



## Sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych za pomocą dwuskładnikowego dodatku

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych z zastosowaniem dwuskładnikowego dodatku, zwiększającego odporność lepiszczy asfaltowych na działanie soli odladzających 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 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 kąpieli 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 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 dialkylowymi. 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 epoksydowego 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 [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 patentowego [P.238473](#) 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 patentowego [DE1951599](#) (A1) 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 rozdmuchiwananiu. Materiał ten zachowuje swoją plastyczność w warunkach zimowych, jest odporny na działanie odladzających kompozycji soli i jest odporny na opony z kolcami.

Wermikulit jest stosowany w budownictwie jako materiał izolacyjny. Z opisu zgłoszenia patentowego nr [CN109651828\(A\)](#) znane jest zastosowanie wermikulitu, który po połączeniu z składnikami w postaci glikolinu propylenowego, nanoproszku spinelu i ognioodpornymi włóknami kompozytowymi z poliamidu stanowi dodatek do asfaltu o działaniu zmniejszającym palność asfaltu i tłumiącym dym.

Z opisu zgłoszenia patentowego nr [CN110041717\(A\)](#) znane jest zastosowanie wermikulitu w procesie przygotowania dodatku do mieszanek mineralno-asfaltowych na ciepło. Zgodnie ze sposobem przygotowania poprzez zmieszanie wermikulitu i żuźla wielkopieczowego powstają porowate cząstki w których w procesie tworzenia polimeru osadzają się kryształy siarczanu miedzi utworzone przez siarczan miedzi, jednocześnie cząstki są owijane utworzonymi polimerami które mają silną zdolność wiązania z asfaltem. Uzyskuje się zwiększoną zdolność wiązania asfaltu i materiału podstawowego, zwiększoną odporność na pękanie w niskiej temperaturze, a ponadto wydajność spieniania asfaltu poprawia się poprzez uwalnianie się związanej w kryształach siarczanu miedzi wody. Zsyntetyzowana ciecz jonowa może poprawić stabilność asfaltu, a pierwiastki takie jak siarka, zmniejszają lepkość asfaltu przez co efektywność wytwarzania mieszanki na ciepło została poprawiona.

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 wermikulit 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 mieszanki 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.

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. 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

Chitozan o masie cząsteczkowej  $\sim 200,00$  kDa i lepkości 1250 cPs w ilości  $m_{ch}$  wymieszano mechanicznie przez czas  $t_m$  z wermikulitem o powierzchni właściwej  $F_w$  zbadanej zgodnie z normą ISO 9277:2010, powierzchni mezoporów  $X_w$  zbadanej zgodnie z normą ISO 9277:2010 i objętości mezoporów  $Y_w$  zbadanej zgodnie z normą ISO 9277:2010 w ilości  $m_w$ . Uzyskaną mieszaninę w ilości  $m_m$  dodano do lepiszcza asfaltowego typu As o penetracji Pen zbadanej zgodnie z normą PN-EN 1426:2009 rozgranego do temperatury  $160^\circ\text{C}$  o masie  $m_a$  i mieszano ścinającym 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  $\text{pH}_0$  przez okres 7 dni. Symulację erozji solnej przeprowadzono dla próbek lepiszczy asfaltowych o masie  $m_{p1}$ . Po upływie tego czasu zbadano pH roztworu erodującego  $\text{pH}_1$  i wyznaczono różnicę  $\Delta\text{pH}$  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 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:

Lepiszcze asfaltowe typu As o penetracji Pen zbadanej zgodnie z normą PN-EN 1426:2009 rozgrzano do temperatury  $160^\circ\text{C}$  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<sub>0</sub> przez okres 7 dni. Po upływie tego czasu zbadano pH roztworu erodującego pH<sub>1</sub> i wyznaczono różnicę ΔpH roztworu erodującego oraz przeliczono ją na jednostkę masy erodowanego lepiszcza asfaltowego ΔpH/m. Następnie zarejestrowano widma FTIR, wyznaczono pola powierzchni wszystkich pików i obliczono indeks karbonylowy (I<sub>C=O</sub>), hydroksylowy (I<sub>=CH-OH</sub>, I<sub>C-OH</sub>, I<sub>CH<sub>2</sub>-OH</sub>), aromatyczności (I<sub>ar</sub>) oraz chlorkowy (I<sub>C-Cl</sub>). 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:

- 10 Chitozan o masie cząsteczkowej ~200,00 kDa i lepkości 1250 cPs w ilości m<sub>ch</sub> 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<sub>a</sub> i mieszano ścinającym mieszadłem mechanicznym z prędkością obrotową f przez czas t<sub>1</sub> w temperaturze T<sub>1</sub> do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Uzyskane modyfikowane lepiszcze asfaltowe kondycjonowano w temperaturze T<sub>1</sub> przez czas t<sub>2</sub>, po czym
- 15 pozostawiono w temperaturze otoczenia przez 24 godz. Dla uzyskanych modyfikowanych lepiszczy asfaltowych przeprowadzono erozję solną 10% roztworem A o początkowym pH<sub>0</sub> przez okres 7 dni. Symulację erozji solnej przeprowadzono dla próbek lepiszczy asfaltowych o masie m<sub>p1</sub>. Po upływie tego czasu zbadano pH roztworu erodującego pH<sub>1</sub> i wyznaczono różnicę ΔpH roztworu erodującego oraz przeliczono ją na jednostkę masy erodowanego lepiszcza asfaltowego ΔpH/m. Następnie
- 20 zarejestrowano widma FTIR, wyznaczono pola powierzchni wszystkich pików i obliczono indeks karbonylowy (I<sub>C=O</sub>), hydroksylowy (I<sub>=CH-OH</sub>, I<sub>C-OH</sub>, I<sub>CH<sub>2</sub>-OH</sub>), aromatyczności (I<sub>ar</sub>) oraz chlorkowy (I<sub>C-Cl</sub>). 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 przykładów otrzymywania zmodyfikowanego lepiszcza asfaltowego

Wyszczególnienie	1 przykład wykonania	2 przykład wykonania
Ilość chitozanu $m_{Ch}$ [g]	6,26	6,84
Czas mieszania $t_m$ [s]	15	60
Powierzchni właściwa wermikulitu $F_w$ [ $m^2 \cdot g^{-1}$ ]	12	12
Powierzchnia mezoporów wermikulitu $X_w$ [ $m^2 \cdot g^{-1}$ ]	7,9	7,9
Objętości mezoporów wermikulitu $Y_w$ [ $cm^3 \cdot g^{-1}$ ]	0,015	0,015
Ilość wermikulitu $m_w$ [g]	3,13	3,42
Masa mieszaniny $m_m$ [g]	9,39	10,26
Typ lepiszcza asfaltowego $As$	20/30	50/70
Penetracja lepiszcza asfaltowego $Pen$ [0,1mm]	24,6	58,4
Ilość lepiszcza asfaltowego $m_a$ [g]	313	85,5
Prędkość obrotowa $f$ [1/min]	4000	4000
Czas mieszania $t_1$ [min]	45	90
Temperatura kondycjonowania $T_1$ [°C]	150	180
Czas kondycjonowania $t_2$ [min]	30	90
Rodzaj roztworu $A$	NaCl	MgCl <sub>2</sub>
Początkowe $pH_0$ roztworu $A$	8,42	8,70
Masa próbki asfaltu $m_{p1}$ [g]	2,92	3,50
pH roztworu erodującego po erozji $pH_1$	7,45	7,66
Różnica pH $\Delta pH$	0,97	1,04
Różnica pH na jednostkę masy lepiszcza asfaltowego erodowanego $\Delta pH/m$ [1/g]	0,332	0,297
$I_{C=O}$	0,006	0,000
$I_{=CH-OH}$ $I_{C-OH}$	0,0000	0,008
$I_{CH_2-OH}$	0,002	0,002
$I_{C-Cl}$	0,005	0,005
$I_{ar}$	0,0019	0,030

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

Wyszczególnienie		
Typ lepiszcza asfaltowego As	20/30	50/70
Penetracja lepiszcza asfaltowego Pen [0,1mm]	24,6	58,4
Masa próbki asfaltu $m_{p1}$ [g]	3,60	2,79
pH roztworu erodującego po erozji pH <sub>1</sub>	7,10	7,31
Różnica pH $\Delta$ pH	1,32	1,39
Różnica pH na jednostkę masy lepiszcza asfaltowego erodowanego $\Delta$ pH/m [1/g]	0,367	0,498
$I_{C=O}$	0,009	0,000
$I_{=CH-OH}$ $I_{C-OH}$	0,0034	0,0036
$I_{CH_2-OH}$	0,007	0,003
$I_{C-Cl}$	0,006	0,007
$I_{ar}$	0,0089	0,033

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

Wyszczególnienie		
Ilość chitozanu $m_{ch}$ [g]	6,26	6,84
Typ lepiszcza asfaltowego As	20/30	50/70
Penetracja lepiszcza asfaltowego Pen [0,1mm]	24,6	58,4
Ilość lepiszcza asfaltowego $m_a$ [g]	313	85,5
Prędkość obrotowa $f$ [1/min]	4000	4000
Czas mieszania $t_1$ [min]	45	90
Temperatura kondycjonowania $T_1$ [°C]	150	180
Czas kondycjonowania $t_2$ [min]	30	90
Rodzaj roztworu A	NaCl	MgCl <sub>2</sub>
Początkowe $pH_0$ roztworu A	8,42	8,70
Masa próbki lepiszcza asfaltowego $m_{p1}$ [g]	3,31	2,90
pH roztworu erodującego po erozji $pH_1$	6,92	7,40
Różnica pH $\Delta pH$	1,50	1,30
Różnica pH na jednostkę masy lepiszcza asfaltowego erodowanego $\Delta pH/m$ [1/g]	0,454	0,448
$I_{C=O}$	0,0022	0,0008
$I_{=CH-OH}$ $I_{C-OH}$	0,0020	0,0023
$I_{CH_2-OH}$	0,004	0,003
$I_{C-Cl}$	0,005	0,006
$I_{ar}$	0,0376	0,016