

Sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych dodatkiem dwuskładnikowym

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych z zastosowaniem syntetycznego dwuskładnikowego kompozytu polimerowego chitozanowo-metakryloamidowego, 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 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 Ti_3C_2MXene , 3-5 części nanodwutlenku tytanu, 3-5 części eteru diglicydydowego 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 Ti_3AlC_2 , 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 Ti_3C_2MXene 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 Ti_3C_2MXene , 3-5 części nanodwutlenku tytanu, 3-5 części eteru diglicydydowego 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 patentowym [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 [CN109294257 \(A\)](#) 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 złożenia patentowego [CN110172256 \(A\)](#) 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 Carbohydrate Polymers 151 (2016) 1091-1099 znany jest sposób otrzymywania kopolimeru chitozan-metakrylamid. Sposób ten polega na umieszczeniu w kolbie chitozanu w ilości 1g oraz nadsiarczanu amonu w ilości od 0,2g do 1,0 g i poddaniu mieszaniny mieszaniu przez 30 min. Po upływie tego czasu do mieszaniny dodaje się metakrylamid w ilości od 2g do 6g i podnosi się

5 temperaturę do 40°C-80°C i pozostawia na 2 godziny ciągle mieszając. Następnie za pomocą acetonu usuwa się homopolimery metakrylamidu, a powstały kopolimer suszy się w suszarce.

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

10 chitozan-metakrylamid 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 sp³ oraz sp² w postaci grup metylenowych, metinowych, pierścieni benzenowych oraz wiązań nienasyconych C=C. Charakteryzuje się on zarówno właściwościami termoutwardzalnymi jak i termoplastycznymi.

15 Z artykułu Renewable and Sustainable Energy Reviews 81(2) (2018) 2299-2317 wiadomo, że kopolimer EVA zbudowany jest również z atomów węgla o hybrydyzacji sp³ w postaci grup metylenowych oraz metylowych. Ponadto, kopolimer EVA zawiera w swojej strukturze chemicznej grupy karbonylowe zawierające atomy węgla o hybrydyzacji sp² oraz charakterystyczne mostki tlenowe (C-O-C). Pod kątem chemicznej, kopolimer chitozan-metakrylamid różni się znacząco od SBS i EVA. Zbudowany

20 jest on matrycy chitozanowej zbudowanej z grup hydroksylowych, aminowych, metinowych tworzących m.in. mostki tlenowe (C-O-C). Kopolimer ten zawiera ligandy w postaci metakrylamidu zawierającego grupy metylowe, grupy metylenowe, grupy aminowe oraz grupy karbonylowe.

Celem wynalazku jest sposób modyfikacji lepiszcza asfaltowego pozwalający na otrzymanie

25 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 chitozan-metakrylamid zawierający:

30 od 14,28 do 33,33% mas. chitozanu i
od 15,68 do 73,19% mas. metakrylamidu
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, mieszącym ściąającym do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Następnie zmodyfikowany asfalt

35 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 π - π 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 chitozan-metakrylamid uzyskano przez umieszczenie chitozanu w ilości 20g oraz nadsiarczanu amonu w ilości 20 g w 2000 mL wody destylowanej i poddaniu mieszaniny mieszaniu przez 30 min. Po upływie tego czasu do mieszaniny dodaje się metakrylamid w ilości 60g rozpuszczony w 400 mL wody i podnosi się temperaturę do 60°C i pozostawia na 2 godziny ciągle mieszając. Następnie za pomocą acetonu usuwa się homopolimery metakrylamidu, a powstały kopolimer suszy się w suszarce.

Kompozyt chitozan-metakrylamid w ilości m_k dodano do lepiszcza asfaltowego X o penetracji Pen zbadanej w 25°C wg normy PN-EN 1426:2009 rozgranego 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 mięknięcia (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_{TFOT}), temperaturę mięknięcia ($T_{m/TFOT}$) zgodnie z normami PN-EN 13302 i ASTM D 4402 oraz zarejestrowano widma FTIR, wyznaczono pola powierzchni pików wszystkich pików i obliczono indeks karbonylowy ($I_{C=O/TFOT}$) 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]	1,04	13,50
Rodzaj lepiszcza asfaltowego X	35/50	35/50
Penetracja lepiszcza asfaltowego Pen [0,1mm]	39	39
Ilość lepiszcza asfaltowego m_a [g]	207,72	207,74
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]	178	186
T_m [°C]	53,4	52,0
$I_{C=O}$	0,000	0,000
$I_{S=O}$	0,019	0,004
Lepkość _{TFOT} [mPa·s]	243	254
VAI _{TFOT} [%]	35,5	36,6
$T_{m/TFOT}$ [°C]	56,7	56,8
SPI _{TFOT} [°C]	3,3	4,8
$I_{C=O/TFOT}$	0,020	0,005
$I_{S=O/TFOT}$	0,051	0,012

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 _{TFOT} [mPa·s]	218
VAI _{TFOT} [%]	37,1
$T_{m/TFOT}$ [°C]	56
SPI _{TFOT} [°C]	4,0
$I_{C=O/TFOT}$	0,029
$I_{S=O/TFOT}$	0,072