



Sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych dodatkiem dwuskładnikowym mineralno-tlenkowym

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych dodatkiem dwuskładnikowym mineralno-tlenkowym, umożliwiającą poprawę procesu spieniania lepiszczy asfaltowych, poprawę przyczepności spienionego lepiszcza asfaltowego do kruszyw oraz zwiększającego odporność lepiszczy asfaltowych na działanie soli odladzających i zmniejszenie potrzeb remontowych nawierzchni drogowych.

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 mieszanki 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 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. Niniejszy wynalazek ma na celu dostarczenie

kompozycji materiałów, w których nie występuje rozdzielanie i które mają lepsze właściwości mechaniczne, np. elastyczność.

Wynalazek przedstawiony w opisie patentowym [GB1272112A](#) ujawnia kompozyt asfaltowy zawierający asfalt, jeden lub więcej polimerów olefinowych wybranych spośród homopolimerów etylenu, propylenu i butylenu oraz kopolimerów etylenu z innymi etylenowo nienasyconymi monomerami, oraz jedną lub więcej substancji zasadowych wybranych spośród tlenków, wodorotlenków, siarczków, węglanów i krzemianów metali z grup IA i IIA układu okresowego Mendelejewa, soli metali alkalicznych i soli metali ziem alkalicznych kwasów organicznych mających od 2 do 30 atomów węgla, zasad azotowych, wodorowęglanu amonu i polisulfidu amonu oraz siarki. Kompozyt uzyskany według wynalazku jest odporny rozdzielanie i ma lepsze właściwości mechaniczne.

Z opisu 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 rozdmuchiwananiu. Materiał ten zachowuje swoją plastyczność w warunkach zimowych, jest odporny na działanie odladzających kompozycji soli i jest odporny na opony z kolcami.

Z publikacji N Zali z zespołem, 2022, Properties of stone mastic asphalt incorporating nano titanium as binder's modifier. Archives of Civil Engineering, Vol. LXVII, Issue 1, pp. 653 –666, znane jest zastosowanie nanotytanu jako modyfikatora asfaltu w celu poprawy właściwości mechanicznych takich jak: moduł śpężystości oraz odporność na wilgoć.

Z publikacji H. Rondón-Quintana, J. Ruge-Cárdenas, C. Zafra-Mejía, The Use of Zinc Oxide in Asphalts: Review, wiadomo, że tlenek cynku może być stosowany jako modyfikator asfaltu. Mikrocząstki ZnO zwiększają odporność lepiszcza asfaltowego na starzenie, głównie na promieniowanie ultrafioletowe. Asfalt modyfikowany tlenkiem cynku ma tendencję do zwiększania odporności na koleinowanie i przyczepności do kruszyw, poprawiając odporność na uszkodzenia spowodowane wilgocią.

Z publikacji S. Karahancer, 2019, Investigating the performance of cuprous oxide nano particle modified asphalt binder and hot mix asphalt, Construction and Building Materials, Vol. 212, p. 698-706 wiadomo, że modyfikacja asfaltu 1,5% dodatkiem nanocząstek tlenku miedzi wpływa na poprawę właściwości reologicznych zmodyfikowanego asfaltu w niskich i wysokich temperaturach.

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 spieniania 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 publikacji Woszuk A., Zofka A., Bandura L., Franus W. 2017, Effect of zeolite properties on asphalt foaming. Construction and Building Materials, 139, 247-255, wiadomo że w celu poprawy efektu spienienia asfaltu poprzez dodatek zeolitów, można materiały zeolitowe aktywować wodą poprzez ich nasączenie.

Z opisu patentowego nr [PL230907B1](#) 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 mieszanę mineralno-asfaltową kondycjonuje się i zagęszcza w temperaturze 105°C-130°C.

Z publikacji F. Wang, X. Qin, W. Pang, W. Wang 2021 Performance Deterioration of Asphalt Mixture under Chloride Salt Erosion. *Materials*, 14(12):3339, wiadomo, że chlorek soli pogarsza właściwości mieszanek mineralno-asfaltowych takie jak deformacji sprężysta, deformacja trwała oraz odporność na spękania w niskich temperaturach.

Celem wynalazku jest zwiększenie współczynnika ekspansji piany asfaltowej uzyskanej w końcowej fazie modyfikacji asfaltu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób modyfikacji lepiszczy asfaltowych dodatkiem dwuskładnikowym mineralno-tlenkowym, w którym składnikiem jest zeolit naturalny lub syntetyczny. Jego istotą jest to, że miesza się zeolit naturalny lub syntetyczny z tlenkiem miedzi w postaci nanocząstek w proporcji masowej od 20:1 do 10:1 i dodaje się powstałą mieszaninę do upłynnionego lepiszcza asfaltowego w ilości od 4% do 6% w stosunku do masy lepiszcza asfaltowego oraz miesza się w temperaturze od 150°C do 180°C do uzyskania homogenicznej mieszaniny przez czas od 5 do 20 min.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest zwiększenie współczynnika ekspansji piany asfaltowej uzyskanej w końcowej fazie modyfikacji lepiszcza asfaltowego, w wyniku wprowadzenia atomów tlenu o ujemnym ładunku cząstkowym, który umożliwi wyższą aktywację wodą. Efektem tego jest obniżenie temperatury produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych.

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.

Ponadto, korzystnym skutkiem wynalazku jest ograniczenie zmian strukturalnych lepiszczy asfaltowych modyfikowanych mineralno-tlenkowym dodatkiem prowadzących do zmiany oddziaływań występujących pomiędzy nimi.

Kolejnym korzystnym skutkiem wynalazku jest poprawa przyczepności lepiszcza asfaltowego do kruszywa poprzez utworzenie silnych wiązań międzycząsteczkowych pomiędzy górną warstwą atomową kruszywa mineralnego a atomami nanocząstek dodatku mineralno-tlenkowego, co wpływa na poprawę odporności na działanie wody i mrozu mieszanek mineralno-asfaltowych.

Kolejną zaletą jest ograniczenie wprowadzania zakwaszonych roztworów do środowiska naturalnego negatywnie wpływających na faunę i florę.

Przykłady

Nanotlenek miedzi (CuO) o czystości min. 99%, charakteryzujących się wg danych producenta US Research Nanomaterials średnią wielkością cząstek 80 nm wyznaczoną metodą dyfrakcji laserowej w ilości m_m wymieszano 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 , stanowiącej P_A procent masy lepiszcza asfaltowego, dodano do lepiszcza asfaltowego typu As o penetracji Pen zbadanej zgodnie z normą PN-EN 1426:2009 o masie m_a rozgranego do temperatury T_1 i mieszano przez czas t_1 w temperaturze T_1 do uzyskania homogenicznej mieszaniny. Dla tej mieszaniny określono efektywność procesu spieniania na podstawie wyznaczonego współczynnika ekspansji W_e oraz czas półtrwania $t_{1/2}$. Następnie dla uzyskanego spienionego modyfikowanego lepiszcza asfaltowego wykonano badania przyczepności do kruszyw mineralnych zgodnie z normą wg PN-EN 12697-11 (metoda A) i określono stopień pokrycia ziaren kruszywa wapiennego lepiszczem asfaltowym modyfikowanym P_w oraz stopień pokrycia ziaren kruszywa granodiorytowego lepiszczem asfaltowym modyfikowanym P_g .

Następnie przygotowano próbkę o masie m_{p1} , po czym pozostawiono w temperaturze otoczenia przez 24 godz. i 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 $\Delta pH/m$. Następnie zarejestrowano widma FTIR, wyznaczono pola powierzchni wszystkich pików i obliczono indeks karbonylowy ($I_{C=O}$), hydroksylowy (I_{CH_2-OH}), 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 badania przyczepności lepiszczy niemodyfikowanych do kruszyw mineralnych oraz wykonano symulację erozji solnej zgodnie z poniższą procedurą nr 1:

Lepiszczce asfaltowe typu As o penetracji Pen zbadanej zgodnie z normą PN-EN 1426:2009 rozgrzano do temperatury T_1 i wykonano badania przyczepności do kruszyw mineralnych zgodnie z normą PN-EN 12697-11 (metoda A) i określono stopień pokrycia ziaren kruszywa wapiennego lepiszczem asfaltowym niemodyfikowanym P_w oraz stopień pokrycia ziaren kruszywa granodiorytowego lepiszczem asfaltowym niemodyfikowanym P_g .

Następnie przygotowano próbkę o masie m_{p1} , po czym pozostawiono w temperaturze otoczenia przez 24 godz. i 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 lepiszcza asfaltowego $\Delta pH/m$. Następnie zarejestrowano widma FTIR, wyznaczono pola powierzchni wszystkich pików i obliczono indeks karbonylowy ($I_{C=O}$), hydroksylowy (I_{CH_2-OH}), oraz chlorkowy (I_{C-Cl}). Poszczególne składniki i parametry dla poszczególnych niemodyfikowanych lepiszczy asfaltowych przedstawiono w tabeli 2.

W celu skonfrontowania wyników przeprowadzonych badań z zastosowaniem wynalazku z wynikami badań dla lepiszczy asfaltowych spienionych zeolitami naturalnymi lub syntetycznymi zrealizowano badania efektywności procesu spieniania, badania przyczepności lepiszczy spienionych zeolitami do kruszyw mineralnych oraz wykonano symulację erozji solnej zgodnie z poniższą procedurą nr 2:

Zeolit 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 wymieszano z wodą w ilości procentowej m_w w stosunku do masy suchego zeolitu. Uzyskaną mieszaninę w ilości m_m dodano do lepiszcza asfaltowego typu As o penetracji Pen zbadanej zgodnie z normą PN-EN 1426:2009 i mieszano przez czas t_1 w temperaturze T_1 . Dla tej mieszaniny określono efektywność procesu spieniania na podstawie wyznaczonego współczynnika ekspansji W_e oraz czas półtrwania $t_{1/2}$. Następnie dla uzyskanego spienionego lepiszcza asfaltowego wykonano badania przyczepności do kruszyw mineralnych zgodnie z normą wg PN-EN 12697-11 (metoda A) i określono stopień pokrycia ziaren kruszywa wapiennego lepiszczem asfaltowym niemodyfikowanym P_w oraz stopień pokrycia ziaren kruszywa granodiorytowego lepiszczem asfaltowym niemodyfikowanym P_g .

Następnie przygotowano próbkę o masie m_{p1} , po czym pozostawiono w temperaturze otoczenia przez 24 godz. i 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 lepiszcza asfaltowego $\Delta pH/m$. Następnie zarejestrowano widma FTIR, wyznaczono pola powierzchni wszystkich pików i obliczono indeks karbonylowy ($I_{C=O}$), hydroksylowy (I_{CH_2-OH}), oraz chlorkowy (I_{C-Cl}). Poszczególne składniki i parametry dla poszczególnych lepiszczy asfaltowych spienionych 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 nanotlenku miedzi m_m [g]	0,75	1,5
Czas mieszania t_m [s]	15	60
Zeolit Z	Zeolit naturalny klinoptylolit	Zeolit syntetyczny NaP1
Powierzchni właściwa zeolitu F_z [$m^2 \cdot g^{-1}$]	19	73
Powierzchnia mezoporów zeolitu X_z [$m^2 \cdot g^{-1}$]	7,3	49
Objętości mezoporów zeolitu Y_z [$cm^3 \cdot g^{-1}$]	0,052	0,199
Ilość zeolitu m_z [g]	15	15
Masa mieszaniny m_m [g]	10	15
Masa mieszaniny procentowo w stosunku do masy lepiszcza asfaltowego P_A [%]	4%	6%
Typ lepiszcza asfaltowego A_s	35/50	35/50
Penetracja lepiszcza asfaltowego Pen [0,1mm]	33,2	33,2
Ilość lepiszcza asfaltowego m_a [g]	250	250
Czas mieszania t_1 [min]	20	5
Temperatura mieszania T_1 [°C]	150	180
Współczynnik ekspansji W_e	2,5	3,0
Czas półtrwania $t_{1/2}$ [min]	15	17
Stopień pokrycia ziaren kruszywa wapiennego P_w [%]	80	82
Stopień pokrycia ziaren kruszywa granodiorytowego P_g [%]	80	88
Rodzaj roztworu A	$CaCl_2$	$NaCl$
Początkowe pH_0 roztworu A	10,09	9,84
Masa próbki lepiszcza asfaltowego m_{p1} [g]	4,28	3,24
pH roztworu erodującego po erozji pH_1	7,22	6,66
Różnica pH ΔpH	2,87	3,18
Różnica pH na jednostkę masy lepiszcza asfaltowego erodowanego $\Delta pH/m$ [1/g]	0,670	0,981
$I_{C=O}$	0,0022	0,0020
I_{CH_2-OH}	0,0001	0,0096
I_{C-Cl}	0,0022	0,0053

Tabela 2. Dane dotyczące badania przyczepności oraz symulacji erozji solnej dla lepiszczy asfaltowych niemodyfikowanych

Wyszczególnienie	1 przykład wykonania	2 przykład wykonania
Typ lepiszcza asfaltowego As	35/50	35/50
Penetracja lepiszcza asfaltowego Pen [0,1 mm]	33,2	33,2
Temperatura do której rozgrzano lepiszcze asfaltowe T1	150	180
Stopień pokrycia ziaren kruszywa wapiennego P _w [%]	70	75
Stopień pokrycia ziaren kruszywa granodiorytowego P _g [%]	75	80
Rodzaj roztworu A	CaCl ₂	NaCl
Początkowe pH ₀ roztworu A	10,09	9,84
Masa próbki lepiszcza asfaltowego m _{p1} [g]	3,63	4,78
pH roztworu erodującego po erozji pH ₁	6,72	6,57
Różnica pH ΔpH	3,57	3,27
Różnica pH na jednostkę masy lepiszcza asfaltowego erodowanego ΔpH/m [1/g]	0,71	1,06
I _{C-O}	0,0045	0,0033
I _{CH₂-OH}	0,0063	0,0101
I _{C-Cl}	0,0058	0,0026

Tabela 3. Dane dotyczące badań efektywności procesu spieniania, badań przyczepności oraz symulacji erozji solnej dla lepiszczy asfaltowych spienionych zeolitami nasączonymi wodą według procedury 2

Wyszczególnienie	1 przykład wykonania	2 przykład wykonania
Zeolit Z	Zeolit naturalny klinoptylolit	Zeolit syntetyczny NaP1
Powierzchni właściwa zeolitu F_z [$m^2 \cdot g^{-1}$]	19	73
Powierzchnia mezoporów zeolitu X_z [$m^2 \cdot g^{-1}$]	7,3	49
Objętości mezoporów zeolitu Y_z [$cm^3 \cdot g^{-1}$]	0,052	0,199
Ilość zeolitu m_z [g]	16	16
Ilość wody m_w [g]	4	12
Masa mieszaniny m_m [g]	10	15
Typ lepiszcza asfaltowego As	35/50	35/50
Penetracja lepiszcza asfaltowego Pen [0,1mm]	33,2	33,2
Ilość lepiszcza asfaltowego m_a [g]	250	250
Czas mieszania t_1 [min]	20	5
Temperatura mieszania T_1 [°C]	150	180
Współczynnik ekspansji W_e	2,1	2,6
Czas półtrwania $t_{1/2}$ [min]	10	12
Stopień pokrycia ziaren kruszywa wapiennego P_w [%]	75	80
Stopień pokrycia ziaren kruszywa granodiorytowego P_g [%]	80	85
Rodzaj roztworu A	$CaCl_2$	NaCl
Początkowe pH_0 roztworu A	10,09	9,84
Masa próbki lepiszcza asfaltowego m_{p1} [g]	3,21	3,15
pH roztworu erodującego po erozji pH_1	6,72	6,59
Różnica pH ΔpH	3,37	3,25
Różnica pH na jednostkę masy lepiszcza asfaltowego erodowanego $\Delta pH/m$ [1/g]	1,05	1,03
I_{C-O}	0,0025	0,016
I_{CH_2-OH}	0,0025	0,0078
I_{C-Cl}	0,0061	0,0050