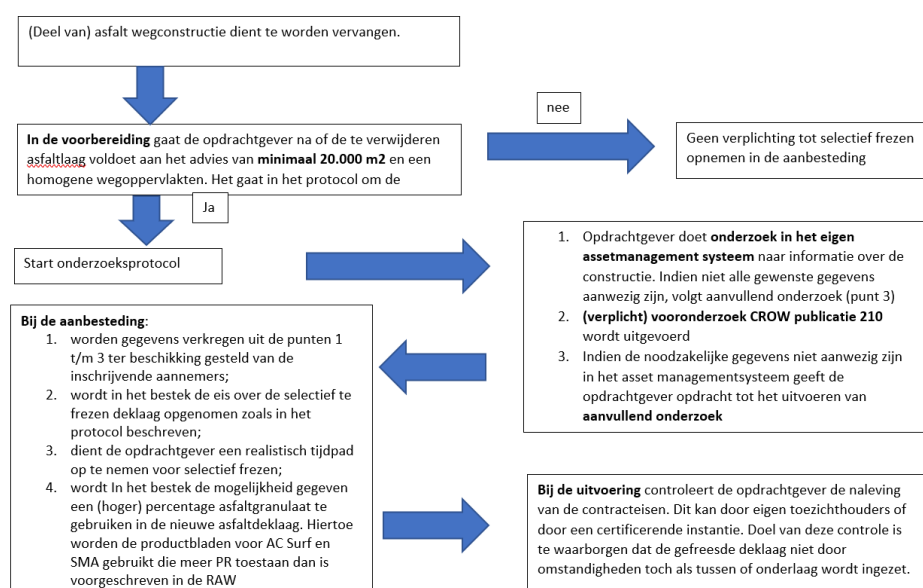


PMB DETECTIE IN OUD ASFALT

Datum	16/05/2023
Kenmerk	MEM/2023/bouwcirculair/PMB_FTIR
Aan	BouwCirculair
Behandeld door	Jian Qiu (AsphaltNu), René Stegeman (KWS), Rien Hurman (AsphaltNu), Jan-Willem Diemer (KWS)
E-mail	Jian.qiu@asfaltnu.nl; rstegeman@kws.nl; rien.hurman@asfaltnu.nl; jdiemer@kws.nl
Telefoon	06-47039919;

1. Inleiding, nut en noodzaak

Circulariteit in de asfaltwereld is steeds belangrijker en vraagt om hoogwaardig terugwinnen en hergebruik van bestaande wegdekken. In de wereld van circulariteit wordt de wegbeheerder ook een grondstofleverancier. Net zoals er nu eisen worden gesteld aan toe te leveren maagdelijke grondstoffen moeten er in toenemende mate eisen worden gesteld aan toe te leveren gebruikte grondstoffen (uit bestaande wegdekken). Het is hierbij van belang om de kwaliteit van de bestaande wegdekken, nog specifiek, de kwaliteit en de homogeniteit van de grondstoffen in de bestaande wegdekken, vroegtijdig te verkennen (zie ook een voorbeeld van processchema van BouwCirculair over voorstel van protocol freesasfalt in figuur 1). Dit gaat zowel om het bitumen als om het steenslag. Deze vroegtijdig verkenning van gegevens kan leiden tot een systematische en strategische aanpak van zowel recyclingtechnieken als beheersing van de kwaliteit. Dit maakt hoogwaardig hergebruik kosteneffectief, reduceert kans op fouten en maakt marktbrede implementatie eenvoudiger.



Figuur 1. Processchema protocol freesasfalt BouwCirculair (een voorstel)

2. Wat is een FTIR en wat kunnen wij daarmee doen?

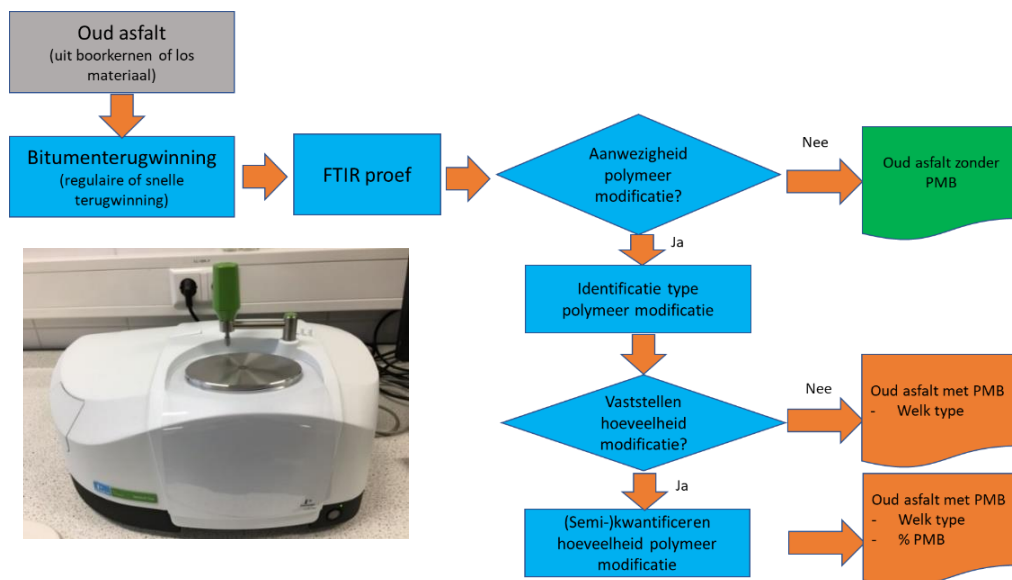
De fourier-transformatie-infraroodspectroscopie (FTIR) en specifiek de meest toegepaste 'Attenuated total reflectance' (ATR) FTIR is een techniek die wordt gebruikt om een infraroodspectrum van absorptie of emissie van een vaste stof, vloeistof of gas te verkrijgen.

De infraroodspectroscopie is een vorm van molecuulspectroscopie, een techniek waarmee de structuur van een molecuul kan worden bepaald. De meeting is gebaseerd op de trillingsfrequenties van de chemische bindingen in de moleculen van het onderzocht materiaal. Met gebruik van fouriertransformatie wordt de gemeten infrarood absorptie of emissie weergegeven als functie van frequentie of golflengte.

In figuur 2 is een voorbeeld van de FTIR spectrometer weergegeven. De FTIR wordt meestal gebruikt om de chemische samenstelling van organische grondstoffen ofwel polymeren te identificeren. De FTIR is ook een van de belangrijkste chemische technieken voor de analyse van bitumen. Het voordeel van de FTIR spectrometer is,

- Er is een kleine hoeveelheid materiaal (o.a. enkele grammen bitumen) nodig om de chemische samenstelling van het bitumen te evalueren.
- Het uitvoeren van proef is zeer eenvoudig en duurt enkele minuten (excl. de tijd voor monster voorbereiding en schoonmaken).
- De FTIR-proef levert direct een beeld van de kwaliteit van bitumen, o.a. veroudering en aanwezigheid PMB.

In figuur 2 is ook een stroomschema van bepaling FTIR van oud asfalt weergegeven. Met dit stroomschema kunnen de chemische samenstelling van het bitumen en de aanwezigheid van PMB vastgesteld worden.



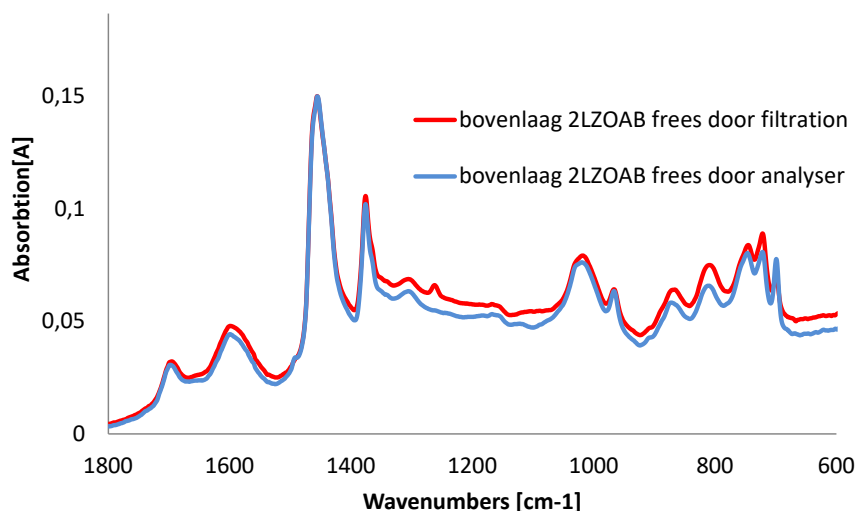
Figuur 2. FTIR spectrometer en stroomschema voor beoordeling PMB in oud asfalt

3. Bitumenterugwinningsproces uit (oud-)asfalt t.b.v. FTIR proef

Om een goed en representatief FTIR spectrum van het bitumen uit oud asfalt te maken is het noodzakelijk om het bitumen te scheiden van de mineraal fracties van het mengsel (van stof tot steen). Hiervoor is een goed en betrouwbaar terugwinningsproces essentieel. Dit terugwinproces mag de resultaten van de FTIR-meting niet beïnvloeden. De volgende punten zijn van belang.

- Onvolledige terugwinning waardoor resten oplosmiddel in het bitumen aanwezig blijven, bijvoorbeeld dichloormethaan, te identificeren op de piek rondom de frequentie van 1260 cm^{-1}
- Onvolledige terugwinning waardoor restanten vulstof achterblijven in het bitumen, bijvoorbeeld Wigro, te identificeren door een opvallend brede piek met een groot oppervlak bij een gebied minder dan 1400 cm^{-1} , soms ook zichtbaar als een scherpe piek rondom 850 cm^{-1} (i.v.m. aanwezig calciumhydroxide)
- Onbedoelde veroudering van het bitumen tijdens het terugwinningsproces, te identificeren door grote pieken bij 1700 cm^{-1} en 1030 cm^{-1} .

Om hiervoor genoemde fouten uit te sluiten wordt geadviseerd om het terugwinningsproces vooraf te kalibreren en te controleren door de vergelijking van het FTIR-spectrum van een bitumen monster voor en na het terugwinningsproces, zie figuur 3. Voorbeelden van SBS en EVA gemodificeerd bitumen voor en na terugwinning is ook te vinden in **Bijlage 1**.



Figuur 3. FTIR-spectra van een bitumen verkregen met verschillende terugwinningsprocessen

Doordat het FTIR-onderzoek slechts een geringe hoeveelheid (enkele grammen) bitumen behoeft, kan een terugwinningsproces worden gevolgd waarmee snel een kleine hoeveelheid bitumen wordt verkregen.

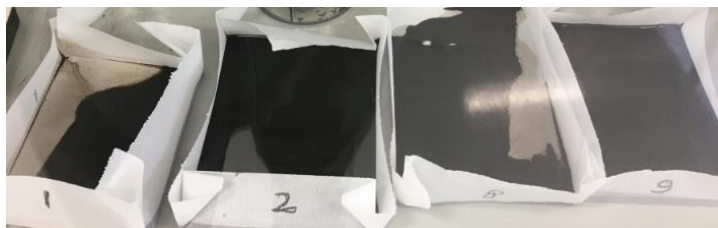
- **Stap 1. Oplossen:** Een kleine hoeveelheden oud asfalt (10-20g) wordt opgelost in dichloormethaan.
- **Stap 2. Filtratie:** De vloeistof (mengsel van oplosmiddel, bitumen en stof/zand/steen uit Stap 1) wordt vervolgens gefilterd door een filterpapier (bij voorkeur met twee lagen bijvoorbeeld, $16\text{ }\mu\text{m} + 3\text{ }\mu\text{m}$) om stof/zand/steen zoveel mogelijk te verwijderen

(zie figuur 4). Om het filterproces te versnellen kan de oplossing met vacuüm door het filter worden getrokken (zie een voorbeeld opzet in figuur 4 rechts).

- **Stap 3. Verdampen:** Vervolgens wordt de gefilterde vloeistof verzameld op de siliconen-papier voor het uitdampen van dichloormethaan (zie figuur 5). Aanbevolen wordt eerst 6 uur uit te dampen in een zuurkast. Om ook de laatste resten oplosmiddel te laten uitdampen wordt het teruggewonnen bitumen hierna 10-20 minuten in een geventileerde stoof bij 50°C geplaatst.



Figuur 4. Snelle terugwinning van het bitumen voor FTIR: filtratie van vloeistoffen met traditionele (links) en vacuüm opzet (rechts)



Figuur 5. Snelle terugwinning van het bitumen voor FTIR: uitdampen van dichloormethaan

4. Uitvoering van de FTIR proef

Na de stap van terugwinning wordt de chemische samenstelling van de monster bepaald middels de FTIR.

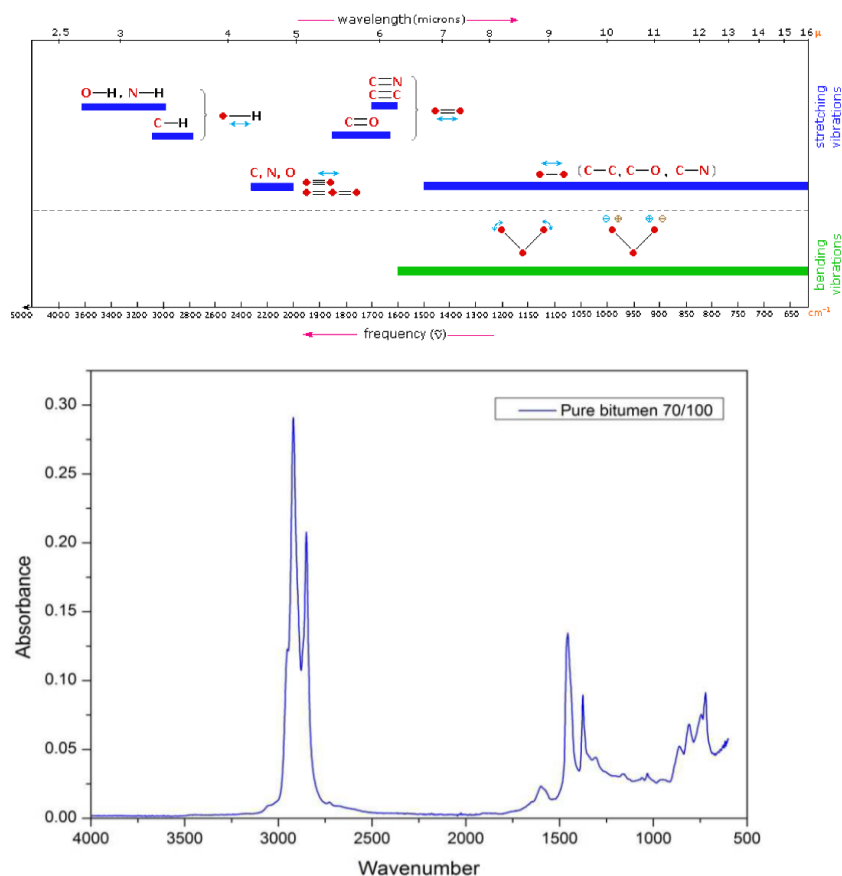
Voor de uitvoering van de FTIR proef bestaat nog geen Europese norm. Voor de uitvoering wordt het voorlopige RILEM protocol (2022) gevolgd [1], zie **Bijlage 2**. Voor de uitvoering van de FTIR is ongeveer 6 gram bitumen nodig. Het hoofdmonster wordt verdeeld in 2 deelmonsters van elk 3 gram waarop elk de FTIR meting wordt verricht. Er wordt geadviseerd om de meting met minimale golflengte nauwkeurigheid van 4 cm⁻¹ uit te voeren.

Het resultaat wordt per meting geanalyseerd. Afwijkingen tussen de deelmonsters worden genoteerd en indien nodig is een 3e deelmonster nodig ter bevestiging. De weergave van het resultaat vindt plaats op basis van 'absorptie' op de y-as en de gemeten frequenties, 'wavenumber' op de x-as. Voor de analyse van het proefresultaat zijn verschillende softwarepakketten beschikbaar op de markt. De metingen worden gemiddeld, waarbij uitbijters of foutieve metingen door onderling verschil duidelijk worden en achterwege worden gelaten. De pieken van polymeer modificaties o.a. EVA en SBS zijn, indien aanwezig, nu onderscheidend van penetratie bitumen waar te nemen.

5. Detecteren aanwezigheid van polymeer modificaties en identificeren van SBS en EVA

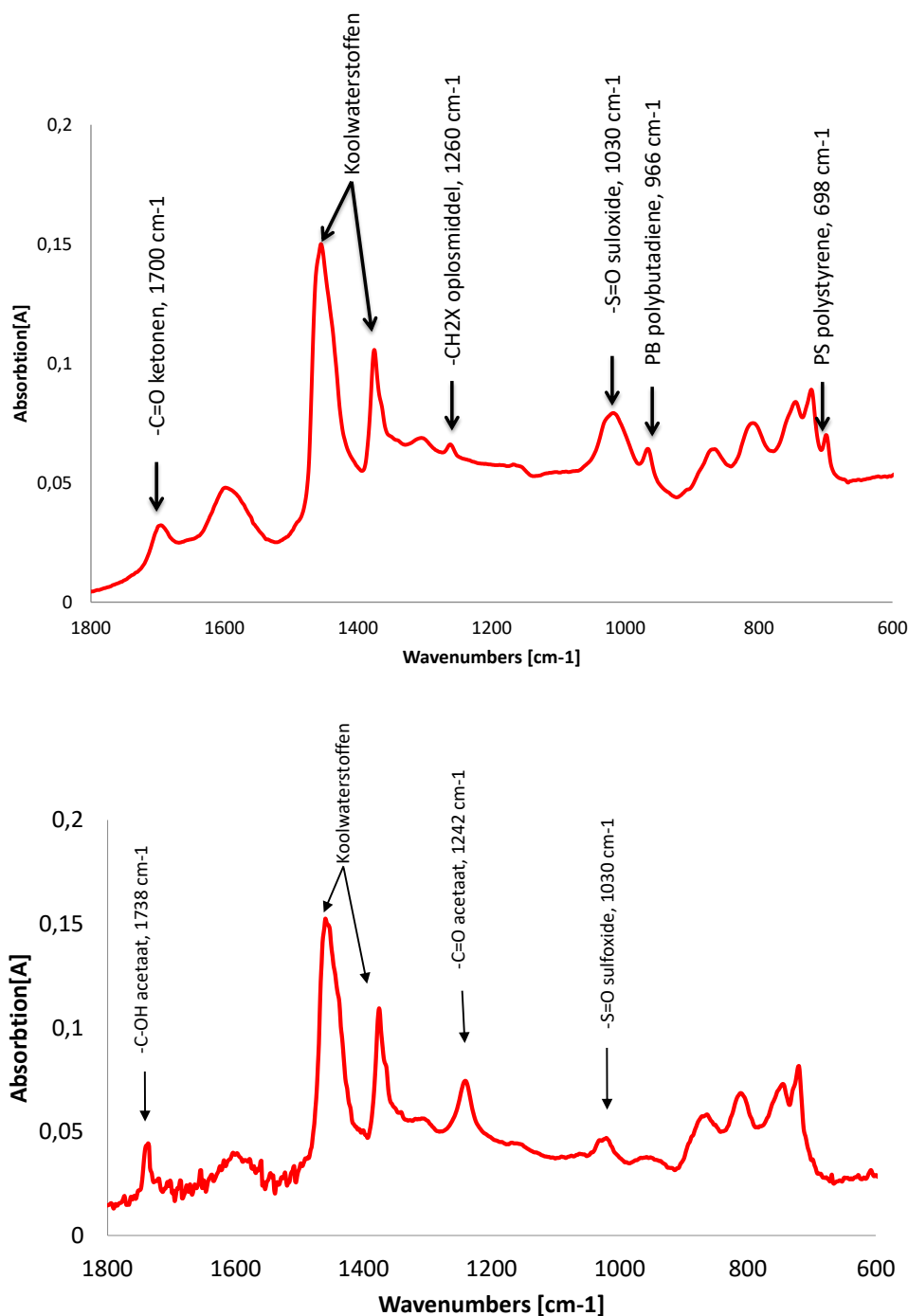
Gebruikelijk polymeer gemodificeerd bitumen in Nederland bevat ca 3-9% polymeer modificatie. De FTIR methode, kan met inachtneming van verschillende verstoringsfactoren, modificaties met zekerheid detecteren vanaf ca 2%. In het algemeen wordt ook gesteld dat SBS en EVA modificaties onder de detectie grens van FTIR (ca 1%) beperkt invloed zal hebben op de functionele bindmiddeleigenschappen, de eigenschappen van het freesasfalt en het daarmee geproduceerd nieuwe asfalt.

Een typisch FTIR spectrum van bitumen bestaat uit de absorptie tussen 3×10^{-4} en 3×10^{-3} cm (frequentie ofwel wavenummer tussen 400-4000 cm^{-1}). Figuur 6 geeft de componentendistributie in het FTIR spectrum en een typisch FTIR spectrum voor een 70/100 pen bitumen. Er zijn twee typische bewegingen van moleculen die opgenomen worden: namelijk strekking en buiging. Het gebied tussen 600-1800 cm^{-1} wordt gezien als het vingerafdrukgebied voor bitumen. Het FTIR-spectrum van dit gebied wordt meestal gebruikt om het bitumen te identificeren en kwantificeren.



Figuur 6. De trillings-golfkengten en -frequentie van *typische organische componenten in het midden infrarood gebied (tussen 400-4000 cm^{-1})* en een voorbeeld van *typisch FTIR spectra van 70/100 bitumen*

Figuur 7 geeft het FTIR spectrum van het SBS en EVA gemodificeerd bitumen. In de spectrum is alleen het vingerafdruk gebied tussen $600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ weergegeven. Toelichting van deze te identificeren moleculen is te vinden in tabel 1. Verdere toelichting en overige te identificeren moleculen zijn te vinden in **Bijlage 3**.



Figuur 7. Identificeren van SBS (boven) en EVA (beneden) gemodificeerd bitumen binnen vingerafdrukgebied ($600\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$)

Tabel 1. Lijst van identificeren van moleculen in bitumen in het vingerafdrukgebied

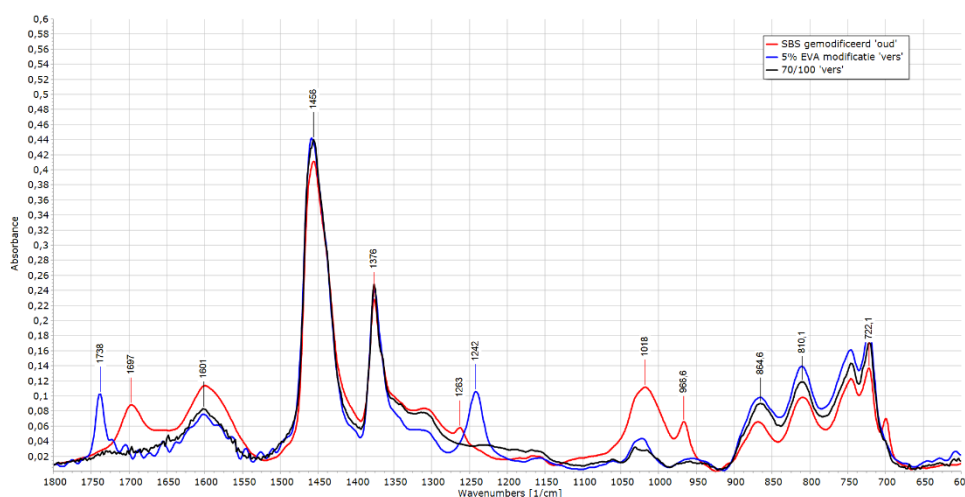
Locatie (cm-1)	Molecuul	Identificatie
1738	Acetaat -C-OH	EVA
1242	Acetaat -C=O	EVA
966	Polybutadiene -PB	SBS
698	Polystyrene -PS	SBS
1710-1685	Ketonen -C=O	Oxidatie, veroudering
1470-1350	-C-H	Koolwaterstoffen
1260	-CH ₂ X	Oplosmiddel
1082-980	Sulfoxide -S=O	Oxidatie, veroudering

6. Semi kwantificatie van de hoeveelheid polymeer modificatie

Voor de vaststelling van de aanwezigheid en het type modificatie in het bitumen is een FTIR waarneming van een afwijkende piek toereikend. Voor de bepaling van de hoeveelheid polymeer modificatie (semi kwantificeren) zijn een aantal stappen noodzakelijk.

6.1 Vergelijken van verschillende FTIR spectra

Voor een onderlinge vergelijking dient het resultaat bewerkt te worden. Dit gebeurt door eerst een 'baseline' correctie uit te voeren zodat alle resultaten vanuit dezelfde nul-situatie worden weergegeven. Dit is een standaard optie in de Spectra software. Hierna wordt het resultaat genormaliseerd. Voor bitumen vindt de normalisatie plaats op de 2920 cm⁻¹ piek. De resultaten van verschillende FTIR metingen zijn nu goed visueel onderling te vergelijken. Door een spectrum gemeten op een 70/100 bitumen toe te voegen wordt het nu gemakkelijk om afwijkende pieken waar te nemen, zie voorbeeld in figuur 8.



Figuur 8. Vergelijking tussen SBS, EVA gemodificeerd en 70/100 bitumen binnen vingerafdrukgebied (600-1800 cm⁻¹, baseline corrected en genormaliseerd)

6.2 Semi kwantificeren van polymeer modificatie

Het kwantificeren van de hoeveelheid polymeermodificatie met de FTIR is een indicatieve semi kwantificatie. Dit heeft de volgende redenen:

- Het oud asfalt is verouderd en daarmee is ook mogelijk de modificatie aangetast en wordt niet dezelfde concentratie aangetroffen als in 'vers' bindmiddel.
- Verschillende PMB's zoals bijvoorbeeld EVA's hechten zich in bepaalde mate aan mineraal. Dit geeft een verlies aan het percentage modificatie aanwezig in het te beproeven bindmiddel. Dit is vaak visueel waarneembaar na extractie aan het materiaal op de zeef 0,063 mm.
- SBS modificaties kunnen, afhankelijk van haar eigen merk en samenstelling (o.a. verhouding tussen Polybutadiene PB en Polystyrene PS), grotere verschillen in de hoogte van karakteristieke pieken te zien geven. Zonder bekendheid van deze gegevens is kwantificatie hierdoor moeilijk.
- De FTIR proef heeft nog geen vastgelegde reproduceerbaarheid en herhaalbaarheid om kwantitatieve uitspraken mogelijk te maken, hierdoor is nu bijvoorbeeld het verschil in de onderlinge meting tussen apparatuur en laboratoria nog onbekend.

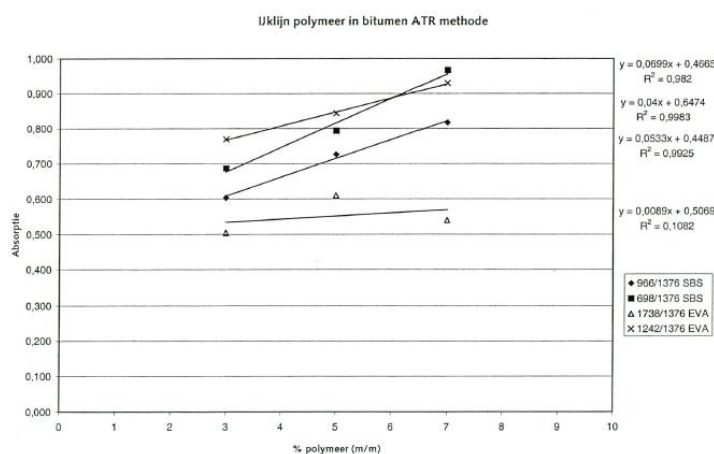
Deze redenen maken het moeilijk om een exact percentage modificatie in het bindmiddel te bepalen. Wel kan het hoeveelheid polymeer worden semi- gekwantificeerd met bepaalde nauwkeurigheid (ca +/-2%). Dit maakt het mogelijk om het verandering van het functionele gedrag van het bitumen in te schatten.

De piekhoogte van de modificaties zijn afhankelijk van de polymeerconcentratie in het bindmiddel. De hoeveelheid modificatie aanwezig in het bitumen kan hierdoor indicatief worden vastgesteld met behulp van ijklijnen. Deze ijklijnen zijn afgeleid door op voorhand bekende concentratie modificaties in het bitumen te mengen en met behulp van de FTIR de absorptie bij de karakteristieke piek(en) te meten. De absorptie van de karakteristieke piek wordt genormaliseerd door een constante karakteristieke bitumenpiek. Hiervoor wordt de piek rond 1376 cm⁻¹ gebruikt.

$$\%mod = \frac{\text{piekhoogte 'PMB'}}{\text{piekhoogte '1376'}} * \text{ijklijn}$$

Een andere mogelijkheid om de concentratie te bepalen is met behulp van het oppervlak onder de karakteristieke modificatie piek. Dit heeft ongeveer dezelfde nauwkeurigheid, maar is lastiger te berekenen en de grenswaarden van het te bepalen oppervlak zijn aan veranderingen onderhevig. De voorkeur voor kwantificering gaat uit naar de genormaliseerde piekhoogte.

De voorgestelde methode is eerder toegepast in onderzoek door het voormalige Dienst Weg en Waterbouw van RWS in 2003 in de publicatie: "Vergelijking meetmethode voor (polymeer gemodificeerde) bitumen m.b.v. infraroodspectrometrie." [2] Deze publicatie concludeert dat de (ATR) FTIR een geschikte methode is om SBS en EVA onderscheidend te kwalificeren en te kwantificeren. De ijklijnen die RWS in 2003 publiceerde bepalen de hoeveelheid modificatie op basis van absorptie en de gemeten en genormaliseerde piekhoogtes, met zijn ijklijn in figuur 9.



Figuur 9. DWW rapport: Vergelijking meetmethode voor (polymeer gemodificeerde) bitumen m.b.v. infraroodspectrometrie 2003[2]

Echter is de basisdata van RWS en de ijklijn niet op basis van in 6.1 gehanteerde methode waarin eerst het FTIR resultaat naar de basislijn wordt gecorrigeerd, de baseline correctie, en daarna over het hele spectrum wordt genormaliseerd op de 2920 cm⁻¹.

Om de ijklijn verder aan te passen met betrouwbaarder data na baseline correctie, is er reeds intern onderzoek geweest voor EVA. Voor EVA is gebruik gemaakt van de karakteristieke piek bij 1242 en 1738 cm⁻¹. Hierbij is volgende ijklijn opgesteld op basis van intern onderzoek, zie ook **bijlage 4**:

$$\%EVA_{1242} = 15,1 * \frac{\text{piekhoogte '1242'}}{\text{piekhoogte '1376'}} - 2,033 \quad [R^2 = 0,95]$$

$$\%EVA_{1738} = 16,7 * \frac{\text{piekhoogte '1738'}}{\text{piekhoogte '1376'}} - 1,630 \quad [R^2 = 0,91]$$

Voor de bepaling van de mate van SBS-modificatie is gebruik gemaakt van beide karakteristieke pieken van 698 en 966 cm⁻¹. Hierbij zijn de volgende ijklijnen door RWS opgesteld nog weergegeven [2], ook te zien in figuur 9:

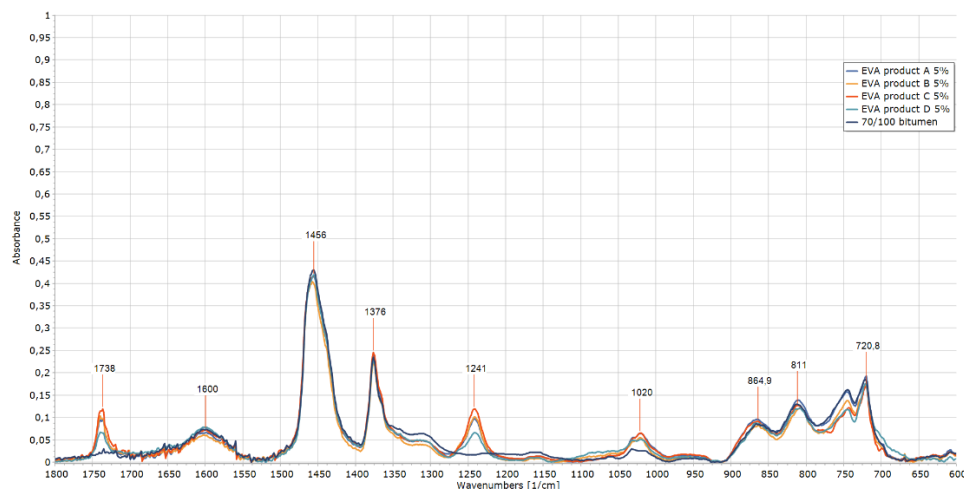
$$\%SBS_{698} = 14,3 * \frac{\text{piekhoogte '698'}}{\text{piekhoogte '1376'}} - 6,674 \quad [R^2 = 0,98]$$

$$\%SBS_{966} = 18,7 * \frac{\text{piekhoogte '966'}}{\text{piekhoogte '1376'}} - 8,418 \quad [R^2 = 0,99]$$

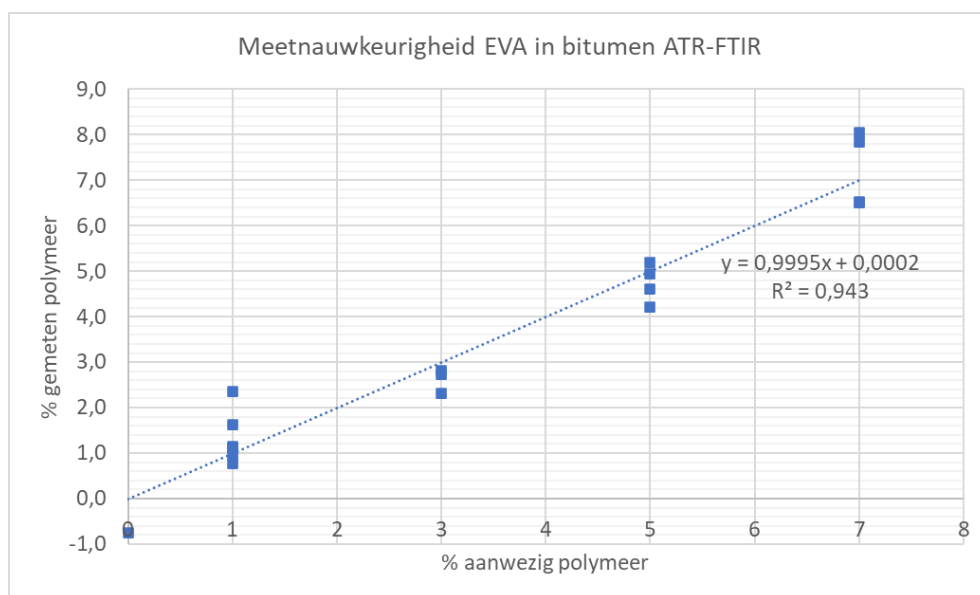
De berekende concentratie bij elke karakteristieke piek wordt gemiddeld en is de indicatieve polymeer concentratie in het bindmiddel. Let er wel op dat de SBS ijklijnen dient nog te corrigerend worden ivm baseline correctie.

De figuren 10-13 en ook **Bijlage 5** geven een indruk van de nauwkeurigheid van PMB kwantificering op basis van FTIR-spectra is zowel eigen onderzoek als literatuur. Deze figuren maken duidelijk dat kwantificering met behulp van FTIR een beperkte nauwkeurigheid kent. Het betreft daardoor semi-kwantificering van zowel SBS als EVA modificatie.

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden veeleenvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, hetzij mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van AsfaltNu

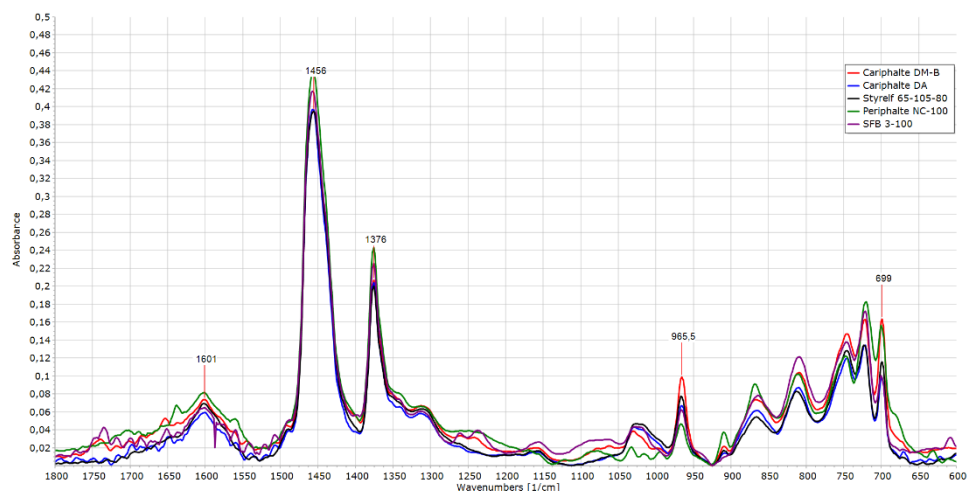


Figuur 10. Verschillende EVA producten met 5% opgelost in 70/100 bitumen geven uiteenlopende piekhoogte bij zowel 1738 als 1241 cm^{-1} .

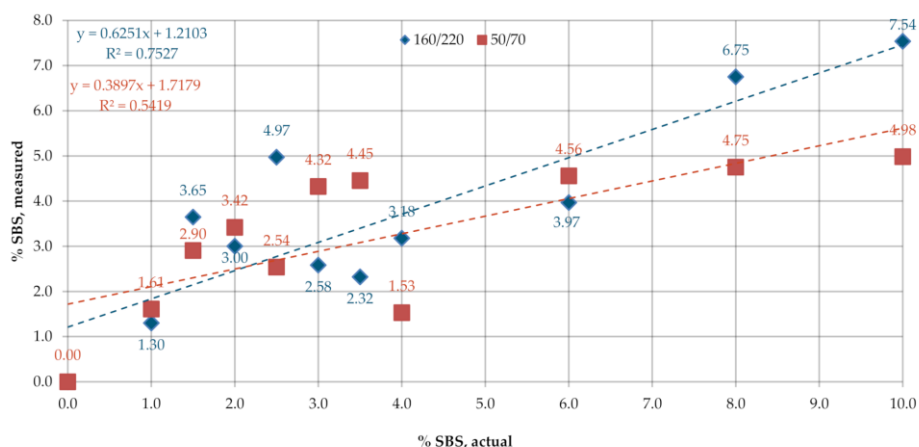


Figuur 11. Meetnauwkeurigheid van semi-kwantificeren van EVA gemodificeerd bitumen uit eigen onderzoek, **Bijlage 4**

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden veeleenvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, hetzij mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van AsfaltNu



Figuur 12. Verschillende SBS gemodificeerd bitumen producten geven uiteenlopende piekhoogte bij zowel 966 als 698 cm^{-1} .



Figuur 13. Meetnauwkeurigheid van semi-kwantificeren van SBS gemodificeerd bitumen uit literatuur [3]

7. Conclusies & aanbevelingen

De FTIR is een geschikte snelle methode om de aanwezigheid van EVA en SBS modificatie in oud asfalt vast te stellen,

- PMB detectie in oud asfalt met de FTIR is mogelijk. De FTIR kan worden gebruikt om de aanwezigheid van PMB vanaf 2% met zekerheid in het bitumen vast te stellen.
- Met de FTIR methode is het mogelijk om het type polymeer (EVA of SBS) te identificeren door interpretatie van karakteristieke pieken (EVA: 1738 en 1242 cm^{-1} , SBS: 966 en 698 cm^{-1}).
- Met beperkte nauwkeurigheid is semi-kwantificeren van het polymeergehalte in het bitumen mogelijk.
- De gehanteerde ijklijnen zijn door RWS opgesteld. De ijklijn voor de EVA is omgezet naar de hier gehanteerde methode. Voor SBS dient dit nog te gebeuren.

Geadviseerd wordt de FTIR in het Bouw Circulair frees protocol op te nemen om op een snelle en eenvoudige manier de aanwezigheid van polymeer modificatie vroegtijdig te detecteren en identificeren. (zie Bijlage 6 FTIR protocol freesasfalt).

Opmerking:

Met de FTIR kan, vanaf 2% modificatie, polymeer modificatie met zekerheid worden vastgesteld. Vanaf 1% modificatie zal de modificatie invloed hebben op het gedrag van bitumen. Er is dus een gebied van 1% tot 2% modificatie waarin FTIR mogelijk onvoldoende betrouwbaar is. Gelukkig is dit gebied weinig relevant omdat reguliere gemodificeerde bitumen 3%, 5% of 7% polymeer bevat.

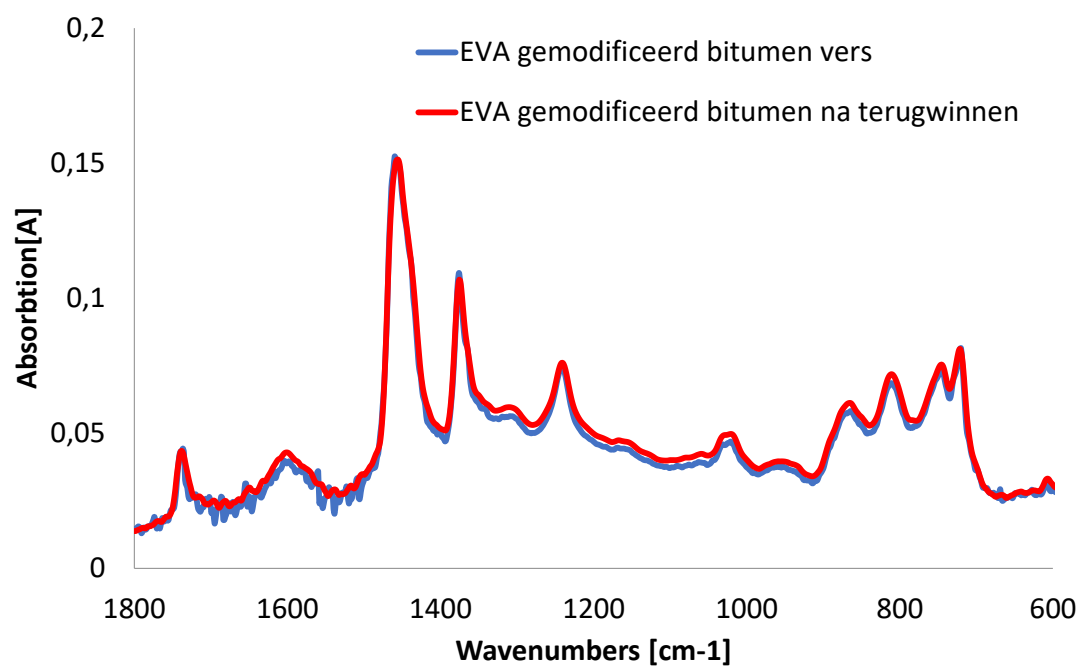
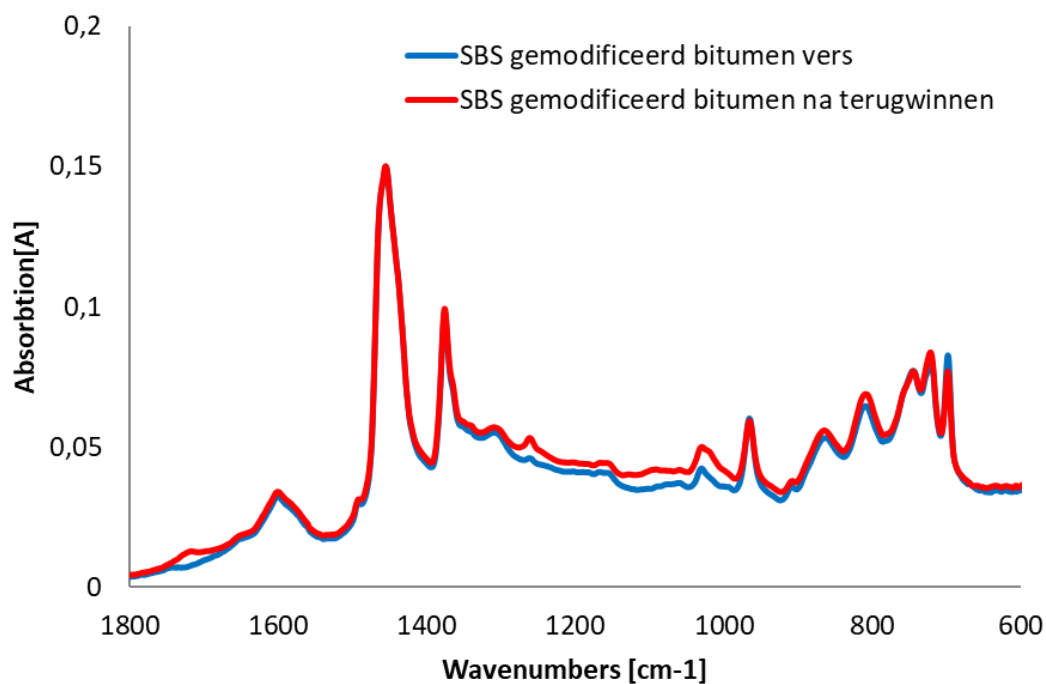
Indien er echter sterke aanwijzingen zijn dat er sprake moet zijn van modificatie en de FTIR geeft aan dat er geen sprake is van modificatie wordt aanbevolen om andere, toetsingsmethoden methoden zoals bijvoorbeeld DSR mastercurve of R&K verwekingspunt te gebruiken om de aanwezigheid en de invloed van polymeer modificatie aan te tonen.

Verwacht wordt dat deze situatie zich in de praktijk erg weinig zal voordoen.

Literatuur

1. Mirwald, J., Quick Guide / Checklist FTIR for RILEM workgroup FBB TG 1, 2022
2. Van Vliet, D., Vergelijking meetmethode voor (polymeer gemodificeerde) bitumen m.b.v. infraroodspectometrie, DWW Rijkswaterstaat rapportnummer IL-R-03.014, januari 2003
3. Ratajczak, M., Wilmanski, A., Evaluation of laboratory methods of determination of SBS content in polymer-modified bitumens, Materials, 2020(13):5237, doi:10.3390/ma13225237.

Bijlage 1. FTIR spectra van PMB voor en na terugwinning



Bijlage 2. RILEM FTIR Analyse (concept)

Voor de FTIR proef is nog geen Europese norm beschikbaar voor de proefuitvoering. Als leidraad kan de voorlopige handleiding vanuit RILEM TC FBB TG1 (2022) worden gehanteerd.



RILEM TC FBB TG 1

1.3 FTIR Analysis

- **Clean optics** with binder solvent and isopropyl alcohol (quickly evaporating solvent)
- Open respective software (e.g. OPUS for Bruker) on the attached computer
- Enter or load your measurement settings and set your data storage folder
- **Measure the spectra at a resolution of 4 cm⁻¹, (24 scans for Bruker devices) and a range from 4000 – 600 cm⁻¹** (Scan number can vary on device – measurement should not take longer than a minute)
- Fill in the sample name (e.g. B1158A_SQ_HP) → see label details in 1.4 or the detailed work document
- Run background measurement
- Start a measurement (or go to preview window – device dependent)
- Check if the baseline is a straight line, which indicates that the crystal is clean (optional: record a blank spectrum and save it)
- Apply sample to the optics and apply the pressure gauge (if available) to ensure sufficient and constant contact of the sample to the ATR crystal
- Run FTIR measurement (with 4 repeats → results in 4 spectra per sample applied to the crystal)
- After the measurement is done, clean optics thoroughly with binder solvent and isopropyl alcohol

Bijlage 3. Aanvullend informatie FTIR spectra

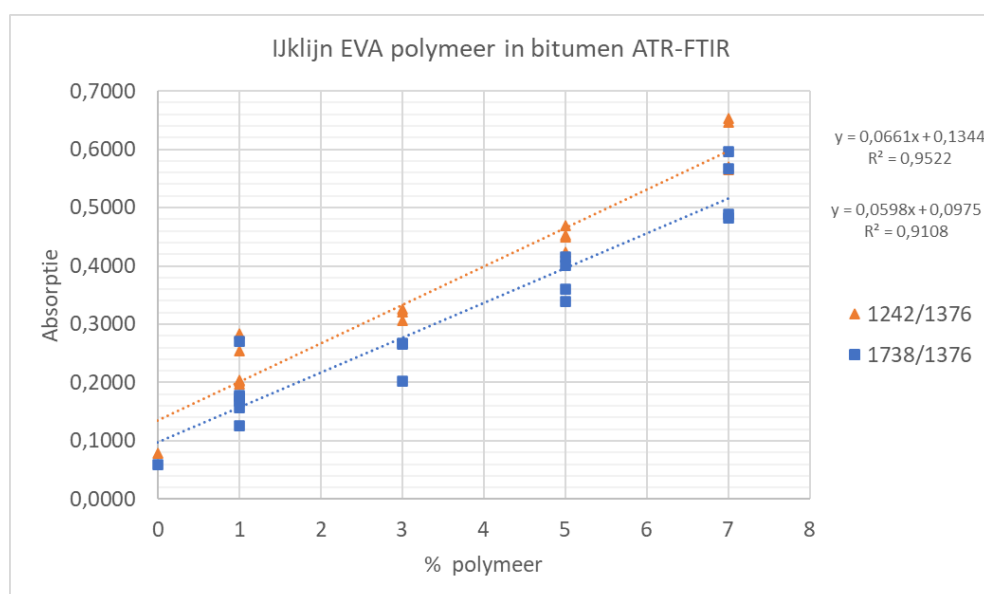
<i>frequency, cm⁻¹</i>	<i>bond</i>	<i>functional group</i>
3640–3610 (s, sh)	O–H stretch, free hydroxyl	alcohols, phenols
3500–3200 (s,b)	O–H stretch, H-bonded	alcohols, phenols
3400–3250 (m)	N–H stretch	1°, 2° amines, amides
3300–2500 (m)	O–H stretch	carboxylic acids
3330–3270 (n, s)	–C≡C–H: C–H stretch	alkynes (terminal)
3100–3000 (s)	C–H stretch	aromatics
3100–3000 (m)	=C–H stretch	alkenes
3000–2850 (m)	C–H stretch	alkanes
2830–2695 (m)	H–C=O: C–H stretch	aldehydes
2260–2210 (v)	C≡N stretch	nitriles
2260–2100 (w)	–C≡C– stretch	alkynes
1760–1665 (s)	C=O stretch	carbonyls (general)
1760–1690 (s)	C=O stretch	carboxylic acids
1750–1735 (s)	C=O stretch	esters, saturated aliphatic
1740–1720 (s)	C=O stretch	aldehydes, saturated aliphatic
1730–1715 (s)	C=O stretch	α, β-unsaturated esters
1715 (s)	C=O stretch	ketones, saturated aliphatic
1710–1685 (s)	C=O stretch	α, β-unsaturated aldehydes
1685–1666 (s)	C=O stretch	α, β-unsaturated ketones
1680–1640 (m)	–C=C– stretch	alkenes
1650–1580 (m)	N–H bend	1° amines
1600–1585 (m)	C–C stretch (in-ring)	aromatics
1550–1475 (s)	N–O asymmetric stretch	nitro compounds
1500–1400 (m)	C–C stretch (in-ring)	aromatics
1470–1450 (m)	C–H bend	alkanes
1370–1350 (m)	C–H rock	alkanes
1360–1290 (m)	N–O symmetric stretch	nitro compounds
1335–1250 (s)	C–N stretch	aromatic amines
1320–1000 (s)	C–O stretch	alcohols, carboxylic acids, esters, ethers
1300–1150 (m)	C–H wag (–CH ₂ X)	alkyl halides
1250–1020 (m)	C–N stretch	aliphatic amines
1000–650 (s)	=C–H bend	alkenes
950–910 (m)	O–H bend	carboxylic acids
910–665 (s, b)	N–H wag	1°, 2° amines
900–675 (s)	C–H “oop”	aromatics
850–550 (m)	C–Cl stretch	alkyl halides
725–720 (m)	C–H rock	alkanes
700–610 (b, s)	–C≡C–H: C–H bend	alkynes
690–515 (m)	C–Br stretch	alkyl halides

*m = medium, w = weak, s = strong, n = narrow, b = broad, s = sharp

Bijlage 4. Ijkljn EVA modificatie

De ijkljn voor EVA is als volgt tot stand gekomen: Verschillende percentages EVA korrel worden in 70/100 bitumen gemengd waarvan vervolgens het FTIR spectrum van bepaald wordt. Het monster per percentage EVA is opgedeeld in deelmonster en van elk deelmonster is twee maal het FTIR spectrum bepaald. In de tabel is dit weergegeven met a en b voor de deelmonsters en 1 en 2 voor de spectrum bepalingen.

Het resultaat is vervolgens gecorrigeerd naar de baseline en genormaliseerd. Deze stappen zorgen ervoor dat het FTIR spectrum op een gelijke basis hoogte wordt weergegeven. Hierdoor wordt ook voorkomen dat de verschillende pieken op een verschillende hoogte starten waardoor de absorptie tussen twee metingen niet op basis van piekhoogte niet mogelijk is. Vervolgens zijn de piekhoogtes bepaald. De waardes zijn weergegeven in de tabel. Het resultaat en de raaklijn is weergegeven in de onderstaande figuur.



Monstercode	% EVA	piek 1376	Piek 1738	Piek 1242	1738/1376	1242/1376
70-100 (baseline corrected)	0	0,2308	0,0135	0,0180	0,0585	0,0780
70 100+ 1 EVA59450 a1 (baseline corrected)	1	0,2860	0,0481	0,0577	0,1682	0,2018
70 100+ 1 EVA59450 a2 (baseline corrected)	1	0,2825	0,0444	0,0801	0,1572	0,2836
70 100+ 1 EVA59450 b1 (baseline corrected)	1	0,2985	0,0377	0,0609	0,1263	0,2040
70 100+ 1 EVA59450 b2 (baseline corrected)	1	0,3115	0,0845	0,0793	0,2713	0,2546
70 100+ 1 EVA59450 c1 (baseline corrected)	1	0,3050	0,0531	0,0540	0,1741	0,1770
70 100+ 1 EVA59450 c2 (baseline corrected)	1	0,3046	0,0544	0,0601	0,1786	0,1973
70 100+ 3 EVA59450 a1 (baseline corrected)	3	0,2797	0,0746	0,0859	0,2667	0,3072
70 100+ 3 EVA59450 a2 (baseline corrected)	3	0,2805	0,0746	0,0902	0,2660	0,3213
70 100+ 3 EVA59450 b1 (baseline corrected)	3	0,2917	0,0590	0,0950	0,2023	0,3257
70 100+ 5 EVA59450 a1 (baseline corrected)	5	0,2732	0,1097	0,1230	0,4014	0,4503
70 100+ 5 EVA59450 a2 (baseline corrected)	5	0,2703	0,1124	0,1269	0,4160	0,4694
70 100+ 5 EVA59450 b1 (baseline corrected)	5	0,2720	0,0923	0,1154	0,3392	0,4242
70 100+ 5 EVA59450 b2 (baseline corrected)	5	0,2701	0,0975	0,1223	0,3608	0,4528
70 100+ 7 EVA59450 a1 (baseline corrected)	7	0,2540	0,1516	0,1640	0,5968	0,6459
70 100+ 7 EVA59450 a2 (baseline corrected)	7	0,2576	0,1459	0,1683	0,5662	0,6533
70 100+ 7 EVA59450 b1 (baseline corrected)	7	0,2601	0,1273	0,1469	0,4893	0,5649
70 100+ 7 EVA59450 b2 (baseline corrected)	7	0,2592	0,1250	0,1476	0,4823	0,5696

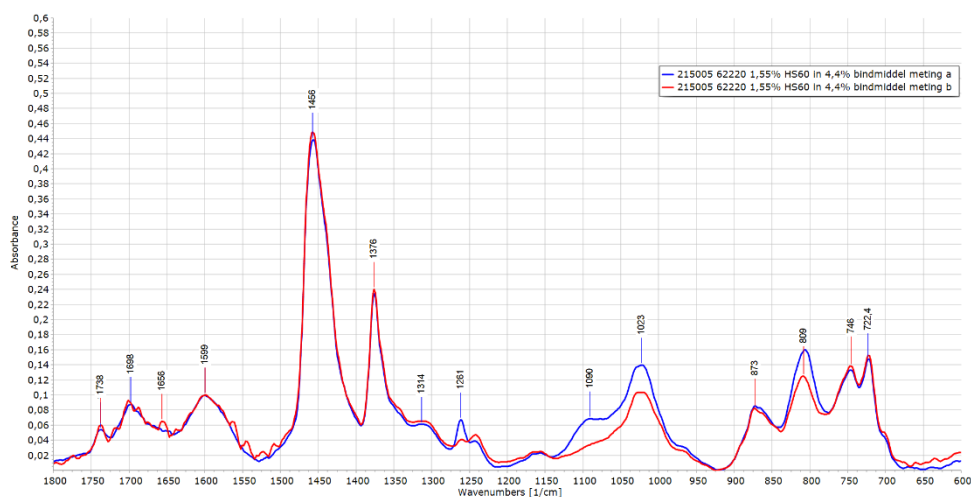
Bijlage 5. Voorbeelden van semi-kwantificering

Hieronder volgen een aantal voorbeelden van EVA gemodificeerd bitumen die na productie zijn teruggewonnen. Het terugwinnen is gebeurd met methyleenchoride ongeveer 2 maanden na productie. Van SBS kan met behulp van de RWS ijklijnen [2] geen semi-kwantificatie worden gedaan.

De resultaten zijn baseline gecorrigeerd en genormaliseerd op de 2920 cm^{-1} piek.

EVA voorbeeld 1: Preblend i.c.m. PR.

Hoog PR mengsel waar nog pre-blend 5% EVA gemodificeerd bitumen is toegevoegd. Toegevoegd nieuw gemodificeerd bindmiddelpercentage is 1,6% op 4,4% totaal bindmiddel. Dit geeft 1,7% EVA in totaal bindmiddel. De onderstaande figuur geeft het FTIR spectrum van de twee deelmonsters. Deze is baseline corrected en genormaliseerd. De tabel geeft de gevonden absorptie waardes weer. Indicatief berekend vanuit het FTIR spectrum zit er afgerond 2% EVA modificatie in het mengsel.

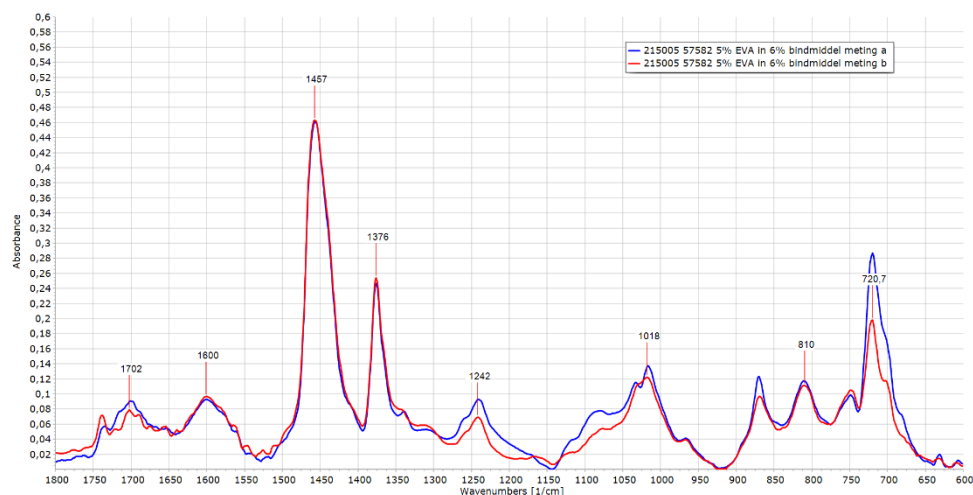


1738	1242	1738	1738/1376	1242/1376	%EVA 1738	%EVA 1242	%EVA
0,2339	0,0389	0,054	0,231	0,166	2,2	0,5	1,4
0,2395	0,0471	0,06	0,251	0,197	2,6	0,9	1,8
Gem.							2

EVA voorbeeld 2: Korrel in AC surf

AC surf mengsel met EVA korrel gedoseerd met 0,23% in 4,4% bindmiddel totaal. Dit geeft 5,0% EVA in totaal bindmiddel.

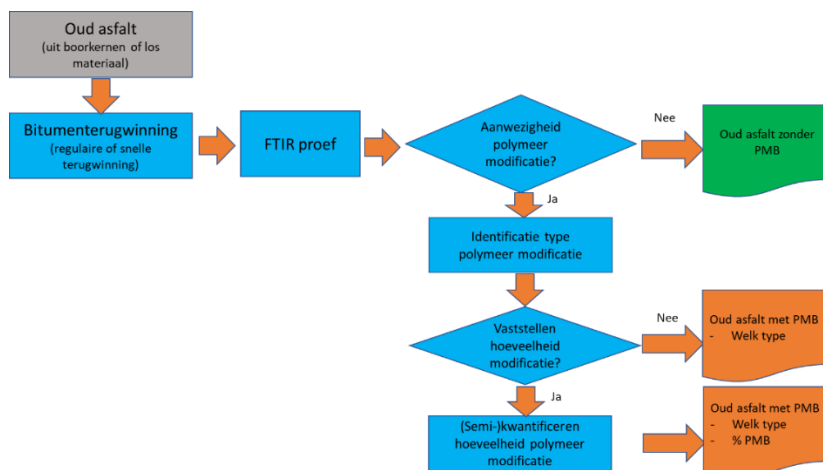
De onderstaande figuur geeft het FTIR spectrum van de twee deelmonsters. Deze is baseline corrected en genormaliseerd. De tabel geeft de gevonden absorptie waardes weer. Indicatief berekend vanuit het FTIR spectrum zit er ca 3% EVA modificatie in het mengsel (afwijking van -2%).



1376	1242	1738	1738/1376	1242/1376	%EVA 1738	%EVA 1242	%EVA
0,24687	0,092928	0,0563	0,228	0,376	2,2	3,7	2,9
0,25408	0,069174	0,0716	0,282	0,272	3,1	2,1	2,6
Gem.							3

Bijlage 6. PMB detectie in oud asfalt met FTIR

Het proces



Benodigde materialen & apparatuur

Voor optie A: standaard terugwinningsproces

- Oud asfalt van **minimaal 5 kg**
- Dichloormethaan
- Isopropyl alcohol
- Standaard bitumen extractie apparatuur conform NEN-EN 12697-1 Annex B2.1 analyser of Annex B1.3 Soxhlet.
- Standaard bitumen terugwinnen apparatuur conform NEN-EN 12697-3 rotatieverdamer
- FTIR met ATR functie
- FTIR Analyse softwarepakket
- Siliconen-papier

Voor optie B: snelle terugwinningsproces

- Oud asfalt van **minimaal 50 gram**
- Dichloormethaan
- Isopropyl alcohol
- Filtratieapparatuur en filtratie papier 16 µm+3 µm
- FTIR met ATR functie
- FTIR Analyse softwarepakket
- Geventileerde stoof
- Siliconen-papier

Uitvoering bitumen extractie & terugwinnen

Optie A: Standard terugwinningsproces

- Bitumen wordt geëxtraheerd en teruggewonnen conform NEN-EN 12697-1 en NEN-EN 12697-3.
- Teruggewonnen bitumen (ca 5 gram) wordt bemonsterd op een siliconen-papier voor FTIR onderzoek.
- Overblijvend bitumen kan worden gebruiken voor ander aanvullend onderzoek o.a. penetratie, verwekingspunt en/of DSR mastercurven.

Optie B: Snel terugwinningproces

- Oplossen: Een kleine hoeveelheden oud asfalt wordt opgelost in dichloormethaan.
- Filtratie: De vloeistof (mengsel van oplosmiddel, bitumen en stof/zand/steen uit Stap 1) wordt vervolgens gefilterd door een filterpapier (bij voorkeur met twee lagen bijvoorbeeld, $16\ \mu\text{m} + 3\ \mu\text{m}$) om stof/zand/steen zoveel mogelijk te verwijderen. Om het filterproces te versnellen kan de oplossing met vacuüm door het filter worden getrokken.
- Verdampen: Vervolgens wordt de gefilterde vloeistof verzameld op de siliconen-papier voor het uitdampen van dichloormethaan. Aanbevolen wordt eerst 6 uur uit te dampen in een zuurkast. Om ook de laatste resten oplosmiddel te laten uitdampen wordt het teruggewonnen bitumen hierna 10-20 minuten in een geventileerde stoof bij 50°C geplaatst.

Uitvoeren FTIR onderzoek (op basis Rilem TC FBB TG1 2022 (concept))

1. Het hoofdmonster wordt verdeeld in 2 deelmonsters van elk 3 gram.
2. Maak het ATR kristal van de FTIR schoon met Dichloormethaan en vervolgens met Isopropyl alcohol.
3. Start de FTIR software en voeg meetgegevens en monstergegevens toe. Er wordt geadviseerd om de meting met minimale golflengte nauwkeurigheid van $4\ \text{cm}^{-1}$ uit te voeren met wavenummer tussen $400\text{-}4000\ \text{cm}^{-1}$.
4. Start de achtergrond meting en controleer of de basislijn recht is (controle dat het ATR kristal schoon is).
5. Plak het bitumenmonster op de ATR kristal, indien nodig met wat druk om een goede contact tussen monster en de ATR te krijgen.
6. Start de FTIR meting.
7. Na de meting wordt de ATR kristal schoongemaakt met Dichloormethaan en daarna met Isopropyl alcohol. Vervolg met stap 3 voor een nieuwe monster.

Analyse en rapporteren

- Het resultaat wordt per meting geanalyseerd. Afwijkingen tussen de deelmonsters worden genoteerd en indien nodig is een 3e deelmonster nodig ter bevestiging.
- Voor de analyse van het proefresultaat zijn verschillende softwarepakketten beschikbaar op de markt.
- De metingen worden gemiddeld, waarbij uitbijters of foutieve metingen door onderling verschil duidelijk worden en achterwege worden gelaten.
- De pieken van polymeer modificaties o.a. EVA en SBS zijn, indien aanwezig (EVA: 1738 en $1242\ \text{cm}^{-1}$, SBS: 966 en $698\ \text{cm}^{-1}$), nu onderscheidend van penetratie bitumen waar te nemen.
- Het FTIR spectra wordt gerapporteerd met de conclusie of het oud asfalt PMB vrij of PMB houdend is. Indien PMB houdend wordt het type PMB vermeld.