartości grupy karbonylowej w wyniku starzenia metodami RTFOT oraz RTFOT+ PAV:

$$WS_{1700} = \frac{W_{1700 po\ RTFOT}}{W_{1700 przed\ starzeniem}} \qquad WS_{1700} = \frac{W_{1700 po\ RTFOT\ i\ PAV}}{W_{1700\ przed\ starzeniem}}$$

Wskaźnik starzenia liczony jako procentowy wzrost zawartości grupy sulfotlenkowej w wyniku starzenia metodami RTFOT oraz RTFOT+ PAV:

$$WS_{1030} = \frac{W_{1030 po\ RTFOT}}{W_{1030\ przed\ starzeniem}} \qquad WS_{1030} = \frac{W_{1030 po\ RTFOT\ i\ PAV}}{W_{1030\ przed\ starzeniem}}$$

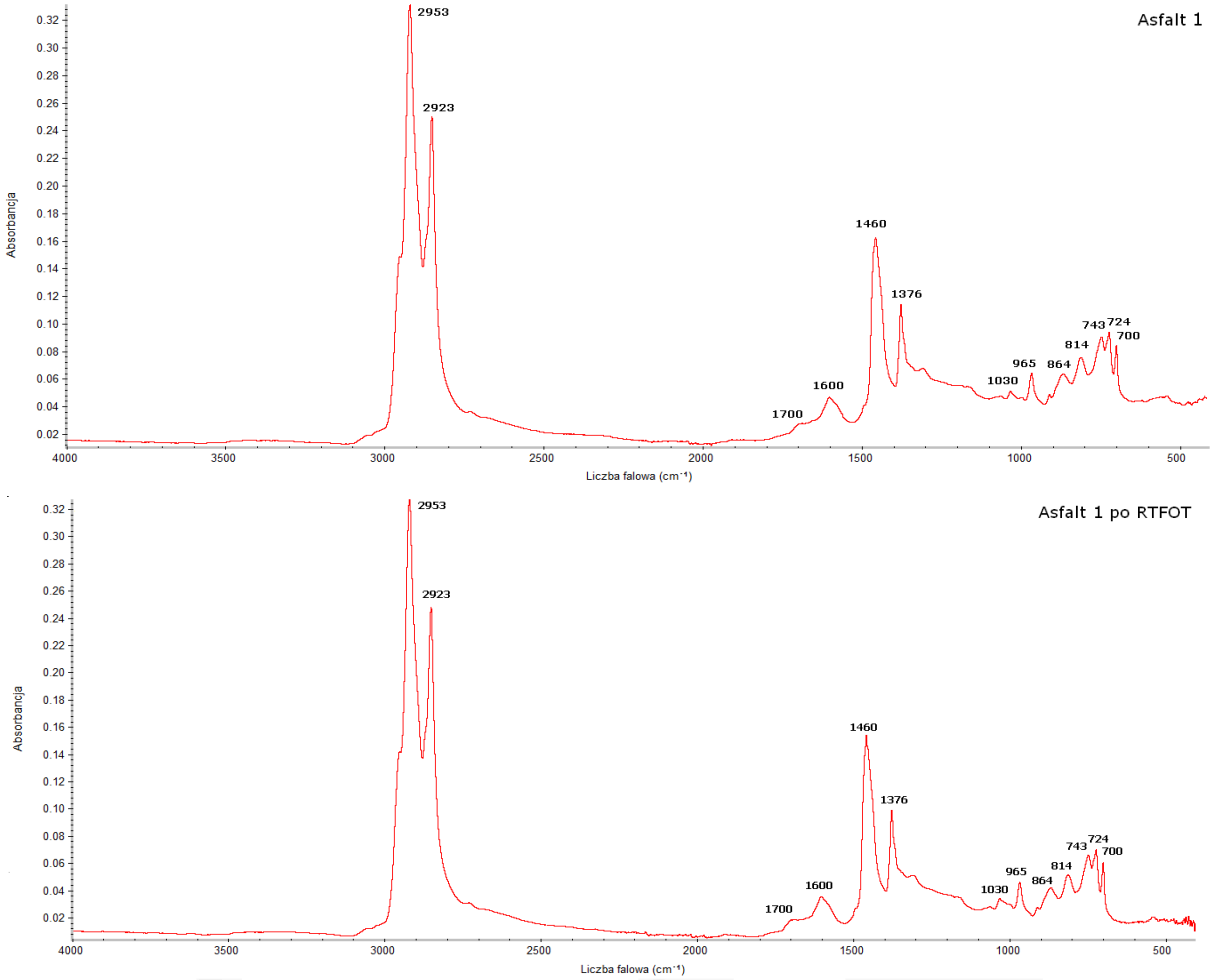
Właściwości asfaltów i ich podatność na starzenie:

Tabela 1. Właściwości asfaltów

Właściwość	Asfalty		
	próbka 1	próbka 2	próbka 3
Penetracja w 25°C, 0,1mm	66	56	51
Temperatura mięknienia, °C	75,4	93,0	58,4
Lepkość dynamiczna w 60°C*, Pa·s			
- przed starzeniem	557,2	1106,9	480,4
- po RTFOT	1489,2	2086,7	1531,2
Wskaźnik starzenia WS, %	2,67	1,89	3,19

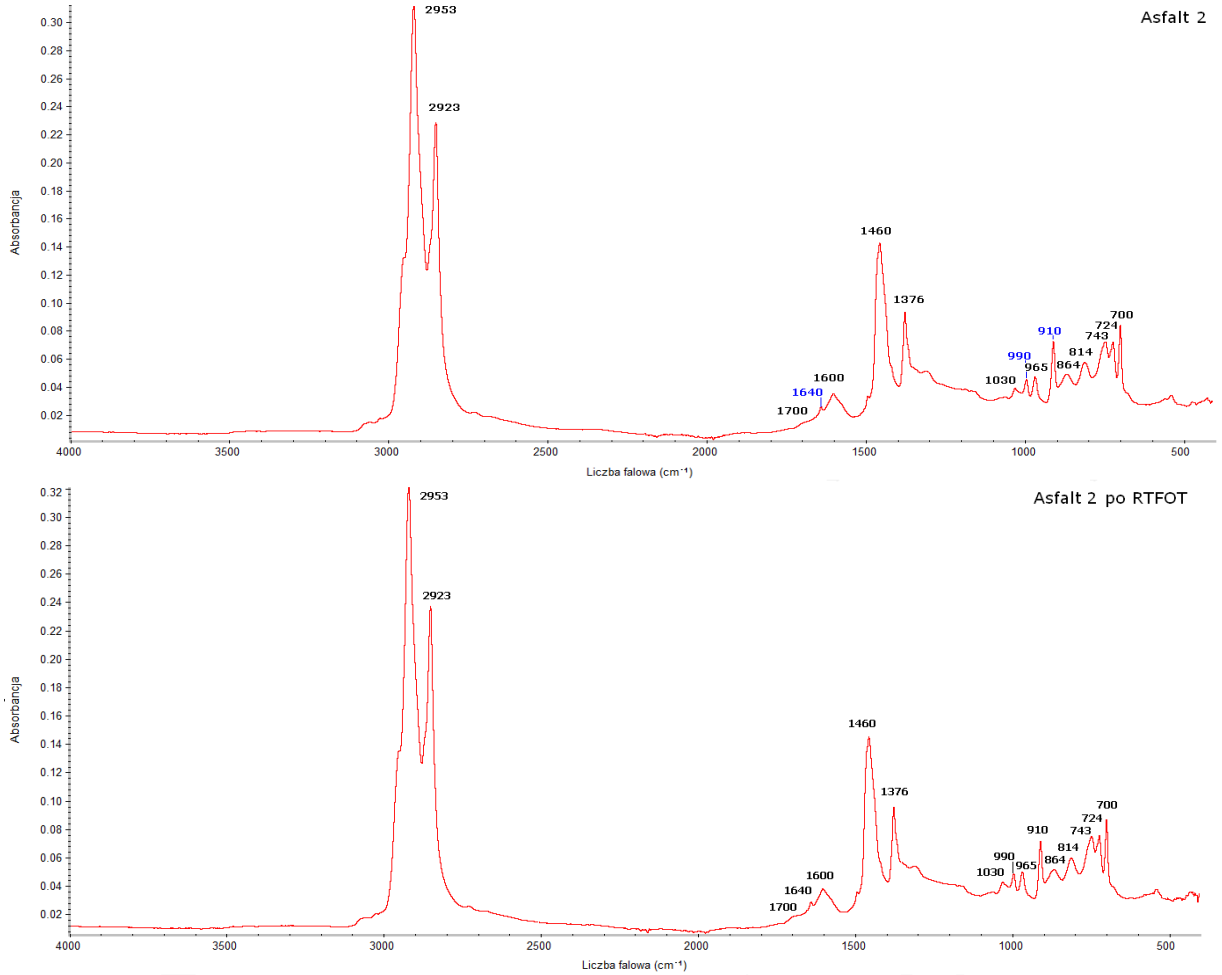
* wartość wyznaczona z równania $\ln\eta=f(T)$

Widma w podczerwieni asfaltów:



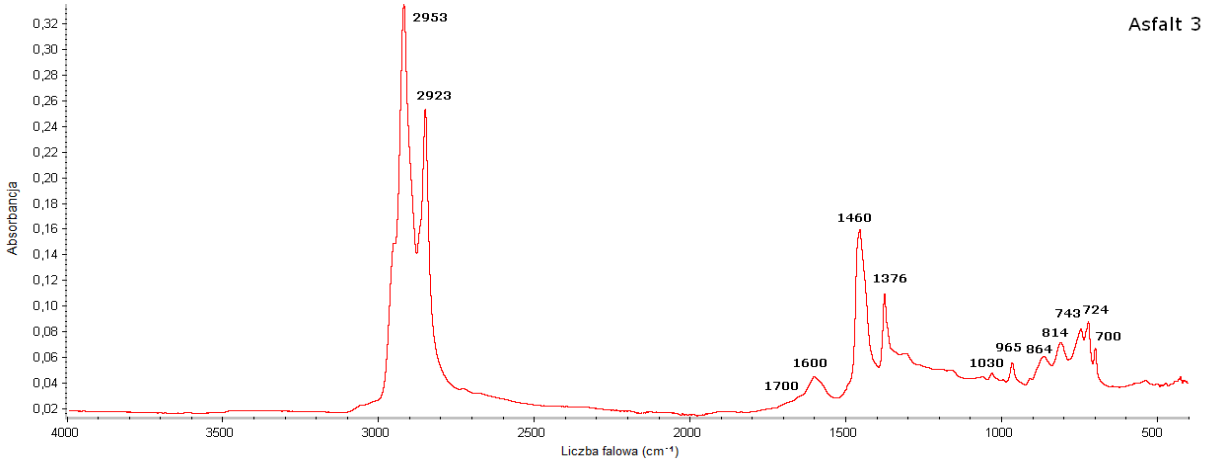
Rys. 4. Widma w podczerwieni próbki 1 przed i po starzeniu

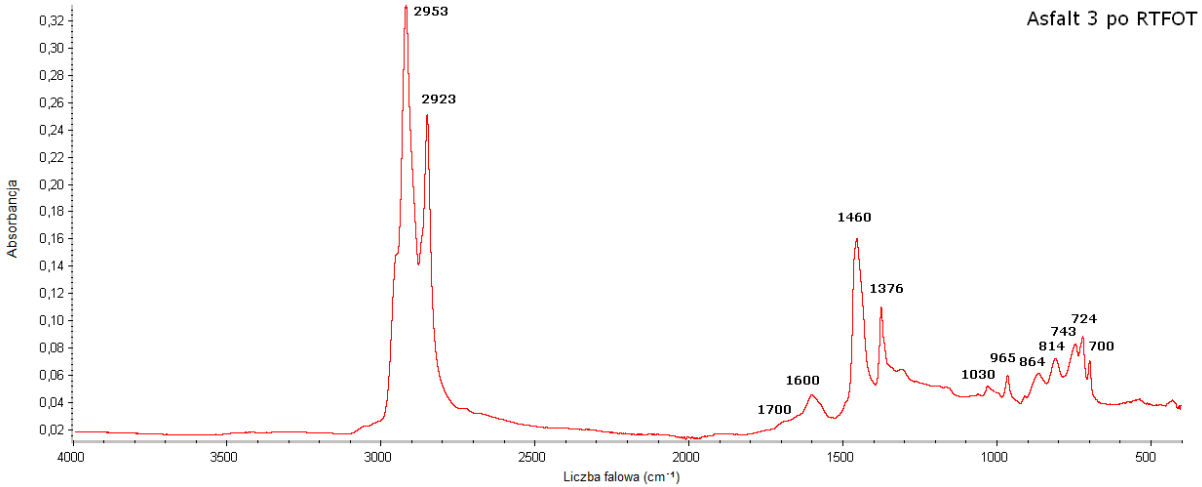
Widma w podczerwieni asfaltów:



Rys. 5. Widma w podczerwieni próbki 2 przed i po starzeniu

Widma w podczerwieni asfaltów:





Rys. 6. Widma w podczerwieni próbki 3 przed i po starzeniu

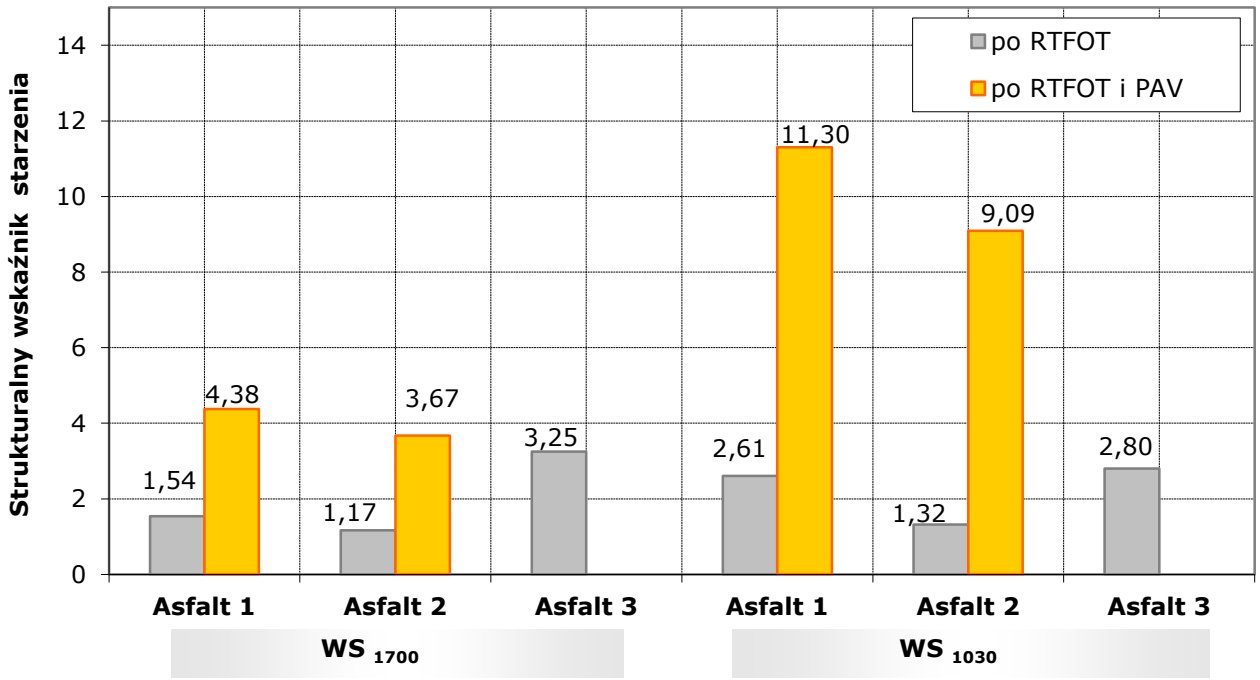
Wyniki badania struktury chemicznej asfaltów

Tabela 2. Wskaźniki strukturalne asfaltów

Wskaźniki strukturalne	Asfalt 1			Asfalt 2			Asfalt 3	
	Przed starzeniem	Po RTFOT	Po RTFOT i PAV	Przed starzeniem	Po RTFOT	Po RTFOT i PAV	Przed starzeniem	Po RTFOT
Wskaźnik butadienowy W_{965},%	1,08	1,05	0,66	0,69	0,61	0,61	0,83	0,76
Wskaźnik styrenowy W_{700}, %	0,68	0,67	0,64	1,13	1,12	1,06	0,43	0,38
Wskaźnik winylowy $W_{910+990}$, %	-	-	-	1,74	1,54	1,45	-	-
Wskaźnik grup tlenowych								
- karbonylowy W_{1700}, %	0,26	0,40	1,14	0,06	0,07	0,22	0,05	0,14
- sulfotlenkowy W_{1030}, %	0,23	0,60	2,60	0,22	0,29	2,00	0,20	0,65

Takie proporcje butadienu do styrenu jak w asfaltach 1 i 3 są charakterystyczne dla SBS o budowie liniowej [6]

Wskaźniki starzenia na podstawie badań strukturalnych asfaltów:



Rys. 7. Strukturalne wskaźniki starzenia asfaltów

Wnioski:

1. Spektroskopia ATR-IR stanowi przydatne narzędzie w badaniu struktury chemicznej zarówno konwencjonalnych asfaltów, jak i modyfikowanych polimerami.
2. Analiza zawartości struktur butadienowych i styrenowych w badanych asfaltach pozwoliła wnioskować, że próbki asfaltów 1 i 3 zawierają SBS o budowie liniowej, a próbka 2 polimer SBS o budowie przestrzennej.
3. Wykazano, że asfalty zawierające SBS o budowie liniowej uległy szybciej starzeniu niż asfalt modyfikowany polimerem SBS, który miał budowę przestrzenną.
4. Na podstawie wartości strukturalnych wskaźników starzenia stwierdzono, że podatność na starzenie badanych asfaltów zwiększa się w następującym kierunku: asfalt 2→asfalt 1→asfalt 3
5. Wskaźniki starzenia asfaltów, obliczone na podstawie wyników pomiaru lepkości przed i po starzeniu, potwierdzają wykazane różnice w podatności asfaltów na starzenie.
6. W odróżnieniu od lepkościowego wskaźnika starzenia asfaltu, strukturalny wskaźnik starzenia pozwala przewidzieć zachowanie asfaltu po dłuższym okresie utleniania.

Literatura cytowana:

1. Hunter R., Self A., Read J., The Shell Bitumen Handbook, 6th Edition, 2015, str. 584.
2. Gaweł I., Kalabińska M., Piłat J., Asfalty drogowe, WKŁ, Warszawa 2014, str. 207.
3. Lu X., Isacsson U.: *Chemical and rheolgical evaluation of ageing properties of SBS polymer modified bitumens.* Fuel 1998, 77, str. 961.
4. Valcke E., Rorif F., Smets S., *Ageing of EUROBITUM bituminised radioactive waste: An ATR-FTIR spectroscopy study*, Journal of Nuclear Materials 2009, Vol. 393, str. 175.
5. Lamontagne J., Dumas P., Mouillet V., Kister J.: *Comparison by Fourier infrared(FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens.* Fuel 2001, 80, str. 483.
6. Mouillet V., Lamontagne J., Durrieu F., Planche J.P., Lapalu L.: *Infrared microscopy of oxidation and phase evaluation in bitumen modified polymers.* Fuel 2008, 87, str. 1270.