

Terugwinning van bindmiddelen en de invloed ervan op polymeer gemodificeerde bitumen.

Tine Tanghe, Hilde Soenen, Ingo Nösler, Belinda Kloet,
Nynas NV, Technical Department, Noorderlaan 183, B-2030 Antwerp, Belgium

Sessie: Asfaltverhardingen - Kwaliteit

Bij de kwaliteitscontrole van asfaltmengsels is het gebruikelijk om een terugwinning in combinatie met een bindmiddel extractie uit te voeren, om zo de eigenschappen van het gebruikte bindmiddel te evalueren.

In sommige landen, zoals in Duitsland, bestaan er wettelijke verplichte specificaties voor het verwekingspunt ring en kogel en de elastische terugvering van polymeer gemodificeerde bitumen (PMB), na recuperatie uit het wegdek. Er zijn echter gegronde twijfels over de mogelijkheid om PMB's volledig te kunnen recupereren. In het bijzonder voor hoog gemodificeerde bindmiddelen (PMB-Hs) zijn er aanwijzingen in de literatuur dat een deel van de polymeerfractie verloren gaat tijdens de terugwinning. Zoals verwacht kan dit leiden tot problemen wanneer er specificaties vereist zijn op gerecupereerde bindmiddelen.

Deze bijdrage heeft als doel het effect van de terugwinningsmethode op de eigenschappen van hoog gemodificeerde bindmiddelen te evalueren. Verschillende hoog gemodificeerde bindmiddelen, bereid met lineair of radiaal SBS, werden teruggewonnen door gebruik te maken van drie verschillende solventen en twee extractiemethodes: centrifugatie en soxhlet extractie. Er werd ook gezocht naar een geschikte test om te bepalen of het solvent volledig verwijderd is uit het gerecupereerde staal.

Dans le contrôle de qualité des enrobés, il est courant de faire la récupération en combinaison avec l'extraction du liant; et ensuite d'évaluer les propriétés du liant.

Certains pays, comme l'Allemagne, imposent des spécifications du B&A et le retour élastique du bitume polymère, après récupération de la route. Mais il y a de sérieux doutes quant à savoir si l'on peut récupérer tout le bitume polymère. En particulier, en ce qui concerne les bitumes polymères à haute modification, (PMB-HS), il est parfois indiqué dans les manuels techniques que certaines fractions des polymères sont perdues lors de la récupération.

Comme c'est prévisible, ceci peut entraîner des problèmes lorsque on demande des spécifications sur les liants récupérés. Cette contribution vise à évaluer l'impact de la méthode de récupération sur les propriétés des liants modifiés.

Plusieurs liants modifiés, préparés avec SBS linéaire ou radial, respectivement, ont été récupérés en utilisant trois solvants différents et deux méthodes d'extraction: par centrifugation et extraction Soxhlet. Des recherches ont également été faites pour trouver un test approprié afin de déterminer si le solvant est totalement supprimé de l'échantillon.

1. INLEIDING

Bij de kwaliteitscontrole van asfaltmengsels is het gebruikelijk om een terugwinning in combinatie met een bindmiddel extractie uit te voeren, en zo de eigenschappen van het bindmiddel dat toegepast werd in een bestaande asfaltconstructie te evalueren.

In sommige landen, zoals Duitsland, is een specificatie voor verwekingspunt ring en kogel van polymeer gemodificeerde bitumen (PMB), niet alleen wettelijk verplicht op het originele staal maar ook op het teruggewonnen staal. Er zijn echter gegronde twijfels over de mogelijkheid om PMB's en in het bijzonder hoog gemodificeerde bindmiddelen volledig te kunnen terugwinnen. Wanneer de terugwinning niet volledig is, zullen wettelijke eisen op de teruggewonnen bindmiddelen uiteraard tot problemen leiden.

PmB-Hs zijn in de Duitse bindmiddelspecificatie gespecificeerd en worden voornamelijk aangewend in open asfalt. Door gebruik te maken van deze PmB-Hs wordt verzekerd dat het viskeuzere bindmiddel niet afdruipt alvorens het mengsel aan te brengen op het wegdek.

Door de hoge holle ruimtes van meer dan 20 vol.-% zijn de bindmiddelvereisten betreffende veroudering, adhesie en cohesie vrij hoog. Het bindmiddel dat gebruikt wordt voor ZOA mengsels moet teruggewonnen worden na de productie, het transport en het aanbrengen. De contractuele vereiste voor het verwekingspunt ring & kogel van de teruggewonnen PmB-H is dezelfde als de laagste vereiste voor het verwekingspunt ring & kogel van het verse bindmiddel. Deze waarde bedraagt in de meeste gevallen 65°C.

Verscheidene ZOA mengsels zijn aangebracht op verschillende autosnelwegen in Duitsland. De ervaring met vroegere ZOA-projecten [1] heeft aangetoond dat er problemen ontstaan omdat de verwekingspunten R&K van de teruggewonnen PmB-Hs niet constant zijn - meer nog - vaak zijn ze te laag. In tegenstelling tot de verwekingspunten R&K, gemeten na herwinning, zijn de waarden van de elastische terugvering uitgevoerd op geëxtraheerde bindmiddelen wel min of meer constant en voldoende hoog. Tijdens het Duitse autosnelweg A7-project bijvoorbeeld zijn PmB-Hs gebruikt in een ZOA 0/8 mengsel [1]; de lengte van dit proefvak bedroeg minder dan 10 km en het verschil tussen de hoogste en de laagste waarde van de verwekingspunten R&K van teruggewonnen bindmiddel lag in de grootteorde van 10°C. Met de minimum waarde van 65°C in het achterhoofd waren 26 van de 30 waarden te laag volgens de contractuele vereiste.

De vaststelling van niet-constante en te lage verwekingspunten R&K van teruggewonnen PmB-Hs is onafhankelijk van de bitumen leverancier, het ZOA mengsel (0/8 of 0/16), het aanbrengsysteem, ... Het fenomeen is hoogstwaarschijnlijk niet alleen gerelateerd aan de gebruikte materialen en gereedschap voor de aanleg van asfalt. Het is ook gelinkt aan de aangewende testmethoden voor terugwinning van het bindmiddel (PmB-H) uit het asfaltmengsel (ZOA).

De huidige terugwinningsprocedures zijn ontwikkeld voor standaard wegebitumen. De hamvraag is of de huidige terugwinningsmethoden geschikt zijn voor deze PmB-Hs. Om deze vraag te evalueren zijn de auteurs een onderzoek gestart ter bepaling van het effect van de terugwinningsmethode op de eigenschappen van PmB-Hs. De onderzochte eigenschappen betreffen zowel conventionele testen zoals penetratie, verwekingspunt R&K en elastische terugvering als ook mechanische testen zoals rheologie en krachtductiliteit. Daarnaast worden ook

moleculaire gewichten onderzocht aan de hand van gel permeatie chromatografie. Voor elk staal worden de testen uitgevoerd op verse (voor menging) en op gerecupereerde bindmiddelen. Sommige testen worden ook uitgevoerd na veroudering (RTFOT) met het oog om na te gaan of de eigenschappen na terugwinning geëvalueerd kunnen worden met de gebruikelijke verouderingsprocedures zoals RTFOT.

2. EXPERIMENTEEL

2.1. Parameters van het project

Om het effect van een terugwinning op de eigenschappen van hoog gemodificeerde PmB's (PmB-H's) te evalueren, werden verschillende parameters gevarieerd:

- Het type polymeer; drie verschillende hoog gemodificeerde bindmiddelen werden bereid volgens de Duitse PMB40-100/65-H specificatie: twee maal werd een lineair SBS en één maal werd een radiaal SBS gebruikt. Deze polymeren werden gelabeld als volgt: LIN1, LIN2 and RAD. Het basisbitumen en de polymeerconcentratie (5%) was voor alle drie de PmB-Hs hetzelfde. Deze polymeren zijn commercieel te verkrijgen. De Nypol 50/100 werd niet opgenomen in deze studie.
- De terugwinningsprocedure; drie verschillende procedures werden gebruikt: Soxhlet extractie werd gebruikt met het solvent methyleenchloride (MCI), de extractiemethode door centrifugatie werd enerzijds uitgevoerd met trichloorethyleen (TCE) en anderzijds met toluen. Deze solventen worden nog steeds, ondanks het feit dat ze toxisch zijn, veelvuldig gebruikt in Europa met het oog op extractie, bijvoorbeeld methyleenchloride in Nederland, en Frankrijk en trichloorethyleen in Duitsland.
- Naast een terugwinning van deze bindmiddelen uit asfaltmengsels werden ook de verse PmB-H bindmiddelen en het niet gemodificeerde basisbitumen onderworpen aan één van de extractie- / terugwinningsmethoden, meer specifiek aan de methode waarbij gecentrifugeerd werd met trichloorethyleen.

2.2. Experimentele Procedures

De PmB-H's werden bereid in het labo, door de overeenkomstige hoeveelheden bitumen en SBS bij 180°C gedurende 1 uur te mengen met een Silvers on high shear mixer, en dan gedurende 2 uur te matureren (rijpen) in een oven op 185°C. In deze bijdrage, worden deze 'verse' bindmiddelen aangeduid als 'O' (Origineel). In een tweede stap werd asfalt gemaakt met deze 3 PmB-H's. Een dicht asfaltbeton 0/10 met 6,2% bindmiddel op aggregaatfractie werd gebruikt. Telkens werd 15 kg gemaakt en gelijk verdeeld in 3 delen voor de 3 verschillende terugwinningsmethodes. De drie extractietesten werden min of meer gelijktijdig uitgevoerd op elke fractie zodat de verouderingsgraad van het asfaltmengsel voor de drie methodes evenveel bedraagt.

In deze studie werd de soxhlet-methode uitgevoerd met het solvent methyleenchloride. In deze methode wordt het asfalt eerst in een oven verwarmd tot 150°C gedurende een vaste periode van 2,5 u. Het verwarmde asfalt wordt dan overgebracht naar de soxhlet-hulzen. 6 hulzen worden gevuld met 1.300 g materiaal. Voor de terugwinning moet vers methyleenchloride gebruikt worden.

Dan gaat de extractie door op 80°C gedurende 2 dagen tot het bindmiddel volledig is verwijderd van de aggregaten en tot het methyleenchloride helder is. Dit wordt gecontroleerd door de kleppen te sluiten en te controleren of het onderste gedeelte van de huls solvent afgeeft dat niet langer gekleurd is door bitumen. De aggregaten en het grootste deel van de vulstof blijven in de huls. De kolf bevat het solvent, het bitumen en nog een deel van de vulstof. Om alle fijne deeltjes te verwijderen wordt de inhoud van de kolf gecentrifugeerd. Tot slot wordt het solvent verdampt met de roterende evaporator volgens de methode EN 12697-3 [2]. Dit teruggewonnen bindmiddel wordt dan getest. In deze bijdrage worden deze stalen aangeduid als S-M (soxhlet – methyleenchloride).

De snelle extractiemethode (centrifuge – Strassentest) werd zowel uitgevoerd met trichloorethyleen, als met toluen. Deze twee terugwinningen werden uitgevoerd door externe laboratoria. In deze procedure wordt het asfalt eerst opgewarmd tot 160°C en gehomogeniseerd. Dan wordt een hoeveelheid van het mengsel in de centrifuge gebracht en afgekoeld tot 80°C alvorens de extractie te starten. De extractie wordt voortgezet tot de aggregaten zuiver zijn en er geen bindmiddel meer overblijft in de wastrommel. Het bindmiddel wordt uiteindelijk ook teruggewonnen met een rotatieverdamer volgens EN 12697-3 [2]. Dit teruggewonnen bindmiddel wordt dan getest. Dit resultaat wordt aangeduid als E-TC (extractie - trichloorethyleen) en E-T (extractie - toluen).

Naast terugwinning uit het asfaltmengsel werd ook het PmB-H als dusdanig, zonder mengen, teruggewonnen met de snelle extractiemethode met behulp van trichloorethyleen. Voor deze stalen werd opgemerkt dat er nog steeds resterend solvent ETC aanwezig was in de stalen. Dit kon gemakkelijk worden gedetecteerd door de geur. Daarom werden deze stalen een tweede keer in de rotatieverdamer gebracht. De respectievelijke resultaten zullen worden aangeduid als O-D-P (origineel – opgelost, maar met restsolvent) en als O-D (origineel - opgelost - 2x verdampt). Om de gegevens volledig te maken werd tot slot ook RTFOT uitgevoerd op de 3 PmB-H's (aangeduid als RT) en vergeleken met de teruggewonnen bindmiddelen. Een overzicht van de verschillende procedures en symbolen is weergegeven in tabel 1.

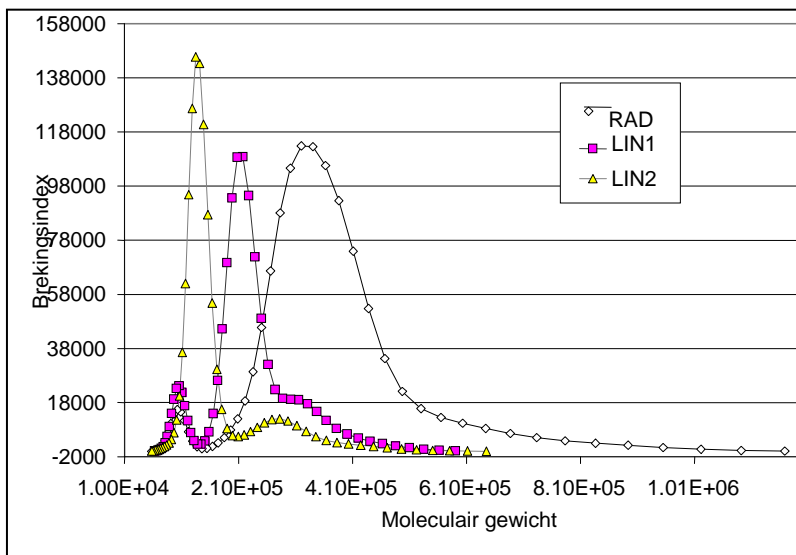
Tabel 1: Beschrijving van de gebruikte legendes in de grafieken

Origineel PmB-H	O
PmB-H na RTFOT	RT
PmB-H teruggewonnen via soxhlet met methyleenchloride (MCL)	S-M
PmB-H teruggewonnen via sneextractie met trichloorethyleen (TCE)	E-TC
PmB-H teruggewonnen via sneextractie met toluen	E-T
Vers PmB-H opgelost in TCE en onvoldoende teruggewonnen via roterende evaporator	O-D-P
Vers PmB-H opgelost in TCE en twee keer teruggewonnen via roterende evaporator;	O-D

2.3 Materialen

Naast de eigenschappen van de gebruikte polymeren volgens de fabrikanten [6] werd gel permeatie chromatografie (GPC) uitgevoerd om een idee te hebben van het moleculaire gewicht van de polymeren en van de bindingsefficiëntie. Deze proeven bevestigen dat het staal LIN2 hoofdzakelijk een diblock copolymeer is, terwijl staal LIN1 hoofdzakelijk een triblock copolymeer is

en het radiaal staal, zoals verwacht, het hoogste moleculaire gewicht heeft. Het basisbindmiddel was hetzelfde voor de drie PmB-H's.



Figuur 1: GPC van de pure polymeren

3. RESULTATEN

3.1. Conventionele eigenschappen

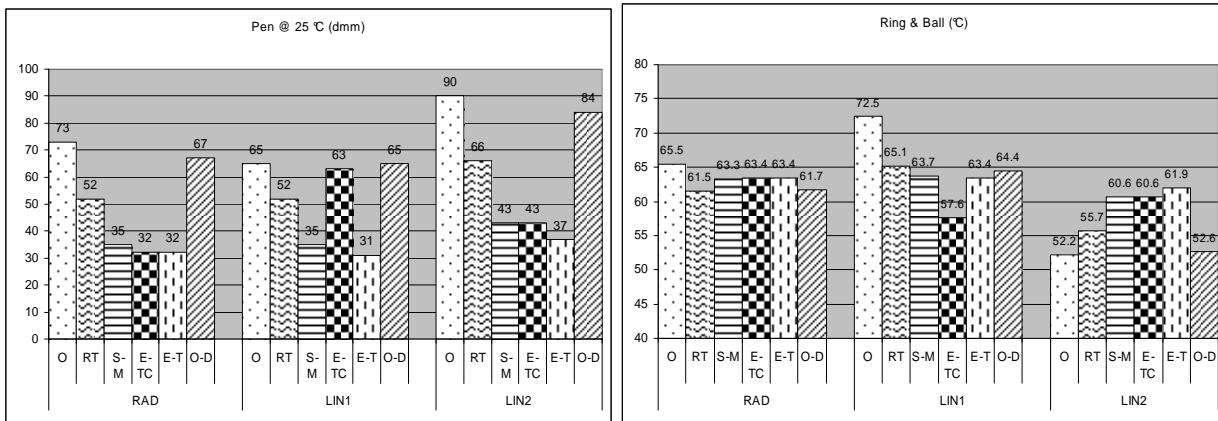
De resultaten van conventionele proeven voor de originele en de RTFOT-verouderde bindmiddelen worden weergegeven in tabel 2. Men kan al een verschil zien in prestatie bij de originele bindmiddelen. De 3 verschillende polymeren in het PmB-H mengsel geven eigenschappen die niet vergelijkbaar zijn:

- PmB-H RAD valt juist binnen de specificaties;
- PmB-H LIN1 valt binnen de specificaties, behalve voor R&K na RTFOT;
- PmB-H LIN2 voldoet niet aan de R&K specificatie voor een PmB40-100/65.

LIN2 gedraagt zich in het algemeen heel zwak voor een hoog gemodificeerd bindmiddel. Conventionele testresultaten, zoals penetratie bij 25°C, R&K-temperatuur en elastische terugvering na de verscheidene procedures worden weergegeven in figuur 2, 3 en 4.

Tabel 2: Conventionele testresultaten van de originele en RTFOT-verouderde PmB-H's

RESULTAAT		RAD	LIN1	LIN2	Specificaties TL-PmB 2001 PMB40-100/65H	Specificaties SB250 PMB 45/80-65
Pen @25 °C	dmm	73	65	90	40-100	45-80
R&K	°C	65,5	72,5	52,2	> 65	> 65
Elastische terugvering	%	95	97	67	> 50	>80
Na RTFOT						
Pen @ 25°C	dmm	52	52	66		TBR
Rest Pen @ 25°C	%	71	80	73	60 %	TBR
R&K	°C	61,5	65,1	55,7		TBR
Delta R&K	°C	- 4	- 7,4	+ 3,5	+ 8°C / -5°C	TBR

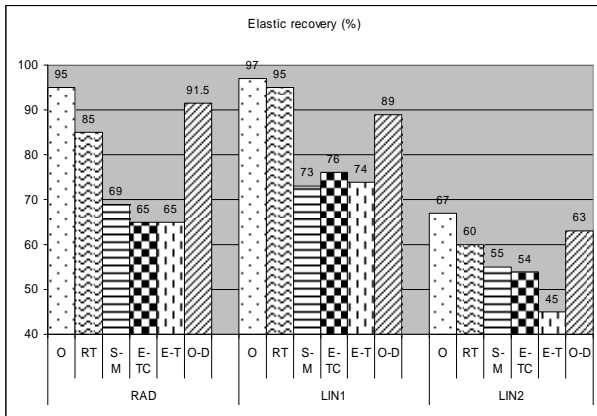


Figuur 2 - 3: Penetratie en R&K - drie PmB-H's na verschillende procedures (zie tabel 1)

In figuur 2 en 3 zijn de penetratie- en ring en kogelniveaus na de verschillende terugwinningsprocedures voorgesteld. Indien de aard van het terugwinningsproces geen invloed heeft op de bindmideleigenschappen, zouden alle fysische testresultaten voor een bepaald bindmiddeltipe, uitgevoerd met de drie terugwinningsmethodes, hetzelfde testresultaat moeten geven. Dit aangezien het asfaltmengsel voor de drie terugwinningsmethodes hetzelfde was en uitgevoerd werd ongeveer op het zelfde tijdstip na menging. Voor RAD en LIN2 heeft de extractiemethode of het solvent inderdaad geen grote invloed, de resultaten zijn bijna hetzelfde, onafhankelijk van de methode: de penetratieniveaus zijn tot de helft gereduceerd; de verwerkingspunten R&K zijn gedaald voor RAD en LIN1, voor LIN2 is een stijging waar te nemen. Voor het LIN1 staal resulteert de extractie met trichloorethyleen in penetratiewaarden die hoger zijn, ten opzichte van de stalen geextraheerd met MCl of toluen. In dit geval is er dus een invloed die niet verklaard kan worden.

De O-D stalen, waarbij het PmB-H opgelost werd in trichloorethyleen en vervolgens teruggewonnen werd via extractie, zou, indien de terugwinningsprocedure als dusdanig geen invloed heeft, dezelfde eigenschappen moeten geven als de originele bindmiddelen. In figuur 2 kunnen we zien dat de O-D procedure inderdaad resulteert in slechts een kleine daling in penetratie. De vastgestelde daling in penetratie na RTFOT, de RT-stalen, is tot slot minder uitgesproken in vergelijking met de daling na extractie, en dit is vastgesteld voor de drie bindmiddelen.

De vaststellingen voor de R&K-temperatuur, in figuur 3, tonen opnieuw dat de resultaten na mengen en extractie eerder onafhankelijk zijn van het solvent of de extractieprocedure, en opnieuw lijkt LIN1 met TCE een uitzondering te zijn, met een lagere R&K-temperatuur dan de twee andere extractiemethodes voor dit bindmiddel.



Figuur 4: Elastische terugvering van de drie PmB-H's na verschillende procedures (zie tabel 1)

Tot slot werd de elastische terugvering onderzocht; deze eigenschap is een maat voor de elasticiteit van het PmB-H, bij grote vervormingen. Het originele PmB-H met RAD en LIN1 SBS hebben een hoge elastische terugvering, terwijl LIN2 al start met een laag elastisch herstel. Dit kan worden verwacht aangezien LIN2 hoofdzakelijk een diblock copolymeer is. Na RTFOT (RT) is er een lichte daling in elastische terugvering voor alle 3 de PmB-H's, maar de waarden voor RAD en LIN1 zijn nog steeds hoog, terwijl LIN2 op een veel lager niveau blijft. Na extractie is er duidelijk een daling in elastische terugvering in alle gevallen (alle extracties en solventen). Het verlies in elastisch terugvering is eerder onafhankelijk van de terugwinningsmethode voor de 3 PmB-H's, met uitzondering van het staal LIN2 teruggewonnen met toluen dat een ietwat grotere daling vertoont in vergelijking met de twee andere terugwinningen. De waarde voor LIN2, geëxtraheerd met toluen, zou buiten de specificatie vallen als we dezelfde limieten volgen voor terugwinning als voor RTFOT (min 50%). Oplossen en terugwinnen van PmB-H's zonder te mengen heeft enige invloed, maar de dalingen zijn beperkt tot een maximum van 11% van de oorspronkelijke waarden.

Op basis van enkel deze 3 conventionele eigenschappen kunnen de volgende vaststellingen worden gedaan:

- De originele PmB-H's hebben verschillende eigenschappen, omwille van de verschillende types polymeren (zie tabel 2 en figuur 1).
- Een PmB-H oplossen en dit bindmiddel terugwinnen, zonder te mengen met aggregaten, zou, indien de methodes perfect zijn, geen invloed hebben op de eigenschappen. Maar er is enige invloed op alle drie de eigenschappen: er is een lichte daling in penetratie en in elastische terugvering en er is ook een daling in de R&K-temperatuur, maar de veranderingen vallen binnen of liggen heel dicht van de 10% van het originele bindmiddel. Als dit echter zou gedaan worden op een staal die op de grens ligt van de R&K specificatie dan zou dit staal na de terugwinningsbehandeling buiten de specificatie vallen.
- Na de terugwinning uit asfalt, zijn de conventionele eigenschappen veranderd en de veranderingen zijn vrij onafhankelijk van de gebruikte terugwinningsmethode of het gebruikte solvent; dit is ook wat verwacht is. Het is echter niet duidelijk wat deze veranderingen veroorzaakt heeft, aangezien de PmB-H's verschillende stappen ondergaan hebben en elke stap kan bijgedragen hebben tot de vastgestelde veranderingen: de veranderingen kunnen zijn opgetreden omwille van veroudering tijdens het mengen met aggregaten, of omwille van veroudering in het extractie-/terugwinningsproces, of omwille van een onvolledige

terugwinning, polymeer dat op de aggregaten is achter gebleven, of omwille van een onvolledige verdamping van het solvent, resterend solvent dat nog aanwezig is in de stalen. Aangezien deze vragen niet konden worden beantwoord, was het noodzakelijk andere meettechnieken te gebruiken.

3.2. Invloed van solvent dat achterblijft in het bindmiddel:

Zoals hierboven besproken, bevatten de PmB-H O-D-P stalen, die zijn teruggewonnen zonder de mengstap, met behulp van trichloorethyleen, nog steeds solvent, wanneer ze werden ontvangen van het externe laboratorium waar de proeven waren uitgevoerd. Het was noodzakelijk deze stalen opnieuw te onderwerpen aan de proef met de rotatieverdamer. In tabel 3 worden de proeven samengevat die werden uitgevoerd voor en na de tweede behandeling met de rotatieverdamer. Het is vrij duidelijk dat er een groot effect is van deze tweede behandeling met de rotatieverdamer op het penetratieniveau en ook op de R&K-temperatuur.

Tabel 3: Vergelijking penetratie en R&K voor en na de tweede proef met de rotatieverdamer

	RAD		LIN1		LIN2	
	O-D-P	O-D	O-D-P	O-D	O-D-P	O-D
Pen @ 25°C (dmm)	122	67	145	65	170	84
R&K (°C)	55,8	61,7	57,7	64,4	46,3	52,6

Om deze effecten te kwantificeren werden enkele extra proeven uitgevoerd. De concentratie van trichloorethyleen werd bepaald voor enkele geselecteerde stalen met behulp van de ASTM-methode D 5808-03 [3], deze resultaten zijn getoond in tabel 4.

Tabel 4: De restconcentratie van TCE na extractie en drogen door de rotatieverdampprocedure, de O-D stalen werden twee keer gedroogd in de rotatieverdamer

Staal	Basis O-D	RAD E-TC	LIN1 E-TC	LIN2 E-TC	RAD O-D	LIN1 O-D	LIN2 O-D
w% TCE ASTM D 5808-03	0,40	0,32	0,91	0,34	0,21	0,13	0,10

In tabel 4 kunnen we duidelijk zien dat er een restconcentratie van TCE aanwezig is in alle stalen die in contact zijn gekomen met dit solvent. Het staal LIN1 E-TC heeft de hoogste restconcentratie van TCE, die bijna 1% bedraagt. Dit verklaart waarom dit staal een veel lager R&K-verwekingspunt vertoonde in vergelijking met de andere teruggewonnen stalen en ook een hogere penetratiewaarde vertoonde in het vorige hoofdstuk. Aangezien we kunnen aannemen dat alle teruggewonnen bindmiddelen van eenzelfde asfaltmengsel dezelfde R&K-waarde zouden moeten hebben, zou dit betekenen dat de R&K-temperatuur van LIN1 gedaald is met 6°C omwille van de aanwezigheid van 0,9% resterend solvent.

De stalen die twee keer door de rotatieverdamer zijn gegaan, hebben in het algemeen een lagere TCE-concentratie, met één uitzondering, het teruggewonnen basisbindmiddel. Het is niet duidelijk waarom dit staal afwijkt, dit werd ook niet verder onderzocht.

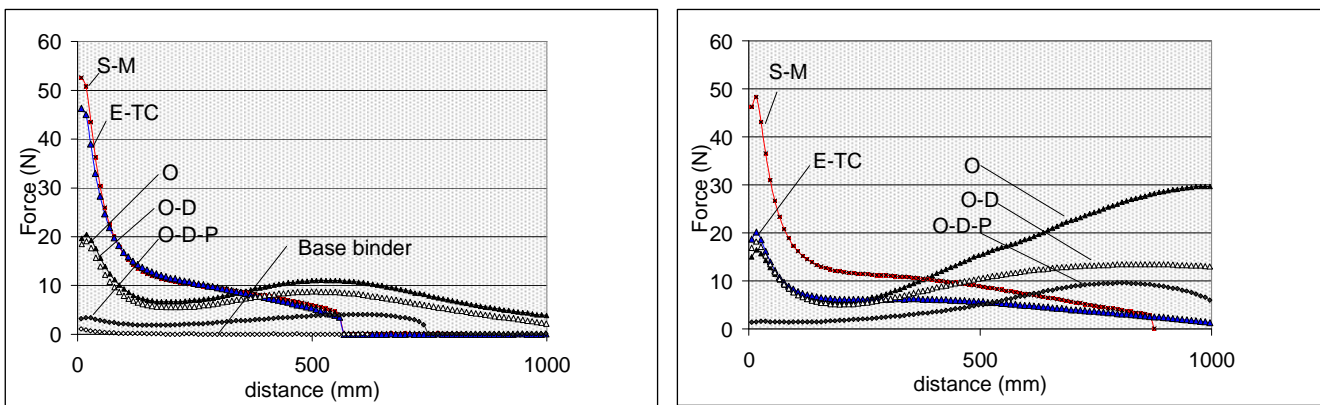
In het algemeen wijzen de gegevens erop dat het niet zo gemakkelijk is om het bindmiddel terug te winnen. Alle solvent verwijderen tot een laag niveau is heel belangrijk om correcte resultaten te krijgen op de teruggewonnen bindmiddelen en het is zeker een vereiste als men specificaties wil klevan op sommige van deze waarden.

3.3 Andere bindmiddelproeven

Om de eigenschappen van PmB-H's voor en na terugwinning verder te evalueren, werd o.a. rheologie, microscopie, krachtduktiliteit, GPC en FTIR uitgevoerd op de verschillende monsters. Voor alle resultaten van deze testen verwijzen we naar de paper van E&E congres [6]. Hier zullen we slechts enkele geselecteerde testen bespreken.

Krachtduktiliteit:

Krachtduktiliteitsproeven werden uitgevoerd op alle bindmiddelen en in de verschillende fasen bij 10 en 25°C. Deze test geeft weer hoe een staal reageert bij hoge vervormingen, en kan zo aantonen of er een polymeernetwerk aanwezig is. In figuur 5A, B zijn enkele krachtduktiliteit curves bij 10°C getoond. De bindmiddelen, teruggewonnen met toulveen zijn niet weergegeven omdat de resultaten sterk lijken op de proeven uitgevoerd met methyleenchloride. De resultaten van de bindmiddelen met nog veel resterend solvent, zijn wel getoond (O-D-P stalen). Ter illustratie van het effect van het polymeer is een curve van de krachtduktiliteit van het niet-gemodificeerde basisbitumen opgenomen in figuur 5A.



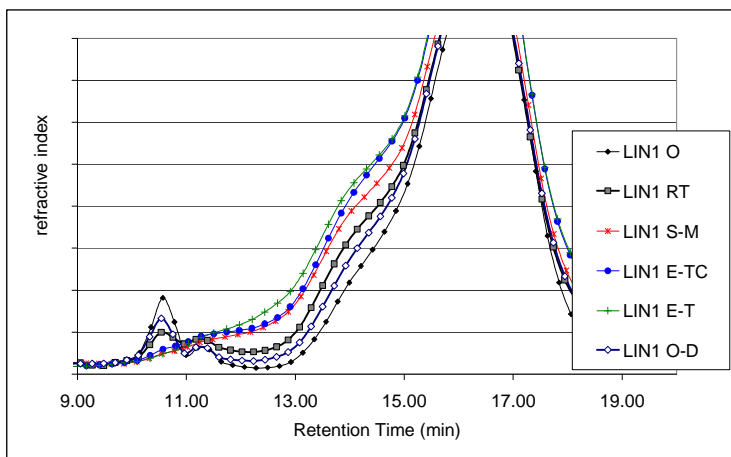
Figuur 5A - B : Curves van de krachtduktiliteit bij 10°C, bindmiddel RAD - LIN 1

In figuur 5 kunnen we zien dat de originele bindmiddelen onderscheidend zijn in deze proef: voor LIN1 stijgt de kracht met de verlenging, voor RAD is het min of meer constant en voor LIN2 daalt de kracht tot een heel lage waarde (figuur niet inbegrepen). Na terugwinning uit het mengsel, getoond voor twee procedures S-M en E-TC, zien we dat de initiële kracht veel groter is, omwille van de verhoogde stijfheid, met één uitzondering: LIN1 geëxtraheerd met E-TC. Zoals we gezien hebben in hoofdstuk 3.2 bevatte dit staal echter nog resterend solvent (0,9%) en was het daarom niet zo stijf als de andere teruggewonnen bindmiddelen. In de proeven na terugwinning uit het mengsel zijn er verschillen tussen de verschillende types bindmiddel, maar deze verschillen zijn klein. Voor het RAD- en het LIN2-staal heeft de terugwinning zonder mengen (O-D) geen grote

invloed op de eigenschappen, maar er is enig effect voor het LIN1-staal, hoewel het verschil enkel wordt waargenomen bij grote vervormingen. Voor alle stalen heeft de aanwezigheid van solvent, (O-D-P)-stalen, een groot effect op de initiële kracht, maar zelfs in de stalen met solvent is de evolutie van de kracht met verlenging gelijkaardig aan de verder teruggewonnen stalen (O-D).

Gelpermeatiechromatografie (GPC)

Om rechtstreeks te kunnen kijken naar het moleculair gewicht van het polymeer voor en na terugwinning werden GPC-curves genomen na verschillende procedures. De grafieken voor het staal LIN1 worden getoond in figuur 6. In deze figuur is het deel waar het moleculair gewicht van het polymeer is gedetecteerd, vergroot, het bitumensignaal staat niet volledig op de grafiek.



Figuur 6: GPC-curves voor LIN1 na verschillende terugwinningsprocedures

In figuur 6 is er een duidelijke verandering te zien voor de stalen na terugwinning uit het mengsel. Enkel het originele bindmiddel, het opgeloste PmB, en het staal na RTFOT vertonen twee afzonderlijke polymeersignalen gevolgd door een bitumensignaal. Maar zelfs door het PmB enkel op te lossen en terug te winnen zijn er enkele kleine veranderingen opgetreden in het moleculair gewicht van het polymeer; ook na RTFOT zijn polymeerpieken aanwezig, maar kleiner. Na de extracties uit het asfalt verdwijnen deze pieken echter en vertonen de curves een grotere bult in de bitumenpiek. Deze GPC-resultaten bevestigen de trends die gevonden zijn in de krachtduktiliteitsproeven, in de conventionele eigenschappen en in reologie, dat de typische PmB-eigenschappen na extractie afgenomen zijn.

Infraroodspectroscopie

Tot slot werden FT-IR-metingen uitgevoerd om een idee te hebben of de polymeerconcentratie dezelfde was in alle stalen. FT-IR werd gemeten in reflectiemodus rechtstreeks op de bitumenstalen. Twee IR-absorptiebanden werden gevolgd: de absorptieband bij 699 cm^{-1} die overeenkomt met de C-H buiging van monogealkyleerde aromaten (met deze band wordt de styreen concentratie gevolgd), en een band bij 966 cm^{-1} die overeenkomt met de C-H buiging in trans-alkenen (deze band geeft de concentratie aan butadienen weer). Uit de IR-metingen blijkt dat alle stalen bij benadering hetzelfde gehalte aan polystyreen en polybutadienen hebben.

4. BESPREKING

De FT-IR-methode en de GPC-methode geven enkele duidelijke antwoorden. Het lijkt erop dat de SBS-polymeren, voor de 3 bindmiddelen die in dit project werden onderzocht, bijna volledig geëxtraheerd konden worden en het blijkt ook duidelijk uit de GPC-proef dat de polymeerketens in de geëxtraheerde stalen van het mengsel in grote mate gedegradeerd zijn. Deze degradatie, in deze mate, is niet omwille van het terugwinningsproces zelf aangezien de stalen O-D dit effect niet vertonen, dus moet de degradatie opgetreden zijn in de mengstap. En we zien ook dat een korte termijn verouderingsproef (zoals RTFOT) deze polymeerdegradatie niet kan simuleren. Hier moeten we wel nuanceren dat al deze teruggewonnen PMBHs afkomstig zijn van labo gemengde asfalt mengsels, en het op dit moment nog niet duidelijk is of mengsels gemaakt in een asfaltcentrale op dezelfde manier zouden degraderen.

De trends die zijn vastgesteld in de krachtduktiliteitsproeven en in de elastische terugvering zijn gelijkaardig met diegene die zijn waargenomen in GPC in combinatie met FT-IR. De stalen O-D behouden hun goede eigenschappen, ze vertonen een gedrag dat gelijkaardig is met het gedrag van de originele bindmiddelen, met slechts een kleine achteruitgang in eigenschappen, terwijl de bindmiddelen die teruggewonnen zijn uit het mengsel een duidelijke verslechtering vertonen in de mogelijkheid om te weerstaan aan grote verlengingen, hetgeen verwacht is als de polymeerketens in deze mate gedegradeerd zijn. Als we nu kijken naar de penetratieniveaus, komen deze bevindingen ook nog steeds overeen: de O-D stalen veranderen niet veel, de RTFOT-stalen bevinden zich daartussen en de stalen na terugwinning uit het mengsel zijn het meest veranderd. Er is echter een staal dat een uitzondering vormt, maar er werd aangetoond dat dit staal bijna 1% resterend solvent bevat en de penetratiegegevens worden sterk beïnvloed door de aanwezigheid van rest solvent. Met betrekking tot de R&K-verwekingspunten komen de gevonden trends overeen met de vaststellingen die gedaan zijn met andere technieken, maar ook in deze proeven heeft het oplossen en terugwinnen van het bindmiddel als dusdanig een invloed, meer bepaald, twee van de drie bindmiddelen verloren respectievelijk ongeveer 4°C en ongeveer 8°C op het R&K-verwekingspunt. En deze cijfers kunnen een groot verschil uitmaken als ze worden opgelegd door een specificatie. Er is ook gevonden dat er altijd een beetje resterend solvent aanwezig is in de bindmiddelen na een terugwinningsprocedure, ten minste voor het solvent E-TC. En dat de concentratie resterend solvent varieert en een groot effect kan hebben op bepaalde profresultaten.

5. CONCLUSIES

De conclusies van deze studie zijn de volgende:

- Er is altijd een beetje resterend solvent aanwezig in de stalen na terugwinning; dit werd aangetoond voor het solvent trichloorethyleen, volgens ASTM D 5808-03 [3]. De aanwezigheid van resterend solvent heeft veel gevolgen; het doet de R&K-temperatuur dalen, het verhoogt de penetratie en het heeft een invloed op de krachtduktiliteit.
- De proeven wijzen uit dat terugwinningsmethodes vergelijkbare resultaten opleverden en nog steeds kunnen worden gebruikt, maar enkel wanneer men ervoor zorgt er zeker van te zijn dat al het solvent gedaald is tot een heel laag gehalte. En in het bijzonder de proeven waarvoor de

aanwezigheid van resterend solvent een invloed heeft, moeten heel zorgvuldig worden uitgevoerd. Zelfs als dit niet kon worden geroken, waren chlorides detecteerbaar.

- Het oplossen en terugwinnen van het PmB-H als dusdanig heeft slechts een kleine impact op het moleculair gewicht van het polymeer en op de meeste van de andere fysische eigenschappen, maar hoewel de invloed klein is, kunnen ze belangrijk worden wanneer er een specificatielimit is.
- De PmB-H's degraderen veel tijdens het mengen met aggregaten, wat wordt gezien in een daling in het moleculair gewicht van het polymeergedeelte, en deze degradatie is veel groter dan algemeen aanvaard voor een mengproces, maar de eigenschappen zijn nog altijd veel beter dan het gewone basisbitumen. Hierbij moet echter wel vermeld worden dat in deze bijdrage alle asfalt mengels in het labo werden gemaakt, en de waargenomen effecten eventueel anders zouden kunnen zijn bij asfalt mengsels gemaakt in een asfalt centrale.
- RTFOT is niet geschikt om de veroudering te simuleren die plaatsvindt tijdens het mengen van PmB-H's, het kan de degradatie van de polymeerketens niet simuleren tijdens het (in het labo) mengen. Dit houdt waarschijnlijk verband met het gebrek aan mechanische actie op de PmB-H's tijdens de gesimuleerde verouderingsproeven in RTFOT.
- Wettelijke vereisten vragen voor het verwekingspunt op een teruggewonnen bindmiddel wordt eerder problematisch aangezien deze proeven hebben aangetoond dat er volgens ASTM D 5808-03 [3] altijd rest solvent aanwezig is in het staal, en dat de concentratie aan resterend solvent tot 1,0w% of zelfs hoger kan zijn. Daarnaast werd aangetoond dat de aanwezigheid van rest solvent een grote impact heeft op het R&K-verwekingspunt (0,9w% kwam overeen met een daling met 6°C). De aanwezigheid van rest solvent en de variatie in de concentratie ervan is zeker. Er zijn ten minste al twee oorzaken voor de vaak grote schommelingen in de verwekingspunten gevonden op job sites.

6. DANKWOORD

De auteurs willen de medewerkers van het NCCA bedanken. Dankzij hun inspanningen is het mogelijk geweest dit artikel te schrijven.

7. REFERENTIES

- [1] K. Halbe: Offenporiger Asphalt auf der A7 – Von der Planung bis zum Einbau, asphalt, Heft 5, 2006, 26-33
- [2] EN 12697-3: Bituminous mixtures – Test methods for hot asphalt – Part 3: Bitumen recovery: Rotary evaporator. Ed. 2, Feb. 2005.
- [3] ASTM D 5808-03: Standard test method for Determining Organic Chloride in Aromatic Hydrocarbons and Related Chemicals by Microcoulometry. Approved Aug. 2003
- [4] Derk Goos; Paul Landa: Contractual relationship problems caused by applying empirically based extraction techniques with solvents. (Internal report)
- [5] Benelux bitume: De (on)mogelijkheid van terugwinning van PmB uit asfaltmengsels met behulp van Dichloormethaan. Published on the Wegbouwkundige Dagen 2006.
- [6] Nösler I., Soenen, H, Tanghe T; Evaluation of binder recovery methods and the influence on the properties of polymer modified bitumen . E&E Kopenhagen, 2008