

Modificarea cu polimeri a biturilor rutiere

MIHAI DIMONIE¹, DOINA DIMONIE², GABRIEL VASILIEVICI², VASILICA BEICA³, DORIN BOMBOȘ^{4*}

¹Universitatea Politehnica București, Splaiul Independenței, Nr. 313, 060042, București, România

²Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie ICECHIM-București, Splaiul Independenței, Nr. 202, 060021, București, România

³Centrul de Studii Tehnice Rutiere și Informatică - CESTRIN, Bd. Iuliu Maniu, nr. 401 A, București, România

⁴Universitatea Petrol-Gaze Ploiești, Calea București, Nr. 39, 100520, Ploiești, România

In this paper are comparatively presented a few characteristics of some indigenous distillation and oxidation road bitumens. Some differences between these two bitumen types are put into evidence, some of them being of importance in the case of the modification using polymers. The distillation bitumens exhibit the greatest deviation of penetration values by comparison with the assessed standard values for road bitumens. For this reason, this bitumen was modified by addition of an indenic resin. Consequently, the modified bitumen shows an increased value of the "ring and ball" softening point, a decreasing of penetration index and an enhancement of the elastic properties. Based on the experimental data, a content of 5-10% indenic resin was found having a positive effect on the studied distillation bitumen.

Keywords: road bitumen, oxidation bitumen, distillation bitumen, indenic resin

Materiile prime utilizate pentru fabricarea biturilor sunt diferite reziduuri obținute în cea mai mare parte din țiței, prin procese fizice de distilare atmosferică sau în vacuum.

Într-o măsură mai restrânsă intervin reziduurile rezultate din procesele de dezafaltare cu propan, extractele obținute din solventarea uleiurilor și reziduurile provenite din cracarea păcurii de distilare atmosferică [1].

Principala condiție pe care trebuie să o îndeplinească materiile prime ce se supun prelucrării pentru obținerea biturilor o constituie prezența hidrocarburilor aromatice capabile să formeze asfaltene și rășini, fie în condiții naturale, fie printr-un proces de oxidare limitat sau mai avansat. O delimitare strictă a acestor caracteristici este foarte greu de făcut, mai ales de când în fabricația de bitumuri au început să fie introduse o mare varietate de reziduuri care se obțin în rafinările de petrol. Aceasta înseamnă că nu din orice materie primă se poate obține un bitum de calitate, întrucât numai prin respectarea unui anumit raport între asfaltene, rășini, hidrocarburi aromatice și saturate se pot garanta caracteristicile impuse pentru cele mai multe întrebuințări care se dau biturilor [2].

Materiile prime favorabile obținerii unor bitumuri corespunzătoare calitativ sunt țițeiurile naftenice și cele intermediare, cu un conținut de hidrocarburi aromatice care să asigure prin prelucrare formarea componentelor care asigură o bună comportare a produsului final.

Biturile pot fi clasificate fie după metoda de obținere în bitumuri de oxidare, de extracție și de distilare, fie după originea lor (sau compoziția chimică) în bitumuri asfaltoase, naftenice, parafinoase sau semiparafinoase, și mixte [3].

Alegerea procesului tehnologic pentru obținerea biturilor cu anumite caracteristici este determinată în principal de compoziția materiei prime ce se supune prelucrării și în principal de conținutul de asfaltene și rășini [2]. De exemplu, pentru o materie primă alcătuită din hidrocarburi cu masă moleculară redusă și conținut mic de compuși polari se recomandă ca bitumul să fie obținut

prin "procedeul oxidării". Procesarea materiei prime în discuție prin "metoda distilării" ar avea ca efect obținerea unui bitum cu o penetrație nepermis de mare și o valoare scăzută a punctului de înmuiere.

Dimpotrivă, procedeul oxidării nu este recomandat unei materii prime caracterizate printr-un conținut ridicat de rășini și asfaltene deoarece în acest caz s-ar obține un bitum dur, fără proprietăți elastice, caracterizat prin penetrație scăzută și punct de înmuiere ridicat [3].

Biturile produse prin aceste două procedee tehnologice au aproape fără excepție proprietăți complementare. Spre exemplu: biturile de distilare se disting printr-o deosebită capacitate de a îngloba modificatori (compoundare) și printr-o mare rezistență la îmbătrânire. În același timp valorile penetrației și ale punctului de înmuiere se situează cel mai adesea la limită sau în afara limitelor admise de normative.

Modificarea cu polimeri este o cale de a asigura proprietățile de utilizare impuse bitumului rutier de normativele în vigoare, pe toata durata de viață specifică [4-7]. Soluția de modificare cu polimeri este însă dependentă de tipul bitumului rutier care urmează să fie modificat.

În această lucrare se demonstrează că între bitumul de distilare și cel de oxidare există diferențe importante care trebuie considerate pentru o bună eficiență a modificării cu polimeri.

Întrucât în construcțiile rutiere se folosesc, pe lângă biturile de oxidare, din ce în ce mai mult biturile de distilare [2], lucrările efectuate au avut în vedere studiul ambelor tipuri de bitum. Astfel sunt prezentate rezultatele obținute la analiza comparativă a proprietăților celor două tipuri de bitum și la modificarea cu rășină indenică a bitumului de distilare.

Partea experimentală

În lucrările efectuate au fost caracterizate, conform metodologiei românești în vigoare [8], bitumuri de distilare și bitumuri de oxidare ambele fabricate în țară. Au fost

*email: dorin_bombos@yahoo.com

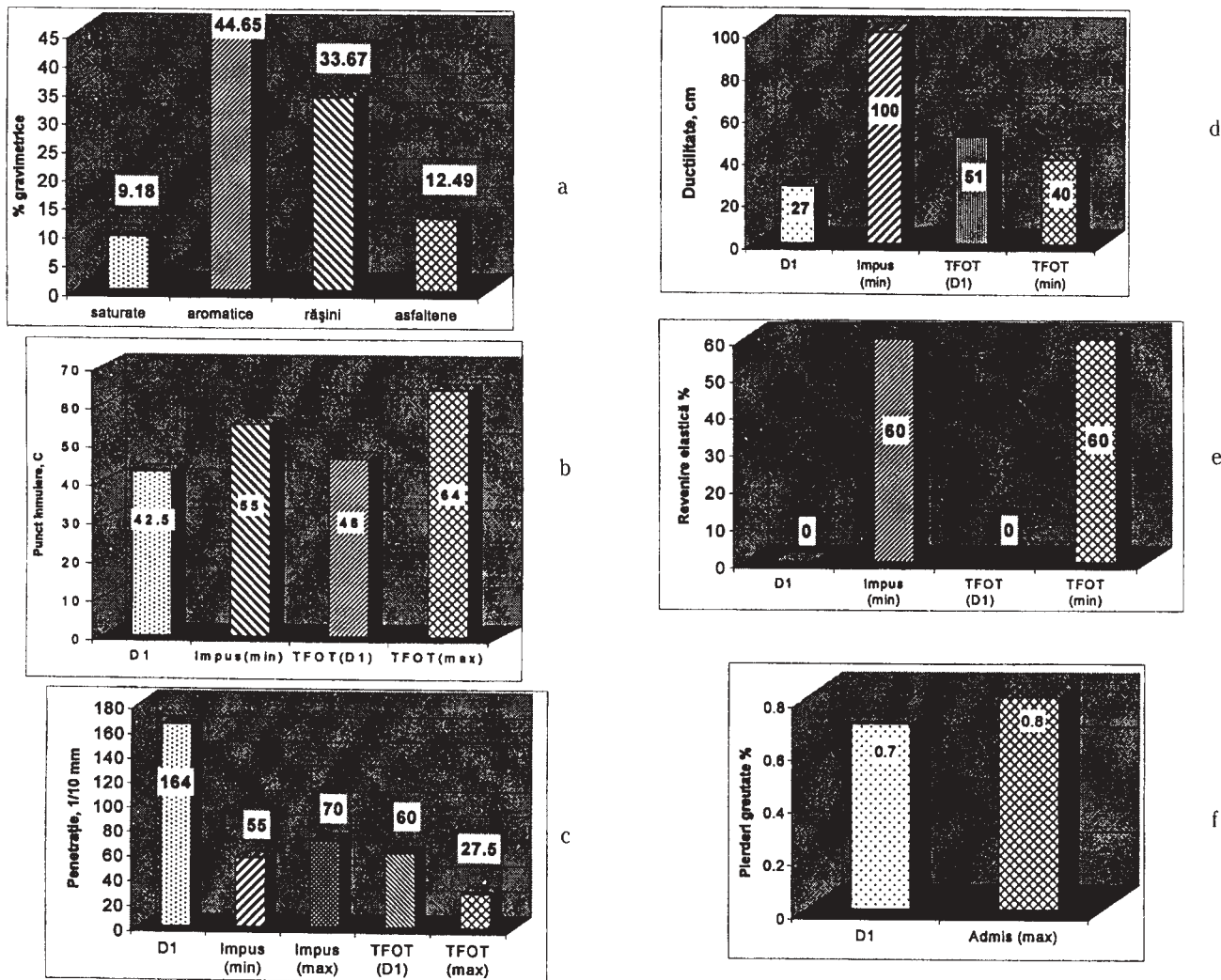


Fig. 1 Proprietățile bitumului de distilare D1: a -compoziție; b-punct de înmuiere inel și bilă, c -penetrație; d -ductilitate; e-revenire elastică; f -pierdere în greutate

determinate atât compoziția chimică pe clase de substanțe cât și principalele proprietăți fizice. S-au determinat, inițial și după aplicarea testului de îmbătrânire rapidă (RTFOT), următoarele proprietăți ale biturilor: punct de înmuiere inel și bilă, penetrație, ductilitate, revenire elastică și pierdere de masă. Structura morfologică a bitumului modificat cu polimeri a fost vizualizată prin fotografiere la microscopul cu fluorescență.

În baza rezultatelor obținute la determinarea proprietăților fizice inițiale și după RTFOT biturile de distilare s-au modificat cu rășini în sisteme binare. Alegerea modificatorului (rășina indenică) s-a efectuat în baza rezultatelor obținute la caracterizarea menționată.

Rezultate și discuții

Proprietățile fizice, inițiale și după testul RTFOT, ale celor două tipuri de bitum de distilare sunt prezentate în figurile 1 și 2 (fig.1 - mostră de bitum de distilare autohton, notat D1 și figura 2 - mostră de bitum de distilare autohton, notat D2). Proprietățile mostrei de bitum de oxidare autohton studiate sunt prezentate în figura 3.

Analiza rezultatelor prezentate în figurile 1 și 2 evidențiază următoarele aspecte privind proprietățile biturilor de distilare analizate:

- acestea se caracterizează printr-un punct de înmuiere mai mic decât limita minimă impusă biturilor rutiere;
- penetrația este excesiv de mare (cu până la 480% mai mare decât valorile impuse de standardele în vigoare);

- proprietățile elastice (ductilitate, revenire elastică) sunt mult diminuate;

- abaterea proprietăților fizice de la normele impuse, este mai mare pentru bitumul de distilare D2;

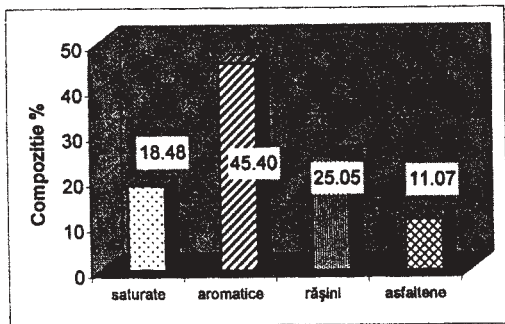
- în cazul bitumului de distilare D1 se observă că după testul de îmbătrânire rapidă (TFOT) majoritatea caracteristicilor se îmbunătățesc;

- în ambele cazuri, pierderile de greutate după efectuarea testului TFOT se înscriu în limitele admise;

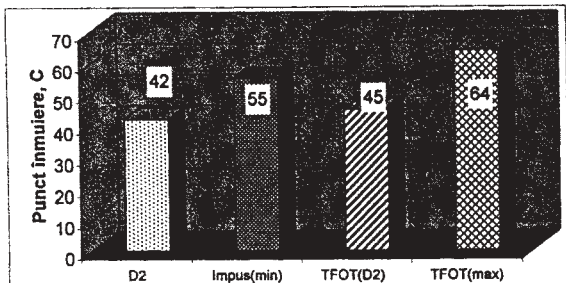
- cele două mostre de bitum de distilare sunt bogate în compuși aromatici și rășini; această compoziție justifică faptul că acestea sunt "moi" (au penetrație mare) și favorizează dispersarea polimerilor astfel încât se poate anticipa că ambele bitumuri sunt adecvate pentru a fi modificate.

Se remarcă totodată că bitumul D2 se caracterizează printr-o excelentă rezistență la îmbătrânire, o mare capacitate de compatibilizare, dar principalele caracteristici fizice se găsesc adesea cu mult în afara limitelor de calitate ale biturilor rutiere impuse de standardele în vigoare. Acest comportament este tipic biturilor obținute prin procedeul distilării, care folosesc o materie primă inadecvată pentru acest tip de prelucrare.

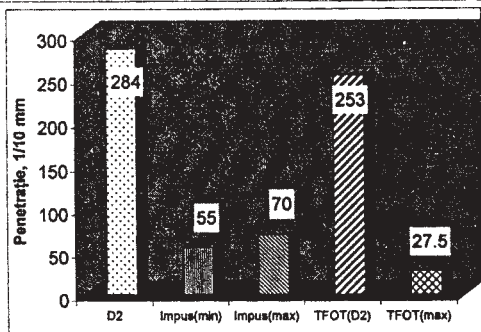
Este interesant de remarcat diferența care există între compoziția și proprietățile biturilor de distilare și a celor de oxidare. Pentru exemplificare în continuare vom prezenta caracteristicile unui bitum de oxidare autohton studiat (fig. 3).



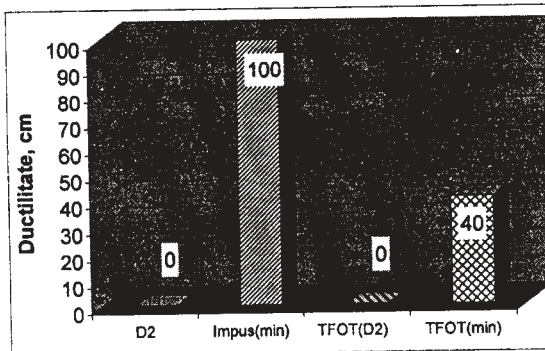
a



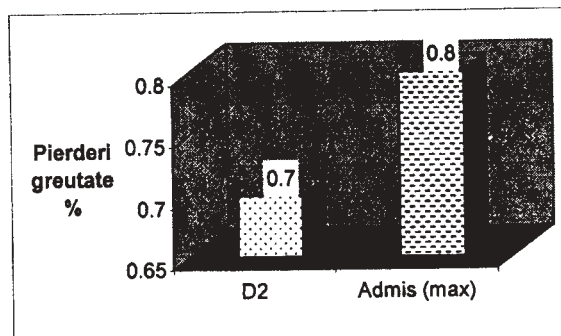
b



c

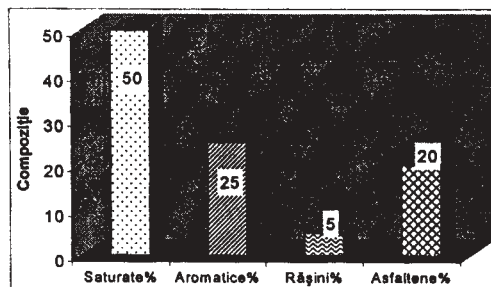


d

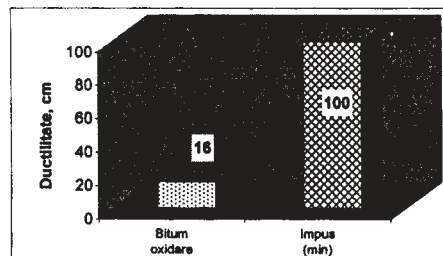


e

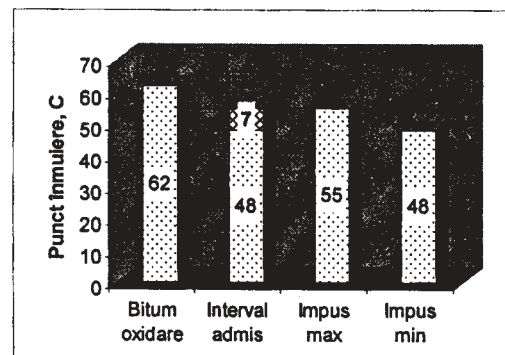
Fig. 2 Proprietățile bitumului de distilare D2:
a -compoziție; b -punct de înmuiere înel și bilă,
c -penetrație; d -ductilitate; e -pierdere în greutate



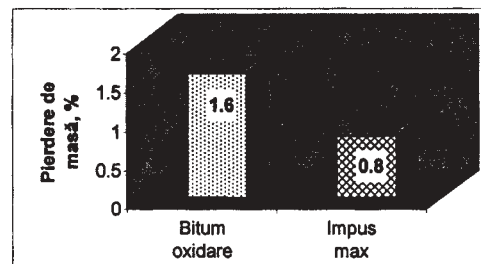
a



d

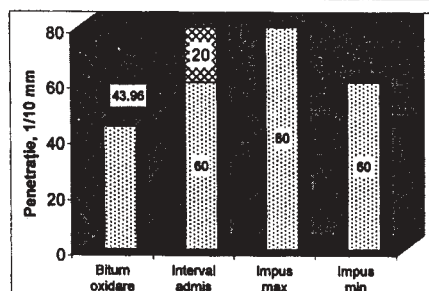


b



e

e)



c

Fig. 3 Proprietățile mostrei de bitum de oxidare autohton studiat:
a -compoziție; b -punct de înmuiere înel și bilă, c -
penetrație; d -ductilitate; e -pierdere în greutate

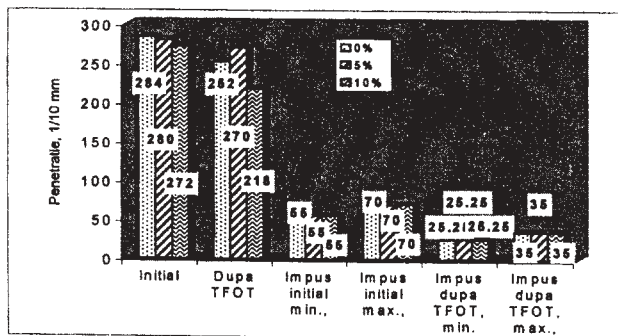


Fig. 4 Influența conținutului de rășină indenică asupra penetrației bitumului de distilare D2

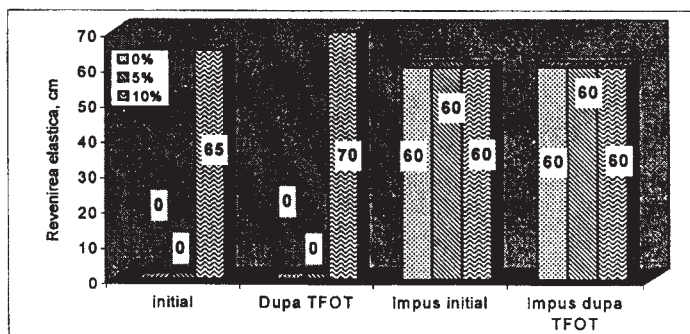


Fig. 7. Influența conținutului de rășină indenică asupra revenirii elastice a bitumului de distilare D2

La concentrații mari, în mod neașteptat, rășina indenică nu se dizolvă în masa bituminoasă ci doar se dispersează (fig. 8).

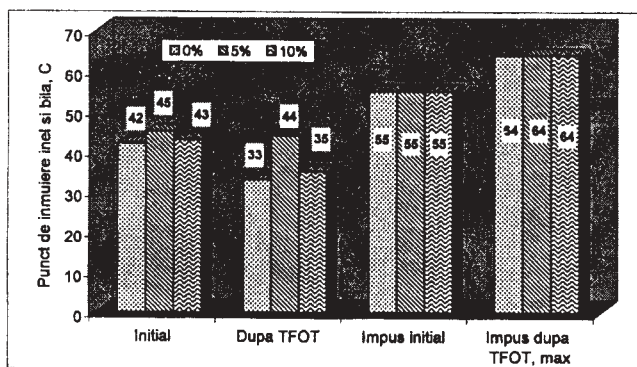


Fig. 5 Influența conținutului de rășină indenică asupra punctului de înmuiere a bitumului de distilare D2

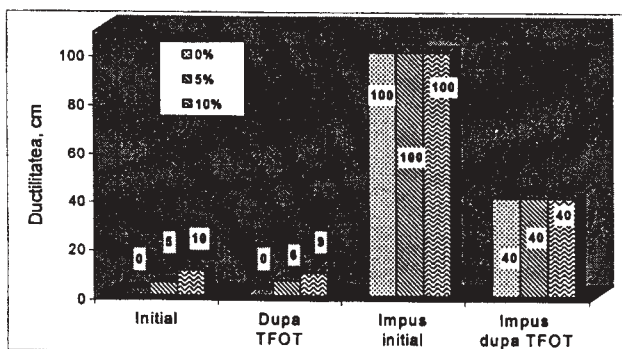


Fig. 6 Influența conținutului de rășină indenică asupra ductilității bitumului de distilare D2

Comparația între cele două tipuri de bitumuri evidențiază următoarele aspecte:

- bitumurile de oxidare au un conținut mult mai ridicat de asfaltene decât cele de distilare;
- bitumurile de oxidare sunt bitumuri dure, caracterizate printr-o penetrație scăzută în timp ce bitumurile de distilare sunt bitumuri moi caracterizate prin valori mari ale penetrației;
- pentru ambele tipuri de bitumuri nemodificate, proprietățile elastice se caracterizează prin valori scăzute;
- bitumurile de distilare sunt mult mai rezistente la îmbătrânire decât cele de oxidare;
- bitumurile de distilare au o capacitate de a îngloba modificatori cu mult mai ridicată decât bitumurile de oxidare.

Aceste diferențe calitative impun diferențierea soluției de modificare cu polimeri în funcție de tipul bitumului. Rezultatele prezentate au stat la baza elaborării unor soluții originale [9] de modificare cu polimeri a acestor tipuri de bitum.

Deoarece penetrația bitumului de distilare cu care s-a lucrat (bitum D2) prezintă cele mai mari abateri de la

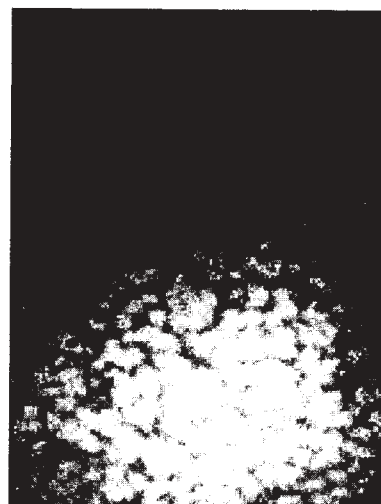


Fig. 8. Microscopia de fluorescență a sistemului bitum de distilare D2- rășină indenică 10%

normele impuse bitumurilor rutiere experiențele efectuate au vizat găsirea unui modificador care să aibă ca efect micșorarea valorilor acestei caracteristici.

A fost urmărită influența rășinii indenice (RI) la două concentrații asupra proprietăților bitumului de distilare D2 : 5% și 10% gr. rășină indenică.

Rezultatele obținute sunt prezentate în figurile 4 -8.

Rezultatele obținute pot fi interpretate astfel:

- pe un domeniu de concentrații de până la 5 %, rășina indenică afectează în mod nesemnificativ penetrația, punctul de înmuiere și ductilitatea bitumului de distilare;
- la concentrația de 10% rășina indenică determină creșterea revenirii elastice a bitumului de distilare până la valori mai mari decât prevederile normativelor, dar nu este distribuită uniform în structura masei bituminoase (fig. 8).

Pe baza datelor experimentale obținute (creșterea punctului de înmuiere inel și bilă, scăderea penetrației și apariția revenirii elastice) se poate aprecia că un conținut de 5- 10% rășină indenică are un efect pozitiv asupra caracteristicilor bitumului de distilare.

Concluzii

Experimentele efectuate arată că există diferențe între structura chimică și proprietățile bitumurilor de oxidare și cele de distilare.

Bitumurile de oxidare au un conținut mult mai ridicat de asfaltene decât cele de distilare. Aceste bitumuri sunt dure și sunt caracterizate printr-o penetrație scăzută.

Bitumurile de distilare sunt bitumuri moi, caracterizate prin valori mari ale penetrației și sunt mult mai rezistente

la îmbătrânire. Sunt bitumuri care au capacitate de a îngloba modificatori cu mult mai ridicată decât bitumurile de oxidare.

Proprietățile elastice ale ambelor tipuri de bitum se caracterizează prin valori scăzute.

Diferențele calitative specifice sugerează variația soluției de modificare cu polimeri dependent de tipul de bitum.

Prin efectul pe care îl are de creștere a punctul de înmuiere înel și bilă, de scădere a penetrației și de conferire a proprietăților elastice, respectiv de apariție a revenirii elastice, se poate aprecia că un conținut de 5 -10 % rășină indenică are un efect pozitiv asupra bitumului de distilare.

Bibliografie

1. SUCIU GH. C., ȚUNESCU R.C., Ingineria prelucrării hidrocarburilor, **I**, Ed.Tehnică, București,1983, p.309
2. SINGH,H., JAIN,P.K., Indian J. of Chem. Techn., **4**, 1997, p.259
3. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Wiley VCH, 1997
4. AIREY,G.D., J. Mat. Sci., **39**, 2004, p.951
5. ISACSSON,U., XIAOUH,L., J. Mat. Sci., **34**, 1999, p.3737
6. YOUSEFI,A.A., J.Appl. Polym. Sci., **90**, 2003, p.183
7. BOZA,F.M., PARTAL,P., NAVARRO,F.J., Rheol.Acta, **40**, 2001, p.135
8. *** Normativ privind caracteristicile tehnice ale bitumului neparafinos pentru drumuri", AND 537-2003, Reglementare din 12/05/2004, publicat în Monitorul Oficial, Partea I, nr.659bis din 22/07/2004
9. Cerere de brevet de invenție OSIM nr. A/01149/23.12.2004

Intrat în redacție: