

ADAM ZOFKA¹⁾DOMINIKA MALISZEWSKA²⁾MACIEJ MALISZEWSKI³⁾JACEK BORATYŃSKI⁴⁾

APPLICATION OF FTIR ATR METHOD TO EXAMINE THE POLYMER CONTENT IN THE MODIFIED BITUMEN AND TO ASSESS SUSCEPTIBILITY OF BITUMEN TO AGEING

ZASTOSOWANIE METODY FTIR ATR DO BADANIA ZAWARTOŚCI POLIMERU W ASFALTACH MODYFIKOWANYCH ORAZ DO OCENY PODATNOŚCI ASFALTU NA STARZENIE

STRESZCZENIE. Spektroskopia w podczerwieni to metoda oceny związków chemicznych na podstawie wykresów natężenia fali w zależności od jej długości w zakresie podczerwieni. Umożliwia identyfikację substancji, wykrywanie oraz analizę ilościową domieszek i dodatków znajdujących się w danej substancji. W przypadku lepiszczy asfaltowych metodę FTIR można stosować do oceny obecności produktów starzenia asfaltów. Skutecznie identyfikuje się zanieczyszczenia lub wykrywa obecność dodatków, np. środków adhezyjnych. Urządzenie FTIR jest też stosowane do sprawdzania obecności polimerów w asfalcie, a nawet określania stopnia tej modyfikacji, poprzez odpowiednią ocenę ilościową. W niniejszym artykule przedstawiono praktyczne zastosowanie FTIR w badaniach asfaltów. Dokonano oceny kilku rodzajów lepiszczy, które zostały przygotowane do badań w sposób kontrolowany, tzn. z określoną koncentracją polimeru oraz określonym stopniem postarzenia. Dla porównania zbadano również dostępne na rynku polskim asfalty komercyjne, które są obecnie używane do budowy nawierzchni drogowych.

SŁOWA KLUCZOWE: asfalty modyfikowane polimerami, FTIR, spektroskopia w podczerwieni, starzenie asfaltów.

ABSTRACT. The infrared spectroscopy is suitable for the assessment of chemical compounds based on the plots of light intensity as a function of wavelength within the infrared range of electromagnetic spectrum. It enables the fingerprinting of substances, as well as detection and quantitative analysis of admixtures and additives present in a given substance. In case of bitumen binders the FTIR method may be adopted for the assessment of presence of ageing products. It effectively identifies impurities and discloses the presence of additives, e.g. adhesion agents. The FTIR device is also used for checking the presence of polymers in bitumen and even for determining the modification degree through an appropriate quantitative assessment. The present paper outlines practical applications of FTIR to testing bitumens, which include assessment of several types of binders prepared under control conditions, i.e. with a known polymer concentration and ageing degree. For comparison purposes, some commercial bitumens available on the Polish market and currently used for road pavement construction, have also been examined.

KEYWORDS: bitumen ageing, FTIR, infrared spectroscopy, polymer modified bitumens.

DOI: 10.7409/rabdim.015.011

¹⁾ Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Warszawa; azofka@ibdim.edu.pl (✉)

²⁾ Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Warszawa; dmaliszewska@ibdim.edu.pl

³⁾ Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Warszawa; mmaliszewski@ibdim.edu.pl

⁴⁾ Eurovia Polska S.A., Warszawa; jacek.boratynski@eurovia.pl

1. WPROWADZENIE

Spektroskopia w podczerwieni (IR) to metoda oceny związków chemicznych na podstawie wykresów natężenia fali w zależności od jej długości w zakresie podczerwieni. Spektroskopia IR umożliwia przede wszystkim identyfikację substancji, jak również może być wykorzystana do wykrywania oraz analizowania ilości zamierzonych lub niezamierzonych domieszek znajdujących się w danej substancji [1], [2]. Pierwsze badania spektroskopowe zaczęto wykonywać od roku 1940, choć największe postępy pojawiły się w latach 50-tych, po wykorzystaniu transformacji Fouriera do analizowania pomierzonych natężeń fali IR (FTIR). Urządzenia badawcze IR wraz z upływem czasu dawały coraz lepszą jakość widma w podczerwieni i minimalizowały czas niezbędny do uzyskania danych. W dzisiejszych czasach, przy wciąż rozwijającej się technologii komputerowej, spektroskopia IR osiąga coraz dokładniejsze wyniki [3]. W ostatnich latach metodę FTIR stosuje się chętnie do oceny i kontroli materiałów budowlanych, np. cementu portlandzkiego [4], [5].

Techniki spektroskopowe polegają na oddziaływaniu promieniowania elektromagnetycznego na materiał. Nakierowanie na materiał promieniowania o znanej długości fali powoduje określone zjawisko fizyczne, a generowany sygnał powrotny umożliwia określenie składu chemicznego materiału i/lub grup funkcyjnych obecnych w analizowanej substancji [6]. W przypadku lepiszczy asfaltowych metodę FTIR można stosować do oceny obecności produktów starzenia asfaltów w oparciu o analizę widma IR w zakresie pasm charakterystycznych dla grup, np. karbonylowych i sulfotlenkowych. Skutecznie identyfikuje się również zanieczyszczenia (np. pozostałości paliw i olejów posilnikowych) lub wykrywa obecność dodatków, np. środków adhezyjnych. Urządzenie FTIR jest też stosowane do sprawdzania obecności polimerów w asfalcie, a nawet określania stopnia tej modyfikacji, poprzez odpowiednią ocenę ilościową [7], [8].

W niniejszym artykule sprawdzono i potwierdzono praktyczne zastosowania FTIR w badaniach lepiszczy asfaltowych. Dokonano oceny kilku lepiszczy asfaltowych, które zostały przygotowane do badań IR w sposób kontrolowany, tzn. z określoną koncentracją polimeru oraz określonym stopniem postarzenia. Dla porównania zbadano również dostępne na rynku polskim asfalty komercyjne, które są obecnie używane do budowy nawierzchni drogowych.

1. INTRODUCTION

The infrared (IR) spectroscopy is a technique for chemical compounds based on the plots of light intensity as a function of wavelength within the infrared range of electromagnetic spectrum. First of all, the IR spectroscopy enables not only fingerprinting of unknown substances, but also can be used for detecting and analyzing the amounts of intended and unintended admixtures occurring in a given substance [1], [2]. The spectroscopic studies have been carried out since 1940, though they progressed in the 1950s after the application of the Fourier transform FT for analyzing measured strengths of waves IR (FTIR). With the passage of time the research equipment IR has provided higher and higher quality of the infrared spectrum, and it has minimized the essential time to obtain results. Nowadays, in the presence of still developing computer technology, the infrared spectroscopy has been providing more and more accurate results [3]. Recently, the Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic method is more often applied to assess and control construction materials, e.g. Portland cements [4], [5].

Spectroscopic techniques rely on the interaction between electromagnetic radiation and a material. The radiation of a known wavelength aimed on the material causes some physical phenomenon, whereas the generated return signal makes possible determining the chemical constitution and/or composition of functional groups present in the examined substance [6]. In case of bitumen binders the FTIR method may be applied for the assessment of bitumen ageing presence based on the analysis of the IR spectra within the range of bands associated with e.g. carbonyl and sulfoxide groups. Moreover, impurities like residues of fuel or engine oil are also effectively identified. The presence of adhesion agents can be detected as well. Additionally, the FTIR device may be put into use for checking the presence of polymers in bitumen and even determining the modification degree through an adequate quantitative analysis [7], [8].

The present paper has verified and confirmed practical applications of FTIR in studying bitumen binders. The testing included assessment of several bitumen binders prepared under control conditions, i.e. with a known concentration of polymer and defined ageing degree. Some commercial bitumens, available on the Polish market and applied for road paving, have also been checked for comparison purposes.

2. METODYKA BADAŃ

2.1. URZĄDZENIE FTIR

Spektroskopia IR polega na interakcji pomiędzy promieniowaniem IR a cząsteczkami, czyli grupą dwóch lub więcej atomów utrzymywanych razem wiązaniem chemicznym. Promieniowanie podczerwone zostaje pochłaniane przez materiał i ilość wchłoniętego promieniowania jest mierzona jako funkcja energii, którą można wyrazić za pomocą częstotliwości. Należy zaznaczyć, iż promieniowanie IR zostaje pochłonięte tylko wtedy, gdy jego częstotliwość pokrywa się z częstością drgań wiązania chemicznego cząsteczki. Jako rezultat końcowy, pochłonięte promieniowanie jest odzwierciedlone przez „skok” na spektrogramie (czyli widmie IR), a następnie interpretowane przy użyciu odpowiednich metod analitycznych. W zależności od sposobu przeprowadzania pomiaru wyróżnia się kilka odmian metody FTIR, tj. promienie IR mogą przechodzić przez próbkę lub zostać częściowo lub całkowicie odbite od powierzchni badanego materiału. W pracy badawczej realizowanej w IBDiM zastosowano metodę całkowitego osłabionego odbicia (ang. *Attenuated Total Reflectance* – ATR). Jest to obecnie coraz szerzej stosowana odmiana spektroskopii odbiciowej. Promień pada na powierzchnię kryształu ATR i ulega całkowitemu odbiciu. Jeśli do jego powierzchni zostanie przyłożona próbka materiału absorbującego promieniowanie, to wiązka promieniowania wnika w głąb próbki na bardzo małą głębokość, zależną od kąta padania wiązki i współczynników załamania światła kryształu ATR oraz samej próbki. Mierzając intensywność promieniowania wiązki odbitej od powierzchni kryształu można uzyskać widmo charakterystyczne dla materiału próbki, tzn. widmo ATR. Metoda ATR umożliwia badanie lepkiej i ciekłej próbki, takiej jak lepiszcze asfaltowe i nie wymaga zazwyczaj specjalnego przygotowania [9], [10]. Do badania w IBDiM wykorzystano aparat ALPHA FTIR Bruker Optics z diamentowym kryształem ATR, który odczytuje absorbancję ATR w szerokim spektrum liczb falowych od 7500 cm^{-1} do 375 cm^{-1} z rozdzielczością co najmniej 2 cm^{-1} i dokładnością do $0,01\text{ cm}^{-1}$ [11]. Na Rys. 1 przedstawiono urządzenie FTIR z modulem ATR.

Do badania metodą ATR przygotowywano asfalt w postaci kropli o masie około 2-3 g. Próbka była nakładana bezpośrednio na środek okienka pomiarowego i dociskana w celu osiągnięcia pełnego kontaktu między powierzchniami. Im lepszy kontakt między próbką a okienkiem pomiarowym, tym mocniejszy sygnał trafia na detektor, tj. następuje zmniejszenie szumów i zakłóceń pomiarowych

2. RESEARCH METHODOLOGY

2.1. FTIR DEVICE

The infrared IR spectroscopy relies on the interaction between the IR radiation and molecules, i.e. groups of two or more atoms kept together by means of the chemical bond. Infrared radiation is absorbed by a material, and the amount of absorbed radiation is measured as a function of energy which can be expressed through frequency. It should be emphasized that IR radiation is absorbed only if its frequency coincide with vibration frequency of a molecule bond. Finally, absorbed radiation is mirrored through a 'jump' on a spectrogram (that is, the IR spectrum). Further, it should be interpreted with the use of appropriate analytical methods. There are several modes of the FTIR method depending on how the IR radiation passes through a sample, i.e. IR light can pass through it or it can be partially or completely reflected off the sample surface. In the present study carried out by IBDiM the method of Attenuated Total Reflectance ATR has been applied. Nowadays, this method has become more and more broadly applied mode of reflective spectroscopy. The IR light reaching the surface of ATR crystal is completely reflected. When a sample is placed onto crystal surface, the IR beam penetrates the sample to a certain depth that depends on the angle of incidence of the beam and refractive indices of the ATR crystal as well as the sample itself. By measuring the intensity of the IR light that passed through the sample, ATR spectrum characteristic for that material can be determined. The ATR method enables testing viscous and liquid samples such as bitumen binders and usually does not require any special preparations [9], [10]. In the IBDiM study ALPHA FTIR Bruker Optics device was used with the diamond ATR crystal, which measures the ATR absorbance within the broad spectrum of wave numbers from 7500 cm^{-1} up to 375 cm^{-1} at the resolution of at least 2 cm^{-1} and accuracy up to 0.01 cm^{-1} [11]. Fig. 1 presents the FTIR device with an ATR module.

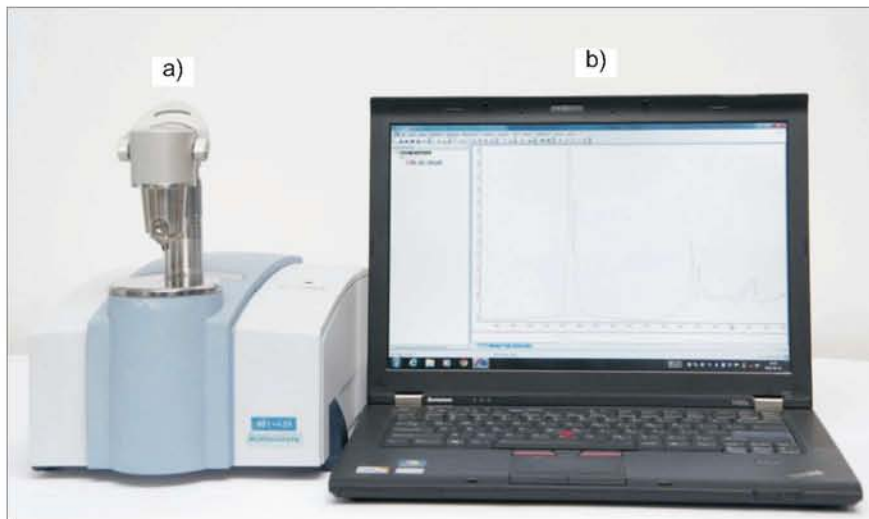
Bitumen in the form of a drop with a mass circa 2-3 g was prepared for testing according to the ATR method. The sample was directly placed in the centre of the measurement window and it was pressed against it in order to achieve a full contact between surfaces. The closer contact between the sample and measurement window, the stronger signal reaches the detector, followed by the noise decrease and reduction of measurement interference caused by e.g. microscopic air bubbles on the surface of

spowodowanych np. mikroskopijnymi pęcherzykami powietrza na powierzchni próbki badawczej. Procedura skanowania próbki obejmowała 24-krotny pomiar w zakresie liczby falowej od 4000 do 400 cm^{-1} przy rozdzielczości 4 cm^{-1} i uśrednienie otrzymanych wyników. W efekcie pomiaru powstało uśrednione widmo ATR, które następnie poddano analizie przy pomocy odpowiedniej procedury analitycznej.

testing sample. The procedure for sample scanning consisted of 24 repeated measurements within wave numbers from 4000 cm^{-1} to 400 cm^{-1} at resolution of 4 cm^{-1} and averaging of obtained results at each discrete wave number. Finally, the averaged ATR spectrum was subjected to analysis by means of an appropriate analytical procedure.

Fig. 1. FTIR device with an ATR module (a) and a notebook computer (b) showing result of measurements

Rys. 1. Aparat FTIR z modulem ATR (a) oraz notebook (b) prezentujący wynik pomiarów



2.2. METODOLOGIA

Istnieje szereg metod badań pośrednich służących oznaczeniu rodzaju i stopnia modyfikacji lepiszcza asfaltowego. Większość wymaga jednak specjalnego przygotowania próbek i jest obciążona potencjalnym błędem, szczególnie w przypadku badań nowych materiałów, dla których nie zostały jeszcze przeprowadzone szerokie badania wstępne. FTIR jest metodą bezpośrednią, w której przygotowanie próbki nie jest skomplikowane, a samo oznaczenie trwa najwyżej kilka minut. Analiza i sposób interpretacji wyników wymaga jednak pewnej wiedzy i metodologii analitycznej, ale te elementy są bardzo dobrze udokumentowane w literaturze fachowej. Polimery, w tym SBS, są zazwyczaj proste do zidentyfikowania za pomocą widma FTIR i znajdują się zwykle w pasmach przy liczbie falowej 966 i 700 cm^{-1} . Według niektórych naukowców metoda FTIR może być zatem z powodzeniem stosowana zamiennie z tradycyjnie wykonywanym badaniem ciągliwości [12].

Po przeprowadzeniu oznaczeń FTIR w warunkach laboratoryjnych, do analizy wyników badań wykorzystano metodologię wypracowaną przez Zespół [13]. Metoda ta obejmuje następujące kroki:

- 1) uzyskanie widma absorbancji ATR na sprawdzonym urządzeniu z eliminacją widma tła (ang. *background scan*),

2.2. METHODOLOGY

There are several indirect tests aimed at characterizing types and degrees of bitumen binder modification. However, most of them require specially prepared samples and are prone to potential errors, especially in case of testing new materials without prior preliminary test results. FTIR is a direct method which requires a straightforward sample preparation, and FTIR test takes only several minutes. However, a certain knowledge and experience are indispensable for interpreting test results. Still, that subject has been very well covered in the pertinent literature. Polymers, including SBS, are usually easy to identify with the use of the FTIR spectrum and they appear in bands with wave numbers 966 cm^{-1} and 700 cm^{-1} . Therefore, according to some scientists, the FTIR method can effectively interchange standard tests assessing the SBS presence and concentration, such as ductility test [12].

In the research, having determined FTIR characteristics in laboratory conditions, the methodology prepared by the Team [13] has been adopted for the analysis of test results. That method includes the following steps:

- 1) obtaining the absorbance ATR spectrum with the use of a reliable device with enabled background removal,

2) analiza widma ATR:

- a) korekcja linii bazowej (ang. *baseline correction*) – polega na wyrównaniu narastającego natężenia widma do hipotetycznej linii prostej lub łamanej,
- b) filtr wygładzający (ang. *smoothing*) – ma na celu ograniczenie tzw. szumu sygnałowego objawiającego się nierówną charakterystyką widma (nie wpływa zasadniczo na analizę widma),
- c) korekcja ATR – funkcja odpowiedzialna za ograniczenie/eliminację szumów charakterystycznych dla metody ATR,
- d) całkowanie w ustalonych przedziałach widma absorpcji ATR – całkowanie numeryczne obszaru pod krzywą opisującą widmo w danym przedziale liczb falowych,
- e) obliczenie znormalizowanych indeksów produktów utleniania i/lub polimerów (tzw. indeksów grup funkcyjnych):

- indeks grup aromatycznych:

$$I_{AR} = I_{1600} = AR_{1600} / \sum AR_{\bar{\nu}},$$

- indeks grup karbonylowych:

$$I_{CO} = I_{1700} = AR_{1700} / \sum AR_{\bar{\nu}},$$

- indeks grup sulfotlenkowych:

$$I_{SO} = I_{1030} = AR_{1030} / \sum AR_{\bar{\nu}},$$

- indeks grup polibutadienowych:

$$I_{PB} = I_{966} = AR_{966} / \sum AR_{\bar{\nu}},$$

- indeks grup polistyrenowych:

$$I_{PS} = I_{700} = AR_{700} / \sum AR_{\bar{\nu}},$$

w których:

I_{xxx} – indeks grupy funkcyjnej zlokalizowanej przy wzniesieniu o liczbie falowej $xxx \text{ cm}^{-1}$,

AR_{xxx} – pole powierzchni pod widmem absorpcji ATR w przedziale (paśmie) właściwym dla danej grupy funkcyjnej,

$\sum AR_{\bar{\nu}}$ – suma pól powierzchni dla grup funkcyjnych, do których odbywa się normalizowanie indeksu.

2.3. PRÓBKII DO BADAŃ

Do badań wykorzystano dwa rodzaje asfaltów bazowych różniących się pochodzeniem (źródło 1 oraz 2). Do asfaltów bazowych dodano ściśle kontrolowaną ilość polimeru SBS w wielkości 2% i 4%. W rezultacie uzyskano trzy poziomy modyfikacji: 0%, 2% i 4% polimeru. Tak przygotowane

2) the analysis of the ATR spectrum:

- a) the baseline correction – consists in an alignment of an increasing spectral intensity towards a hypothetical straight or a broken line,
- b) the smoothing filter – to mitigate a signal noise that causes an uneven spectral characteristic (it does not influence the spectral analysis),
- c) the ATR correction – a function responsible for the limitation/elimination of noises typical for the ATR method,
- d) integrating the absorbance ATR spectrum in specific intervals – numerical integrating of several areas under the ATR spectrum,
- e) calculating normalized indices of oxidation products and/or polymers (so-called indices of functional groups):

- the index of aromatic groups:

$$I_{AR} = I_{1600} = AR_{1600} / \sum AR_{\bar{\nu}},$$

- the index of carbonyl groups:

$$I_{CO} = I_{1700} = AR_{1700} / \sum AR_{\bar{\nu}},$$

- the index of sulfoxide groups:

$$I_{SO} = I_{1030} = AR_{1030} / \sum AR_{\bar{\nu}},$$

- the index of polybutadiene groups:

$$I_{PB} = I_{966} = AR_{966} / \sum AR_{\bar{\nu}},$$

- the index of polystyrene groups:

$$I_{PS} = I_{700} = AR_{700} / \sum AR_{\bar{\nu}},$$

where:

I_{xxx} – an index of a functional group placed at a peak of wave number $xxx \text{ cm}^{-1}$,

AR_{xxx} – the area under ATR spectrum in an interval (band) characteristic of a given functional group,

$\sum AR_{\bar{\nu}}$ – the sum of areas for considered functional groups.

2.3. SAMPLE PREPARATION

Two types of base bitumens were used in this study (the sources 1 and 2). Strictly controlled amounts of SBS polymer coming to 2% and 4% were added to them. Consequently, three levels of polymer modification were obtained: 0%, 2% and 4%. The binders prepared in this way were subjected to two ageing procedures, namely the Rolling Thin Film Oven Test RTFOT, i.e. simulation of binder ageing occurring during bitumen mix production and pavement construction, as well as the Pressure Ageing

lepiszczą zostały poddane różnym procesom starzenia. Wykorzystano metodę RTFOT (ang. *Rolling Thin Film Oven Test*), czyli symulację starzenia technologicznego oraz PAV (ang. *Pressure Ageing Vessel*), czyli symulację przyspieszonego starzenia eksploatacyjnego lepiszcza asfaltowego [14, 15]. Biorąc pod uwagę różne warianty przygotowania próbki oraz różne kombinacje i krotności procedury starzenia, uzyskano rozbudowany zestaw próbek do dalszych badań. Nadano im oznaczenie według schematu: A_B_C.D, w którym A oznacza symbol asfaltu bazowego (1 lub 2), B – ilość dodatku polimerów (0%, 2% lub 4% zawartości), C – sposób postarzenia asfaltu (0A – brak starzenia, 1R – starzenie RTFOT, 1P – starzenie próbek w RTFOT, a następnie w PAV oraz 2P – czyli starzenie próbek w RTFOT oraz dwukrotnie w PAV). Symbol D oznacza kolejny numer próbki w danym zestawie. Przykładowo, próbka z symbolem „1_2_1P.1” będzie oznaczała, że jest to pierwsza próbka badawcza z pierwszego asfaltu bazowego, o zawartości polimerów 2%, starzonego za pomocą procedury RTFOT i PAV. Na cele niniejszej pracy wykonano kilkaset pojedynczych oznaczeń na urządzeniu FTIR.

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. ZAWARTOŚĆ POLIMERÓW W ASFALCIE

3.1.1. Asfalty bazowe modyfikowane w laboratorium

Po przeprowadzeniu badań ATR FTIR na próbkach asfaltów zidentyfikowano obecność polimerów na podstawie wykresów. Rys. 2 i 3 przedstawiają przykładowe widma dla dwóch asfaltów bazowych z różną zawartością polimerów (dla próbek niepoddanych starzeniu). Można z łatwością zaobserwować wzrost zakresu widma w okolicy pasma 700 cm^{-1} oraz 966 cm^{-1} , czyli obszarów związanych z występowaniem polimerów w badanej próbce asfaltu. W zależności od ilości zastosowanego polimeru wzniesienia na wykresach dla obydwu rodzajów asfaltów są wyższe i wyraźniejsze. Sam wykres widma absorbancji ATR jest zatem wystarczający do odpowiedzi na pytanie, czy badane asfalty zostały zmodyfikowane oraz który zawiera więcej lub mniej polimerów SBS.

Po wykonaniu operacji analitycznych na widmach ATR można wyznaczyć wartości indeksów konkretnych pasm. Do obliczenia powierzchni normalizujących przyjęto wszystkie znaczące pola pod widmem absorbancji ATR

Vessel PAV, i.e. the simulation of accelerated in-service ageing of bitumen binder [14, 15]. Having taken into consideration different variants of preparing the sample and various combinations as well as multiplication factors of the ageing procedure, an extensive set of samples for further tests was obtained. Test samples were named according to the scheme: A_B_C.D, where A denotes the symbol of base bitumen (1 or 2), B – the amount of polymer (0%, 2% or 4%), C – the ageing conditioning (0A – no ageing, 1R – RTFOT ageing, 1P – ageing samples in RTFOT and then in PAV, as well as 2P – ageing samples in RTFOT and then two times in PAV). D refers to a consecutive replicate within given sample set. For instance, a sample marked with a symbol “1_2_1P.1” would indicate the first test sample out of the first base bitumen with the 2% polymer content aged through the procedures RTFOT and PAV. Several hundred individual tests with the use of FTIR device have been carried out to meet the needs of the present research.

3. TESTING RESULTS

3.1. POLYMER CONTENT IN BITUMENS

3.1.1. Base bitumens modified in laboratory conditions

Having performed ATR FTIR tests of bitumen samples, the presence of polymers has been assessed using IR spectra. Fig. 2 and 3 present exemplary spectra of two base bitumens with different polymer content (for samples not subjected to ageing). The spectrum peak in the vicinity of 700 cm^{-1} and 966 cm^{-1} bands, i.e. areas related to the presence of polymers, can be easily observed. The significance and height of the spectrum peaks for both types of bitumen depend on the amount of applied polymer. Accordingly, the absorbance IR spectrum by itself is enough to answer a question whether tested bitumens have been modified and which one contains more or less SBS polymers.

Having completed analytical operations on ATR spectra, index values of specific bands can be determined. In the research all significant areas under the absorbance IR spectrum of bitumen have been used for calculations of normalized area and marked with I(all). Fig. 4 and 5 depict selected indices related to SBS polymer (I700 and I966). Solid points on those diagrams denote mean values, while individual measurements are represented by unfilled points. An obvious index increase along with an increase

asfaltu, co oznaczone zostało poprzez I(all). Rys. 4 i 5 przedstawiają wybrane indeksy związane z polimerem SBS (I700 oraz I966). Na tych wykresach zaczerpnięte punkty oznaczają wartości średnie, a indywidualne pomiary są reprezentowane przez punkty niewypełnione. Na wykresach można zauważyć, że indeksy wzrastają wyraźnie wraz ze wzrostem zawartości polimeru dla obu asfaltów bazowych w stanie niestaryzonym. Przy braku polimeru w asfalcie indeksy są bliskie zeru, a następnie rosną prawie liniowo. Obserwacja ta jest szczególnie widoczna w przypadku asfaltu bazowego 2. Przy najwyższej zawartości polimeru zaobserwowano również większy rozrzut wyników badań w przypadku obu asfaltów.

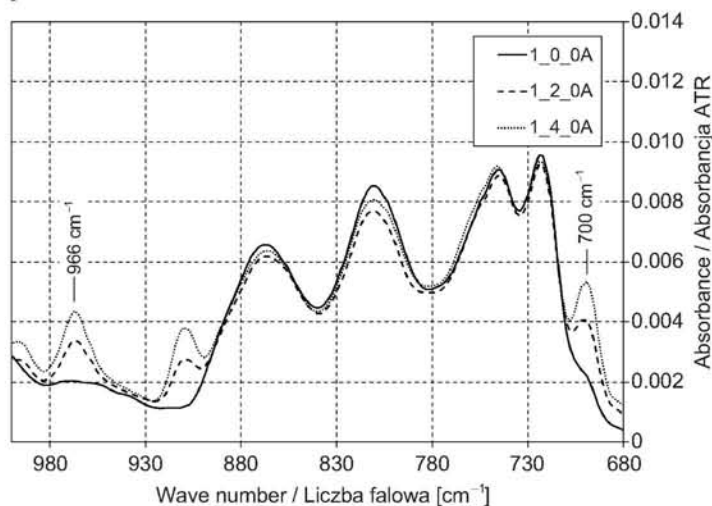


Fig. 2. Spectra ATR of base bitumen 1 with 0%, 2% and 4% polymer content

Rys. 2. Widma ATR asfaltu bazowego 1 z zawartością 0%, 2% i 4 % polimeru

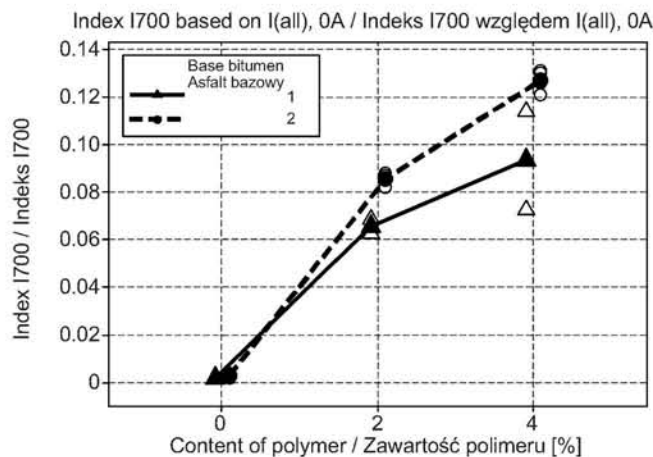


Fig. 4. Index of polystyrene groups as a function of polymer content and type of base bitumen (no ageing)

Rys. 4. Indeks grup polistyrenowych w funkcji zawartości polimeru i rodzaju asfaltu bazowego (bez starzenia)

in polymer content for both base bitumens in a non-aged state can be noticed. A lack of polymer in bitumen causes indices close to zero, and then indices increase almost linearly. That phenomenon is particularly noticeable in case of base bitumen 2. Likewise, with the highest polymer content greater scatter of test results of both bitumens has been observed.

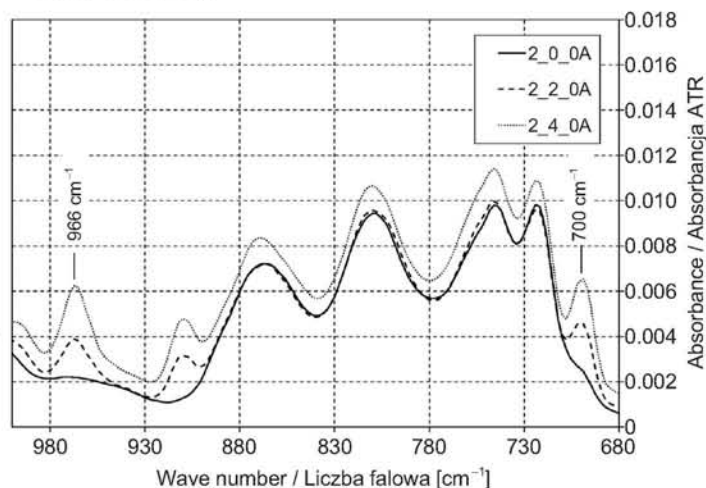


Fig. 3. Spectra ATR of base bitumen 2 with 0%, 2% and 4% polymer content

Rys. 3. Widma ATR asfaltu bazowego 2 z zawartością 0%, 2% i 4 % polimeru

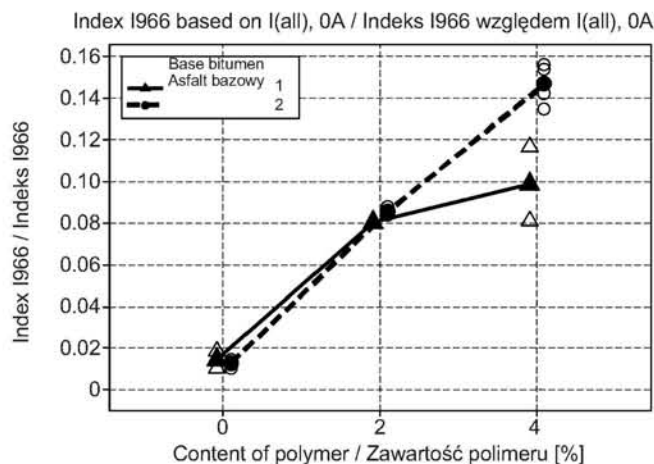


Fig. 5. Index of polybutadiene groups as a function of polymer content and type of base bitumen (no ageing)

Rys. 5. Indeks grup polibutadienowych w funkcji zawartości polimeru i rodzaju asfaltu bazowego (bez starzenia)

3.1.2. Asfalty komercyjne

W celach porównawczych przeprowadzono oznaczenia na kilku wybranych asfaltach komercyjnych (ze źródeł oznaczonych od 3 do 11), o deklarowanej przez producenta (ale niesprawdzonej i niepotwierdzonej) zawartości polimeru. Próbkę nie były poddane starzeniu. Przykładowo zaprezentowano wyniki trzech asfaltów:

- 8_W_0A – asfalt modyfikowany PMB 45/80-80 (wysoka zawartość polimerów),
- 9_Ś_0A – asfalt modyfikowany PMB 65/105-60 (średnia zawartość polimerów),
- 11_N_0A – asfalt modyfikowany PMB 45/80-55 (niska zawartość polimerów).

Na Rys. 6 przedstawiono widma absorbancji ATR tych lepiszczy oraz w celach porównawczych asfalt bazowy 2 bez modyfikacji, opisany wcześniej w punkcie 3.1.1. Zauważalna jest dobra zależność stopnia modyfikacji od wielkości wzniesienia na analizowanych pasmach. Lepiszczka modyfikowane mają znacząco większe wzniesienia w tych obszarach w porównaniu do widma niemodyfikowanej próbki z asfaltu bazowego 2 (2_0_0A).

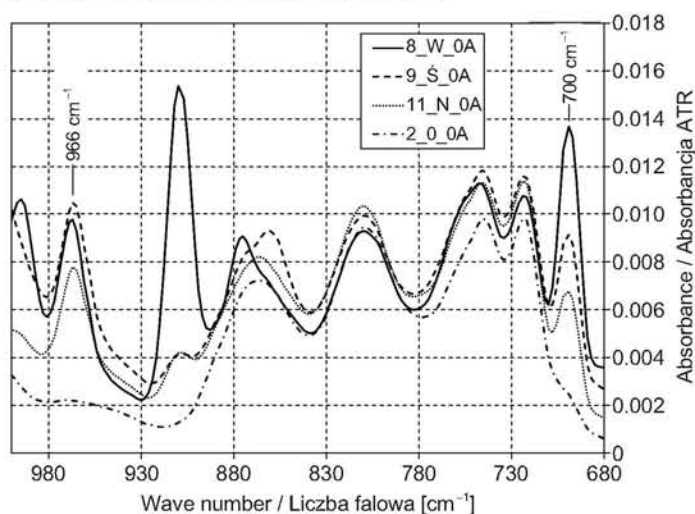


Fig. 6. Exemplary spectra for commercial bitumens with different degrees of polymer modification

Rys. 6. Przykładowe widma dla asfaltów komercyjnych o różnym stopniu modyfikacji polimerami

3.2. STARZENIE ASFALTÓW NIEMODYFIKOWANYCH

Na dalszym etapie pracy badawczej analizowane asfalty bazowe niemodyfikowane zostały poddane zabiegom starzeniowym. Wykorzystano różne metody i kombinacje

3.1.2. Commercial bitumens

For comparison purposes testing of some selected commercial bitumens (from sources marked from 3 to 11) with declared polymer content by their producer (but neither checked nor confirmed) have been carried out. The samples have not been subjected to any ageing. As an example, here are the results of three bitumens:

- 8_W_0A – modified bitumen PMB 45/80-80 (the high polymer content),
- 9_Ś_0A – modified bitumen PMB 65/105-60 (the medium polymer content),
- 11_N_0A – modified bitumen PMB 45/80-55 (the low polymer content).

Fig. 6 depicts absorbance IR spectra of those binders and for comparison purposes – the base bitumen 2 without modification previously described in part 3.1.1. The evident dependency of degrees of polymer modification on peaks of analyzed bands may be noticed. Certainly, modified binders have considerably greater peaks in those areas in comparison with a spectrum of non-modified sample from base bitumen 2 (2_0_0A).

3.2. AGEING OF NON-MODIFIED BITUMENS

In the further step of this study the base non-modified bitumens being subjects to analyses were put to ageing conditioning. Several methods and simulation combinations of ageing leading to bitumen oxidation were applied. The main products of bitumen oxidation are chemical functional groups of carbonyl and sulfoxide. The increase of their content in a tested bitumen can be observed through the growth of absorbance areas with 1030 cm^{-1} (sulfoxide groups) and 1700 cm^{-1} (carbonyl groups). The exemplary absorbance ATR spectra of non-modified bitumens may be seen on Fig. 7 with marked the above mentioned products of ageing. Depending on a type of an applied ageing method (1R, 1P and 2P), spectra peaks of base bitumen are higher and clearer in comparison with non-aged bitumen. The highest peaks for both areas can be observed for the method 2P (double PAV), then 1P (single PAV) and 1R (that is the method RTFOT by itself). Outlining the ageing changes was the next step of analysis. Fig. 8 and 9 illustrate the results. The highest peak to the both base bitumens occurred in case of the method 2P, but it was lower for other ageing methods. In case of the ageing method RTFOT the peak was minimal, regardless of the type of base bitumen. Accordingly, it has been proved that

symulacji starzenia prowadzące do utleniania asfaltu. Głównymi produktami utleniania asfaltu są chemiczne grupy funkcyjne karbonylowe i sulfotlenkowe. Zwiększenie ich zawartości w badanym asfalcie można zaobserwować poprzez zwiększenie obszarów absorpcji przy 1030 cm^{-1} (tzw. grupy sulfotlenkowe) oraz 1700 cm^{-1} (grupy karbonylowe). Na Rys. 7 przedstawiono przykładowe widma absorpcji ATR asfaltów niemodyfikowanych, na których wyróżniono obszary dotyczące wspomnianych produktów starzenia. W zależności od rodzaju zastosowanej metody starzenia (1R, 1P i 2P) wzniesienia na widmach dla asfaltu bazowego postarzonego były wyższe i wyraźniejsze w stosunku do asfaltu niestarzonego. Największe wzniesienia dla obydwu obszarów dało się zauważyć przy metodzie 2P (podwójny PAV), następnie 1P (pojedynczy PAV) i 1R (sama metoda RTFOT). Następnym etapem analizy było wyznaczenie zmian starzeniowych. Wyniki zaprezentowano na Rys. 8 i 9. Największy wzrost obu indeksów dla obydwu asfaltów bazowych nastąpił w przypadku metody 2P i był mniejszy dla innych metod starzenia. W przypadku metody starzenia RTFOT wzrost indeksu grup karbonylowych był minimalny, niezależnie od rodzaju asfaltu bazowego. Wykazano zatem, że metoda FTIR umożliwia ocenę stopnia utlenienia (czyli postarzenia) asfaltu, a więc może być formą sprawdzenia jego jakości. Chodzi tu np. o przypadek dostarczenia przez producenta asfaltu zadeklarowanego jako produkt niestarzony.

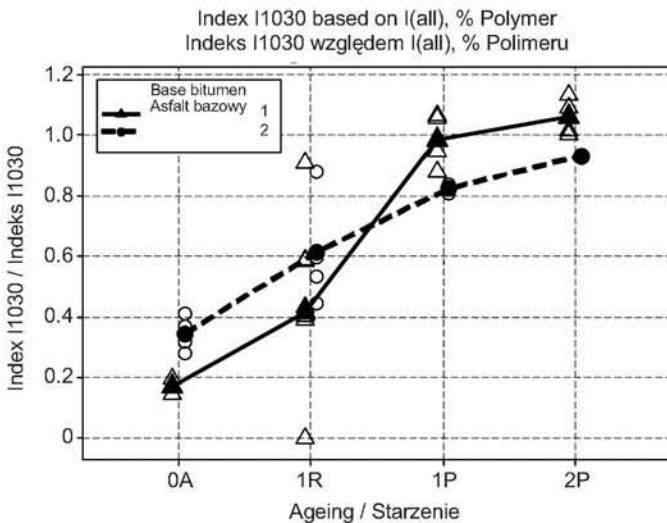


Fig. 8. Index of the sulfoxide group as a function of ageing method and base bitumen

Rys. 8. Indeks grupy sulfotlenkowej w funkcji metody starzenia i asfaltu bazowego

the method FTIR enables the assessment of oxidation (i.e. ageing) degree of bitumen. Consequently, it could be used as a tool for checking binder quality. For instance, it is about the case of a bitumen supply declared by its producer as a non-aged product.

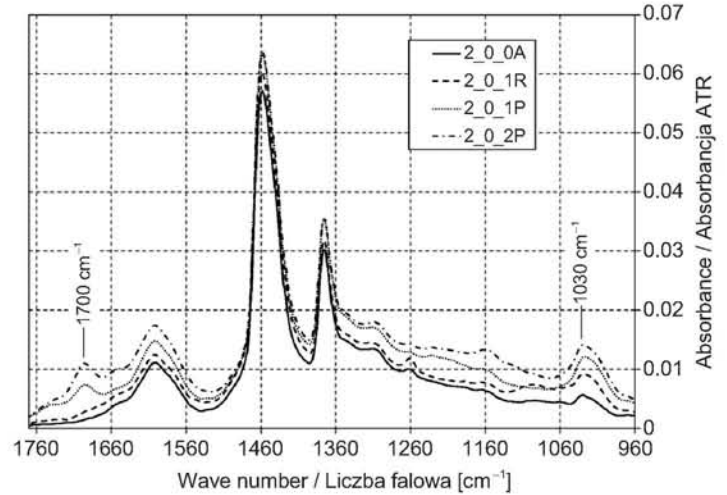


Fig. 7. Exemplary spectra for base bitumen 2 (without polymer) after different ageing methods

Rys. 7. Przykładowe widma dla asfaltu bazowego 2 (bez polimeru) po różnym sposobie starzenia

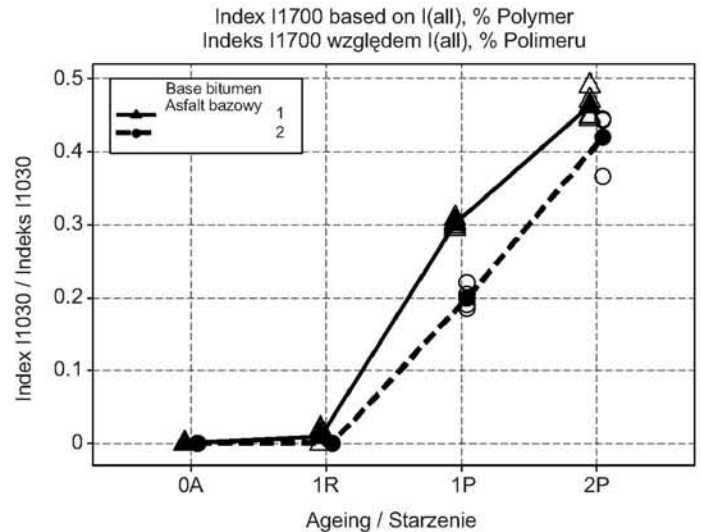


Fig. 9. Index of the carbonyl group as a function of ageing method and base bitumen

Rys. 9. Indeks grupy karbonylowej w funkcji metody starzenia i asfaltu bazowego

3.3. WPŁYW DODATKU POLIMERÓW NA STARZENIE ASFALTU

Kolejnym etapem pracy w laboratorium było postarzenie próbek asfaltu bazowego wybranymi metodami po dodaniu do niego polimeru. Poniżej zestawiono wyniki oznaczeń dla asfaltów modyfikowanych polimerami po różnych zabiegach symulacji starzenia. Rys. 10-11 przedstawiają zależności dla asfaltu bazowego 1, natomiast Rys. 12-13 dla asfaltu bazowego 2. Można zauważyć, że zawartość polimerów ma różny wpływ na proces utleniania w zależności od pasma widma. W obrębie liczby falowej 1700 cm^{-1} , tj. dla grup karbonylowych, brak jest wyraźnego wpływu niezależnie od rodzaju asfaltu bazowego. W przypadku grup sulfotlenkowych, tj. dla pasma 1030 cm^{-1} da się już wykazać pewną zależność. W przypadku asfaltu bazowego 2 indeksy maleją wraz ze wzrostem zawartości polimeru, co jest szczególnie widoczne w starzeniu metodą RTFOT. Zaobserwowano przeciwutleniający wpływ polimerów w asfaltach modyfikowanych (ang. *antioxidant*). Wyniki badań IBDiM dla asfaltu bazowego 2 potwierdziły zatem wnioski wyciągnięte przez Lu i Isacson w badaniach [16], w których wykazali oni, że polimery SBS mogą wpływać na zwiększenie odporności na powstawanie sulfotlenków oraz że nie wpływają na tworzenie się grup karbonylowych.

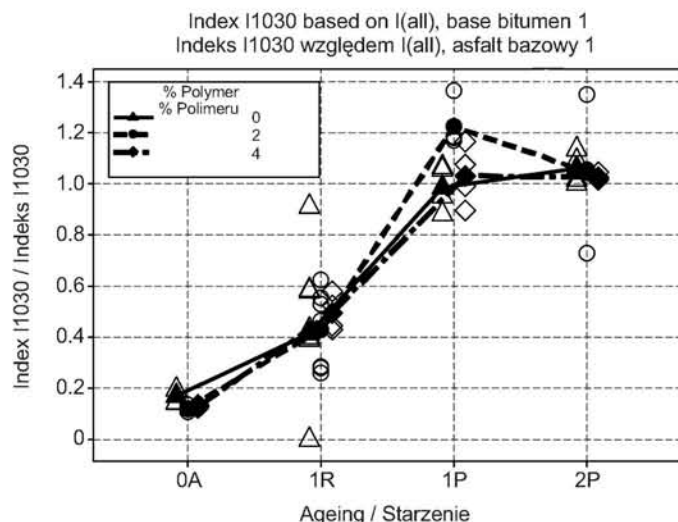


Fig. 10. Index of the sulfoxide group as a function of ageing method and with different polymer content

Rys. 10. Indeks grupy sulfotlenkowej w funkcji metody starzenia i przy różnej zawartości polimeru

3.3. IMPACT OF POLYMER ADDITIVES ON AGEING OF BITUMENS

The next step of this study was ageing samples of base bitumen with polymer additives using selected methods in laboratory conditions. Below the results of the identification of polymer modified bitumens after various treatments of the ageing simulation can be found. Fig. 10 and 11 show dependencies for base bitumen 1, whereas Fig. 12 and 13 for base bitumen 2. It can be noticed that the amount of polymers has different impact on the oxidation process depending on a spectral region. There is no evident impact regardless the type of base bitumen within the wave number 1700 cm^{-1} , i.e. for carbonyl groups. But in case of sulfoxide groups, i.e. for the band 1030 cm^{-1} , certain dependence may be observed. In case of base bitumen 2 indices diminish with an increase in polymer content. It is noticeable, first of all, in case of ageing with the use of the method RTFOT. Remarkably enough, the antioxidant impact of polymers on modified bitumens has been observed. Accordingly, testing results of IBDiM for base bitumen 2 have confirmed conclusions of Lu and Isacson in their study [16], pointing out that polymers SBS can influence the increase in resistance to the development of sulfoxides, but do not affect the development of carbonyl groups.

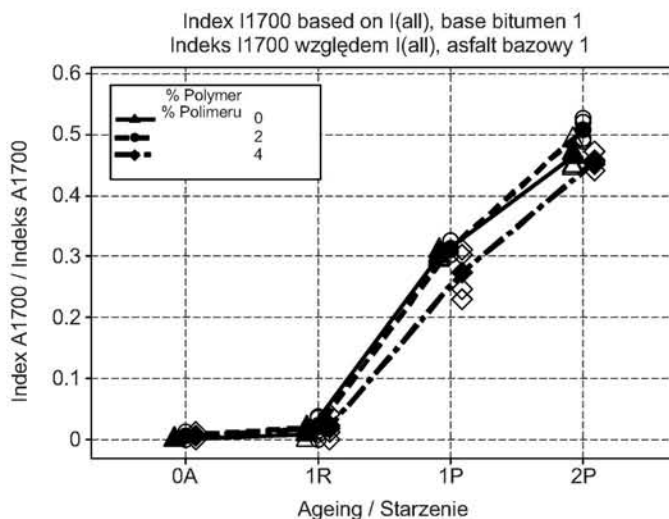


Fig. 11. Index of the carbonyl group as a function of ageing method and polymer content

Rys. 11. Indeks grupy karbonylowej w funkcji metody starzenia i zawartości polimeru

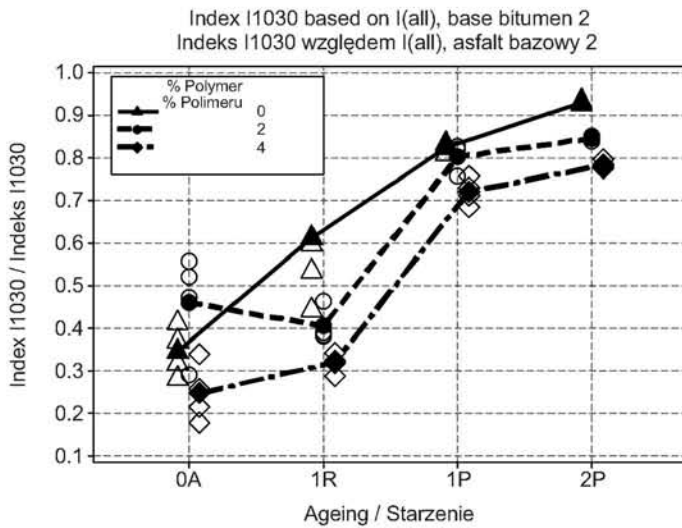


Fig. 12. Index of the sulfoxide group as a function of ageing method and polymer content

Rys. 12. Indeks grupy sulfotlenkowej w funkcji metody starzenia i zawartości polimeru

4. WNIOSKI

Badania lepischer asfaltowych w urządzeniu FTIR ATR są stosunkowo łatwe do przeprowadzenia, dają bogate możliwości badawcze, nie wymagają zazwyczaj specjalnego przygotowania próbki, a pojedyncze oznaczenie trwa zdecydowanie krócej niż jakiegokolwiek inne badanie materiału asfaltowego. Metoda FTIR ATR wymaga jednak zaawansowanych metod numerycznych i szerszej wiedzy przy analizie otrzymanych wyników badań. W pracy badawczej, stosując metodę FTIR ATR, wyznaczono obecność produktów utlenienia (starzenia) asfaltów oraz obecność modyfikatorów. Zaprezentowana metodyka może stanowić procedurę wstępnej oceny jakości asfaltu, poprzedzającej rozszerzone badania, w przypadku wykrycia materiału o wątpliwych parametrach. Zautomatyzowanie procesu przetwarzania danych może doprowadzić do upowszechnienia metody oceny.

Badania prowadzone w IBDiM potwierdziły możliwość praktycznego zastosowania urządzenia FTIR jako uproszczonej metody kontroli asfaltów. Kolejnym etapem prac związanych ze spektroskopią w podczerwieni w badaniach lepischer asfaltowych będzie dopracowanie metodyki ustalenia konkretnej ilości i rodzaju zastosowanego modyfikatora. Przeprowadzona zostanie analiza skuteczności wykrywania ilościowego i jakościowego polimerów poprzez porównanie metody FTIR z dotychczas stosowanymi metodami badań. Należy poddać analizie inne obszary widma

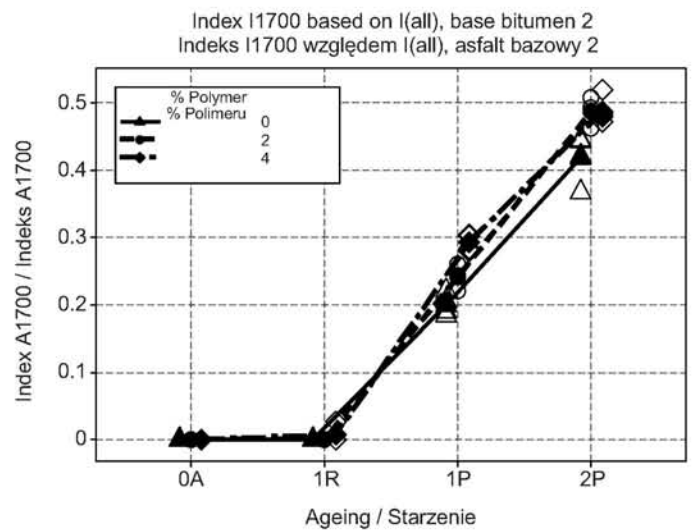


Fig. 13. Index of the carbonyl group as a function of ageing method and polymer content

Rys. 13. Indeks grupy karbonylowej w funkcji metody starzenia i zawartości polimeru

4. CONCLUSIONS

Testing bitumen binders with the FTIR device is relatively straightforward to perform since it typically does not require any special preparations of samples. Moreover, individual measurements are shorter than any other tests of bitumen material. However, the FTIR ATR method requires some advanced numerical techniques and a specific knowledge for analyzing the results. This study focused not only on the presence of the oxidation (ageing) products of bitumens but also on the presence of modifiers. Presented methodology can be applied as an additional assessment in case of detecting a material of questionable parameters. Automating the data processing procedure may contribute to the popularization of this assessment method.

The experiments performed by the IBDiM have confirmed the possibility of practical application of the FTIR device as a simplified method for verifying quality of bitumen binders. The next steps will include refining the methodology of determining specific amount and type of potential modifier. Such an approach will be compared with existing methods for quantitative and qualitative detection of polymers in binders. Furthermore, some other spectra areas, which are typical for the polyester and polybutadiene groups, will also be examined. The ATR FTIR method is therefore a desirable one because it can effectively complement the existing, typically expensive

absorbancji ATR charakterystyczne z uwagi na występowanie grup polistyrenowych i polibutadienowych. Metoda oceny jakości lepiszcza asfaltowego z użyciem techniki FTIR ATR jest zatem metodą pożądaną, gdyż może stanowić skuteczne uzupełnienie obecnych, kosztownych i złożonych metod badawczych do oceny mechanicznych właściwości lepiszcza asfaltowego. Metoda ta może stać się standardową procedurą sprawdzającą w przypadku kontroli wewnętrznej i zewnętrznej w ramach systemu zapewnienia jakości producenta asfaltu lub jego odbiorcy.

BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- [1] *Coates J.*: Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, in: Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000, 10815-10837
- [2] *Zofka A.* et al.: Report S2-R06B-RW-1: Evaluating Applications of Field Spectroscopy Devices to Fingerprint Commonly Used Construction Materials. Transportation Research Board, Washington DC, 2012
- [3] *Stuart B.*: Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2004
- [4] *Nasrazadani S., Mielke D., Springfield T., Ramasamy N.*: Practical applications of FTIR to characterize paving materials, FHWA/TX-11/0-5608-1, 2010
- [5] *Yut I., Zofka A.*: Fingerprinting of Chemical Admixtures in Fresh Portland Cement Concrete by Portable Infrared Spectrometer. Journal of the Transportation Research Board, **2290**, 2012, 1-9
- [6] *Zofka A., Maliszewska D., Maliszewski M.*: Application of FTIR Technique to Bituminous Materials. Konferencja Naukowa Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN oraz Komitetu Nauki PZiTb, Krynica, Poland, wrzesień 2013, 317-324
- [7] *Paliukaite M., Vaitkus A., Zofka A.*: Influence of Bitumen Chemical Composition and Ageing on Pavement Performance. Baltic Journal of Road and Bridge Engineering, **10**, 1, 2015, 97-104
- [8] *Yut I., Zofka A.*: Correlation Between Rheology and Chemical Composition of Aged Polymer-Modified Asphalts. Construction and Building Materials, **62**, 2014, 109-117
- [9] *Harrick J.*: Internal Reflection Spectroscopy. Interscience Publishers, New York, 1967
- [10] Perkin Elmer Inc. FTIR Spectroscopy: attenuated total reflectance ATR. Technical note, www.perkinelmer.com
- [11] <http://www.bruker.com>
- [12] *Lu X., Isacsson U., Ekblad J.*: Phase Separation of SBS Polymer Modified Bitumens. Journal of Materials in Civil Engineering, **11**, 1, 1999, 51-57
- [13] *Yut I., Zofka A.*: Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Oxidized Polymer-Modified Bitumens. Applied Spectroscopy, **65**, 7, 2011, 765-770
- [14] *Kalabińska M., Pilat J., Radziszewski P.*: Influence of short and long term ageing process on properties of bitumens produced in Poland. Roads and Bridges - Drogi i Mosty, **1**, 4, 2002, 57-76
- [15] *Słowik M., Adamczak P.*: Evaluation of short-term ageing influence on the properties of SBS elastomer modified road bitumens. Roads and Bridges - Drogi i Mosty, **6**, 1, 2007, 41-58
- [16] *Lu X., Isacsson U.*: Chemical and Rheological Evaluation of Ageing Properties of SBS Polymer Modified Bitumens. Fuel, **77**, 9-10, 1998, 961-972