

## Sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych dwuskładnikowym dodatkiem

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych z zastosowaniem syntetycznego dwuskładnikowego kompozytu polimerowego chitozanowo-polianilinowego, pozwalający na ograniczenie utleniania składników asfaltu i zmniejszenie potrzeb remontowych nawierzchni wykonanych z zastosowaniem modyfikowanego lepiszcza asfaltowego.

Dotychczas znanych jest kilka sposobów modyfikacji lepiszczy asfaltowych. Z artykułu Bhupendra Singh, Praveen Kumar, Effect of polymer modification on the ageing properties of asphalt binders: Chemical and morphological investigation, wiadomo że są najbardziej popularnymi elastomerami i plastomerami, stosowanymi do modyfikacji nawierzchni lepiszczy asfaltowych są styren-butadien-styren (SBS) i octan etylenowinylowy (EVA). Wynikiem modyfikacji lepiszczy asfaltowych syntetycznymi polimerami jest zwiększenie odporności uzyskanego asfaltu na działanie wysokich i niskich temperatur oraz zwiększenie trwałości zmęczeniowej nawierzchni asfaltowej wykonanej z zastosowaniem zmodyfikowanego asfaltu.

Z opisu zgłoszenia patentowego CN114806195A znany jest sposób otrzymywania odpornego na starzenie asfaltu modyfikowanego polimerami. Zmodyfikowany asfalt zawiera 90-100 części asfaltu, 6-12 części oleju naftenowego, 1-3 części  $Ti3C2MXene$ , 3-5 części nanodwutlenku tytanu, 3-5 części eteru diglicydylowego 1,4-butanodiolu i 6-12 części mieszaniny SBS/SEBS. Sposób otrzymywania asfaltu modyfikowanego 25mL-40mL roztworu kwasu fluorowodorowego o udziale masowym 40%-50% wlewa się do pojemnika, następnie dodaje się 1,5-3g proszku prekursora  $Ti3AlC2$ , uzyskaną mieszaninę utrzymuje się w kąpeli lodowej przez 10-20min. Następnie mieszaninę miesza się w 50-70°C i 600-800rad/min przez 30-40h i umieszcza w wirówce i odwirowuje przy 3000-4500rad/min przez 10-20min. Następnie wylewa się supernatant, a roztwór reakcyjny przemywa się i przesącza za pomocą odsysania. Płukanie powtarza się kilka razy, aż pH supernatantu wyniesie 5-6. Otrzymany produkt  $Ti3C2MXene$  należy umieścić w suszarce próżniowej w temperaturze 40-80 °C. 2) 90-100 części asfaltu podgrzewa się w celu całkowitego usunięcia wilgoci i doprowadzenia go do stanu stopionego i płynięcia oraz dodaje się 6-12 części oleju naftenowego. Następnie dodaje się 1-3 części  $Ti3C2MXene$ , 3-5 części nanodwutlenku tytanu, 3-5 części eteru diglicydylowego 1,4-butanodiolu i miesza się. W dalszej kolejności otrzymaną mieszaninę podgrzewa się do temperatury 130-160°C, stosując mieszadło ścinające, powoli dodaje się 6-12 części mieszanki SBS/SEBS z prędkością 5-10g/min i miesza się z prędkością 500-1000r/min, następnie podnosi się temperaturę ścinania do 3500-6500r/min i utrzymuje się temperaturę do pełnego pęcznienia po ścinaniu przez 1-1,5h. Uzyskany asfalt modyfikowany może być wytwarzany w niskiej temperaturze, jest odporny na utlenianie termiczne i na starzenie się w ultrafiolecie.

Wynalazek przedstawiony w opisie zgłoszenia patentowego US2022306865A1 ujawnia sposób modyfikacji asfaltu polimerami, gdzie jeden lub więcej kopolimerów styren-butadien, ewentualnie rozpuszczonych w oleju, miesza się z bitumem w temperaturze co najmniej 150°C, a następnie z polisiarczkami dialkilowymi. Asfalt modyfikowany polimerami według wynalazku wykazuje poprawę nawrotu sprężystego i bardzo małą podatność na odkształcenia.

Wynalazek przedstawiony w opisie patentowym CN114605653A ujawnia sposób wytwarzania i zastosowanie biologicznego elastomeru termoplastycznego zastępującego SBS (styren-butadien-styren). Sposób wytwarzania obejmuje następujące etapy: dodanie kwasu (bezwodnika) lub amidu zawierającego wiązania podwójne węgiel aktywny-węgiel do epoksydowanego oleju roślinnego i poddanie reakcji w stałej temperaturze w celu otrzymania zmodyfikowanego monomeru epoksydowanego oleju roślinnego. Sposób wytwarzania obejmuje następujące etapy: polimeryzację styrenu lub jego pochodnej ze zmodyfikowanego monomeru epoksydowanego oleju roślinnego w celu uzyskania makromonomeru pochodnej typu polistyrenu, mieszanie i rozpuszczanie makromonomeru pochodnej typu polistyrenu w tetrahydrofuranie oraz przeprowadzenie polimeryzacji w stałej temperaturze w celu uzyskania elastomeru termoplastycznego typu PS-PA; oraz mieszanie i rozpuszczanie wytworzonego polimeru dwublokowego i makromonomeru pochodnej typu polistyrenu w tetrahydrofuranie oraz prowadzenie polimeryzacji w stałej temperaturze z wytworzeniem elastomeru termoplastycznego typu PS-PA-PS. Wydajność biologicznego elastomeru termoplastycznego zastępującego SBS jest zbliżona do tradycyjnego elastomeru termoplastycznego, zużycie butadienu jest zmniejszone co jest rozwiązaniem przyjaznym środowisku. Zastosowanie asfaltu modyfikowanego może skutecznie poprawić odporność na wysokie i niskie temperatury oraz odporność na zmęczenie asfaltu.

Wynalazek przedstawiony w opisie zgłoszenia patentowego CN109294257A ujawnia asfalt modyfikowany o wysokiej odporności na warunki atmosferyczne i sposób jego wytwarzania. Asfalt modyfikowany o wysokiej odporności na warunki atmosferyczne zawiera następujące składniki wagowe: 90–100 części asfaltu matrycowego, 3-5 części modyfikatora SBS, 0,5–3,5 części „bariery dla tlenu” i 1-5 części przeciwutleniacza, przy czym czynnikiem barierowym dla tlenu jest związek glukomannan-chitozan. Związek glukomannan-chitozan przyjęty przez wynalazek może tworzyć warstwę barierową dla tlenu, aby oddzielić tlen od asfaltu i zapobiec reakcji utleniania asfaltu podczas kontaktu z tlenem, spowalniając w ten sposób starzenie asfaltu. Związek ten może także współpracować z przeciwutleniaczem, aby wyeliminować wolne rodniki wytwarzane przez grupy aktywne w procesie samoutleniania asfaltu i zapobiegać reakcji wolnych rodników z cząsteczkami tlenu, co skutecznie spowalnia starzenie asfaltu spowodowane samoutlenianiem. Pod wpływem synergistycznego działania bariery ultrafioletowej i stabilizatora światła cały zmodyfikowany układ asfaltu ma doskonałą odporność na starzenie.

Z opisu zgłoszenia patentowego CN110172256A znany jest sposób przygotowania nowego asfaltu funkcjonalizowanego charakteryzujący się tym, że jest to asfalt przewodzący o dobrej przewodności elektrycznej, przygotowany przez zastosowanie polianiliny modyfikowanej fulerenami jako fazy przewodzącej. Sposób ten polega na ogrzewaniu i topieniu 100 części wagowych asfaltu matrycowego, utrzymywaniu temperatury 150°C i kontynuowaniu dodawania 2 części wagowych fulerenów. Zmodyfikowaną polianilinę mieszano przez 1-3 godziny, aż polianilina zmodyfikowana fulerenami i asfalt bazowy zostały całkowicie zmieszane i na koniec otrzymano asfalt funkcjonalizowany o dobrej przewodności elektrycznej.

Z artykułu Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 460 (2014) 494-501 znany jest sposób otrzymywania kopolimeru chitozan-polianilina. Sposób ten polega na

przygotowaniu mieszaniny chitozanu z wodą destylowaną zawierającą od 1 g do 5 g chitozanu i dodaniu do niej aniliny w ilości od 0,93g do 2,73g oraz kwasu chlorowodorowego w ilości od 3,65 g do 18,25 g. Taką mieszaninę miesza się w temperaturze 25°C przez 30 minut po czym dodaje się nadsiarczan amonu w ilości od 4,56g do 28,52 g i przeprowadza reakcję kopolimeryzacji w temperaturze od 10°C do 30°C przez czas od 20 do 100 min. Następnie roztwór się neutralizuje za pomocą 5% wodnego roztworu wodorotlenku sodu, a powstający osad przepłukuje roztworem N-metylopirolidonu w celu usunięcia homopolimerów polianiliny i suszy w temperaturze 50°C przez 4 dni.

W stanie techniki znane jest wykorzystanie polimerów w modyfikacji lepiszczy asfaltowych. Dotychczas w tym celu wykorzystywane są polimery i kopolimery tj. SBS (kopolimer Styren-Butadien-Styren) czy EVA (kopolimer etylen-octanu winylu). Jednak różnią się one znacznie od kopolimeru chitozan-polianilina pod kątem budowy chemicznej oraz właściwości fizycznych i chemicznych. Z artykułu e-Polymers 19 (2018) 1-19 wiadomo, że kopolimer SBS zbudowany jest o różnie ułożonych jednostek styrenu i butadienu. Charakteryzuje się on obecnością atomów węgla o hybrydyzacji sp<sup>3</sup> oraz sp<sup>2</sup> w postaci grup metylenowych, metinowych, pierścieni benzenowych oraz wiązań nienasyconych C=C. Charakteryzuje się on zarówno właściwościami termoutwardzalnymi jak i termoplastycznymi. Z artykułu Renewable and Sustainable Energy Reviews 81(2) (2018) 2299-2317 wiadomo, że kopolimer EVA zbudowany jest również z atomów węgla o hybrydyzacji sp<sup>3</sup> w postaci grup metylenowych oraz metylowych. Ponadto, kopolimer EVA zawiera w swojej strukturze chemicznej grupy karbonylowe zawierające atomy węgla o hybrydyzacji sp<sup>2</sup> oraz charakterystyczne mostki tlenowe (C-O-C). Pod kątem chemicznej, kopolimer chitozan-polianilina różni się znacząco od SBS i EVA. Zbudowany jest on z matrycy chitozanowej zbudowanej z grup hydroksylowych, aminowych, metinowych tworzących m.in. mostki tlenowe (C-O-C). Kopolimer ten zawiera ligandy w postaci polianiliny zbudowane z pierścieni benzenowych posiadających atomy węgla o hybrydyzacji sp<sup>2</sup> oraz protonowane grupy aminowe z przyłączonym anionem chlorkowych (Cl<sup>-</sup>).

Celem wynalazku jest sposób modyfikacji lepiszcza asfaltowego pozwalający na otrzymanie asfaltu o zwiększonej odporności na tworzenie polarnych grup funkcyjnych w strukturach składników węglowodorowych.

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych z zastosowaniem kopolimeru. Jego istotą jest to, że dwuskładnikowy kompozyt chitozanowo-polianilinowy zawierający: od 26,80 do 84,32% mas. chitozanu i od 15,68 do 73,19% mas. polianiliny w ilości od 0,5% do 6,5% w stosunku do masy lepiszcza asfaltowego dodaje się do upłynnionego lepiszcza asfaltowego i miesza się w temperaturze od 150 do 180°C przez czas od 45 do 120 min, mieszadłem ścinającym do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Następnie zmodyfikowany asfalt kondycjonuje się w temperaturze od 150 do 160°C przez czas od 30 do 90 min.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest obniżenie indeksu karbonylowego i sulfotlenkowego zmodyfikowanych lepiszczy asfaltowych; ograniczenie wprowadzania atomów tlenu w struktury składników zmodyfikowanych lepiszczy asfaltowych powodujące ograniczenie zwiększania ich

polarności, co w konsekwencji ogranicza oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy węglowodorowymi składnikami lepiszcza asfaltowego prowadzące do twardnienia asfaltu. Kolejną zaletą jest ograniczenie procesu aromatyzacji struktur cykloheksanowych występujących w węglowodorowych składnikach lepiszczy asfaltowych, co powoduje zmniejszenie siły oddziaływań  $\pi$ - $\pi$  pomiędzy elektronami zdelokalizowanymi pierścieni aromatycznych, co przedłuża żywotność nawierzchni asfaltowej wykonanej z zastosowaniem modyfikowanego asfaltu. Do korzystnych skutków stosowania wynalazku należy również ograniczenie ilości związków chemicznych wprowadzanych do lepiszczy asfaltowych w porównaniu do dotychczas znanych sposobów modyfikacji lepiszczy asfaltowych asfaltu z zastosowaniem polimerów.

#### Przykłady

Kompozyt polimerowy chitozano-polianilinowy syntezowano przez umieszczenie 20 g chitozanu w wodzie destylowanej i dodaniu do uzyskanej mieszaniny aniliny w ilości 10 g oraz kwasu chlorowodorowego w ilości 3,65 g. Taką mieszaninę miesza się w temperaturze 25°C przez 30 minut po czym dodaje się nadsiarczan amonu w ilości od 10 g i przeprowadza reakcję kopolimeryzacji w temperaturze pokojowej przez czas 90 min. Uzyskany roztwór się neutralizuje za pomocą 5% wodnego roztworu wodorotlenku sodu, a powstający osad przepłukuje roztworem N-metylopirolidonu w celu usunięcia homopolimerów polianiliny i suszy w temperaturze 50°C przez 4 dni.

Kompozyt chitozan-polianilina w ilości  $m_K$  dodano do lepiszcza asfaltowego X o penetracji Pen zbadanej w 25°C wg normy PN-EN 1426:2009 rozgrzanego do temperatury 160°C w ilości  $m_a$  i mieszano mieszadłem mechanicznym z prędkością obrotową  $f$  przez czas  $t_1$  do uzyskania jednolitej mieszaniny. Uzyskane modyfikowane lepiszcze asfaltowe kondycjonowano w temperaturze  $T_1$  przez czas  $t_2$ . Dla uzyskanych modyfikowanych lepiszczy asfaltowych wyznaczono lepkość (*Lepkość*), temperaturę mięknienia ( $T_m$ ) zgodnie z normami PN-EN 13302 i ASTM D 4402 oraz zarejestrowano widma FTIR, wyznaczono pola powierzchni pików wszystkich pików i obliczono indeks karbonylowy ( $I_{C=O}$ ) i sulfotlenkowy ( $I_{S=O}$ ). Następnie zmodyfikowane lepiszcza asfaltowe poddano symulacji starzenia krótkoterminowego TFOT zgodnie z normą PN-EN 12607-2, dla których wyznaczono lepkość (*Lepkość*<sub>TFOT</sub>), temperaturę mięknienia ( $T_{m/TFOT}$ ) zgodnie z normami PN-EN 13302 i ASTM D 4402 oraz zarejestrowano widma FTIR, wyznaczono pola powierzchni wszystkich pików i obliczono indeks karbonylowy ( $I_{C=O/TFOT}$ ) i sulfotlenkowy ( $I_{S=O/TFOT}$ ). Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono indeksy starzenia tj. VAI, SPI. Poszczególne składniki i parametry dla poszczególnych zmodyfikowanych lepiszczy asfaltowych przedstawiono w tabeli 1.

W celu skonfrontowania wyników przeprowadzonych badań z zastosowaniem wynalazku z wynikami badań, zrealizowano symulację starzenia krótkoterminowego TFOT oraz PAV niemodyfikowanego lepiszcza asfaltowego X o penetracji Pen zbadanej w 25°C wg normy PN-EN 1426:2009, którego parametry przedstawiono w Tabeli 2.

RZECZNIK PATENTOWY  
*Maciej Nowicki*  
mgr inż. Maciej Nowicki  
Nr wp. 3476

Tabela 1. Dane dotyczące przykładu 1 i 2 otrzymywania zmodyfikowanego lepiszcza asfaltowego

| Wyszczególnienie                             | 1 przykład wykonania | 2 przykład wykonania |
|----------------------------------------------|----------------------|----------------------|
| Ilość kompozytu $m_K$ [g]                    | 1,73                 | 22,31                |
| Rodzaj lepiszcza asfaltowego X               | 35/50                | 35/50                |
| Penetracja lepiszcza asfaltowego Pen [0,1mm] | 39                   | 39                   |
| Ilość lepiszcza asfaltowego $m_a$ [g]        | 346,92               | 343,20               |
| Prędkość obrotowa $f$ [1/min]                | 4000                 | 4000                 |
| Czas mieszania $t_1$ [min]                   | 45                   | 120                  |
| Temperatura kondycjonowania $T_1$ [°C]       | 150                  | 160                  |
| Czas kondycjonowania $t_2$ [min]             | 30                   | 90                   |
| Lepkość [mPa·s]                              | 160                  | 190                  |
| $T_m$ [°C]                                   | 52,0                 | 53,3                 |
| $I_{C=O}$                                    | 0,000                | 0,000                |
| $I_{S=O}$                                    | 0,014                | 0,018                |
| Lepkość <sub>TFOT</sub> [mPa·s]              | 198                  | 224                  |
| VAI <sub>TFOT</sub> [%]                      | 23,8                 | 17,9                 |
| $T_{m/TFOT}$ [°C]                            | 54,0                 | 53,3                 |
| SPI <sub>TFOT</sub> [°C]                     | 2,0                  | 0,0                  |
| $I_{C=O/TFOT}$                               | 0,024                | 0,050                |
| $I_{S=O/TFOT}$                               | 0,008                | 0,088                |

Tabela 2. Wynikami badań, symulacji starzenia krótkoterminowego TFOT oraz PAV niemodyfikowanego lepiszcza asfaltowego

| Wyszczególnienie                             | Niemodyfikowane lepiszcze asfaltowe 35/50 |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Rodzaj lepiszcza asfaltowego X               | 35/50                                     |
| Penetracja lepiszcza asfaltowego Pen [0,1mm] | 39                                        |
| Lepkość [mPa·s]                              | 159                                       |
| $T_m$ [°C]                                   | 54,0                                      |
| $I_{C=O}$                                    | 0,000                                     |
| $I_{S=O}$                                    | 0,001                                     |
| Lepkość <sub>TFOT</sub> [mPa·s]              | 218                                       |
| VAI <sub>TFOT</sub> [%]                      | 37,1                                      |
| $T_{m/TFOT}$ [°C]                            | 56,0                                      |
| SPI <sub>TFOT</sub> [°C]                     | 4,0                                       |
| $I_{C=O/TFOT}$                               | 0,029                                     |
| $I_{S=O/TFOT}$                               | 0,072                                     |