

mgr inż. Maria Ratajczak

Rozprawa doktorska

pt.: *Oznaczanie zawartości kopolimeru SBS w asfaltach modyfikowanych przy wykorzystaniu chemicznych metod instrumentalnych*

Promotor: dr hab. inż. Krzysztof Zieliński, prof. PP

Promotor pomocniczy: dr inż. Michał Babiak

Streszczenie

Asfalt jako materiał budowlany był stosowany od czasów prehistorycznych. Starożytne cywilizacje wykorzystywały naturalne źródła asfaltu, takie jak jeziora asfaltowe, piaski bitumiczne czy skały asfaltowe (asfaltyty). Wdrożenie na skalę przemysłową procesu destylacji ropy naftowej w połowie XIX wieku spowodowało gwałtowny rozwój nie tylko przemysłu petrochemicznego, ale również asfaltowego. W celu poprawy cech użytkowych asfaltu opracowano wiele sposobów jego modyfikacji, a do najpopularniejszych należy modyfikacja polimerem SBS (styren-butadien-styren). Powszechne zastosowanie lepiszczą asfaltowego jako materiału budowlanego skutkowało również opracowaniem szeregu metod badawczych, pozwalających opisać jego najważniejsze właściwości fizyczne oraz chemiczne. Obecnie asfalt w ponad 85 % wykorzystywany jest w drogownictwie, pozostała część znajduje swoje zastosowanie w produkcji materiałów hydroizolacyjnych, a wartość rynku asfaltowego w roku 2020 szacowano na ok. 72 mld dolarów, z czego ponad 15 % stanowią asfalty modyfikowane polimerami.

Obserwowany na przestrzeni ostatniego stulecia dynamiczny rozwój infrastruktury sprawił, że zarówno nawierzchnie drogowe, jak i materiały hydroizolacyjne, w skład których wchodzi asfalty modyfikowane kopolimerem SBS, muszą spełniać coraz wyższe wymagania w zakresie właściwości użytkowych oraz trwałości. Do oceny tych parametrów, zwłaszcza analizy jakościowej i ilościowej, stosowane są chemiczne metody instrumentalne, takie jak chromatografia cienkowarstwowa czy analiza spektroskopowa. Ta pierwsza wykorzystywana jest do oznaczania zawartości podstawowych grup związków chemicznych w asfaltach – związków nasyconych, aromatycznych, żywic i asfaltenów, których obecność przekłada się

na właściwości fizyczne materiału. Na podstawie przeprowadzonego studium literaturowego stwierdzono, że najbardziej efektywną metodą badawczą do analizy ilościowej asfaltów modyfikowanych SBS-em jest spektroskopia w zakresie średniej podczerwieni. W Stanach Zjednoczonych sposób oznaczania zawartości SBS-u w asfaltach modyfikowanych jest badaniem ustandaryzowanym, w Australii metodyka badawcza oznaczania zawartości SBS-u ma status wewnętrznych wytycznych. Normy europejskie, a także krajowe wytyczne nie podejmują tego zagadnienia, choć liczba publikacji naukowych na przestrzeni ostatnich lat oraz realizowane projekty badawcze potwierdzają, że znaczenie spektroskopii IR w analizie ilościowej polimeroasfaltów wciąż rośnie. Opracowanie metody badawczej pozwalającej oznaczyć zawartość kopolimeru SBS w asfaltach modyfikowanych postawiono za główny cel niniejszej pracy.

Badania wykonano dla próbek laboratoryjnych przygotowanych samodzielnie oraz dla próbek przemysłowych, pozyskanych z komercyjnych wytwórni mas bitumicznych lub odzyskanych z materiałów hydroizolacyjnych. Próbki laboratoryjne przygotowano na bazie dwóch rodzajów asfaltów, o zróżnicowanym składzie grupowym i różnym stopniu kompatybilności z polimerem. Badania oznaczania zawartości kopolimeru SBS w asfaltach modyfikowanych przy wykorzystaniu spektroskopii w zakresie średniej podczerwieni wykazały, że pasmami reprezentatywnymi dla obecności kopolimeru SBS w asfalcie są pasma: 699 cm^{-1} (pasmo „styrenowe”), 910 cm^{-1} (pasmo „butadienowe” grup winylowych) oraz 966 cm^{-1} (pasmo „butadienowe”) oraz że ich intensywność wzrasta wraz z zawartością modyfikatora. Na tej podstawie możliwe jest oznaczenie zawartości kopolimeru SBS w asfalcie modyfikowanym przy wykorzystaniu spektroskopii IR, a zróżnicowany skład chemiczny asfaltu bazowego nie wpływa na dokładność uzyskanych wyników. Analizowane metody badawcze różniły się sposobem przygotowania próbek (rozpuszczalnik: tetrahydrofuran, toluen, disiarczek węgla), techniką pomiaru (ATR lub pomiary transmisyjne) oraz sposobem obliczania zawartości SBS-u (korekta linii bazowej, analiza wybranych pasm), co przekładało się na dokładność uzyskanych wyników.

Uwzględniając powyższe uwagi opracowano autorską, uniwersalną metodę oznaczania zawartości kopolimeru SBS w asfaltach modyfikowanych, która charakteryzowała się większą dokładnością i można ją stosować do asfaltów modyfikowanych różnymi rodzajami SBS-ów. Ponadto opracowana metoda może być wykorzystana jako alternatywny sposób oceny stabilności podczas magazynowania polimeroasfaltów. Uzyskane wyniki badań spektroskopowych dla próbek przemysłowych wykazały, że procesy starzeniowe, zachodzące w asfalcie podczas procesu produkcji

mieszanki mineralno-asfaltowej, nie wpływają na dokładność oznaczeń, dlatego też analiza ilościowa polimeroasfaltów z wykorzystaniem spektroskopii w zakresie średniej podczerwieni może być efektywną techniką diagnostyczną asfaltów modyfikowanych SBS-em podczas całego cyklu życia materiału.

Wyniki badań oznaczeń składów grupowych dla próbek laboratoryjnych wykazały, że istnieje korelacja pomiędzy zawartością modyfikatora w asfalcie a procentową zawartością związków aromatycznych oraz żywic, jednak na tej podstawie nie jest możliwe przeprowadzenie analizy ilościowej.

Summary

Asphalt as a building material has been in use since prehistoric times. Ancient civilizations used natural asphalt sources such as asphalt lakes, tar sands, and asphalt-bearing rocks (asphaltites). The industrial-scale implementation of the crude oil distillation process in the mid-nineteenth century resulted in the rapid development of petrochemical industry, but also of the asphalt industry. In order to improve the functional properties of asphalt, many methods of its modification have been developed, modification with the SBS polymer (styrene-butadiene-styrene) being one of the most popular ones. The widespread use of asphalt binder as a building material has also resulted in the development of a number of research methods allowing to describe its most important physical and chemical properties. Nowadays, more than 85 % of asphalt is used in road construction, while the remaining proportion finds application in the production of waterproofing materials, and the overall value of the asphalt market in 2020 was estimated at approximately USD 72 billion, of which over 15 % are polymer-modified asphalts.

Due to the rapid development of infrastructure observed over the last century both road surfaces and waterproofing materials containing asphalts modified with SBS copolymer, must meet increasingly higher requirements in terms of performance and durability. The evaluation of these parameters, especially their qualitative and quantitative analysis is performed using chemical instrumental methods such as thin layer chromatography (TLC) or spectroscopic analysis. Thin layer chromatography is used to determine the content of basic groups of chemical compounds in asphalts – saturated and aromatic compounds, resins and asphaltenes, the presence of which translates into the physical properties of the material. As it follows from the literature study performed, mid-infrared spectroscopy is the

most effective research method for the quantitative analysis of SBS-modified asphalts. In the United States, the method of determining the content of SBS in modified asphalts is a standardized test, in Australia, the methodology of determining the content of SBS has the status of internal guidelines. European standards as well as national guidelines do not deal with this issue at all, although the number of studies published over the recent years and implemented research projects confirm that the application of IR spectroscopy in the quantitative analysis of polymer-modified asphalts has been constantly gaining on significance. The main objective of this study was to develop a test method for determining the SBS copolymer content in modified asphalts.

The tests were performed for laboratory samples prepared by the author and for industrial samples obtained from commercial bituminous mass plants or recovered from waterproofing materials. Laboratory samples were prepared on the basis of two types of asphalts, with different group composition and varying degrees of compatibility with the polymer.

Tests consisting in the determination of the content of SBS copolymer in modified asphalts using mid-infrared spectroscopy showed that the bands representative of the presence of SBS in asphalt are: 699 cm^{-1} ("styrene" band), 910 cm^{-1} ("butadiene" band, of vinyl groups) and 966 cm^{-1} ("butadiene" band) and that their intensity increases along with the increased content of the modifier. On this basis, it is possible to determine the content of SBS copolymer in modified asphalt using IR spectroscopy, and the varying chemical composition of the base asphalt has no effect on the accuracy of the results obtained.

The analysed research methods differed in terms of the method of sample preparation (solvent: tetrahydrofuran, toluene, carbon disulphide), in terms of measurement technique (ATR or transmission measurements) and in terms of the way SBS content was calculated (baseline correction, analysis of selected bands), which translated into the accuracy of the results obtained. Considering the above remarks, a proprietary, universal method for determining the content of SBS copolymer in modified asphalts has been developed. It is characterized by greater accuracy and can be employed for asphalts modified with kinds of SBS. Additionally, the developed method can be used as an alternative means of evaluating the storage stability polymer-modified asphalts. The spectroscopy results obtained for industrial samples showed that the ageing processes occurring in the asphalt during the production of the asphalt mixture do not affect the accuracy of the determinations, and hence the quantitative analysis of polymer-modified asphalts using mid-infrared spectroscopy can

be an effective diagnostic technique for SBS-modified asphalts during the entire life cycle of the material.

The results of group composition determinations for laboratory samples demonstrated that there is a correlation between the modifier content in the asphalt and the percentage of aromatic compounds and resins present, however quantitative analysis is not possible on this basis.