PODPIS ZAUFANY
MACIEJ PIOTR
NOWICKI
27.01.2023 10:09:04 [GMT+1]
Dokument podpisany elektronicznie
podpisem zaufanym

Sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych za pomocą dodatku organiczno-mineralnego

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych z zastosowaniem dodatku organiczno-mineralnego, 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 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 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, granulat 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 rozdmuchiwaniu. Materiał ten zachowuje swoją plastyczność w warunkach zimowych, jest odporny na działanie odladzających kompozycji soli i jest odporny na opony z kolcami.

Z publikacji Woszuk A., Franus W. 2017 A review of the application of zeolite materials in Warm Mix Asphalt technologies. Applied sciences, 7, 293, wiadomo, że zeolity stosowane są jako dodatki zawierające wodę w celu spienianie asfaltu i obniżenia temperatury produkcji i zagęszczania mieszanek mineralno-asfaltowych, w skrócie MMA, od 15 do 40°C, w efekcie czego uzyskuje się tzw. „mieszanki mineralno-asfaltowe na ciepło".

Z opisu patentowego nr PL230907(B1) znany jest sposób spieniania asfaltu, w którym do gorącego asfaltu o temperaturze od 145°C do 180°C dodaje się mieszaninę zeolitu z wodą w ilości od 2% do 10% wagowo w stosunku do masy asfaltu i miesza się do momentu rozpoczęcia spieniania asfaltu. Następnie spieniony asfalt dodaje się do mieszanki mineralnej o temperaturze od 115°C do 140°C i miesza się do uzyskania całkowitego otoczenia kruszywa asfaltem. Powstałą mieszankę mineralno-asfaltową kondycjonuje się i zagęszcza w temperaturze 105°C -130°C.

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych z zastosowaniem chitozanu. Jego istotą jest to, że chitozan i zeolit naturalny lub syntetyczny 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. 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 ~200,00 kDa i lepkości 1250 cPs w ilości m_{ch} wymieszano mechanicznie przez czas t_m z zeolitem Z o powierzchni właściwej F_z zbadanej zgodnie z normą ISO 9277:2010, powierzchni mezoporów X_z zbadanej zgodnie z normą ISO 9277:2010 i objętości mezoporów Y_z zbadanej zgodnie z normą ISO 9277:2010 w ilości m_z..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°C o masie m_a i mieszano ścinającym mieszadłem mechanicznym z prędkością obrotową f przez czas t1 w temperaturze T1 do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Uzyskane modyfikowane lepiszcze asfaltowe kondycjonowano w temperaturze T1 przez czas t2, 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 ΔpH/m. Następnie zarejestrowano widma FTIR, wyznaczono pola powierzchni wszystkich pików i obliczono indeks karbonylowy ($I_{C=O}$), hydroksylowy (I_{CH2-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°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 ΔpH/m. Następnie zarejestrowano widma FTIR, wyznaczono pola powierzchni wszystkich pików i obliczono indeks karbonylowy ($I_{C=O}$), hydroksylowy (I_{CH2-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 ~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 ścinającym mieszadłem mechanicznym z prędkością obrotową f przez czas t1 w temperaturze T1 do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Uzyskane modyfikowane lepiszcze asfaltowe kondycjonowano w temperaturze T1 przez czas t2, 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 ΔpH/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_{CH2-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 przykładów otrzymywania zmodyfikowanego lepiszcza asfaltowego

Wyszczególnienie	1 przykład wykonania	2 przykład wykonania
Ilość chitozanu m_{Ch} [g]	6,26	6,26
Czas mieszania t_m [s]	15	60
Zeolit Z	Zeolit naturalny klinoptilolit	Zeolit syntetyczny NaA
Powierzchni właściwa zeolitu F_z [$m^2 \cdot g^{-1}$]	19	22
Powierzchnia mezoporów zeolitu X_z [$m^2 \cdot g^{-1}$]	7,3	6,9
Objętości mezoporów zeolitu Y_z [$cm^3 \cdot g^{-1}$]	0,052	0,235
Ilość zeolitu m_z [g]	3,13	3,13
Masa mieszaniny m_m [g]	9,39	9,39
Typ lepiszcza asfaltowego As	20/30	20/30
Penetracja lepiszcza asfaltowego Pen [0,1mm]	24,6	24,6
Ilość lepiszcza asfaltowego m_a [g]	313	78,25
Prędkość obrotowa f [1/min]	4000	4000
Czas mieszania t1 [min]	45	90
Temperatura kondycjonowania T1 [ºC]	150	180
Czas kondycjonowania t2 [min]	30	90
Rodzaj roztworu A	$MgCl_2$	NaCl
Początkowe pH_0 roztworu A	8,70	8,42
Masa próbki asfaltu m_{p1} [g]	5,09	3,27
pH roztworu erodującego po erozji pH_1	8,28	7,24
Różnica pH ΔpH	0,14	0,289
Różnica pH na jednostkę masy lepiszcza asfaltowego erodowanego ΔpH/m [1/g]	0,028	0,36
$I_{C=O}$	0,0021	0,006
I_{CH2-OH}	0,003	0,003
I_{C-Cl}	0,005	0,004
I_{ar}	0,0148	0,032

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

Wyszczególnienie		
Typ lepiszcza asfaltowego As	20/30	20/30
Penetracja lepiszcza asfaltowego Pen [0,1mm]	24,6	24,6
Masa próbki asfaltu m_{p1} [g]	3,60	3,10
Rodzaj roztworu A	$MgCl_2$	NaCl
Początkowe pH_0 roztworu A	8,70	8,42
pH roztworu erodującego po erozji pH_1	7,10	6,70
Różnica pH ΔpH	1,32	3,72
Różnica pH na jednostkę masy lepiszcza asfaltowego erodowanego ΔpH/m [1/g]	0,367	0,55
$I_{C=O}$	0,0023	0,0026
I_{CH2-OH}	0,007	0,0072
I_{C-Cl}	0,006	0,006
I_{ar}	0,0089	0,008

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

Wyszczególnienie		
Ilość chitozanu m_{Ch} [g]	6,26	6,26
Typ lepiszcza asfaltowego As	20/30	20/30
Penetracja lepiszcza asfaltowego Pen [0,1mm]	24,6	24,6
Ilość lepiszcza asfaltowego m_a [g]	313	78,25
Prędkość obrotowa f [1/min]	4000	4000
Czas mieszania t1 [min]	45	90
Temperatura kondycjonowania T1 [ºC]	150	180
Czas kondycjonowania t2 [min]	30	90
Rodzaj roztworu A	$MgCl_2$	NaCl
Początkowe pH_0 roztworu A	8,70	8,42
Masa próbki lepiszcza asfaltowego m_{p1} [g]	3,26	3,31
pH roztworu erodującego po erozji pH_1	7,90	6,92
Różnica pH ΔpH	0,80	1,50
Różnica pH na jednostkę masy lepiszcza asfaltowego erodowanego ΔpH/m [1/g]	0,245	0,454
$I_{C=O}$	0,0023	0,0072
I_{CH2-OH}	0,0045	0,004
I_{C-Cl}	0,006	0,005
I_{ar}	0,0401	0,0376