

Grażyna GAŁĘZOWSKA<sup>2</sup>, Joanna PODWYSOCKA<sup>1</sup>, Marian KAMIŃSKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Chemicznej,  
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk,

e-mail: [mknkj@chem.pg.gda.pl](mailto:mknkj@chem.pg.gda.pl)

<sup>2</sup>Gdański Uniwersytet Medyczny, Wydział Nauk o Zdrowiu z oddziałem Pielęgniarstwa  
i Instytutem Medycyny Morskiej i Tropikalnej, Zakład Toksykologii Środowisk,

ul. Powstania Styczniowego 9b, 81-519 Gdynia,

e-mail: [grazynagalczowska@gumed.edu.pl](mailto:grazynagalczowska@gumed.edu.pl)

## Badania nad możliwością wykorzystania chromatografii wykluczania do identyfikacji i oznaczania modyfikatorów w masie bitumicznej i nawierzchni asfaltowej

**Streszczenie:** Zapotrzebowanie na asfalty modyfikowane wzrasta ze względu na szybkie tempo rozwoju infrastruktury w kraju. Konieczne jest, więc opracowanie obiektywnego parametru określającego zawartość modyfikatora w masie bitumicznej, czy nawierzchni asfaltowej. W aktualnej normie PN EN 14023, dotyczącej zasad klasyfikacji asfaltów modyfikowanych polimerami, oznaczanie zawartości modyfikatora nie jest parametrem wymagany. Masa bitumiczna modyfikowana jest droższa o około 20-25% od materiałów „klasycznych”. W związku z tym, istnieje prawdopodobieństwo stosowania modyfikatorów w niższej od wymaganej ilości do tworzenia nawierzchni drogowych. Stąd ważna jest umiejętność oznaczania zawartości modyfikatora w lepiszczu zastosowanym do wykonania mieszanki bitumiczno mineralnej oraz w nawierzchni drogi. W pracy przedstawiono przydatność techniki chromatografii wykluczania do rozdzielania modyfikatora od masy bitumicznej oraz oznaczenia zawartości modyfikatorów polimerowych w masach bitumicznych i asfaltach. Do badań wybrano dwa najpowszechniej stosowane modyfikatory asfaltów drogowych - kopolimer styren-butadien-styren (SBS) i styren-butadien (SB). Badano asfalty modyfikowane i niemodyfikowane oraz mieszanki mineralno - asfaltowe pobrane z różnych ulic Gdańska.

**Słowa kluczowe:** asfalt drogowy, modyfikatory asfaltu, styren-butadien - SB, styren-butadien-styren - SBS, chromatografia wykluczania – GPC-SEC

## Determination of polymer modifiers in bitumen and road asphalt by size exclusion chromatography

**Abstract:** Demand for modified asphalt road increases due to fast development of the infrastructure. Therefore it is necessary to elaborate a reliable parameter which would indicate the modifier content in a given asphalt sample. The currently used standard PN EN 14023, which spells out the rules of classification for polymer modified asphalts, does not require the determination of the content of a modifier in bitumen and in road pavement. Modified asphalts are about 20 to 25% more expensive as compared to traditional asphalts. Such cost difference creates a very likely scenario of tampering with the pavement composition by lowering the required content of modified asphalt. In this study we describe the application of High Performance Size Exclusion Chromatography for separation of modifier and bitumen with the determining of the content of polymer modifiers of the content of a modifier in bitumen and in road pavement. Two most commonly used modifiers of paving asphalts, namely, styrene-butadiene-styrene (SBS) and styrene-butadiene (SB) copolymers as well as modified asphalts, non-modified asphalts and the mixtures of asphalt and mineral aggregates sampled from various streets in the city of Gdansk were investigated.

**Key words:** polymer modifiers, styrene-butadiene (SB), styrene-butadiene-styrene (SBS), road asphalts, bitumen, size exclusion chromatography

## 1. Wstęp (Introduction)

Asfalty to materiały należące do grupy tworzyw termoplastycznych i lepkosprężystych. Ogrzewane mięknią przechodząc stopniowo z konsystencji stałej do ciekłej, natomiast pod wpływem oziębiania w stan sprężysty, kruchy. W pośrednich warunkach temperaturowych asfalty wykazują właściwości zarówno cieczy lepkiej, jak również sprężystego ciała stałego. Właściwości asfaltu, mieszanki mineralno-asfaltowej oraz nawierzchni ulegają zmianom w funkcji temperatury i czasu trwania obciążenia. Ważne jest więc by zakres lepkosprężystości asfaltu był na tyle szeroki, aby w temperaturach osiąganych w czasie eksploatacji obiektu, nie zmieniał swojego stanu reologicznego. Celem modyfikacji asfaltu jest poprawa własności użytkowych mieszanek mineralno- asfaltowych oraz wydłużenie czasu eksploatacji nawierzchni drogowej. Wymaga to zwiększenia odporności nawierzchni na odkształcenia trwałe, pękanie, starzenie, zmęczenie, czy oddziaływanie czynników zewnętrznych. Metody poprawy właściwości mieszanek mineralno- asfaltowych, polegające na zwiększeniu kąta tarcia wewnętrznego mieszanki (zwiększenie udziału ziaren łamanych oraz frakcji grysowej) oraz optymalizacji zawartości i konsystencji lepiszcza nie są w stanie zapewnić nawierzchni wszystkich wymaganych właściwości, szczególnie w warunkach rosnącego obciążenia ruchem samochodowym [1].

Polska, jak wiele krajów, leży w klimacie niezbyt przyjaznym dla nawierzchni drogowych. Tradycyjne (konwencjonalne) asfalty nie są w stanie spełnić wszystkich wymagań użytkowników dróg. Uciążliwe dla kierowców są koleiny powstające w upalne lato wywołane przez powoli jadące samochody ciężarowe oraz spękania poprzeczne wywołane przez szybkie spadki temperatury w zimie. Jedną z najszerzej znanych na świecie metod przeciwdziałania powyższemu zjawiskom jest zastąpienie konwencjonalnego asfaltu – polimeroasfaltem.

Polimeroasfalt to asfalt drogowy zawierający określoną ilość modyfikatora w postaci polimeru, który został wprowadzony podczas procesu technologicznego zwanego modyfikacją [2]. W wyniku modyfikacji następuje połączenie polimeru i asfaltu. W konsekwencji, otrzymujemy produkt o właściwościach, które zwiększają odporność nawierzchni, na koleinowanie i pękanie. Zastosowanie polimeroasfaltów to głównie, jako nawierzchnia dróg obciążonych dużym i ciężkim ruchem, mostów, rond, skrzyżowań. Wraz z wprowadzaniem poliemoasfaltów wzrosła konieczność oznaczania modyfikatorów asfaltowych. Jest to jedno ze współczesnych zadań analitycznych dotyczących oznaczania składników skomplikowanych mieszanin. W takich przypadkach nieocenione są techniki chromatografii, a gdy zadanie dotyczy składników niskolotnych, bądź nielotnych – techniki chromatografii cieczowej. Stosowanie techniki chromatografii cieczowej jest szczególnie korzystne w przypadku oznaczania składu grupowego

asfaltów [3]. Również w przypadku oznaczania modyfikatorów zastosowanie techniki chromatografii cieczowej wydaje się być celowe.

Do tej pory opracowano procedurę oznaczania kopolimeru styren-butadien- styren (SBS), kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) oraz styrenu-butadienu (SB) z zastosowaniem techniki spektroskopii w podczerwieni (FTIR) [4]. Dodatkowo w literaturze istnieją doniesienia o możliwości wykorzystania chromatografii wykluczania (GPC/SEC) w tego typu analizach [5]. Jest to spowodowane wysokimi masami molekularnymi stosowanych polimerów. Technika chromatografii cienkowarstwowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym wydaje się być również przydatna do oznaczania modyfikatorów, jednak jej podstawowe zastosowanie to oznaczanie składu grupowego. Obecnie w normie PN EN 14023 [6], dotyczącej zasad klasyfikacji asfaltów modyfikowanych polimerami, oznaczanie zawartości modyfikatora nie jest parametrem wymaganym. Asfalty modyfikowane są droższe o około 20-25% od asfaltów „klasycznych”. W związku z tym istnieje prawdopodobieństwo fałszowania asfaltów modyfikowanych poprzez stosowanie ich w niższej od wymaganej ilości do tworzenia nawierzchni drogowych. Tym bardziej, że ilość zastosowanych modyfikatorów nie podlega kontroli.

W związku z powyższym celowe było opracowanie procedury rozdzielania i w konsekwencji oznaczania modyfikatorów w asfaltach. Opracowana metodyka powinna znaleźć zastosowanie w laboratorium kontroli jakości, a także w analityce procesowej. Rezultaty i wnioski z badań powinny mieć także znaczenie dla identyfikacji zafałszowania w/w produktów.

## 2. Część eksperymentalna (*Experimental*)

### 2.1. Materiały (*Materials*)

**Tabela 1.** Zestawienie stosowanych kolumn chromatograficznych

**Table 1.** List of chromatographic columns

Nazwa	Parametry kolumny	Producent
LiChrogel PS1- dwie	5 µm, 250 x 7 mm	Merck (Niemcy)
LiChrogel PSmix - dwie	5 µm, 250 x 7 mm	Merck (Niemcy)

**Tabela 2.** Zestawienie stosowanych rozpuszczalników i eluentów

**Table 2.** List of solvents

Nazwa	Stopień czystości	Producent
tetrahydrofuran	do HPLC	Merck (Niemcy)
dichlorometan	cz. d. a.	POCH (Polska)

**Tabela 3.** Zestawienie stosowanych substancji wzorcowych**Table 3.** List of standards

Substancja wzorcowań	Producent
Polistyreny o masach: 1) 1260000 Da, 2) 120000 Da, 3) 30300 Da, 4) 2450 Da 5) benzen	Merck (Niemcy)
SBS	Joss Group (Holandia)
SB	Minova Ekochem S.A. (Polska)

## 2.2. Aparatura (Equipment)

Gradientowy chromatograf cieczowy LaChrom Merck-Hitachi (Niemcy) wyposażony w czterokanałowy system do elucji gradientowej z zaworami proporcjonującymi (tzw. gradient niskociśnieniowy), pompę L-6200, zawór dozujący Rheodyne Rh-7725i z pętlą dozującą 50 µl, kolumnę chromatograficzną, termostat, detektor UV/DAD 7450A, detektor refraktometryczny RI, oprogramowanie HSM.

Waga analityczna RADWAG (Polska).

Łaźnia ultradźwiękowa model XL – 2020 Sonificator® Misonix (USA).

Wyparka obrotowa Heidolph (Niemcy).

Asfalty niemodyfikowane o penetracji: 35/50, 160/220, asfalty modyfikowane: 25/55-60, 45/80-55, wyprodukowane w Grupie LOTOS S.A. Polska. Do badań zostały pobrane również próbki asfaltów wbudowanych w różnym okresie, z ulic Gdańska oznaczonych kolejno 1(2008), 2(2007), 3(2006). Daty oznaczają terminy oddania asfaltu do użytkowania.

## 2.3. Przygotowanie próbek do analizy (Samples preparation)

Na terenie Gdańska pobrano 3 próbki nawierzchni asfaltowych modyfikowanych i niemodyfikowanych, z różnego okresu budowy dróg. Próbki zostały pobrane na głębokość 1 cm (szerokości ok. 1 cm). Kolejno, materiały zostały rozdrobnione, następnie przeniesione do wytarowanych fiolek 10 ml i poddane ługowaniu/ekstrakcji dichlorometanem z zastosowaniem techniki ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika wspomaganego ultradźwiękami (ok.10 minut). Zawartość fiolek była ługowana do chwili, gdy kruszywo było czyste, a całość odmytego asfaltu była w widoczny sposób rozpuszczona. nierozpuszczony materiał został oddzielony za pomocą filtracji próżniowej, stosując miękki filtr o średnicy 90 mm, który został przepłukany kilkakrotnie dichlorometanem. Filtrat został przeniesiony ilościowo do wytarowanych kolb okrągłodennych 100 ml. Zawartość kolby odparowano do sucha z zastosowaniem wyparki obrotowej w temperaturze 40°C. Kolbki suszono w suszarce 30 minut w temperaturze 120°C w celu całkowitego wysuszenia.

Podczas rozdzielania składników mas bitumicznych i nawierzchni asfaltowych zastosowano cztery kolumny połączone szeregowo: dwie typu PS1 oraz dwie typu PS MIX, tetrahydrofuran, jako eluent (1 ml/min), oraz szeregowo połączone detektory: refraktometryczny i UV-VIS typu DAD. Rozdzielaniu w warunkach wykluczania poddano roztwory próbek w tetrahydrofuranie o stężeniu 50 mg/ml oraz pojedynczych modyfikatorów o stężeniu 5 mg/ml. Przygotowane roztwory przed wprowadzeniem do kolumny zostały przefiltrowane przez filtr teflonowy (PTFE) o średnicy porów 0,45 µm. Wszystkie roztwory poddano rozdzielaniu w temperaturze 20°C. Do wyznaczenia masy cząsteczkowej badanego polimeru wykonano kalibrację w odniesieniu do polistyrenu, czyli wykorzystano nisko – dyspersyjne standardy polistyrenu od najwyższej do najniższej masy molekularnej: 126000 Da, 120000 Da, 30300 Da, 2450 Da, benzen.

Dodatkowo kalibrację dla obu modyfikatorów w masach bitumicznych dla roztworów o wzrastającej zawartości modyfikatora: materiał odniesienia zawierający 1% SBS, 3% SBS, 5% SBS, 7% SBS o stężeniach 50 mg/ml THF.

#### **2.4. Obliczenia statystyczne (Statistical calculations)**

Opracowanie statystyczne wyników badań dokonano w oparciu o narzędzia dostępne w programie Microsoft Excel w pakiecie Analiza Danych. Obliczono wartość średnią, odchylenie standardowe (SD), względne odchylenie standardowe (RSD), powtarzalność oraz parametry opisujące regresję, tj. wartości współczynnika nachylenia i współczynniki korelacji. Wartości podawane są wartościami średnimi z pięciu pomiarów.

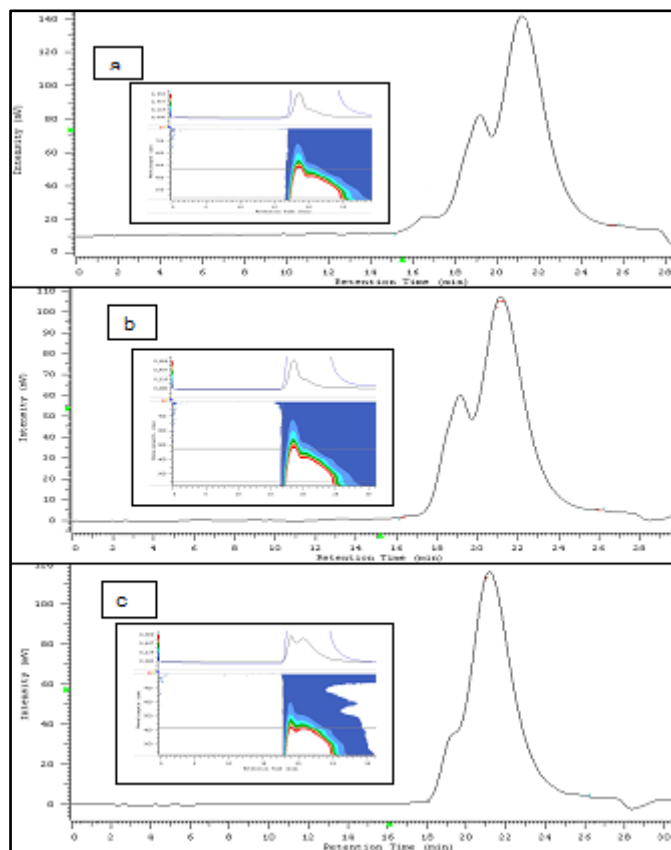
### **3. Wyniki i dyskusja (Results and discussion)**

Rozdzielanie modyfikatorów od składników asfaltów odbyło się z wykorzystaniem chromatografii wykluczania. Oznaczenie dodatków zostało wykonane z wykorzystaniem metody krzywej kalibracyjnej, na podstawie czterech roztworów asfaltu o penetracji 35/50 o rosnącej zawartości polimeru (1%, 3%, 5%, 7%;  $R^2 = 0,9884$ ).

Dodatkowo, na podstawie krzywej kalibracyjnej stworzonej z wykorzystaniem analiz chromatograficznych dla wzorców polistyrenów o różnych masach oraz benzenu, wyznaczono masę cząsteczkową modyfikatora, która wynosi ok. 562341 Da. Należy podkreślić, że nie jest to rzeczywista masa cząsteczkowa badanego polimeru, a tylko jego odniesienie (miara) względem masy cząsteczkowej polistyrenu.

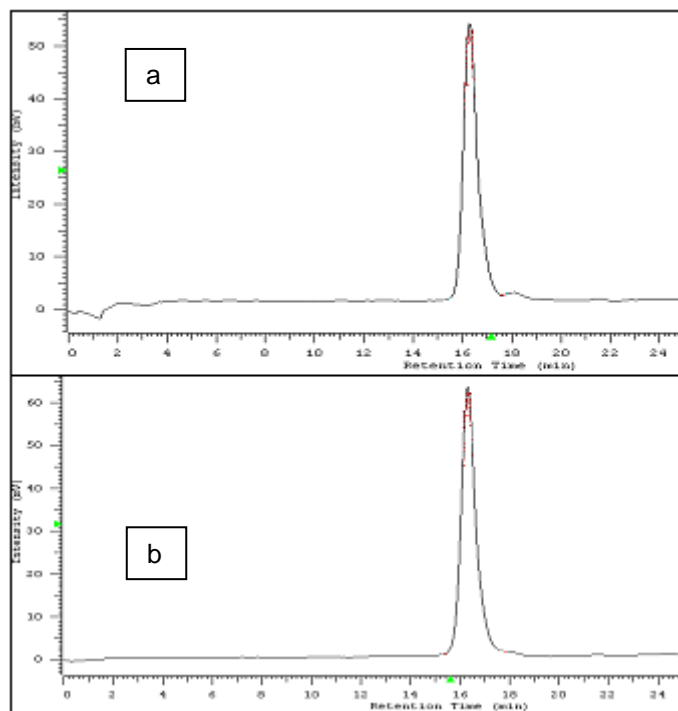
Na rysunku 1 przedstawione zostały przykłady chromatogramów rozdzielania składników wybranych próbek masy bitumicznej modyfikowanej i niemodyfikowanej, a na rysunku 2 przedstawiono przykłady

chromatogramów rozdzielania modyfikatorów SB i SBS wykorzystywanych do otrzymywania nawierzchni asfaltowych modyfikowanych.



Rys. 1. Chromatogramy detektora refraktometrycznego RI (większe) oraz spektrofotometrycznego UV-VIS (mniejsze) uzyskane z rozdzielania asfaltów; a- masa bitumiczna 25/55-60; b- masa bitumiczna niemodyfikowana 35/50; c- masa bitumiczna niemodyfikowana 160/220; Stężenie każdego z roztworów to 50 mg/ml; eluent THF, natężenie przepływu 1ml/min; objętość próbki 20 $\mu$ l; temperatura 20 $^{\circ}$ C; 2 kolumny PS1 i 2 kolumny PS mix (250-7 mm, 5  $\mu$ m)

Fig. 1. The GPC/SEC chromatograms; columns: 2xPS1+2xPS MIX, eluent: tetrahydrofuran 1 mL/min, 20  $\mu$ L injection volume, temperature 20 $^{\circ}$ C, a- modified bitumen 25/55-60; b- non modified bitumen 35/50; c- non modified bitumen 160/220



Rys. 2. Chromatogramy uzyskane z rozdzielania: a- SBS o stężeniu 5 mg/ml; b- SB o stężeniu 5,3 mg/ml; eluent THF, natężenie przepływu 1ml/min; objętość próbki 20  $\mu$ l; temperatura 20°C; 2 kolumny PS1 i 2 kolumny PS mix (250-7 mm, 5  $\mu$ m)

Fig. 2. The GPC/SEC chromatograms; columns: 2xPS1+2xPSmix, eluent: tetrahydrofuran, 1 mL/min, 20  $\mu$ L injection volume, temperature 20°C; a- SBS; b- SB

W przypadku masy bitumicznej i nawierzchni asfaltowej modyfikowanych w stosunku do próbek niemodyfikowanych na chromatogramach możemy zaobserwować dodatkowy pik modyfikatora, około 16 minuty (rys. 1a). Posiada on niższą retencję ze względu na wysoka masę molekularną (powyżej Da 562341, rys. 2.).

Opracowana procedura może być z powodzeniem wykorzystywana do oznaczania zawartości modyfikatorów w masie bitumicznej i nawierzchni asfaltowej. W wyniku niewielkich różnic mas molekularnych SBSu i SB technika chromatografii wykluczania jest niewystarczająca do rozróżnienia obu modyfikatorów, nie jest to jednak konieczne.

Rozdzielenie modyfikatorów od pozostałych składników próbek wymaga zastosowania aż czterech kolumn do chromatografii wykluczania (dwie PS1 i dwie PS mix), a zastosowanie detektora UV typu DAD nie wniosło żadnych dodatkowych informacji na temat modyfikatorów polimerowych.

W celu integracji pików odzwierciedlających modyfikatory zastosowano metodę tzw. „kropli”. Z całą pewnością wpływa to na zwiększenie poziomu błędów wyznaczania zawartości modyfikatorów w masie bitumicznej czy nawierzchni asfaltowej. Rozwiązaniem byłoby zastosowanie dekonwolucji, jednak jest to niemożliwe ze względu, iż zastosowanie detektora UV-DAD nie umożliwi oznaczania modyfikatorów (brak absorpcji w całym zakresie pomiarowym).

W przypadku rozdzielania modyfikowanych nawierzchni asfaltowych i masy bitumicznej z wykorzystaniem hydrofobowej fazy stacjonarnej, na etapie przygotowania próbki należało odvodnić próbki. Zastosowano suszenie w 120°C. Jako alternatywa można użyć substancji suszących – bezwodne siarczany lub dodać żelu krzemionkowego, który stanowiłby fazę, na której zaadsorbowałaby się woda. Niestety, w powyższych przypadkach wiązałoby się z wprowadzeniem dodatkowego etapu, oddzielania fazy suszącej od próbki, co może powodować utratę analitów.

Wykorzystując opracowaną procedurę rozdzielania wyznaczono zawartości modyfikatorów w nawierzchniach asfaltowych, które przedstawiono w tabeli 4.



**Tabela 4.** Zawartość modyfikatorów w próbkach badanych oraz obliczone parametry statystyczne, z wykorzystaniem techniki chromatografii wykluczania

**Table 4.** The concentration of modifiers in road asphalt and bitumen, the calculation of statistical parameters

Parametr	Asfalt modyfikowany 25/55-60	Asfalt modyfikowany 45/80-60	1 (2008)	2 (2007)	3 (2006)
Zawartość modyfikatora [%]	4,41	3,16	2,114	3,28	3,573
Odchylenie standardowe	0,24	0,13	0,057	0,24	0,064
Względne odchylenie standardowe	0,054	0,043	0,027	0,073	0,013

W przypadku próbki nawierzchni asfaltowej numer 1 zaobserwowano obniżoną zawartość modyfikatora, co wskazuje na zafałszowanie składu nawierzchni asfaltowej.

#### 4. WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, iż oprócz stosowania spektroskopii w podczerwieni celowe i korzystne jest stosowanie techniki chromatografii wykluczania do rozdzielania modyfikatorów w modyfikowanych masach bitumicznych i nawierzchniach asfaltowych. Wyniki uzyskane tą techniką są powtarzalne i obarczone akceptowalnym błędem. Błąd oznaczania wynosi do maksymalnie  $\pm 7,3\%$  dla zawartości modyfikatora na poziomie 2-4%, co może wiązać się z wykorzystaniem metody tzw. „kropli” w celu integracji pików chromatograficznych.

Opracowana procedura rozdzielania modyfikatorów polimerowych w asfaltach drogowych z zastosowaniem techniki chromatografii wykluczania wykorzystuje cztery szeregowo połączone kolumny: dwie PS1 i dwie PS mix o wypełnieniach kopolimer styren – diwinylobenzen oraz eluent - tetrahydrofuran. Procedura ta zapewnia rozdzielanie modyfikatorów od pozostałych składników masy bitumicznej i nawierzchni asfaltowych, a w konsekwencji umożliwia ich oznaczanie. Opracowana procedura jest prosta i łatwa do wykonania.

Należy podkreślić, że dla powszechnie stosowanych w Polsce modyfikatorów asfaltowych, rozróżnienie typu modyfikatora jest stosunkowo mało ważne. Pomimo tego, kolejne badania nad rozdzielaniem, "rozdzielaniem", a kolejno - oznaczaniem, będą przedmiotem następnej publikacji, która, dodatkowo będzie uwzględniać również dodatki „promieniowe”, dodatek siarki i dodatek "destruktu gumowego".

Celowe wydaje się także, aby w kolejnym kroku porównać wyniki otrzymane techniką SEC z techniką FT-IR oraz sprawdzić czy nie będzie korzystne zastosowanie rozdzielania asfaltów z dodatkiem modyfikatora wg normy EN 12916 czy z wykorzystaniem techniki TLC-FID.

## CONCLUSION

The study results showed that size exclusion chromatography like infrared spectroscopy should be use for determination modifiers in bitumen and road asphalt, the resulting in repeatable measurements with small errors. For the modifier's content level of 2-4% the measuring errors had reached about 7%.

The elaborated procedure for the determination of polymer modifiers in road asphalt by the size exclusion chromatography requires the use of four serially connected columns, i.e. two PS1 columns and two PS mix columns filled with styrene-diwinylbenzene copolymer, and tetrahydrofuran as eluent. This procedure allows for the separation of modifiers from other asphalt components as well as the determination of modifier content.

## Literatura (Literature)

1. J. Piłat, P. Radziszewski, *Nawierzchnie asfaltowe*, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa (2007).
2. K. Błażejowski, S. Styk, *Technologia warstw asfaltowych*, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa (2004).
3. J. Gudebska, rozprawa doktorska, *Chromatografia cieczowa w oznaczaniu składu grupowego olejów bazowych i asfaltów drogowych*, Gdańsk (1999).
4. AASHTO T302-05, *Standardowa metoda badania zawartości polimerów w asfaltach* (2007).
5. S. Peramanu, B. B. Pruden, *Molecular weight and specific gravity distributions for Athabasca and cold lake bitumens and their saturate aromatic, resin and asphaltene fractions*, Ind. Eng. Chem. Res. **38**(1999)3121.
6. PN EN 14023, *Asfalty i lepiszcza asfaltowe, Zasady klasyfikacji asfaltów modyfikowanych polimerami* (2009).