

AND 538 – 1998 Metodologie de determinare a caracteristicilor bitumului modificat utilizat la execuția lucrărilor de drumuri

MARTIE 1998

CUPRINS

- I. Metodologie pentru prepararea biturilor modificate și a emulsiilor bituminoase cu moara coloidală
- II. Metodologie pentru determinarea omogenității bitumului modificat cu ajutorul microscopului cu lumină fluorescentă
- III. Metodologie pentru determinarea calitativă și cantitativă a polimerului din bitumul modificat prin spectrofotometrie de absorbție în infraroșu
- IV. Metodologie pentru determinarea revenirii elastice a bitumului modificat
- V. Metodologie pentru determinarea stabilității la stocare a bitumului modificat

I. METODOLOGIE PENTRU PREPARAREA BITURILOR MODIFICATE ȘI A EMULSIILOR BITUMINOASE CU MOARA COLOIDALĂ

1. GENERALITĂȚI

1.1 Obiect

Prezentele instrucțiuni tehnice se referă la prepararea bitumului modificat și a emulsiilor bituminoase cu moara coloidală.

1.2 Definiție

Moara coloidală este o instalație care se utilizează pentru divizarea particulelor de materiale ce se introduc în ea.

1.3 Domenii de utilizare

Moara coloidală se utilizează în domeniul rutier pentru obținerea bitumului modificat și a emulsiilor bituminoase.

Bitumul rutier modificat este un produs rezultat în urma amestecării bitumului rutier cu un polimer, în anumite condiții de temperatură și dozare, într-o instalație specială.

Emulsia bituminoasă este o dispersie foarte fină de bitum în apă în prezența unui emulgator. Particulele de bitum dispersate în apă au mărimi care variază de la unu la cinci microni. Emulsia are un aspect uniform și o culoare brună.

În funcție de natura emulgatorului (mediul acid sau bazic al fazei apoase) emulsiile pot fi de două feluri:

- cationice - emulsii cu faza apoasă acidă.
- anionice - emulsii cu faza apoasă alcalină.

Metoda de preparare a biturilor și a emulsiilor bituminoase se poate utiliza în două cazuri specifice:

- a. materialele utilizate au caracteristici cunoscute și parametrii termici de preparare a amestecurilor stabiliți;
- b. materialele utilizate nu au caracteristici cunoscute și parametrii tehnici de preparare a amestecurilor vor fi stabiliți prin încercări.

1.4. Referințe

STAS 8877-72	Emulsii bituminoase cationice cu rupere rapidă, pentru lucrările de drumuri.
STAS 11342-79	Emulsii bituminoase anionice cu rupere lentă, pentru hidroizolație.
AASHTO-PP5	Standard pentru evaluarea în laborator a biturilor modificate.

2. PRINCIPIUL METODEI

2.1. Prepararea biturilor modificate

Prepararea biturilor modificate se face prin amestecarea și recircularea bitumului și polimerului.

Recircularea se efectuează pe următorul traseu (fig. 1):

- rezervor de malaxare bitum-polimer;
- linie (traseul bitumului prin conducte);
- moara coloidală;
- linie;
- rezervor de malaxare bitum + polimer;
- rezervor de colectare bitum modificat.

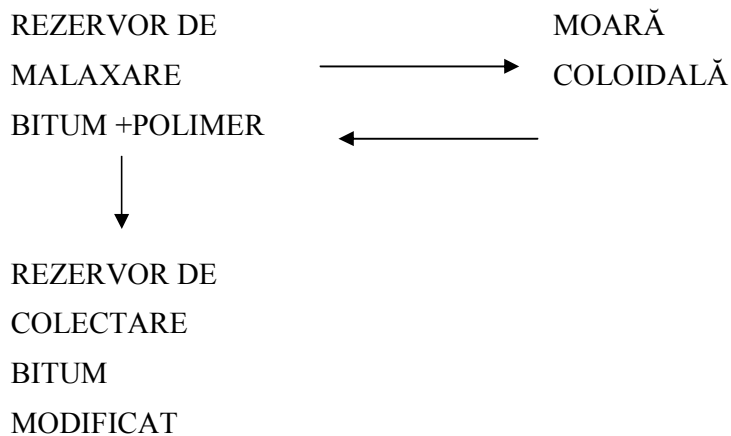


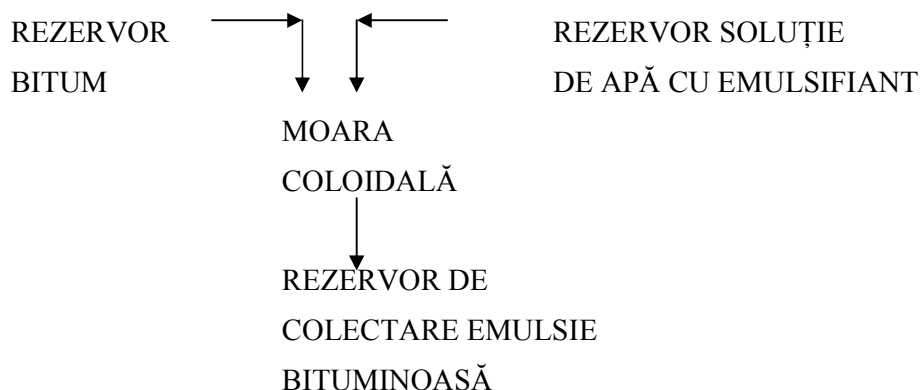
Fig. 1. Traseul de preparare a bitumului modificat

Acest ciclu se realizează până la obținerea parametrilor tehnici doriți pentru amestec.

2.2. Prepararea emulsiilor bituminoase

Prepararea emulsiilor bituminoase se face prin amestecarea fazelor dispersată (bitum) și dispersantă (soluție de apă și emulsifiant) pe următorul traseu (fig. 2):

- rezervoare bitum și soluție de apă cu emulsifiant;
- linii;
- moara coloidală;
- rezervor de colectare emulsie bituminoasă.



Echipamentul trebuie să realizeze dispersie de finețe și stabilitate corespunzătoare.

3. APARATURĂ

- Moara coloidală;
- mixer;
- balanța de 15 kg cu precizie de $\pm 1\text{g}$;
- balanța de 1 kg cu precizie de $\pm 0,1\text{g}$.

3.1. Descrierea aparaturii

3.1.1. Moara coloidală

Moara coloidală, destinată preparării bitumului modificat și emulsiilor bituminoase este prezentată în fig. 3.

Toate componentele acestei instalații sunt asamblate pe o masă metalică mobilă prevăzută cu sistem de blocare. Alimentarea aparatului se face printr-un transformator de curent de la 220/380V la 110/220 V.

Componentele instalației sunt:

1 și 2 - Rezervoare pentru bitum de câte 15 kg fiecare prevăzute cu încălzire și cu manometru de temperatură cu domeniul de măsurare cuprins între 20°C-260°C (50°F - 500°F) pentru citirea temperaturii din interiorul incintei și cu un capac pentru prevenirea accidentelor prin deversarea bitumului încălzit;

3 - conducte pentru transportul bitumului, încălzite printr-o rezistență încorporată într-o bandă de cauciuc și învelite în folie de aluminiu pentru menținerea temperaturii;

4 - moara coloidală;

5 - manometru de presiune 0-690kPa (0-100 psi);

6 - manometru de temperatură -18-120°C (0-250°F);

- 7 - manometru de temperatură 10-260°C (50-500°F);
- 8 - manometru de temperatură 10-260°C (50-500°F);
- 9 - manometru de presiune 0-1104kPa (0-160psi);
- 10 - manometru de presiune 0-690kPa (0-100psi);
- 11 - manometru de presiune 0-690kPa (0-100psi);
- 12 - manometru de temperatură 10-150°C (50-300°F);
- 13 - debitmetru cu senzor, care transmite informația la panoul de comandă;
- 14 - ampermetru care măsoară intensitatea curentului din instalație (curentul nu trebuie să depășească 11A);
- 15 - afișajul electronic al debitmetrului de bitum;
- 16 - afișajul electronic al debitmetrului de soluție;
- 17 - întrerupător pornit/oprit pentru moara coloidală;
- 18 - întrerupător pornit/oprit pentru pompa de bitum;
- 19 - întrerupător pornit/oprit pentru pompa de soluție;
- 20 - întrerupător alimentare electrică a instalației;
- 21 - întrerupător pornit/oprit cu controler pentru încălzirea primului rezervor de bitum;

Fig. 3 – MOARA COLOIDALĂ

Fig. 4 – MIXER

- 22 - întrerupător pornit/oprit cu controler pentru încălzirea celui de-al doilea rezervor de bitum;
- 23 - întrerupător pornit/oprit cu controler pentru încălzirea containerului cu soluție;
- 24 - întrerupător pornit/oprit pentru încălzirea morii;
- 25 - întrerupător pornit/oprit pentru încălzirea conductelor prin care circulă bitumul;
- 26 - rezervor pentru soluția folosită la prepararea emulsiei.

3.1.2. Mixer

Mixerul cu controler (fig. 4) are rolul de a amesteca bitumul cu polimerul în cadrul rezervorului 1 (fig.3), și se compune din:

- 1 - motor cu viteza reglabilă între 23-6000 rot/min;
- 2 - controler;
- 3 - paletă agitatoare;
- 4 - sistem de prindere a mixerului pe marginea superioară a rezervorului de bitum.

3.2. Caracteristici tehnice

Moara coloidală:

- viteza de rotație 2830 rot/min;
- distanța dintre cuțite reglabilă în funcție de dimensiunea particulei;
- presiunea maximă a bitumului pe linie 138kPa.

4. MATERIALE

- vase emailate de 15-20 kg;

- spatule și baghetă de sticlă;
- termometru cu domeniul de la $0-200^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

a. pentru bitum modificat:

- bitumuri pentru drumuri tip D60/80, D 80/100, D 100/120;
- ulei de motor pentru curățarea instalației.

b. pentru emulsie bituminoasă:

- bitumuri pentru drumuri tip D 80/100, D 100/120, D 180/200;
- emulgator specific pentru emulsii anionice sau cationice;
- apă deionizată;
- acid clorhidric tehnic conform STAS 339-66.

5. MODUL DE LUCRU

5.1. Modul de lucru la prepararea bitumului modificat cu polimer

Pentru obținerea bitumului modificat se introduce bitumul cu polimer sub presiune în moară și după un număr de recirculări se realizează amestecul omogen în anumite condiții de dozare, temperatură și număr de recirculări.

Înainte de începerea propriu-zisă a preparării trebuie efectuate următoarele operații:

* se verifică poziția închis a tuturor robinetelor (robinetele cu o cale sunt închise perpendicular pe conducta pe care sunt montate) înainte ca întrerupătorul instalației să fie conectat (fig.3 - poz.20);

* se verifică dacă toate robinetele de presiune sunt închise;

* se verifică dacă toate containerele sunt curate;

* se conectează instalația la rețeaua electrică și se activează întrerupătorul instalației (fig. 3- poz. 20) în poziția pornit.

Prepararea bitumului modificat se poate face în următoarele variante:

- materiale cu caracteristici necunoscute
- materiale cu caracteristici cunoscute

5.1.1. Materiale (bitum și polimer) cu caracteristici necunoscute

Prepararea bitumului modificat în acest caz se face prin încercări în funcție de caracteristicile ce se cer produsului finit (bitum modificat) astfel:

Se stabilesc:

a. Dozajul de polimer în bitum;

Pentru procentul stabilit se calculează cantitatea de polimer pentru cantitatea de bitum (max. 15 kg) care se va utiliza.

b. Distanța între discurile morii;

c. Temperatura de lucru;

d. Presiunea și fluxul necesare.

Toți parametrii de lucru se reglează la valorile stabilite.

Toate circuitele de încălzire a instalației sunt prevăzute cu termocuple pentru a evita supraîncălzirea.

Instalația se pune în funcțiune la parametri stabiliți și se lasă aproximativ o oră pentru uniformizarea temperaturii, timp în care se pregătesc bitumul și polimerul.

Prepararea șarjei de bitum modificat se face astfel:

- * se introduce bitumul preîncălzit (140°C) în rezervorul 1;
- * se activează încălzirea rezervorului la temperatura de lucru stabilită;
- * se așteaptă uniformizarea temperaturii;
- * se activează pornirea pompei de bitum și controlul debitului din rezervor prin manometrul de presiune;
- * se așteaptă un timp pentru uniformizarea debitului;
- * se controlează funcționarea morii coloidale fără bitum, se asigură deschiderea robinetului de recirculare a bitumului cu polimer și se asigură închiderea robinetului pentru emulsie;
- * se montează mixerul manual pe marginea containerului de bitum;
- * se reglează viteza mixerului;
- * se presară polimer în rezervorul 1 pentru mixare;
- * se poziționează robinetele cu trei căi astfel încât să se realizeze circuitul:

rezervor—linie—moară coloidală—linie—rezervor;

- * se verifică în permanență amperajul (dacă acesta depășește 11 A se oprește funcționarea morii din întrerupătorul 17 fig. 3). ;

Bitumul modificat se colectează într-un vas special.

În timpul preparării bitumului modificat, la o jumătate de oră de recirculare și din jumătate în jumătate de oră se iau probe de verificare a calității materialului obținut pe aceste probe și se efectuează analize conform punctului 5.1.3. Dacă se obțin caracteristicile dorite se notează parametrii și se oprește prepararea.

5.1.2. Materiale cu caracteristici cunoscute

În cazul în care pentru un amestec de bitum-polimer s-a mai efectuat prepararea acestuia în laborator sau parametri de preparare sunt cunoscuți, nu se mai verifică realizarea amestecului pe parcurs, ci se lucrează în condițiile cerute.

Prepararea se efectuează la fel ca la punctul 5.1.1. fără prelevare de probe de bitum modificat pe parcursul preparării.

5.1.3. Analize efectuate pe parcursul preparării bitumului modificat

Pentru verificarea parametrilor de preparare ai bitumului modificat, pe probele prelevate conform 5.1.1. se efectuează următoarele analize:

- * vâscozitate - conform ASTM D 4402-1991
- * penetrație - conform STAS 42-68
- * omogenitate la microscopul cu fluorescență - conform Instrucțiunilor Tehnice CESTRIN

5.2. Modul de lucru la prepararea emulsiei bituminoase

5.2.1. Preparării emulsiilor bituminoase cationice și anionice

Pentru realizarea emulsiilor bituminoase se prepară soluție apoasă în anumite condiții de dozare pentru emulgator, acid clorhidric și apă deionizată și se circulă amestecul prin moara coloidală.

Înainte de începerea preparării emulsiilor bituminoase se pregătește moara coloidală astfel:

- * se verifică poziția închis a tuturor robinetelor (robinetele cu o cale sunt închise perpendicular pe conducta pe care simt montate) înainte ca întrerupătorul instalației să fie conectat (fig. 3-poz. 20);

- * se verifică dacă toate robinetele de presiune sunt închise;

- * se verifică dacă toate rezervoarele sunt curate;

- * se conectează instalația la rețeaua electrică și se activează întrerupătorul instalației (nr. 3 - poz. 20) în poziția pornit;

- * se stabilește tipul emulsiei bituminoase, componentele și dozajele acesteia;

- * se stabilește distanța între discurile morii și se reglează;

- * se stabilește temperatura de lucru;

- * se stabilește presiunea și fluxul.

După ce toți parametrii de lucru sunt reglați la valorile stabilite se activează încălzirea liniei și a morii coloidale și se lasă instalația aproximativ o oră pentru uniformizarea temperaturii, timp în care se pregătește bitumul și soluția.

Prepararea șarjei de emulsie bituminoasă se face astfel:

- * se introduce bitumului preîncălzit (140°C) în rezervorul 1. și soluția de emulgator, apa și acid clorhidric în rezervorul 3 (Fig. 3);

- * se activează încălzirea rezervoarelor la temperaturile de lucru stabilite;

- * se așteaptă uniformizarea temperaturii;

- * se activează pornirea pompei de bitum și controlul debitului din rezervor;

- * se așteaptă în timp pentru uniformizarea debitului;

- * se controlează funcționarea morii coloidale fără bitum;

- * se verifică funcționarea morii cu bitum prin ea;

- * se activează pornirea pompei de soluție și controlul debitului din rezervorul 3 prin manometrul de presiune (69-138kPa);

- * se așteaptă un timp uniformizarea debitului;

- * se poziționează robinetele cu trei căi astfel încât să se realizeze circuitul rezervor—moară—rezervor pentru colectarea emulsiei;

- * se verifică în permanență amperajul instalației;

- * se colectează emulsia;

- * se închid robinetele pentru bitum și soluție și se oprește moara;

- * pompa pentru soluție rămâne în funcțiune până când se realizează curățarea rezervorului de soluție cu apă;

- * se elimină bitumul rămas în rezervorul 1 și se curăță acesta cu ulei prin intermediul pompei, după care pompa se închide;

- * se închid toate comutatoarele de pe panoul de comandă;

- * se deconectează instalația de la rețeaua electrică.

5.2.2. Analize efectuate

Pentru determinarea calității emulsiilor bituminoase se efectuează analizele prevăzute de STAS 8877/72 pentru emulsiile cationice cu rupere rapidă și STAS 11342/79 pentru emulsiile anionice cu rupere lentă.

II. METODOLOGIE PENTRU DETERMINAREA OMOGENITĂȚII BITUMULUI MODIFICAT CU AJUTORUL MICROSCOPULUI CU LUMINA FLUORESCENTĂ

1. OBIECT

Prezenta metodologie se referă la determinarea omogenității bitumului modificat cu polimeri, cu ajutorul microscopului cu lumină fluorescentă, prin metoda transmisiei sau reflecției.

1.1. DEFINIȚIE

Omogenitatea bitumului modificat se exprimă prin gradul de omogenitate al amestecului bitum-polimer și reprezintă procentul de particule de polimer cu dimensiuni mai mici de 5 μm .

2. PRINCIPIU

Metoda se bazează pe observarea și fotografierea bitumului modificat, la microscopul cu lumina fluorescentă (mărire 100 - 250 ori) prevăzut cu dispozitive de fotografiere în câmp întunecat și fluorescent, filtre de excitație care să asigure emiterea luminii fluorescente și pe identificarea dimensiunilor particulelor de polimer din bitumul modificat.

3. DOMENIU DE UTILIZARE

Metoda microscopiei cu fluorescență permite stabilirea omogenității și structurii unui amestec bitum-polimer pe probe prelevate de pe teren sau preparate în laborator.

Fig. – MICROSCOPUL OPTIC UNIVERSAL DE CERCETARE

4. APARATURA ȘI MATERIALELE

A. METODA TRANSMISIEI

1. Microscop optic universal de cercetare tip MC-1/ICR, prevăzut cu lampă cu halogen tip OSRAM, 12 V și 100W, cu înveliș de cuarț. (fig. 1)
2. Lămpi cu vaporii de mercur tip HBO, 200 W.
3. Aparat de fotografiere a probelor Exacta Varex.
4. Condensator cardioid pentru fotografierea în câmp întunecat.
5. Peliculă foto tip DN - 3 și hârtie foto tip BC -11 AZOMUREȘ pentru realizarea imaginilor foto.
6. Lame din sticlă, încălzite în prealabil cu ajutorul aparatului de analize microtermice Metter-FP5, care este prevăzut cu o plită electrică de încălzire tip FP52.

B. METODA REFLECȚIEI

1. Microscop cu fluorescență (cu lumină reflectată) de tip Zeiss;
2. Computer 486 DX100;
3. Agitator mecanic cu turația minimă de 2000 rotații/minut sau moară coloidală cu viteza de rotație de minim 2830 rotații/minut;

4. Frigider cu posibilitatea asigurării unor temperaturi negative de până la -10°C ;
5. Film fotografic 135 mm;
6. Lamelă de microscop prelucrată optic;
7. Tipar metalic paralelipipedic: cca. $6 \times 12 \times 125$ mm;
8. Folie de plastic pentru tipar;
9. Vase lină sau unsoare siliconică;
10. Scotch cu două fețe adezive;
11. Riglă.

5. DESCRIEREA APARATURII

METODA REFLECȚIEI

Microscopul cu fluorescență (fig. 2) este compus din:

1. Cameră fotografică;
2. Binocular;
3. Obiective;
4. Masă microscop;
5. Filtre de excitație și divizor dicromatic;
6. Sistem de iluminare - lampă cu vapori de mercur;
7. Sistem optic alcătuit din lentile (încorporat în microscop).

Camera fotografică (fig. 3) este montată pe fototubul microscopului și este alcătuită din:

1. Suportul aparatului fotografic;
2. Aparat fotografic;
3. Lentilă de proiecție (invizibilă);
4. Tub de legătură cu microscopul.

6. MODUL DE LUCRU

A. METODA TRANSMISIEI

- 6.1. Se prelevează eșantioane de cca. 1 mm^3 din proba de bitum modificat
- 6.2. Eșantionul supus analizei se încălzește, fără a afecta dispersia, (aprox. 80°C) utilizând aparatul de analize microtermice obținându-se o peliculă de bitum modificat, de cca. $100 \mu\text{m}$, aderentă la lamă și penetrabilă pentru fasciculul luminos.

Fig. 2 – MICROSCOP CU FLUORESCENȚĂ CU LUMINA REFLECTATĂ

Fig. 3 – COMPONENTELE CAMEREI FOTOGRAFICE MC 80 DE PE MICROSCOPUL CU FLUORESCENȚĂ ZEISS

B. METODA REFLECȚIEI

6.1. Pregătirea probelor

6.1.1. Probele de bitum modificat preparate în laborator

Bitumul și polimerul în amestec se încălzesc până la temperatura de 180°C (temperatură la care să nu se producă degradarea polimerului) și se omogenizează proba cu ajutorul unui agitator mecanic la o turație optimă sau cu moara coloidală. Proba astfel preparată se toarnă într-un tipar

metalic, sub formă de grindă, îmbrăcat în interior cu folie. Folia se aplică pe pereții tiparului peste un strat de vaselină sau unsoare siliconică. Tiparul se introduce apoi la frigider. Proba este menținută la frigider timp de 2 ore la temperatura de $0 \div -5^{\circ}\text{C}$. După expirarea celor 2 ore proba se scoate din frigider și se decofrează cu grijă. În vederea obținerii unei suprafețe ce urmează a fi analizată, grinda se secționează transversal pentru a se obține o pastilă de grosime aproximativ 1 cm. Suprafața supusă analizei trebuie să fie perfect plană. Datorită profunzimii reduse a câmpului pe care pătrunde raza de lumină a microscopului, sunt necesare suprafețe perfect plane pentru a obține o calitate ridicată a observației.

Proba astfel obținută se fixează cu scotch cu două fețe adezive pe o lamelă de microscop.

6.1.2. Probele de bitum modificat de pe teren

Probele se încălzesc și se omogenizează cu un agitator mecanic/moară coloidală sau se analizează în starea în care au fost aduse, în funcție de cerințele lucrării. Din probele încălzite și omogenizate se toarnă în tipar și se răcește în frigider (conf. pct. 6.1.1.) proba care se analizează la microscopul cu fluorescență.

Proba analizată trebuie să aibă o suprafață plană și o grosime de aproximativ 1 cm.

6.2. Efectuarea determinării

A. METODA TRANSMISIEI

Pentru aprecierea dimensiunilor și formelor granulelor de polimer din bitumul modificat, se cercetează zece porțiuni diferite și se măsoară diametrele pentru minim 2000 particule de proba;

Se calculează distribuția particulelor pe grupe de dimensiuni și diametrul mediu.

Mărimea totală de fotografie este de 250 ori (2,5 mm reprezintă 10 microni). Timpii de expunere și filtrele utilizate sunt în funcție de transmitanța lamei preparate.

Scara de citire este de 2,5 mm.

A. METODA REFLECȚIEI

Pe probele preparate conform 6.1.1. și 6.1.2. se fac mai multe fotografii în trei zone diferite. După dezvoltarea și executarea fotografiilor în format mare se procedează la prelucrarea lor în vederea determinării gradului de omogenitate al probei analizate.

Pentru fiecare din cele trei zone analizate se alege cea mai clară fotografie.

Se obțin astfel pentru fiecare probă de bitum ce trebuie analizată trei fotografii pe care se prelucrează rezultatele.

7. PRELUCRAREA ȘI INTERPRETAREA DATELOR

A. METODA TRANSMISIEI

7.1. Se scanează câmpurile microscopice pentru precizarea raporturilor dimensionale, diametrelor medii, conformațiilor spațiale, întrepătrunderii bitum - polimer și gradului de omogenitate.

7.2 Se face contorizarea pe zece câmpuri din zone aleatorii ale lamei microscopice și se măsoară diametrele (d) pentru min. 2000 de particule de probă.

7.3. Se determină distribuția procentuală pe grupe de dimensiuni

(<5 μm ; 5 –10 μm ; 10 - 20 μm ; 20 –40 μm ; 40-60 μm ; 60-100 μm ; >100 μm)

B. METODA REFLECȚIEI

7.1. Metoda exactă de determinare a gradului de omogenitate presupune existența unui computer și a unui software adecvat cu care calculul se face automat.

7.2. La metoda aproximativă de determinare a gradului de omogenitate se procedează după cum urmează:

Pe fiecare fotografie, în colțul din dreapta jos, se imprimă în momentul fotografierii o gradație de referință a cărei dimensiune se calculează conform relației:

$$M = 2000 / (M_{obj} \times F_{opt})$$

unde: M = dimensiunea gradației de referință

M_{obj} = mărimea obiectivului

F_{opt} = factor Optovar (constanta aparatului) = 1

Exemplu: La o mărire a obiectivului de 200 de ori:

$M = 2000 / 200 = 10$ corespunde o gradație de referință cu dimensiunea de 10 μm .

Pe fiecare din cele trei fotografii se desenează o grilă cu dimensiunea unității de grilă egală cu gradația de referință.

7.3. Pe fiecare fotografie se aleg, la întâmplare, un număr de 5 sau mai multe unități de grilă. Se determină numărul de particule de polimer cu dimensiuni mai mari de 5 μm de pe suprafața fiecărei unități de grilă (N).

Se numără toate particulele de polimer de pe fiecare unitate de grilă (N_t).

Pentru fiecare unitate de grilă se calculează procentul de particule cu dimensiuni mai mari de 5 μm ($P\%$).

7.4. Se calculează gradul de omogenitate (GO) utilizând următoarea formulă:

$$GO \% = 100 - P \quad (1)$$

unde P este procentul de particule cu dimensiuni mai mari de 5 μm .

7.5. Se determină diametrul mediu utilizând următoarea formulă:

FORMULA (2)

7.6. Gradul de omogenitate al bitumului modificat se apreciază astfel:

GO < 80% : neomogen

GO > 80% : omogen (3)

III. METODOLOGIE DE DETERMINARE CALITATIVĂ ȘI CANTITATIVĂ A POLIMERULUI DIN BITUMUL MODIFICAT PRIN SPECTROFOTOMETRIE DE ABSORBȚIE ÎN INFRAROȘU

1. OBIECT

Prezenta metodologie se referă la determinarea conținutului de polimer în bitumuri modificate prin spectrofotometrie de absorbție în infraroșu.

2. PRINCIPIU

Metoda se bazează pe înregistrarea spectrului de absorbție sau transmisiei radiației luminoase în infraroșu (IR) a probei de bitum modificat în domeniul spectral cuprins între 4000-600 cm^{-1} și identificarea benzilor de absorbție caracteristice polimerului analizat (determinarea calitativă).

Pentru determinarea cantitativă a conținutului de polimer se calculează absorbția benzii de absorbție specifică polimerului.

Determinarea conținutului de polimer din bitum modificat constă în trasarea curbei de calibrare pentru probe cunoscute de bitum modificat conținând 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 și 8 % polimer în greutate și apoi testarea probei bitum-polimer pentru a determina cantitatea de polimer prezentă în bitum.

3. APARATURA

3.1. Spectrofotometru SPECORD 75 IR, cu domeniul spectral 4000 cm^{-1} - 600 cm^{-1} (fig. 1.) sau

3.2. Spectrofotometru FT-IR ce utilizează transformata Fourier în descifrarea semnalelor (fig. 2);

3.3. PC 486 cu tastatură și imprimantă laser;

3.4. Software pentru colectarea și analiza spectrelor IR;

3.5. Cuve IR cu ferestre de bromură de potasiu având grosimea stratului absorbant de 0,1 mm;

3.6. Pipeta de 5 ml;

3.7. Seringa de 10 ml;

Fig. 1 – SPECTROFOTOMETRU ÎN IR

Fig. 2 – SPECTOFOTOMETRU FT – IR

3.8. Diagrame de înregistrare calibrate în numere de undă;

3.9. Balanța analitică cu precizia de 0,1 mg;

3.10. Plita electrică.

4. MATERIALE

4.1 Solvenți specifici bitumului și polimerului analizat. Pentru domeniul spectral cuprins între $600\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ se folosește sulfura de carbon, iar pentru un domeniu spectral mai mare de 1300 cm^{-1} se pot folosi următorii solvenți: cloroform, tetraclorură de carbon, tricloretilenă etc.

4.2. Copolimer stiren - butadien - stiren (SBS): KRATON, CAROM etc.

Copolimer etilen - vinil - acetat (EVA)

Polietilena (PE)

Cauciuc butadien stiren (SBR)

Copolimer CAPS

4.3. Azot pentru purjarea sistemului optic și a camerei de probă în vederea eliminării vaporilor de apă și a bioxidului de carbon ce ar putea denatura spectrul.

5. MODUL DE LUCRU

Aparatul se reglează astfel încât să înregistreze corect 0% și 100%T. Pentru înscrierea corectă a benzilor de absorbție, se folosește o viteză de explorare suficient de mică [aproximativ 11 minute pentru întreg domeniul spectral ($4.000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$)].

5.1. Identificarea calitativă

Prin cântărire la balanța analitică se realizează o soluție de polimer în solventul adecvat, concentrația fiind de 2% (masa). Se înregistrează spectrul de absorbție în domeniul $4.000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$, utilizând cuve cu ferestre de bromură de potasiu având grosimea stratului absorbant de 0,1 mm. În fasciculul de referință se introduce cuva încărcată cu solventul utilizat la prepararea soluției de polimer. În spectrul de absorbție apar benzile caracteristice polimerului. Se selectează spectrul pentru polimerul care prezintă interes și anume:

SBS: 965 + 5 cm⁻¹ (banda caracteristică adiecției trans -1,4 la dubla legătură alchenică)
 905 cm⁻¹ și 990 cm⁻¹ (benzi caracteristice adiecției 1,2 vinil la dubla legătură)
 EVA: 1250 + 50 cm⁻¹ (banda caracteristică grupării C -O - C din acetat)
 1730 + 10 cm⁻¹ (banda caracteristică grupării C = O din acetat)
 PE: 1375 + 10 cm⁻¹
 SBR: 965 + 5 cm⁻¹
 CAPS: 2850 cm⁻¹ și 2925 cm⁻¹ (benzi caracteristice grupării metilen)
 1640 cm⁻¹ (banda caracteristică legăturii alchemice C=C)
 990 cm⁻¹ și 910 cm⁻¹ (benzi caracteristice grupei vinil)
 1600 cm⁻¹ (banda caracteristică legăturii C = C aromatice)
 700 cm⁻¹ și 755 cm⁻¹ (banda caracteristică tipului de substituție pe nucleul benzenic)

5.2. Analiza cantitativă

Conținutul de polimer din bitumuri modificate se determină utilizând curba de etalon realizată din amestecuri de bitum - polimer cu concentrații cunoscute de polimer.

Pentru exemplificare se va da în continuare determinarea conținutului de SBS dintr-o probă de bitum modificat cu SBS.

A. Metoda cu spectrofotometrul SPECORD 75 IR

Pentru etalonare se folosește un amestec bitum + SBS în care concentrația în SBS este cunoscută. Prin cântărire la balanța analitică se realizează șapte soluții etalon de bitum modificat în sulfura de carbon, concentrațiile de SBS în sulfura de carbon fiind următoarele:

1-1, 5-2-2, 5-3-3, 5-4 procente masă.

Se încarcă cuva de măsură și cuva de referință cu sulfura de carbon, se înregistrează spectrul infraroșu în domeniul spectral 1300 - 600 cm⁻¹. Apoi, succesiv, se încarcă cuva de măsură cu soluțiile etalon de bitum modificat și se înregistrează spectrele infraroșii corespunzătoare în domeniul spectral menționat.

Pentru o probă de amestec (bitum + SBS), prin cântărire la balanța analitică, se realizează o soluție în sulfura de carbon în așa fel încât maximul benzii de absorbție (965 cm⁻¹) folosite pentru determinarea cantitativă a conținutului de SBS să fie cuprins în intervalul 30 - 70 % procente transmisie (% T). Transmisia T este inversul absorbantei A dacă A = 60 %, atunci T = 40 %).

B. Metoda cu spectrofotometrul FT -IR

Operații pregătitoare

Atât pentru trasarea curbei de calibrare cât și pentru determinarea conținutului de polimer se efectuează următoarele operații pregătitoare:

- Se deschide capacul camerei de probă și se scoate placa de bază;
- Se montează HATR în interiorul camerei de probă;
- Se atașează cristalul de ZnSe pe HATR;
- Se închide camera de probă prin coborârea capacului;
- Se fixează condițiile de înregistrare a spectrelor, respectiv;

* rezoluție: 4 cm⁻¹;

* număr scanări: 16 sau 32 sau, funcție de acuratețea spectrului obținut, un număr mai mare de scanări;

* număr de undă: $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$;

- Se înregistrează spectrul mediului din camera de probă și al cristalului de ZnSe;
- Dacă cele două spectre prezintă aceeași formă (fig. 5) ele se vor utiliza pentru corectarea spectrelor substanțelor analizate; în caz contrar se va purja camera de probă cu azot și se va repeta înregistrarea până la obținerea similitudinii între cele două spectre;
- Se înregistrează spectrul în transmitanța cristalului de ZnSe;
- Dacă spectrul în transmitanță prezintă deviații nesemnificative de la linia de 100%, cristalul de ZnSe este curat și se continuă determinarea (fig. 6) în caz contrar, se șterge cristalul cu solvent și se continuă purjarea cu azot.

5.3. Trasarea curbei de calibrare

Modul de lucru în cazul trasării curbei de calibrare este următorul:

- Se prepară bitum modificat cu polimer, în concentrații cunoscute, respectiv 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 și 8 % părți în greutate polimer SBS prin solubilizarea polimerului într-un solvent adecvat, omogenizare și adăugarea bitumului și omogenizare;

Obs.: * Bitumul modificat cu polimer de concentrații cunoscute se poate prepara și direct prin dispersia polimerului în bitum prin încălzire. De regulă, acest mod de preparare se utilizează când polimerul nu este solubil în solvenți specifici bitumului.

Rămâne la latitudinea utilizatorului (funcție de reproductibilitatea rezultatelor și de curba de calibrare obținută) alegerea modului de preparare.

- Din fiecare probă de bitum modificat astfel preparat se ia o cantitate suficientă pentru acoperirea completă a suprafeței cristalului de ZnSe;
- Se lasă aproximativ $1\frac{1}{2} \text{ h} - 3\frac{1}{4} \text{ h}$ pentru evaporarea totală a solventului;
- Se colectează spectrul fiecărei probe de bitum modificat.

Pentru fiecare probă de bitum modificat se înregistrează cel puțin trei spectre.

Pentru fiecare spectru al fiecărei probe de bitum modificat (fig. 9) și benzile de absorbție stabilite se raportează înălțimea (aria) relativă a picului polimerului la înălțimea (aria) relativă a picului bitumului.

Se obține pentru fiecare din cele trei spectre ale unei probe de bitum modificat câte un raport; media celor trei rapoarte permite minimizarea oricărui efort de calcul.

Fiecărei concentrații de polimer din bitumul modificat îi va corespunde un raport mediu al absorbantelor.

Obs. Pentru obținerea unor rezultate care să satisfacă legea Lambert-Beer se urmărește de regulă ca picul absorbantei de la 1375 cm^{-1} să aibă valori de max. 0,65 unități de absorbantă.

Se trasează computerizat curba de calibrare (aplicându-se tehnica regresiei liniare) reprezentând grafic raportul înălțimii absorbantelor funcție de concentrația polimerului (fig. 10).

5.4. Determinarea conținutului de polimer din proba de bitum modificat

- Se plasează proba de bitum modificat cu polimer de concentrație necunoscută pe cristalul de ZnSe;

Obs. Proba necunoscută se poate solubiliza în solvent, așeza pe cristal, evaporându-se apoi complet solventul sau se poate întinde în stare semisolidă cu o spatulă de dimensiuni mici, ușor încălzită, pe suprafața cristalului.

- Se înregistrează spectrul probei necunoscute;
- Se identifică picul corespunzător polimerului;
- Se raportează computerizat înălțimea relativă a picului polimerului la înălțimea relativă a picului bitumului de la 1375 cm^{-1} ;
- Se obține o valoare a raportului;
- Se identifică computerizat în curba de calibrare concentrația polimerului corespunzătoare valorii raportului obținut.

6. PRELUCRAREA DATELOR

A. Metoda cu spectrofotometrul SPECORD 75 R

Pentru trasarea curbei de etalonare în vederea determinărilor cantitative de SBS în bitumuri modificate s-a ales ca bandă analitică banda de absorbție 965 cm^{-1} (fig. 3).

Se calculează absorbanta cu formula:

$$A = \log I_0 / I \quad (1)$$

unde:

I_0 = transmisia procentuală la linia de zero

I = transmisia procentuală la maximul benzii de absorbție

Se determină absorbanta raportată la unitatea de grosime a stratului absorbant:

$$Y = A / d \quad (2)$$

unde:

d = grosimea stratului absorbant în milimetri.

Prin metoda celor mai mici pătrate se stabilește ecuația dreptei de calibrare:

$$y = 1,438 x + 0,3487 \quad (3)$$

unde:

x = concentrația de SBS (procente de masă) în soluțiile de bitum modificat în sulfura de carbon

Conținutul de SBS (procente de masă) în bitum modificat se determină cu formula:

$$C = 100 * x / C_1 \quad (4)$$

unde:

C_1 = concentrația soluției de bitum modificat în sulfura de carbon

Determinarea conținutului de polimer se poate face și direct din curba de etalon (fig. 4).

B. Metoda cu spectrofotometrul FT -IR

Se fac trei determinări ale conținutului de polimer pentru fiecare probă de bitum modificat analizată.

Rezultatul se consideră corespunzător dacă valorile concentrațiilor obținute nu diferă cu mai mult de 0,1 %.

Fig. 3 – SPECTRUL DE ABSORBȚIE ÎN IR AL BITUMULUI MODIFICAT CU POLIMERUL SBS

Fig. 4 – CURBA DE ETALONARE PENTRU BITUM MODIFICAT CU POLIMERUL SBS

Fig. 5 – SPECTRUL CRISTALULUI DE SeZn

Fig. 6 – SPECTRUL CRISTALULUI DE ZnSe ÎN TRANSMITANȚĂ

Fig. 7a – SPECTRUL BITUMULUI ÎN IR

Fig. 7b – SPECTRUL BITUMULUI ÎN IR – zona de interes selectată și mărită

Fig. 8 – SPECTRUL POLIMERULUI (SBS) ÎN IR

Fig. 9 – SPECTRUL BITUMULUI MODIFICAT CU POLIMER (SBS) ÎN IR

Fig. 10 – CURBA DE CALIBRARE PENTRU BITUM MODIFICAT CU POLIMER (SBS)

IV. METODOLOGIE PENTRU DETERMINAREA REVENIRII ELASTICE A BITUMULUI MODIFICAT

1. OBIECT

Prezentele instrucțiuni tehnice se referă la determinarea revenirii elastice a bitumului modificat cu polimeri, prin metoda ductilității.

2. PRINCIPIU

Metoda de determinare constă în supunerea la alungire a unei probe de bitum modificat, confecționată conform SR 61 - 96, în anumite condiții de timp, temperatură și viteză.

3. APARATURĂ ȘI MATERIALE

3.1. Aparat pentru determinarea ductilității SR 61 - 96;

3.2. Baie de apă termostată;

3.3. Etuvă electrică termoreglabilă pentru temperaturi până la 200 °C;

3.4. Termometru gradat de la 0 °C - 50 °C cu diviziuni de 0.5 °C;

3.5. Riglă gradată în centimetri cu diviziuni din 5 în 5 mm.

4. MODUL DE LUCRU

4.1. Se pregătesc 3 (trei) epruvete (forme de ductilitate) cu bitum modificat, în conformitate cu prevederile SR 61 - 96;

4.2. Încălzirea probelor de bitum modificat în vederea turnării în formele de ductilitate se face în etuvă la o temperatură de 160 - 170 °C, până când bitumul modificat devine fluid;

4.3. După turnare cele 3 (trei) forme de ductilitate se introduc în baia de apă termostată la temperatura de 13 °C (sau 25 °C) și se păstrează o oră;

4.4. Se montează formele de ductilitate în aparat, în baia căruia temperatura apei este de 13 °C (sau 25 °C);

4.5. Se începe întinderea formelor până la lungimea de 20 cm cu viteza de 50 mm/min; când se atinge lungimea respectivă, se secționează la mijloc cu o foarfecă proba de bitum polimer alungită, în timp de 10 sec (timpul efectiv de tăiere); (fig. 1);

4.6. Se lasă în repaus 30 minute; după expirarea timpului de repaus se măsoară distanța L_1 care separă cele două secțiuni prin readucerea celor două capete ale firului de bitum modificat în poziție orizontală pe suprafața riglei gradate;

4.7. Se scot formele de ductilitate din ductilometru și se curăță;

4.8. Se golește apa din ductilometru.

5. PRELUCRAREA DATELOR

Revenirea elastică (RE) se exprimă în procente și se calculează cu următoarea formulă:

$$RE = (L_1 / 20) \times 100 \% \quad (1)$$

unde L_1 este distanța, în cm, măsurată între cele două secțiuni. Determinarea se face pe 3 (trei) epruvete în paralel. Rezultatele obținute nu trebuie să difere între ele cu mai mult de $\pm 2 \%$. Dacă valorile individuale obținute diferă între ele cu mai mult de $\pm 2 \%$, se repetă determinarea.

Fig. 1 – DETERMINAREA REVENIRII ELASTICE LA BITUM MODIFICAT CU POLIMER

V. METODOLOGIE PENTRU DETERMINAREA STABILITĂȚII LA STOCARE A BITUMULUI MODIFICAT

1. OBIECT

Prezentele instrucțiuni tehnice se referă la determinarea stabilității la stocare a bitumului modificat cu polimeri.

2. PRINCIPIU

Metoda se bazează pe determinarea stabilității în timp și la temperatură ridicată a bitumului modificat. Stabilitatea este exprimată ca diferența între punctul de înmuiere al bitumului modificat la partea superioară, respectiv inferioară a probei supusă încercării.

3. APARATURĂ

- 3.1. Tub din aluminiu cu diametrul de 30 mm și lungimea de 150 mm;
- 3.2. Etuvă reglabilă, cu temperaturi până la 200 °C;
- 3.3. Aparat pentru determinarea punctului de înmuiere IB, STAS 60 - 69;
- 3.4. Capsule din porțelan, cu diametrul de 100mm.

4. MODUL DE LUCRU

- 4.1. Se încălzește liantul în etuvă la maxim 160 °C, pentru fluidizare.
- 4.2. Se umple tubul de aluminiu cu liant (cca. 100 g) până la 2 cm față de marginea superioară.
- 4.3. Se introduce tubul în etuva adusă la temperatura de lucru de 163 ± 3 °C (tubul se așează în poziție verticală).
- 4.4. Se menține temperatura de 163 ± 3 °C, timp de 72 ore.
- 4.5. La sfârșitul determinării, se scoate tubul din etuvă și se răcește la temperatura camerei.
- 4.6. Se împarte prin tăiere partea cu liant a tubului în trei părți egale, obținându-se cantitățile: V_1 din partea superioară, V_2 din partea medie și V_3 din partea inferioară.
- 4.7. Se introduce V_1 și separat V_3 în capsule de porțelan, iar V_2 se elimină.
- 4.8. Se determină punctele de înmuiere (IB) de la V_1 și V_3 , conform STAS 650 -69, obținându-se T_{IBV1} și T_{IBV3} .

5. PRELUCRAREA REZULTATELOR

Se calculează diferența între T_{IBV1} și T_{IBV3} .

Se consideră că bitumul modificat are stabilitate la stocare dacă:

$$T_{IBV1} - T_{IBV3} < 5^{\circ}C \quad (1)$$

unde:

- T_{IBV1} este temperatura de înmuiere a bitumului modificat din partea superioară (V_1) a tubului de încercare;
- T_{IBV3} este temperatura de înmuiere a bitumului modificat din partea inferioară (V_3) a tubului de încercare;

Rezultatul este media aritmetică a trei determinări (trei probe) care nu trebuie să difere între ele cu mai mult de 0,5 °C.