

Sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych za pomocą dodatku dwuskładnikowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych z zastosowaniem dodatku dwuskładnikowego, zwiększającego odporność lepiszczy asfaltowych na działanie soli odładzających 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 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 temperatury, 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 zgłoszenia patentowego [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 elastomer termoplastyczny 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 patentowego [PL238473B1](#) znany jest sposób wytwarzania mieszanki mineralno-asfaltowej z zastosowaniem związku organicznego, pozwalający na zastąpienie części kruszywa i asfaltu granulatem asfaltowym, który jest materiałem pochodzącym z recyklingu zdegradowanych nawierzchni drogowych. Sposób wytwarzania mieszanki mineralno-asfaltowej z zastosowaniem związku organicznego, w którym mieszanka zawiera kruszywo drobne, kruszywo grube, wypełniacz, granulát asfaltowy oraz asfalt, polega na tym, że miesza się związek organiczny - chitozan wraz z czynnikiem sieciującym w postaci wodnego roztworu epichlorohydryny o stężeniu 99% w proporcjach

wagowych 1:1 do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Następnie powstałą mieszaninę dodaje się do rozgrzanego asfaltu w ilości od 2 do 10% wagowo masy asfaltu i miesza się do uzyskania jednolitej mieszaniny. Oddzielnie miesza się rozgrzane kruszywo drobne i kruszywo grube z granulatem asfaltowym i wypełniaczem wapiennym. W dalszej kolejności dodaje się do mieszanki mineralnej powstałą mieszaninę asfaltową i miesza się do momentu całkowitego otoczenia kruszyw. Po czym mieszankę mineralno-asfaltową zagęszcza się. Efektem jest zwiększona odporność na działanie wody i mrozu otrzymanej mieszanki mineralno-asfaltowej.

Z opisu zgłoszenia patentowego [DE1951599A1](#) znane jest lepiszcze o doskonałych właściwościach adhezyjnych, w szczególności. w odniesieniu do wypełniaczy kamiennych. Składa się z mieszaniny asfaltu destylacyjnego o bardzo dobrych właściwościach adhezyjnych, ale stosunkowo dużej penetracji, z asfaltem poddanym utleniającemu rozdmuchiwanu. Materiał ten zachowuje swoją plastyczność w warunkach zimowych, jest odporny na działanie odladzających kompozycji soli i jest odporny na opony z kolcami.

Bentonit jest stosowany w jako materiał zastępujący wypełniacz mineralny w mieszankach mineralno- asfaltowych. Z artykułu Mi. Bani Baker i in. Employing natural bentonite clay as partial replacement of mineral filler in asphalt mixtures, Journal of Materials in Civil Engineering, 30 (8), 2018, wiadomo, że zastąpienie wypełniacza mineralnego naturalnymi glinkami bentonitowymi w mieszankach asfaltowych prowadzi do wzrostu ich gęstości i stabilności.

Z opisu zgłoszenia patentowego [US2006096503A1](#) znana jest asfaltowa wodoodporna kompozycja zawierająca zużyte wióry z opon i bentonit oraz sposób jej wytwarzania, a w szczególności ulepszona asfaltowa wodoodporna kompozycja obejmująca etapy dostarczania żelowego asfaltu, ogrzewania i mieszania żelowego asfaltu i odpadowych wiórów z opon oraz dodanie bentonitu do mieszaniny w celu uzyskania wysokiej elastycznej siły kohezji.

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 chitozanu. Jego istotą jest to, że chitozan i bentonit w proporcji masowej 1:2 dodaje się do upłynnionego lepiszcza asfaltowego w ilości od 3 do 12% w stosunku do masy lepiszcza asfaltowego i miesza się w temperaturze od 150 do 180°C do uzyskania homogenicznej mieszaniny przez czas od 15 do 60 min. mieszadłem mechanicznym, po czym zmodyfikowane lepiszcze asfaltowe kondycjonuje się w temperaturze mieszania przez czas od 30 do 90 min.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest ograniczenie wprowadzania atomów chloru w struktury składników zmodyfikowanych lepiszczy asfaltowych na drodze reakcji substytucji. Powoduje to zwiększenie odporności lepiszczy asfaltowych na destrukcyjne działanie soli odladzających stosowanych w trakcie okresu jesienno-zimowego. Kolejnym korzystnym skutkiem zahamowania

wprowadzania atomów chloru w struktury węglowodorów budujących lepiszcza asfaltowe jest ograniczenie zmiany ich polarności, co w konsekwencji ogranicza oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy węglowodorowymi składnikami lepiszcza asfaltowego prowadzące do twardnienia asfaltu.

- 5 Ponadto, korzystnym skutkiem wynalazku jest ograniczenie zmian strukturalnych lepiszczy asfaltowych modyfikowanych dwuskładnikowym dodatkiem mineralno-organicznym, prowadzących do zmiany oddziaływań występujących pomiędzy nimi. Kolejną zaletą jest ograniczenie wprowadzania zakwaszonych roztworów do środowiska naturalnego negatywnie wpływających na faunę i florę

Przykłady

- 10 Chitozan o masie cząsteczkowej $\sim 200,00$ kDa i lepkości 1250 cPs w ilości m_{ch} i bentonit o powierzchni właściwej F_b zbadanej zgodnie z normą ISO 9277:2010, powierzchni mezoporów X_b zbadanej zgodnie z normą ISO 9277:2010 i objętości mezoporów Y_b zbadanej zgodnie z normą ISO 9277:2010 w ilości m_b , dodano do lepiszcza asfaltowego typu As o penetracji Pen zbadanej zgodnie z normą PN-EN 1426:2009 rozgrzanego do temperatury 160°C o masie m_a i mieszano mieszadłem mechanicznym z prędkością obrotową f przez czas t_1 w temperaturze T_1 do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Uzyskane modyfikowane lepiszcze asfaltowe kondycjonowano w temperaturze T_1 przez czas t_2 , po czym pozostawiono w temperaturze otoczenia przez 24 godz. Dla uzyskanych modyfikowanych lepiszczy asfaltowych przeprowadzono erozję solną 10% roztworem A o początkowym pH_0 przez okres 7 dni. Symulację erozji solnej przeprowadzono dla próbek lepiszczy asfaltowych o masie m_{p1} . Po upływie tego czasu zbadano pH roztworu erodującego pH_1 i wyznaczono różnicę ΔpH roztworu erodującego oraz przeliczono ją na jednostkę masy erodowanego asfaltu $\Delta\text{pH}/\text{m}$. Następnie zarejestrowano widma FTIR, wyznaczono pola powierzchni wszystkich pików i obliczono indeks karbonylowy ($I_{C=O}$), hydroksylowy (I_{CH-OH} , I_{C-OH} , I_{CH_2-OH} , I_{OH}), aromatyczności (I_{ar}) oraz chlorkowy (I_{C-Cl}). 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 dla lepiszczy asfaltowych niemodyfikowanych według wynalazku, zrealizowano symulację erozji solnej zgodnie z poniższą procedurą nr 1:

- 30 Lepiszcze asfaltowe typu As o penetracji Pen zbadanej zgodnie z normą PN-EN 1426:2009 rozgrzano do temperatury 160°C i przygotowano próbkę o masie m_{p1} , po czym pozostawiono w temperaturze otoczenia przez 24 godz. Następnie przeprowadzono erozję solną 10% roztworem A o początkowym pH_0 przez okres 7 dni. Po upływie tego czasu zbadano pH roztworu erodującego pH_1 i wyznaczono różnicę ΔpH roztworu erodującego oraz przeliczono ją na jednostkę masy erodowanego asfaltu $\Delta\text{pH}/\text{m}$.
- 35 Następnie zarejestrowano widma FTIR, wyznaczono pola powierzchni wszystkich pików i obliczono indeks karbonylowy ($I_{C=O}$), hydroksylowy (I_{CH-OH} , I_{C-OH} , I_{CH_2-OH}), aromatyczności (I_{ar}) oraz chlorkowy (I_{C-Cl}). Poszczególne składniki i parametry dla poszczególnych zmodyfikowanych lepiszczy asfaltowych przedstawiono w tabeli 2.

W celu skonfrontowania wyników przeprowadzonych badań z zastosowaniem wynalazku z wynikami badań dla lepiszczy asfaltowych modyfikowanych chitozanem, zrealizowano symulację erozji solnej zgodnie z poniższą procedurą nr 2:

- Chitozan o masie cząsteczkowej $\sim 200,00$ kDa i lepkości 1250 cPs w ilości m_{ch} dodano do lepiszcza asfaltowego typu As o penetracji Pen zbadanej zgodnie z normą PN-EN 1426:2009 rozgranego do temperatury 160°C o masie m_a i mieszano mieszadłem mechanicznym z prędkością obrotową f przez czas t_1 w temperaturze T_1 do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Uzyskane modyfikowane lepiszcze asfaltowe kondycjonowano w temperaturze T_1 przez czas t_2 , po czym pozostawiono w temperaturze otoczenia przez 24 godz. Dla uzyskanych modyfikowanych lepiszczy asfaltowych przeprowadzono erozję solną 10% roztworem A o początkowym pH_0 przez okres 7 dni. Symulację erozji solnej przeprowadzono dla próbek lepiszczy asfaltowych o masie m_{p1} . Po upływie tego czasu zbadano pH roztworu erodującego pH_1 i wyznaczono różnicę ΔpH roztworu erodującego oraz przeliczono ją na jednostkę masy erodowanego lepiszcza asfaltowego $\Delta\text{pH}/m$. Następnie zarejestrowano widma FTIR, wyznaczono pola powierzchni wszystkich pików i obliczono indeks karbonylowy ($I_{C=O}$), hydroksylowy (I_{CH-OH} , I_{C-OH} , I_{CH_2-OH}), aromatyczności (I_{ar}) oraz chlorkowy (I_{C-Cl}). Poszczególne składniki i parametry dla poszczególnych zmodyfikowanych lepiszczy asfaltowych przedstawiono w tabeli 3.

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 chitozanu m_{ch} [g]	6,28	6,92
Powierzchni właściwa bentonitu F_b [$m^2 \cdot g^{-1}$]	25,4	25,4
Powierzchnia mezoporów bentonitu X_b [$m^2 \cdot g^{-1}$]	17,8	17,8
Objętości mezoporów bentonitu Y_b [$cm^3 \cdot g^{-1}$]	0,032	0,032
Ilość bentonitu m_b [g]	3,14	3,46
Typ lepiszcza asfaltowego As	35/50	50/70
Penetracja lepiszcza asfaltowego Pen [0,1mm]	39,0	58,4
Ilość lepiszcza asfaltowego m_a [g]	314	86,5
Prędkość obrotowa f [1/min]	4000	4000
Czas mieszania t_1 [min]	15	60
Temperatura kondycjonowania T_1 [°C]	150	180
Czas kondycjonowania t_2 [min]	30	90
Rodzaj roztworu A	$CaCl_2$	$MgCl_2$
Początkowe pH_0 roztworu A	10,46	8,70
Masa próbki asfaltu m_{p1} [g]	3,46	4,60
pH roztworu erodującego po erozji pH_1	10,36	7,80
Różnica pH ΔpH	0,14	0,90
Różnica pH na jednostkę masy lepiszcza asfaltowego erodowanego $\Delta pH/m$ [1/g]	0,040	0,196
$I_{C=O}$	0,014	0,000
$I_{=CH-OH}$ I_{C-OH}	0,0009	0,0020
I_{CH_2-OH}	0,000	0,000
I_{C-Cl}	0,002	0,006
I_{ar}	0,0063	0,023
I_{OH}	0,625	0,087

Tabela 2. Dane dotyczące symulację erozji solnej dla lepiszczy asfaltowych niemodyfikowanych

Wyszczególnienie		
Typ lepiszcza asfaltowego As	35/50	50/70
Penetracja lepiszcza asfaltowego Pen [0,1mm]	39,0	58,4
Masa próbki lepiszcza asfaltowego m_{p1} [g]	3,06	2,79
pH roztworu erodującego po erozji pH ₁	9,20	7,31
Różnica pH ΔpH	1,30	1,39
Różnica pH na jednostkę masy lepiszcza asfaltowego erodowanego $\Delta pH/m$ [1/g]	0,425	0,498
$I_{C=O}$	0,0037	0,000
$I_{=CH-OH}$ I_{C-OH}	0,019	0,0036
I_{CH_2-OH}	0,003	0,001
I_{C-Cl}	0,008	0,007
I_{ar}	0,069	0,033
I_{OH}	0,642	0,107

Tabela 3. Dane dotyczące symulację erozji solnej dla lepiszczy asfaltowych modyfikowanych chitozanem

Wyszczególnienie		
Ilość chitozanu m_{ch} [g]	6,28	6,92
Typ lepiszcza asfaltowego As	35/50	50/70
Penetracja lepiszcza asfaltowego Pen [0,1mm]	39,0	58,4
Ilość lepiszcza asfaltowego m_a [g]	314	86,4
Prędkość obrotowa f [1/min]	4000	4000
Czas mieszania t_1 [min]	15	60
Temperatura kondycjonowania T_1 [°C]	150	180
Czas kondycjonowania t_2 [min]	30	90
Rodzaj roztworu A	CaCl ₂	MgCl ₂
Początkowe pH_0 roztworu A	10,46	8,70
Masa próbki asfaltu m_{p1} [g]	3,27	2,90
pH roztworu erodującego po erozji pH_1	10,31	7,40
Różnica pH ΔpH	0,19	1,30
Różnica pH na jednostkę masy lepiszcza asfaltowego erodowanego $\Delta pH/m$ [1/g]	0,058	0,448
$I_{C=O}$	0,037	0,0008
I_{CH-OH} I_{C-OH}	0,0025	0,0023
I_{CH_2-OH}	0,001	0,003
I_{C-Cl}	0,006	0,006
I_{ar}	0,025	0,036
I_{OH}	0,669	0,090