POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY

Imię i nazwisko autora rozprawy: Kaja Borzędowska-Labuda
Dyscyplina naukowa: Technologia Chemiczna

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Lepiszcza gumowo-asfaltowe modyfikowane za pomocą związków zawierających reaktywne grupy izocyjanianowe

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Rubber-asphalt binders modified with the use of the compounds containing reactive isocyanate groups

Promotor *podpis*	Promotor pomocniczy *podpis*
prof. dr hab. inż. Helena Janik	Dr inż. Maciej Sienkiewicz

Gdańsk, rok 2018

GDAŃSK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
FACULTY OF CHEMISTRY

OPIS ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Autor rozprawy doktorskiej: Kaja Borzędowska-Labuda

Tytuł rozprawy doktorskiej w języku polskim: Lepiszcza gumowo-asfaltowe modyfikowane za pomocą związków zawierających reaktywne grupy izocyjanianowe

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Rubber-asphalt binders modified with the use of the compounds containing reactive isocyanate groups

Język rozprawy doktorskiej: polski

Promotor rozprawy doktorskiej: prof. dr hab. inż. Helena Janik

Promotor pomocniczy rozprawy doktorskiej*: dr hab. inż. Maciej Sienkiewicz

Data obrony:

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku polskim: modyfikacja asfaltu, granulat gumowy, kompozycje gumowo-olejowe, ciekły MDI

Słowa kluczowe rozprawy doktorskiej w języku angielskim: bitumen modification, crumb rubber, rubber-oil composition, liquid MDI

Streszczenie rozprawy w języku polskim: W niniejszej pracy otrzymano i przebadano właściwości fizyko-mechaniczne, reologiczne i stabilność nowej grupy lepiszczy asfaltowych, zawierających rozdrobnione odpady gumowe lub kompozycje gumowo-olejowe i 4,4'-diizocyjanian difenylometanu modyfikowany karbodiimidem. Wykonane badania były ukierunkowane na otrzymanie lepiszczy gumowo-asfaltowych, charakteryzujących się polepszoną stabilnością podczas ich magazynowania i transportu, odpowiednią lepkością dynamiczną oraz korzystnymi parametrami użytkowych, takimi jak: temperatura mięknienia, penetracja, moduł zachowawczy czy moduł stratności.

Streszczenie rozprawy w języku angielskim: In this work, physical, mechanical, rheological and stability properties of a new group of bituminous binders containing particulate rubber waste or rubber-oil compositions and 4,4'-diphenylmethane diphenylmethane diisocyanate modified by carbodiimide were obtained and tested. The tests carried out were aimed at obtaining rubber-asphalt binders characterized by improved stability during storage and transport, appropriate dynamic viscosity and favorable utility parameters, such as softening temperature, penetration, storage modulus or loss modulus.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Składam serdeczne podziękowania

Pani prof. dr hab. Helenie Janik i Panu dr inż. Maciejowi Sienkiewiczowi
Za cenne wskazówki i pomoc w realizacji pracy doktorskiej

Firmie LOTOS Asfalt Sp. z o.o.
Za współpracę i pomoc w realizacji badań

Firmie Gumeko Sp. z o.o.
Za współpracę i pomoc w realizacji badań

Panu prof. dr. hab. inż. Marianowi Kamińskiemu
Za umożliwienie mi wykonania analiz spektroskopowych i chromatograficznych

Panu dr inż. Marcinowi Stienssowi
Oraz Panu mgr inż. Cezaremu Szydłowskiemu
Za umożliwienie mi wykonania badań reologicznych

Oraz wszystkim pracownikom Katedry Technologii Polimerów
Za pomoc i wsparcie podczas powstawania niniejszej pracy

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

STRESZCZENIE

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono i omówiono wyniki badań dotyczące otrzymania i przebadania właściwości nowej grupy lepiszczy asfaltowych zawierających granulat gumowy (CR) lub kompozycje gumowo-olejowe (KGO) i 4,4'-diizocyjanian difenylometanu modyfikowany karbodiimidem (ciekły MDI).

W części literaturowej, w pierwszej kolejności, omówiono właściwości i metody otrzymywania asfaltów (lepiszczy asfaltowych) modyfikowanych granulatem gumowym (CR - ang. crumb rubber), pozyskiwanym w wyniku rozdrabniania poużytkowych opon samochodowych. Szczególną uwagę skupiono na problemie dotyczącym braku stabilności takich asfaltów w warunkach ich magazynowania i transportu w podwyższonej temperaturze (180ºC) oraz na metodach poprawy tej stabilności. Wykazano, że pomimo polepszonej stabilności, asfalty te w niektórych przypadkach nie są stabilne w odniesieniu do obowiązującej w Polsce normy (PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04) lub charakteryzują się zbyt wysoką lepkością dynamiczną.

Następnie opisano sposoby modyfikacji oraz właściwości fizyko-mechaniczne i reologiczne lepiszczy gumowo-asfaltowych, do otrzymania których zamiast CR zastosowano regeneraty gumowe (REG). Wspomniane REG otrzymywano w wyniku chemicznej, termicznej, termo-mechanicznej, fizycznej (przy użyciu promieniowania gamma lub mikrofal) dewulkanizacji rozdrobnionych odpadów gumowych, a także przy udziale olejów roślinnych i aromatycznych, pełniących funkcję plastyfikatora. Stwierdzono, że lepiszcza modyfikowane za pomocą REG charakteryzują się obniżoną lepkością dynamiczną oraz polepszoną homogenicznością i stabilnością w warunkach podwyższonej temperatury, w porównaniu do lepiszczy modyfikowanych CR. Jednak w wyniku zastąpienia granulatu gumowego regeneratem gumowym, następuje zmiękczenie lepiszcza gumowo-asfaltowego, a tym samym pogorszenie jego właściwości fizyko-mechanicznych (niekorzystne obniżenie temperatury mięknienia i niekorzystny wzrost penetracji).

Kolejno, w części literaturowej omówiono właściwości asfaltów modyfikowanych za pomocą związków zawierających reaktywne grupy izocyjanianowe, obecne w di-, wieloizocyjanianach, prepolimerach uretanowych i poliuretanach. Stwierdzono, że lepiszcza asfaltowe modyfikowane za pomocą związków zawierających grupy -NCO (modyfikatory aktywne, reagujące chemicznie ze składnikami grupowymi asfaltu) charakteryzują się korzystniejszymi właściwościami fizyko-mechanicznymi oraz reologicznymi w porównaniu do czystego asfaltu. Ponadto, lepiszcza te wykazują polepszoną stabilność w warunkach ich magazynowania, w stosunku do lepiszczy asfaltowych modyfikowanych przy udziale modyfikatorów pasywnych (tworzących mieszaniny fizyczne, bez oddziaływań chemicznych), takich: jak kopolimer styren-butadien-styren (SBS), CR czy REG. Jednak koszt wytwarzania

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

tego typu lepiszczy jest wyższy niż asfaltów modyfikowanych CR. Dodatkowo, ze względu na niską stabilność termiczną związków zawierających grupy -NCO, modyfikacja asfaltu przy ich udziale nie może być prowadzona w temperaturze 180ºC, tj. w warunkach w jakich asfalt jest modyfikowany, transportowany oraz mieszany z kruszywem na skalę przemysłową.

Ostatnie zagadnienie, poruszone w części literaturowej dotyczyło modyfikacji asfaltu za pomocą CR i związków zawierających reaktywne grupy -NCO. Stwierdzono, że tego typu materiały charakteryzują się wysokim stopniem zawartości frakcji polimerowych (CR i związków zawierających grupy -NCO) oraz wysokim stopniem usieciowania. W konsekwencji tego nie mogą być magazynowane i transportowane na znaczne odległości, ze względu na ryzyko ich usieciowania w zbiornikach magazynowych i transportowych. Ponadto, w opisywanych doniesieniach literaturowych nie poruszono kwestii wpływu związków zawierających grupy -NCO na stabilność lepiszczy gumowo-asfaltowych.

Na podstawie przeprowadzonych studiów literaturowych stwierdzono, że najkorzystniejsze z ekonomicznego punktu widzenia i ze względu na poprawę właściwości asfaltu jest zastosowanie CR jako jego modyfikatora. Jednak lepiszcza gumowo-asfaltowe nie odznaczają się stabilnością w warunkach ich magazynowania i transportu, ze względu na brak oddziaływań chemicznych pomiędzy modyfikatorem i asfaltem, które z kolei występują w przypadków asfaltów modyfikowanych związkami zawierającymi grupy -NCO. Wywnioskowano, że możliwe jest wytworzenie chemicznego połączenia pomiędzy asfaltem a CR za pomocą reaktywnych grup -NCO, co pozwoli na uzyskanie lepiszczy gumowo-asfaltowych, charakteryzujących się stabilnością w podwyższonej temperaturze oraz korzystnymi właściwościami fizyko-mechanicznymi i reologicznymi.

Rezultaty badań i analiz uzyskanych w trakcie prac laboratoryjnych, technologicznych i aplikacyjnych, zostały przedstawione w pięciu rozdziałach oraz w dwóch aneksach załączonych do pracy. W pierwszym rozdziale dokonano uzasadnienia wyboru modyfikatorów asfaltu oraz doboru warunków modyfikacji asfaltu. Udowodniono, że ciekły MDI jest reaktywny względem asfaltu i jego modyfikatorów: CR oraz oleju rycynowego (OR), który stosowano jako plastyfikator CR w procesie otrzymywania kompozycji gumowo-olejowych (KGO). Udowodniono również, że modyfikacja lepiszczy gumowo-asfaltowych przy udziale ciekłego MDI oraz OR może być prowadzona w temperaturze 180ºC, tj. w temperaturze w jakiej modyfikowane są asfalty na skalę przemysłową.

W następnym rozdziale przedstawiono i omówiono wyniki badań dotyczące modyfikacji asfaltu za pomocą 0,4-5,0% mas. ciekłego MDI. Otrzymane próbki charakteryzowały się stabilnością w warunkach ich przechowywania w podwyższonej temperaturze, lepkością w zakresie 0,04-0,05 Pas, penetracją mieszczącą się w zakresie 45-74 [0,1 mm] oraz temperaturą mięknienia wynoszącą ok. 48-50ºC. Celem tych badań było sprawdzenie

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

właściwości tego typu asfaltów, ponieważ ciekły MDI nie był do tej pory wykorzystywany jako modyfikator asfaltu przez inne jednostki badawcze. Ponadto, otrzymane próbki stanowiły materiał odniesienia dla asfaltów, które będą w kolejnym rozdziale modyfikowane za pomocą CR i ciekłego MDI.

Trzeci rozdział dotyczy właściwości asfaltów modyfikowanych za pomocą 10% mas. CR, oraz ciekłym MDI, dodawanym w ilości 0,5-2,0% mas. Tego typu modyfikacje wykonano w celu określenia, czy możliwe jest chemiczne związanie ziaren granulatu gumowego z asfaltem za pomocą reaktywnych grup izocyjanianowych, obecnych w ciekłym MDI i czy wpłynie to na poprawę stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych. Na podstawie uzyskanych rezultatów, stwierdzono że otrzymane lepiszcza charakteryzują się lepkością w przedziale 0,30-0,45 Pas, penetracją mieszczącą się w zakresie 54-41 [0,1 mm] oraz temperaturą mięknienia wynoszącą od 56 do 61ºC. Wyniki badań stabilności dowodzą, że otrzymane próbki nie są stabilne w odniesieniu do normy PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04.

Ze względu na fakt, że niemożliwe jest uzyskanie stabilnych w warunkach magazynowania i transportu w podwyższonej temperaturze lepiszczy asfaltowych modyfikowanych za pomocą CR i ciekłego MDI, w przedostatnim rozdziale przedstawiono i omówiono wyniki badań dotyczące modyfikacji asfaltu za pomocą 10-20% mas. kompozycji gumowo-olejowych (KGO), powstałych w wyniku termo-mechanicznego przetworzenia mieszaniny zawierającej 90-100% mas. CR oraz 0-10% mas. OR. Lepkość uzyskanych lepiszczy wynosiła od 0,06 do 0,19 Pas, penetracja mieściła się w granicach 66-98 [0,1 mm], a zakres temperatury mięknienia wynosił 47-54ºC. Z kolei wyniki badań stabilności wykazały, że asfalty modyfikowane KGO charakteryzują się znacznie polepszoną stabilnością w porównaniu do asfaltów modyfikowanych CR i MDI. Ponadto, asfalty modyfikowane przy udziale KGO, odznaczają się w niektórych przypadkach stabilnością w odniesieniu do normy PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04. Na podstawie uzyskanych rezultatów badań stwierdzono, że zastosowanie OR w procesie modyfikacji asfaltów wpływa na poprawę ich stabilności, przy jednoczesnym, niekorzystnym wzroście ich wartości penetracji i obniżeniu temperatury mięknienia. W związku z tym, konieczne było wprowadzenie do asfaltu zawierającego KGO kolejnego modyfikatora, który wpłynie na utwardzenie lepiszcza (zwiększenie jego temperatury mięknienia i obniżenie jego penetracji).

Dlatego w ostatnim, piątym rozdziale otrzymano i przedstawiono wyniki badań asfaltów modyfikowanych za pomocą 10-20% mas. KGO, zawierających 10% mas. OR (ilość OR w KGO wybrano na podstawie wyników badań opisanych w poprzednim rozdziale) oraz ciekłego MDI, dodawanego w nadmiarze w ilości 0,75-2,00% mas. Uzyskane lepiszcza charakteryzowały się lepkością wynoszącą 0,11-6,80 Pas, temperaturą mięknienia mieszczącą się w zakresie 52-82ºC oraz penetracją w przedziale 43-76 [0,1 mm]. Dodatkowo, zauważono

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

że w większości przypadków uzyskane lepiszcza charakteryzowały się stabilnością w warunkach ich przechowywania w podwyższonej temperaturze.

Otrzymane lepiszcza asfaltowe zbadano pod kątem ich lepkości dynamicznej w 180°C, temperatury mięknienia, penetracji, stabilności podczas przechowywania i transportu w temperaturze 180°C, modułu zachowawczego i stratności, tangensa kąta przesunięcia fazowego, wskaźnika odporności na koleinowanie, a także pod kątem zmiany ich składu grupowego.

W Aneksie 1 przedstawiono wstępne wyniki badań aplikacyjnych, określających przydatność wytypowanego w części doświadczalnej lepiszcza do zastosowań w budowie dróg, z wykorzystaniem komercyjnej mieszanki mineralno-asfaltowej (MMA). Badania te wykonano w laboratorium drogowym Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej, we współpracy z dr inż. Marcinem Stienssem oraz mgr inż. Cezarym Szydłowskim.

W Aneksie 2 przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań rozpoznawczych dotyczących modyfikacji asfaltu za pomocą 10% mas. kompozycji gumowo-olejowych, otrzymywanych w wyniku termo-mechanicznego przetworzenia granulatu gumowego z zastosowaniem oleju rycynowego w ilości 2-10% mas.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

ABSTRACT

The following dissertation presents and discusses the results of research on obtaining and testing the properties of a new group of bituminous binders containing granular rubber (CR) or rubber-oil compositions (KGO) and liquid MDI.

In the literature, first of all, the properties and methods of obtaining bitumen (bituminous binders) modified with CR, obtained as a result of grinding the post-consumer tires are discussed. Particular attention was focused on the problem of the lack of stability of such bitumen during storage and transport at elevated temperature (180°C) and on the methods of improving this stability. It has been shown that despite improved stability, these bitumen are in some cases not stable according to the norm (PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04) or are characterized by too high dynamic viscosity.

Next, the modification methods as well as physico-mechanical and rheological properties of CR modified bitumen are described, for which rubber reclaimed (REG) is used instead of CR. The mentioned REG was obtained as a result of chemical, thermal, thermo-mechanical, physical (using gamma or microwave radiation) devulication of CR, as well as with the participation of vegetable and aromatic oils, acting as a plasticizer. It was found that adhesives modified with REG are characterized by reduced dynamic viscosity and improved homogeneity and stability under elevated temperature conditions compared to CR modified bitumen. However, as a result of replacing the rubber granulate with the TEG, the rubber modified bitumen softens, and thus deteriorates its physical and mechanical properties (unfavorable lowering of the softening temperature and unfavorable increase of penetration).

The properties of bitumen modified with compounds containing reactive isocyanate groups, present in di-, polyisocyanates, urethane pre-polymers and polyurethanes, are subsequently discussed in the literature section. It was found that bitumen modified with compounds containing -NCO groups (active modifiers, chemically reacting with asphalt group components) are characterized by more favorable physico-mechanical and rheological properties as compared to pure asphalt. In addition, these adhesives show improved stability under storage conditions, relative to bitumen modified with the use of passive modifiers (creating physical mixtures, without chemical interactions), such as styrene-butadiene-styrene (SBS) copolymer, CR. However, the cost of producing this type of binder is higher than that of CR modified bitumen. In addition, due to the low thermal stability of compounds containing -NCO groups, the modification of asphalt with their participation cannot be carried out at 180°C, i.e. under conditions in which the asphalt is modified, transported and mixed with aggregate on an industrial scale.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

The last issue, discussed in the literature, concerned modification of asphalt with CR and compounds containing reactive NCO groups. It was found that this type of material is characterized by a high degree of polymer fraction (CR and compounds containing -NCO groups) and a high degree of cross-linking. As a consequence, they cannot be stored and transported over long distances, due to the risk of their cross-linking in storage and transport tanks. In addition, the reported literature reports do not describe the influence of compounds containing -NCO groups on the stability of rubber-asphalt binders.

Based on the literature studies, it was found that the most advantageous from an economic point of view and for improving the properties of bitumen is the use of CR as its modifier. However, rubber-bitumen binders are not stable in the conditions of their storage and transport, due to the lack of chemical interactions between the modifier and bitumen, which in turn occur in the case of bitumen modified with compounds containing -NCO groups. It was concluded that it is possible to create a chemical connection between bitumen and CR using reactive NCO groups, which will allow to obtain rubberized bitumen characterized by stability at elevated temperature and favorable physico-mechanical and rheological properties.

The results of tests and analyzes obtained during laboratory, technological and application works were presented in five chapters and in an annex attached to the work. In the first of them, the justification for the selection of bitumen modifiers and the selection of bitumen modification conditions was made. It has been proven that liquid MDI is reactive with asphalt and its modifiers: CR and castor oil (OR), which was used as a CR plasticizer in the process of obtaining rubber-oil compositions (KGO). It has also been proven that the modification of rubberized bitumen with the participation of liquid MDI and OR can be carried out at 180°C, i.e. at the temperature at which bitumen are modified on an industrial scale.

The next chapter presents and discusses the results of tests for asphalt modification with 0.4-5.0 wt% of liquid MDI. The obtained samples were characterized by stability in conditions of their storage at elevated temperature, viscosity in the range of 0.04-0.05 Pas, penetration in the range of 45-74 [0,1 mm] and softening temperature of about 48-50ºC. The purpose of these tests was to describe the properties of this type of asphalt, because liquid MDI has not been used as an bitumen modifier by other research units. In addition, the obtained samples set the reference material for bitumen, which will be modified in the next chapter by means of CR and liquid MDI.

The third chapter deals with the properties of bitumen modified with 10 wt% of CR and liquid MDI, added in an amount of 0.5-2.0 wt%. Such modifications have been made to determine if it is possible to chemically bind the granules of the CR to the asphalt with the isocyanate reactive groups present in the liquid MDI and whether this will improve the stability of the rubber-asphalt binders. Based on the obtained results, it was found that obtained

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

modified bitumen have a viscosity in the range of 0.30-0.45 Pas, penetration in the range 54-41 [0.1 mm] and a softening temperature of 56 to 61ºC. The results of stability tests prove that the obtained samples are not stable in relation to PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04.

Due to the fact that it is impossible to obtain bitumen modified with CR and liquid MDI, which are stable under conditions of storage and transport at elevated temperature, in the fourth chapter the research results on modification of asphalt with 10-20 wt% of rubber-oil compositions (KGO) were presented and discussed. KGO were created as a result of thermo-mechanical processing of a mixture containing 90-100 wt% of CR and 0-10 wt% of castor oil (OR). The viscosity of the obtained binders ranged from 0.06 to 0.19 Pas, the penetration was in a range of 66-98 [0.1 mm], and the softening temperature range was 47-54 °C. In turn, the results of stability tests showed that KGO modified bitumen are characterized by significantly improved stability in comparison to CR and MDI modified bitumen. In addition, modified bitumen with the participation of KGO, are in some cases stable in relation to the PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04 standard. On the basis of the obtained results, it was found that the use of OR in the process of bitumen modification improves their stability, while their penetration rate is adversely increased and lowering the softening temperature. Therefore, it was necessary to introduce another modifier in the bitumen containing KGO, which will affect the hardening of the binder (increasing its softening temperature and lowering its penetration).

Therefore, in the last, fifth chapter, were discussed results of tests on bitumen modified with 10-20 wt% KGO containing 10% by weight OR (the amount of OR in KGO was chosen based on the results of the tests described in the previous chapter) and liquid MDI, added in excess in the amount of 0.75-2.00% by mass. The obtained adhesives were characterized by a viscosity of 0.11-6.80 Pas, softening temperature in the range of 52-82ºC and penetration in the range of 43-76 [0.1 mm]. In addition, it was found that in most cases the modified bitumen were characterized by stability under the conditions of storage at elevated temperature.

The obtained bituminous binders were tested for their dynamic viscosity at 180°C, softening temperature, penetration, storage stability and transport at 180°C, conservative and loss modulus, tangent phase shift angle, rutting resistance index, and for change their group compositions.

The Annex 1 presents the preliminary results of application tests, determining the suitability of the binder selected for the experimental part for use in road construction, using commercial mineral-asphalt mix (MMA). These tests were carried out in the laboratory of the Faculty of Civil and Environmental Engineering at the Gdańsk University of Technology, in cooperation with PhD Marcin Stienssem and MSc Cezary Szydłowski.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

The Annex 2 presents the results of the reconnaissance studies on modification of bitumen with 10 wt% of rubber-oil compositions obtained as a result of thermo-mechanical processing of a rubber granulate using castor oil in an amount of 2-10% by mass.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

ciekły MDI - ciekły w temperaturze pokojowej 4,4'-diizocyjanian difenylometanu modyfikowany karbodiimidem

CR - granulat gumowy (ang. crumb rubber)

DSR - reometr dynamicznego ścinania

EVA - kopolimer etylen-octan winylu

FTIR-ATR - spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera

G' - dynamiczny moduł zachowawczy

G" - dynamiczny moduł stratności

KGO - kompozycja gumowo-olejowa

MMA - mieszanka mineralno asfaltowa

OR - olej rycynowy

PEG - poliglikol etylenowy

POE-g-MA - kopolimer etylen-n-okten szczepiony bezwodnikiem maleinowym (ang. maleic anhydride-grafted ethylene-octene copolymer)

REG - regenerat gumowy

SBS - kopolimer styren-butadien-styren

SBR - kauczuk butadienowo-styrenowy

SEC - chromatografia wykluczania

SEM - skaningowa mikroskopia elektronowa

SI - index seperacji modyfikowanego lepiszcza asfaltowego

T_{PiK} - temperatura mięknienia badana metodą pierścienia i kuli

TGA - analiza termograwimetryczna

TLC-FID - chromatografia cienkowarstwowa z detekcją płomieniowo-jonową

TOR - kauczuk polioktenamerowy (ang. trans-polyoctenamer rubber)

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Spis treści

STRESZCZENIE ... 3
ABSTRACT ... 7
WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ ... 11
WSTĘP ... 15
CZĘŚĆ LITERATUROWA ... 18
1 LEPISZCZA ASFALTOWE MODYFIKOWANE ROZDROBNIONYMI ODPADAMI GUMOWYMI ... 18
1.1 Właściwości lepiszczy asfaltowych modyfikowanych granulatem gumowym ... 18
1.2 Oddziaływania występujące w lepiszczach gumowo-asfaltowych ... 22
1.3 Brak stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych w warunkach ich magazynowania w podwyższonej temperaturze i transportu ... 22
1.4 Podsumowanie rozdziału 1 ... 24
2 METODY POPRAWY STABILNOŚCI LEPISZCZY GUMOWO-ASFALTOWYCH ... 25
2.1 Metody badań stabilności asfaltów modyfikowanych za pomocą CR ... 25
2.2 Modyfikatory wpływające na poprawę stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych ... 27
2.3 Podsumowanie rozdziału 2 ... 31
3 LEPISZCZA ASFALTOWE MODYFIKOWANE REGENERATEM GUMOWYM (REG) 33
3.1 Podsumowanie rozdziału 3 ... 38
4 LEPISZCZA ASFALTOWE MODYFIKOWANE ZA POMOCĄ ZWIĄZKÓW ZAWIERAJĄCYCH REAKTYWNE GRUPY IZOCYJANIANOWE ... 39
4.1 Otrzymywanie i właściwości lepiszczy asfaltowych modyfikowanych przy udziale związków zawierających reaktywne grupy izocyjanianowe ... 39
4.2 Lepiszcza asfaltowe modyfikowane z zastosowaniem granulatu gumowego (CR) i związków zawierających reaktywne grupy izocyjanianowe ... 44
4.3 Podsumowanie rozdziału 4 ... 45
5 CEL I ZAKRES PRACY ... 47
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA ... 49
6 SUROWCE WYKORZYSTYWANE W BADANIACH ... 49
6.1 Asfalt drogowy 70/100 ... 49
6.2 Granulat gumowy (CR) ... 49
6.3 4,4'-diizocyjannian difenylometanu ... 50
6.4 Olej rycynowy (OR) ... 51
7 OPIS OTRZYMYWANIA MODELOWYCH UKŁADÓW TYPU P-OR-MDI, 75ASF/25P-OR-MDI ORAZ 50ASF/50P-OR-MDI ... 53
7.1 Opis otrzymywania poliuretanu typu P-OR-MDI ... 53
7.2 Opis otrzymywania poliuretano-asfaltów typu 75ASF/25P-OR-MDI oraz 50ASF/50P-OR-MDI ... 53
8 OPIS OTRZYMYWANIA KOMPOZYCJI GUMOWO-OLEJOWYCH (KGO) ... 55
9 OPIS PROCESU MODYFIKACJI ASFALTÓW ... 56
9.1 Asfalty modyfikowane za pomocą ciekłego MDI ... 56
9.2 Asfalty modyfikowane za pomocą ciekłego MDI oraz CR ... 57
9.3 Asfalty modyfikowane za pomocą kompozycji gumowo-olejowych (KGO) ... 57
9.4 Asfalty modyfikowane za pomocą kompozycji gumowo-olejowych (KGO) oraz ciekłego MDI ... 58
9.4.1 Procedura obliczeń składu asfaltu modyfikowanego za pomocą KGO0 i ciekłego MDI 58
9.4.2 Procedura obliczeń składu asfaltu modyfikowanego za pomocą KGO10 i ciekłego MDI 59
10 METODY ANALITYCZNE I TECHNIKI POMIAROWE ... 61
10.1 Badanie reaktywności granulatu gumowego względem MDI ... 61
10.2 Oznaczanie zawartości niezwiązanych grup -NCO w stałym i ciekłym MDI ... 61
10.3 Oznaczanie zawartości frakcji żelowej ($F_ż$) ... 62
10.4 Analiza termograwimetryczna (TGA) ... 62
10.5 Badanie lepkości dynamicznej ... 62
10.6 Badanie temperatury mięknienia metodą pierścienia i kuli (PiK) ... 62
10.7 Badanie penetracji ... 63

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

10.8 Badanie stabilności (test tubowy) ... 63
10.9 Badanie właściwości reologicznych za pomocą reometru dynamicznego ścinania (DSR) ... 63
10.10 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) ... 64
10.11 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR-ATR) ... 64
10.12 Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) ... 64
10.13 Chromatografia cienkowarstwowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (TLC/FID) 64
11 WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE ... 66
11.1 Charakterystyka modyfikatorów i warunków modyfikacji asfaltu ... 66
11.1.1 Porównanie właściwości ciekłego i stałego MDI ... 66
11.1.2 Oddziaływanie ciekłego MDI względem asfaltu i OR ... 69
11.1.3 Charakterystyka oddziaływań ciekłego MDI względem granulatu gumowego (CR) 73
11.1.4 Właściwości kompozycji gumowo-olejowych (KGO) ... 74
11.1.5 Podsumowanie rozdziału 11.1 ... 77
11.2 Właściwości asfaltów modyfikowanych ciekłym MDI ... 78
11.2.1 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR-ATR) ... 78
11.2.2 Lepkość dynamiczna ... 80
11.2.3 Temperatura mięknienia ... 80
11.2.4 Penetracja ... 81
11.2.5 Stabilność (test tubowy) ... 82
11.2.6 Test dynamicznego ścinania (DSR) ... 84
11.2.7 Chromatografia cienkowarstwowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (TLC-FID) 86
11.2.8 Podsumowanie rozdziału 11.2 ... 88
11.3 Właściwości asfaltów modyfikowanych ciekłym MDI oraz granulatem gumowym (CR) ... 89
11.3.1 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR-ATR) ... 89
11.3.2 Lepkość dynamiczna ... 90
11.3.3 Temperatura mięknienia ... 90
11.3.4 Penetracja ... 91
11.3.5 Stabilność (test tubowy) ... 92
11.3.6 Podsumowanie rozdziału 11.3 ... 94
11.4 Właściwości asfaltów modyfikowanych kompozycjami gumowo-olejowymi (KGO) .. 95
11.4.1 Lepkość dynamiczna ... 95
11.4.2 Temperatura mięknienia ... 96
11.4.3 Penetracja ... 97
11.4.4 Stabilność ... 98
11.4.5 Test dynamicznego ścinania (DSR) ... 102
11.4.6 Chromatografia cienkowarstwowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (TLC-FID) 105
11.4.7 Podsumowanie rozdziału 11.4 ... 106
11.5 Właściwości asfaltów modyfikowanych kompozycjami gumowo-olejowymi (KGO) i ciekłym MDI ... 108
11.5.1 Lepkość dynamiczna ... 108
11.5.2 Temperatura mięknienia ... 109
11.5.3 Penetracja ... 111
11.5.4 Stabilność (test tubowy) ... 113
11.5.5 Test dynamicznego ścinania (DSR) ... 118
11.5.6 Chromatografia cienkowarstwowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (TLC-FID) 123
11.5.7 Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) ... 125
11.5.8 Podsumowanie rozdziału 11.5 ... 126
WNIOSKI ... 128
ANEKS 1 ... 130
ANEKS 2 ... 136
WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO ... 139
SPIS LITERATUROWY ... 142

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

SPIS RYSUNKÓW 150
SPIS TABEL..... 152

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

WSTĘP

Asfalt to skomplikowana mieszanina węglowodorów aromatycznych z niewielkim udziałem nasyconych i nienasyconych węglowodorów alifatycznych i cykloalifatycznych. Dlatego trudno jest wyodrębnić wszystkie związki tworzące tak złożony materiał jakim jest asfalt. Jednak dzięki zastosowaniu metod chromatograficznych, poszerzono wiedzę na temat mikrostruktury asfaltu, co pozwala wyróżnić jego składniki, a także przypisać je do określonych grup (frakcji) na podstawie ich rozmiaru, gęstości oraz rozpuszczalności w polarnych i niepolarnych rozpuszczalnikach. Obecnie rozróżnia się 4 podstawowe frakcje asfaltu: asfalteny, żywice, węglowodory aromatyczne i związki nasycone.

Dzięki odpowiednim właściwościom mechanicznym i reologicznym, asfalt (lepiszcze asfaltowe) jest materiałem odpowiednim do stosowania go do budowy nawierzchni drogowych. Jednak przy zwiększającym się z każdym rokiem natężeniu ruchu pojazdów, istnieje potrzeba poprawy właściwości asfaltów, m. in.: odporności na starzenie, koleinowanie czy kraking niskotemperaturowy (pękanie nawierzchni ze względu na brak elastyczności w niskich temperaturach). W celu poprawy właściwości fizyko-mechanicznych i reologicznych asfaltów od wielu lat prowadzi się badania dotyczące ich modyfikacji, między innymi za pomocą polimerów [1-6].

Rozróżnia się dwie grupy polimerowych modyfikatorów asfaltów. Pierwsza z nich to modyfikatory pasywne (fizyczne) tworzące z asfaltem mieszaninę fizyczną, w której pomiędzy poszczególnymi składnikami nie występują żadne oddziaływania chemiczne. Do tego typu modyfikatorów należą między innymi SBS (kopolimer styren-butadien-styren), PE (polietylen), PP (polipropylen), EVA (kopolimer etylen-octan winylu) oraz granulat gumowy (CR, ang. crumb rubber) [6,7]. Najbardziej znanym i stosowanym w przemyśle pasywnym modyfikatorem asfaltu jest SBS. Jednak niewątpliwą wadą SBS jest jego wysoka cena, co przekłada się na znaczny wzrost kosztów wytwarzania modyfikowanego nim asfaltu. Spośród wad lepiszczy asfaltowych modyfikowanych SBS można wymienić także ich niską odporność na utlenianie i działanie promieni UV. Ponadto, SBS absorbuje z asfaltu lekkie frakcje aromatyczne, co skutkuje brakiem kompatybilności pomiędzy nim i asfaltem, a także może przyczynić się do jego separacji w zmodyfikowanym lepiszczu. Poprawę kompatybilności SBS z asfaltem uzyskuje się poprzez dodanie to takiego lepiszcza olejów aromatycznych, co z kolei powoduje generację dodatkowych kosztów materiałowych modyfikowanego asfaltu i pogorszenie jego właściwości [5]. Ze względów ekologicznych i ekonomicznych, zamiast SBS, zaczęto stosować granulat gumowy (CR), pozyskiwany w wyniku rozdrabniania pożytkowych opon samochodowych [8]. Jednak to rozwiązanie ma dwie istotne wady. Mianowicie, asfalt modyfikowany CR jest układem heterogenicznym i charakteryzuje się brakiem stabilności w warunkach jego przechowywania i transportu w podwyższonej temperaturze. Brak stabilności

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

objawia się separacją ziaren CR od asfaltu i ich opadaniem na dno zbiorników, w których asfalt jest magazynowany lub transportowany w stanie ciekłym (w temperaturze ok. 180ºC). Zjawisko to może stwarzać zagrożenie dla drożności rurociągów, zaworów spustowych oraz prawidłowej pracy pomp. Ponadto, asfalt modyfikowany za pomocą CR odznacza się zbyt wysoką lepkością dynamiczną (powyżej 2 Pas), co również może być niebezpieczne dla prawidłowej pracy pomp stosowanych w przedsiębiorstwach zajmujących się produkcją modyfikowanego asfaltu.

Drugą grupę stanowią aktywne (chemiczne) modyfikatory asfaltu, które reagują chemicznie z grupami funkcyjnymi obecnymi w strukturze asfaltu [9-10]. Zaliczamy do nich: żywice epoksydowe, akrylowe, fenolowo-formaldehydowe lub związki zawierające reaktywne grupy izocyjanianowe (di-, wieloizocyjaniany, prepolimery uretanowe) [10-11]. W literaturze naukowej, jednymi z najbardziej znanych chemicznych modyfikatorów są związki zawierające reaktywne grupy epoksydowe (oksiranowe) i izocyjanianowe (-NCO). Z danych literaturowych oraz badań prowadzonych od wielu lat w Katedrze Technologii Polimerów Politechniki Gdańskiej [9, 12-14] wynika, że podczas modyfikacji asfaltu za pomocą związków zawierających grupy -NCO, zachodzi reakcja chemiczna pomiędzy tymi grupami oraz grupami funkcyjnymi obecnymi w asfaltenach i żywicach (-OH, -COOH, >NH, -SH) [1, 15-16]. W wyniku wytworzenia trwałych wiązań chemicznych między grupami NCO, a składnikami grupowymi asfaltu otrzymuje się lepiszcze o polepszonych właściwościach fizyko-mechanicznych i reologicznych w porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego oraz polepszonej stabilności w podwyższonej temperaturze w porównaniu do asfaltów modyfikowanych fizycznie [9-10]. Jednak w większości przypadków, niedogodnością stosowania związków zawierających grupy izocyjanianowe w roli modyfikatorów asfaltu jest ich podatność na degradację w podwyższonych temperaturach. Dlatego, modyfikacje asfaltu za pomocą tych związków powinny być prowadzone w temperaturze ok. 90-120ºC [10, 17]. Z kolei w przemyśle, asfalty są modyfikowane, magazynowane, transportowane oraz mieszane z kruszywem mineralnym w temperaturze 180ºC.

Celem niniejszej dysertacji jest opracowanie i przebadanie właściwości fizyko-mechanicznych, reologicznych i stabilności nowej grupy lepiszczy asfaltowych, modyfikowanych rozdrobnionymi odpadami gumowymi lub kompozycji gumowo-olejowych i sieciowanych za pomocą 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem. Wykonane badania były ukierunkowane na otrzymanie lepiszczy gumowo-asfaltowych, zawierających w swoim składzie co najmniej 10% mas. odpadu gumowego i charakteryzujących się polepszoną stabilnością podczas ich magazynowania i transportu, lepkością dynamiczną poniżej 1 Pa·s w 180°C oraz polepszonymi właściwościami fizycznymi, sprężystością, a także polepszonymi właściwościami reologicznymi i użytkowymi, takimi jak podwyższona odporność na koleinowanie.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Przyjęta koncepcja pracy wpisuje się w rozwój innowacyjnych rozwiązań dotyczących opracowania nowych typów lepiszczy gumowo-asfaltowych, charakteryzujących się wysoką zawartością taniego modyfikatora gumowego, niską lepkością w stanie ciekłym i poprawioną stabilnością w warunkach ich magazynowania i transportu w podwyższonych temperaturach (ok. 160-180°C). W konsekwencji może się to przyczynić do rozwiązania problemów technologicznych, występujących podczas wytwarzania, magazynowania i transportu znanych już ze stanu techniki oraz rozwiązań przemysłowych lepiszczy gumowo-asfaltowych.

Należy w tym miejscu wspomnieć, iż kierunek obranych prac badawczych został zainspirowany między innymi przez firmę Lotos Sp. z o. o., która zwróciła uwagę na problemy technologiczne, związane ze stosowaniem granulatu i miału gumowego w modyfikacji asfaltu naftowego i co najważniejsze braku stabilności składowania lepiszczy gumowo-asfaltowych w stanie ciekłym i zasugerowała podjęcie prac badawczych mających na celu opracowanie metod jej poprawy.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

CZĘŚĆ LITERATUROWA

1 LEPISZCZA ASFALTOWE MODYFIKOWANE ROZDROBNIONYMI ODPADAMI GUMOWYMI

Ilość odpadów polimerowych na świecie, szczególnie powstałych z poużytkowych opon samochodowych zwiększa się każdego roku [18-21]. Wzrastająca ilość zużytych opon samochodowych oraz ustawy prawne wprowadzające rozszerzoną odpowiedzialność producentów w zakresie ich zagospodarowania [22-31] przyczyniły się do rozwoju badań w zakresie metod odzysku i recyklingu poeksploatacyjnych opon samochodowych. Rozwój badań prowadzonych na przestrzeni ostatnich lat spowodował, że rozdrobnione, poużytkowe opony samochodowe zaczęto traktować nie tylko jako tani napełniacz lub źródło taniej energii, ale przede wszystkim jako źródło cennych surowców [23-24, 32-34]. Zastosowanie rozdrobnionych opon samochodowych do otrzymywania kompozytów polimerowo-gumowych [35-37] lub jako modyfikatora betonu [38-41] czy asfaltu [42-46] jest korzystne nie tylko ze względów ekonomicznych, ale również wpływa na poprawę właściwości tych materiałów [47].

W niniejszym rozdziale omówiono korzyści wynikające z zastosowania jako modyfikatora asfaltu granulatu gumowego (CR - ang. crumb rubber), pozyskiwanego w wyniku rozdrabniania poużytkowych opon samochodowych. Scharakteryzowano właściwości asfaltów modyfikowanych CR (lepiszczy gumowo-asfaltowych), opisano oddziaływania występującej pomiędzy asfaltem i CR oraz omówiono problem braku stabilności tych lepiszczy.

1.1 Właściwości lepiszczy asfaltowych modyfikowanych granulatem gumowym

Historia zastosowania elastomerów kauczukowych i gumy w roli modyfikatorów asfaltów, wykorzystywanych do budowy nawierzchni drogowych rozpoczęła się w 1840 roku, kiedy to wykonano pierwszy eksperyment z udziałem kauczuku naturalnego oraz asfaltu. Próbowano w ten sposób wykorzystać elastyczne właściwości kauczuku naturalnego, aby otrzymać nawierzchnię asfaltową o dłuższej żywotności. Od 1960 roku, zaczęto również wykorzystywać rozdrobnione, poużytkowe opony samochodowe jako składnik mieszanek mineralno-asfaltowych (MMA). Prowadzone badania pozwoliły na podział metod modyfikacji asfaltu granulatem gumowym na mokrą oraz suchą [25]. Metoda mokra polega na otrzymywaniu ciekłego lepiszcza gumowo-asfaltowego poprzez mieszanie przez co najmniej 45 minut 85-80% mas. asfaltu z 15-20% mas. CR w temperaturze około 180-210ºC [27]. Otrzymane lepiszcze łączy się następnie z kruszywem mineralnym. Metoda sucha natomiast polega na bezpośrednim zmieszaniu CR (3% mas. w przeliczeniu na MMA) z kruszywem, a następnie zmieszaniu z asfaltem w temperaturze 163ºC [48-49]. Charles McDonalds, który jako pierwszy opracował metodę mokrą modyfikacji asfaltu za pomocą CR udowodnił, że otrzymana

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

mieszanka gumowo-asfaltowa charakteryzuje się korzystnymi cechami pochodzącymi od obu materiałów bazowych. W tym samym czasie dwie Szwedzkie firmy zastąpiły granulatem gumowym część kruszywa w mieszankach mineralno-asfaltowych (metoda sucha), uzyskując w ten sposób nawierzchnie asfaltowe o zwiększonej odporności na oddziaływanie łańcuchów śnieżnych [25, 50]. Warto zaznaczyć, że efekt modyfikacji asfaltu metodą suchą jest znacznie mniejszy w porównaniu z metodą mokrą. Dlatego asfalty modyfikowane metodą suchą charakteryzują się mniej korzystnymi właściwościami fizyko-mechanicznymi. Ponadto, nawierzchnie drogowe otrzymywane z zastosowaniem metody suchej odznaczają się mniejszą trwałością. Dodatkowo ziarna CR wykruszają się z nawierzchni drogowych uzyskiwanych przy użyciu metody suchej. Oprócz mokrej i suchej metody modyfikacji asfaltu, istnieje również metoda terminalowa, którą opracowano w latach 80 XX wieku. Jest ona podobna do metody mokrej i polega na zmieszaniu asfaltu z drobnoziarnistym granulatem gumowym, dodawanym w ilości 5-18% mas. Lepiszcza gumowo-asfaltowe otrzymywane metodą terminalową charakteryzują się zwiększoną homogenicznością i zwiększonym stopniem modyfikacji asfaltu w porównaniu z metodą mokrą. Jednak do modyfikacji asfaltu metodą terminalową wymagane jest zastosowanie bardziej złożonej instalacji niż w przypadku metody mokrej [51].

Modyfikowane rozdrobnionymi odpadami gumowymi asfalty są obiektem badań oraz cieszą się zainteresowaniem producentów mieszanek mineralno-asfaltowych. Wynika to z faktu, że dodatek granulatu gumowego do asfaltu nie tylko przyczynia się do zwiększenia stopnia zagospodarowania odpadów pochodzących z poużytkowych opon samochodowych, ale wpływa także na poprawę właściwości fizyko-mechanicznych oraz reologicznych asfaltu, a w konsekwencji na trwałość nawierzchni drogowych [52]. Lepiszcza gumowo-asfaltowe w porównaniu do lepiszczy niemodyfikowanych wyróżniają się zwiększoną elastycznością, wytrzymałością zmęczeniową, odpornością na koleinowanie, a także kraking niskotemperaturowy (pękanie powierzchni w niskich temperaturach). Odpowiednio zaprojektowane składy lepiszczy gumowo-asfaltowych charakteryzują się również wyższą lepkością, temperaturą mięknienia, modułem zachowawczym, polepszonym wskaźnikiem odporności na koleinowanie oraz niższą penetracją i wartością kąta przesunięcia fazowego. Zaletą stosowania lepiszczy gumowo-asfaltowych jest także redukcja hałasu podczas kontaktu opon z podłożem. Udowodniono ponadto, że przyczepność kół pojazdów do nawierzchni asfaltowych modyfikowanych gumą jest większa w odniesieniu do nawierzchni niemodyfikowanych. Wpływa to na skrócenie drogi hamowania pojazdów, a w konsekwencji na zwiększenie bezpieczeństwa na jezdni [46, 53-57].

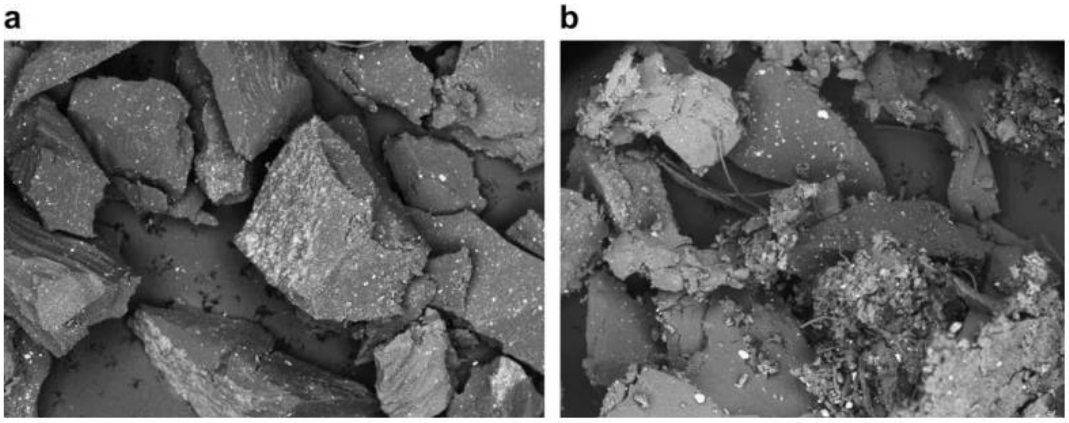
Na podstawie licznych doniesień literaturowych można stwierdzić, że właściwości lepiszczy gumowo-asfaltowych w znacznym stopniu zależą od metody modyfikacji asfaltu, a także od rodzaju wykorzystywanego do modyfikacji CR (jego powierzchni właściwej oraz metody otrzymywania) [25, 46,49, 58-69].

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Li i in. [69] w swojej pracy przedstawili sposób modyfikacji asfaltu za pomocą CR przy użyciu metody MAPP (ang. matrix asphalt preblending process), która polegała na tym, że część asfaltu mieszano z CR, a następnie dodawano pozostałą porcję asfaltu. Wyniki badań z wykorzystaniem mikroskopu fluorescencyjnego wykazały, że zastosowanie MAPP wpływa na zwiększenie dyspersji CR w asfalcie w porównaniu do asfaltu modyfikowanego standardową metodą mokrą. Ponadto, modyfikacja asfaltu z zastosowanie MAPP wpływa na obniżenie penetracji, wzrost temperatury mięknienia i zwiększenie ciągliwości zmodyfikowanego asfaltu w stosunku do asfaltu modyfikowanego metodą mokrą.

Właściwości asfaltu modyfikowanego za pomocą CR zależą niewątpliwie od zastosowanego do modyfikacji urządzenia mieszającego. Wykorzystanie homogenizatora szybkoobrotowego wpływa na zwiększenie sił ścinających podczas modyfikacji asfaltu, a tym samym zwiększenie stopnia dyspersji CR w asfalcie, w porównaniu do konwencjonalnego mieszadła. Ponadto, zastosowanie homogenizatora szybkoobrotowego powoduje rozkład i rozpuszczenie (ang. digestion) CR w asfalcie, co wpływa na poprawę stabilności asfaltu modyfikowanego CR [60-63].

Thodesen i in. [67] opisali wpływ metody rozdrabniania CR na morfologię powierzchni ziaren granulatu gumowego, a tym samym na właściwości zmodyfikowanego nim asfaltu. Udowodniono, że CR rozdrabniany w temperaturze pokojowej charakteryzuje się bardziej rozwiniętą powierzchnią właściwą w porównaniu do CR rozdrabnianego kriogenicznie (rysunek 1). Ponadto, zwiększenie powierzchni właściwej CR wpłynęło na wzrost lepkości zmodyfikowanego nim asfaltu.

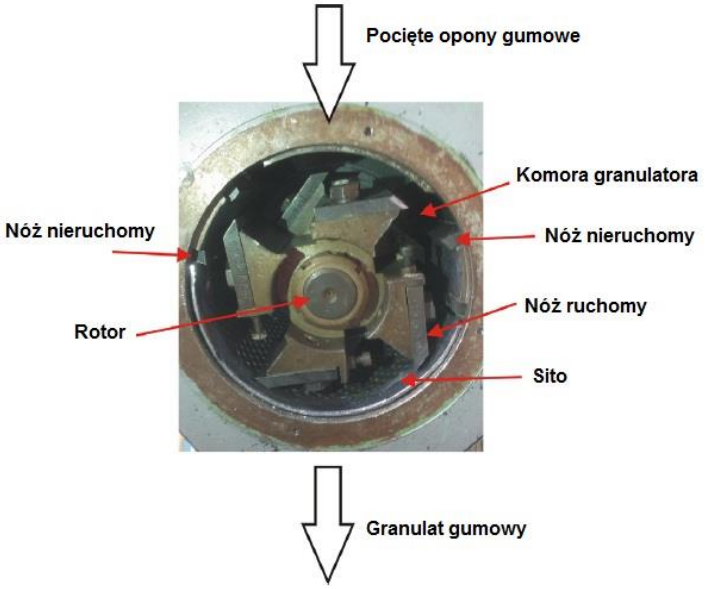


Rysunek 1 Morfologia granulatu gumowego rozdrabnianego kriogenicznie (a) i rozdrabnianego w temperaturze otoczenia (b) [67]

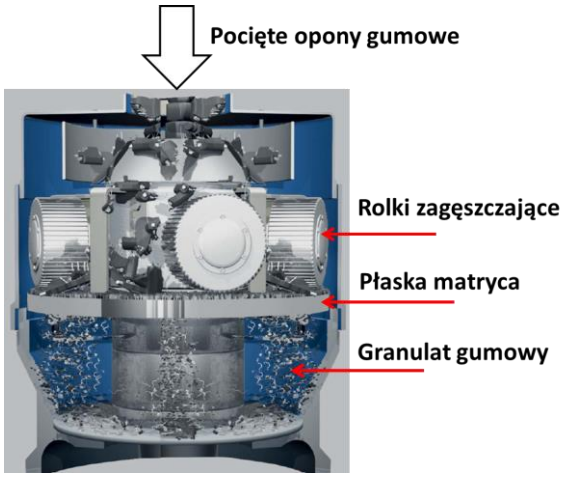
Odmienny wpływ powierzchni właściwej CR na lepkość lepiszcza gumowo-asfaltowego zaobserwowali autorzy publikacji [68], którzy również badali wpływ metody rozdrabniania CR na właściwości zmodyfikowanego przy jego udziale asfaltu. Granulaty gumowe były otrzymywane w temperaturze pokojowej z zastosowaniem dwóch różnych granulatorów. Pierwszym z nich był

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

standardowy granulator nożowy (rysunek 2), zaś drugim innowacyjny granulator z płaską matrycą i rolkami zagęszczającymi (rysunek 3). Dzięki rolkom zagęszczającym, wstępnie pocięte kawałki opon były poddawane dokładnemu przecieraniu przez płaską matrycę. W efekcie otrzymywano CR o bardziej rozwiniętej powierzchni właściwej w porównaniu do CR rozdrabnianego przy użyciu standardowych granulatorów nożowych. Z kolei zmodyfikowanie asfaltu za pomocą CR o większej powierzchni właściwej wpłynęło na zwiększenie kompatybilności CR z asfaltem i poprawę niektórych właściwości lepiszczy gumowo-asfaltowych, w porównaniu do lepiszczy otrzymywanych z zastosowaniem CR o mniejszej powierzchni właściwej. Ponadto, zmodyfikowanie asfaltu za pomocą CR o większej powierzchni właściwej wpłynęło na obniżenie jego lepkości, w przeciwieństwie do wyników przedstawionych przez Thodesena i in. [67].



Rysunek 2 Schemat granulatora nożowego



Rysunek 3 Schemat granulatora z płaską matrycą i rolkami zagęszczającymi [70]

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

1.2 Oddziaływania występujące w lepiszczach gumowo-asfaltowych

Poznanie wszelkiego rodzaju oddziaływań pomiędzy granulatem gumowym, a lepiszczem asfaltowym jest niezwykle istotne nie tylko w trakcie prowadzenia modyfikacji asfaltu, ale także podczas przetwarzania i magazynowania oraz użytkowania gotowego lepiszcza gumowo-asfaltowego. Według obecnego stanu wiedzy, głównymi oddziaływaniami występującymi pomiędzy CR i asfaltem są oddziaływania fizyczne [27, 71]. Z kolei na właściwości lepiszczy asfaltowych modyfikowanych granulatem gumowym wpływają przede wszystkim dwa zjawiska:

- absorpcja lekkich frakcji asfaltu (głównie małocząsteczkowych olejów aromatycznych) przez ziarna granulatu gumowego,
- zmiana struktury chemicznej granulatu gumowego w asfalcie.

Zjawisko absorpcji lekkich frakcji asfaltu przez granulat gumowy zachodzi podczas dodawania granulatu gumowego do rozgrzanego asfaltu. Wchłanianie lekkich frakcji asfaltu przez ziarna granulatu gumowego powoduje ich pęcznienie i zwiększenie ich objętości nawet trzykrotnie w stosunku do ich pierwotnej objętości. Z kolei wzrost objętości rozproszonych w ciekłym asfalcie ziaren CR powoduje zmniejszenie odległości między tymi ziarnami powodując wzrost lepkości dynamicznej lepiszcza gumowo-asfaltowego [25, 27, 72-73] nawet do wartości powyżej 4 Pas w temperaturze 180°C. Należy zwrócić uwagę na fakt, że wzrost lepkości lepiszcza gumowo-asfaltowego może stwarzać zagrożenie dla prawidłowej pracy pomp stosowanych w rafineriach. Zgodnie z zaleceniami firmy Lotos Sp. z o. o., lepkość dynamiczna asfaltu bezwzględnie nie może przekraczać 2 Pas, a optymalnie powinna wynosić poniżej 1 Pas w temperaturze 180°C.

Z kolei, zjawisko zmiany struktury chemicznej zawartej w CR gumy, występuje w asfalcie, gdy temperatura modyfikacji asfaltu CR jest zbyt wysoka lub czas mieszania podczas modyfikacji jest zbyt długi. Wówczas zachodzą dwa procesy takie jak: depolimeryzacja i dewulkanizacja, podczas których następuje dezintegracja i rozpuszczenie części ziaren CR w ciekłym asfalcie, a w konsekwencji zmniejszenie lepkości lepiszcza gumowo-asfaltowego [25, 27, 72].

1.3 Brak stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych w warunkach ich magazynowania w podwyższonej temperaturze i transportu

Ze względu na słabe oddziaływania fizyczne i brak oddziaływań chemicznych pomiędzy asfaltem i CR, lepiszcza gumowo-asfaltowe charakteryzują się bardzo słabą stabilnością w warunkach ich przechowywania w stanie ciekłym, w temperaturze 160-180°C. Stanowi to istotny problem dla producentów asfaltów modyfikowanych CR. Niejednorodność układu CR-asfalt, a

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

także różnice gęstości obu materiałów sprawiają, że po podgrzaniu lepiszcza gumowo-asfaltowego do powyższej temperatury, ziarna CR mają tendencję do opadania na dno zbiornika, w którym magazynowane jest lepiszcze [72, 74].

Zjawisko rozdzielania się faz układu CR-asfalt opisywane jest za pomocą prawa Stokesa, zgodnie z którym prędkość opadania rozproszonych ziaren gumy na dno zbiornika określona jest następującym wzorem (1):

$$\boldsymbol{\vartheta_t} = \frac{\mathbf{2}\boldsymbol{\alpha}^{\mathbf{2}}\Delta\boldsymbol{\rho g}}{\mathbf{9}\eta}$$ (1), gdzie:

- ϑ_t – prędkość osiadania rozproszonych ziaren gumy [m/s],
- α – promień rozproszonych ziaren gumy [m],
- η - lepkość dynamiczna cieczy [Pa·s],
- Δρ – różnica gęstości pomiędzy fazami [kg/m^3],
- g – przyspieszenie ziemskie [m/s^2].

Zgodnie z równaniem (1), prędkość opadania cząstek CR w asfalcie na dno zbiornika magazynowego zmniejsza się, gdy:

- rozmiar ziaren CR zmniejsza się,
- gęstość ziaren CR i asfaltu jest zbliżona,
- zwiększa się lepkość asfaltu [27].

Brak stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych w warunkach ich magazynowania, w stanie ciekłym, w temperaturze 160-180°C powoduje utrudnienia związane z ich aplikacją. Mianowicie, opadające na dno zbiornika ziarna gumy zapychają zawory spustowe zbiorników, przez które przepompowywane jest lepiszcze gumowo-asfaltowe, co może prowadzić do awarii, przestojów produkcyjnych i w konsekwencji do znacznych strat finansowych. Znanym sposobem zapobiegania sedymentacji ziaren granulatu gumowego na dno zbiornika jest ciągłe mieszanie lepiszcza gumowo-asfaltowego [74]. Wówczas wymagane jest zaopatrzenie zbiorników, w których znajduje się lepiszcze gumowo-asfaltowe w mieszadło mechaniczne lub układ cyrkulacji lepiszcza wzbudzany przez pompy. Jednak związane jest to z dodatkowymi nakładami w urządzenia mieszające oraz większym zużyciem energii, co powoduje zwiększenie kosztów produkcji nawierzchni drogowych. Innym sposobem rozwiązania problemu stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych jest zmodyfikowanie asfaltu granulatem gumowym metoda mokrą w mobilnych instalacjach, na miejscu budowy nawierzchni drogowej. Pozwala to na wyeliminowanie problemu stabilności składowania lepiszczy gumowo-asfaltowych. Niestety instalacje tego typu są bardzo kosztowne w zakupie i użytkowaniu. Poza tym, przy wykorzystaniu tego typu instalacji może pojawić się problem skali i jeżeli w trakcie budowy

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

nawierzchni drogowej potrzebna jest niewielka ilość lepiszcza, które nie jest składowalne może wiązać się to ze stratami materiałowymi, a zarazem stratami finansowymi.

1.4 Podsumowanie rozdziału 1

W rozdziale tym dokonano przeglądu literaturowego dotyczącego modyfikacji asfaltu za pomocą CR, pozyskiwanego w wyniku rozdrabniania poużytkowych opon samochodowych. Stwierdzono, że zastosowanie CR jako modyfikatora asfaltu wpływa na poprawę jego właściwości fizyko-mechanicznych i reologicznych oraz zwiększa bezpieczeństwo podczas jazdy po nawierzchni drogowej otrzymanej z zastosowaniem asfaltu modyfikowanego CR. Niewątpliwą zaletą asfaltów modyfikowanych CR jest ich niska cena wytwarzania, ze względu na fakt iż CR jest materiałem pochodzącym z recyklingu zużytych opon samochodowych. Jednak istnieją również niepożądane zjawiska występujące w asfalcie modyfikowanym CR. Jednym z nich jest absorpcja węglowodorów aromatycznych z frakcji maltenowej asfaltu przez ziarna CR, co wpływa na zbyt duży wzrost lepkości lepiszcza gumowo-asfaltowego i może stwarzać zagrożenie dla prawidłowej pracy urządzeń stosowanych w rafineriach. Drugim niepożądanym zjawiskiem w przypadku asfaltów modyfikowanych CR jest ich brak stabilności w warunkach magazynowania i transportu w podwyższonej temperaturze, co również może spowodować uszkodzenie urządzeń stosowanych w rafineriach. Dlatego zasadne jest prowadzenie badań mających na celu poprawę stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych, które będą dodatkowo charakteryzować się lepkością dynamiczną poniżej 1-2 Pas w temperaturze 180°C.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

2 METODY POPRAWY STABILNOŚCI LEPISZCZY GUMOWO-ASFALTOWYCH

Asfalt modyfikowany polimerami charakteryzuje się korzystniejszymi właściwościami fizyko-chemicznymi, reologicznymi i użytkowymi w porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego. Najbardziej znanymi polimerami modyfikującymi właściwości asfaltów są m.in. kopolimer styren-butadien-styren (SBS), kauczuk styrenowo-butadienowy (SBR), kopolimer styren-izopren-styren (SIS), oraz kopolimer etylen-octan winylu (EVA) [41, 75-80]. Ze względów ekonomicznych, coraz częściej jako modyfikator asfaltu stosowany jest także granulat gumowy będący produktem recyklingu poużytkowych opon samochodowych (crumb rubber - CR) [44-45, 81]. Wymienione materiały modyfikujące asfalt wpływają na poprawę właściwości, takich jak: wytrzymałość zmęczeniowa, odporność na koleinowanie, kraking niskotemperaturowy (pęknięcie nawierzchni ze względu na brak elastyczności w niskich temperaturach). Jednak największym problemem dotyczącym właściwości asfaltów modyfikowanych głównie CR jest ich brak stabilności w podwyższonej temperaturze podczas przechowywania [72,75, 82].

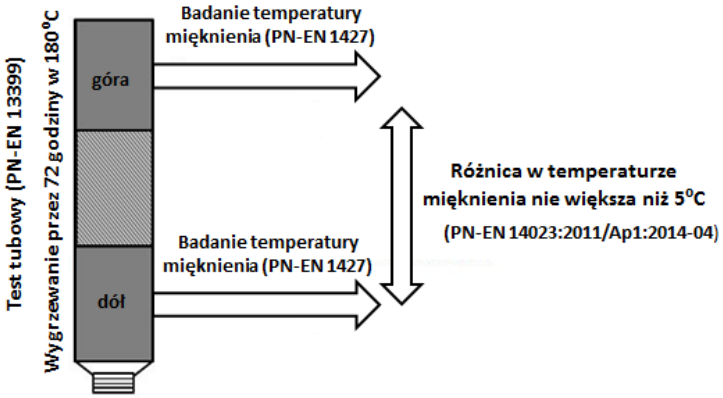
W niniejszym rozdziale scharakteryzowano opisane w literaturze naukowej i znane ze stanu techniki metody poprawy stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych. Jedną z metod poprawy stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych jest zastosowanie różnego rodzaju dodatków modyfikujących, które reagują chemicznie z CR i z asfaltem, np. siarka [81], kauczuk polioktenamerowy (TOR, ang. trans-polyoctenamer rubber) [83]. Wyróżnia się także modyfikatory polimerowe [84] wpływające na zwiększenie stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych, np. polietylen o wysokiej gęstości (HDPE) [85] i polietylen o niskiej gęstości (LDPE) [86] z dodatkiem kopolimeru etylen-n-okten szczepionego bezwodnikiem maleinowym (POE-g-MA, ang. maleic anhydride-grafted ethylene-octene copolymer) [85-86]. Wzrost stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych można uzyskać również poprzez zastosowanie granulatu gumowego, aktywowanego m. in. za pomocą furaldehydu ($C_5H_4O_2$) [87] lub kwasu akrylowego [88].

2.1 Metody badań stabilności asfaltów modyfikowanych za pomocą CR

Pierwszym etapem określania stabilności asfaltu modyfikowanego polimerami jest wykonanie tzw. testu tubowego, zgodnie z normą PN-EN 13399. Następnie przeprowadza się badania temperatury mięknienia uzyskanych w teście tubowym próbek, zgodnie z normą PN-EN 1427. Natomiast oceny stabilności asfaltu dokonuje się zgodnie z normą PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04. Test tubowy, zgodnie z normą PN-EN 13399, polega na wygrzewaniu w temperaturze 180ºC przez 72 godziny uprzednio wypełnionych asfaltem aluminiowych tub. Następnie tuby z asfaltem pozostawia się do wystygnięcia, do temperatury pokojowej i kolejno oziębia do temperatury -20 ºC. Po wystygnięciu i oziębieniu należy zdjąć aluminiową powłokę tuby. Tak przygotowane próbki w postaci walców dzieli się na trzy równe

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

części. Środkową część lepiszcza odrzuca się, zaś lepiszcze z górnej i dolnej części tuby poddaje się badaniu temperatury mięknienia (zgodnie z normą PN-EN 1427). Oceny stabilności zmodyfikowanego asfaltu dokonuje się na podstawie normy PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04, zgodnie z którą asfalt uznawany jest za stabilny, jeżeli różnica w temperaturze mięknienia pomiędzy górną i dolną częścią lepiszcza wynosi nie więcej niż 5ºC. Producenci asfaltów w Polsce odnoszą się w kwestii badań stabilności również do „Tymczasowych Wytycznych Technicznych: polimeroasfalty drogowe (TWT-PAD-2003)", które w znacznie bardziej rygorystyczny sposób określają stabilność asfaltów modyfikowanych polimerami. Zgodnie z TWT-PAD 2003, modyfikowany asfalt jest stabilny, jeżeli różnica kolejno w penetracji i temperaturze mięknienia pomiędzy górną i dolną częścią lepiszcza jest nie większa niż 5 [0,1 mm] i 2ºC. Jednak należy zwrócić uwagę na fakt, że asfalty modyfikowane polimerami, szczególnie tymi pasywnymi, charakteryzują się niejednorodną powierzchnią. Dlatego badanie różnicy w penetracji pomiędzy górną i dolną częścią lepiszcza jest niezwykle trudne, a otrzymane wyniki niewiarygodne. W związku z tym, stabilność asfaltów modyfikowanych polimerami jest często określana wyłącznie na podstawie różnicy w temperaturze mięknienia pomiędzy górną i dolną częścią próbki, a w klasyfikacji asfaltów według obowiązujących norm, wyznaczanie stabilności magazynowania określanej różnicą w penetracji nie jest wymagane. Schemat oznaczania stabilności asfaltów modyfikowanych polimerami, zgodnie z normami PN-EN 13399, PN-EN 1427 i PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04, przedstawiono na rysunku 4.



Rysunek 4 Schemat badania stabilności asfaltów zgodnie z normami PN-EN 13399, PN-EN 1427 i 14023:2011/Ap1:2014-04

Wiele testów stabilności przeprowadzanych jest w warunkach innych niż zalecanych przez powyżej opisane normy, co znacznie utrudnia analizę uzyskanych wyników. Ghaly [81] przedstawił możliwość oznaczenia stabilności asfaltu modyfikowanego granulatem gumowym, SBS i siarką, przechowywanego przez 48 godz. w temperaturze 140ºC, 160ºC i 200ºC. Z kolei w pracy [86] opisano badanie stabilności asfaltu modyfikowanego granulatem gumowym, polietylenem o niskiej gęstości (LDPE) z dodatkiem (POE-g-MA), przechowywanego przez 48 godz. w 163ºC.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Interesującą metodę badania stabilności asfaltu modyfikowanego CR, wygrzewanego przez 12 godz. w temperaturze 150ºC lub 180ºC opisali w swojej pracy Navarro i in. [52]. Z otrzymanego po teście tubowym asfaltu w kształcie walca o długości 30 cm, pobierali próbki w odległościach co 10 cm i poddawali je badaniu lepkości zerowego ścinania w temperaturze 60°C. Jeżeli dla każdej próbki stosunek lepkości zerowego ścinania po jej wygrzewaniu do lepkości zerowego ścinania przed jej wygrzewaniem był bliski 1, zmodyfikowane lepiszcze uznawano za stabilne.

2.2 Modyfikatory wpływające na poprawę stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych

Wiele prac poświęcono badaniu stabilności lepiszczy asfaltowych modyfikowanych CR pozyskiwanym z poużytkowych opon samochodowych [45-46, 52, 55-56, 75]. Navarro i in. [52] badali stabilność asfaltu modyfikowanego CR o różnych rozmiarach ziaren. W oparciu o uzyskane rezultaty badań wykazali oni, że lepiszcze gumowo-asfaltowe zawierające 9% mas. granulatu gumowego o średnich rozmiarach ziaren ok. 0,29 mm odznacza się stabilnością do 12 godzin podczas przechowywania w temperaturze 150ºC lub 180ºC. Natomiast asfalty modyfikowane granulatem gumowym o średnich rozmiarach ziaren 0,35 mm oraz 0,63 mm nie są stabilne w tych samych warunkach. W ten sposób na podstawie przeprowadzonych badań udowodniono, powołując się na regułę Stokesa, że stabilność układu zależy głównie od rozmiaru ziaren granulatu gumowego: im większe ziarna granulatu gumowego tym mniejsza stabilność otrzymanego lepiszcza gumowo-asfaltowego [27].

Z kolei Ragab i Abdelraham [89] badali wpływ temperatury (160-220ºC) modyfikacji oraz prędkości mieszania (10-50 obr./s) na stabilność (określoną jako SI - separation index, wyrażany %) asfaltu modyfikowanego przez 480 min. za pomocą 10% mas. CR. Autorzy wykazali, że SI mieści się w zakresie od 2 do 61%, przy czym najbardziej stabilny (SI wynoszący 2%) jest asfalt modyfikowany w 190ºC przy prędkości 50 obr./s, a najmniej stabilny (SI równe 61%) jest asfalt modyfikowany w 160ºC z zastosowaniem prędkości mieszania wynoszącej 10 obr./s.

Wpływ dodatku SBS na poprawę stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych opisano w pracy [44]. Autorom nie udało się osiągnąć zadowalających rezultatów. Jednak na Polskim rynku znane jest lepiszcze asfaltowe modyfikowane kopolimerem SBS oraz CR o nazwie handlowej MODBIT 45/80-55 CR, produkowane przez firmę Lotos Sp. z o. o. Zastosowany w produkcie CR, dodawano w ilości 6 % mas. jako częściowy zamiennik SBS, który jest znacznie droższy niż CR. MODBIT 45/80-55 CR jest nie tylko materiałem o właściwościach reologicznych i aplikacyjnych pozwalających na stosowanie go w Polsce do produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych (MMA), ale przede wszystkim lepiszczem polimerowo-gumowo-asfaltowym charakteryzującym się stabilnością podczas przechowywania w podwyższonej temperaturze, bez konieczności mieszania. Na podstawie przeprowadzonych badań penetracji

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

oraz temperatury mięknienia metodą pierścienia i kuli (PIK) stwierdzono, że MODBIT 45/80-55 CR charakteryzuje się stabilnością podczas przechowywania go przez 7 dni w temperaturze 180ºC. Jednak w celu ograniczenia ryzyka separacji składników, producent nie zaleca zaprzestania mieszania omawianego lepiszcza na dłużej niż 8 godzin [88, 91-92].

Z kolei Ghaly, który badał stabilność lepiszczy gumowo-asfaltowych modyfikowanych SBS i siarką udowodnił, że podczas przechowywania lepiszcza przez 48 godzin w temperaturze 160ºC, górna i dolna próbka po teście tubowym charakteryzuje się tą samą temperaturą mięknienia. Autor tłumaczy to wytworzeniem wiązań C-S pomiędzy asfaltem i siarką oraz siarką i ziarnami CR. Ponadto dodatek siarki wpływa na wzrost indeksu penetracji, co powoduje mniejszą wrażliwość lepiszcza na zmiany temperatury [81].

Znane są również prace [83, 93-94] opisujące metodę modyfikacji lepiszczy asfaltowych za pomocą mieszaniny granulatu gumowego i TOR (ang. trans-polyoctenamer rubber). Stwierdzono, że TOR, ze względu na obecność wiązań podwójnych, sieciuje siarkę z asfaltenów oraz siarkę na powierzchni CR, tworząc sieć złożonych łańcuchów polimerowych. Ponadto asfalt modyfikowany mieszaniną TOR (0,58% mas.) i CR (13% mas.) w porównaniu do asfaltu modyfikowanego tylko CR odznacza się mniejszym spadkiem lepkości (odpowiednio: z 1,2 Pa·s do 0,8 Pa·s oraz z 1,5 Pa·s do 0,5 Pa·s) podczas przechowywania w ciągu 24h temperaturze 177ºC [83].

Memon opatentował metodę otrzymywania asfaltu modyfikowanego CR z zastosowaniem nadtlenku wodoru oraz kompatybilizatora (np. estry glicydylu). W sposobie według wynalazku, w pierwszym etapie należy zmieszać nadtlenek wodoru z CR w temperaturze pokojowej, a następnie ogrzać mieszaninę do 65-75°C. Dzięki zastosowaniu nadtlenku wodoru, na powierzchni CR powstają jony karbonowe. Kolejnym etapem jest przeprowadzenie modyfikacji asfaltu w temperaturze 160-170°C za pomocą wspomnianej mieszaniny CR/nadtlenek wodoru oraz kompatybilizatora, który reaguje zarówno z CR jak i asfaltem. Zdaniem autora patentu, zmodyfikowany w ten sposób asfalt charakteryzuje się homogenicznością oraz dobrą dyspersją CR w asfalcie. Dodatkowo, otrzymane lepiszcze charakteryzuje się polepszonymi właściwościami reologicznymi w porównaniu do asfaltów modyfikowanych wyłącznie CR. Niestety w patencie nie opisano szczegółowych wyników badań reologicznych tego typu lepiszczy [95].

Biro i współpr. przedstawili metodę poprawy stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych z zastosowaniem trzech dodatkowych modyfikatorów. Modyfikator A (węglowodór o właściwościach oleofilowych) dodawany w ilości 0,03% mas. stosowano w celu wytworzenia wiązań chemicznych ze składnikami asfaltu i granulatem gumowym. Z kolei dodatek 0,01-4% mas. modyfikatora B (poliolefiny) wpływa na obniżenie lepkości lepiszcza gumowo-asfaltowego. Natomiast modyfikator C (aminy) dodawany w ilości 0-2% mas. pełni rolę środka

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

antykorozyjnego i/lub antyoksydacyjnego. Pierwszym etapem otrzymania opisywanego lepiszcza gumowo-asfaltowego jest mieszanie asfaltu z granulatem gumowym (3-40% mas., rozmiar ziarna poniżej 2 mm) w temperaturze 70-230ºC. Kolejno wprowadza się modyfikatory A, B, C. Po dodaniu wszystkich komponentów, kompozycję miesza się początkowo przez 0,5-8 h w temperaturze 200-270ºC, a następnie przez 0,5-6 h w temperaturze 190-160ºC. Otrzymane lepiszcze charakteryzuje się stałą temperaturą mięknienia zarówno przed jak i po starzeniu, co świadczy o jego stabilności [96].

Perret i in. opatentowali metodę poprawy stabilności asfaltu modyfikowanego za pomocą CR (7-13% mas.; rozmiar ziaren mieszczący się w zakresie 0,01-1,00 mm) oraz kopolimeru dodawanego w ilości 1-2% mas. Wspomniany kopolimer otrzymano w wyniku reakcji alfa-olefin (np. etylen, propylen lub butylen) ze związkami epoksydowymi, zawierającymi wiązania nienasycone (np. alifatyczne estry i etery glicydylowe). Dzięki zastosowaniu kopolimeru, zmodyfikowane lepiszcze gumowo-asfaltowe odznacza się stabilnością w temperaturze 180ºC w ciągu trzech dni. Ponadto, opatentowany produkt charakteryzuje się wyższą o 13-20ºC temperaturą mięknienia oraz niższą o 15-30 [0,1 mm] penetracją w porównaniu do asfaltu zawierającego wyłącznie CR [97].

W pracy [87] przedstawiono metodę poprawy stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych w wyniku zastosowania CR o zwiększonej aktywności powierzchni, który był modyfikowany przy użyciu 7,4% mas. 2-furaldehydu ($C_5H_4O_2$). Modyfikowanie powierzchni granulatu gumowego za pomocą $C_5H_4O_2$ wpływa na zwiększenie jego reaktywności, co wpływa na zwiększenie oddziaływań pomiędzy CR i asfaltem. Ponadto stwierdzono, że lepiszcza gumowo-asfaltowe otrzymane z wykorzystaniem CR, rozdrabnianego w temperaturze otoczenia (większa powierzchnia właściwa), charakteryzują się polepszoną stabilnością w porównaniu do lepiszczy gumowo-asfaltowych otrzymanych z zastosowaniem CR rozdrabnianego w kriogenicznie (mniejsza powierzchnia właściwa).

Z kolei firma Noweko [98] oferuje termoplastyczny modyfikator asfaltu (CGA 180), w którym zastosowano aktywowany pył gumowy (AGP), a także materiał termoplastyczny i promotory adhezji (nieopisane przez producenta). Modyfikator CGA 180 wytwarzany jest w postaci granulatu o rozmiarach ziaren około 4 mm. Dzięki zawartości promotorów adhezji w CGA 180, po zmieszaniu go z asfaltem, otrzymane lepiszcze charakteryzuje polepszonymi właściwościami podczas kontaktu opony z nawierzchnią. Podczas ogrzewania asfaltu modyfikowanego CGA 180 do temperatury około 190ºC, tworzywo termoplastyczne otaczające pył gumowy topi się i unosi ziarna gumy w mieszaninie asfaltu, dzięki czemu są one równomiernie rozmieszczone w asfalcie, a zmodyfikowany asfalt jest stabilny. Ponadto CGA 180 zawiera w swoim składzie dodatki zmniejszające lepkość gotowego lepiszcza, co wpływa korzystnie na jego przetwórstwo.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Jak już wspomniano w rozdziale 1.3, jednym z powodów niestabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych jest różnica gęstości pomiędzy asfaltem i CR. Metodę modyfikacji asfaltu za pomocą kompozycji o niższej gęstości niż gęstość CR opisały zespoły Wang'a i Oyguang'a [85-86]. Oyuang i współpr. [86] otrzymali kompozycję zawierającą w swoim składzie CR, LDPE oraz POE-g-MA (pełniącego funkcję kompatybilizatora). Natomiast Wang i in. [85] otrzymali kompozycję zawierającą w swoim składzie CR, HDPE oraz POE-g-MA. Powyższe kompozycje charakteryzowały się niższą gęstością w porównaniu do CR oraz porównywalną do gęstości asfaltu. Dlatego po dodaniu ich do asfaltu, otrzymane lepiszcza cechowały się większą stabilnością w porównaniu do lepiszcza asfaltowego modyfikowanego tylko CR. Dodatkowo, zastosowanie POE-g-MA wpłynęło na poprawę kompatybilności pomiędzy asfaltem a CR i LDPE (lub HDPE).

Interesującym przykładem poprawy stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych jest zastosowanie modyfikatora bis (2-hydroksyetyleno) tereftalamidu [BHETA, ang. bis (2-hydroxy ethylene) terephthalamide], powstałego w wyniku aminolizy poużytkowego politereftalanu etylenu (PET). Ilość CR dodawanego do asfaltu wynosiła 10% mas., zaś ilość BHETA mieściła się w zakresie od 3 do 7% mas. Wyniki badań stabilności (polegające na wygrzewaniu przez 48h w 163ºC aluminiowej tuby wypełnionej zmodyfikowanym asfaltem) wykazały, że dodatek BHETA do lepiszcza gumowo-asfaltowego wpływa na zmniejszenie różnicy w temperaturze mięknienia pomiędzy dolną i górną częścią tubki. Różnica ta jest szczególnie widoczna pomiędzy lepiszczem gumowo-asfaltowym niezawierającym BHETA (10ºC) i lepiszczem zawierającym 7% mas. BHETA (4ºC). Niestety, asfalt zawierający CR i BHETA charakteryzuje się nawet 2-krotnie wyższą lepkością (0,7-2,2 Pa·s) w porównaniu do asfaltów zawierających wyłącznie CR (0,5-1,0 Pa·s) [99].

Lepiszcza gumowo-asfaltowe o polepszonej stabilności można również uzyskać z zastosowaniem kwasów nieorganicznych, np. siarkowego, fosforowego, chlorowodorowego lub ich mieszanin. Jednak warto zaznaczyć, że kwas powinien być dodany do asfaltu przed wprowadzeniem CR [100].

Z kolei Martin opatentował metodę otrzymywania lepiszczy gumowo-asfaltowych o podwyższonej stabilności przy użyciu kwasu polifosforowego Sposób ich otrzymywania polega na dodaniu CR (0,5-25,0% mas.) i kwasu polifosforowego (0,05-5,00% mas.) do asfaltu podgrzanego do temperatury 163-288ºC. Modyfikacje przeprowadzono w ciągu 1-24h przy jednoczesnym mieszaniu kompozycji i przedmuchiwaniu jej powietrzem [101-103].

Istnieją także handlowe kompozycje zawierające CR, stosowane do modyfikacji mieszanek mineralno-asfaltowych metodą „suchą". Kompozycje te, znane pod nazwą RuBind [104-107] oraz tecRoad [51, 108-111] nie tylko wpływają korzystnie na trwałość nawierzchni

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

drogowych, ale również ze względów ekonomicznych są konkurencyjne w porównaniu do mieszanek mineralno-asfaltowych modyfikowanych CR metodą mokrą.

Kompozycja RuBind składa się z CR, asfaltu i aktywowanej krzemionki AMBS (activated mineral binder stabilizer), która oddziałuje elektrostatycznie z ziarnami CR. RuBind może być dodawany do każdego rodzaju asfaltu. Jego zaletą, jak podaje producent, jest korzystna cena. Ponadto, mieszanki mineralno-asfaltowe z dodatkiem RuBind charakteryzują się wysoką stabilnością, odpornością na koleinowanie oraz wytrzymałością zmęczeniową [104-107].

Natomiast tecRoad, produkowany przez firmę Rubbertec występuje w postaci granulowanego materiału zawierającego asfalt, 30-40% mas. CR oraz inne komponenty (wypełniacze, zmiękczacze), których ilość nie jest podawana przez producenta. Jak wskazuje producent, nawet niewielki dodatek tecRoad (2% mas.) do mieszanki mineralno-asfaltowej wpływa na zwiększenie odporności na koleinowanie oraz odporności na spękanie niskotemperaturowe nawierzchni drogowej w porównaniu do nawierzchni zawierającej niezmodyfikowany asfalt [51, 108-111].

2.3 Podsumowanie rozdziału 2

Istniejące metody poprawy stabilności asfaltu metodą mokrą polegają głównie na zastosowaniu dodatkowych komponentów, które aktywują powierzchnię CR, wpływają na obniżenie gęstości CR lub reagują chemicznie zarówno z asfaltem jak i CR. Należy zauważyć, że proponowane rozwiązania dotyczące poprawy stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych mają pewne wady. Przykładowo zastosowanie siarki jako dodatku do lepiszczy gumowo-asfaltowych wiąże się z wydzielaniem siarkowodoru podczas modyfikacji i aplikacji tego typu asfaltu na nawierzchnie drogowe. Może też przyczynić się do korozji instalacji do modyfikacji asfaltu. Z kolei zastosowanie nadtlenku wodoru może spowodować zachodzenie niekontrolowanych reakcji chemicznych podczas modyfikacji asfaltu w wysokiej temperaturze. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że pomimo poprawy stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych, w wielu przypadkach asfalty te nie są stabilne w odniesieniu do normy PN-EN 14023:2011/Ap1:2004-04 lub są stabilne, ale producent nie zaleca ich przechowywania bez mieszania powyżej 7 godzin, jak na przykład asfalt modyfikowany CR i SBS, produkowany przez firmę Lotos Sp. z o. o. Ponadto, asfalty modyfikowane CR o polepszonej stabilności często charakteryzują się zbyt wysoką lepkością.

Znane jest także zastosowanie kompozycji zawierających CR, dodawanych do MMA metodą suchą. Jednak nawierzchnie drogowe otrzymywane przy udziale tych kompozycji charakteryzują się mniejszą trwałością w porównaniu do MMA uzyskiwanych przy udziale asfaltu modyfikowanego CR metodą mokrą.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

W związku z powyższym, zgodnie z obecnym stanem wiedzy niezwykle trudne jest uzyskanie asfaltu, który będzie jednocześnie: stabilny w odniesieniu do normy PN-EN 14023:2011/Ap1:2004-04, charakteryzował się dopuszczalną lepkością dynamiczną oraz odznaczał się korzystnymi właściwościami fizyko-mechanicznymi, reologicznymi i użytkowymi.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

3 LEPISZCZA ASFALTOWE MODYFIKOWANE REGENERATEM GUMOWYM (REG)

Modyfikacja asfaltu CR jest procesem znanym już od dawna i pozwala uzyskać lepiszcza o dobrych właściwościach fizyko-mechanicznych i reologicznych. Niestety, jak wspomniano w rozdz. 1.2-1.3, na skutek modyfikacji asfaltu CR występują w lepiszczu niepożądane zjawiska, tj. absorpcja maltenów z asfaltu przez ziarna CR, wpływająca na wzrost lepkości zmodyfikowanego lepiszcza oraz separacja CR z matrycy asfaltowej. Zjawiska te można wyeliminować zastępując CR regeneratem gumowym (REG), otrzymywanym w wyniku dewulkanizacji usieciowanej struktury gumy i degradacji łańcuchów kauczukowych obecnych w CR. Na skutek dewulkanizacji CR następuje rozerwanie (degradacja) wiązań C-S i/lub S-S, powstałych w wyniku wulkanizacji kauczuku. Dzięki temu uzyskany REG charakteryzuje się częściowo zdegradowaną strukturą i w znacznie większym stopniu niż CR ulega rozdyspergowaniu w asfalcie, co wpływa na poprawę stabilności lepiszcza gumowo-asfaltowego [112]. Dodatkowo, przeprowadzenie procesu dewulkanizacji CR przy udziale oleju roślinnego lub aromatycznego [113-120], powoduje pęcznienie ziaren gumy tym olejem. Wówczas frakcje maltenowe z asfaltu nie są już pochłaniane przez REG, jak ma to miejsce w przypadku asfaltu modyfikowanego CR. Dzięki temu, asfalty modyfikowane REG charakteryzują się niższą lepkością, w porównaniu do asfaltów modyfikowanych CR.

W niniejszym rozdziale przedstawiono doniesienia literaturowe oraz patentowe dotyczące modyfikacji asfaltów REG, uzyskiwanymi w wyniku dewulkanizacji CR z zastosowaniem wysokiej temperatury, wysokich sił ścinających, mikrofal, promieniowania gamma lub/oraz chemicznych związków przyspieszających proces dewulkanizacji, a także w wyniku użycia różnego rodzaju plastyfikatorów (olejów roślinnych lub/i aromatycznych). Omówiono głównie wpływ dewulkanizacji CR na stabilność i lepkość uzyskanych lepiszczy. Ponadto, scharakteryzowano pozostałe właściwości zmodyfikowanych za pomocą REG asfaltów, np. penetrację czy temperaturę mięknienia.

Lo Presti i in. zaproponowali w swojej publikacji [113] metodę modyfikacji asfaltu za pomocą tzw. „ciekłej gumy" (Liquid Rubber), otrzymanej w wyniku poddania CR dewulkanizacji, a następnie zmieszaniu jej z ciężkimi olejami w stosunku 1:1. W pracy nie ujawniono jednak szczegółów dotyczących przebiegu procesu dewulkanizacji CR. Ilość „ciekłej gumy" dodawanej do asfaltu mieściła się w zakresie 5-60% mas., a temperatura modyfikacji asfaltu wynosiła 150 lub 180ºC. Asfalt zmodyfikowany za pomocą ciekłej gumy charakteryzował się korzystnymi właściwościami reologicznymi porównywalnymi do asfaltów modyfikowanych za pomocą SBS. Ponadto, autorzy nie zaobserwowali zjawiska „trawienia ciekłej gumy", czyli tzw. roztworzenia gumy w asfalcie, jak w przypadku asfaltów modyfikowanych CR [25]. Warto również zauważyć, że otrzymane lepiszcza gumowo-asfaltowe odznaczały się temperaturą

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

łamliwości Fraassa wynoszącą nawet -25ºC i lepkością po homogenizacji wynoszącą nie więcej 0,6 Pa·s. Niestety, autorzy scharakteryzowali stabilność otrzymanych lepiszczy gumowo-asfaltowych jedynie poprzez oznaczenie ich stopnia rozpuszczalności i nie wykonali testu tubowego. Ponadto w pracy nie opisano w jaki sposób „ciekła guma" wpływa na temperaturę mięknienia i penetrację zmodyfikowanego nią asfaltu w porównaniu do asfaltu modyfikowanego CR lub SBS.

W patencie [114] opisano metodę modyfikacji asfaltu za pomocą CR, którego dewulkanizacja przebiega w czasie procesu modyfikacji. Polega ona na dodaniu 8-10% mas. rozdrobnionego CR do 81-86% mas. asfaltu. Wykorzystywany do modyfikacji asfaltu CR powinien być uzyskany w wyniku rozdrabniania poużytkowych opon samochodowych oraz ciężarowych i zawierać w swoim składzie 20-80% mas. kauczuku naturalnego oraz 80-20% mas. kauczuku syntetycznego. Do mieszaniny asfalt/CR dodaje się 4-6% mas. ciężkiego oleju nafteno-aromatycznego oraz 2-3% mas. nienasyconego elastomeru olefinowego, pełniącego funkcję katalizatora. Modyfikację prowadzi się w temperaturze 175-185°C do momentu uzyskania przez lepiszcze gumowo-asfaltowe lepkości w zakresie 0,60 - 0,65 Pas, co trwa ok. 2 godzin. W czasie trwania modyfikacji, w środowisku asfaltu i oleju zachodzi dewulkanizacja CR. Po upływie czasu modyfikacji, mieszaninę chłodzi się o 15-20°C i kondycjonuje się ją w temperaturze nie niższej niż 160ºC przez 10 dni. Otrzymane w ten sposób lepiszcze po okresie kondycjonowania wykazuje niezmienną lepkość, penetrację i temperaturę mięknienia. Niedogodnością tej metody jest konieczność stosowania w roli plastyfikatora lepiszcza gumowo-asfaltowego ciężkich olejów aromatycznych zawierających niebezpieczne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.

Sposób otrzymywania lepiszczy gumowo-asfaltowych, zawierających REG oraz oleje aromatyczne przedstawiono patencie [115]. Zdaniem twórców wynalazku, zastosowanie oleju aromatycznego wpływa korzystnie na dyspersję REG w asfalcie oraz wydłuża czas żywotności uzyskanych materiałów. Lepiszcza otrzymywano w wyniku ogrzewania asfaltu (50-89% mas.), regeneratu gumowego (10-30% mas.) oraz wysokowrzącego oleju aromatycznego (1-20% mas.) przez 0,5-2 godziny w temperaturze 149-232°C. Zaletą lepiszczy gumowo-asfaltowych, otrzymanych zgodnie z powyższym opisem jest możliwość ich przechowywania w temperaturze powyżej 149°C bez znacznych zmian lepkości, co ułatwia ich aplikację. Otrzymane w ten sposób lepiszcza gumowo-asfaltowe przeznaczone są m. in. do wypełniania ubytków nawierzchni drogowych.

W patencie [116] ujawniono metodę otrzymania lepiszczy gumowo-asfaltowych, zawierających REG, z wykorzystaniem olejów roślinnych. W pierwszym etapie, olej roślinny (zawierający w swojej strukturze triacyloglicerydy składające się głównie z jednonienasyconych i wielonienasyconych kwasów tłuszczowych) miesza się z miałem gumowym przez 20 minut w temperaturze mieszczącej się w zakresie 150-200°C. Uzyskuje się w ten sposób REG, który

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

następnie dodaje się do asfaltu. Ilość REG, dodawanego do asfaltu wynosi ok 2-20% mas. Zawartość oleju w REG uzależniona jest od preferowanych właściwości końcowych zmodyfikowanego lepiszcza asfaltowego.

W patencie [117] również przedstawiono sposób wytwarzania asfaltu, modyfikowanego za pomocą REG. W pierwszym etapie modyfikacji przeprowadza się proces otrzymywania REG, który polega na zmieszaniu CR z olejem roślinnym lub furfuralem i wygrzewaniu tak otrzymanej mieszaniny przez 10 minut w temperaturze 90-150ºC. Tak otrzymany REG dodawany jest do asfaltu. W takcie modyfikacji dodawane są także aktywatory takie jak kwas Lewisa czy żywica fenolowo-formaldehydowa. Cały proces modyfikacji asfaltu trwa ok. 1,5-2 godzin. Zdaniem autorów patentu, zastosowanie REG, jako modyfikatora asfaltu wpływa na zwiększenie jego plastyczności, a także na polepszenie jego właściwości reologicznych w porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego. Zmodyfikowany asfalt charakteryzuje się także gładką powierzchnią oraz polepszoną stabilnością w stosunku do asfaltu modyfikowanego CR. Niestety, w patencie nie podano ilości REG jaka powinna być dodana do asfaltu, aby otrzymać lepiszcze o wyżej wymienionych właściwościach. Ponadto, lepkość zmodyfikowanego asfaltu jest 4-krotnie wyższa niż asfaltu niemodyfikowanego i zbliżona do asfaltu modyfikowanego granulatem gumowym.

Z patentów [118-119] znane są także sposoby modyfikacji asfaltu dewulkanizatami gumowymi, otrzymywanymi w wyniku termicznej degradacji rozdrobnionych odpadów gumowych. Polegają one na wygrzewaniu w różnych temperaturach mieszczących się w zakresie 140-200ºC przez okres 5-40 minut mieszanin złożonych z CR użytego w ilości 60-98% mas. oraz oleju aromatycznego i/lub roślinnego, który użyto w ilości 2-40% mas. Otrzymane w ten sposób dewulkanizaty gumowe mogą być wykorzystywane jako modyfikatory każdego rodzaju asfaltu. Przykładowo, autorzy podali wyniki badań właściwości asfaltu o penetracji wynoszącej 98 [0,1 mm] i temperaturze mięknienia równej 49ºC, który zmodyfikowano za pomocą opisanych dewulkanizatów gumowych. Po modyfikacji, w zależności od ilości zastosowanego dewulkanizatu i parametrów jego otrzymywania, lepiszcza charakteryzowały się penetracją obniżoną o ok. 40-70·[0,1 mm] i podwyższoną o ok. 10-15ºC temperaturą mięknienia.

Zdaniem autorów patentu [120], przeprowadzenie procesu dewulkanizacji gumy w podwyższonej temperaturze powoduje niekontrolowaną degradację łańcuchów polimerowych, przez co właściwości użytkowe zdewulkanizowanej gumy ulegają pogorszeniu w stosunku do właściwości gumy przed dewulkanizacją. Dlatego celem wynalazku było opracowanie metody tzw. ”łagodnej dewulkanizacji gumy”, dzięki czemu dewulkanizacja będzie procesem w pełni kontrolowanym. Zgodnie z opisem patentowym "łagodna" dewulkanizacja odpadów gumowych polega na zmieszaniu CR o rozmiarze ziaren od 1,0 do 1,5 mm w ilości 15-18% mas. z olejem rzepakowym w ilości 0,5-5% mas. (podane ilości przeliczone zostały na masę

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

lepiszcza gumowo-asfaltowego). Tak otrzymaną mieszaninę gumowo-olejową pozostawia się na 18-26 h w temperaturze 15-30ºC w celu spęcznienia gumy olejem. Następnie, mieszaninę gumowo-olejową dodawano do rozgrzanego do temperatury 180-200ºC asfaltu o penetracji 70/100 [0,1 mm], którego ilość wynosiła 70-90% mas. Całość mieszano w powyższej temperaturze przez 1 h. W porównaniu z asfaltem niemodyfikowanym, uzyskane tym sposobem lepiszcza asfaltowe charakteryzują się korzystnie zwiększoną temperaturą mięknienia mieszczącą się w zakresie 56-57ºC i obniżoną penetracją mieszczącą się w zakresie 52-54 [0,1 mm] oraz lepkością w temperaturze 135ºC mieszczącą się w zakresie 1,15-1,50 Pa·s. Twórcy wynalazku nie podali jednak żadnych danych charakteryzujących stabilność otrzymywanych tym sposobem lepiszczy gumowo-asfaltowych.

Możliwe jest także przeprowadzenie dewulkanizacji CR w środowisku asfaltu pod wpływem działania wyłącznie podwyższonej temperatury i sił ścinających.

Lo Presti [25] przedstawił metodę modyfikacji asfaltu za pomocą CR o rozmiarach ziaren poniżej 0,3 mm. Modyfikację prowadzono w temperaturze 200-300ºC, przy prędkości mieszadła wynoszącej ok. 8000 rpm oraz opcjonalnie, z zastosowaniem ciśnienia wyższego niż 1 atm. Przy zachowaniu tych warunków modyfikacji, ziarna CR uległy dewulkanizacji i “strawieniu” w asfalcie (rozpuszczalność ziaren CR wynosiła ok. 97%). Uzyskane lepiszcze gumowo-asfaltowe charakteryzowało się stabilnością podczas jego magazynowania. Niestety, wraz z zachodzeniem dewulkanizacji CR zaobserwowano pogorszenie właściwości asfaltu (wzrost jego penetracji i obniżenie temperatury mięknienia).

Z kolei patencie [121] przedstawiono sposób modyfikacji asfaltów za pomocą dewulkanizatów gumowych, uzyskiwanych w procesie termo-mechanicznej dewulkanizacji CR, prowadzonej z wykorzystaniem wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej i przeciwbieżnej. Zgodnie z opisem patentowym, CR o średnicy ziaren poniżej 5 mm miesza się z asfaltem 160/220, zastosowanym w ilości 1-99% mas. i dodatkami w ilości do 80% mas. Następnie, uzyskaną mieszaninę wytłacza się przy użyciu wytłaczarki w temperaturze od 60°C do 400°C. Zawarty w wytłaczanej mieszaninie asfalt, pełni rolę środka uplastyczniającego i wspomagającego dewulkanizację gumy. Otrzymane w ten sposób lepiszcza asfaltowe, według autorów patentu, charakteryzują się polepszonymi właściwościami fizyko-mechanicznymi, w stosunku do asfaltu niemodyfikowanego oraz polepszoną stabilnością, w porównaniu do asfaltów modyfikowanych nieprzetworzonym CR. Niestety twórcy wynalazku nie ujawnili wyników badań potwierdzających stabilność lepiszczy otrzymywanych tym sposobem.

Znane są również metody modyfikacji asfaltu regeneratami gumowymi, które otrzymywano w wyniku poddania granulatu gumowego działaniu czynników fizycznych i chemicznych [122-128]. Przykłady sposobów otrzymywania regeneratów i uzyskanych właściwości asfaltów modyfikowanych przy ich użyciu zestawiono tabeli 1.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Tabela 1 Wpływ metody otrzymywania regeneratu gumowego oraz metody modyfikacji asfaltów tymi regeneratami na stabilność i lepkość lepiszczy gumowo-asfaltowych

Stosunek komponentów asfalt/REG [% mas.]	Opis otrzymywania REG	Sposób modyfikacji asfaltu REG	Wyniki badań właściwości zmodyfikowanego asfaltu	Lit.
80/20	Suszenie CR w 100ºC przez 3 h, a następnie poddanie go dewulkanizacji (jednorazowo 100g) z zastosowaniem mikrofal o mocy 400W przez 5 min.	Mieszanie asfaltu z REG w 180ºC przez 1 h przy prędkości mieszania wynoszącej 8000rpm.	Dewulkanizacja CR wpływa na uzyskanie stabilnego asfaltu. Powoduje jednak wzrost jego lepkości w porównaniu do asfaltu modyfikowanego nieprzetworzonym CR.	[122]
80/20	Dewulkanizacja CR przy użyciu nieujawnionych plastyfikatorów oraz środków aktywujących powierzchnię granulatu gumowego.	Mieszanie asfaltu z REG w 180-190ºC przez 1 h, a następnie dojrzewanie asfaltu przez 30 min. w tej samej temperaturze.	Dewulkanizacja CR wpływa na obniżenie lepkości asfaltu. Otrzymano lepiszcze stabilne w czasie 48 godzin.	[123]
90…95/10…5	REG otrzymany z wykorzystaniem promieniowania gamma o mocy 100, 200 lub 300kGy i prędkości promieniowania równiej 2,8kGy/h.	Mieszanie asfaltu z REG przez 1 h w 170ºC, przy prędkości mieszania wynoszącej 7000rpm.	Zwiększenie mocy promieniowania gamma wpływa na obniżenie lepkości i uzyskanie stabilnego asfaltu.	[124]
88,5/11,5	REG otrzymany w wyniku zmieszania CR I LLDPE w stosunku 7:3. REG poddano dynamicznej dewulkanizacji przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej, a następnie REG zwulkanizowano z zastosowaniem wulkanizujących systemów siarkowych.	Mieszanie asfaltu z REG z zastosowaniem homogenizatora szybkoobrotowego w 180ºC przez 30 min.	Proces wulkanizacji wpływa na poprawę stabilności zmodyfikowanego asfaltu.	[125]

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Na podstawie danych zamieszczonych w tabeli 1 można stwierdzić, że:

- Asfalt modyfikowany REG uzyskanym z zastosowaniem mikrofal charakteryzuje się stabilnością. Jednak lepkość zmodyfikowanego asfaltu modyfikowanego jest wyższa w odniesieniu do asfaltu modyfikowanego CR [122].
- Modyfikacja asfaltu za pomocą CR, poddanego procesowi chemicznej dewulkanizacji wpływa na uzyskanie lepiszcza stabilnego w czasie 48 godzin, charakteryzującego się niższą lepkością w porównaniu do asfaltów modyfikowanych nieprzetworzonym CR. W publikacji nie ujawniono związków wykorzystywanych do dewulkanizacji gumy, dlatego trudno ocenić zasadność tego rozwiązania pod kątem ekonomicznym lub wpływu użytych modyfikatorów na organizm ludzki [123].
- Asfalt modyfikowany REG z wykorzystaniem promieniowania gamma charakteryzuje się stabilnością i niższą lepkością w porównaniu do asfaltów modyfikowanych za pomocą CR. Jednak otrzymanie tego rodzaju REG wymaga użycia bardzo skomplikowanej i kosztownej aparatury [124].
- Stabilność asfaltu modyfikowanego za pomocą mieszaniny CR/LLDPE (linear low-density polyethylene) może być polepszona poprzez poddanie tej mieszaniny procesowi dewulkanizacji (DD, ang. dynamic devulcanization), a następnie wulkanizacji (DV, ang. dynamic vulcanization) [125].

3.1 Podsumowanie rozdziału 3

W oparciu o dokonany w rozdziale 3 przegląd literaturowy można stwierdzić, że znane są lepiszcza asfaltowe modyfikowane za pomocą regeneratów gumowych, otrzymywanych w termo-mechanicznych procesach dewulkanizacji, wspomaganych także różnego rodzaju olejami. W odniesieniu do asfaltów modyfikowanych nieprzetworzonym CR, lepiszcza te charakteryzują się mniejszą lepkością i polepszoną stabilnością w warunkach ich magazynowania i transportu w podwyższonej temperaturze. Niestety, asfalty modyfikowane REG charakteryzują się pogorszonymi właściwościami (m. in. wyższą penetracją i niższą temperaturą mięknienia), w porównaniu do asfaltów modyfikowanych CR. Warto zauważyć, że w literaturze naukowej i patentowej nie poruszono kwestii dotyczącej poprawy właściwości asfaltów modyfikowanych regeneratami gumowymi (plastyfikowanymi olejami roślinnymi), np. poprzez ich ponowne usieciowanie i związanie chemiczne z asfaltem za pomocą związków chemoreaktywnych w postaci di- i wieloizocyjanianów oraz prepolimerów uretanowych.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

4 LEPISZCZA ASFALTOWE MODYFIKOWANE ZA POMOCĄ ZWIĄZKÓW ZAWIERAJĄCYCH REAKTYWNE GRUPY IZOCYJANIANOWE

Związki zawierające reaktywne grupy -NCO zaliczane są do grupy aktywnych (chemicznych) modyfikatorów asfaltu, ponieważ podczas modyfikacji asfaltu tymi związkami, reaktywne grupy -NCO reagują z grupami funkcyjnymi asfaltu (-OH, -SH, >NH, -COOH), obecnymi w asfaltenach i żywicach [10, 15-16, 129-131]. Wśród znanych w literaturze modyfikatorów asfaltu, które zawierają grupy -NCO wyróżnić można przede wszystkim 4,4'-diizocyjanian difenylometanu (MDI), wieloizocyjanian polimetylofenylowy (PMDI) oraz prepolimery uretanowe otrzymane w wyniku syntezy powyższych diizocyjanianów i poliglikoli: etylenowego (PEG) lub propylenowego (PPG) [17, 129, 132-138]. Jednak w 2013 i 2014 roku pojawiły się trzy publikacje dotyczące modyfikacji asfaltów z wykorzystaniem nowej grupy prepolimerów uretanowych, zsyntezowanych przy udziale PMDI oraz oleju rycynowego (OR), pochodzącego z surowców odnawialnych [138][139][140].

Asfalty modyfikowane związkami zawierającymi grupy -NCO charakteryzują się polepszonymi właściwościami fizyko-mechanicznymi i reologicznymi w porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego oraz homogenicznością i stabilnością podczas ich przechowywania w podwyższonej temperaturze w porównaniu do asfaltów modyfikowanych za pomocą SBS lub CR [9-10, 129, 136-137, 141]. Mogą one być wykorzystywane nie tylko w drogownictwie [142-143], ale także do produkcji laminatów na pokrycia dachowe [144], klejów [145], substancji powłokotwórczych [146-147] oraz warstw chroniących powierzchnie murarskie przed wilgocią [148].

W poniższym rozdziale omówiono zagadnienie dotyczące modyfikacji asfaltu za pomocą związków zawierających reaktywne grupy -NCO, obecne w di-, wieloizocyjanianach oraz prepolimerach uretanowych. Dokonanie przeglądu literaturowego w tym temacie miało na celu określenie wpływu reaktywnych modyfikatorów na właściwości asfaltu i ocenę zasadności ich zastosowania jako środków sieciujących lepiszcza asfaltowe modyfikowane za pomocą REG (rozdz.3) lub kompozycji gumowo-olejowych (rozdz. 11.4-11.5.). Zwrócono również uwagę na metody modyfikacji i właściwości asfaltów modyfikowanych prepolimerami uretanowymi, zsyntezowanymi przy udziale OR, który w części doświadczalnej niniejszej pracy doktorskiej, obok ciekłego MDI, będzie wykorzystywany do otrzymywania kompozycji gumowo-olejowych modyfikujących asfalt (rozdz. 11.4-11.5.).

4.1 Otrzymywanie i właściwości lepiszczy asfaltowych modyfikowanych przy udziale związków zawierających reaktywne grupy izocyjanianowe

Singh i in. [131] przeprowadzili modyfikacje dwóch rodzajów asfaltu z zastosowaniem MDI. Jeden z nich charakteryzował się penetracją 11,8 [0,1 mm] i temperaturą mięknienia 72˚C.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Z kolei drugi charakteryzował się penetracją o wartości 140 [0,1 mm] oraz temperaturą mięknienia wynoszącą 39˚C. Modyfikację asfaltu za pomocą MDI przeprowadzono w atmosferze azotu w czasie 0,5 godziny w temperaturze 160˚C. Na podstawie wyników różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) otrzymanych kompozycji asfaltowych, zaobserwowano dwa piki odpowiadające temperaturom zeszklenia. Zmiany temperatury zeszklenia wynikały ze zmiany składu żywic w asfaltach po dodaniu MDI i malały z -11,3 do -17,0˚C oraz z -9,6 do – 17,9˚C. Spowodowane jest to reakcją chemiczną reaktywnych grup NCO z polarnymi składnikami (żywicami) asfaltu. Dodatkowo, ciepło topnienia czystego asfaltu w stosunku do asfaltu modyfikowanego za pomocą MDI zmalało z 3,097 J/g do 2,146 J/g. Wskazuje to na zachodzenie procesu sieciowania asfaltu za pośrednictwem MDI.

Martin-Alfonso i in. [129] wyznaczyli optymalną temperaturę modyfikacji chemicznej dwóch rodzajów asfaltów 150/200 oraz 60/70 za pomocą prepolimeru PMDI/PEG, zsyntezowanego z wieloizocyjanianu polimetylofenylowego (PMDI) i poliglikolu propylenowego (PEG). Ilość modyfikatora wynosiła 2% mas., stosunek masowy PMDI/PEG wynosił 5:1, a zawartość reaktywnych grup NCO w prepolimerze była równa 10% mas. Autorzy stwierdzili, że w przypadku modyfikacji asfaltu 150/200, prepolimerem PMDI/PEG optymalną temperaturą modyfikacji jest 90°C. Z kolei dla asfaltu 60/70 temperatura ta wynosi 120ºC. Dodatkowo, w celu wyznaczenia stabilności użytych modyfikatorów w podwyższonych temperaturach, przeprowadzone zostały badania termograwimetryczne (TGA) dla PEG, PMDI oraz prepolimeru PMDI/PEG. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w temperaturze 180ºC nastąpił ubytek masy wynoszący 2% dla wszystkich próbek. Ponadto, w temperaturze 600ºC nastąpiła praktycznie całkowita degradacja PEG-u, a w przypadku PMDI oraz PMDI-PEG odnotowano ubytek masy wynoszący 80%.

W pracy [132] badano zmianę lepkości dynamicznej i temperatury mięknienia (T_{PiK}) asfaltu modyfikowanego za pomocą prepolimeru PMDI/PEG, w zależności od ilości dodawanego modyfikatora (0-10% mas.) i czasu wygrzewania zmodyfikowanego lepiszcza (0-30 dni). Wyniki badań wykazały, że T_{PiK} asfaltu maleje po homogenizacji wraz ze wzrostem ilości prepolimeru w asfalcie, co świadczy o zmiękczeniu asfaltu. Jednak wygrzewanie zmodyfikowanego lepiszcza przez 15 i 30 dni wpływa na wzrost T_{PiK} wraz ze wzrostem ilości dodawanego prepolimeru. Fakt ten można wytłumaczyć utwardzeniem lepiszcza na skutek reakcji prepolimeru z asfaltem podczas wygrzewania. Podobny efekt zaobserwowano w przypadku wyników badań lepkości dynamicznej zmodyfikowanego asfaltu (początkowe obniżenie wartości ze względu na dodatek do asfaltu prepolimeru o niższej lepkości dynamicznej niż asfalt, a następnie wzrost lepkości dynamicznej asfaltu w wyniku jego reakcji z prepolimerem).

Izquierdo i in. [135] potwierdzili reakcje grup -NCO ze składnikami grupowymi asfaltu. Lepiszcza asfaltowe modyfikowane za pomocą 10% mas. prepolimeru PMDI/PPG poddano

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

badaniom po ich wygrzewaniu w 90ºC przez 1 i 7 dni. W oparciu o wyniki badań chromatografii cienkowarstwowej z detekcją płomieniowo-jonową (TLC-FID) zauważono, że jednodniowe wygrzewanie zmodyfikowanego lepiszcza wpłynęło na zmniejszenie w nim ilości frakcji aromatycznej i wzrost zawartości żywic przy niezmiennej zawartości asfaltenów. Natomiast po 7 dniach wygrzewania zmodyfikowanego lepiszcza zaobserwowano zmniejszenie ilości frakcji aromatycznej i polarnej oraz wzrost zawartości asfaltenów. Zmiana składu procentowego poszczególnych frakcji w asfalcie wytłumaczona została zachodzeniem kolejno poniższych reakcji chemicznych:

- frakcji aromatycznej z prepolimerem (po 1 dniu wygrzewania), co wpłynęło na wzrost zawartości frakcji polarnej i zmniejszenie ilości frakcji aromatycznej,
- frakcji polarnej z pozostałą ilością prepolimeru (po 7 dniach wygrzewania), co wpłynęło na wzrost zawartości asfaltenów i obniżenie zawartości żywic.

Podobną zależność zmiany składu grupowego asfaltu po jego modyfikacji prepolimerem PMDI/PPG wykazali również Carrera i in. [136]. Ponadto, rezultaty badań spektroskopowych w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) wykazały spadek intensywności pasma charakterystycznego dla grup -NCO przy 2275 cm^{-1}, przy jednoczesnym wzroście intensywności pasm charakterystycznych dla grup >NH (przy 3400 cm^{-1}) oraz C=O (przy 1728 cm^{-1} i 1650 cm^{-1}), wraz ze wzrostem czasu wygrzewania zmodyfikowanego lepiszcza. Świadczy to o występowaniu wiązań uretanowych w asfalcie, powstałych w wyniku reakcji grup -NCO z grupami -OH i -NH obecnymi w strukturze asfaltu. Analogiczne wyniki analizy FTIR opisano w innych pracach [10, 136-137], gdzie badaniu poddano również asfalt modyfikowany za pomocą PMDI/PPG.

Martin-Alfonso i in. [149] określili wpływ dodatku 2% mas. wody do asfaltu modyfikowanego za pomocą prepolimeru typu PMDI/PEG. Modyfikację asfaltu przeprowadzano przez 7 godzin w temperaturze 90˚C przy jednoczesnym jej mieszaniu z szybkością 60 obr/min. Po upływie 1-wszej i 7-mej godziny, dodano do zmodyfikowanego lepiszcza 2% mas. wody. Autorzy stwierdzili, że dodatek wody do zmodyfikowanego asfaltu powoduje gwałtowne zachodzenie reakcji niezwiązanych grup -NCO ze składnikami asfaltu oraz z wodą. W wyniku tej reakcji utworzona zostaje usieciowana struktura polimeru w matrycy asfaltu i powstają wielkocząsteczkowe związki mające wyższą lepkość. Autorzy stwierdzili również, że dodatek wody do asfaltu w końcowej fazie modyfikacji powoduje skrócenie czasu jej trwania.

W pracy [150] otrzymano spienione lepiszcze asfaltowe modyfikowane prepolimerem PMDI/PPG z dodatkiem wody, pełniącej funkcję środka spieniającego. Dla zmodyfikowanego lepiszcza wykonano badanie rozkładu mas cząsteczkowych z wykorzystaniem chromatografii żelowej (GPC). W badaniu dokonano podziału składników asfaltu na cztery frakcje: vLMS (very large molecular size), LMS (large molecular size), MMS (medium molecular size) oraz SMS (small molecular size.). W przypadku asfaltu modyfikowanego zaobserwowano wzrost udziału

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

frakcji vLMS oraz zmniejszenie udziału frakcji LMS i MMS w porównaniu do niemodyfikowanego asfaltu. Można to wytłumaczyć przereagowaniem prepolimeru z wodą i z frakcjami LMS i MMS, w wyniku czego powstały produkty o większej masie cząsteczkowej (vLMS). Potwierdzeniem reakcji grup -NCO obecnych w prepolimerze z wodą i z asfaltem są wyniki analizy FTIR, gdzie zaobserwowano pojawienie się pasm charakterystycznych dla grupy C=O (przy 1728 cm^{-1} i 1650 cm^{-1}), świadczących o obecności wiązań uretanowych i mocznikowych w zmodyfikowanym asfalcie. Ponadto, zauważono wzrost lepkości dynamicznej zmodyfikowanego asfaltu w porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego, co również potwierdza reakcję prepolimeru z asfaltem.

Bazmara i współpr. [151] badali wpływ modyfikacji asfaltu za pomocą 3-7% mas. poliuretanu (PU) na zmianę jego wartości penetracji i T_{PiK}. Zaobserwowano obniżenie wartości penetracji wraz ze wzrostem ilości dodawanego do asfaltu modyfikatora z 90 do 45 [0,1 mm]. Z kolei T_{PiK} wzrastała wraz ze wzrostem ilości modyfikatora od wartości wynoszącej ok. 45ºC (dla asfaltu niemodyfikowanego) do ok. 65ºC (dla asfaltu modyfikowanego za pomocą 7% mas. PU). Polepszenie wartości powyższych parametrów należy wytłumaczyć reakcją wolnych grup -NCO obecnych w PU z asfaltem. Dowodem tej tezy mogą być wyniki FTIR, gdzie zaobserwowano charakterystyczne dla grupy -NCO pasmo przy długości fali 2269cm^{-1} (podczas badania samego PU) oraz pojawienie się pasma charakterystycznego dla grupy C=O przy długości fali 1721 cm^{-1}, świadczącego o występowaniu wiązań uretanowych w asfalcie (podczas analizy asfaltu zmodyfikowanego PU).

Jak już wspomniano, możliwe jest zmodyfikowanie asfaltu prepolimerem uretanowym, zsyntezowanym z zastosowaniem oleju rycynowego (OR), pozyskiwanego z surowców odnawialnych. Należy zaznaczyć, że jest to nowa grupa modyfikatorów asfaltu, która została opisana tylko w trzech publikacjach przez jeden zespół badawczy.

W publikacji [138] przedstawiono badania dotyczące modyfikacji asfaltu za pomocą 2% mas. prepolimeru PMDI/OR, otrzymanego w wyniku 48-godzinnej syntezy wieloizocyjanianu polimetylofenylowego (PMDI) oraz oleju rycynowego (OR). Autorzy pracy badali wpływ stosunku grup NCO/OH (2:1 lub 8:1) w prepolimerach na właściwości zmodyfikowanych nimi asfaltów. Wyniki badań właściwości reologicznych wykazały, że moduł zachowawczy (G') asfaltu modyfikowanego prepolimerem PMDI/OR (8:1) przyjmuje niższe wartości niż moduł stratności (G"). Ponadto, wartości tych modułów maleją liniowo ze wzrostem temperatury w zakresie od -20 do 20ºC. Z kolei, G' asfaltu modyfikowanego prepolimerem PMDI/OR (2:1) przyjmuje znacznie wyższe wartości niż G". Zarówno G' jak i G" w tym przypadku nieznacznie zmieniają wartości w zakresie 150-200ºC. Wyniki badań reologicznych skorelowano z rezultatami badań modulowanej różnicowej kalorymetrii skaningowej (MDSC) które wykazały, że w przypadku prepolimeru PMDI/OR (2:1) występują dwie temperatury zeszklenia. Pierwsza wynosi -37ºC i odpowiada nieprzereagowanemu PMDI, zaś druga wynosi 135ºC i jest

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

przypisana produktom reakcji PMDI z OR. W przypadku PMDI/OR (8:1) zaobserwowano występowanie temperatury zeszklenia tylko w -36ºC. Spowodowane jest to obecnością dużego nadmiaru PMDI w tym prepolimerze w stosunku do produktów reakcji PMDI z OR, których ilość w prepolimerze była znikoma. W związku z tym, w przypadku zastosowania jako modyfikatora asfaltu PMDI/OR (8:1), z asfaltem reaguje głównie PMDI. Z kolei w przypadku lepiszcza modyfikowanego PMDI/OR (2:1), z asfaltem reaguje nieprzereagowany PMDI oraz produkty reakcji PMDI i OR, które wpływają na zwiększenie elastyczności zmodyfikowanego lepiszcza, a tym samym poprawę właściwości reologicznych.

Autorzy pracy [139] określili wpływ 6-cio miesięcznej ekspozycji (w temperaturze pokojowej) asfaltu modyfikowanego prepolimerem na właściwości reologiczne lepiszcza. Do badań, tak jak w poprzedniej publikacji, wykorzystano prepolimer (PMDI/OR), dodawany do asfaltu w ilości 2% mas. Zaobserwowano wzrost wskaźnika odporności na koleinowanie (IG*I/sinδ) zmodyfikowanego asfaltu po jego 6-cio miesięcznej ekspozycji. W oparciu o wyniki badań TLC-FID, ilustrujące zawartość % poszczególnych frakcji (nasyconej, aromatycznej, żywic, asfaltenów) w asfalcie stwierdzono, że po 6-cio miesięcznej ekspozycji zmodyfikowanego asfaltu wzrosła zawartość asfaltenów i zmalała zawartość żywic w asfalcie. Zjawisko to można wytłumaczyć reakcją żywic (frakcji polarnej) z reaktywnymi grupami -NCO, które nie przereagowały z asfaltem w trakcie modyfikacji, co doprowadziło do wzrostu frakcji asfaltenowej.

W innej publikacji [140] opisano właściwości asfaltu zmodyfikowanego w 90ºC za pomocą 2% mas. prepolimeru (PMDI/OR), otrzymanego w wyniku syntezy PMDI oraz OR, uprzednio poddanego trans-estryfikacji z zastosowaniem pentaerytrytolu. Porównawczo wykonano modyfikację asfaltu za pomocą 3% mas. SBS. Lepkość dynamiczna asfaltu po dodaniu do niego PMDI/OR wzrasta, jednak jest niższa w porównaniu do asfaltu modyfikowanego za pomocą SBS. Ponadto badania reologiczne wykazały, że zastosowanie PMDI/OR jako modyfikatora asfaltu wpływa korzystnie na wzrost wskaźnika odporności na koleinowanie (IG*I/sinδ) względem asfaltu niemodyfikowanego oraz asfaltu modyfikowanego SBS. Autorzy sprawdzili również czy jest możliwe prowadzenie modyfikacji asfaltu za pomocą PMDI/OR w temperaturze stosowanej do modyfikacji asfaltu w przemyśle, tj. w 180ºC. W tym celu poddano PMDI/OR, PMDI i OR badaniu stabilności termicznej w czasie 120 minut w temperaturze 180ºC z zastosowaniem TGA. Wyniki TGA wskazały, że OR jest stabilny termicznie w powyższych warunkach. W przypadku PMDI/OR i PMDI zauważono kolejno 15-sto i 45-cio procentowy ubytek masy po 60 minutach oraz 25-cio i 50-cio procentowy ubytek masy po 120 minutach. W związku z tym wykazano, że niemożliwe jest prowadzenie modyfikacji asfaltu za pomocą PMDI/OR w 180ºC, ze względu na degradację modyfikatora w tej temperaturze. Mimo to udowodniono również, że prepolimer PMDI/OR, ze względu do dobrą

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

stabilność termiczną OR, charakteryzuje się wyższą stabilnością termiczną w porównaniu do standardowego prepolimeru PMDI/PEG.

4.2 Lepiszcza asfaltowe modyfikowane z zastosowaniem granulatu gumowego (CR) i związków zawierających reaktywne grupy izocyjanianowe

Badania stanu techniki wykazały, że znane są lepiszcza asfaltowe otrzymywane przy udziale granulatów gumowych oraz diizocyjanianów, wieloizocyjanianów i prepolimerów uretanowych.

W patencie [152] przedstawiono sposób otrzymywania trójskładnikowych elastomerowych kompozycji poliuretanowo-bitumicznych, wytwarzanych in situ na drodze natychmiastowego zmieszania wszystkich ich komponentów w temperaturze 90-180°C. Pierwszym etapem wytwarzania tych kompozycji było sporządzenie reaktywnej mieszaniny złożonej ze składników B i C, a następnie dodanie jej do składnika A. Jako składnik A zastosowano asfalt o penetracji od 16 do 195 [0,1 mm] lub asfalt modyfikowany granulatem gumowym (dodawanym w ilości 0-70% mas.), polietylenem, polipropylenem, polistyrenem lub kauczukami. Składnik B zawierał oligodiole, aminowe małocząsteczkowe przedłużacze łańcuchów i katalizatory. Spośród stosowanych oligodioli można wymienić: oligooksypropylenodiol (PPG), oligooksyetylenodiol (POE), oligooksytetrametylenodiol (PTMG), hydroksytelecheliczny oligobutanodiol lub oligodiole uzyskane z oleju rycynowego i innych olejów roślinnych. Natomiast składnik C stanowił wieloizocyjanian polimetylofenylowy (PMDI). Otrzymane w ten sposób materiały mogą być stosowane jako pokrycia dachowe lub materiały impregnujące ściany i fundamenty budynków. Należy zaznaczyć, że opisane powyżej elastomerowe kompozycje poliuretanowo-bitumiczne charakteryzują się wysokim stopniem zawartości frakcji polimerowych (granulatu gumowego i związków zawierających grupy -NCO) oraz wysokim stopniem usieciowania. Dlatego powinny one być wykorzystywane do wyżej wymienionych zastosowań bezpośrednio po ich wytworzeniu i nie mogą one być magazynowane ani transportowane na znaczne odległości, ze względu na ryzyko ich usieciowania w zbiornikach magazynowych i transportowych.

W patencie [153] opisano sposób otrzymywania lepiszczy asfaltowych modyfikowanych za pomocą kopolimeru SBS lub kauczuku SBR, lub CR oraz sieciowanych wilgocią systemów poliuretanowych. W pierwszym etapie procesu modyfikacji, do rozgrzanego do temperatury 25-220°C asfaltu dodawano środek sieciujący, w roli którego wykorzystywano system poliuretanowy sieciowany wilgocią, zawierający 4,4'-diizocyjanian difenylometanu, aminy, bezwodniki, żywice fenolowo-formaldehydowe oraz inne środki pomocnicze. Następnie, do otrzymanego w ten sposób lepiszcza dodawano opcjonalnie CR, kruszywo mineralne lub rozdrobnione mieszanki mineralno-asfaltowe pochodzące z procesów recyklingu starych nawierzchni drogowych. Lepiszcza te, ze względu na wysoki stopień utwardzenia oraz wysoką

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

odporność na działanie paliw przeznaczone są do budowy nawierzchni stacji benzynowych, magazynów paliwa, a także nawierzchni placów zabaw, ścieżek rowerowych, parkingów i chodników. Mogą one być również wykorzystane do napraw pęknięć i dziur w nawierzchniach asfaltowych. Niestety, lepiszcza otrzymywane zgodnie z powyższym opisem również charakteryzują się wysokim stopniem usieciowania, dlatego powinny być aplikowane bezpośrednio po ich wytworzeniu.

4.3 Podsumowanie rozdziału 4

Omówione w podrozdziale 4.1 lepiszcza asfaltowe modyfikowane związkami zawierającymi reaktywne grupy izocyjanianowe (modyfikatorami aktywnymi) charakteryzują się polepszonymi właściwościami reologicznymi i fizyko-mechanicznymi w porównaniu do asfaltów niemodyfikowanych oraz znacznie polepszoną stabilnością w warunkach ich magazynowania i transportu w stosunku do asfaltów modyfikowanych za pomocą modyfikatorów pasywnych typu CR i SBS. Polepszenie stabilności spowodowane jest zachodzeniem reakcji chemicznych pomiędzy aktywnym modyfikatorem i asfaltem podczas procesu modyfikacji. W związku z tym zachodzi przypuszczenie, że możliwa jest poprawa stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych w wyniku chemicznego związania ziaren granulatu gumowego z asfaltem za pomocą związków zawierających grupy -NCO. Ponadto, wydaje się zasadne zastosowanie związków zawierających reaktywne grupy -NCO jako utwardzaczy lepiszczy asfaltowych modyfikowanych za pomocą REG (rozdz. 3) lub KGO (rozdz. 9.4.2 i 11.5), które będą jednocześnie reagować chemicznie z tymi modyfikatorami gumowymi. Warto również zwrócić uwagę na fakt, że omówione w podrozdziale 4.1 lepiszcza asfaltowe zawierające związki z grupami -NCO są modyfikowane w temperaturze ok 90-120ºC, ze względu na niską stabilność termiczną tych związków. Z kolei w warunkach przemysłowych asfalt jest modyfikowany, magazynowany i mieszany z kruszywem mineralnym w 180ºC. W przypadku doniesień literaturowych dotyczących wykorzystania w modyfikacji asfaltu polimerycznego wieloizocyjanianu (PMDI), w mojej ocenie i w wyniku wykonanych badań rozpoznawczych, wysoka funkcyjność izocyjanianu PMDI oraz prepolimerów uretanowych zsyntezowanych przy jego użyciu oraz przy wykorzystaniu OR może wpłynąć na zbyt wysokie usieciowanie asfaltu. W wyniku tego możliwe jest uzyskanie bardzo twardego asfaltu o wysokiej odporności na koleinowanie, jednak bardzo trudnego do zagęszczenia w warunkach jego aplikacji na nawierzchnie drogowe. Dodatkowo, doniesienia literaturowe wskazują, że najpopularniejszymi modyfikatorami zawierającymi grupy -NCO są prepolimery uretanowe, przeważnie otrzymywane w wyniku 48-godzinnej syntezy. Rozwiązaniem tych niedogodności może być zastąpienie prepolimerów uretanowych, wykorzystywanym w części doświadczalnej niniejszej pracy doktorskiej, ciekłym MDI (stabilnym w temperaturze 180ºC), który jest cieczą w temperaturze otoczenia i może być bezpośrednio dodawany do asfaltu.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

W oparciu o scharakteryzowany w podrozdziale 4.2 stan techniki dotyczący modyfikacji asfaltów za pomocą CR oraz związków zawierających grupy -NCO można stwierdzić, że tego rodzaju modyfikacje są znane i opisane wyłącznie w 2 patentach. Należy podkreślić, że patenty te odnoszą się tylko do materiałów polimerowo-bitumicznych wytwarzanych in situ i natychmiast wykorzystywanych do tworzenia wyrobów użytkowych w postaci pokryć dachowych, materiałów hydroizolacyjnych lub nawierzchni specjalnych o wysokiej odporności na alifatyczne rozpuszczalniki, m.in paliwa. Opisane w tych patentach materiały polimerowo-bitumiczne charakteryzują się również wysokim stopniem zawartości frakcji polimerowych (granulatu gumowego i związków zawierających grupy -NCO) oraz wysokim stopniem usieciowania. W konsekwencji tego nie mogą być magazynowane i transportowane na znaczne odległości, ze względu na ryzyko ich usieciowania w zbiornikach magazynowych i transportowych. W przytoczonych publikacjach patentowych nie poruszono również kwestii wpływu związków zawierających grupy izocyjanianowe na stabilność lepiszczy gumowo-asfaltowych.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

5 CEL I ZAKRES PRACY

Na podstawie dokonanego przeglądu literaturowego stwierdzono, że z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia, a także ze względu na polepszenie właściwości fizyko-mechanicznych lepiszcza asfaltowego, korzystne jest zastosowanie w roli modyfikatora asfaltu granulatu gumowego (CR), pochodzącego z procesów recyklingu poużytkowych opon. Jednak takie lepiszcza przy wysokiej zawartości odpadu gumowego (>10% mas.) charakteryzują się brakiem stabilności w warunkach ich magazynowania i transportu, co związane jest z brakiem oddziaływań chemicznych pomiędzy modyfikatorem i asfaltem. Poza tym, tego typu lepiszcza gumowo-asfaltowe odznaczają się wysoką lepkością dynamiczną, co również utrudnia ich aplikację. Ponadto, w oparciu o przeprowadzone studia literaturowe oraz badania zamieszczone w Rozprawach Doktorskich dr inż. Marty Chojnackiej [9] i dr inż. Macieja Sienkiewicza [154] stwierdzono, że poprawę stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych można uzyskać poprzez chemiczne związanie ziaren granulatu gumowego z asfaltem za pośrednictwem niezwykle reaktywnych grup izocyjanianowych, obecnych w diizocyjanianach, wieloizocyjanianach oraz prepolimerach uretanowych.

Celem pracy jest opracowanie nowej grupy lepiszczy gumowo-asfaltowych, modyfikowanych rozdrobnionymi odpadami gumowymi lub kompozycji gumowo-olejowych, sieciowanych za pomocą 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu modyfikowanego karbodiimidem, charakteryzujących się stabilnością podczas ich magazynowania i transportu, lepkością dynamiczną wynoszącą poniżej 1 Pa·s w 180°C oraz korzystnymi właściwościami fizycznymi, zachowaniem sprężystym w warunkach jego użytkowania w roli lepiszcza nawierzchni drogowych oraz wysoką odpornością na koleinowanie.

Zakres prac, ukierunkowany na uzyskanie w/w celu obejmował:

- Otrzymanie lepiszczy asfaltowych modyfikowanych za pomocą ciekłego MDI, dodawanego do asfaltu w ilości 0,4-10,0% mas.
- Otrzymanie lepiszczy asfaltowych modyfikowanych za pomocą granulatu gumowego, dodawanego do asfaltu w ilości 10% mas i ciekłego MDI, dodawanego do asfaltu w ilości 0,5-2,0% mas.
- Otrzymanie lepiszczy asfaltowych modyfikowanych przy udziale 10-20% mas. kompozycji gumowo-olejowych, zawierających w swoim składzie olej rycynowy w ilości mieszczącej się w zakresie 0-10% mas.
- Otrzymanie lepiszczy asfaltowych modyfikowanych za pomocą 10-20% mas. kompozycji gumowo-olejowych, zawierających 0% lub 10% mas. oleju rycynowego i za pomocą 0,5-2,0% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI w stosunku do masy asfaltu i kompozycji gumowo-olejowej.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

- Wykonanie badań stabilności termicznej wybranych modyfikatorów przy wykorzystaniu analizy termograwimetrycznej (TGA). Dzięki temu badaniu określono czy możliwe jest prowadzenie modyfikacji asfaltu za pomocą wybranych modyfikatorów w temperaturze 180ºC.
- Wykonanie badań struktury zmodyfikowanych asfaltów przy wykorzystaniu chromatografii cienkowarstwowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (TLC-FID), różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR-ATR). Badania te pozwoliły na określenie oddziaływań występujących pomiędzy asfaltem, ciekłym MDI, granulatem gumowym oraz olejem rycynowym obecnym w kompozycjach gumowo-olejowych.
- Przebadanie zmodyfikowanych asfaltów pod kątem charakterystyki ich lepkości dynamicznej, temperatury mięknienia, penetracji, stabilności, modułu zachowawczego, modułu stratności oraz wskaźnika odporności na koleinowanie.
- Określenie morfologii wykorzystywanych w pracy granulatów gumowych oraz kompozycji gumowo-olejowych i wybranych modyfikatorów z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).
- Przeprowadzenie badań aplikacyjnych, określających przydatność wytypowanego lepiszcza asfaltowego do zastosowań w budowie dróg.

Modyfikacje asfaltów za pomocą granulatu gumowego i ciekłego MDI przeprowadzono, aby określić możliwość poprawy właściwości fizyko-mechanicznych oraz stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych, w wyniku zwiększenia stopnia oddziaływań cząstek gumy z asfaltem, poprzez wytworzenie chemicznego połączenia asfaltu z granulatem gumowym za pośrednictwem grup izocyjanianowych, obecnych w ciekłem MDI. Z kolei, modyfikowanie asfaltu kompozycjami gumowo-olejowymi, otrzymywanymi w wyniku termo-mechanicznego przetworzenia granulatu gumowego w obecności oleju rycynowego, było podyktowane otrzymaniem lepiszczy gumowo-asfaltowych o polepszonych właściwościach reologicznych, w porównaniu do lepiszczy modyfikowanych nieprzetworzonym granulatem gumowym. Natomiast, dodatek ciekłego MDI do asfaltu modyfikowanego kompozycjami gumowo-olejowymi miał spowodować zwiększenie ich stabilności oraz poprawę ich właściwości fizyko-mechanicznych i reologicznych, w wyniku reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy grupami –NCO obecnymi w ciekłym MDI, a grupami obecnymi w asfalcie i w kompozycji gumowo-olejowej (-OH, -COOH, >NH, -SH) oraz grupami obecnymi w oleju rycynowym (-OH, -COOH).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

6 SUROWCE WYKORZYSTYWANE W BADANIACH

6.1 Asfalt drogowy 70/100

W pracy wykorzystano asfalt 70/100 produkowany przez firmę Lotos Sp. z o.o. (Gdańsk, Polska). Właściwości tego asfaltu przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2 Właściwości asfaltu 70/100 [155]

Parametr	Wartość
Penetracja w 25ºC [1/10 mm]	70-100
Temperatura mięknienia [°C]	43-51
Temperatura łamliwości Fraassa [°C]	≤ -10
Temperatura zapłonu [°C]	≥ 230
Rozpuszczalność [% m/m]	≥ 99
Zmiana masy [% m/m]	≤ 0.8
Pozostała penetracja w 25ºC [%]	≥ 46
Wzrost temperatury mięknienia [ºC]	≤ 9

6.2 Granulat gumowy (CR)

Wyboru rodzaju CR, wykorzystywanego w pracy do modyfikacji asfaltu dokonano na podstawie przeprowadzonych wstępnych badań rozpoznawczych. Szczegółowe wyniki tych badań przedstawiono w publikacji: M. Sienkiewicz, K. Borzędowska-Labuda, S. Zalewski, H. Janik, The Effect of Tyre Rubber Grinding Method on the Rubber-Asphalt Binder Properties, Constr. Build. Mater. 154, 144-154, 2017.

Do badań opisanych w niniejszej pracy zastosowano nowy rodzaj granulatu gumowego, otrzymywanego w wyniku rozdrabniania poużytkowych opon samochodów osobowych i ciężarowych (w stosunku 50:50), przy użyciu granulatora o płaskiej matrycy i rolkach zagęszczających (rozdz. 1.1) firmy Amandus Kahl GmbH, który wyprodukowano w zakładzie utylizacji opon Gumeko Sp. z o.o. w Rożentalu k/Pelplina. Właściwości granulatu gumowego, wykorzystywanego do badań zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3 Właściwości granulatu gumowego (CR)

Właściwość	CR
Czystość [% mas.]	98,85
Zawartość wolnych włókien [% mas.]	0,32
Zawartość wody [% mas.]	0,54
Zawartość metalu [% mas.]	0,03
Zawartość części mineralnych [% mas.]	0,26
Analiza sitowa	
Średnica frakcji [mm]	**Zawartość frakcji [% mas.]**
<0,20	6,25
0,20	12,48

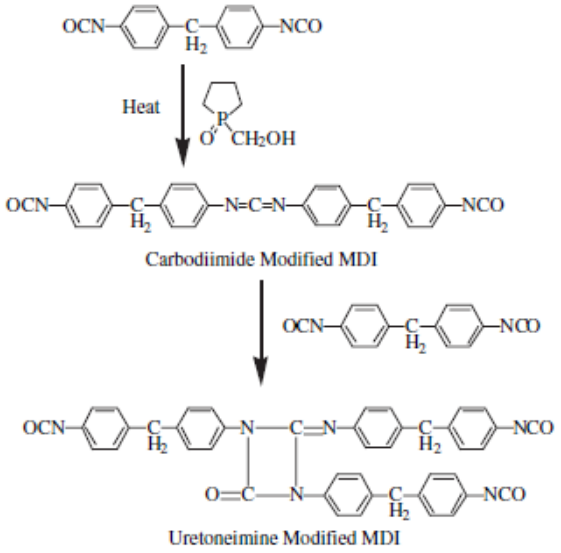
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

0,30	43,27
0,50	25,63
0,63	9,04
0,71	3,22
>0,80	0,12

Istotną cechą CR firmy Gumeko Sp. z o.o. jest również jego wysoka czystość (99,85%). Dodatkowo, badania charakteryzujące zawartość wilgoci w CR, przeprowadzone w Politechnice Gdańskiej przez mgr Karolinę Wiecierzycką oraz przez firmę TPA Sp. z o.o. (Pruszków) wykazały, że wynosi ona 0,54% mas. Jest to niezwykle ważna właściwość, ponieważ dodawanie CR zawierającego powyżej 0,75% mas. wilgoci do asfaltu rozgrzanego do temperatury 180°C powoduje gwałtowne wrzenie wody i spienienie asfaltu. Należy także zwrócić uwagę, że wykorzystywany w pracy CR odznacza się wyjątkowo niską zawartością stali i części mineralnych. Jest to niewątpliwa zaleta tego CR, ponieważ im większa zawartość stali i części mineralnych w granulacie tym szybsze zużycie ruchomych elementów urządzeń mieszających asfalt z CR.

6.3 4,4'-diizocyjannian difenylometanu

Jako modyfikator asfaltu, zastosowano w pracy ciekły w temperaturze pokojowej 4,4'-diizocyjanian difenylometanu modyfikowany karbodiimidem (ciekły MDI - Ongronat 3800, BorsodChem). Przebieg procesu karbodiimidyzacji MDI przedstawiono na rysunku 5. Podczas reakcji wiązań karbodiimidowych z nieprzereagowanymi grupami izocyjanianowymi jako produkt uboczny tworzą się również uretonoiminy, które są odpowiedzialne za zahamowanie krystalizacji 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu (MDI) [156-158].



*Carbodiimide Modified MDI – MDI modyfikowany karbodiimidem

*Uretoneimine Modified MDI – MDI modyfikowany uretonoiminą

Rysunek 5 Reakcja karbodiimizacji 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu [156]

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Porównawczo, w pierwszym etapie badań (rozdz. 11.1) zastosowano również niemodyfikowany 4,4'-diizocyjannianem difenylometanu (stały MDI - Ongronat 3000, BorsodChem). Właściwości ciekłego oraz stałego MDI przedstawiono w tabeli 4.

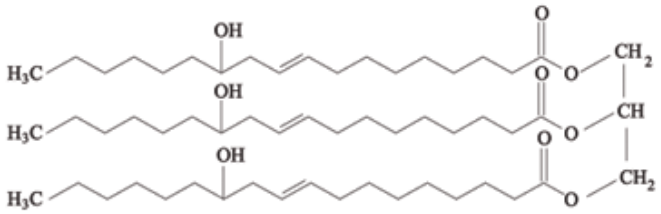
Tabela 4 Właściwości ciekłego MDI (Ongronatu 3800) oraz MDI (Ongronatu 3000) [159-160]

Parametr	Wartość	
	Ciekły MDI	**Stały MDI**
Stan skupienia (w 25ºC)	ciecz	ciało stałe
Gęstość [g/cm^3]	1,21 (w 25ºC)	1,18 (w 43ºC)
Lepkość [mPa·s]	30-90 (w 25ºC)	10 (w 43ºC)
Zawartość niezwiązanych grup NCO [% mas.]	27,0 - 29,0	33,4
Temperatura zapłonu [ºC]	>200	>200

Powszechnie stosowany w syntezie poliuretanów, niemodyfikowany 4,4'-diizocyjanian difenylometanu (stały MDI) jest w temperaturze pokojowej krystalicznym ciałem stałym, a jego zastosowanie do modyfikacji asfaltu możliwe jest po jego uprzednim stopieniu w wyniku podgrzania go do temperatury około 60ºC. Potrzeba stapiania środka sieciującego przed jego zastosowaniem do modyfikacji asfaltu w skali przemysłowej stwarza jednak wiele problemów technologicznych i wymagać będzie użycia dodatkowych ogrzewanych zbiorników i dozowników. Stąd celowe jest sprawdzenie użycia ciekłego MDI do modyfikacji asfaltu (w pracy zastosowano do tego celu ciekły MDI; Ongronat 3800 BorsodChem).

6.4 Olej rycynowy (OR)

Olej rycynowy firmy Overlack (tabela 5) zastosowano w pracy, w roli plastyfikatora granulatu gumowego w procesie otrzymywania kompozycji gumowo-olejowych (KGO). Budowę chemiczną OR przedstawiono na rysunku 6.



Rysunek 6 Wzór chemiczny trójglicerydu kwasu hydroksyoleinowego (OR)

Zastosowanie OR w procesie otrzymywania kompozycji gumowo-olejowych podyktowane było obecnością w jego strukturze wiązań nienasyconych oraz reaktywnych względem ciekłego MDI grup karboksylowych (-COOH) i hydroksylowych (-OH). Dzięki temu możliwe będzie zwiększenie oddziaływań pomiędzy modyfikatorem gumowym (kompozycją gumowo-olejową zawierającą OR) i ciekłym MDI, w wyniku reakcji grup –OH i -COOH z grupami –NCO obecnymi w ciekłym MDI, co wpłynie na poprawę stabilności lepiszczy asfaltowych modyfikowanych kompozycjami gumowo-olejowymi i ciekłym MDI.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Tabela 5 Właściwości oleju rycynowego (OR) [161]

Właściwość	Wartość
Lepkość w 20°C, mPas	950-1100
Gęstość w 20°C, g/cm^3	0,955-0,968
Wygląd	Żółtozielona ciecz
Barwa w skali Gardnera	2,9
Liczba kwasowa, mgKOH/g	1,23
Liczba hydroksylowa, mgKOH/g	163,94
Liczba jodowa, gl^2/100g	85,72
Liczba zmydlania, mgKOH/g	180,72
Zawartość wody, %	0,16
Temp. przechowywania, ºC	10 - 30
Temp. zapłonu, °C	255-300

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

7 OPIS OTRZYMYWANIA MODELOWYCH UKŁADÓW TYPU P-OR-MDI, 75ASF/25P-OR-MDI ORAZ 50ASF/50P-OR-MDI

Przed przystąpieniem do badań nad modyfikacją asfaltu przeprowadzono badania rozpoznawcze, w ramach których jako układy modelowe otrzymano materiały w postaci poliuretanu zsyntezowanego z oleju rycynowego oraz ciekłego MDI (P-OR-MDI). Przygotowano również układy modelowe w postaci lepiszczy poliuretanowo-asfaltowych otrzymanych przez syntezę w asfalcie poliuretanu, w wyniku reakcji pomiędzy olejem rycynowym oraz ciekłym MDI w proporcjach masowych asfalt/poliuretan wynoszących 50/50 (50ASF/50P-OR-MDI) i 75/25 (75ASF/25P-OR-MDI). Celem wykonania układów modelowych było otrzymanie próbek odniesienia, które pozwoliłyby wyjaśnić oddziaływania zachodzące pomiędzy asfaltem, a poliuretanem syntezowanym in situ w czasie modyfikacji asfaltu za pomocą rozdrobnionych odpadów gumowych (uplastycznionych olejem rycynowym) i ciekłego MDI. Przeprowadzenie tych badań rozpoznawczych pozwoliło na zaplanowanie dalszych prac związanych z poprawą stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych.

7.1 Opis otrzymywania poliuretanu typu P-OR-MDI

Poliuretan typu P-OR-MDI otrzymano w reakcji pomiędzy olejem rycynowym (OR) i ciekłym MDI. Ilości komponentów użytych do otrzymania P-OR-MDI były dobrane tak, aby końcowy stosunek molowy grup NCO/OH syntezowanych poliuretanów wynosił 1/1.

Syntezę poliuretanu typu P-OR-MDI prowadzono w metalowej puszce o objętości 1,2 dm^3, do której odważono olej rycynowy (OR) tak aby stanowił on 30,3% mas. całkowitej masy zsyntezowanego poliuretanu, a następnie do puszki dodano 69,7% mas. ciekłego MDI i całość mieszano w temperaturze pokojowej z zastosowaniem mieszadła łopatowego, do momentu przereagowania mieszaniny, tj. do momentu otrzymania stałego elastomeru uretanowego, co wynosiło ok. 15 minut. W wyniku tego procesu otrzymano stały elastomer uretanowy, który posłużył do dalszych badań porównawczych.

7.2 Opis otrzymywania poliuretano-asfaltów typu 75ASF/25P-OR-MDI oraz 50ASF/50P-OR-MDI

W ramach wykonanych rozpoznawczych prac badawczych otrzymano również asfalty modyfikowane poliuretanem typu P-OR-MDI (o końcowym stosunku molowym grup NCO/OH wynoszącym 1/1), który syntezowany był w asfalcie. Modyfikacje prowadzono w metalowych puszkach o objętości 1,2 dm^3 przy użyciu mieszadła łopatowego. Do asfaltu o temperaturze 180±5°C dodano OR i całość mieszano przez 15 minut w celu uzyskania jednorodnej mieszaniny. Następnie dodawano małymi porcjami ciekły MDI i całość mieszano w temperaturze 180±5°C. Ilość poszczególnych składników obliczono tak, aby stosunek masowy

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

asfaltu do poliuretanu wynosił 75/25 (75ASF/25P-OR-MDI) lub 50/50 (50ASF/50P-OR-MDI). Poliuretano-asfalt typu 75ASF/25P-OR-MDI mieszany był przez 3 minuty, od momentu dodania do asfaltu ciekłego MDI, po tym czasie uzyskane lepiszcze poliuretanowo-asfaltowe przybrało postać gęstej, galaretowatej masy, w wyniku czego zaprzestano mieszania i przerwano ogrzewanie. Z kolei poliuretano-asfalt typu 50ASF/50K-OR-MDI usieciował po kilkunastu sekundach przed dodaniem całkowitej ilości ciekłego MDI i stał się elastyczną substancją stałą. W tabeli 6 zestawiono procentowe składy otrzymanych poliuretano-asfaltów.

Tabela 6 Zestawienie składów otrzymanych poliuretano-asfaltów

Kod próbki	Ilość asfaltu [% mas.]	Ilość OR [% mas.]	Ilość ciekłego MDI [% mas.]
75ASF/25K-OR-MDI	75,0	17,4	7,6
50ASF/50K-OR-MDI	50,00	34,9	15,1

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

8 OPIS OTRZYMYWANIA KOMPOZYCJI GUMOWO-OLEJOWYCH (KGO)

Kompozycje gumowo-olejowe (KGO) wykorzystywane w pracy do modyfikacji asfaltu (rozdz. 9.3-9.4), otrzymano w wyniku termo-mechanicznego przetworzenia mieszaniny złożonej z granulatu gumowego (CR) i oleju rycynowego (OR), który pełnił w tym procesie rolę plastyfikatora gumy. KGO otrzymano w wyniku mieszania CR (zastosowanego w ilości wynoszącej 90 lub 95% mas.) z OR (użytym w ilości 10 lub 5% mas.) przez 30 minut w temperaturze 180±5ºC, z zastosowaniem mieszalnika-gniotownika typu Brabender, przy prędkości obrotowej rotorów mieszająco-ugniatających wynoszącej 145 obr./min. W tabeli 7 zestawiono rodzaje wykorzystywanych w pracy KGO, które nazwano ogólnym skrótem: KGOx, gdzie: „x" oznacza udział masowy OR wyrażony w % mas. Porównawczo wykonano także próbki KGO0, które otrzymano w wyniku przetworzenia wyłącznie granulatu gumowego bez użycia OR. Wówczas w komorze ugniatająco-mieszającej umieszczano sam CR przy zachowaniu temperatury i prędkości mieszania takiej jak w przypadku KGO zawierających OR.

Podczas przeprowadzonych badań rozpoznawczych wykonano próbki KGO zawierające różne ilości OR (2, 3, 5, 7, 10% mas.) i mieszane w różnym czasie w mieszalniku-gniotowniku (przez 10, 15, 20, 25, 30, 60 minut), a następnie zastosowano je w ilości 10% mas. do modyfikacji asfaltu. Wyniki tych badań zostały przedstawione podczas konferencji: IX International Scientific-Technical Conference, Lviv 2018 i w Aneksie 2. Na podstawie wyników przeprowadzonych badań rozpoznawczych, wybrano i przedstawiono w niniejszej pracy jedynie asfalty modyfikowane za pomocą KGO zawierających (5, 10% mas. OR), mieszanych w mieszalniku-gniotowniku przez 30 minut.

Tabela 7 Zestawienie składów kompozycji gumowo-olejowych (KGO)

Kod próbki	Ilość CR [% mas.]	Ilość OR [% mas.]
KGO0	100	0
KGO5	95	5
KGO10	90	10

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

9 OPIS PROCESU MODYFIKACJI ASFALTÓW

Proces modyfikacji asfaltów prowadzono w metalowych puszkach o objętości 1,2 dm^3 przy użyciu homogenizatora laboratoryjnego IKA T50 basic ULTRA-TURRAX, wyposażonego w rotor mieszający typu S 50 N - G 45 M. Doboru typu urządzenia mieszającego wykorzystywanego do modyfikacji asfaltu dokonano na podstawie badań rozpoznawczych, których wyniki przedstawiono w publikacji: *M. Sienkiewicz, K. Borzędowska-Labuda, S. Zalewski, H. Janik, The Effect of Tyre Rubber Grinding Method on the Rubber-Asphalt Binder Properties, Constr. Build. Mater. 154, 144-154, 2017.* W pierwszym etapie procesu modyfikacji, ogrzewano asfalt do temperatury 180±5°C. Następnie dodawano do niego małymi porcjami odpowiednie ilości modyfikatorów z jednoczesną homogenizacją układu. Czynność dodawania modyfikatorów prowadzono w taki sposób, aby wcześniej ustalona temperatura utrzymywała się na stałym poziomie. Czas trwania procesu modyfikacji wynosił 60 minut i był liczony od momentu dodania do asfaltu wszystkich modyfikatorów. Proces modyfikacji asfaltu prowadzony był przy ciągłym mieszaniu, przy utrzymywaniu prędkości obrotowej homogenizatora na poziomie ok. 4000 obr./min. Następnie puszki zawierające zmodyfikowany asfalt umieszczano w suszarce laboratoryjnej na około 10 minut w celu jego odgazowania. Kolejnym etapem było wykonanie przy użyciu zmodyfikowanego asfaltu próbek przeznaczonych do badań jego właściwości.

9.1 Asfalty modyfikowane za pomocą ciekłego MDI

Ilości poszczególnych składników użytych do modyfikacji asfaltu za pomocą ciekłego MDI przedstawiono w tabeli 8. Otrzymane próbki oznaczono ogólnym skrótem aASF/dMDI, gdzie „a" oraz „d" wyrażają kolejno ilość asfaltu (ASF) i ciekłego MDI wyrażoną w % mas. Przeprowadzenie tego typu modyfikacji miało na celu określenie charakteru interakcji zachodzących pomiędzy asfaltem i ciekłym MDI oraz właściwości asfaltu zmodyfikowanego za pomocą niewykorzystywanego do tej pory do takich zastosowań ciekłego MDI. Dodatkowo, otrzymane próbki stanowiły materiał odniesienia dla asfaltów modyfikowanych za pomocą ciekłego MDI i granulatu gumowego (CR) lub kompozycji gumowo-olejowej (KGO) (rozdz. 9.2-9.4).

Tabela 8 Zestawienie składów asfaltów modyfikowanych za pomocą ciekłego MDI

Kod próbki	Ilość asfaltu [% mas.]	Ilość ciekłego MDI [% mas.]
99,6ASF/0,4MDI	99,60	0,40
99,5ASF/0,5MDI	99,50	0,50
99,25ASF/0,75MDI	99,25	0,75
99ASF/1MDI	99,00	1,00
98ASF/2MDI	98,00	2,00
95ASF/5MDI	95,00	5,00
90ASF/10MDI	90,00	10,00

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

9.2 Asfalty modyfikowane za pomocą ciekłego MDI oraz CR

Ten rodzaj modyfikacji został wykonany w celu sprawdzenia czy jest możliwe chemiczne związanie ziaren granulatu gumowego z asfaltem za pomocą ciekłego MDI. Próbowano również określić czy zastosowanie ciekłego MDI, jako modyfikatora lepiszczy gumowo-asfaltowych wpłynie na poprawę ich stabilności.

W pierwszej kolejności do rozgrzanego asfaltu dodano odpowiednią ilość ciekłego MDI. Następnie do układu wprowadzono małymi porcjami CR i całość poddano procesowi homogenizacji. Lepiszcza asfaltowe modyfikowane za pomocą granulatu gumowego oraz ciekłego MDI przygotowano w taki sposób, aby zachować stały stosunek masowy asfaltu i CR, wynoszący 90:10. Ilość ciekłego MDI, który mógł przereagować z asfaltem i CR, obliczano w stosunku do sumy ilości CR i asfaltu. W tabeli 9 przedstawiono składy lepiszczy zmodyfikowanych za pomocą ciekłego MDI i CR. Uzyskane próbki oznaczono ogólnym skrótem aAS/bCR/dMDI, gdzie:

- a - udział masowy asfaltu w przeliczeniu na masę CR,
- b - udział masowy CR w przeliczeniu na masę asfaltu,
- d - udział masowy ciekłego MDI w przeliczeniu na masę asfaltu i CR.

Tabela 9 Zestawienie składu lepiszczy asfaltów zmodyfikowanych za pomocą CR i ciekłego MDI

Kod próbki	Ilość asfaltu [% mas.]	Ilość CR [% mas.]	Ilość ciekłego MDI [% mas.]
90ASF/10CR/0,5MDI	89,55	9,95	0,50
90ASF/10CR/0,75MDI	89,33	9,92	0,75
90ASF/10CR/1MDI	89,10	9,90	1,00
90ASF/10CR/2MDI	88,20	9,80	2,00

9.3 Asfalty modyfikowane za pomocą kompozycji gumowo-olejowych (KGO)

Składy asfaltów zmodyfikowanych za pomocą 10-20% mas. KGO przedstawiono w tabeli 10. Celem prac było sprawdzenie czy zastąpienie CR kompozycją gumowo-olejową wpłynie na poprawę stabilności i obniżenie lepkości dynamicznej lepiszczy gumowo-asfaltowych. Wykonane badania miały pozwolić także na wybór lepiszczy asfaltowych modyfikowanych KGO, które będą w kolejnym etapie badań dodatkowo modyfikowane ciekłym MDI. Asfalty, które zmodyfikowano za pomocą KGO oznaczono ogólnym symbolem aASF/cKGOx, gdzie:

- a - udział masowy asfaltu,
- c - udział masowy KGO,
- KGOx - rodzaj kompozycji gumowo-olejowej wykorzystanej do modyfikacji asfaltu (rozdz. 8).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Tabela 10 Zestawienie składów asfaltów modyfikowanych za pomocą KGO

Kod próbki	Ilość asfaltu [% mas.]	Ilość KGO w asfalcie [% mas.]	Skład KGO* [% mas.]	
			CR	OR
90ASF/10KGO0	90	10	10,00	0
85ASF/15KGO0	85	15	15,00	
80ASF/20KGO0	80	20	20,00	
90ASF/10KGO5	90	10	9,50	0,50
85ASF/15KGO5	85	15	9,25	0,75
80ASF/20KGO5	80	20	9,00	1,00
90ASF/10KGO10	90	10	9,00	1,00
85ASF/15KGO10	85	15	8,50	1,50
80ASF/20KGO10	80	20	8,00	2,00

*W przeliczeniu na masę modyfikowanego asfaltu

9.4 Asfalty modyfikowane za pomocą kompozycji gumowo-olejowych (KGO) oraz ciekłego MDI

Celem prac na tym etapie badań było sprawdzenie czy dodatek ciekłego MDI do asfaltu modyfikowanego KGO wpłynie na poprawę właściwości fizyko-mechanicznych (przy jednoczesnym zachowaniu stabilności) zmodyfikowanego lepiszcza.

W procesie modyfikacji w pierwszej kolejności dodawano do asfaltu KGO, a po upływie 5 minut dodawano ciekły MDI. Założono taki sposób postepowania, aby grupy -NCO mogły przereagować jednocześnie z grupami -OH, -COOH, -SH i -NH występującymi w strukturze asfaltu i gumy (zawartej w KGO0 lub KGO10) oraz z grupami -OH i -COOH występującymi w OR (w przypadku stosowania KGO10). Procedurę obliczeń odpowiednich ilości modyfikatorów przedstawiono w podrozdziałach 9.4.1 - 9.4.2.

9.4.1 Procedura obliczeń składu asfaltu modyfikowanego za pomocą KGO0 i ciekłego MDI

Otrzymane próbki oznaczono ogólnym kodem aASF/cKGO0/dMDI. Ilość dodawanego do asfaltu KGO0 była liczona w taki sposób, aby zachować stały stosunek masowy asfaltu do KGO (a/c), wynoszący odpowiednio 90/10, 85/15 lub 80/20. Natomiast ilość dodawanego do asfaltu ciekłego MDI „d", która może przereagować z asfaltem i z KGO0 wynosiła 0,50 lub 0,75% mas. (w przeliczeniu na całkowitą masę asfaltu i KGO0, tak jak opisano to w rozdz. 9.2.) Należy podkreślić, że materiały typu KGO0 nie zawierały oleju rycynowego, a otrzymano je w celu uzyskania próbek odniesienia, które pozwoliłyby wyjaśnić charakter oddziaływań przetworzonego granulatu gumowego z asfaltem oraz ciekłym MDI. Skład lepiszczy asfaltowych modyfikowanych za pomocą KGO0 oraz ciekłego MDI przedstawiono w tabeli 11.

Tabela 11 Zestawienie składów asfaltów modyfikowanych za pomocą materiału gumowego typu KGO0 oraz ciekłego MDI

Kod próbki	Ilość asfaltu [%mas.]	Ilość KGO [%mas.]	Ilość ciekłego MDI [%mas.]
90ASF/10KGO0-30/0,5MDI	89,55	9,95	0,5

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Kod próbki	Ilość asfaltu [%mas.]	Ilość KGO [%mas.]	Ilość ciekłego MDI [%mas.]
90ASF/10KGO0-30/0,75MDI	89,33	9,92	0,75
85ASF/15KGO0-30/0,5MDI	84,57	14,93	0,50
85ASF/15KGO0-30/0,75MDI	84,37	14,88	0,75
85ASF/20KGO0-30/0,5MDI	79,60	19,90	0,50
85ASF/20KGO0-30/0,75MDI	79,40	19,85	0,75

9.4.2 Procedura obliczeń składu asfaltu modyfikowanego za pomocą KGO10 i ciekłego MDI

Otrzymane próbki asfaltu modyfikowanego za pomocą KGO10 i ciekłego MDI nazwano ogólnym kodem aASF/cKGO10/dMDI. Ilość asfaltu (ASF) i dodawanego do niego KGO10 została obliczona tak, aby stosunek masowy a/c wynosił odpowiednio 90/10, 85/15 lub 80/10 (jak opisano to w rozdz. 9.4.1). Ponieważ grupy izocyjanianowe obecne w ciekłym MDI wykazują reaktywność względem asfaltu, co wykazano w rozdziale 11.1.2, względem gumy (rozdz. 11.1.3), a także względem oleju rycynowego, co wykazano w rozdziale 11.1.2, projektując skład lepiszczy gumowo-asfaltowych należało uwzględnić reakcje zachodzące pomiędzy MDI, a OR, asfaltem i gumą. Z tego względu ilość ciekłego MDI „d", która może przereagować z asfaltem i gumą w KGO10 również została obliczona jak w rozdz. 9.4.1 i wynosiła odpowiednio 0,50, 0,75, 1,00 i 2,00% mas. (w przeliczeniu tylko na sumę masy asfaltu i KGO10). Ponadto, do modyfikowanego asfaltu dodano ilość ciekłego MDI, która przereaguje z grupami -OH i -COOH występującymi w OR (~0,50-0,90% mas. w przeliczeniu na masę końcową zmodyfikowanego lepiszcza). W celu zachowania ciągłości nazewnictwa i łatwiejszego porównywania wyników badań asfaltów typu aASF/cKGO0/dMDI (próbki bez OR) oraz aASF/cKGO10/dMDI (próbki z OR), w kodzie próbek nie uwzględniono ilości ciekłego MDI reagującego z OR. Umownie, ilości ciekłego MDI „d" nazywano w dalszej części pracy „nadmiarem ciekłego MDI". W tabeli 12 zestawiono składy asfaltów modyfikowanych za pomocą KGO10 oraz ciekłego MDI. Wszystkie wartości podano w przeliczeniu na masę końcową zmodyfikowanych lepiszczy, z wyszczególnieniem całkowitej ilości ciekłego MDI, ilości reagującej tylko z OR lub reagującej z asfaltem i KGO10 („nadmiar" ciekłego MDI).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Tabela 12 Zestawienie składów asfaltów modyfikowanych za pomocą kompozycji gumowo-olejowych typu KGO10-30 oraz ciekłego MDI

a	b	c	d	e	f
Kod próbki	**Ilość asfaltu [1] [% mas.]**	**Ilość KGO[1] [% mas.]**	**Ilość ciekłego MDI dodawana do lepiszcza gumowo-asfaltowego [% mas.]**		
			Sumaryczna ilość ciekłego MDI w lepiszczu	**Ilość ciekłego MDI biorąca udział w reakcji z OR**	**Ilość nadmiaru ciekłego MDI biorąca udział w reakcji z asfaltem i KGO10[2]**
90ASF/10KGO10-30/0,5MDI	89,15	9,90	0,95	0,45	0,50
90ASF/10KGO10-30/0,75MDI	88,90	9,88	1,22	0,47	0,75
90ASF/10KGO10-30/1MDI	88,69	9,85	1,46	0,46	1,00
90ASF/10KGO10-30/2MDI	87,80	9,75	2,45	0,45	2,00
85ASF/15KGO10-30/0,5MDI	83,98	14,82	1,20	0,70	0,50
85ASF/15KGO10-30/0,75MDI	83,78	14,78	1,44	0,69	0,75
85ASF/15KGO10-30/1MDI	83,57	14,75	1,68	0,68	1,00
85ASF/15KGO10-30/2MDI	82,73	14,60	2,67	0,67	2,00
80ASF/20KGO10-30/0,5MDI	78,85	19,72	1,43	0,93	0,50
80ASF/20KGO10-30/0,75MDI	78,66	19,67	1,67	0,92	0,75
80ASF/20KGO10-30/1MDI	78,46	19,63	1,91	0,91	1,00
80ASF/20KGO10-30/2MDI	77,68	19,42	2,90	0,90	2,00

[1] Wartości z kolumny „b” i „c” podane w przeliczeniu na całkowitą masę zmodyfikowanego asfaltu, przy zachowaniu stosunku masowego asfalt/KGO wynoszącego kolejno 90/10, 85/10, 80/20.

[2] Wartości z kolumny „f” podane w przeliczeniu na całkowitą masę zmodyfikowanego asfaltu.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

10 METODY ANALITYCZNE I TECHNIKI POMIAROWE

10.1 Badanie reaktywności granulatu gumowego względem MDI

Celem tych badań było wykazanie założonej reaktywności granulatu gumowego względem niezwiązanych grup -NCO obecnych w ciekłym MDI. Określono także wpływ temperatury wygrzewania CR na zwiększenie jego reaktywności względem niezwiązanych grup -NCO. Badania wykonano z wykorzystaniem granulatu niewygrzewanego (o zawartości wody wynoszącej 0,54% mas.) oraz CR wygrzewanego do momentu uzyskania stałej masy (około 3 godziny) w temperaturach 70 lub 100°C. Pierwszym etapem prac było przygotowanie 1% roztworu ciekłego MDI w acetonie. Następnie do kolb stożkowych odważono około 2 g CR. Kolejno do kolb z CR odmierzono około 50 cm^3 1% roztworu ciekłego MDI i pozostawiono je na 24 godziny. Po tym czasie do kolb dodano w nadmiarze, w stosunku do zawartości grup -NCO w roztworze, 0,5M roztwór dibutyloaminy w chlorobenzenie. Ilość dodanej dibutyloaminy zależała od rodzaju próbki: dla prób ślepych, niezawierających CR wynosiła ona 8 cm^3, natomiast dla próbek zawierających CR wynosiła 4,5 cm^3. Tak przygotowane próbki miareczkowano w obecności wskaźnika (błękitu bromofenylowego) za pomocą 0,1M roztworu HCl aż do zmiany zabarwienia z niebieskiej na żółtą. W ten sposób można było określić zmianę zawartości wolnych grup -NCO w roztworze po reakcji CR z MDI.

10.2 Oznaczanie zawartości niezwiązanych grup -NCO w stałym i ciekłym MDI

Oznaczenia wykonano dla stałego i ciekłego MDI przed i po wygrzewaniu ich w temperaturze 180ºC przez 60 minut (warunki modyfikacji asfaltu). W kolbie Erlenmeyera o pojemności 250 cm^3 odważono około 0,3 g próbki z dokładnością ±0,2 mg i rozpuszczono w 5,5 cm^3 (w przypadku ciekłego MDI) i 6 cm^3 (w przypadku stałego MDI) 0,5M roztworu dibutyloaminy w chlorobenzenie. Następnie do kolby dodano 30 cm^3 acetonu i po dokładnym rozpuszczeniu próbki miareczkowano nadmiar dibutyloaminy, za pomocą 0,1M wodnego roztworu kwasu solnego, wobec błękitu bromofenolowego, do zmiany zabarwienia roztworu z niebieskiej na żółtą. Procentową zawartość wolnych grup izocyjanianowych w stałym i ciekłym MDI wyznaczono w oparciu o równanie 2:

$$\boldsymbol{NCO}(\%) = \frac{0{,}42\cdot(V_1 - V_2)}{m}\,\%$$ (2), gdzie:

- V_1 – objętość roztworu kwasu chlorowodorowego, zużyta do ustalenia miana roztworu dibutyloaminy [cm³],
- V_2 - objętość roztworu kwasu chlorowodorowego, zużyta podczas miareczkowania próbki [cm³],
- m - masa próbki [g].

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

10.3 Oznaczanie zawartości frakcji żelowej ($F_ż$)

Próbki (zmodyfikowanych asfaltów i kompozycji gumowo-olejowych) ekstrahowano toluenem w temperaturze ok. 110ºC przy użyciu aparatu Soxhleta, a następnie suszono je w 60ºC do momentu uzyskania stałej masy. Zawartość frakcji żelowej wyznaczono w oparciu o równanie (3):

$$\boldsymbol{F}_{ż}\ (\%) = \frac{\mathbf{W_1}}{\mathbf{W_0}} \cdot \mathbf{100}\%$$ (3), gdzie:

- W_1 - masa próbki po ekstrakcji,
- W_0 - masa próbki przed ekstrakcją.

10.4 Analiza termograwimetryczna (TGA)

TGA próbek przeprowadzono z zastosowaniem aparatu TA Instrument TGA 550 w Maastricht University w Holandii. Próbki były ogrzewanie z prędkością 10ºC/min., przy jednoczesnej rejestracji ubytku mas próbek. Badanie zakończono w 400ºC, gdy nie obserwowano dalszego ubytku mas próbek.

10.5 Badanie lepkości dynamicznej

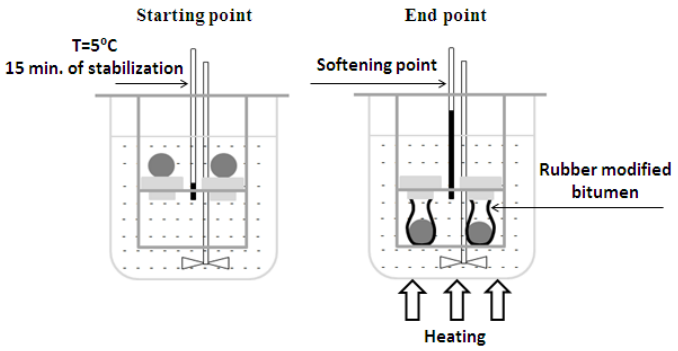
Lepkość dynamiczna asfaltów została zbadana bezpośrednio po modyfikacji w temperaturze 180±5ºC za pomocą wiskozymetru Haake Viscotester 2 Plus, firmy TermoElectron. Badania wykonano w Katedrze Technologii Polimerów Politechniki Gdańskiej.

10.6 Badanie temperatury mięknienia metodą pierścienia i kuli (PiK)

Badania temperatury mięknienia zmodyfikowanych lepiszczy asfaltowych wykonano metodą „Pierścienia i Kuli" (PiK), zgodnie z normą PN-EN 1427 w Katedrze Technologii Polimerów Politechniki Gdańskiej.

Do każdego wykonanego pomiaru użyto dwie próbki zmodyfikowanych lepiszczy asfaltowych, wypełniające znormalizowane pierścienie. Próbki zamontowano na specjalnym statywie, a następnie całość umieszczono w zlewce wypełnionej wodą destylowaną. Tak przygotowany układ chłodzono do temperatury 5°C i utrzymywano go w tej temperaturze przez 15 minut. Następnie w zlewce zamontowano mieszadło mechaniczne oraz termometr. Kolejno, położono na każdej próbce metalową kulkę o znormalizowanych wymiarach. W momencie obciążenia próbek kulkami, rozpoczęto ogrzewanie układu z prędkością 5ºC/min. Temperatura, w której asfalt obciążony kulkami dotknie podstawy statywu jest uznawana za temperaturę mięknienia asfaltu. Schemat pomiaru przebiegu temperatury mięknienia przedstawiono na rysunku 7.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 7 Schemat przebiegu pomiaru temperatury mięknienia asfaltów metodą "Pierścienia i Kuli" (PN-EN 1427)

10.7 Badanie penetracji

Penetracja określa konsystencję asfaltu: im niższa wartość penetracji, tym bardziej twardy asfalt. Badania przeprowadzono według normy PN-EN 1426 w Katedrze Technologii Polimerów Politechniki Gdańskiej. Specjalne naczynie o znormalizowanych wymiarach wypełniono ciekłym asfaltem (o temperaturze 180ºC) i chłodzono do temperatury pokojowej przez około 60-90 minut. Następnie próbkę termostatowano w temperaturze 25±2ºC przez czas równy czasowi chłodzenia próbki. Kolejno w próbkę zanurzano igłę penetrometru pod wpływem przyłożonego obciążenia wynoszącego 100g przez 5 sekund. Głębokość na jaką zanurza się igła penetrometru jest miarą penetracji asfaltu wyrażoną w [0,1 mm]. Do badań wykorzystano półautomatyczny penetrometr Petrotest PNR 12.

10.8 Badanie stabilności (test tubowy)

Badanie wykonano w oparciu o normę PN-EN 13399, PN-EN 1427 oraz 14023:2011/Ap1:2014-04, według procedury opisanej w części literaturowej (rozdz. 2.1). Norma 14023:2011/Ap1:2014-04 określa stabilność asfaltów tylko w odniesieniu do ich temperatury mięknienia, po teście tubowym. Ponadto stabilność zmodyfikowanych asfaltów określono w odniesieniu do wytycznych TWT-PAD 2003 (również omówionych w rozdz. 2.1), które określają stabilność asfaltów w odniesieniu nie tylko do ich temperatury mięknienia, ale także w odniesieniu do ich penetracji, po teście tubowym. Badania przeprowadzono w Katedrze Technologii Polimerów Politechniki Gdańskiej.

10.9 Badanie właściwości reologicznych za pomocą reometru dynamicznego ścinania (DSR)

Testy dynamicznego ścinania wykonano w celu określenia właściwości reologicznych (modułu stratności i zachowawczego, tangensa kąta stratności, a także wskaźnika odporności na koleinowanie) lepiszczy asfaltowych modyfikowanych CR lub KGO i ciekłym MDI. Badania

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

wykonano we współpracy z dr inż. Marcinem Stienssem i mgr inż. Cezarym Szydłowskim w Laboratorium Drogowym przy Wydziale Inżynierii Lądowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej.

Właściwości reologiczne zmodyfikowanych asfaltów zbadano używając reometru dynamicznego ścinania (DSR) DHR-3, firmy TA Instruments. Do pomiarów użyto płytek o średnicy 25 mm, oddalonych od siebie o 1mm. Każdorazowo pomiar przeprowadzano w zakresie temperatur od 30 do 90°C, przy szybkości grzania 1°/min., częstotliwości odkształcania 10 rad/s i przy odkształceniu 1%. Przed przystąpieniem do pomiaru próbkę asfaltu termostatowano przez 10 minut w temperaturze 30°C.

10.10 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Badania morfologii powierzchni zmodyfikowanych asfaltów, ich ekstraktów oraz modyfikatorów gumowych (CR i KGO) wykonano z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). W pierwszej kolejności próbki pokryto złotem przy użyciu napylarki Q150R Rotary-Pumped Sputter Coater, firmy Quorum Technologies. Następnie wykonano badania morfologii próbek z zastosowaniem aparatu Phenom Pro (Phenom-World), którego napięcie przyspieszające wynosiło 5 kV. Badanie SEM wykonano w laboratorium badawczym firmy „SABIC" w Holandii.

10.11 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR-ATR)

Analizie FTIR-ATR poddano próbki zmodyfikowanych asfaltów, ich pozostałości ekstrakcyjne, ekstrakty oraz modyfikatory asfaltów. Pomiary wykonano w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej, przy użyciu spektrofotometru FTIR TENSOR 27, firmy Bruker.

10.12 Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Badaniom DSC poddano zmodyfikowane lepiszcza asfaltowe z zastosowaniem różnicowego kalorymetru skaningowego Q100, firmy TA Instruments. Pomiary wykonywano w zakresie temperatur od -50°C do 200°C, przy szybkości ogrzewania i chłodzenia wynoszącej 10°C/min. Badania DSC wykonano w laboratorium badawczym firmy „SABIC" w Holandii.

10.13 Chromatografia cienkowarstwowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (TLC/FID)

Badaniu TLC-FID poddano zmodyfikowane lepiszcza asfaltowe. W pierwszym etapie sporządzono roztwory analizowanych lepiszczy w dichlorometanie (10 mg asfaltu/1 ml rozpuszczalnika). W przypadku lepiszczy zawierających w swoim składzie modyfikator gumowy, wyizolowywano go z roztworu przez filtrację. Następnie za pomocą mikrostrzykawki dozowano 1μl roztworu na pręciki chromatograficzne. Naniesione na pręciki próbki eluowano kolejno w

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

roztworze dichlorometan/metanol (95/5% mas.), toluenie i heksanie, co pozwoliło wyizolowanie 5 składników grupowych z asfaltu:

- Frakcja **N** - węglowodory nasycone,
- Frakcja **A1-P/A1-N** – jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne, nisko polarne, wysoko podstawione grupami alifatycznymi (A1-P) i jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne wysoko podstawione grupami naftenowymi (A1-N),
- Frakcja **A/PA** – węglowodory aromatyczne i poliaromatyczne,
- Frakcja **R** - żywice (związki polarne),
- Frakcja **Asf.** - asfalteny.

Detekcja poszczególnych frakcji asfaltu następowała podczas przejścia w czasie 35s każdego pręcika przez płomień wodorowy detektora FID z jednoczesną cyfrową rejestracją sygnału. Badania wykonano w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Gdańskiej metodą opracowaną przez Zespół prof. Kamińskiego.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

11 WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

11.1 Charakterystyka modyfikatorów i warunków modyfikacji asfaltu

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań właściwości wykorzystywanych w pracy modyfikatorów asfaltu. W pierwszej kolejności przedstawiono wyniki badań stabilności termicznej ciekłego i stałego MDI. Zaprezentowano również rezultaty badań charakteryzujące stopień oddziaływania ciekłego MDI względem asfaltu i OR w oparciu o wcześniej przygotowane układy modelowe w postaci materiałów poliuretanowych typu P-OR-MDI oraz poliuretanowo-asfaltowych typu 50ASF/50P-OR-MDI i 75ASF/25P-OR-MDI (rozdz.7). Ostanie poruszone w tym rozdziale zagadnienia dotyczyły charakterystyki stopnia oddziaływania ciekłego MDI względem CR oraz charakterystyki właściwości kompozycji gumowo-olejowych typu KGO0, KGO5 i KGO10.

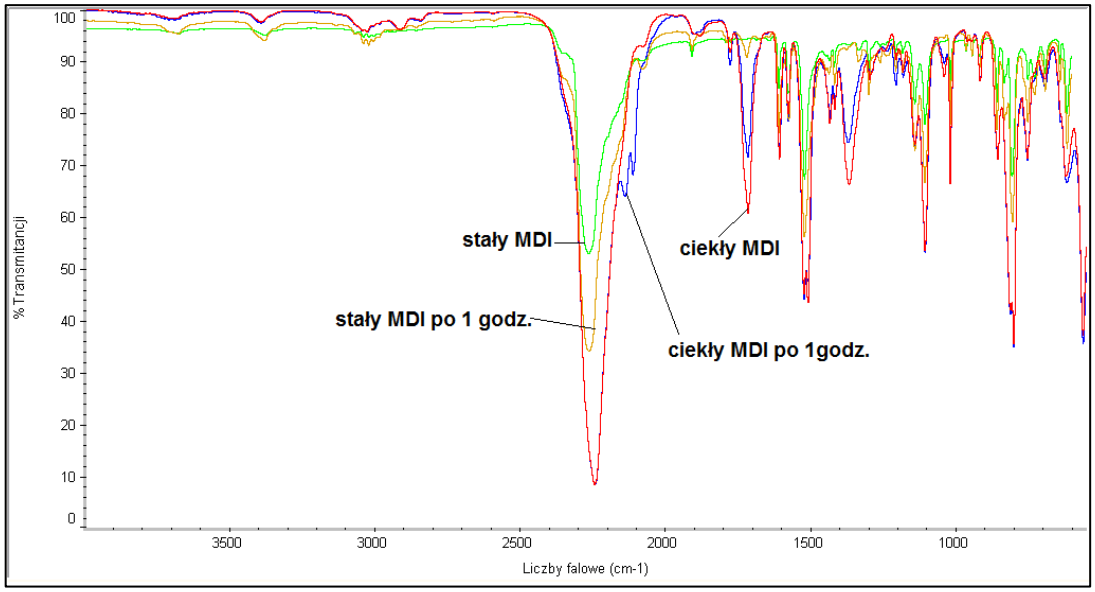
11.1.1 Porównanie właściwości ciekłego i stałego MDI

Do badań wykorzystano próbki ciekłego i stałego MDI niewygrzewane oraz wygrzewane w 180ºC przez 60 minut. Celem tych badań było sprawdzenie czy ciekły MDI charakteryzuje się niższą lotnością oraz stabilnością termiczną (odpornością na degradację) w warunkach, w jakich modyfikuje się asfalt na skalę przemysłową. Dodatkowo wykonano oznaczenia niezwiązanych grup –NCO w omawianych izocyjanianach przed oraz po ich wygrzewaniu przez 60 minut w temperaturze 180°C, aby określić czy pod wpływem podwyższonej temperatury może dojść do reakcji grup –NCO prowadzącej do powstania dimerów MDI (pierścieni uretidionowych) i pierścieni izocyjanurowych, zanim przereagują one z asfaltem.

11.1.1.1 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR-ATR)

Na rysunku 8 przedstawiono wyniki analiz FTIR-ATR ciekłego oraz stałego MDI przed oraz po ich wygrzewaniu w 180ºC przez 60 minut.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 8 Widma FTIR-ATR dla ciekłego i stałego MDI

Zaobserwować można intensywne pasmo absorpcji grupy –NCO, znajdujące się w zakresie 2240-2250 cm^{-1}. Pasmo to jest widoczne dla wszystkich badanych próbek, zarówno przed jak i po ich wygrzewaniu. Widoczne we wszystkich przypadkach (przy długości fali ok. 3400cm^{-1}) pasma odpowiadające absorpcji grupy >NH prawdopodobnie spowodowane są z reakcją grup izocyjanianowych z wilgocią z powietrza. W przypadku analizy ciekłego MDI (przed i po wygrzewaniu) zaobserwowano pasma absorpcyjne przy długości fali ok. 1350-1400 cm^{-1} i 1700-1750cm^{-1}. Pasma te są tożsame z obecnością grup uretonoiminowych w ciekłym MDI (rozdz. 6.3, rysunek 5). Na widmie FTIR-ATR dla stałego MDI po wygrzewaniu również zaobserwowano niewielkie pasmo absorpcyjne w zakresie 1700-1750cm^{-1} świadczące o powstaniu grup mocznikowych w wyniku reakcji MDI z wilgocią z powietrza. Po wygrzewaniu ciekłego MDI dodatkowo widoczne jest pasmo absorpcyjne przy długości fali ok. 2100 cm^{-1}, które jest charakterystyczne dla karbodiimidów. Pojawienie się tego pasma spowodowane jest częściowym rozpadem (pod wpływem temperatury wyższej niż 40°C) MDI modyfikowanego uretonoiminą, w wyniku czego powstał nieprzereagowany MDI i karbodiimid MDI [156].

11.1.1.2 Oznaczanie zawartości niezwiązanych grup –NCO i procentowego ubytku masy

Oznaczenie zawartości niezwiązanych grup -NCO wykonano przed oraz po wygrzewaniu ciekłego i stałego MDI w 180ºC przez 60 minut. Dodatkowo wyznaczono ich ubytek masy po wygrzewaniu w powyższych warunkach. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 13.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

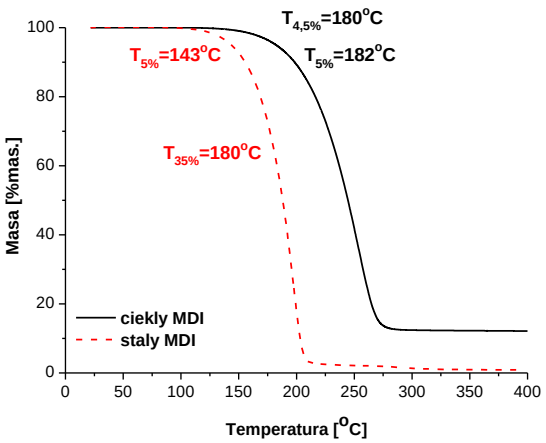
Tabela 13 Wpływ wygrzewania ciekłego i stałego MDI w temperaturze 180°C na zmianę ilości obecnych w nich niezwiązanych grup izocyjanianowych i procentowy ubytek ich masy

Rodzaj próbki	Ilość niezwiązanych grup izocyjanianowych [% mas.]		Ubytek masy (%)
	Przed wygrzewaniem	Po wygrzewaniu	
	Wartość	Wartość	
Ciekły MDI	28,1	28,5	0,37
Stały MDI	33,4	32,7	0,49

Na podstawie danych zamieszczonych w tabeli 13 stwierdzono, że ilość niezwiązanych grup -NCO w stałym MDI nieznacznie maleje wraz z jego wygrzewaniem (z 33,4% do 32,7%), co można wytłumaczyć rozkładem tego związku lub zajściem reakcji grup NCO, w wyniku których powstały dimery MDI. Natomiast w przypadku ciekłego MDI zaobserwowano wzrost ilości grup -NCO po wygrzewaniu. Jest to spowodowane częściowym rozpadem MDI modyfikowanego uretonoiminą (obecnego w ciekłym MDI) na MDI oraz MDI modyfikowany karbodiimidem, co potwierdzają wyniki badań FTIR-ATR (rysunek 8). Z kolei procentowy ubytek masy ciekłego MDI jest nieznacznie niższy niż stałego MDI. Jednak w obu przypadkach nie jest on na tyle wysoki, aby wykluczyć możliwość stosowania ciekłego lub stałego MDI jako modyfikatora asfaltu.

11.1.1.3 Analiza termograwimetryczna (TGA)

Na rysunku 9 przedstawiono wyniki TGA dla stałego i ciekłego MDI.



Rysunek 9 Wpływ temperatury wygrzewania ciekłego i stałego MDI na ich procentowy ubytek masy

Wyniki badań TGA, przedstawione na rysunku 9 potwierdzają informacje literaturowe [138-140] odnośnie braku stabilności termicznej stałego MDI w 180ºC. W tej temperaturze nastąpił aż 35-cio procentowy ubytek masy stałego MDI. Z kolei temperatura, w której zaobserwowano już 5-cio procentowy ubytek masy stałego MDI wynosi 143ºC. Natomiast w przypadku ciekłego MDI, procentowy ubytek jego masy w 180°C i w 182ºC wynosił odpowiednio

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

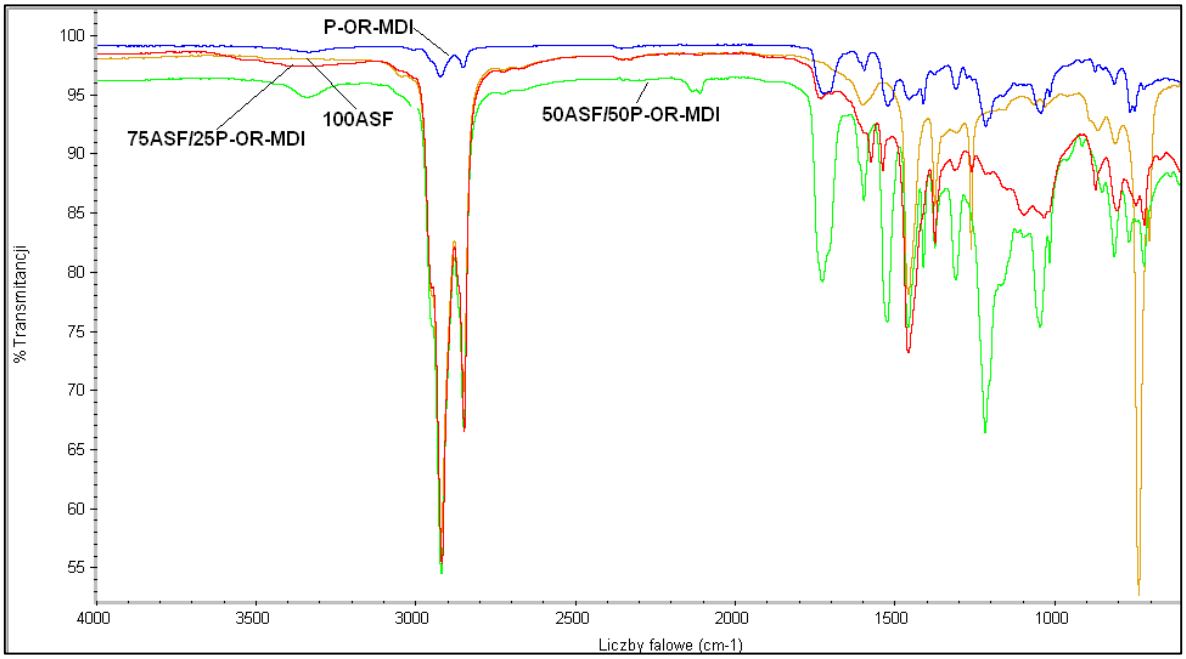
4,5 i 5%. Analiza TGA wykazała, że ciekły MDI jest mniej lotny i bardziej stabilny termicznie, a modyfikacja asfaltu przy jego udziale może być prowadzona w warunkach przemysłowych.

11.1.2 Oddziaływanie ciekłego MDI względem asfaltu i OR

Celem tych prac było określenie czy ciekły MDI jest reaktywny względem asfaltu oraz OR, wykorzystywanego do otrzymywania KGO. Do badań wykorzystano modelowe układy poliuretano-asfaltów typu 50ASF/50P-OR/MDI lub 25ASF/25P-OR/MDI, a także poliuretan typu P-OR-MDI. Uzyskane próbki zbadano z zastosowaniem techniki FTIR-ATR i SEM. Ponadto, poliuretano-asfalty ekstrahowano toluenem z użyciem aparatu Soxhleta, a otrzymane pozostałości poekstrakcyjne także poddano analizie za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FTIR-ATR) i badań mikroskopowych z wykorzystaniem SEM.

11.1.2.1 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR-ATR)

Na rysunku 10 przedstawiono wyniki badań spektroskopowych dla poliuretanu zsyntezowanego z oleju rycynowego i ciekłego MDI (P-OR-MDI), poliuretano-asfaltów typu 50ASF/50P-OR/MDI i 75ASF/25P-OR/MDI oraz porównawczo wyniki dla niemodyfikowanego asfaltu (100ASF).



Rysunek 10 Widma FTIR-ATR dla asfaltu, poliuretanu typu P-OR-MDI oraz poliuretano-asfaltów typu 50ASF/50P-OR-MDI oraz 75ASF/25P-OR-MDI

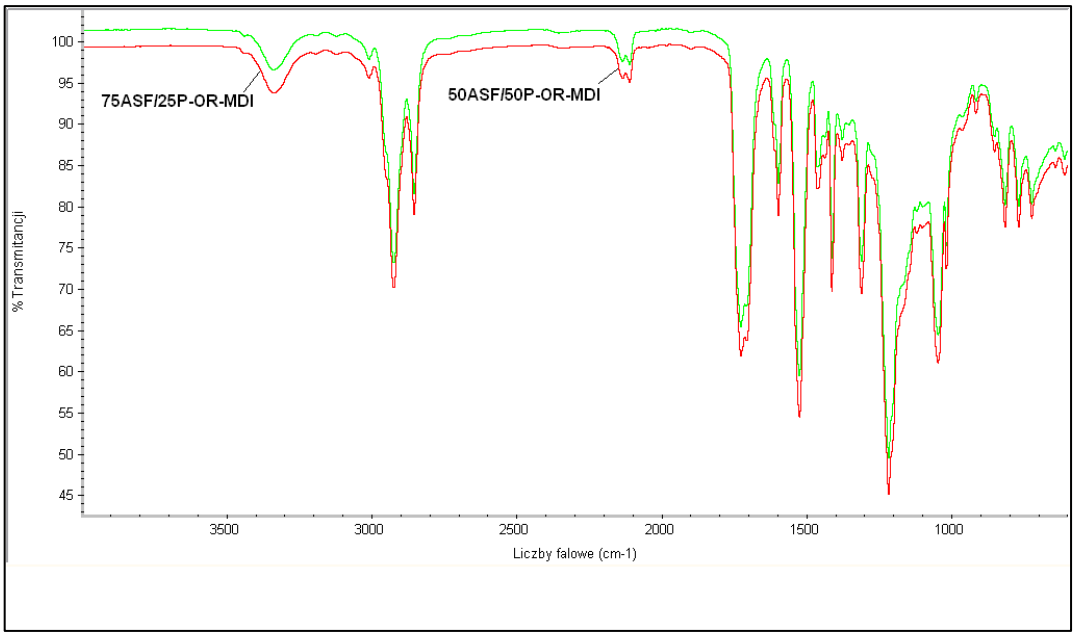
Na rysunku 10 można zaobserwować pasma absorpcji znajdujące się w zakresie 2850-2950 cm^{-1}. Odpowiadają one drganiom rozciągającym wiązań C-H, które obecne są w pierścieniach aromatycznych, strukturze asfaltu oraz strukturze ciekłego MDI. Pasmo, widoczne dla wszystkich przedstawionych próbek, przy liczbie falowej ok. 1600 cm^{-1} przypisać można

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

drganiom rozciągającym wiązań C=C węglowodorów aromatycznych. Obecne na widmach, ilustrujących strukturę poliuretanu i obu poliuretano-asfaltów pasma absorpcyjne przy długości fali ok. 1520cm^{-1} odpowiadają drganiom deformacyjnym wiązań N-H. Z kolei pasmo absorpcyjne odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań N-H widoczne jest przy 3350 cm^{-1} dla P-OR-MDI oraz 50ASF/50P-OR-MDI. Obecne na widmach P-OR-MDI i 50ASF/50P-OR-MDI pasma przy długości fali ok. 1730 cm^{-1} odpowiadają drganiom rozciągającym grupy karbonylowej (C=O). Obecność grupy karbonylowej oraz grup N-H w przypadku P-OR-MDI i 50ASF/50P-OR-MDI świadczy o obecności wiązań uretanowych w ich strukturze. W przypadku 75ASF/25P-OR-MDI, również zauważono obecność grupy karbonylowej na widmie FTIR-ATR, jednak trudno jest określić czy grupa ta jest tożsama z wiązaniem uretanowym czy z nieprzereagowanym OR, ponieważ na widmie spektroskopowym dla tej próbki nie zauważono piku charakterystycznego dla N-H przy 3350 cm^{-1}. Ponadto, zaobserwowano pasma widoczne dla P-OR-MDI i 50ASF/50P-OR-MDI, przy długościach fali ok. 1000 cm^{-1} i 1200 cm^{-1}, które przypisywane są drganiom rozciągającym wiązań C-N. Wiązań tych nie zidentyfikowano na widmie odpowiadającym strukturze 75ASF/25P-OR-MDI, co może być związane ze zbyt dużym rozcieńczeniem poliuretanu w asfalcie. Dodatkowo w próbce 50ASF/50P-OR-MDI obecne są grupy karbodiimidowe o czym świadczy pik przy długości fali 2100 cm^{-1} (ν_{asym}. N=C=N).

Przedstawione rysunku 10 widma odpowiadające strukturom poliuretano-asfaltów typu 75ASF/25P-OR-MDI i 50ASF/50P-OR-MDI różnią się od siebie. Może to być spowodowane tym, że w 75ASF/25P-OR-MDI jest więcej asfaltu w stosunku do OR oraz ciekłego MDI niż w 50ASF/50P-OR-MDI i pasma absorpcji charakterystyczne dla grup N-H przy 3350 cm^{-1}, N=C=N przy 2100 cm^{-1}, C-N przy 1000 cm^{-1} i 1200 cm^{-1} nie są wykrywalne przez spektrofotometr. Innym powodem jest zachodzenie odmiennych reakcji chemicznych w zależności od stosunku asfaltu do OR i ciekłego MDI. W celu wyjaśnienia tych wątpliwości, poliuretano-asfalty ekstrahowano toluenem, a pozostałości poekstrakcyjne poddano badaniom spektroskopowym (rysunek 11). Ponadto założono, że dokonując analizy FTIR-ATR dla pozostałości poekstrakcyjnych poliuretano-asfaltów będzie można stwierdzić czy asfalt został chemicznie związany z OR i ciekłym MDI (modyfikacja chemiczna), czy OR i ciekły MDI przereagowały tylko ze sobą, tworząc poliuretan w środowisku asfaltu (modyfikacja fizyczna).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 11 Widmo FTIR-ATR dla pozostałości poekstrakcyjnych (frakcji żelowych) poliuretano-asfaltów typu75ASF/25P-OR-MDI i 50ASF/50P-OR-MDI

Na rysunku 11, na którym przedstawiono wyniki badań spektroskopowych pozostałości poekstrakcyjnych dwóch poliuretano-asfaltów, można zaobserwować podobne pasma o zbliżonej intensywności do 50ASF/50P-OR-MDI przed ekstrakcją (rysunek 10). W przypadku analizy widma ilustrującego strukturę 75ASF/25P-OR-MDI przed jego ekstrakcją (rysunek 10), spektrofotometr nie wykazał obecności wszystkich pasm absorpcji odpowiadającym obecności grup N-H przy 3350 cm^{-1}, N=C=N przy 2100 cm^{-1}, C-N przy 1000 cm^{-1} i 1200 cm^{-1}, ponieważ ilość asfaltu była znacznie większa niż ilość OR i ciekłego MDI, przez co intensywność tych pasm w badanej próbce była zbyt mała. Dodatkowo, analizując widma spektroskopowe dla pozostałości poekstrakcyjnych poliuretano-asfaltów można zauważyć obecność pasm przy długości fali 2850-2950 cm^{-1}. Pasma te są znacznie bardziej intensywne niż w przypadku poliuretanu P-OR-MDI (rysunek 10) i tak samo intensywne jak w przypadku asfaltu niemodyfikowanego lub poliuretano-asfaltów badanych przed ekstrakcją (rysunek 10). Fakt ten świadczy o tym, że w pozostałości poekstrakcyjnej obecne są pierścienie aromatyczne, charakterystyczne dla struktury asfaltu. W związku z tym można stwierdzić, że olej rycynowy i ciekły MDI przereagowały nie tylko ze sobą, ale także z asfaltem (modyfikacja chemiczna). Zatem ciekły MDI jest reaktywny względem OR i asfaltu.

11.1.2.2 Zawartość frakcji żelowej ($F_ż$)

Otrzymane próbki poliuretano-asfaltów typu 50ASF/50P-OR/MDI lub 75ASF/25P-OR/MDI poddano ekstrakcji toluenem. Wyniki badań zawartości frakcji żelowej (nierozpuszczalnej po ekstrakcji toluenem) zestawiono w tabeli 14.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

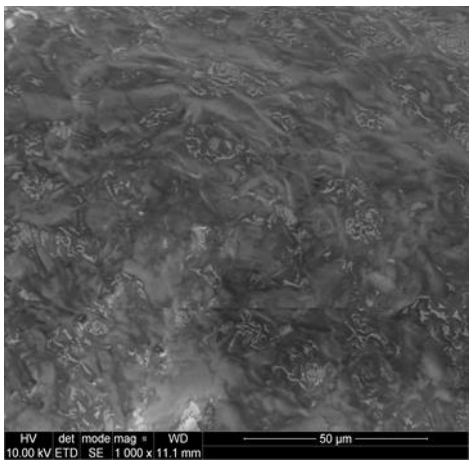
Tabela 14 Wyniki badań zawartości frakcji żelowej poliuretano-asfaltów po ich ekstrakcji toluenem

Kod próbki	Zawartość frakcji żelowej [% mas.]
50ASF/50P-OR/MDI	53,6
75ASF/25P-OR/MDI	20,2

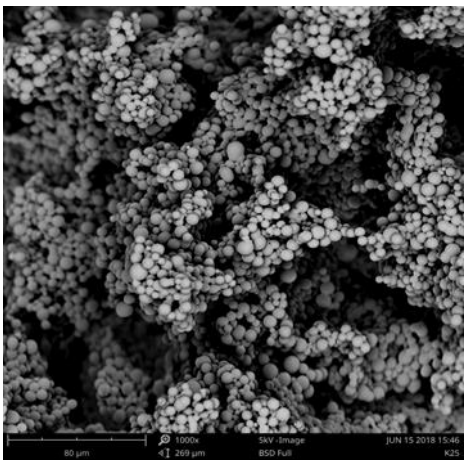
W przypadku 50ASF/50P-OR-MDI, zawartość $F_{ż}$ jest większa niż ilość dodanego do asfaltu OR i ciekłego MDI. Świadczy to o zachodzeniu reakcji pomiędzy OR, ciekłym MDI i asfaltem. Z kolei zawartość $F_{ż}$ dla 75ASF/25P-OR-MDI jest mniejsza od ilości dodanego do asfaltu OR i ciekłego MDI. Można przypuszczać, że powodem niskiej zawartości $F_{ż}$ poliuretano-asfaltu typu 75ASF/25P-OR-MDI jest powstanie struktur w wyniku reakcji asfaltu i ciekłego MDI o niskiej masie cząsteczkowej, które uległy rozpuszczeniu w trakcie ekstrakcji. Dodatkowo w asfalcie wytworzyły się kuliste cząstki (rozdz. 11.1.2.3., rysunek 13) o wielkości w zakresie 1-10 µm, które mogły przedostać się z gilzy do ekstraktu.

11.1.2.3 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Na rysunkach 12-15 przedstawiono zdjęcia morfologii poliuretano-asfaltów typu 75ASF/25-OR-MDI i 50ASF/50-OR-MDI. Dodatkowo poliuretano-asfalty ekstrahowano toluenem i również zbadano morfologię uzyskanych pozostałości poekstrakcyjnych. Badania morfologii powierzchni otrzymanych próbek wykonano z zastosowaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM).

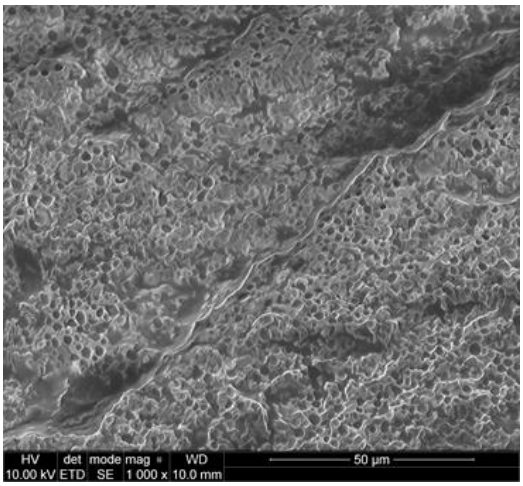


Rysunek 12 Morfologia powierzchni (SEM) poliuretano-asfaltu typu 75ASF/25P-OR-MDI przed ekstrakcją (pow. x1000)

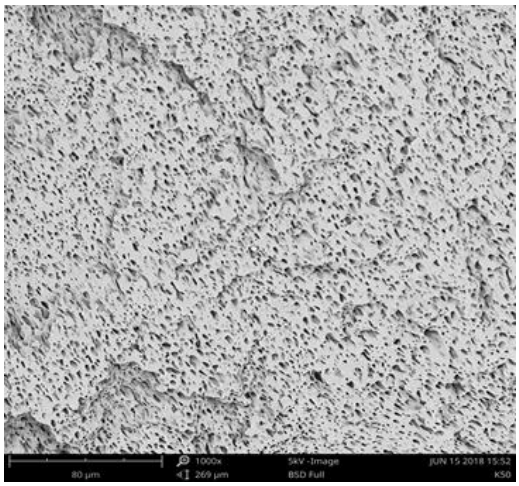


Rysunek 13 Obraz (SEM) pozostałości poekstrakcyjnej poliuretano-asfaltu typu 75ASF/25P-OR-MDI (pow. x1000)

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 14 Morfologia powierzchni (SEM) poliuretano-asfaltu typu 50ASF/50P-OR-MDI przed ekstrakcją (pow. x1000)



Rysunek 15 Obraz (SEM) pozostałości poekstrakcyjnej poliuretano-asfaltu typu 50ASF/50P-OR-MDI (pow. x1000)

Na rysunku 12 przedstawiającym morfologię 75ASF/25P-OR-MDI można zaobserwować, ze próbka ta stanowi układ dwufazowy o strukturze dwóch wzajemnie przenikających się faz. Pozostałość po ekstrakcji toluenem tej próbki tworzy kuliste struktury poliuretanowe (co zostało również zinterpretowane z wykorzystaniem FTIR-ATR - rysunek 11) o średnicach rzędu 1-10 µm (rysunek 13). Pozostałość poekstrakcyjna próbki 75ASF/25P-OR-MDI miała postać brązowego proszku, a ekstrakt był koloru czarnego.

Natomiast z badań SEM wynika, że próbka 50ASF/50P-OR-MDI (rysunek 14) jest też układem dwufazowym, ale w tym przypadku można wyróżnić fazę ciągłą i fazę rozproszoną o kształcie sferycznym wielkości rzędu 2-4 µm, równomiernie rozmieszczoną w fazie ciągłej. Morfologia tej próbki po ekstrakcji toluenem (rysunek 15) wskazuje, że fazę rozproszoną stanowi asfalt, który został rozpuszczony w toluenie (obecne pory po działaniu toluenem), a fazę ciągłą stanowi poliuretan (ta składowa morfologii została zachowana po działaniu toluenem na próbkę, ponieważ poliuretan nie rozpuszcza się w toluenie). Pozostałość poekstrakcyjna próbki 50ASF/50P-OR-MDI była koloru czarnego i wykazywała właściwości elastyczne.

Wyniki analiz SEM w powiązaniu z analizą składu próbek FTIR-ATR (rysunki 10-11) oraz ilością frakcji żelowej (tabela 14) wskazują, że w próbce 50ASF/50P-OR-MDI, zawierającej większą ilość ciekłego MDI i OR, mogła zajść reakcja pomiędzy grupami izocyjanianowymi a składnikami grupowymi asfaltu, a zatem miała miejsce modyfikacja chemiczna asfaltu.

11.1.3 Charakterystyka oddziaływań ciekłego MDI względem granulatu gumowego (CR)

Badania wykonano z zastosowaniem trzech rodzajów CR: niewygrzewanego (przechowywanego w 20C°) i wygrzewanego do stałej masy w 70ºC lub 100ºC. Celem tych badań było określenie czy pod wpływem wysokiej temperatury na powierzchni ziaren CR mogą

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

zostać wytworzone reaktywne grupy względem ciekłego MDI lub czy może nastąpić migracja reaktywnych dodatków znajdujących się w CR (przyspieszaczy wulkanizacji, zmiękczaczy, aktywatorów) na jego powierzchnię. Reaktywność CR wyznaczono na podstawie zmiany zawartości wolnych grup -NCO w badanych układach, względem próbek odniesienia (bez CR), które wyznaczono metodą miareczkowania (rozdz. 10.1). Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 15.

Tabela 15 Wpływ temperatury wygrzewania CR na ilość przereagowanych z nim grup izocyjanianowych

Temperatura wygrzewania CR [ºC]	Ilość grup -NCO przereagowanych z CR (%)
20 (niewygrzewany)	27,7
70	33,2
100	40,6

W oparciu o dane przedstawione w tabeli 15 można stwierdzić, że wzrost temperatury wygrzewania CR powoduje zwiększenie jego reaktywności względem ciekłego MDI. Objawia się to zwiększeniem ilości przereagowanych w próbkach grup -NCO. CR wygrzewany w temperaturze 100°C charakteryzuje się najwyższym stopniem przereagowania z ciekłym MDI. Wynik ten można tłumaczyć możliwością tworzenia się reaktywnych grup na powierzchni ziaren CR na drodze utleniania. Ponadto, istnieje możliwość migracji reaktywnych związków (przyspieszaczy wulkanizacji, aktywatorów czy plastyfikatorów) z wnętrza ziaren CR na jego powierzchnię.

Uzyskane wyniki badań jasno wskazują, że istnieje możliwość zachodzenia reakcji chemicznych pomiędzy CR i ciekłym MDI. Biorąc pod uwagę fakt, że ciekły MDI jest również reaktywny względem asfaltu (rozdz. 11.1.2) przypuszcza się, że ciekły MDI może związać chemicznie CR z asfaltem, co wpłynie na poprawę stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych.

11.1.4 Właściwości kompozycji gumowo-olejowych (KGO)

W rozdziale tym omówiono właściwości kompozycji gumowo-olejowych, powstałych w wyniku termo-mechanicznego przetworzenia CR z OR, dodawanym do CR w ilości 0, 5 lub 10% mas. (KGO0, KGO5 i KGO10).

Celem porównania właściwości KGO oraz CR, opisywanych w tym rozdziale było sprawdzenie w jakim stopniu termo-mechaniczne przetworzenie CR wpływa na degradację zawartej w nim gumy oraz sprawdzenie czy olej rycynowy (OR) może zostać związany chemicznie z CR pod wpływem wysokiej temperatury (180°C) i wysokich sił ścinających.

11.1.4.1 Zawartość frakcji żelowej ($F_ż$)

W tabeli 16 przedstawiono wyniki badań zawartości $F_ż$ w kompozycjach gumowo-olejowych (KGO0, KGO5 i KGO10) oraz w CR po ich ekstrakcji toluenem. Im mniejsza ilość $F_ż$, tym bardziej zdegradowana i mniej usieciowana struktura gumy, a tym bardziej efektywny

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

proces jej termo-mechanicznego przetworzenia. Biorąc pod uwagę fakt, że toluen może ekstrahować OR zawarty w KGO5 i KGO10, trudno byłoby porównać stopień zdegradowania i usieciowania struktury gumy zawartej w KGO5 i KGO10 z CR i KGO0. Dlatego zawartość frakcji żelowej w próbkach KGO5 i KGO10 wyznaczono w odniesieniu do ich całkowitych mas oraz w odniesieniu tylko do masy gumy w tych kompozycjach, bez uwzględnienia masy OR.

Tabela 16 Wpływ ilości oleju rycynowego w kompozycjach gumowo-olejowych na ilość ich frakcji żelowej

Kod próbki	Zawartość frakcji żelowej [% mas.]	
	W odniesieniu do masy próbki	W odniesieniu do masy gumy*
CR	89,2	-
KGO0	76,0	-
KGO5	73,5	77,4
KGO10	68,2	75,8

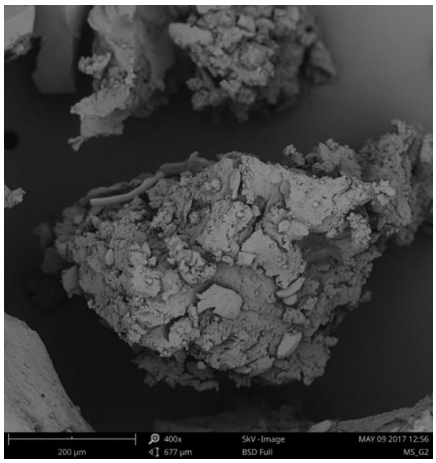
*Wartość nie uwzględniająca masy OR

Uzyskane w tych badaniach wyniki (tabela 16) wskazują, że termo-mechaniczne przetworzenie gumy wpływa na zmniejszenie ilości zawartej w nim frakcji żelowej (Fż) (nierozpuszczalnej) o ok. 13% mas. Spowodowane jest to działaniem sił ścinających i zastosowaniem podwyższonej temperatury podczas przetwarzania CR. Dzięki temu następuje rozerwanie wiązań sieciujących występujących w strukturze gumy i częściowe zniszczenie (degradacja) łańcuchów głównych kauczuków obecnych w CR. Ponadto, zastosowanie podwyższonej temperatury w procesie otrzymywania KGO powoduje migrację plastyfikatorów i napełniaczy z gumy na jej powierzchnię, co również może wpływać na zwiększenie zawartości frakcji rozpuszczalnej w KGO. Ponadto, wyniki badań zawartości $F_ż$ dla KGO5 i KGO10 wskazują, że olej rycynowy został wyekstrahowany przez toluen. W związku z tym należy stwierdzić, że podczas termo-mechanicznego przetworzenia kompozycji gumowo-olejowych nie zachodzi chemiczne związanie OR z CR. Zatem OR pełni jedynie rolę plastyfikatora CR w procesie otrzymywania KGO.

11.1.4.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

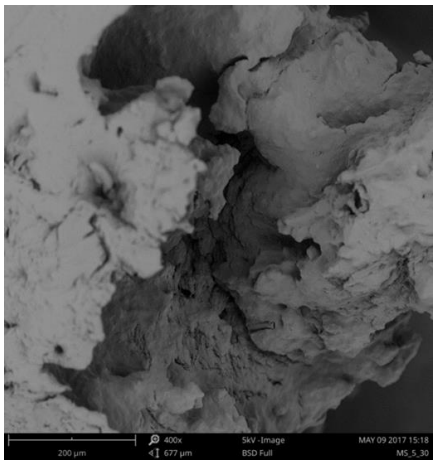
Na rysunkach 16-19 przedstawiono wykonane techniką SEM zdjęcia mikroskopowe granulatu gumowego (CR) oraz kompozycji gumowo-olejowych (KGO0, KGO5 i KGO10).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

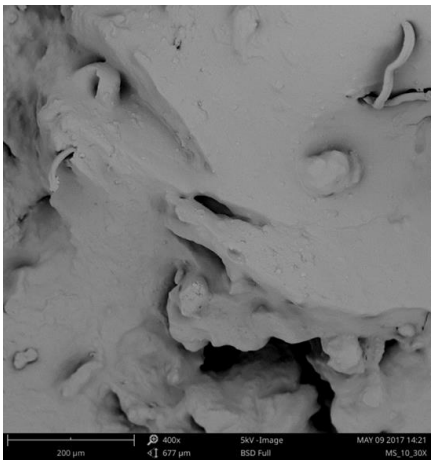


Rysunek 16 Fotografia SEM granulatu gumowego CR (pow x400)

Rysunek 17 Fotografia SEM kompozycji gumowo-olejowej KGO0 (pow x400)



Rysunek 18 Fotografia SEM kompozycji gumowo-olejowej KGO5 (pow x400)



Rysunek 19 Fotografia SEM kompozycji gumowo-olejowej KGO10 (pow x400)

Nieprzetworzony CR, widoczny na rysunku 16 charakteryzuje się poszarpaną, nierówną powierzchnią, która powstała na skutek rozdrabniania opon samochodowych za pomocą granulatora firmy Kahl z płaską matrycą i rolkami zagęszczającymi (rozdz. 1.1 i 6.2). W wyniku poddania CR termo-mechanicznemu przetworzeniu uzyskano KGO0 (rysunek 17), którego powierzchnia jest gładsza w porównaniu do nieprzetworzonego CR. Przetwarzanie CR następowało w podwyższonej temperaturze (180°C), w komorze mieszalnika-gniotownika Brabender. Pod wpływem temperatury, ziarna CR stały się bardziej plastyczne. Ponadto, działanie rotorów mieszająco-ugniatających w komorze mieszania spowodowało ściskanie ziaren CR. Dlatego ich powierzchnia jest bardziej gładka niż powierzchnia nieprzetworzonego CR. Z kolei obecność OR w KGO5 i KGO10 (rysunki 18-19) wpływa na uplastycznienie (zmiękczenie przez OR) zawartej w nich gumy. Dodatkowo guma zawarta w KGO5 i KGO10 uległa spęcznieniu olejem rycynowym. Dlatego KGO5 i KGO10 charakteryzują jeszcze bardziej gładką powierzchnią w porównaniu do KGO0. Najbardziej gładka powierzchnia została zaobserwowana w przypadku KGO10, ponieważ do jej otrzymania zastosowano największą

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

ilość OR. W związku z tym guma zawarta w KGO10 zaabsorbowała najwięcej OR (większy stopień spęcznienia gumy przez OR w porównaniu do KGO5). Warto także w tym miejscu podkreślić znaczenie pęcznienia CR zawartego w KGO5 i KGO10 w kontekście modyfikacji nimi asfaltu. Jak już wspomniano w części literaturowej (rozdz. 1 i 3), jedną z niedogodności modyfikacji asfaltu za pomocą CR jest ich wysoka lepkość dynamiczna, spowodowana absorpcją frakcji matlenowych z asfaltu przez ziarna CR. Jeżeli jednak asfalt zostanie zmodyfikowany za pomocą KGO5 lub KGO10, ziarna gumy, które już uległy spęcznieniu przez OR nie będą pochłaniały frakcji maltenowych z asfaltu. Dzięki temu asfalty modyfikowane za pomocą KGO5 i KGO10 mogą charakteryzować się niższą lepkością dynamiczną w porównaniu do asfaltów modyfikowanych nieprzetworzonym CR.

11.1.5 Podsumowanie rozdziału 11.1

Uzyskane wyniki badań wykazały, że ciekły MDI w porównaniu do stałego MDI, charakteryzuje się polepszonymi właściwościami termicznymi podczas jego wygrzewania w 180°C przez 60 minut, tj. w warunkach prowadzenia modyfikacji asfaltu. Na podstawie rezultatów analizy TGA stwierdzono, że w 180°C następuje ubytek masy ciekłego MDI wynoszący 4,5% oraz ubytek masy dla stałego MDI równy 35%. Ponadto, wygrzewanie ciekłego i stałego MDI przez 60 minut w 180°C wpływa na ubytek mas próbek wynoszący kolejno 0,37% mas. i 0,49% mas., co wskazuje, że ciekły MDI jest mniej lotny. Dodatkowo, wygrzewanie stałego MDI spowodowało zmniejszenie ilości zawartych w nim grup –NCO z 33,4 do 32,7%. Ponadto, wygrzewanie ciekłego MDI spowodowało wzrost ilości zawartych w nim grup –NCO z 28,1 do 28,5%. W związku z powyższym, w dalszych etapach badań, jako modyfikator asfaltu stosowano ciekły MDI. Koncepcja użycia ciekłego MDI do modyfikacji asfaltu została skonsultowana z technologami firmy Lotos Sp. z. o.o. i ustalono, że podejście to jest uzasadnione technologicznie.

Otrzymanie i przebadanie właściwości modelowych układów poliuretanu typu P-OR-MDI oraz poliuretano-asfaltów typu 50ASF/50P-OR-MDI i 75ASF/25P-OR-MDI pozwoliło na wykazanie reaktywności ciekłego MDI względem asfaltu, a także względem oleju rycynowego (OR), który w dalszej części pracy będzie wykorzystywany do otrzymywania kompozycji gumowo-olejowych (KGO), stosowanych jako modyfikatory asfaltu.

Wyniki badań dotyczące określenia reaktywności granulatu gumowego względem ciekłego MDI dowodzą, że CR wykazuje powinowactwo chemiczne względem grup NCO. Natomiast wzrost temperatury wygrzewania granulatu gumowego w zakresie 20-100 ºC powoduje wzrost jego reaktywności względem ciekłego MDI. Objawia się to większą ilością grup izocyjanianowych, które reagują z CR. Przyjmując założenie, że ciekły MDI reaguje zarówno z asfaltem jak i z CR można przypuszczać, że w wyniku modyfikacji lepiszczy

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

gumowo-asfaltowych ciekłym MDI nastąpi chemiczne związanie ziaren CR z asfaltem za pośrednictwem ciekłego MDI, co wpłynie na poprawę stabilności uzyskanych lepiszczy.

Pokazano również, że kompozycje gumowo-olejowe (KGO), otrzymywane w wyniku termo-mechanicznego przetworzenia CR w obecności OR, pełniącego funkcję plastyfikatora CR, charakteryzują się bardziej zdegradowaną i mniej usieciowaną strukturą w porównaniu do nieprzetworzonego CR. Dzięki temu asfalty modyfikowane przy ich udziale mogą odznaczać się polepszoną stabilnością w porównaniu do asfaltów modyfikowanych nieprzetworzonym CR. Ponadto, zastosowanie OR w procesie otrzymywania KGO wpływać będzie na zmniejszenie lepkości lepiszczy uzyskiwanych przy ich udziale.

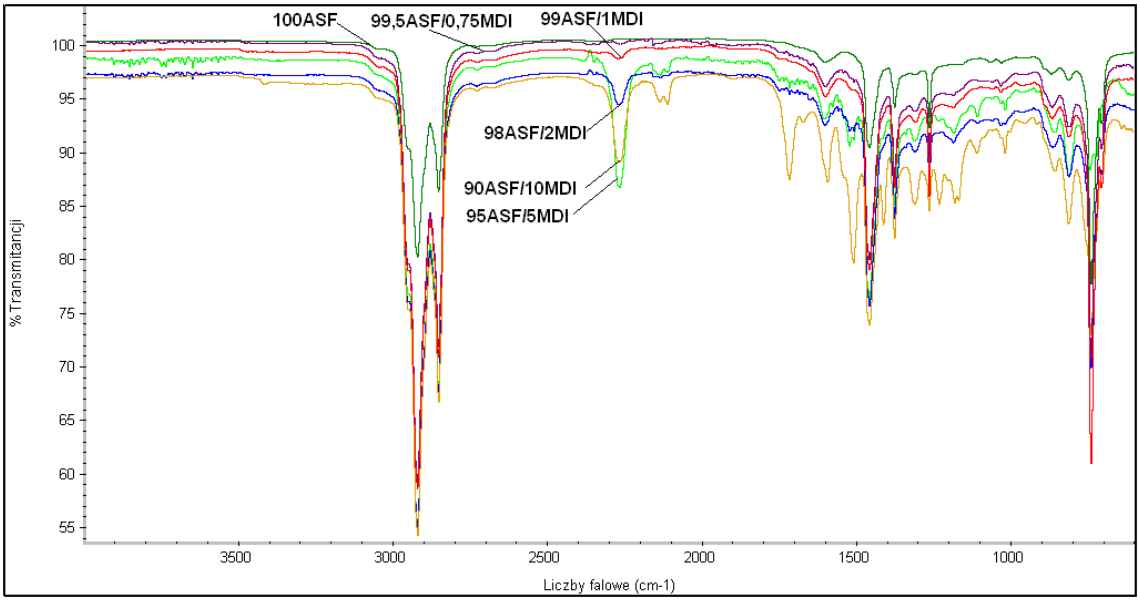
11.2 Właściwości asfaltów modyfikowanych ciekłym MDI

Wykonano modyfikacje lepiszczy asfaltowych za pomocą ciekłego MDI, dodawanego w ilości 0,4-10,0% mas. Z ekonomicznego punktu widzenia oraz ze względów użytkowych, modyfikacja asfaltów za pomocą 10% mas. ciekłego MDI jest niekorzystna. Jednak po wykonaniu analizy FTIR-ATR modelowych poliuretano-asfaltów typu 75ASF/25P-OR-MDI i 50ASF/50P-OR-MDI (rozdz. 11.1.2.1) wiadomo, że stosując zbyt małe ilości modyfikatora, zmiany w strukturze zmodyfikowanego nim asfaltu mogą być niewykrywalne przez urządzenia pomiarowe. W związku z powyższym, asfalt modyfikowany za pomocą 10% mas. został zbadany tylko pod kątem DSC i FTIR-ATR, a wszystkie inne badania wykonano dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 0,4-5,0% mas.

11.2.1 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR-ATR)

Na rysunku 20 przedstawiono widma uzyskane w badaniach spektroskopowych FTIR-ATR asfaltów zmodyfikowanych za pomocą 0,75-10,00% mas. ciekłego MDI.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 20 Wyniki badań spektroskopowych (FTIR-ATR) dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 0,75-10,00% mas. ciekłego MDI

Na rysunku 20, na którym przedstawiono wyniki badań spektroskopowych lepiszczy asfaltowych zmodyfikowanych ciekłym MDI zaobserwować można intensywne pasma absorpcji znajdujące się w zakresie 2850-2950 cm^{-1}. Odpowiadają one drganiom rozciągającym wiązań C-H, które obecne są w pierścieniach aromatycznych, występujących w strukturze asfaltu i ciekłego MDI. Pasma przy 1460 cm^{-1} prawdopodobnie należą do drgań deformacyjnych asymetrycznych wiązań C-H. Pasmo widoczne przy liczbie falowej ok. 1590 cm^{-1} przypisać można drganiom rozciągającym wiązań C=C węglowodorów aromatycznych. Drgania deformacyjne wiązań C-H występujące w związkach zarówno alifatycznych jak i aromatycznych ukazane są jako pasma w zakresie 610-990 cm^{-1}. Na widmach asfaltów zawierających 0,75-5,00% mas. brak jest pasm absorpcyjnych przy ok. 1700cm^{-1} (charakterystycznych dla drgań rozciągających grupy karbonylowej C=O) i przy ok. 3400 cm^{-1} (odpowiadających drganiom rozciągającym wiązań N-H), świadczących o obecności wiązań uretanowych w zmodyfikowanym asfalcie. Jednak pasma te są widoczne na widmie przedstawiającym strukturę asfaltu zawierającego 10% mas. ciekłego MDI. Można więc stwierdzić, że reaktywne grupy –NCO w ciekłym MDI reagują grupami funkcyjnymi (-OH, -COOH, -SH i >NH) asfaltu. W związku z tym należy stwierdzić, że dodając do asfaltu ilość ciekłego MDI do 5% mas., nie można udowodnić zachodzenia reakcji chemicznych z zastosowaniem techniki FTIR-ATR. W przypadku widm spektroskopowych asfaltów modyfikowanych za pomocą 0,75-10,00% mas. ciekłego MDI występują pasma absorpcji grupy –NCO w zakresie ok. 2275 cm^{-1}. Oznacza to, że grupy te nie uległy całkowitemu przereagowaniu z asfaltem. Wynika z tego, że w tych lepiszczach ciekły MDI został użyty w nadmiarze w stosunku do reaktywnych grup obecnych w asfalcie. Należy jednak wskazać, że w lepiszczu zmodyfikowanym za pomocą 0,75% mas. MDI, pasmo absorpcji grupy -NCO jest bardzo słabe. W związku z tym, optymalną ilością do

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

modyfikacji asfaltu za pomocą ciekłego MDI jest 0,75 % mas. Taka ilość powoduje, że wszystkie reaktywne grupy zawarte w asfalcie są w stanie przereagować z MDI, nie pozostawiając zbyt dużej ilości niezwiązanych grup –NCO, które mogą wpłynąć na pogorszenie właściwości fizyko-mechanicznych zmodyfikowanego asfaltu. Ponadto, w przypadku widm FTIR-ATR dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 5% i 10% mas. zaobserwowano pasmo absorpcyjne przy 2100cm^{-1}, świadczące o obecności karbodiimidów w tych asfaltach.

11.2.2 Lepkość dynamiczna

Lepkość dynamiczna asfaltów jest istotnym parametrem, bowiem przy zbyt wysokiej wartości tego parametru (powyżej 2 Pa·s, w 180°C), przepompowywanie asfaltu za pomocą systemu rurociągów przy użyciu typowych pomp stosowanych w zakładach przerobu ropy naftowej jest utrudnione. Zgodnie ze wskazówkami firmy LOTOS Asfalt Sp. z o.o., z którą współpracowano w ramach prac badawczych, lepkość dynamiczna zmodyfikowanego asfaltu bezwzględnie nie może przekraczać 2 Pa·s w 180°C. Natomiast z ekonomicznego i technicznego punktu widzenia, wskazane jest opracowanie asfaltów modyfikowanych o lepkości dynamicznej nie wyższej niż 1 Pa·s w temperaturze 180°C.

Wyniki badań lepkości dynamicznej dla asfaltów zawierających 0,4-5,0% mas. ciekłego MDI przedstawiono w tabeli 17.

Tabela 17 Wyniki badań lepkości dynamicznej asfaltów modyfikowanych za pomocą różnej ilości ciekłego MDI

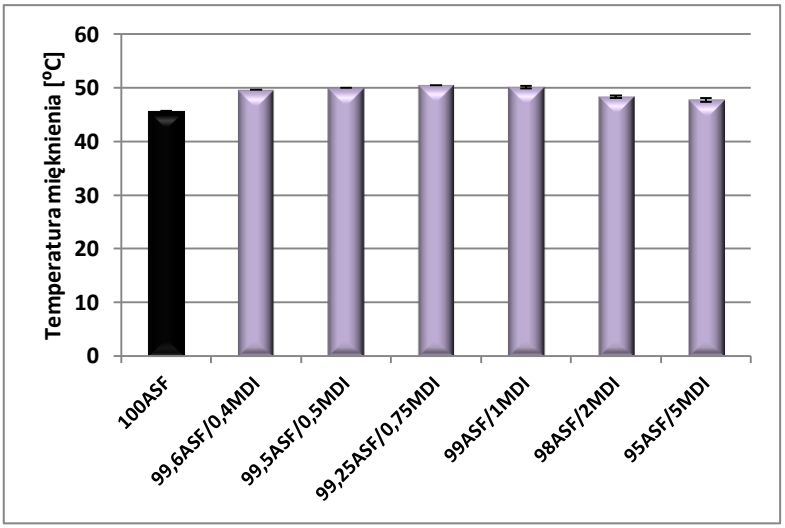
Kod próbki	Lepkość dynamiczna w 180ºC [Pa·s]
100ASF	0,07
99,6ASF/0,4MDI	0,04
99,5ASF/0,5MDI	0,04
99,25ASF/0,75MDI	0,04
99ASF/1MDI	0,05
98ASF/2MDI	0,04
95ASF/5MDI	0,04

Na podstawie wyników badań zamieszczonych w tabeli 17 można stwierdzić, że lepkość dynamiczna asfaltu modyfikowanego ciekłym MDI jest w każdym przypadku nieznacznie mniejsza niż lepkość asfaltu niemodyfikowanego. Dlatego uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że tak zmodyfikowany asfalt mógłby być otrzymywany w rafineriach nie powodując awarii instalacji do przepompowywania lepiszcza.

11.2.3 Temperatura mięknienia

Wyniki badań temperatury mięknienia asfaltów modyfikowanych za pomocą ciekłego MDI przedstawiono na rysunku 21.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



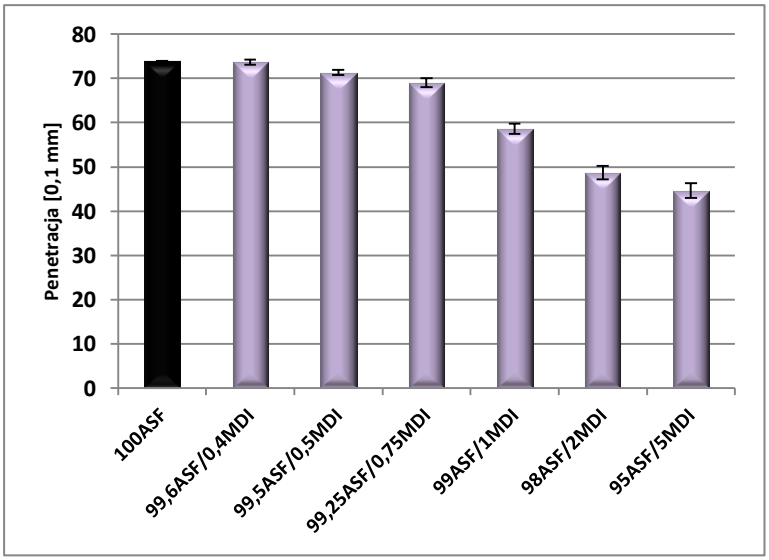
Rysunek 21 Wpływ ilości dodatku ciekłego MDI do asfaltu na zmianę jego temperatury mięknienia

W oparciu o dane przedstawione na powyższym rysunku można stwierdzić, że dodatek ciekłego MDI do asfaltu w zakresie 0,40-0,75% mas. wpływa nieznacznie na utwardzenie zmodyfikowanego lepiszcza, co objawia się niewielkim wzrostem jego temperatury mięknienia z 45,7 do 50,5°C. W przypadku asfaltów zawierających 0,40-0,5% mas., wzrost ich temperatury mięknienia świadczy o przereagowaniu grup –NCO (obecnych w ciekłym MDI) z grupami występującymi w strukturze asfaltu. Dzięki wykonaniu analizy FTIR-ATR (rysunek 20) wiadomo, że nie wszystkie grupy -NCO przereagowały z asfaltem przy zastosowaniu ciekłego MDI w ilości 0,75% mas. Jednak ilość nieprzereagowanego ciekłego MDI jest na tyle mała, że nie wpływa na obniżenie temperatury mięknienia lepiszcza. Natomiast dalsze zwiększanie ilości ciekłego MDI w asfalcie do 5% mas. powoduje obniżenie jego temperatury mięknienia do ok. 47,8°C. Związane jest to z obecnością w tych lepiszczach znacznego nadmiaru MDI (rysunek 20), który nie przereagował z asfaltem. Spowodowało to zmiękczenie lepiszcza przez nieprzereagowany ciekły MDI, objawiające się spadkiem jego temperatury mięknienia.

11.2.4 Penetracja

Wpływ ilości ciekłego MDI na penetrację lepiszczy asfaltowych po homogenizacji przedstawiono na rysunku 22.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



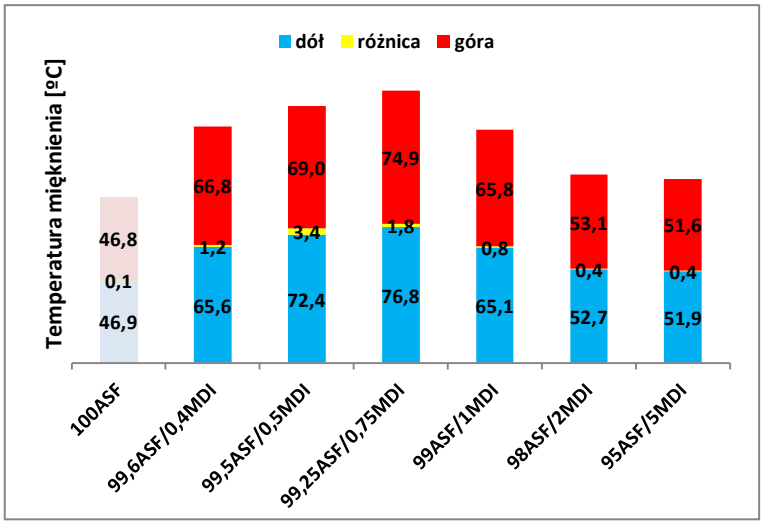
Rysunek 22 Wpływ ilości dodatku ciekłego MDI do asfaltu na zmianę jego penetracji

Dane przedstawione na wykresie wskazują, że wzrost zawartości ciekłego MDI w asfalcie powoduje spadek penetracji uzyskanych lepiszczy z 74 do 46 [0,1 mm]. Obniżenie penetracji zmodyfikowanych lepiszczy jest tożsame ze wzrostem ich twardości. Zazwyczaj, obniżenie penetracji zmodyfikowanych asfaltów jest równoznaczne ze wzrostem ich temperatury mięknienia. W przypadku asfaltów zawierających 0,40-0,75% mas. ciekłego MDI, zależność ta jest zachowana. Jednak wartości penetracji i temperatury mięknienia asfaltów modyfikowanych za pomocą 1-5% mas. ciekłego MDI jednocześnie maleją ze wzrostem ilości modyfikatora izocyjanianowego. Można to wytłumaczyć obecnością w tych asfaltach nadmiernej ilości grup –NCO (obecnych w ciekłym MDI). Nieprzereagowane z asfaltem grupy -NCO wpłynęły na zmiękczenie lepiszcza, a tym samym obniżenie jego temperatury mięknienia. Z kolei w przypadku penetracji, niezwiązane grupy –NCO przereagowały z wodą, w której próbki były termostatowane przed badaniem przez 60-90 minut (rozdz. 10.7). W ten sposób na powierzchni badanych próbek utworzyła się twarda warstwa polimoczników powstałych w wyniku przereagowania ciekłego MDI z wodą, co spowodowało obniżenie penetracji tych próbek.

11.2.5 Stabilność (test tubowy)

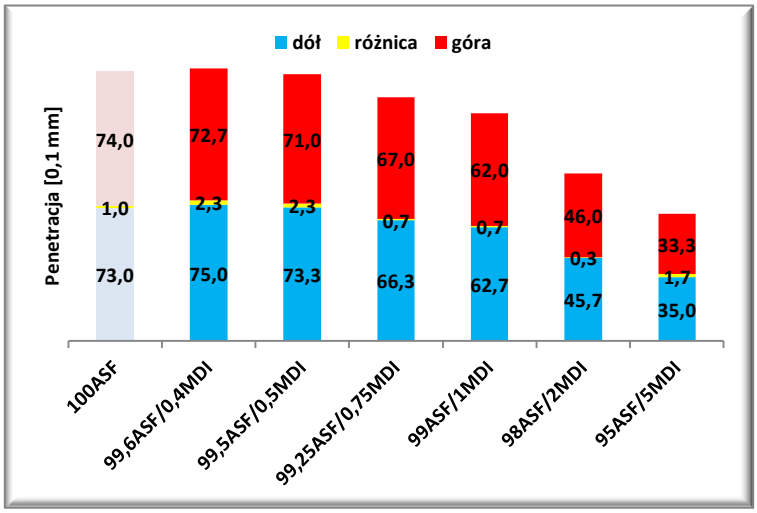
Oceny stabilności asfaltów modyfikowanych ciekłym MDI podczas ich magazynowania dokonano z zastosowaniem testu tubowego. Na rysunku 23 przedstawiono wpływ ilości ciekłego MDI na zmianę temperatury mięknienia lepiszczy po teście stabilności, z kolei na rysunku 24 zaprezentowano wpływ ilości ciekłego MDI na zmianę penetracji lepiszczy po teście stabilności. Określenia „góra” i „dół” oznaczają, że próbka została pobrana kolejno z górnej i z dolnej części tubki, w której lepiszcze było wygrzewane w 180°C przez 72 godziny (rysunek 4).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 23 Wpływ ilości dodatku ciekłego MDI do asfaltu na jego stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia

Analizując wyniki przedstawione na rysunku 23 można zauważyć, że w przypadku modyfikacji asfaltu za pomocą 0,40-0,75% mas. ciekłego MDI jego temperatura mięknienia wzrasta, po czym maleje ze zwiększeniem ilości ciekłego MDI w zakresie 1-5% mas. Można przypuszczać, że temperatura mięknienia asfaltów modyfikowanych ciekłym MDI w ilości 1-5% mas. maleje, ponieważ nieprzereagowane po homogenizacji grupy –NCO nadal nie uległy całkowitemu przereagowaniu z asfaltem po jego wygrzewaniu w 180°C przez 3 dni. Na podstawie wyników badań przedstawionych na rysunku 23 i normy PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04 stwierdzono, że wszystkie lepiszcza asfaltowe modyfikowane ciekłym MDI są stabilne w odniesieniu do temperatury mięknienia. Ponadto, wszystkie asfalty modyfikowane ciekłym MDI, poza próbką zawierającą 0,5% mas. ciekłego MDI, są także stabilne w odniesieniu do bardziej rygorystycznych TWT-PAD 2003.



Rysunek 24 Wpływ ilości dodatku ciekłego MDI do asfaltu na jego stabilność w odniesieniu do penetracji

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

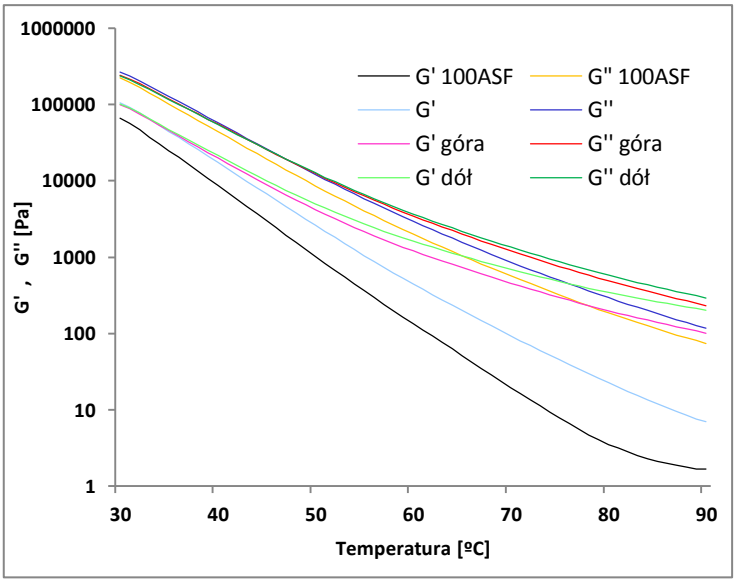
Otrzymane wyniki, zaprezentowane na rysunku 24 wskazują, że wzrost zawartości modyfikatora w lepiszczach asfaltowych powoduje korzystny spadek ich penetracji. Prawdopodobnie tak jak w przypadku temperatury mięknienia po teście stabilności, obniżenie penetracji asfaltów zawierających 1-5% mas. ciekłego MDI spowodowane jest przereagowaniem niezwiązanych z asfaltem grup –NCO z wodą, w której próbki były termostatowane przed badaniem penetracji. Zaś obniżenie penetracji ze wzrostem ilości ciekłego MDI (od 0,40 do 0,75% mas.) w asfalcie jest związane z przereagowaniem grup –NCO ze składnikami grupowymi asfaltu. W odniesieniu do penetracji asfaltów modyfikowanych ciekłym MDI stwierdzono, że wszystkie lepiszcza są stabilne w oparciu o TWT-PAD 2003, przy czym te zawierające 0,40-0,50% mas. są najmniej stabilne.

Podsumowując, wszystkie lepiszcza modyfikowane ciekłym MDI są stabilne w odniesieniu do normy PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04 i wszystkie lepiszcza (poza 99,5ASF/0,5MDI) są stabilne zgodnie z TWT-PAD 3003, w odniesieniu jednocześnie do temperatury mięknienia oraz penetracji.

11.2.6 Test dynamicznego ścinania (DSR)

Wykonano badania modułu zachowawczego (G'), modułu stratności (G") oraz zmierzono tangens kąta przesunięcia fazowego (tgδ) asfaltów modyfikowanego za pomocą 0,75% mas. ciekłego MDI, bezpośrednio po homogenizacji oraz po teście stabilności. Moduł zachowawczy (elastyczny) odnosi się do energii, która jest przekazywana i odzyskiwana podczas odkształcania próbki w czasie testu dynamicznego ścinania. Z kolei, moduł stratności (lepkościowy) oznacza energię użytą do zainicjowania płynięcia i przekształcania jej w ciepło podczas ścinania. Tangens kąta przesunięcia fazowego również charakteryzuje właściwości sprężyste asfaltu - im mniejsza wartość tego parametru, tym asfalt jest bardziej elastyczny i bardziej odporny na koleinowanie. Wyniki badań właściwości reologicznych asfaltu modyfikowanego ciekłym MDI, dodawanym w ilości 0,75% mas. przedstawiono na rysunkach 25-26.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



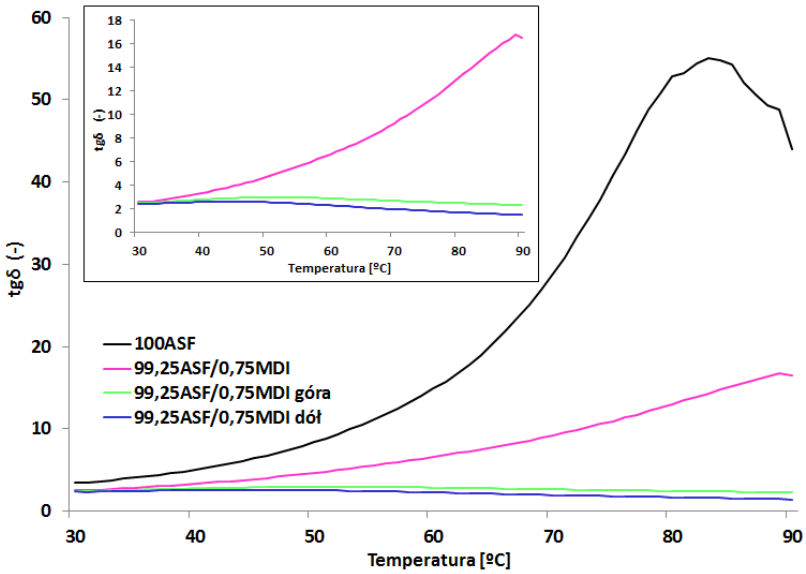
Rysunek 25 Wpływ temperatury na zmianę wartości modułu zachowawczego i stratności dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 0,75% mas. ciekłego MDI

Analizując dane zamieszczone na rysunku 25 można stwierdzić, że w przypadku wszystkich próbek wartości modułu zachowawczego jak i modułu stratności maleją wraz ze wzrostem temperatury. Jednak w odniesieniu do asfaltu niemodyfikowanego można wskazać, że asfalt modyfikowany MDI charakteryzuje się mniejszym spadkiem wartości modułów G' i G" ze wzrostem temperatury co wskazuje na zmniejszenie jego wrażliwości termicznej, co może mieć odzwierciedlenie w poprawie odporności tego typu lepiszcza asfaltowego na trwałe odkształcenia i koleinowanie w wysokich temperaturach, a także zmniejszenie jego kruchości w niskich temperaturach.

Z przeprowadzonych badań, które zostały zilustrowane na rysunku 25 można wywnioskować również, że wartości modułu zachowawczego (G') i modułu stratności (G") dla asfaltu niemodyfikowanego, modyfikowanego zbadanego po homogenizacji i modyfikowanego zbadanego po teście stabilności różnią się od siebie. We wszystkich przypadkach wartości G' są niższe niż wartości G", co wskazuje, że asfalty te zachowują się jak lepka ciecz i są mało odporne na odkształcenia. Jednak w przypadku asfaltu niemodyfikowanego różnica w wartościach G' i G" jest znacznie większa niż w przypadku asfaltów modyfikowanych za pomocą 0,75% mas. ciekłego MDI, zwłaszcza w temperaturach wyższych niż 50-60°C. W związku z tym, dodatek ciekłego MDI do asfaltu wpływa na poprawę jego właściwości sprężystych w tych temperaturach, a tym samym na zwiększenie jego odporności na odkształcenia trwałe. Asfalt modyfikowany 0,75% mas. ciekłego MDI, po teście stabilności charakteryzuje się wyższymi wartościami G' i bardziej zbliżonymi do G" w porównaniu do asfaltu zawierającego 0,75% mas. ciekłego MDI, badanego po homogenizacji. Jak już wspomniano w rozdziale 11.2.1, grupy –NCO w ciekłym MDI, dodawanym do asfaltu w ilości

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

0,75% mas. nie reagują całkowicie z asfaltem podczas modyfikacji, co potwierdza obecność pasma absorpcji przy 2275cm^{-1} na widmie spektroskopowym dla tego asfaltu. Można więc stwierdzić, że wygrzewanie asfaltu modyfikowanego ciekłym MDI w 180°C przez 72 godziny podczas testu stabilności powoduje całkowite przereagowanie ciekłego MDI z asfaltem. Dlatego wartości G' są wyższe dla asfaltu modyfikowanego 0,75% mas. ciekłego MDI po teście stabilności niż po homogenizacji. Dodatkowo małe różnice w wartościach G' (oraz G") pomiędzy górną i dolną częścią zmodyfikowanego lepiszcza świadczą o tym, że asfalt modyfikowany ciekłym MDI jest nie tylko stabilny pod kątem temperatury mięknienia i penetracji, ale także pod względem właściwości reologicznych.



Rysunek 26 Wpływ temperatury na zmianę tangensa kąta przesunięcia fazowego dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 0,75% mas. ciekłego MDI

Wyniki badań tangensa kąta przesunięcia fazowego (tgδ), przedstawione na rysunku 26 wskazują, że dodatek ciekłego MDI do asfaltu wpływa na poprawę jego właściwości elastycznych, a tym samym zwiększenie jego odporności na koleinowanie. Ponadto, porównując wartości tgδ uzyskane dla asfaltów modyfikowanych 0,75% mas. ciekłego MDI po homogenizacji i po teście stabilności stwierdzono, że zmodyfikowany asfalt po teście stabilności jest bardziej elastyczny (niższe wartości tgδ). Zbliżone wartości tgδ dla górnej i dolnej części zmodyfikowanego asfaltu dowodzą również, że lepiszcze odznacza się stabilnością podczas jego przechowywania w podwyższonej temperaturze.

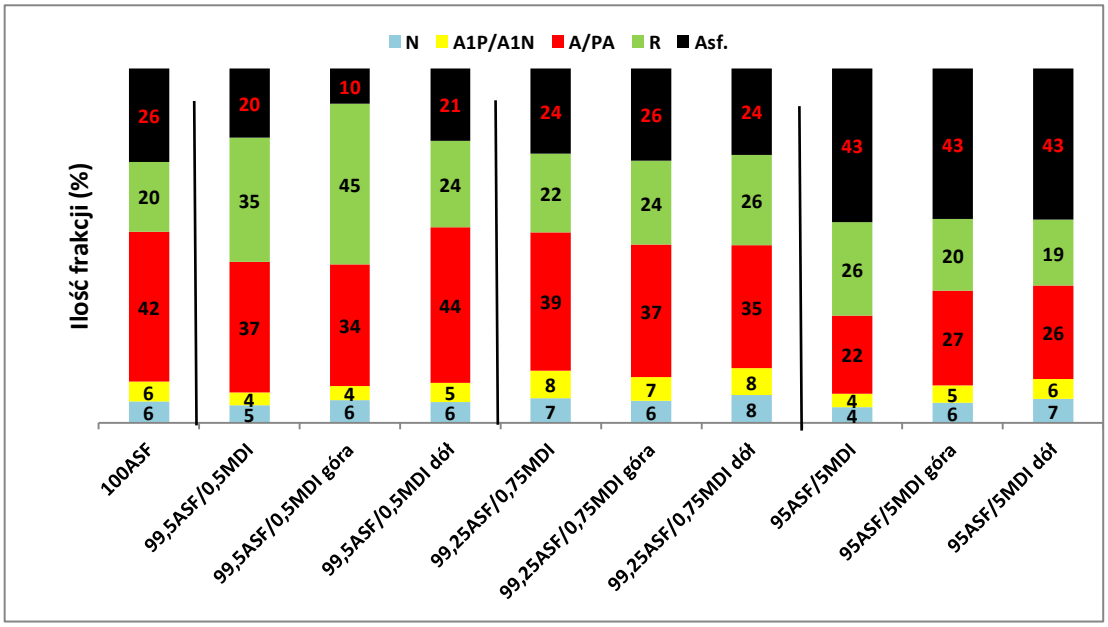
11.2.7 Chromatografia cienkowarstwowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (TLC-FID)

W celu określenia wpływu dodatku ciekłego MDI do asfaltu na zmianę jego składu grupowego, wykonano badanie TLC-FID, którego wyniki przedstawiono na rysunku 27. Badaniu poddano próbki asfaltów zmodyfikowanych za pomocą 0,50; 0,75 i 5,00% mas. ciekłego MDI,

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

pobranych bezpośrednio po homogenizacji oraz po teście tubowym. Dzięki temu badaniu wyodrębniono z asfaltu 5 następujących składników grupowych:

- Frakcja N - węglowodory nasycone,
- Frakcja A1-P/A1-N – jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne, nisko polarne, wysoko podstawione grupami alifatycznymi (A1-P) i jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne wysoko podstawione grupami naftenowymi (A1-N),
- Frakcja A/PA – węglowodory aromatyczne i poliaromatyczne,
- Frakcja R - żywice (związki polarne),
- Frakcja Asf. - asfalteny.



Rysunek 27 Wpływ ilości dodatku ciekłego MDI do asfaltu na zmianę jego składu grupowego

W oparciu o przeprowadzone badanie TLC-FID dla asfaltów po homogenizacji stwierdzono, że dodanie ciekłego MDI do asfaltu w ilości 0,50% mas. powoduje zachodzenie reakcji pomiędzy grupami –NCO (obecnymi w ciekłym MDI) i węglowodorami aromatycznymi i poliaromatycznymi (frakcja A/PA), w wyniku których powstają związki o zbliżonej strukturze do żywic (frakcja R). Dlatego w porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego, asfalt zawierający 0,50% mas. ciekłego MDI charakteryzuje się większą zawartości frakcji żywicznej i mniejszą zawartością frakcji A/PA. Zwiększanie ilości ciekłego MDI do 0,75-5,0% mas. w asfalcie powoduje dodatkowo zachodzenie reakcji frakcji żywicznej i poliaromatycznej z ciekłym MDI, na skutek czego powstają związki o wyższej masie cząsteczkowej i strukturze przypominającej frakcję asfaltenową (Asf.). Należy również zwrócić uwagę, że w przypadku asfaltów modyfikowanych za pomocą 0,75 lub 5,00% mas. ciekłego MDI brak jest znaczących różnic w składzie grupowym pomiędzy górną i dolną częścią lepiszcza po teście stabilności. Jednak w

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

przypadku asfaltu modyfikowanego za pomocą 0,50% mas. ciekłego MDI widoczne są różnice w ilościach poszczególnych frakcji dla górnej i dolnej części lepiszcza, po teście stabilności. Fakt ten tłumaczy większą różnicę w penetracji i temperaturze mięknienia pomiędzy górną i dolną częścią lepiszcza dla asfaltu zawierającego 0,50% mas. ciekłego MDI w porównaniu do pozostałych lepiszczy modyfikowanych innymi ilościami ciekłego MDI.

11.2.8 Podsumowanie rozdziału 11.2

Wyniki badań lepkości dynamicznej asfaltów modyfikowanych ciekłym MDI wykazały, że lepiszcza te charakteryzują się nieznacznie niższymi wartościami tego parametru, mieszczącymi się w zakresie 0,04-0,05 P·as, w porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego, którego lepkość dynamiczna wynosi 0,07 P·as.

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że modyfikowanie asfaltu ciekłym MDI wpływa na nieznaczne polepszenie jego właściwości fizyko-mechanicznych. Najwyższe wzrosty wartości temperatury mięknienia, w odniesieniu do asfaltu niemodyfikowanego zaobserwowano w przypadku próbek modyfikowanych za pomocą 0,50-1,00% mas. ciekłego MDI, a wartości tych temperatur wynosiły ok. 50,0-50,5ºC. Z kolei najniższą penetracją wynoszącą 45 [0,1 mm] charakteryzowało się lepiszcze modyfikowane za pomocą 5% mas. ciekłego MDI.

Wyniki badań stabilności wykazały, że wszystkie lepiszcza modyfikowane ciekłym MDI w ilości 0,4-5,0% mas. są stabilne w odniesieniu do normy PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04. Ponadto, wszystkie lepiszcza, z wyjątkiem asfaltu modyfikowanego przy udziale 0,5% mas. ciekłego MDI, są stabilne zgodnie z TWT-PAD 2003.

W oparciu o wyniki badań reologicznych wykonanych za pomocą reometru dynamicznego ścinania (DSR) stwierdzono, że lepiszcza modyfikowane za pomocą 0,75% mas. ciekłego MDI charakteryzują się polepszonymi właściwościami reologicznymi (niższymi wartościami kąta przesunięcia fazowego i wyższymi wartościami modułu zachowawczego względem asfaltu niemodyfikowanego, co świadczy o większej elastyczności tych lepiszczy).

W oparciu o wyniki badań chromatograficznych stwierdzono, że wzrost ilości ciekłego MDI w asfalcie wpływa na zmniejszenie w nim ilości frakcji poliaromatycznej i polarnej (żywice) przy jednoczesnym wzroście ilości frakcji asfaltenowej. Badania te dowodzą, że reaktywne grupy izocyjanianowe, obecne w ciekłym MDI reagują ze składnikami grupowymi asfaltu.

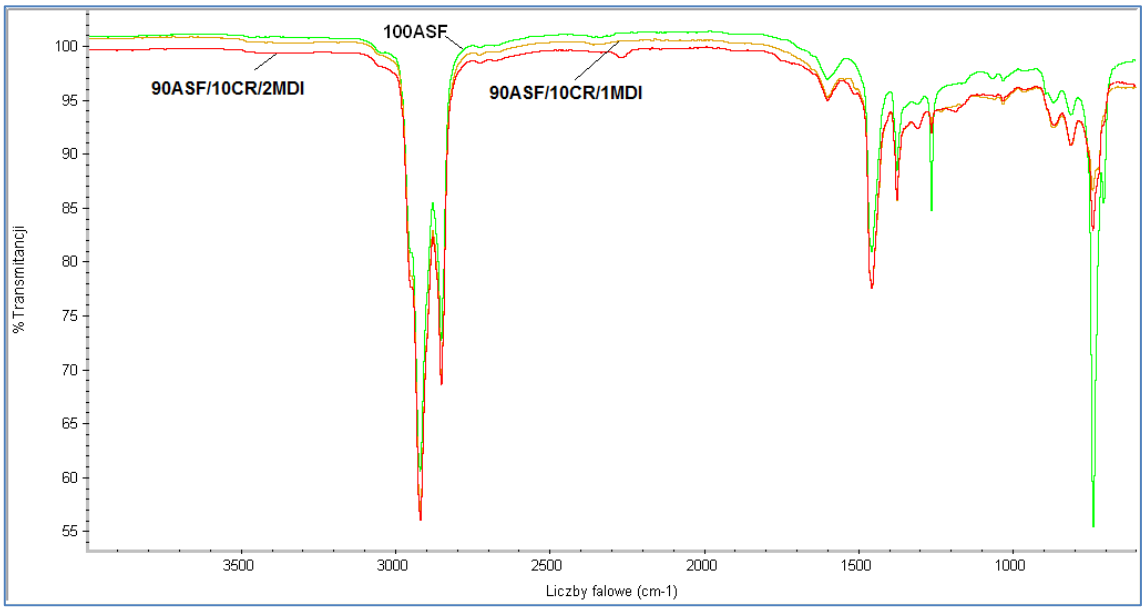
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

11.3 Właściwości asfaltów modyfikowanych ciekłym MDI oraz granulatem gumowym (CR)

W niniejszym rozdziale omówiono wpływ ilości ciekłego MDI na właściwości lepiszczy gumowo-asfaltowych. Próbki zbadano bezpośrednio po procesie ich homogenizacji, a także po teście stabilności. Wpływ ciekłego MDI i CR na właściwości zmodyfikowanych nimi lepiszczy scharakteryzowano w odniesieniu do właściwości asfaltu niemodyfikowanego oraz asfaltu zmodyfikowanego za pomocą 10% mas. CR.

11.3.1 Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR-ATR)

Badania spektroskopowe wykonano dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 10% mas. CR oraz ciekłego MDI, dodawanego w ilości 1-2% mas., a ich wyniki przedstawiono na rysunku 28.



Rysunek 28 Widma FTIR-ATR dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 10% mas. CR i 1-2% mas. ciekłego MDI

W oparciu o uzyskane wyniki badań spektroskopowych nie stwierdzono obecności pasma charakterystycznego dla drgań rozciągających wiązań >NH w zakresie 3200-3400 cm^{-1} ani pasma przy długości fali ok. 1700 cm^{-1}, odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy karbonylowej (C=O), które wskazują na obecność wiązań uretanowych w zmodyfikowanym asfalcie. Jednak należy podkreślić, że do asfaltu dodano małą ilość modyfikatorów, przez co reakcje zachodzące pomiędzy nimi nie są wykrywalne przez wykorzystywany w badaniach spektrofotometr. Potwierdzeniem zachodzenia reakcji pomiędzy asfaltem, CR i ciekłym MDI mogą być wyniki badań omówione w rozdziałach 11.1.2-11.1.3. Dodatkowo, w przypadku widma spektroskopowego dla 90ASF/10CR/2MDI zaobserwowano pasmo absorpcji przy 2250

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

cm^{-1}, charakterystyczne dla grup –NCO. Jest ono znacznie mniej intensywne niż dla 98ASF/2MDI (rozdz.11.2.1). Tego pasma nie zauważono dla 90ASF/10CR/1MDI. Może to również dowodzić, że zachodzą reakcje chemiczne pomiędzy ciekłym MDI, a asfaltem i CR.

11.3.2 Lepkość dynamiczna

Wyniki badań chrakteryzujące wpływ ilości ciekłego MDI na lepkość lepiszczy gumowo-asfaltowych, wyznaczoną po homogenizacji przedstawiono w tabeli 18.

Tabela 18 Lepkość dynamiczna asfaltów modyfikowanych za pomocą 10% mas. CR i różnej ilości ciekłego MDI

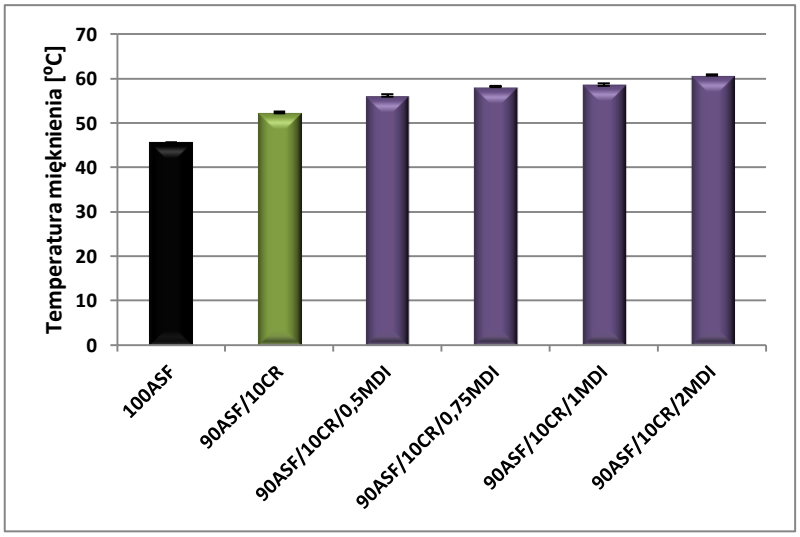
Kod próbki	Lepkość dynamiczna w 180ºC [Pa·s]
100ASF	0,07
90ASF/10CR	0,30
90ASF/10CR/0,5MDI	0,35
90ASF/10CR/0,75MDI	0,35
90ASF/10CR/1MDI	0,40
90ASF/10CR/2MDI	0,45

Uzyskane rezultaty badań wskazują, że wprowadzenie granulatu gumowego do asfaltu powoduje około 6-krotny wzrost lepkości dynamicznej lepiszcza gumowo-asfaltowego w porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego, co jest spowodowane pochłanianiem przez ziarna CR frakcji maltenowej z asfaltu. Lepkość dynamiczna lepiszczy gumowo-asfaltowych rośnie również wraz ze wzrostem zawartości ciekłego MDI w badanych układach. Wskazuje to na tworzenie w strukturze asfaltu sieci polimerowej, prawdopodobnie w wyniku reakcji grup -NCO MDI z asfaltem i CR. Zmiany te są jednak stosunkowo niewielkie. Lepkość dynamiczna asfaltu 90ASF/10CR/2MDI jest tylko o 0,15 Pa·s większa w porównaniu z 90ASF/10CR. Warto zwrócić uwagę, że nadal wartości te są na tyle niskie, że nie spowodowałyby awarii instalacji wykorzystywanych w rafineriach do przepompowywania lepiszcza. W tym miejscu należy wspomnieć, że pierwsze modyfikacje (badania rozpoznawcze) lepiszczy gumowo-asfaltowych z zastosowaniem ciekłego MDI były wykonywane przy użyciu 15% mas. CR. Jednak lepkości dynamiczne uzyskanych kompozycji były na tyle wysokie (powyżej 2 Pa·s w 180°C), że zdecydowano o obniżeniu zawartości CR w asfalcie. Lepiszcza o zbyt wysokiej lepkości dynamicznej nie miałyby zastosowania w praktyce, ze względu na możliwe utrudnienia podczas ich pompowania.

11.3.3 Temperatura mięknienia

Na rysunku 29 przedstawiono wartości temperatury mięknienia dla lepiszczy gumowo-asfaltowych modyfikowanych ciekłym MDI, wyznaczone po homogenizacji.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



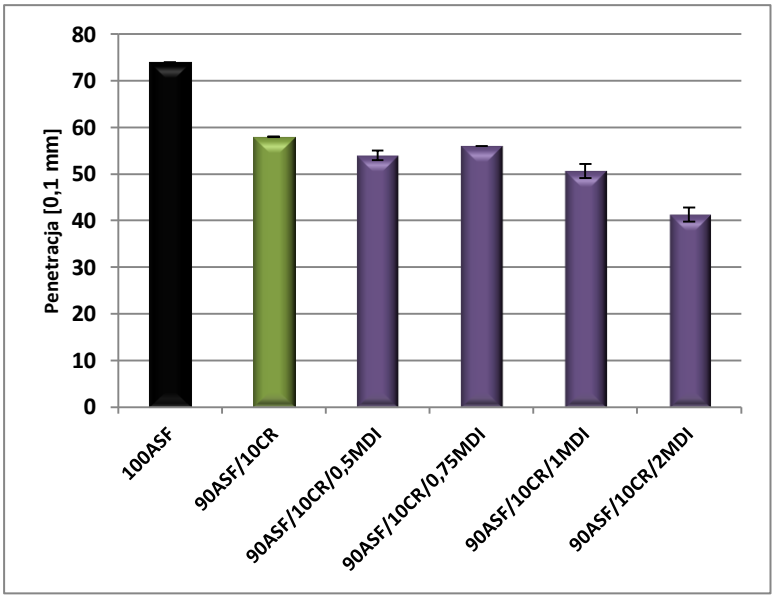
Rysunek 29 Wpływ ilości ciekłego MDI dodawanego do asfaltu modyfikowanego CR na jego temperaturę mięknienia

Na podstawie wyników badań przedstawionych na rysunku 29 można stwierdzić, że dodatek CR do asfaltu powoduje wzrost jego temperatury mięknienia o ok 7°C. Ponadto, dodatek ciekłego MDI do lepiszczy gumowo-asfaltowych powoduje dalszy wzrost ich temperatury mięknienia. Porównując właściwości próbek 90ASF/10CR i 90ASF/10CR/2MDI zauważono, że zastosowanie ciekłego MDI powoduje wzrost temperatury mięknienia lepiszczy gumowo-asfaltowych o około 8°C. Ponadto próbki lepiszczy zawierających CR i ciekły MDI charakteryzują się wyższą temperaturą mięknienia nawet o 10°C niż próbki modyfikowane tylko za pomocą ciekłego MDI.

11.3.4 Penetracja

Rysunek 30 przedstawia wyniki badań dotyczące wpływu ilości ciekłego MDI na penetrację lepiszczy gumowo-asfaltowych wyznaczoną bezpośrednio po homogenizacji.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



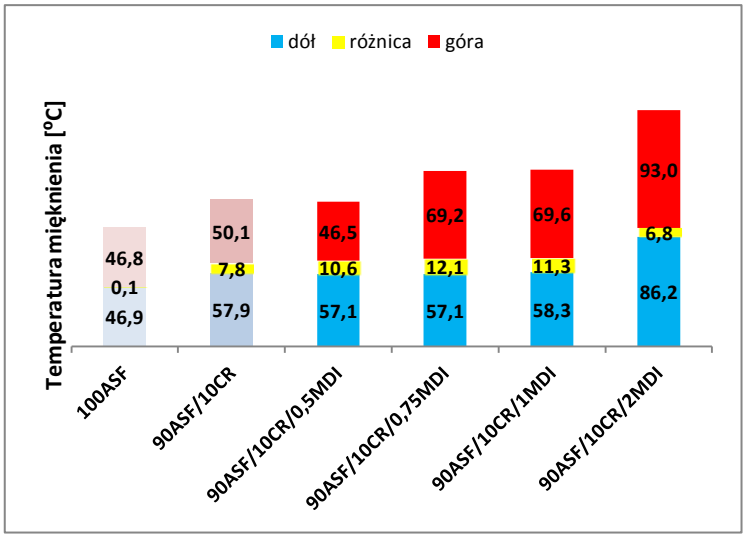
Rysunek 30 Wpływ ilości ciekłego MDI dodawanego do asfaltu modyfikowanego CR na jego penetrację

Z przedstawionych danych wynika, że asfalt modyfikowany przy udziale 10% mas. CR (90ASF/10CR) charakteryzuje się penetracją niższą o 16 [0,1 mm], w porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego (100ASF). Ponadto, penetracja 90ASF/10CR maleje o 4-17 [0,1 mm] wraz ze wzrostem ilości dodawanego do niego ciekłego MDI. Najkorzystniejszą zmianę (najniższą penetrację) zanotowano dla 90ASF/10CR/2MDI. Penetracja tego lepiszcza jest prawie 2-krotnie niższa, w porównaniu z ASF100, co prawdopodobnie spowodowane jest silnym usieciowaniem struktury asfaltu i CR za pomocą reaktywnych grup izocyjanianowych.

11.3.5 Stabilność (test tubowy)

Na rysunku 31 przedstawiono wpływ ilości ciekłego MDI na zmianę temperatury mięknienia lepiszczy gumowo-asfaltowych, po teście stabilności.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



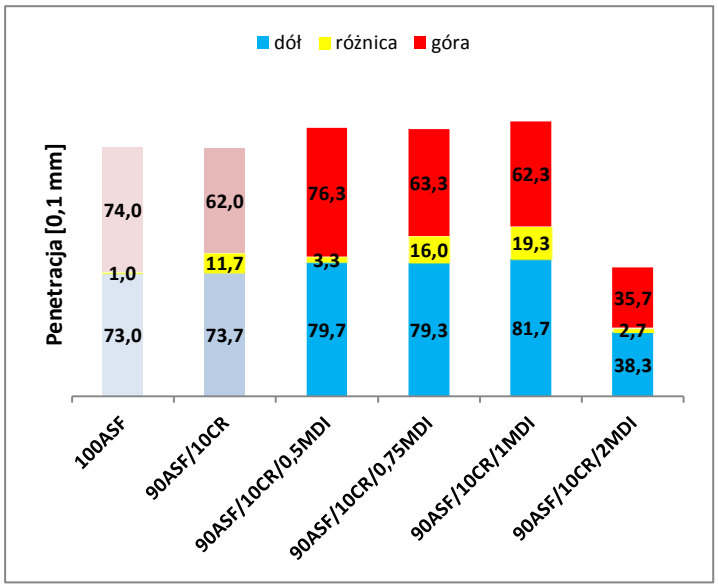
Rysunek 31 Wpływ ilości ciekłego MDI dodawanego do asfaltu modyfikowanego CR na jego stabilność w temperatury mięknienia

W oparciu o uzyskane rezultaty zauważono, że różnica w temperaturze mięknienia pomiędzy górną i dolną częścią próbki dla asfaltów modyfikowanych za pomocą ciekłego MDI i CR jest większa niż 5°C. W związku z tym, lepiszcza te nie są stabilne zgodnie z normą PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04 i w odniesieniu do TWT-PAD 2003. Ponadto, dodatek ciekłego MDI do asfaltów modyfikowanych CR wpływa na pogorszenie ich stabilności. Wyjątek stanowi jedynie lepiszcze typu 90ASF/10RG/2MDI, którego stabilność jest nieznacznie niższa niż 90ASF/10CR. Dlatego należy stwierdzić, że ciekły MDI jest reaktywny względem asfaltu oraz CR i jest w stanie w pewnym stopniu związać chemicznie CR z asfaltem. Jednak oddziaływania te nie są na tyle silne, aby lepiszcze gumowo-asfaltowe modyfikowane ciekłym MDI było stabilne.

Warto zwrócić uwagę, że w przypadku 90ASF/10CR/0,5MDI temperatura mięknienia była wyższa dla dolnej części próbki, podczas gdy dla pozostałych próbek zależność ta jest odwrotna. W czasie przygotowania próbek do badań zaobserwowano również, że w przypadku 90ASF/10CR/0,5MDI, zdecydowanie większa część CR znajdowała się w dolnej części tubki. Natomiast dla pozostałych asfaltów zawierających w swoim składzie CR i ciekłym MDI, zaobserwowano odwrotną zależność: CR nie opadał w całości na dno, a jego część znajdowała się również w górnej części tubki. Mimo to, próbki te nie są stabilne zgodnie z obowiązującymi normami. Należy zaznaczyć, że w przypadku 90ASF/10CR/2MDI, temperatura mięknienia po teście tubowym, zarówno dla górnej jak i dolnej części próbek jest dużo wyższa w porównaniu do temperatury mięknienia zbadanej bezpośrednio po homogenizacji. Może to świadczyć o przereagowaniu niezwiązanych w trakcie homogenizacji grup –NCO (rysunek 28) z asfaltem i CR w wyniku wygrzewania tego lepiszcza przez 72 godziny w 180°C, co spowodowało silne usieciowanie jego struktury.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Na rysunku 32 zilustrowano wyniki określające wpływ ilości ciekłego MDI na penetrację lepiszczy gumowo-asfaltowych po teście stabilności (tubowym).



Rysunek 32 Wpływ ilości ciekłego MDI dodawanego do asfaltu modyfikowanego CR na jego stabilność w odniesieniu do penetracji

Analizując dane zamieszczone na rysunku 32, odnotowano najmniejsze różnice w penetracji pomiędzy górnymi i dolnymi częściami próbek dla 90ASF/10CR/0,5MDI oraz 90ASF/10CR/2MDI. Lepiszcza te są stabilne pod kątem penetracji, zgodnie z TWT-PAD 2003. Istotne jest również to, że próbka 90ASF/10CR/2MDI charakteryzuje się najlepszą stabilnością jednocześnie względem temperatury mięknienia i penetracji. Dlatego po raz kolejny należy podkreślić, że istnieje możliwość chemicznego związania CR z asfaltem, za pomocą grup –NCO, obecnych w ciekłym MDI. Mimo, że lepiszcza gumowo-asfaltowe modyfikowane ciekłym MDI nie są stabilne w odniesieniu do norm i wytycznych, mogą się one charakteryzować polepszoną stabilnością w stosunku do asfaltów modyfikowanych tylko CR. Dodatkowo, penetracja górnej i dolnej części próbki 90ASF/10CR/2MDI odznacza się najkorzystniejszymi (najniższymi) wartościami penetracji po teście stabilności. Wynika to, podobnie jak w przypadku badań temperatury mięknienia po teście tubowym (rysunek 31), z przereagowania nadmiaru grup –NCO z asfaltem i CR podczas wygrzewania lepiszcza.

11.3.6 Podsumowanie rozdziału 11.3

Lepiszcza asfaltowe modyfikowane za pomocą ciekłego MDI i CR charakteryzują się wyższą lepkością dynamiczną w odniesieniu do asfaltu niemodyfikowanego, mieszczącą się w zakresie 0,30-0,45 P·as. Wartości te nie są na tyle wysokie, aby stwarzały zagrożenie uszkodzenia instalacji, stosowanych w rafineriach do modyfikacji asfaltu.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Modyfikowanie lepiszczy asfaltowych za pomocą CR i ciekłego MDI wpływa na polepszenie ich właściwości fizyko-mechanicznych w porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego. Najwyższą temperaturę mięknienia (60,8ºC) i najniższą penetrację (41·0,1 mm) odnotowano dla próbki asfaltu modyfikowanego za pomocą 10% mas. granulatu gumowego i 2% mas. ciekłego MDI.

W oparciu o wyniki badań stabilności asfaltów modyfikowanych CR i ciekłym MDI stwierdzono, że nie są one stabilne w odniesieniu do normy PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04 ani wytycznych TWT-PAD 2003. Jednak lepiszcza modyfikowane za pomocą 10% mas. CR i 0,5 lub 2,0% mas. ciekłego MDI są stabilne w pod względem penetracji, zgodnie z TWT-PAD 2003.

11.4 Właściwości asfaltów modyfikowanych kompozycjami gumowo-olejowymi (KGO)

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań właściwości lepiszczy asfaltowych modyfikowanych KGO, powstałymi w wyniku termo-mechanicznego przetworzenia CR w obecności OR, pełniącego w tym procesie rolę plastyfikatora, który w strukturze posiada reaktywne względem ciekłego MDI grupy –OH, -COOH i wiązania nienasycone.

11.4.1 Lepkość dynamiczna

W tabeli 19 zestawiono wyniki lepkości dynamicznej asfaltów modyfikowanych za pomocą kompozycji gumowo-olejowych typu KGO0, KGO5 i KGO10, dodawanych w ilości 10-20% mas. oraz porównawczo asfaltów modyfikowanych za pomocą 10-20% mas. nieprzetworzonego granulatu gumowego (CR).

Tabela 19 Wpływ rodzaju modyfikatora gumowego asfaltu na jego lepkość dynamiczną

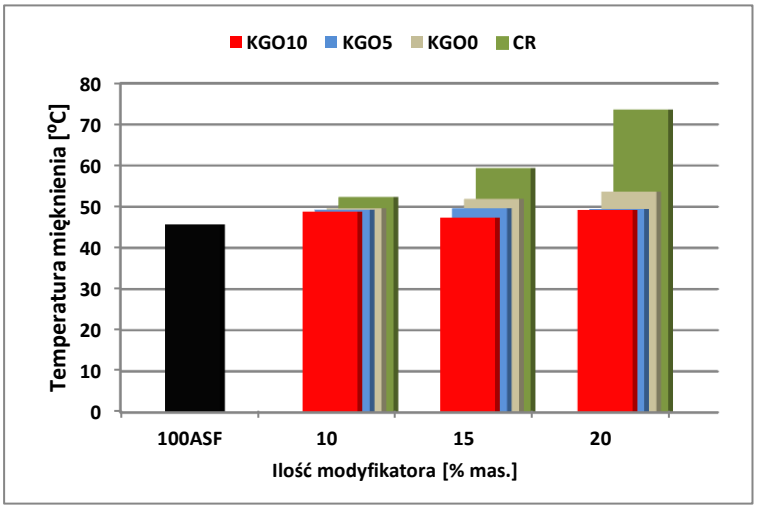
Kod próbki	Lepkość dynamiczna w 180ºC [Pa·s]
100ASF	0,07
90ASF/10CR	0,19
85ASF/15CR	0,90
80ASF/20CR	**4,43**
90ASF/10KGO0	0,06
85ASF/15KGO0	0,16
80ASF/20KGO0	0,18
90ASF/10KGO5	0,12
85ASF/15KGO5	0,14
80ASF/20KGO5	0,19
90ASF/10KGO10	0,10
85ASF/15KGO10	0,09
80ASF/20KGO10	0,17

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

W oparciu o dane przedstawione w tabeli 19 można stwierdzić, że lepkość dynamiczna asfaltu wzrasta wraz ze wzrostem ilości dodawanego modyfikatora, bez względu na jego rodzaj. Zastosowanie jako modyfikatora asfaltu KGO zamiast CR powoduje obniżenie lepkości dynamicznej asfaltu, szczególnie przy dodatku modyfikatora w ilości 15-20% mas. Spowodowane jest to zdegradowaniem i zmniejszeniem stopnia usieciowania struktury gumy w wyniku jej termo-mechanicznej dewulkanizacji i uplastycznienia OR (rozdz. 11.1.4). Im większy stopień degradacji i mniejszy stopień usieciowania struktury gumy, tym mniejsza ilość frakcji maltenowej z asfaltu jest zaabsorbowana przez gumę. Dzięki temu, lepkość dynamiczna asfaltu po dodaniu do nich KGO nie wzrasta tak bardzo jak po dodaniu do asfaltu CR. Wartości lepkości dynamicznej asfaltów modyfikowanych KGO0, KGO5 i KGO10 nieznacznie różnią się od siebie. Jednak ich wartości mieszczą się w zakresie 0,06-0,19 Pa·s. Dlatego mogą one być wytwarzane w rafineriach i transportowane rurociągami.

11.4.2 Temperatura mięknienia

Wpływ modyfikacji asfaltu za pomocą CR oraz kompozycji gumowo-olejowych typu KGO0, KGO5-30 i KGO10-30 na zmianę jego temperatury mięknienia przedstawiono na rysunku 33.



Rysunek 33 Wpływ ilości CR lub zastosowanych KGO dodawanych do asfaltu na zmianę jego temperatury mięknienia

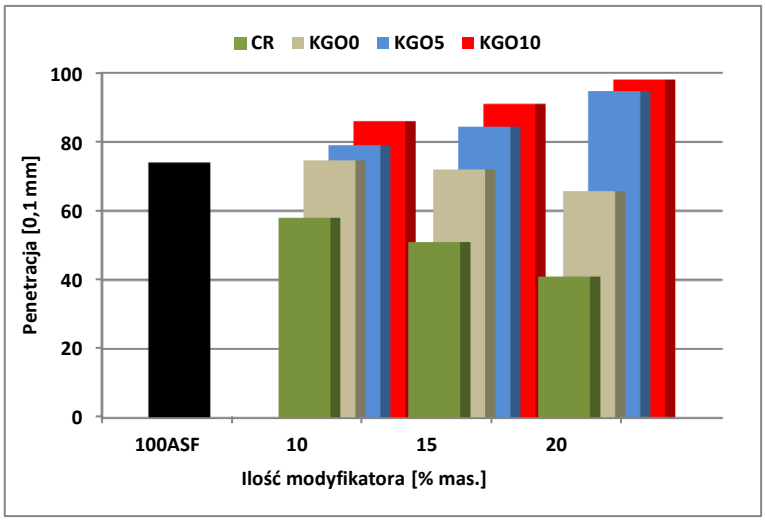
W oparciu o dane przedstawione na rysunku 33 można stwierdzić, że modyfikacja asfaltów za pomocą KGO0 wpływa znacząco na obniżenie ich temperatury mięknienia w odniesieniu do asfaltów modyfikowanych CR. Zatem zastosowanie termo-mechanicznego przetworzenia CR wpływa na pogorszenie wartości tego parametru. Dodatkowo, zastosowanie lub zwiększenie ilości OR w procesie otrzymywania KGO powoduje dalsze obniżanie temperatury mięknienia zmodyfikowanych asfaltów, co można tłumaczyć uplastycznieniem gumy przez OR. Ponadto, zwiększenie ilości KGO0, KGO5 lub KGO10 w asfalcie wpływa

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

nieznacznie na wzrost jego temperatury mięknienia o ok. 3-8°C, w porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego. Natomiast zwiększenie ilości CR w asfalcie z 10 do 20% mas. powoduje zmianę jego temperatury mięknienia o ok. 22°C.

11.4.3 Penetracja

Wpływ ilości CR oraz KGO0, KGO5 i KGO10 na penetrację lepiszczy asfaltowych modyfikowanych przy ich udziale przedstawiono na rysunku 34.



Rysunek 34 Wpływ ilości CR lub KGO dodawanego do asfaltu na zmianę jego penetracji

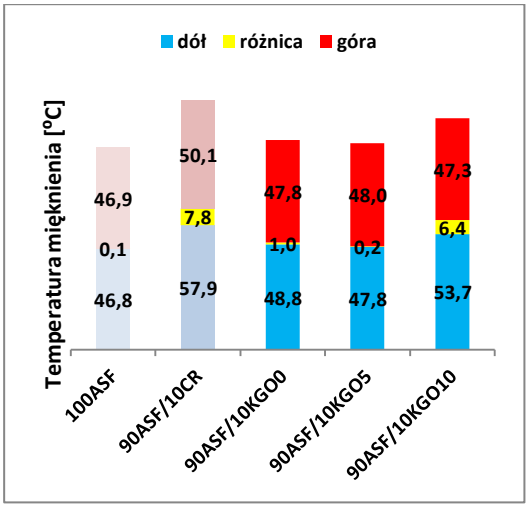
Dane przedstawione na wykresach wskazują, że modyfikacja asfaltów za pomocą KGO pozwoliła na otrzymanie asfaltów o penetracji wyraźnie wyższej od penetracji czystego asfaltu jak i asfaltów modyfikowanych CR. Najwyższą penetrację odnotowano w przypadku asfaltu modyfikowanego za pomocą 20% mas. KGO10 ([98·0,1 mm]). Z kolei najniższą penetracją (41·[0,1 mm]) odznaczał się asfalt zawierający 20% mas. CR. Dodatkowo, można wskazać, że rodzaj i ilość zastosowanego KGO wpływa na zmianę omawianego parametru. Penetracja asfaltów modyfikowanych CR lub KGO0 maleje wraz ze wzrostem ilości modyfikatora. Z kolei, w przypadku asfaltów modyfikowanych KGO5 i KGO10, im większa ilość dodawanego KGO, tym wyższa penetracja asfaltu. Wskazuje to na fakt, że wzrost zawartości OR w KGO powoduje wzrost penetracji asfaltu, który został zmodyfikowany za ich pomocą.

Zaprezentowane wyniki świadczą o wpływie termo-mechanicznego przetworzenia CR i wpływie dodatku OR na zmiękczenie (plastyfikację) asfaltu, a tym samym niekorzystnym wzroście wartości jego penetracji. Można temu przeciwdziałać np. poprzez dodatkowe zmodyfikowanie takich lepiszczy za pomocą ciekłego MDI, wykorzystywanego w dalszych badaniach.

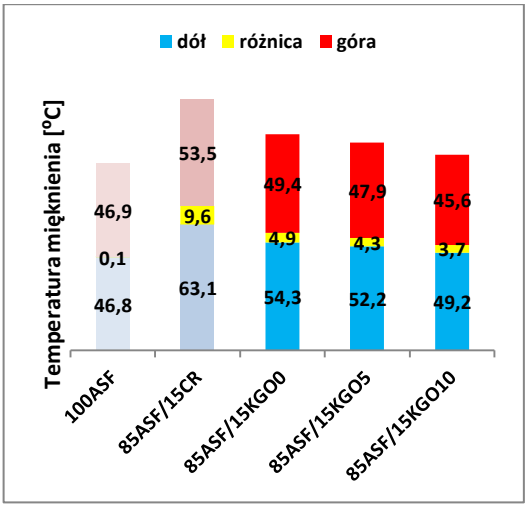
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

11.4.4 Stabilność

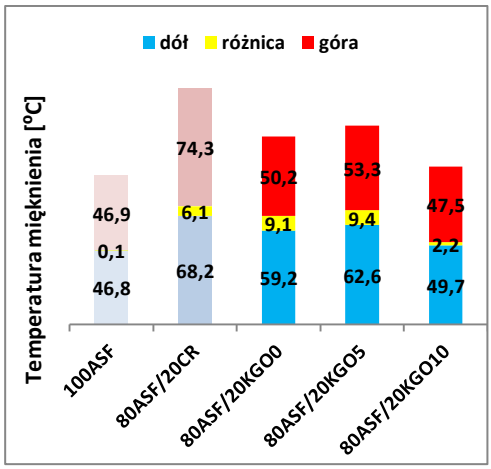
Wyniki badań stabilności asfaltów modyfikowanych CR i KGO w odniesieniu do ich temperatury mięknienia przedstawiono na rysunkach 35-37. Natomiast na rysunkach 38-40 przedstawiono wyniki badań stabilności tych asfaltów w odniesieniu do ich penetracji.



Rysunek 35 Stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 10% mas. KGO



Rysunek 36 Stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 15% mas. KGO



Rysunek 37 Stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO

Analizując wyniki przedstawione na rysunkach 35-37 stwierdzono, że zastosowanie KGO jako modyfikatora asfaltu, zamiast CR, wpływa widocznie na zmianę stabilności uzyskanych lepiszczy w odniesieniu do ich temperatury mieknienia. Ponadto, ilość zastosowanego KGO oraz ilość zawartego w nim OR również powoduje zmiany w stabilności lepiszczy modyfikowanych KGO. Z zaprezentowanych danych wynika, że zmniejszenie ilości KGO0 i KGO5 w asfalcie wpływa na poprawę stabilności otrzymanych tym sposobem lepiszczy, w odniesieniu do ich temperatury mięknienia. Z kolei, w przypadku lepiszczy modyfikowanych

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

za pomocą KGO10 zaobserwowano odwrotną zależność: im więcej modyfikatora, tym bardziej stabilne lepiszcze. Istotne jest też to, że temperatura mięknienia asfaltów modyfikowanych za pomocą KGO przyjmuje podobne wartości po homogenizacji i po stabilności, w przeciwieństwie do asfaltów modyfikowanych ciekłym MDI lub CR i ciekłym MDI (rozdz. 11.2-11.3), których temperatura mieknienia po teście stabilności wzrastała w odniesieniu do ich temperatury mięknienia badanej po homogenizacji. Jest to niezwykle ważna cecha z technologicznego punktu widzenia, ponieważ zapewnia niezmienność właściwości lepiszczy podczas ich przechowywania i transportu.

W przypadku asfaltów zawierających 10% mas. KGO, najbardziej stabilne lepiszcze uzyskano z zastosowaniem KGO5, ponieważ różnica w jego temperaturze mieknienia pomiędzy górną i dolną częścią próbki wynosi zaledwie 0,2°C. Z kolei, najmniej stabilny jest asfalt zawierający 10% mas. KGO10, którego różnia pomiędzy górną i dolna częscią próbki wynosi 6,8°C. Jednak nadal jest on bardziej stabilny niż asfalt modyfikowany nieprzetworzonym CR.

Zestawiając ze sobą wyniki badań stabilności asfaltów zawierających 15% mas. modyfikatora gumowego zauważono, że wzrost ilości OR w KGO wpływa na poprawę stabilności zmodyfikowanych lepiszczy. Ponadto, asfalty zmodyfikowane za pomocą 15% mas. KGO charakteryzują się przynajmniej 2-krotnie mniejszą różnicą w temperaturze mięknienia pomiędzy górną i dolną częścią próbki w odniesieniu do asfaltów modyfikowanych CR. W tej grupie wyników, najbardziej stabilne jest lepiszcze modyfikowane z zastosowaniem 15% mas. KGO10 (różnica pomiędzy górną i dolną częścią próbki wynosi 3,7°C).

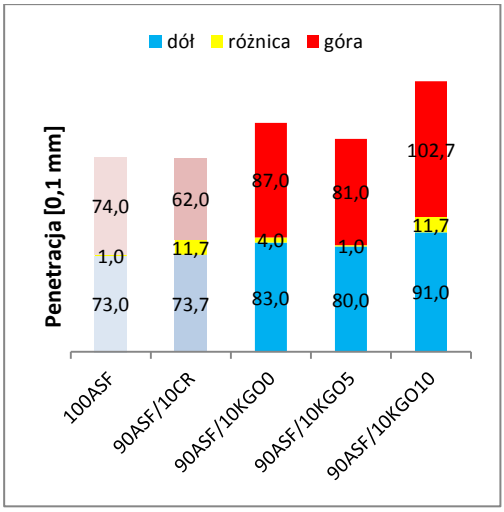
Porównując właściwości asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. CR i KGO stwierdzono, że najbardziej stabilne jest lepiszcze otrzymane z zastosowaniem KGO10 (2,2°C różnicy pomiędzy górną i dolną częścią próbki). Ponadto, stabilność ulega poprawie wraz ze zwiększeniem ilości OR w KGO. Interesujące jednak jest to, że asfalt modyfikowany za pomocą 20% mas. CR charakteryzuje się polepszoną stabilnością w odniesieniu do KGO0 i KGO5. Aby to wyjaśnić należy odnieść się do danych literaturowych [27, 45]. Otóż, pogorszenie stabilności asfaltu następuje wraz ze wzrostem ilości CR w asfalcie do ok. 18% mas., a następnie stabilność ulega polepszeniu wraz ze wzrostem ilości CR do 26% mas. Spowodowane jest to znacznym wzrostem lepkości lepiszcza gumowo-asfaltowego, przy zawartości CR powyżej 18% mas. (tabela 19), co zgodnie z prawem Stokesa wpływa na zmniejszenie prędkości opadania cząstek CR w asfalcie. Niestety wysoka lepkość tego typu lepiszczy gumowo-asfaltowych całkowicie eliminuje mozliwość ich produkcji w skali przemysłowej w rafineriach.

Na podstawie normy PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04 należy stwierdzić, że lepiszcza zawierające KGO0 lub KGO5 w ilości 10 i 15% mas. są stabilne. W przypadku lepiszczy modyfikowanych KGO10, stabilność uzyskano z zastosowaniem modyfikatora asfaltu w ilości 15 lub 20% mas. Ponadto, zgodnie z TWT-PAD 2003, asfalt modyfikowany za pomocą 10%

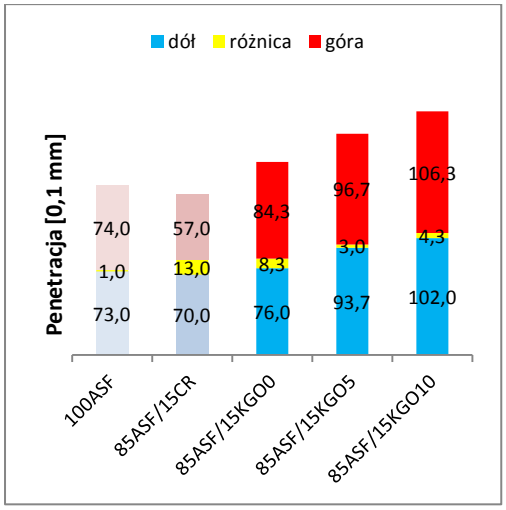
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

mas. KGO0 lub KGO5 jest stabilny pod kątem temperatury mięknienia. Warto podkreślić, że asfalt modyfikowany za pomocą 20% mas. KGO10 charakteryzuje się różnicą w temperaturze mięknienia pomiędzy dolną i górną częścią próbki wynoszącą 2,2°C, czyli większą tylko o 0,2°C niż zakładają wytyczne TWT-PAD 2003.

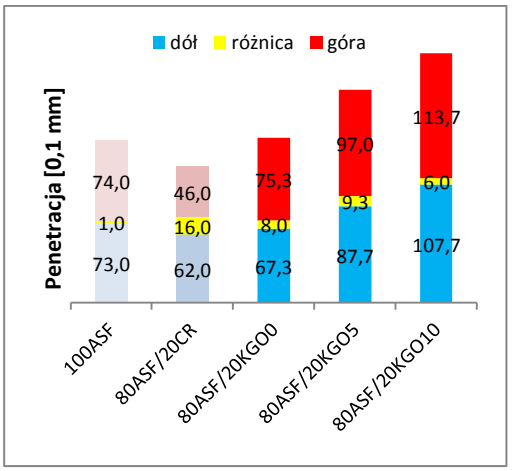
W podsumowaniu można stwierdzić, że termo-mechaniczne przetworzenie CR wpływa na zwiększenie stopnia degradacji i zmniejszenie stopnia usieciowania struktury gumy, co wpływa na poprawę stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych, w odniesieniu do ich temperatury mieknienia. Dodatkowo, zastosowanie OR w procesie dewulkanizacji CR powoduje uplastycznienie modyfikatora gumowego, co również może przyczynić się do poprawy stabilności lepiszczy.



Rysunek 38 Stabilność w odniesieniu do penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 10% mas. KGO



Rysunek 39 Stabilność w odniesieniu do penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 15% mas. KGO



Rysunek 40 Stabilność w odniesieniu do penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Otrzymane wyniki dotyczące penetracji po teście tubowym 38-40 wskazują, że w porównaniu z próbkami modyfikowanymi nieprzetworzonym CR, lepiszcza modyfikowane KGO charakteryzują się polepszoną stabilnością. Dodatkowo, zmniejszenie ilości KGO0 lub KGO5 w lepiszczu asfaltowym wpływa na poprawę jego stabilności, a w przypadku lepiszczy modyfikowanych za pomocą KGO10, im większa ilość modyfikatora w asfalcie, tym jest on bardziej stabilny. Podobną zależność zaobserwowano dla tych materiałów, w odniesieniu do ich temperatury mięknienia po teście stabilności. Należy jednak podkreślić, że penetracja lepiszczy po teście stabilności jest znacznie wyższa w odniesieniu do wyników badań uzyskanych po homogenizacji badanych materiałów. Wskazuje więc to na fakt plastyfikacji asfaltu w wyniku jego długotrwałego wygrzewania (72 h, temperatura 180°C), co jest potwierdzeniem znanego z literatury [25] zjawiska pogłębiania się stopnia dewulkanizacji gumy zawartej w modyfikatorach gumowych, podczas modyfikacji asfaltu.

Porównując stabilność w odniesieniu do penetracji asfaltów zawierających 10% mas. modyfikatora gumowego należy stwierdzić, że najmniejszą różnicę pomiędzy górną i dolną częścią próbki zaobserwowano dla 90ASF/10KGO. Z kolei stabilność asfaltu zmodyfikowanego za pomocą 10% mas. KGO10 nie jest polepszona w stosunku do asfaltu zawierającego 10% mas. CR. Uzyskane wyniki badań asfaltów zawierających 15% mas. modyfikatora gumowego dowodzą, że zastosowanie KGO zamiast CR powoduje nawet 3-krotną poprawę stabilności, przy czym im więcej OR w KGO, tym większa poprawa stabilności lepiszcza. Natomiast, modyfikacja asfaltów za pomocą 20% mas. KGO wpływa nawet na 2,5-krotne zmniejszenie różnicy w penetracji pomiędzy górną i dolną częścią próbki w porównaniu do asfaltu zawierającego 20% mas. CR.

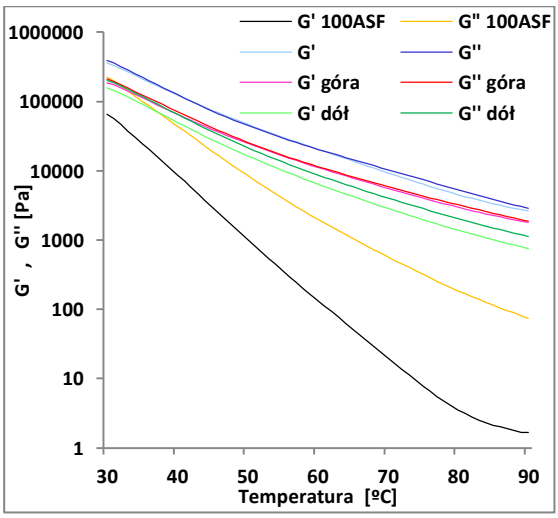
Zgodnie z wytycznymi TWT-PAD 2003, stabilne w odniesieniu do penetracji są tylko lepiszcza zawierające 10% mas. KGO0 lub KGO5 oraz te zawierające 15% mas. KGO5 lub KGO10. Ponownie jak w przypadku temperatury mięknienia po teście stabilności, różnica w penetracji pomiędzy górną i dolną częścią próbki dla asfaltu modyfikowanego za pomocą 20% mas. KGO10, nieznacznie przekracza wartość podaną w TWT-PAD 2003. Różnica ta wynosi 6 [0,1 mm], a zgodnie z TWT-PAD 2003 powinna wynosić 5 [0,1 mm], by można było uznać ten asfalt za stabilny. Z kolei, określając stabilność asfaltów modyfikowanych KGO jednocześnie pod kątem penetracji i temperatury mięknienia, można uznać asfalty typu 90ASF/10KGO0 oraz 90ASF/10KGO5 za stabilne, zgodnie z TWT-PAD 2003.

Podsumowując wyniki badań stabilności należy stwierdzić, że termo-mechaniczne przetworzenie CR i zastosowanie w tym procesie OR (jako plastyfikatora CR) wpływa na poprawę stabilności lepiszczy gumowo-asfaltowych, a w niektórych przypadkach pozwala na uzyskanie stabilnych lepiszczy gumowo-asfaltowych, zgodnie z PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04 i TWT-PAD 2003.

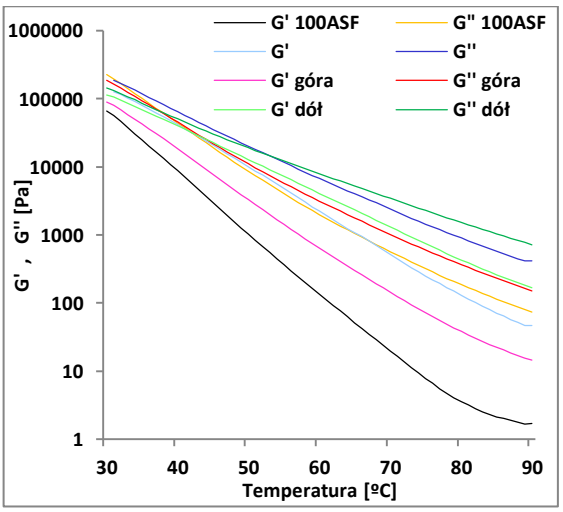
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

11.4.5 Test dynamicznego ścinania (DSR)

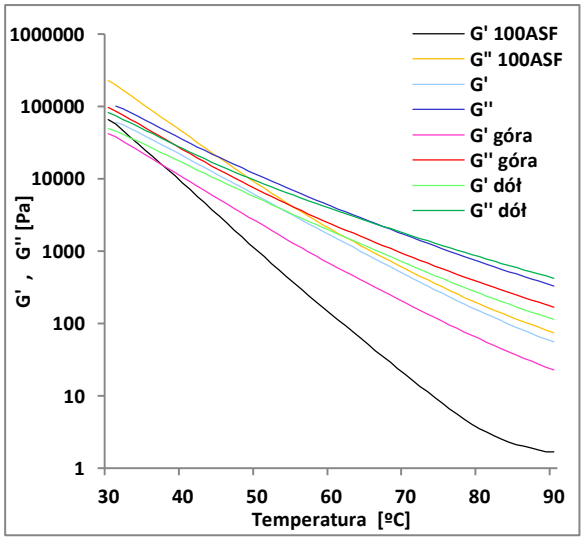
W ramach badań właściwości asfaltów modyfikowanych za pomocą KGO, wykonano badania reologiczne asfaltów typu 80ASF/20KGO0 i 80ASF/20KGO10, a także porównawczo lepiszczy typu 80ASF/20CR. Do badań wybrano lepiszcza modyfikowane za pomocą KGO10, zamiast KGO5, ponieważ charakteryzują się one polepszoną stabilnością, w przypadku zastosowania KGO w ilości 15-20% mas. Wyniki badań modułu zachowawczego i modułu stratności wybranych lepiszczy, w zależności od zmiany temperatury przedstawiono na rysunkach 41-43, zaś wartości kąta przesunięcia fazowego przedstawiono na rysunku 44.



Rysunek 41 Wpływ temperatury na zmianę modułu zachowawczego i stratności dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. CR



Rysunek 42 Wpływ temperatury na zmianę modułu zachowawczego i stratności dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO0

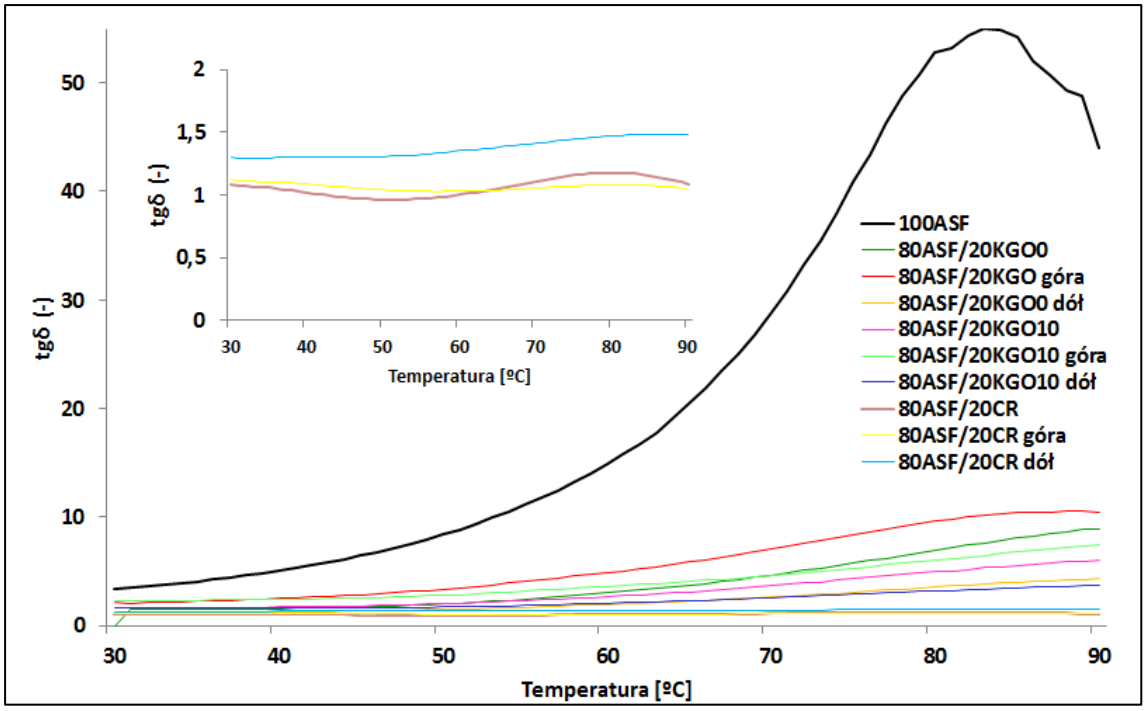


Rysunek 43 Wpływ temperatury na zmianę modułu zachowawczego i stratności dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO10

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Z przeprowadzonych badań, których wyniki zostały zilustrowane na rysunku 41 można wywnioskować, że moduł zachowawczy (G'), moduł stratności (G") dla asfaltu niemodyfikowanego (100ASF) i asfaltu typu 80ASF/20CR różnią się, szczególnie w zakresie temperatur wynoszącym 35-90ºC. Wartości parametrów G' i G" są większe dla lepiszczy gumowo-asfaltowych typu 88ASF/20CR. W przypadku parametrów G' oraz G" zaobserwowano spadek ich wartości wraz ze wzrostem temperatury, zarówno dla 100ASF jak i 80ASF/20CR, przy czym znacznie mniejszy spadek tych wartości zaobserwowano dla 80ASF/20CR, szczególnie w zakresie temperatur 50-90°C. Wyższe wartości modułu G' dla 80ASF/20CR świadczą o zwiększonej elastyczności tego asfaltu. Należy zwrócić uwagę, że w przypadku 100ASF wartości modułu G" są znacznie wyższe od G'. Oznacza to, że 100ASF zachowuje się jak lepka ciecz. Natomiast wartości modułu G' i G" są porównywalne dla 80ASF/20CR, co świadczy o jego zwiększonej elastyczności, w odniesieniu do 100ASF. Ponadto, zauważono niewielkie różnice w wartościach omawianych parametrów dla asfaltu typu 80ASF/20CR badanego po homogenizacji i po teście stabilności, co jest spowodowane wysoką lepkością dynamiczną tego lepiszcza (tabela 19). Z kolei, w odniesieniu do danych zamieszczonych na rysunkach 42-43 należy stwierdzić, że wartości modułów G' i G" dla asfaltu typu 80ASF/20KGO0 i 80ASF/20KGO10 są zbliżone, ale różnią się znacznie od wartości tych modułów dla 80ASF/20CR. Przede wszystkim zaobserwowano znacznie większy spadek wartości G' i G" dla 80ASF/20KGO0 i 80ASF/20KGO10 w zakresie temperatur wynoszącym 50-90°C w porównaniu do 80ASF/20CR. Mniejsze wartości G' dla 80ASF/20KGO0 i 80ASF/20KGO10 oznaczają, że asfalty te są mniej elastyczne niż 80ASF/CR. W związku z tym częściowo utracono efekt modyfikacji asfaltu w wyniku termo-mechanicznego przetworzenia CR. Jednak wartości G' dla 80ASF/20KGO0 i 80ASF/20KGO10 są wyższe niż w przypadku 100ASF, co świadczy o częściowym zachowaniu efektu modyfikacji asfaltu. Porównując wartości modułów G' lub G" dla 80ASF/20KGO0 oraz 80ASF/20KGO10, zbadanych po homogenizacji i po teście stabilności zauważono, że wartości G' lub G" po homogenizacji, dla górnej i dolnej części próbki są bardziej zbliżone w przypadku 80ASF/20KGO10. Zatem asfalt typu 80ASF/20KGO10 wykazuje stabilność właściwości reologicznych w szerokim przedziale temperatury. Jednak nie jest on tak stabilny jak asfalt 80ASF/20CR.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 44 Wpływ temperatury na zmianę tangensa kąta przesunięcia fazowego dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. CR, KGO0 i KGO10

Na podstawie wyników badań zamieszczonych na rysunku 44 stwierdzono, że tangens kąta przesunięcia fazowego (tgδ) w przypadku 100ASF rośnie wraz ze wzrostem temperatury i jest znacznie wyższy od tgδ dla asfaltu typu 80ASF/20CR. Ponadto, tgδ dla 80ASF/20CR jest praktycznie stały i zmienia się nieznacznie wraz ze wzrostem temperatury. Na uwagę zasługuje również fakt, że tgδ jest bardzo zbliżony (bliski 1) dla próbek typu 80ASF/20CR, badanych zarówno po homogenizacji jak i po teście tubowym, co oznacza, że układy te charakteryzują się lepszą odpornością na zmiany temperatury, od asfaltu niemodyfikowanego i wskazuje na elastyczne zachowania tych układów.

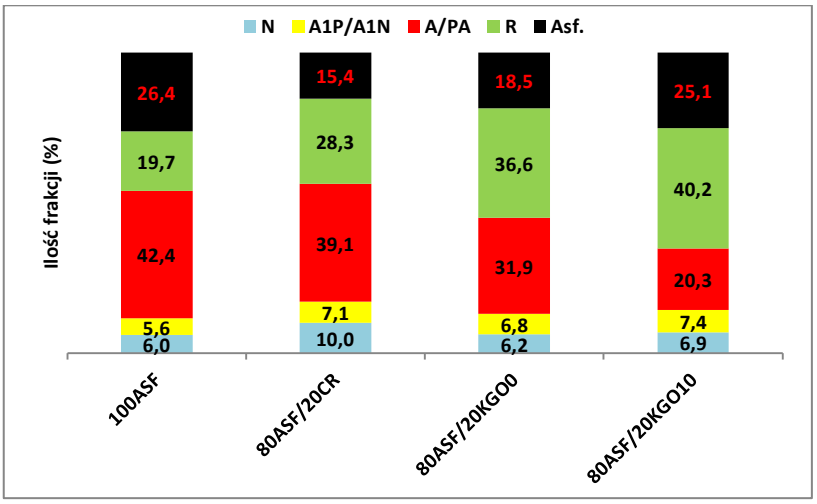
Z kolei asfalty typu 80ASF/20KGO0 i 80ASF/20KGO10 również charakteryzują się korzystnie niższymi wartościami tgδ w odniesieniu do 100ASF wraz ze wzrostem temperatury. Spośród asfaltów modyfikowanych KGO0 i KGO10, najwyższymi wartościami tgδ odznaczają się próbka typu 80ASF/20KGO0 (pobrana po homogenizacji oraz z górnej części tubki po teście stabilności) oraz poprana po teście stabilności z górna część próbki typu 80ASF/20KGO10. W związku z tym wymienione lepiszcza charakteryzują się najniższą odpornością na koleinowanie (zachowanie lepkiej cieczy). Natomiast najniższe wartości tgδ odnotowano dla dolnych części próbek asfaltów typu 80ASF/20KGO0 i 80ASF/20KGO10, po teście tubowym. Jednak w porównaniu do 80ASF/20CR, wartości tgδ dla wszystkich asfaltów modyfikowanych za pomocą KGO0 i KGO10 są wyższe od 1, zarówno po homogenizacji jak i po teście stabilności, co wskazuje na bardziej lepki, niż elastyczny charakter tych materiałów.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Biorąc pod uwagę dane zamieszczone na rysunkach 41-44 stwierdzono, że asfalty modyfikowany za pomocą CR, KGO0 oraz KGO10 w porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego charakteryzują się korzystniejszymi właściwościami reologicznymi. Jednak polepszoną elastycznością i odpornością na odkształcenia odznacza się głównie lepiszcze typu 80ASF/20CR, dzięki czemu nawierzchnia drogowa otrzymana przy jego udziale będzie bardziej odporna na powstawanie kolein w okresie letnim w porównaniu do nawierzchni otrzymywanych przy udziale asfaltu niemodyfikowanego lub asfaltów modyfikowanych KGO0 lub KGO10.

11.4.6 Chromatografia cienkowarstwowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (TLC-FID)

Na rysunku 45 przedstawiono wyniki badań chromatograficznych asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. CR, a także kompozycji gumowo-olejowych KGO0 i KGO10. Celem badań było określenie wpływu termo-mechanicznego przetworzenia CR oraz ilości użytego w tym procesie OR na zmianę składu grupowego asfaltów modyfikowanych przy ich udziale. Badaniu poddano próbki zmodyfikowanych asfaltów, pobranych bezpośrednio po homogenizacji.



Rysunek 45 Wpływ rodzaju modyfikatora gumowego na zmianę składu grupowego asfaltów otrzymywanych przy ich udziale

Wyniki analizy chromatograficznej dowodzą, że rodzaj modyfikatora gumowego asfaltu wpływa na zmianą jego składu grupowego. W porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego (100ASF), asfalt typu 80/20CR charakteryzuje się większą zawartością frakcji żywicznej (R) oraz frakcji węglowodorów aromatycznych i poliaromatycznych (A/PA), a także mniejszą ilością frakcji asfaltenowej (Asf.). Może to być spowodowane migracją składników obecnych w CR (plastyfikatorów, przyspieszaczy wulkanizacji, napełniaczy) do asfaltu. Z kolei asfalt typu 80ASF/20KGO0 charakteryzuje się wyższą zawartością frakcji R, przy jednoczesnym zmniejszeniu ilości frakcji A/PA w porównaniu do asfaltu typu 80ASF/20CR. W rozdziale 11.1.3 udowodniono, że wygrzewanie CR w podwyższonej temperaturze powoduje migrację

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

składników w nim obecnych (plastyfikatorów, przyspieszaczy wulkanizacji, napełniaczy) na jego powierzchnię. Dlatego można przypuszczać, że takie zjawisko wystąpiło w procesie otrzymywania KGO0, który powstał w wyniku mieszania CR przez 30 minut w 180°C. Potwierdzeniem tego przypuszczenia są wyniki zawartości frakcji żelowej w CR i KGO0 przedstawione w tabeli 16, w rozdziale 11.1.4.1. KGO0 odznaczają się mniejszą zawartością frakcji żelowej niż CR. Oznacza, że w KGO0 obecnych jest więcej składników rozpuszczalnych niż w CR, które mogą migrować do asfaltu. W przypadku asfaltu 80ASF/20KGO10 zauważono zwiększenie w jego składzie grupowym zawartości frakcji asfaltenowej (Asf.) i żywic (R), przy jednoczesnym zmniejszeniu ilości frakcji A/PA, w odniesieniu do asfaltu typu 80ASF/20KGO0. Wskazuje to na możliwość przejścia polarnych olejów do żywic oraz oligomeryzacji, polimeryzacji lub sieciowania OR lub kauczuków z KGO10 w fazie asfaltenowej pod wpływem podwyższonej temperatury w trakcie modyfikacji.

11.4.7 Podsumowanie rozdziału 11.4

Na podstawie badań lepkości dynamicznej stwierdzono, że lepiszcza modyfikowane za pomocą KGO charakteryzują się niższą lepkością w porównaniu do asfaltów modyfikowanych za pomocą granulatu gumowego, szczególnie w przypadku zawartości modyfikatora wynoszącej 15-20% mas. Lepkość dynamiczna asfaltów modyfikowanych KGO w każdym przypadku jest nie wyższa niż 0,19 Pa·s.

Wykazano, że ilość OR w KGO ma istotny wpływ na właściwości fizyko-mechaniczne zmodyfikowanego przy jego udziale asfaltu. Spośród lepiszczy modyfikowanych KGO, najwyższą penetracją wynoszącą 98 [0,1 mm] charakteryzowało się lepiszcze zawierające w swoim składzie 20% mas. KGO o ilości oleju rycynowego równej 10% mas. Zaś najniższą penetracją wynoszącą 66 [0,1 mm] cechował się asfalt otrzymany przy udziale 20% mas. KGO niezawierającej oleju rycynowego. Z kolei, najwyższą temperaturą mięknienia wynoszącą 54°C odznaczał się asfalt modyfikowany za pomocą 20% mas. KGO niezawierającej oleju rycynowego. Natomiast najniższą temperaturę mięknienia wynoszącą 47,4ºC odnotowano dla asfaltu modyfikowanego za pomocą 15% mas. KGO zawierającej 10% mas. oleju rycynowego.

Wyniki przeprowadzonych badań stabilności wykazały, że asfalty modyfikowane za pomocą termo-mechanicznie przetworzonego CR charakteryzują się polepszoną stabilnością w porównaniu do asfaltów modyfikowanych nieprzetworzonym CR. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że następujące lepiszcza gumowo-asfaltowe są stabilne w odniesieniu do obowiązujących norm i wytycznych technicznych polskich producentów asfaltów:

- Asfalt modyfikowany za pomocą 10-15% mas. KGO, niezawierający oleju rycynowego (zgodnie z normą PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04),

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

- Asfalt modyfikowany za pomocą 10-15% mas. KGO, otrzymywanego przy udziale 5% mas. oleju rycynowego (zgodnie z normą 14023:2011/Ap1:2014-04),
- Asfalt modyfikowany za pomocą 15-20% mas. KGO, otrzymywanego przy udziale 10% mas. oleju rycynowego (zgodnie z normą PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04),
- Asfalt modyfikowany za pomocą 10% mas. KGO, niezawierający oleju rycynowego (zgodnie z TWT-PAD 2003),
- Asfalt modyfikowany za pomocą 10% mas. KGO, otrzymywanego przy udziale 5% mas. oleju rycynowego (zgodnie z TWT-PAD 2003),
- Asfalt modyfikowany za pomocą 15% mas. KGO, otrzymywanego przy udziale 5% mas. oleju rycynowego (w odniesieniu do penetracji, zgodnie z TWT-PAD 2003),
- Asfalt modyfikowany za pomocą 15% mas. KGO, otrzymywanego przy udziale 10% mas. oleju rycynowego (w odniesieniu do penetracji, zgodnie z TWT-PAD 2003).

W oparciu o wyniki badań reologicznych stwierdzono, że lepiszcza modyfikowane za pomocą 20% mas. KGO charakteryzują się polepszonymi właściwościami reologicznymi (niższymi wartościami kąta przesunięcia fazowego i wyższymi wartościami modułu zachowawczego, co świadczy o poprawionej elastyczności tych lepiszczy), w porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego. Jednak właściwości te są gorsze w porównaniu do asfaltu modyfikowanego CR (wyższe wartości kąta przesunięcia fazowego i niższe wartości modułu zachowawczego, co świadczy o bardziej lepkim charakterze tych lepiszczy). Ponadto, asfalty modyfikowane KGO wykazują pogorszoną stabilność reologiczną, w odniesieniu do lepiszczy modyfikowanych CR. Świadczą o tym większe różnice w wartościach modułu zachowawczego (G'), modułu stratności (G") i kąta przesunięcia fazowego (tgδ) zbadane po homogenizacji i po teście tubowym dla asfaltu modyfikowanego za pomocą KGO.

Wyniki badań chromatograficznych wykazały, że modyfikacja asfaltu za pomocą KGO wpływa na zmianę składu grupowego asfaltu, co jest spowodowane migracją OR i związków obecnych w gumie do składników polarnych (żywic) lub polimeryzacją oleju rycynowego zawartego w KGO w frakcji asfaltenowej.

W ogólnym podsumowaniu rezultatów badań opisanych w tym rozdziale można stwierdzić, że użycie KGO do modyfikacji asfaltów pozwala otrzymać stabilne lepiszcza gumowo-asfaltowe, charakteryzujące się lepkością poniżej 1 Pas w temperaturze 180ºC. Jednak modyfikacja asfaltu za pomocą KGO wpływa na pogorszenie właściwości fizycznych lepiszczy gumowo-asfaltowych, co objawia się znacznie wyższą penetracją i niższą temperaturą mięknienia, a także niższą sprężystością w stosunku do asfaltu modyfikowanego granulatem gumowym. Można, więc stwierdzić, że zastosowanie kompozycji gumowo-lejowej do modyfikacji asfaltu, zamiast granulatu gumowego powoduje częściowe utracenie efektu modyfikacji lepiszcza elastomerem. W związku z tym, konieczne jest wprowadzenie do asfaltu

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

kolejnego modyfikatora, który wpłynie na usieciowanie gumy w lepiszczu i zarazem jego chemiczne związanie z składnikami grupowymi asfaltu, a tym samym polepszenie powyższych właściwości. Dlatego lepiszcza gumowo-asfaltowe, zawierające KGO zmodyfikowano za pomocą ciekłego MDI, który utwardzi lepiszcze w wyniku reakcji reaktywnych grup -NCO z grupami -OH i -COOH, zawartymi w OR oraz z grupami OH, -NH, -COOH, -SH, obecnymi w asfalcie i gumie obecnej w KGO.

11.5 Właściwości asfaltów modyfikowanych kompozycjami gumowo-olejowymi (KGO) i ciekłym MDI

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań właściwości asfaltów zmodyfikowanych za pomocą kompozycji gumowo-olejowej oraz ciekłego MDI. Z uwagi na fakt, że ciekły MDI reaguje z niezwiązanymi grupami -OH i –COOH obecnymi w oleju rycynowym, do modyfikacji asfaltu wykorzystano kompozycje gumowo-olejowe typu KGO10, które jak wykazano w rozdziale 11.4 pozwalają na uzyskanie lepiszczy, charakteryzujących się najlepszym zespołem właściwości fizycznych i poprawioną stabilnością oraz niską lepkością w 180°C. Porównawczo, do dalszych badań wykorzystano także lepiszcza gumowo-asfaltowe modyfikowane za pomocą KGO0 (kompozycja bez oleju rycynowego). Dzięki temu możliwe było wykazanie czy olej rycynowy w kompozycji gumowo-olejowej ma kluczowy wpływ na poprawę właściwości fizyko-mechanicznych, reologicznych oraz co najważniejsze stabilności uzyskanych lepiszczy gumowo-asfaltowych. Do modyfikacji asfaltu wykorzystano 10-20% mas. kompozycji gumowo-olejowych typu KGO0 i KGO10. W przypadku asfaltów modyfikowanych za pomocą kompozycji KGO0 zastosowano ciekły MDI, dodawany w ilości 0,50 i 0,75% mas., natomiast w przypadku asfaltów zmodyfikowanych kompozycją KGO10 ilość „nadmiaru” MDI, względem diizocyjanianu ulęgającego reakcji z OR zmieniano w zakresie 0,75-2,00% mas. Dokładny skład opisanych w tym rozdziale lepiszczy przedstawiono w rozdziale 9.4.

11.5.1 Lepkość dynamiczna

W tabeli 20 zestawiono wyniki badań lepkości dynamicznej asfaltów modyfikowanych za pomocą 10-20% mas. kompozycji gumowo-olejowej typu KGO0 lub KGO10 i „nadmiaru” ciekłego MDI, dodawanego w ilości 0,5-2,0% mas.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Tabela 20 Lepkość dynamiczna asfaltów modyfikowanych za pomocą 10-20% mas. KGO0 i 0,50-0,75% mas. ciekłego MDI lub KGO10 i 0,5-2,0% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI

Ilość modyfikatora gumowego w stosunku do asfaltu [% mas.]	**Lepkość dynamiczna w 180°C [Pas]**								
	CR	**KGO0**	**KGO0/0,5MDI**	**KGO0/0,75MDI**	**KGO10**	**KGO10/0,5MDI**	**KGO10/0,75MDI**	**KGO10/1MDI**	**KGO10/2MDI**
100ASF: 0,07									
10	0,19	0,06	0,08	0,09	0,10	0,16	0,14	0,11	0,15
15	0,90	0,16	0,14	0,14	0,09	0,25	0,27	0,28	0,35
20	**4,43**	0,18	0,18	0,19	0,17	0,56	0,56	0,61	**6,80**

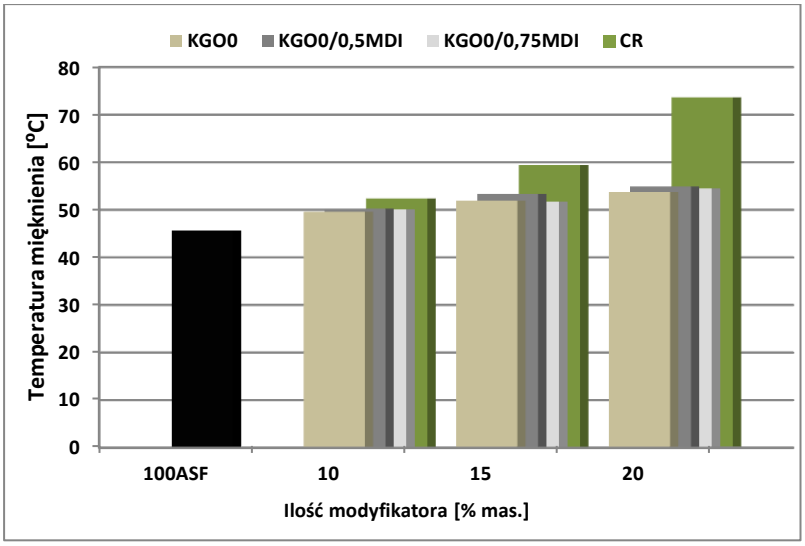
W odniesieniu do danych zamieszczonych w tabeli 20 stwierdzono, że wzrost ilości modyfikatora gumowego i ciekłego MDI w asfaltach, wpływa w większości przypadków na wzrost ich lepkości dynamicznej. Warto zaznaczyć, że asfalty modyfikowane KGO0 i ciekłym MDI charakteryzują się mniejszą lepkością dynamiczną w porównaniu do asfaltów modyfikowanych KGO10 i ciekłym MDI. Jednak w przypadku asfaltów modyfikowanych KGO0, ciekły MDI może ulegać reakcjom jedynie z asfaltem i modyfikatorem gumowym. Natomiast w przypadku asfaltów zawierających KGO10, ciekły MDI może ulegać reakcjom dodatkowo z grupami –OH i –COOH, obecnymi w OR. Wpływa to na zwiększenie stopnia usieciowania i wzrost lepkości dynamicznej lepiszczy modyfikowanych KGO10 i ciekłym MDI. Najwyższą wartość lepkości dynamicznej, wynoszącą 6,8 Pa·s odnotowano dla asfaltu typu 80ASF/20KGO10/2MDI, zawierającego 2% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI. Natomiast, lepkość dynamiczna lepiszcza typu 80ASF/20KGO10/1MDI, zwierającego 1%mas. „nadmiaru" ciekłego MDI jest 10-cio krotnie mniejsza (0,61 Pa·s). Wynika z tego, że dodanie do asfaltu modyfikowanego KGO10 „nadmiaru" ciekłego MDI, w ilości większej niż 1%mas., powoduje znaczne zwiększenie jego stopnia usieciowania. Dodatkowo, lepkość dynamiczna asfaltu typu 80ASF/20KGO10/2MDI jest wyższa o ponad 2 Pa·s w odniesieniu do lepiszcza 80ASF/20CR. Należy podkreślić, że wszystkie próbki asfaltów modyfikowanych KGO0 lub KGO10 i ciekłym MDI, poza próbką typu 80ASF/20KGO10/2MDI, charakteryzują się lepkością dynamiczną nie większą niż, 0,61 Pa·s. Ponadto, w każdym przypadku lepkości te są mniejsze niż dla asfaltów modyfikowanych CR.

11.5.2 Temperatura mięknienia

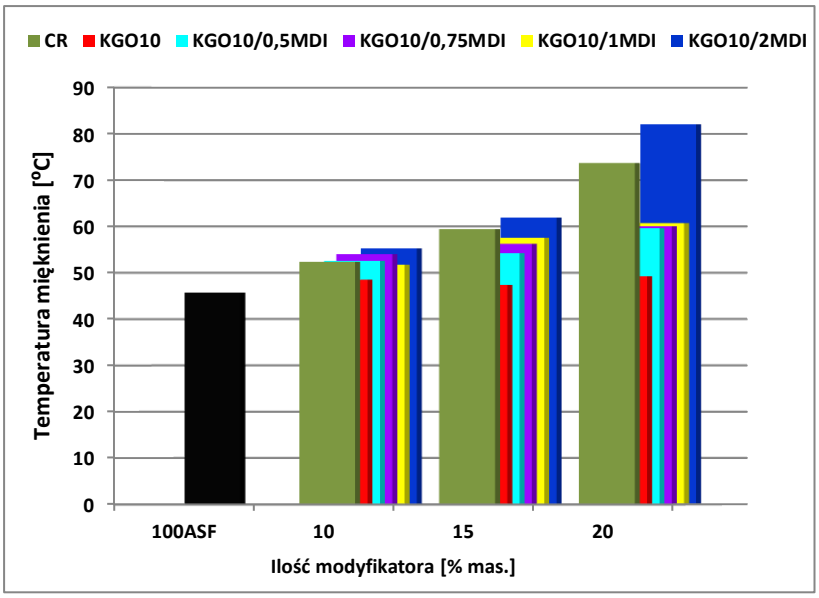
Na rysunkach 46 przedstawiono wyniki badań temperatury mięknienia dla asfaltów modyfikowanych kompozycjami KGO0, dodawanymi do asfaltu w ilości 10-20% mas. oraz ciekłym MDI, stosowanym w ilości 0,5-0,75% mas. Z kolei na rysunku 47 przedstawiono wyniki

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

badań temperatury mięknienia asfaltów modyfikowanych przy udziale 10-20% mas. KGO10, z zastosowaniem 0,5-2,0% mas. „nadmiaru” ciekłego MDI.



Rysunek 46 Wpływ ilości KGO0 i ciekłego MDI dodawanego do asfaltu na jego temperaturę mięknienia



Rysunek 47 Wpływ ilości KGO10 i ciekłego MDI dodawanego do asfaltu na jego temperaturę mięknienia

W oparciu o dane przedstawione na rysunkach 46-47 zauważono, że dodatek 0,50-0,75% mas. ciekłego MDI do lepiszczy asfaltowych modyfikowanych kompozycjami KGO0 wpływa na wzrost ich temperatury mięknienia zaledwie o 2-4°C. Natomiast, dodatek 0,50-0,75% mas. „nadmiaru” ciekłego MDI do asfaltów modyfikowanych za pomocą KGO10 powoduje wzrost ich temperatury mięknienia o 6-11°C, przy czym największy wzrost omawianego parametru zaobserwowano w przypadku lepiszczy zawierających 20% mas. kompozycji KGO10. Porównując lepiszcza modyfikowane ciekłym MDI i kompozycjami gumowo-olejowymi należy również stwierdzić, że przy tej samej ilości kompozycji, asfalty zawierające KGO10 odznaczają się temperaturą mięknienia wyższą nawet o 6°C. Wskazuje to

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

na fakt, że kluczowy wpływ na wzrost temperatury mięknienia lepiszczy gumowo-asfaltowych ma olej rycynowy za pośrednictwem którego w reakcji z ciekłym MDI wytwarzana jest sieć polimerowa utwardzająca asfalt.

Porównując jedynie lepiszcza modyfikowane przy udziale KGO10 i ciekłego MDI, zauważono wzrost ich temperatury mięknienia wraz ze wzrostem ilości obu modyfikatorów. Najwyższą temperaturą mięknienia, wynoszącą 82°C, charakteryzował asfalt typu 80ASF/20KGO10/2MDI. Spowodowane jest to wysokim stopniem usieciowania tej próbki, o czym również świadczą wyniki badania ich lepkości dynamicznej. Zaś najniższą temperaturę mięknienia (ok. 52°C) odnotowano dla asfaltów typu 90ASF/10KGO10/0,5MDI oraz 90ASF/10KGO10/1MDI.

Zestawiając ze sobą wyniki badań temperatury mięknienia lepiszczy asfaltowych modyfikowanych za pomocą 10% mas. CR oraz lepiszczy modyfikowanych przy użyciu 10% mas. KGO10 i ciekłego MDI stwierdzono, że lepiszcza modyfikowane KGO10 i ciekłym MDI cechują się porównywalną bądź wyższą wartością omawianego parametru. Z kolei, przy zastosowaniu 15% mas. modyfikatora gumowego, zbliżone lub wyższe wartości temperatury mięknienia, w stosunku do asfaltu modyfikowanego CR, zaobserwowano dla asfaltów modyfikowanych KGO10 i ciekłym MDI, dodawanym w „nadmiarze" w ilości 0,75-2,00% mas. Natomiast w przypadku lepiszczy zawierających 20% mas. modyfikatora gumowego, tylko asfalty modyfikowane KGO10 i 2% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI charakteryzują się wyższą temperaturą mięknienia, niż asfalt modyfikowany CR.

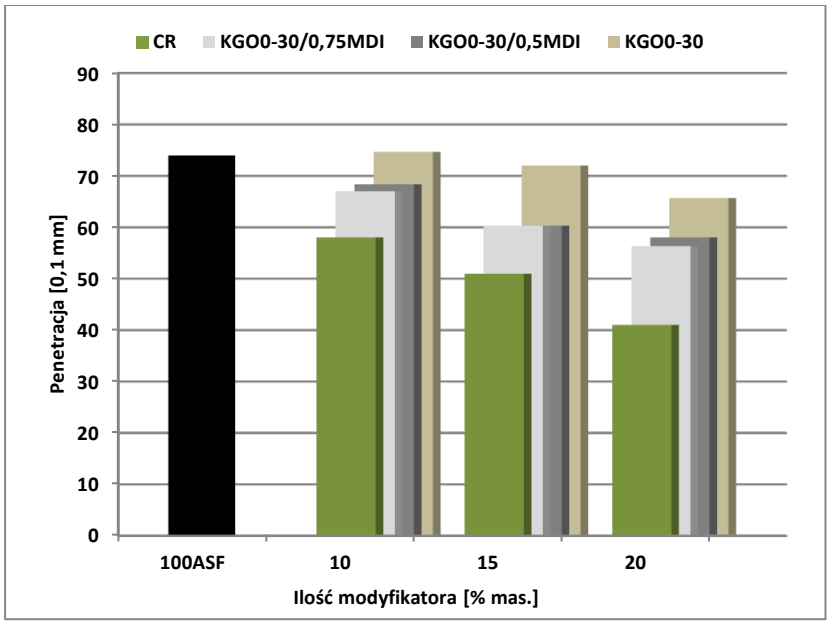
W podsumowaniu można więc stwierdzić, że asfalty modyfikowane KGO10 i ciekłym MDI odznaczają się wyższą temperaturą mięknienia, w odniesieniu do asfaltów modyfikowanych tylko KGO10 oraz asfaltów modyfikowanych KGO0 i ciekłym MDI. Ponadto temperatura mięknienia lepiszczy zawierających KGO10 i ciekły MDI jest często porównywalna lub wyższa, niż asfaltów modyfikowanych CR. Zatem, modyfikacja asfaltów za pomocą ciekłego MDI i KGO10 powoduje odtworzenie efektu ich modyfikacji (wzrost ich temperatury mięknienia), który został utracony na skutek zastąpienia granulatu gumowego (CR) kompozycją gumowo-olejową KGO (rozdz.11.4).

11.5.3 Penetracja

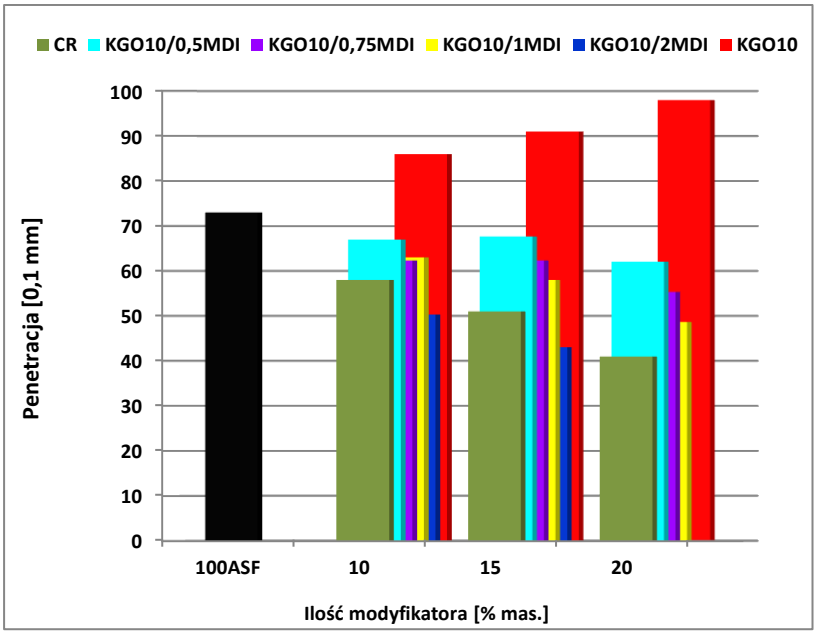
Wyniki badań penetracji asfaltów modyfikowanych kompozycjami KGO0, dodawanymi do asfaltu w ilości 10-20% mas. oraz ciekłym MDI, stosowanym w ilości 0,5-0,75% mas. przedstawiono na rysunku 48. Z kolei na rysunku 49 przedstawiono wyniki badań penetracji asfaltów modyfikowanych przy udziale 10-20% mas. KGO10, z zastosowaniem 0,5-1,0% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI. Nie przedstawiono wyników penetracji dla asfaltu zawierającego 20% mas. KGO10 i 2% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI, ponieważ odchylenie standardowe dla

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

uzyskanych wyników wynosiło aż 14 [0,1 mm]. Lepiszcze to, w związku z jego bardzo wysoką lepkością dynamiczną (6,8 Pa·s w 180°C), trudno rozlewało się do naczynka do pomiaru penetracji, a jego powierzchnia była niejednorodna, co znacznie utrudniało przeprowadzenie badania i uzyskanie powtarzalnych wyników.



Rysunek 48 Wpływ ilości KGO0 i ciekłego MDI dodawanego do asfaltu na jego penetrację



Rysunek 49 Wpływ ilości KGO10 i ciekłego MDI dodawanego do asfaltu na jego penetrację

Wyniki badań przedstawione na rysunkach 48-49 również potwierdzają, że dodatek ciekłego MDI do lepiszczy modyfikowanych kompozycjami KGO powoduje odtworzenie efektu modyfikacji asfaltów gumą (obniżenie ich penetracji), który został utracony w wyniku

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

zastąpienia granulatu gumowego (CR) kompozycjami (KGO). Porównując wartości penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 0,5-0,75% mas. ciekłego MDI i KGO0 z asfaltami otrzymywanymi przy udziale KGO10 i 0,5-0,75% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI, nie stwierdzono wpływu rodzaju użytego KGO na zmianę penetracji lepiszcza. Wartości penetracji tych próbek maleją wraz ze wzrostem ilości ciekłego MDI oraz KGO i mieszczą się w zakresie 68-55 [0,1 mm].

Zestawiając wyniki badań penetracji asfaltów modyfikowanych KGO10 i ciekłym MDI należy stwierdzić, że wzrost ilości „nadmiaru" ciekłego MDI powoduje obniżenie ich penetracji. Ponadto, im większa ilość modyfikatora KGO10 w tych lepiszczach, tym więcej w nich OR, który wiąże się z ciekłym MDI, a tym samym niższe wartości ich penetracji. W tej grupie lepiszczy, najniższą wartość penetracji (43 [0,1 mm]) odnotowano dla próbki 85ASF/15KGO10/2MDI, zaś najwyższą wartością tego parametru (67,8 [0,1 mm]) charakteryzowała się próbka 85ASF/15KGO10/0,5MDI.

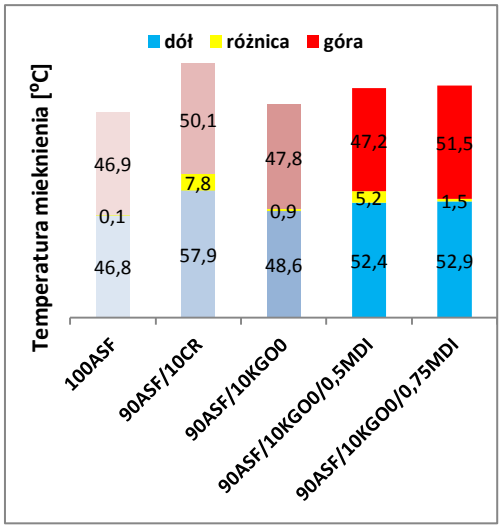
Porównując lepiszcza modyfikowane za pomocą KGO10 i ciekłego MDI z lepiszczami modyfikowanymi przy udziale CR zauważono, że w większości przypadków, przy tej samej ilości modyfikatora gumowego (KGO10 lub CR), niższymi wartościami penetracji odznaczają się lepiszcza modyfikowane za pomocą CR. Wyjątki stanowią lepiszcza typu 90ASF/10KGO10/2MDI i 85ASF/15KGO10/2MDI, których penetracja przyjmuje niższe wartości o ok. 8 [0,1 mm] w odniesieniu do lepiszczy 90ASF/10CR i 85ASF/15CR.

Podsumowując powyższe rozważania można stwierdzić, że modyfikacja asfaltów za pomocą kompozycji KGO10 i ciekłego MDI pozwala na uzyskanie lepiszczy charakteryzujących się znacznie niższą penetracją, w stosunku do asfaltów modyfikowanych tylko KGO10 oraz niższą w niektórych przypadkach w odniesieniu do asfaltów modyfikowanych granulatem gumowym (CR).

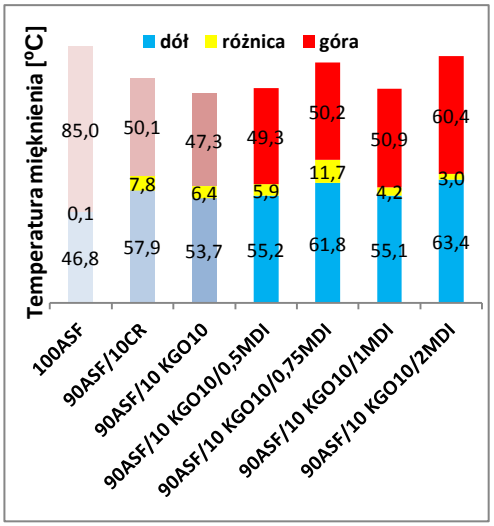
11.5.4 Stabilność (test tubowy)

Wyniki badań stabilności w odniesieniu do temperatury mięknienia dla lepiszczy asfaltowych modyfikowanych ciekłym MDI i KGO0 lub KGO10 przedstawiono na rysunkach 50-55. Niestety, nie udało się zbadać stabilności lepiszcza modyfikowanego za pomocą 20% mas. KGO10 i 2% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI, ponieważ pod wpływem wygrzewania tej próbki przez 72 godziny w temperaturze 180ºC, nastąpiło jej silne usieciowanie, co uniemożliwiło przeprowadzenie jej w stan ciekły.

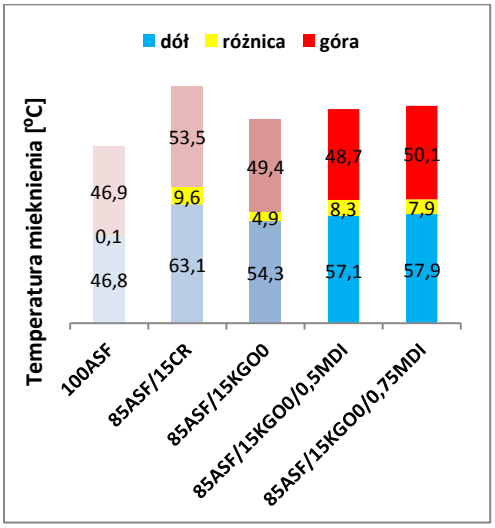
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



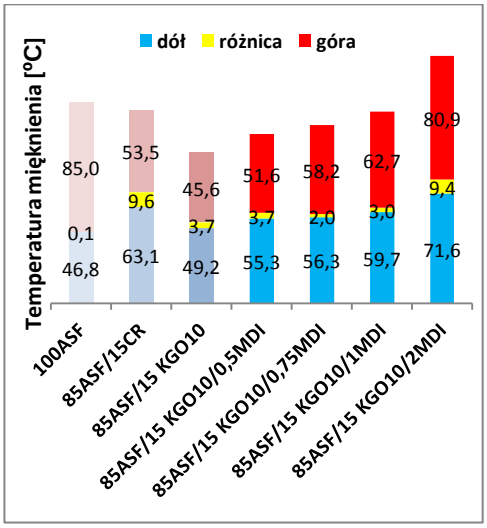
Rysunek 50 Stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 10% mas. KGO0 oraz 0,50-0,75% mas. ciekłego MDI



Rysunek 51 Stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 10% mas. KGO10 oraz 0,50-2,00% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI

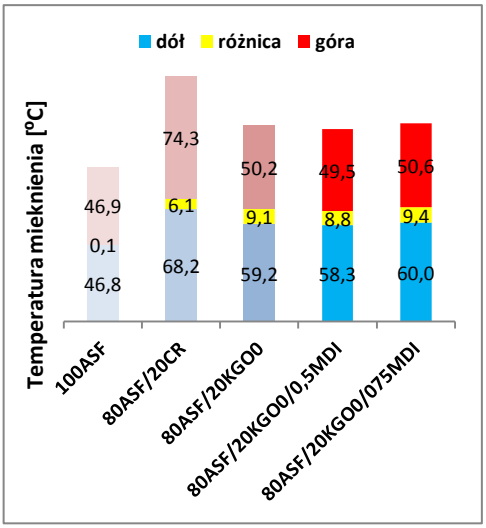


Rysunek 52 Stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 15% mas. KGO0 oraz 0,50-0,75% mas. ciekłego MDI

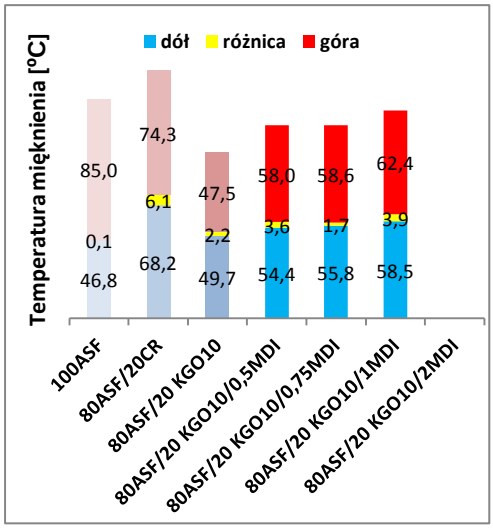


Rysunek 53 Stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 15% mas. KGO10 oraz 0,50-2,00% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 54 Stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO0 oraz 0,50-0,75% mas. ciekłego MDI



Rysunek 55 Stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO10 oraz 0,50-1,00% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI

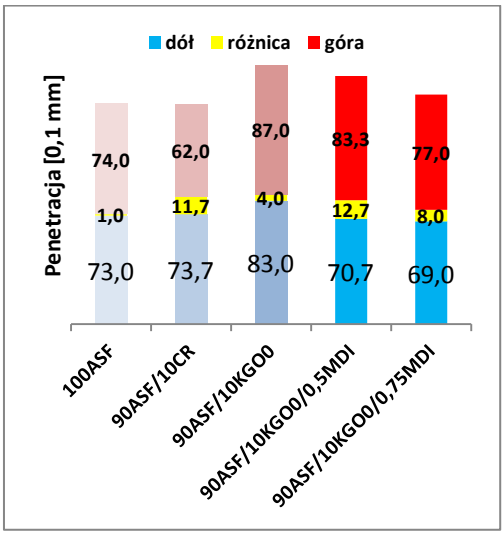
W odniesieniu do wyników zilustrowanych na rysunkach 50-55 stwierdzono, że ilość modyfikatora gumowego i ciekłego MDI, a także rodzaj modyfikatora gumowego (CR, KGO0 lub KGO10) dodawanego do asfaltu, wpływa na zmianę jego stabilności w odniesieniu do temperatury mieknienia. W przypadku większości asfaltów modyfikowanych ciekłym MDI i KGO0 lub KGO10, ich stabilność jest polepszona w stosunku do asfaltów modyfikowanych CR. Wyjątek stanowią lepiszcza modyfikowane za pomocą 20% mas. KGO0 i 0,50-0,75% mas. ciekłego MDI oraz lepiszcze typu 90ASF/10KGO10/0,75MDI. Dodatkowo, dla asfaltów modyfikowanych KGO0 i ciekłym MDI w ilości 0,50-0,75% mas., zaobserwowano zwiększenie różnicy w ich temperaturze mięknienia pomiędzy górną i dolną częścią tubki (pogorszenie stabilności), wraz ze wzrostem ilości KGO0. Ponadto wszystkie lepiszcza modyfikowane ciekłym MDI i KGO0 (poza próbką typu 80ASF/20KGO0/0,5MDI) charakteryzują się większą różnicą w temperaturze mieknienia pomiędzy górną i dolną częścią, próbki w porównaniu do asfaltów modyfikowanych tą samą ilości KGO0, bez dodatku ciekłego MDI. Z kolei w przypadku większości lepiszczy modyfikowanych za pomocą KGO10 i ciekłego MDI, dodawanego w „nadmiarze" w ilości 0,5-2,0% mas., wzrost ilości KGO10 powoduje poprawę stabilności lepiszczy. Dodatkowo, porównując asfalty modyfikowane za pomocą 0,50-0,75% mas. ciekłego MDI i 15-20% mas. KGO0 z asfaltami modyfikowanymi przy udziale 0,50-0,75% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI i 15-20% mas. KGO10 należy stwierdzić, próbki zawierające KGO10 odznaczają się znacznie bardziej polepszoną stabilnością. W związku z tym, w celu poprawy stabilności lepiszczy modyfikowanych KGO i ciekłym MDI, konieczne jest zastosowanie kompozycji zawierającej w swoim składzie OR. Dzięki temu nastepuje dodatkowe związanie gumy z ciekłym MDI za pośrednictwem OR, co powoduje uzyskanie stabilnych lepiszczy.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

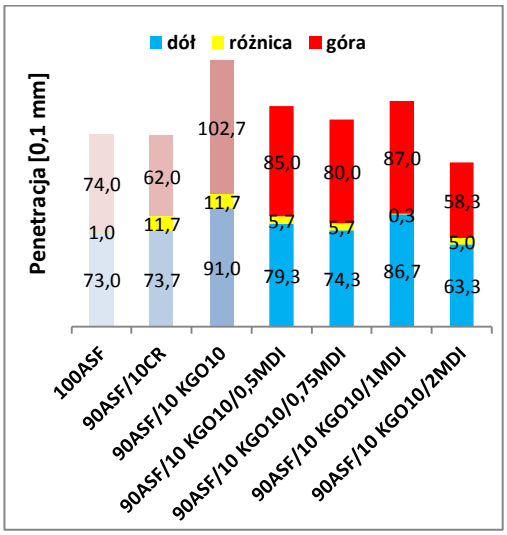
Oceniając stabilność omawianych asfaltów w odniesieniu do normy PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04 i wytycznych TWT-PAD 2003 należy stwierdzić, że:

- Lepiszcze modyfikowane za pomocą 10% mas. KGO0 i 0,75% mas. ciekłego MDI jest stabilne w odniesieniu do PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04 i TWT-PAD 2003,
- Lepiszcza modyfikowane za pomocą 10% mas. KGO10 i 1-2% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI są stabilne w odniesieniu do PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04,
- Lepiszcza modyfikowane za pomocą 15-20% mas. KGO10 i 0,5-1,0% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI jest stabilne w odniesieniu do PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04,
- Lepiszcza modyfikowane za pomocą 15-20% mas. KGO10 i 0,75% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI jest stabilne w odniesieniu do bradzo rygorystycznych wytycznych TWT-PAD 2003.

Stabilność lepiszczy modyfikowanych ciekłym MDI oraz KGO0 lub KGO10, w odniesieniu do ich penetracji przedstawiono na rysunkach 56-61.

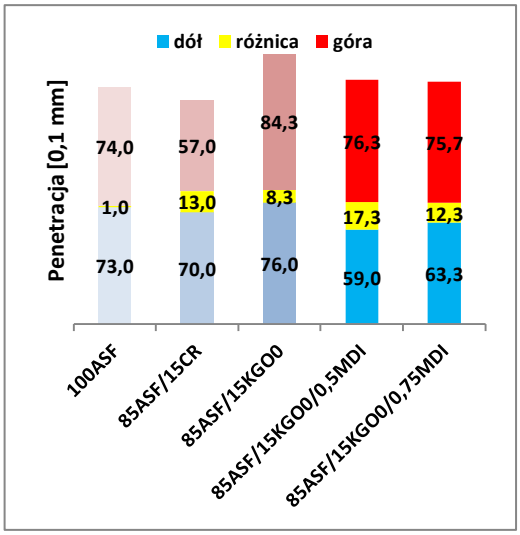


Rysunek 56 Stabilność w odniesieniu do penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 10% mas. KGO0 oraz 0,50-0,75% mas. ciekłego MDI

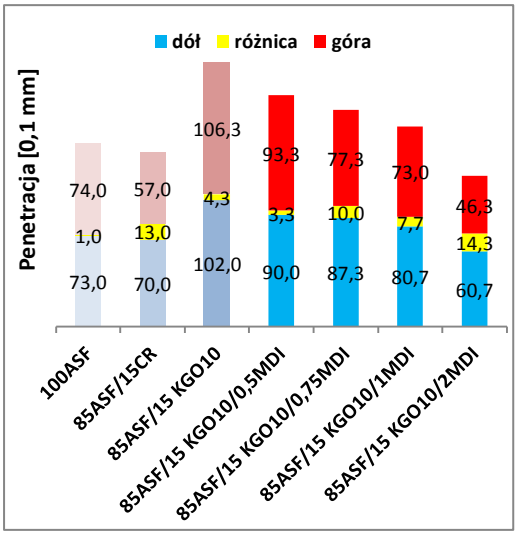


Rysunek 57 Stabilność w odniesieniu do penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 10% mas. KGO10 oraz 0,50-2,00% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI

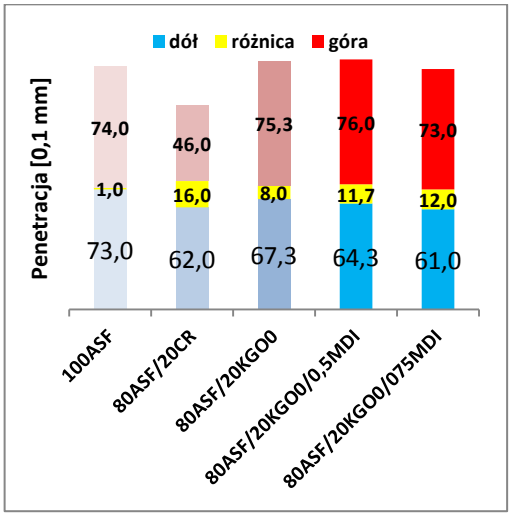
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



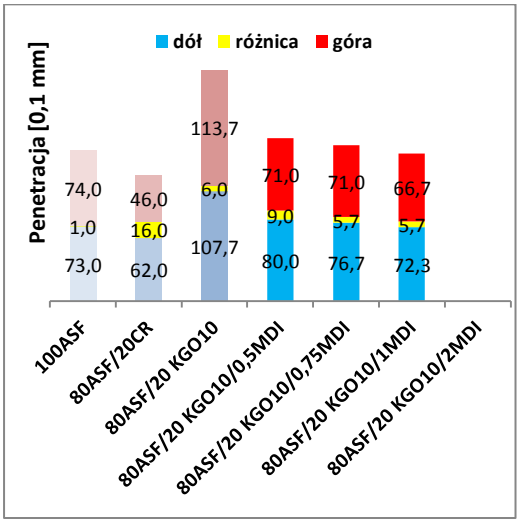
Rysunek 58 Stabilność w odniesieniu do penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 15% mas. KGO0 oraz 0,50-0,75% mas. ciekłego MDI



Rysunek 59 Stabilność w odniesieniu do penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 15% mas. KGO10 oraz 0,50-2,00% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI



Rysunek 60 Stabilność w odniesieniu do penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO0 oraz 0,50-0,75% mas. ciekłego MDI



Rysunek 61 Stabilność w odniesieniu do penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO10 oraz 0,50-1,00% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI

Na podstawie uzyskanych rezultatów, zilustrowanych na rysunkach 56-61 stwierdzono, że przy tej samej zawartości modyfikatorów w asfalcie, lepiszcza modyfikowane za pomocą KGO10 i „nadmiaru" ciekłego MDI charakteryzują się mniejszą różnicą w penetracji, a tym samym polepszoną stabilnością w porównaniu do asfaltów zawierających KGO0 i ciekły MDI. Dowodzi to po raz kolejny, że uzasadnione jest zastosowanie kompozycji zawierającej w swoim składzie OR, w celu poprawy stabilności lepiszczy modyfikowanych KGO i ciekłym MDI.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Odnosząc się jedynie do asfaltów modyfikowanych KGO0 i ciekłym MDI, dodawanym w ilości 0,50-0,75% mas. należy stwierdzić, że lepiszcza te charakteryzują się w większości przypadków pogorszoną stabilnością (większą różnicą w penetracji pomiędzy górną i dolną częścią próbki) w porównaniu do asfaltów modyfikowanych KGO0 bez ciekłego MDI. Jednak ich stabilność jest w większości przypadków polepszona w stosunku do asfaltów modyfikowanych CR.

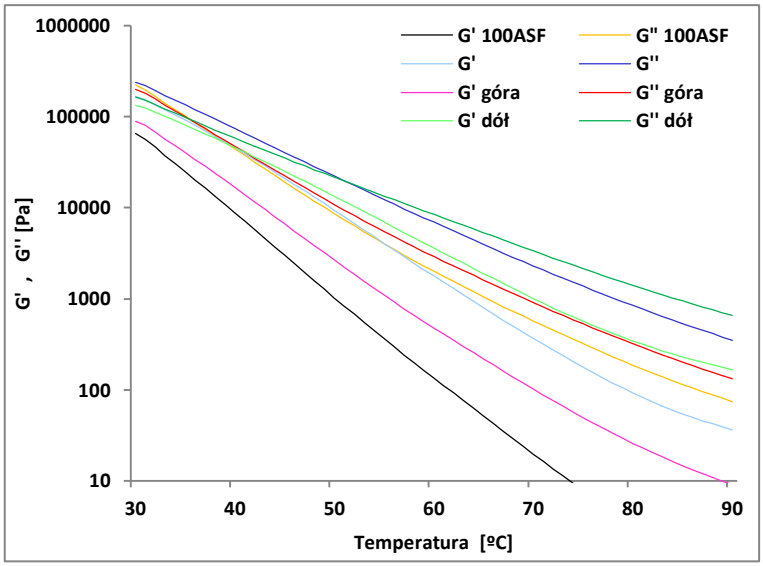
Z kolei lepiszcza asfaltowe modyfikowane za pomocą 10-20% mas. KGO10 i 0,5-2,0% mas. nadmiaru ciekłego MDI charakteryzują się w większości przypadków polepszoną stabilnością pod względem penetracji zarówno w porównaniu do asfaltu modyfikowanego CR jak i asfaltu modyfikowanego tylko za pomocą KGO10.

Zgodnie z wytycznymi TWT-PAD 2003, za stabilne w odniesieniu do penetracji można uznać lepiszcza modyfikowane za pomocą 10% mas. KGO10 i ciekłego MDI, dodawanego w „nadmiarze" w ilości 1-2% mas. oraz lepiszcze modyfikowane za pomocą 15% mas. KGO10 i ciekłego MDI, dodawanego w „nadmiarze" w ilości 0,5% mas. ciekłego MDI. Natomiast w odniesieniu jednocześnie do temperatury mięknienia i penetracji, zgodnie z TWT-PAD 2003, stabilnością charakteryzuje się lepiszcze modyfikowane za pomocą 10% mas. KGO10 i ciekłego MDI, dodawanego w „nadmiarze" w ilości 1% mas. ciekłego MDI oraz lepiszcze modyfikowane za pomocą 15% mas. KGO10 i ciekłego MDI, dodawanego w „nadmiarze" w ilości 0,5% mas. Należy także wspomnieć o lepiszczu modyfikowanym za pomocą 20% mas. KGO10 i ciekłego MDI dodawanego w „nadmiarze" w ilości 0,75% mas. Próbka ta jest stabilna, zgodnie z TWT-PAD 2003 w odniesieniu do jej temperatury mięknienia, zaś jej różnica w penetracji wynosi 5,7 [0,1 mm], czyli tylko o 0,7 [0,1 mm] więcej niż ustalono w TWT-PAD 2003.

11.5.5 Test dynamicznego ścinania (DSR)

Rezultaty badań reologicznych wykonanych przy wykorzystaniu reometru dynamicznego ścinania (DSR), uzyskane dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO lub KGO10 i ciekłego MDI przedstawiono na rysunkach 62-65.

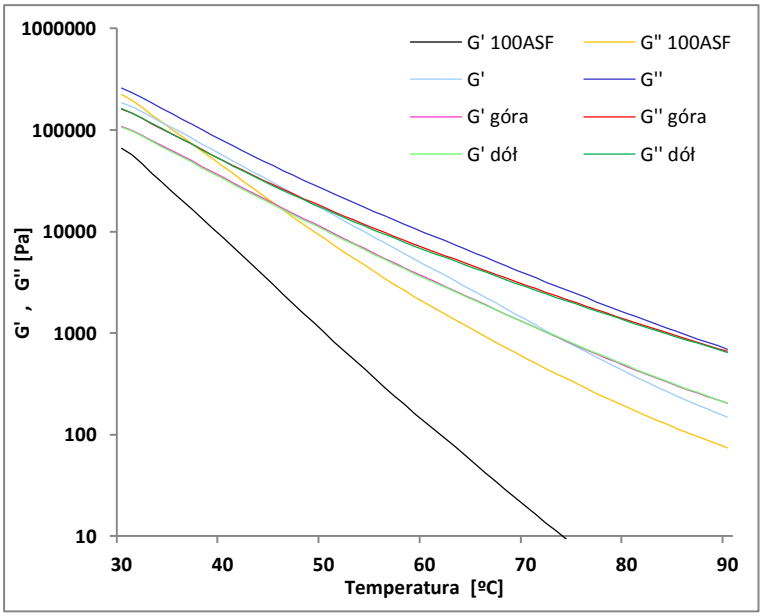
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 62 Wpływ temperatury na zmianę modułu zachowawczego i stratności asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO0 i 0,75% mas. ciekłego MDI

W odniesieniu do rezultatów badań zamieszczonych na rysunku 62 należy stwierdzić, że lepiszcza asfaltowe modyfikowane za pomocą 20% mas. KGO0 i 0,75% mas. ciekłego MDI odznaczają się wyższymi wartościami parametru G' w porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego oraz asfaltu modyfikowanego z zastosowaniem 20% mas. KGO0 (rysunek 42), co dowodzi o ich polepszonych właściwościach elastycznych. Niestety w przypadku tego lepiszcza, zaobserwowano znacznie niższe wartości parametru G' i G" w stosunku do asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. CR (rysunek 41). Ponadto, lepiszcza modyfikowane przy udziale 20% mas. KGO0 i 0,75% mas. ciekłego MDI nie wykazują stabilności, o czym świadczą widoczne różnice pomiędzy wartościami G' i G", badanymi po homogenizacji i po teście tubowym. Analizując przebieg krzywych obrazujących zmiany modułów G' i G" od temperatury można jednak zauważyć, ze dodatek modyfikatora w postaci KGO0 i MDI powoduje zmniejszenie nachylenia krzywych, co świadczy o poprawie odporności tego typu lepiszczy na działanie wysokich temperatur, co może objawiać się ich poprawioną odpornością na koleinowanie.

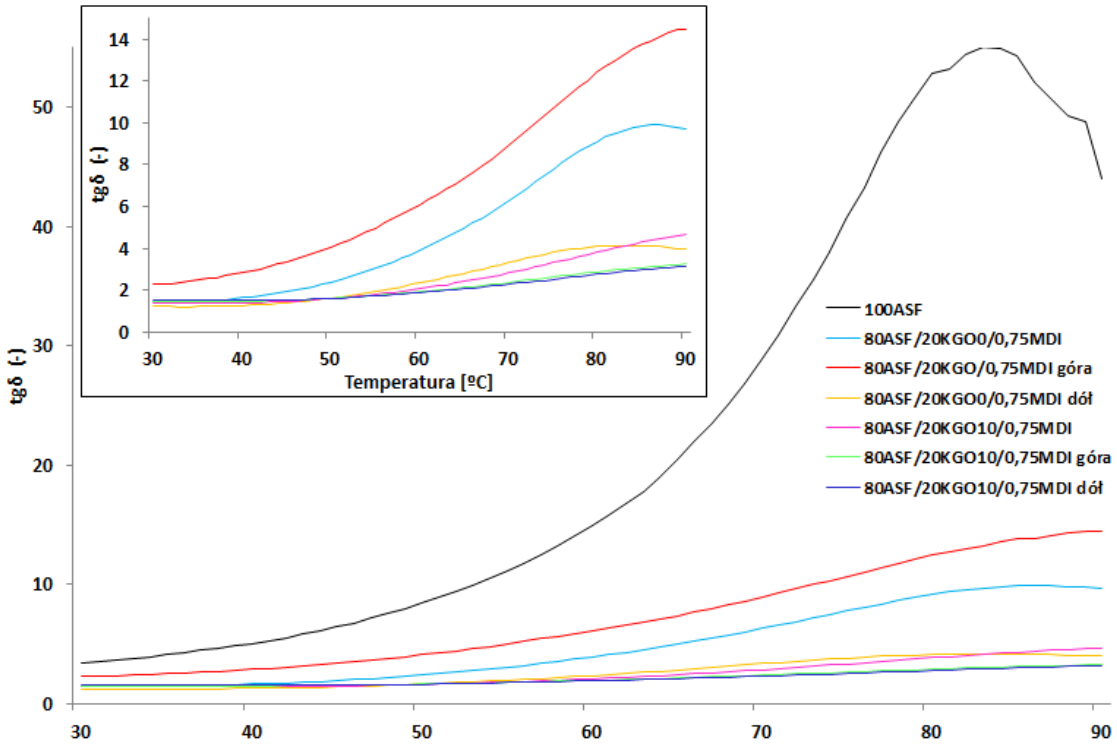
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl



Rysunek 63 Wpływ temperatury na zmianę modułu zachowawczego i stratności asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO10 i 0,75% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI

Badania reologiczne, których wyniki przedstawiono na rysunku 63 pozwoliły stwierdzić, że asfalty modyfikowane za pomocą 20% mas. KGO10 oraz 0,75% mas. nadmiaru ciekłego MDI, charakteryzują się stabilnością w odniesieniu do próbek badanych zarówno po homogenizacji jak i po teście stabilności. Asfalty te wykazują również polepszoną stabilność w zestawieniu z asfaltami zawierającymi wyłącznie 20% mas. KGO10 (rysunek 43), co świadczy o pozytywnym wpływie ciekłego MDI na stabilność asfaltów modyfikowanych KGO10. Dowodem na to jest jednakowy przebieg krzywych zależności zmiany modułów G' i G'' od temperatury dla próbek pobranych zarówno z górnych jak i dolnych części tubek po ich wygrzewaniu przez 72h w temperaturze 180°C. Ponadto, asfalty te charakteryzują się wyższymi wartościami parametru G' w porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego i asfaltu modyfikowanego za pomocą 20% mas. KGO0 i 0,75% mas. ciekłego MDI (rysunek 62), zatem odznaczają się zwiększoną elastycznością. W odniesieniu do asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. CR (rysunek 41), asfalty zawierające 20% mas. KGO10 i 0,75% mas. "nadmiaru" ciekłego MDI wykazują nieco niższe wartości parametrów G' i G". Podsumowując uzyskane wyniki badań modułów G' i G" należy stwierdzić, że lepiszcza modyfikowane za pomocą 20% mas. KGO10 i 0,75% mas. "nadmiaru" ciekłego MDI charakteryzują się nieco mniejszą odpornością na odkształcenia w porównaniu do asfaltów modyfikowanych 20% mas. CR i znacznie większą odpornością na odkształcenia w porównaniu do asfaltów modyfikowanych przy udziale 20% mas. KGO10, 20% mas. KGO0 oraz 20% mas. KGO0 i 0,75%mas. ciekłego MDI.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

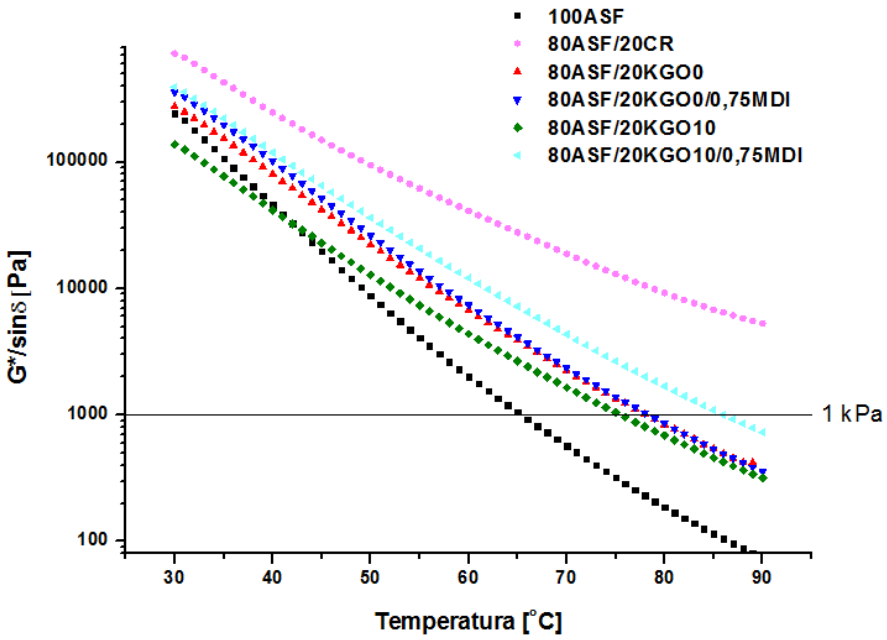


Rysunek 64 Wpływ temperatury na zmianę tangensa kąta przesunięcia fazowego asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO0 lub KGO10 i 0,75% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI

Wyniki badań tangensa kąta przesunięcia fazowego (tgδ) przedstawione na rysunku 64 wskazują, że asfalt niemodyfikowany i wszystkie zmodyfikowane lepiszcza (w całym zakresie badanych temperatur) wykazują dominujące zachowanie lepkie (tgδ>1), co wyraźnie widoczne jest w wyższych temperaturach. Jednak asfalty zmodyfikowane KGO10 i ciekłym MDI charakteryzują się znacznie niższymi wartościami tgδ od asfaltu niemodyfikowanego i lepiszczy bez dodatku MDI (rysunek 44), co wskazuje na poprawę właściwości reologicznych lepiszczy pod wpływem zastosowanych modyfikatorów i nadanie im właściwości sprężystych w zakresie temperatury użytkowania tego typu lepiszczy w roli spoiwa mieszanek mineralno-asfaltowych. Ponadto lepiszcza modyfikowane 0,75% mas. ciekłego MDI i 20% mas. KGO oraz ciekłym MDI, dodawanym w „nadmiarze" w ilości 0,75% mas. i 20% mas. KGO10 charakteryzują się niższymi wartościami omawianego parametru od asfaltu modyfikowanego CR. Dla asfaltu modyfikowanego 20% mas. KGO0 i 0,75% mas. ciekłego MDI, wartości tgδ są bardzo zbliżone w stosunku do asfaltu modyfikowanego tylko KGO0 i wyższe w odniesieniu do asfaltu modyfikowanego CR (rysunek 44). Jednak, wartość tgδ dla asfaltu modyfikowanego 20% mas. KGO10 i 0,75% „nadmiaru ciekłego MDI jest ok. 3-krotnie wyższa w stosunku do asfaltu modyfikowanego CR. Mimo to, lepiszcza modyfikowane 20% mas. KGO10 i 0,75% „nadmiaru" ciekłego MDI odznaczają się niższymi wartościami tgδ, a zarazem zwiększoną odpornością na koleinowanie, niż asfalty modyfikowane przy udziale 20% mas. KGO10, 20% mas. KGO0 oraz 20% mas. KGO0 i 0,75% mas. ciekłego MDI. Ponadto, asfalty te wykazują stabilność, o czym

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

świadczą bardzo zbliżone wartości tgδ dla próbek zbadanych po homogenizacji i po teście tubowym.



Rysunek 65 Wpływ ilości rodzaju modyfikatora asfaltu na zmianę jego wskaźnika odporności na koleinowanie

Na podstawie uzyskanych rezultatów badań, przedstawionych na rysunku 65 stwierdzono, że rodzaj zastosowanych modyfikatorów asfaltu wpływa również na poprawę jego odporności na koleinowanie. Wskazuje na to przebieg krzywych zależności IG*I/sinδ od temperatury, czyli tak zwanego „parametru koleinowania" (rutting factor). Parametr ten wprowadzony został przez SHRP (Strategic Highway Research Program) celem oceny, czy dane lepiszcze asfaltowe spełnia wymagania odporności na koleinowanie. Temperatura w której wartość tego parametru koleinowania (IG*I/sinδ) przekracza 1 kPa uznawana jest za temperaturę graniczną, po przekroczeniu której można spodziewać się efektu koleinowania nawierzchni, która została wykonana z tego typu asfaltu.

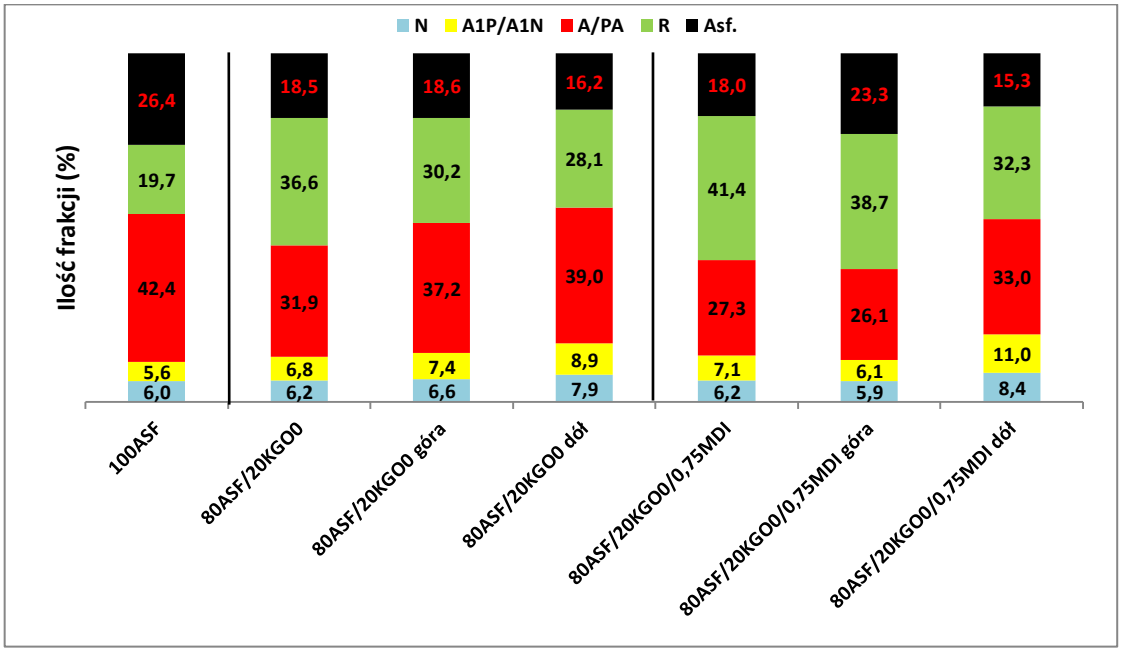
Z uzyskanych rezultatów wynika, że najniższą temperaturą wynoszącą ok. 65°C, w której lepiszcze ulega odkształceniu przy obciążeniu wynoszącym 1 kPa odznacza się asfalt niemodyfikowany, co dowodzi, że jest on najmniej odporny na koleinowanie w maksymalnej temperaturze do jakiej może rozgrzać się nawierzchnia asfaltowa (ok. 70°C). Z kolei, najbardziej odporny na koleinowanie jest asfalt modyfikowany za pomocą 20% mas. CR. W przypadku lepiszczy modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO0, dodatek do nich ciekłego MDI w ilości 0,75% mas. nie powoduje zmiany temperatury, w której są one odporne na odkształcenia przy obciążeniu równym 1 kPa. Natomiast, dodatek 0,75% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI do asfaltu modyfikowanego 20% mas. KGO10 powoduje wzrost temperatury (z 77°C do 87°C), w której jest on odporny na odkształcenia pod wpływem obciążenia.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Podsumowując te rozważania, należy stwierdzić, że asfalty modyfikowane za pomocą 0,75% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI i 20% mas. KGO10 charakteryzują się polepszonymi właściwościami reologicznymi (wyższą wartością G', niższą wartością tgδ oraz wyższym wskaźnikiem odporności na koleinowanie), w porównaniu do asfaltów modyfikowanych przy udziale 20% mas. KGO10, 20% mas. KGO0 oraz 20% mas. KGO0 i 0,75% mas. ciekłego MDI. Należy podkreślić, że asfalty modyfikowane za pomocą 0,75% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI i 20% mas. KGO10 cechują się najbardziej zbliżonymi wartościami modułu G', tgδ i parametru G*/sinδ do asfaltu modyfikowanego za pomocą 20% mas. CR. Ponadto, jak wykazano również w badaniach reologicznych lepiszcza te odznaczają się stabilnością składowania. W ten sposób pokazano, że zastosowanie KGO zawierającej OR wpływa pozytywnie na właściwości asfaltów modyfikowanych za pomocą KGO i ciekłego MDI.

11.5.6 Chromatografia cienkowarstwowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (TLC-FID)

Na rysunkach 66-67 przedstawiono wyniki badań chromatograficznych dla asfaltów modyfikowanych za pomocą ciekłego MDI oraz kompozycji KGO0 lub KGO10.

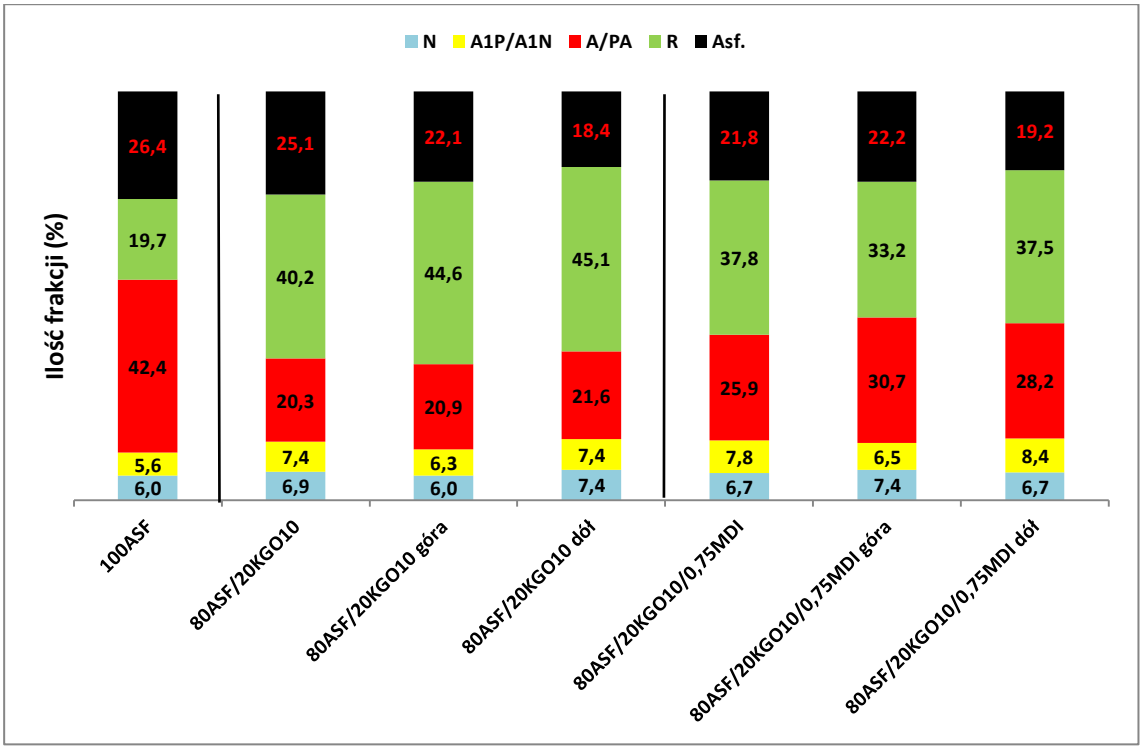


Rysunek 66 Wpływ ilości dodatku ciekłego MDI do asfaltu modyfikowanego za pomocą 20% mas. KGO0 na zmianę jego składu grupowego

Na podstawie uzyskanych rezultatów badań, przedstawionych na rysunku 66 zaobserwowano wzrost ilości frakcji polarnej (R-żywic), a także zmniejszenie zawartości frakcji asfaltenowej (Asf.) oraz aromatycznej i poliromatycznej (A/PA), wraz z dodatkiem kompozycji KGO0 do asfaltu. Spowodowane jest to migracją składników obecnych w gumie (zmiękczaczy, przyspieszaczy wulkanizacji, aktywatorów, siarki oraz utlenionych łańcuchów kauczuków) do asfaltu. Natomiast, dodatek 0,75% mas. ciekłego MDI do asfaltów modyfikowanych za pomocą

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

20% mas. KGO0 wpływa na wzrost zawartości frakcji R i obniżenie ilości frakcji A/PA. Zgodnie z danymi literaturowymi [135] spowodowane jest to reakcją grup izocyjanianowych, obecnych w ciekłym MDI z frakcją A/PA, w wyniku czego powstają związki o masie cząsteczkowej i strukturze zbliżonej do żywic. Ponadto, różnice w ilościach poszczególnych frakcji dla asfaltów badanych po homogenizacji i po teście tubowym potwierdzają brak stabilności tych lepiszczy.



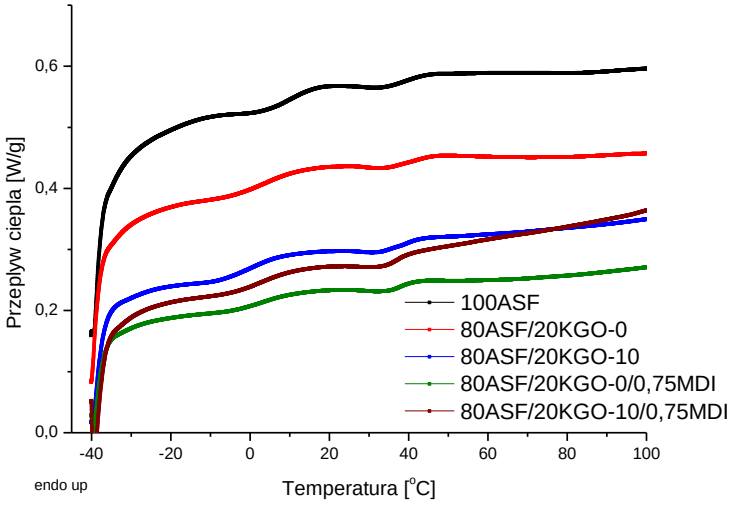
Rysunek 67 Wpływ ilości dodatku ciekłego MDI do asfaltu modyfikowanego za pomocą 20% mas. KGO10 na zmianę jego składu grupowego

W oparciu o dane przedstawione na rysunku 67 stwierdzono, że zastosowanie kompozycji KGO10, jako modyfikatora asfaltu, wpływa na wzrost ilości frakcji R i zmniejszenie zawartości frakcji A/PA w asfalcie. Wskazuje to na możliwość migracji do asfaltu składników obecnych w gumie lub oligomeryzację, polimeryzację lub sieciowanie OR w KGO10 pod wpływem podwyższonej temperatury w trakcie modyfikacji Odwrotnie niż w przypadku asfaltów modyfikowanych za pomocą KGO0, dodatek ciekłego MDI do lepiszczy modyfikowanych z zastosowaniem KGO10 powoduje zmniejszenie ilości frakcji R i zwiększenie ilości frakcji A/PA. Wskazuje to na fakt tworzenia się w strukturze asfaltu struktur aromatycznych i poliaromatycznych powstałych w wyniku reakcji ciekłego MDI z polarnymi składnikami asfaltu oraz olejem rycynowym obecnym w KGO. Warto również podkreślić, że asfalty modyfikowane KGO10 oraz KGO10 i ciekłym MDI nie wykazują istotnych zmian w ich składzie grupowym, badanym po homogenizacji i po teście tubowym.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

11.5.7 Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Na rysunku 68 przedstawiono termogramy DSC dla asfaltu niemodyfikowanego oraz dla asfaltów modyfikowanych za pomocą KGO0 lub KGO10 i ciekłego MDI, a ich temperatury zeszklenia (Tg) i zmiany ciepła właściwego (ΔCp) zestawiono w tabeli 21.



Rysunek 68 Termogram DSC dla asfaltu niemodyfikowanego i dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO0 lub lub KGO10 i 0,75% mas. ciekłego MDI

Tabela 21 Wartości temperatury zeszklenia i ciepła właściwego dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO0 lub KGO10 i 0,75% mas. ciekłego MDI

Rodzaj asfaltu	Tg [°C]	ΔCp [J/g·°C]
100ASF	7,7	1,04
80ASF/20KGO0	6,1	0,79
80ASF/20KGO10	3,4	0,58
80ASF/20KGO0/0,75MDI	5,9	0,49
80ASF/20KGO10/0,75MDI	5,8	0,73

Z analizy danych przedstawionych na rysunku 68 i w tabeli 21 wynika, że modyfikacja asfaltu za pomocą KGO0 wpływa na obniżenie jego temperatury zeszklenia (Tg). Dodatkowo, Tg nie zmienia się znacząco, jeżeli do asfaltu zawierającego KGO0 zostanie dodatkowo wprowadzony ciekły MDI. Z kolei zastosowanie KGO10 jako modyfikatora asfaltu wpływa wyraźnie na obniżenie jego Tg. W przypadku, gdy do asfaltu zawierającego KGO10 wprowadzony zostanie jeszcze ciekły MDI w ilości 0,75% mas., obniżenie Tg jest nieco niwelowane w stosunku do asfaltu niemodyfikowanego, a przemiana zeszklenia mniej wyraźna,

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

co świadczy o usztywnieniu układu i może przemawiać za potwierdzeniem zachodzących reakcji sieciowania pomiędzy ciekłym MDI, asfaltem, KGO10 i obecnym w nim OR.

11.5.8 Podsumowanie rozdziału 11.5

Uzyskane w tym rozdziale wyniki badań pozwoliły stwierdzić, że zastosowanie ciekłego MDI do modyfikacji lepiszczy gumowo-asfaltowych, otrzymywanych z zastosowaniem kompozycji gumowo-olejowych (KGO), powoduje odtworzenie efektu modyfikacji asfaltu (nastąpił wzrost temperatury mięknienia, wzrost elastyczności, obniżenie penetracji) utraconego na skutek zastąpienia granulatu gumowego CR kompozycją KGO zawierającą zdewulkanizowany i splastyfikowany odpad gumowy. Istotne jest to, że lepiszcza modyfikowane ciekłym MDI i KGO są w wielu przypadkach stabilne w odniesieniu do normy PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04 i wytycznych TWT-PAD 2003 oraz charakteryzują się lepkością dynamiczną poniżej 1 Pa·s w temperaturze 180°C. Warto również podkreślić, że lepiszcza te modyfikowane ciekłym MDI i KGO zawierającą olej rycynowy (OR), charakteryzują się korzystniejszymi właściwościami fizyko-mechanicznymi, reologicznymi i polepszoną stabilnością w odniesieniu do asfaltów modyfikowanych ciekłym MDI i KGO niezawierającą OR.

Wyniki badań lepkości dynamicznej uzyskanych lepiszczy wskazują, że wzrost ilości KGO i ciekłego MDI wpływa na wartości omawianego parametru, przy czym wyższe wartości zaobserwowano dla asfaltów modyfikowanych KGO, zawierającą OR. Najwyższą lepkością dynamiczną, wynoszącą w temperaturze 180°C 6,8 Pa·s, odznaczał się asfalt modyfikowany za pomocą 2% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI i 20% mas. KGO, zawierającej 10% mas. OR. Zaś najniższą lepkość dynamiczną w temperaturze 180°C, wynoszącą 0,06 Pa·s odnotowano dla asfaltu modyfikowanego za pomocą 10% mas. KGO, niezawierającej OR.

Uzyskane wyniki badań temperatury mięknienia pozwoliły stwierdzić, że wzrost ilości KGO i ciekłego MDI w lepiszczu powoduje wzrost ich temperatury mięknienia. Ponadto, na wzrost wartości tego parametru wpływa również obecność OR w KGO. Najwyższą temperaturę mięknienia (82°C) zaobserwowano dla lepiszcza modyfikowanego za pomocą 2% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI i 20% mas. KGO, zawierającej 10% mas. OR. Z kolei, najniższą temperaturą mięknienia (ok. 50°C) charakteryzował się asfalt modyfikowany za pomocą 10% mas. pozbawionego OR KGO i 0,75% mas. ciekłego MDI.

Na podstawie wyników badań penetracji stwierdzono, że modyfikacja asfaltu za pomocą KGO i ciekłego MDI wpływa na obniżenie penetracji, szczególnie w przypadku lepiszczy otrzymanych z zastosowaniem KGO, zawierającej OR. Najniższą penetracją (43 [0,1 mm]) charakteryzował asfalt modyfikowanych przy użyciu 2% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI i 15% mas. KGO, zawierającej 10% mas. OR. Natomiast najwyższą penetracją (ok. 68 [0,1 mm]) cechowało się lepiszcze otrzymane przy użyciu 0,5% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI i 15% mas.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

KGO, zawierającej OR oraz lepiszcze uzyskane z zastosowaniem 0,5% mas. ciekłego MDI i 10% mas. KGO, bez OR.

Oceniając stabilność omawianych asfaltów w odniesieniu do normy PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04 i wytycznych TWT-PAD 2003 stwierdzono, że stabilne są:

- Lepiszcze modyfikowane za pomocą 10% mas. KGO0 i 0,75% mas. ciekłego MDI (w odniesieniu do temperatury mięknienia, zgodnie z PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04 i TWT-PAD 2003),
- Lepiszcza modyfikowane za pomocą 10% mas. KGO10 i 1-2% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI (w odniesieniu do temperatury mięknienia, zgodnie z PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04),
- Lepiszcza modyfikowane za pomocą 15-20% mas. KGO10 i 0,5-1,0% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI (w odniesieniu do temperatury mięknienia, zgodnie z PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04),
- Lepiszcza modyfikowane za pomocą 15-20% mas. KGO10 i 0,75% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI (w odniesieniu do temperatury mięknienia, zgodnie z TWT-PAD 2003),
- Lepiszcze modyfikowane za pomocą 10% mas. KGO10 i ciekłego MDI, dodawanego w „nadmiarze" w ilości 2% mas. (w odniesieniu do penetracji, zgodnie z TWT-PAD 2003),
- Lepiszcze modyfikowane za pomocą 10% mas. KGO10 i ciekłego MDI, dodawanego w „nadmiarze" w ilości 1% mas. ciekłego MDI (w odniesieniu do temperatury mięknienia i penetracji, zgodnie z TWT-PAD 2003),
- Lepiszcze modyfikowane za pomocą 15% mas. KGO10 i ciekłego MDI, dodawanego w „nadmiarze" w ilości 0,5% mas. ciekłego MDI (w odniesieniu do temperatury mięknienia i penetracji, zgodnie z TWT-PAD 2003).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

WNIOSKI

W przedkładanej rozprawie doktorskiej otrzymano nowe typy lepiszczy asfaltowych z zastosowaniem granulatu gumowego lub kompozycji gumowo-olejowych i ciekłego 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, modyfikowanego karbodiimidem. Lepiszcza te zbadano pod kątem ich właściwości fizyko-mechanicznych, reologicznych, a także co najważniejsze, ich stabilności w warunkach magazynowania i transportu w temperaturze 180°C. Ponadto określono charakter oddziaływań występujących pomiędzy lepiszczem asfaltowym i poszczególnymi modyfikatorami. Na podstawie uzyskanych wyników badań sformułowano następujące wnioski:

1. Lepiszcza asfaltowe modyfikowane granulatem gumowym charakteryzują się szeregiem polepszonych właściwości, w porównaniu do asfaltu niemodyfikowanego, spośród których można wymienić: wyższą temperaturę mięknienia, niższą penetrację, wyższy moduł zachowawczy czy zwiększoną odporność na koleinowanie. Jednak tego typu lepiszcza nie są stabilne w warunkach ich magazynowania i transportu oraz charakteryzują się wysoką lepkością dynamiczną w temperaturze 180°C. Wyklucza to możliwość ich produkcji przy wykorzystaniu klasycznych instalacji do modyfikacji asfaltów, które są stosowane w rafineriach i znacznie ogranicza ich praktyczne zastosowanie w budowie nawierzchni drogowych.
2. Zastosowanie ciekłego MDI, jako modyfikatora lepiszczy gumowo-asfaltowych powoduje zwiększenie oddziaływań pomiędzy granulatem gumowym i asfaltem, za pośrednictwem reaktywnych grup izocyjanianowych, obecnych w ciekłym MDI. Dzięki temu lepiszcza gumowo-asfaltowe modyfikowane ciekłym MDI charakteryzują się polepszonymi właściwości fizyko-mechanicznych i nieznacznie poprawioną stabilnością (tylko w odniesieniu do penetracji), w porównaniu do lepiszczy modyfikowanych wyłącznie granulatem gumowym.
3. Wykorzystanie do modyfikacji asfaltu odpowiednio przygotowanej kompozycji gumowo-olejowej, o częściowo zdegradowanej strukturze gumy zawartej w ich składzie, co jest konsekwencją termo-mechanicznego przetworzenia granulatu gumowego w obecności oleju rycynowego, pozwala na otrzymanie lepiszczy gumowo-asfaltowych charakteryzujących się polepszoną stabilnością, w porównaniu do asfaltów modyfikowanych nieprzetworzonym granulatem gumowym. Ponadto, zastosowanie oleju rycynowego w procesie otrzymywania kompozycji gumowo-olejowych wpływa na zmniejszenie lepkości dynamicznej lepiszczy uzyskiwanych przy ich udziale. Jednak na skutek zdegradowania struktury gumy, asfalty modyfikowane kompozycjami gumowo-olejowymi charakteryzują się pogorszonymi właściwościami fizyko-mechanicznymi (obniżoną temperaturą mięknienia oraz zwiększoną penetracją) i reologicznymi (niższą wartością modułu zachowawczego, wysoce lepkim charakterem w szerokim przedziale

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

temperatury oraz podwyższoną podatnością na koleinowanie), w stosunku do asfaltów modyfikowanych nieprzetworzonym granulatem gumowym. W związku z tym, w wyniku zastąpienia w lepiszczach gumowo-asfaltowych granulatu gumowego kompozycją gumowo-olejową następuje utracenie efektu modyfikacji asfaltu i zamiana jego sprężystego charakteru na rzecz zachowania wysoce lepkiego.

4. Zastosowanie ciekłego MDI jako modyfikatora asfaltu zawierającego kompozycje gumowo-olejowe pozwala na uzyskanie lepiszczy gumowo-asfaltowych charakteryzujących się stabilnością składowania w podwyższonej temperaturze. Wpływa także na poprawę ich właściwości fizyko-mechanicznych (wzrost ich temperatury mięknienia oraz obniżenie penetracji) i reologicznych (wzrost wartości modułu zachowawczego, obniżenie wartości tangensa kąta przesunięcia fazowego świadczące o zmianie zachowania asfaltu na bardziej sprężyste oraz podwyższenie odporności na koleinowanie). Poprawa tych właściwości następuje w wyniku wytworzenia polimerowej sieci w asfalcie na drodze reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy reaktywnymi grupami –NCO obecnymi w ciekłym MDI, a reaktywnymi grupami obecnymi w strukturze asfaltu (NH_2, NH, COOH, SH, OH) i gumy obecnej w kompozycji gumowo-olejowej (-OH, -COOH, -NH, -SH) oraz grupami obecnymi w oleju rycynowym (-OH, -COOH). Należy podkreślić, że tego typu lepiszcza gumowo-asfaltowe odznaczają się w wielu przypadkach stabilnością magazynowania, zgodnie z obowiązującą normą (PN-EN 14023:2011/Ap1:2014-04) i wytycznymi (TWT-PAD 2003).

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

ANEKS 1

Badania, których wyniki przedstawiono w niniejszym aneksie zostały wykonane w Laboratorium Drogowym Wydziału Inżynierii Lądowej i Środowiska Politechniki Gdańskiej, we współpracy z dr inż. Marcinem Stienssem oraz mgr inż. Cezarym Szydłowskim.

Do zaprojektowania mieszanek mineralno-asfaltowych wykorzystano następujące lepiszcza:

- 100ASF (asfalt drogowy 70/100, Lotos),
- 80ASF/20KGO10,
- 80ASF/20KGO10/0,75MDI,
- Modbit 45/80-55 (asfalt modyfikowany, Lotos).

1. Recepta mieszanki mineralno-asfaltowej

Na potrzeby badań zaprojektowano mieszankę mineralno-asfaltową (beton asfaltowy) do warstwy ścieralnej AC 11 S dla kategorii ruchu KR3÷KR4 według normy PN-EN 13108-1:2016 „Mieszanki mineralno-asfaltowe – Wymagania – Cześć 1: Beton asfaltowy" i WT-2:2014 „Mieszanki mineralno-asfaltowe. Wymagania techniczne".

Rodzaj i uziarnienie wykorzystanych składników mineralnych przedstawiono w tabeli 1. Procentowy udział poszczególnych frakcji w zaprojektowanej mieszance mineralnej pokazano w tabeli 2, a jej uziarnienie przedstawiono w tabeli 3 i na rysunku 1.

Tabela 1 Uziarnienie składników mineralnych zastosowanych w mieszance betonu asfaltowego AC 11 S KR3÷6

Wymiar sita #[mm]	**Kruszywo grube 8/11**	**Kruszywo grube 5/8**	**Kruszywo grube 2/5**	**Kruszywo drobne łamane 0/2**	**Wypełniacz**
22,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
16	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
11,2	9,8	0,0	0,0	0,0	0,0
8	78,1	5,1	0,0	0,0	0,0
5,6	11,5	70,1	8,4	0,0	0,0
2	0,1	3,0	45,1	7,5	0,0
0,125	0,0	1,5	14,4	79,1	6,0
0,063	0,1	0,4	0,8	7,4	22,3
<0,063	0,2	1,1	1,2	5,7	71,7
Pochodzenie materiału	Oster Pukk og Sand AS, Eikefet				Lafarge, Wapienno
Skała	Gnejs / skała lita				Wapień

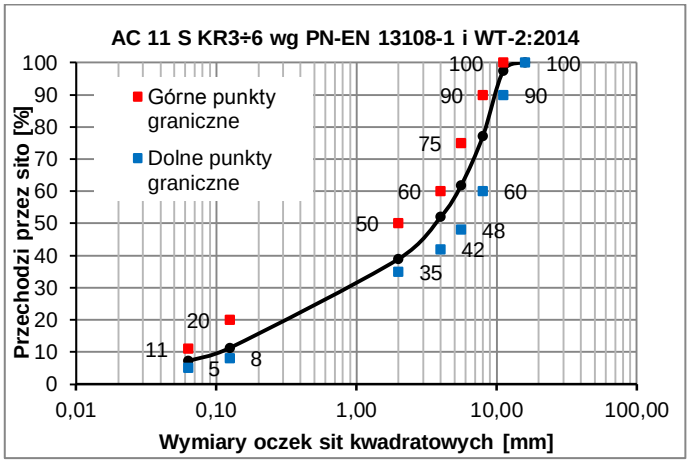
MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Tabela 2 Skład mieszanki mineralno-asfaltowej AC 11 S KR3÷6

Lp.	Materiały	Pochodzenie materiału:	Mieszanka mineralna: [%]	Mieszanka mineralno-asfaltowa: [%]
1	Kruszywo grube 8/11	Oster Pukk og Sand AS, Eikefet	25,0	23,6
2	Kruszywo grube 5/8		15,0	14,2
3	Kruszywo grube 2/5		23,0	21,7
4	Kruszywo drobne łamane 0/2		30,0	28,3
5	Kruszywo wypełniające	Lafarge, Wapienno	7,0	6,6
6	Asfalt (dozowany)	-		5,6

Tabela 3 Uziarnienie mieszanki mineralnej betonu asfaltowego AC 11 S KR3÷6

Sito # [mm]	Przesiew [%]	Wymagania wg PN-EN 13108-1:2008 i WT-2:2014 dla ruchu KR3÷6	
		Wymagania minimalne	Wymagania maksymalne
16,0	100,0	100	-
11,2	97,6	90	100
8,0	77,3	60	90
5,6	61,9	48	75
4,0	52,1	42	60
2,0	39,0	35	50
0,125	11,3	8	20
0,063	7,2	5	11



Rysunek 1 Krzywa uziarnienia mieszanki mineralnej betonu asfaltowego AC 11 S KR3÷6 (na podstawie tabeli 3)

2. Badania laboratoryjne

2.1. Warunki przygotowania mieszanki mineralno-asfaltowej

Warunki przygotowania mieszanki mineralno-asfaltowej oraz zagęszczania próbek zestawiono w tabeli 4.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Tabela 4 Warunki przygotowania i zagęszczania próbek

Lp.	Parametr	Wartość	
1	Sposób przygotowania mieszanki mineralno-asfaltowej	Mechaniczny wg PN-EN 12697-35+A1:2016	
2	Temperatura zagęszczania [°C]	140 ± 5	
	Właściwość	Metoda zagęszczania	Warunki zagęszczania wg PN-EN 13108-20:2008 +AC:2008
3	Zawartość wolnych przestrzeni	Ubijanie wg PN-EN 12697-30+A1:2008	C.1.3, ubijanie, 2 x 75 uderzeń
4	Odporność na deformacje trwałe	Wałowanie wg PN-EN 12697-33+A1:2008	C.1.20, wałowanie, P_{98}-P_{100}

2.2. Badania porównawcze

W celu porównania właściwości mieszanki mineralno-asfaltowej wykonano badania laboratoryjne, które zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5 Zestawienie badań laboratoryjnych

Lp.	Badana cecha	Metoda i warunki badania
1	Gęstość, ρ_{mv} [Mg/m^3]	PN-EN 12697-5:2010, metoda A, w wodzie
2	Gęstość objętościowa, ρ_b [Mg/m^3]	PN-EN 12697-6+A1:2008, metoda B, w stanie nasyconym powierzchniowo suchym
3	Zawartość wolnych przestrzeni V_m, [%]	PN-EN 12697-8:2005, p.4
4	Zawartość wolnych przestrzeni wypełnionych lepiszczem VFB, [%]	PN-EN 12697-8:2005, p.5
5	Zawartość wolnych przestrzeni w mieszance mineralnej VMA,[%]	
6	Odporność na deformacje trwałe • WTS • PRD	PN-EN 12697-22+A1:2008, mały aparat, metoda B w powietrzu, PN-EN 13108-20, D.1.6, 60°C, 10 000 cykli

2.2.1. Zawartość wolnych przestrzeni w mieszankach mineralno-asfaltowych

Wyniki badania zawartości wolnych przestrzeni w mieszankach mineralno-asfaltowych zestawiono w tabeli 6.

Tabela 6 Zawartość wolnych przestrzeni w mieszankach mineralno-asfaltowych

Cecha	AC 11 S 100ASF	AC 11 S 80ASF/20KGO10	AC 11 S 80ASF/20KGO10/0,75MDI	AC 11 S Modbit 45/80-55
Zawartość asfaltu, %	5,6	5,6	5,6	5,6
Gęstość, ρ_{mv} [Mg/m^3]	2,476	2,479	2,469	2,477
Gęstość objętościowa, ρ_b [Mg/m^3]	2,441	2,418	2,357	2,430
Zawartość wolnych przestrzeni w próbkach Marshalla, %	1,4	2,4	4,5	1,9
Zawartość wolnych przestrzeni wypełnionych lepiszczem VFB [%]	90,4	84,4	74,2	87,5
Zawartość wolnych przestrzeni w mieszance mineralnej VMA [%]	14,8	15,7	17,5	15,2

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

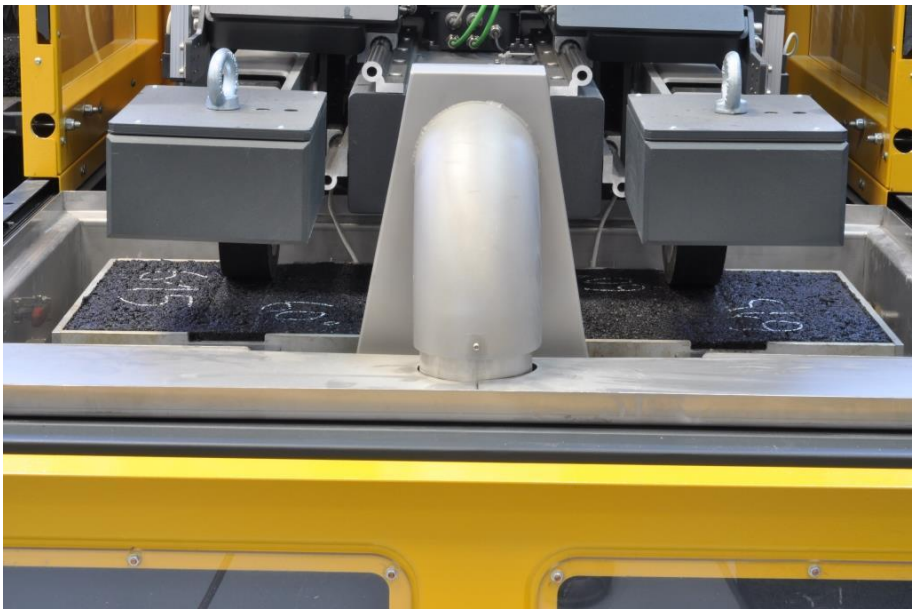
2.2.2. Odporność na deformacje trwałe

Mieszanki mineralno-asfaltowe zostały przygotowane w mieszarce mechanicznej zgodnie z normą PN-EN 12697-35.

Przed zagęszczaniem mieszankę mineralno-asfaltową poddano procesowi starzenia krótkoterminowego według załącznika 2 do WT:2-2014.

Próbki zostały zagęszczone poprzez wałowanie w zagęszczarce pneumatycznej wg normy PN-EN 12697-33. Próbki zagęszczano do wskaźnika zagęszczenia $P_{98} \div P_{100}$.

Badanie odporności mieszanek mineralno-asfaltowych na deformacje trwałe wykonano zgodnie z normą PN-EN 12697-22, w małym koleinomierzu, według metody B, w powietrzu. Temperatura badania wynosiła 60°C. Badanie przeprowadzono w dwustanowiskowym koleinomierzu. Widok próbek podczas badania przedstawiono na rysunku 2.



Rysunek 2 Widok próbek podczas badania koleinowania

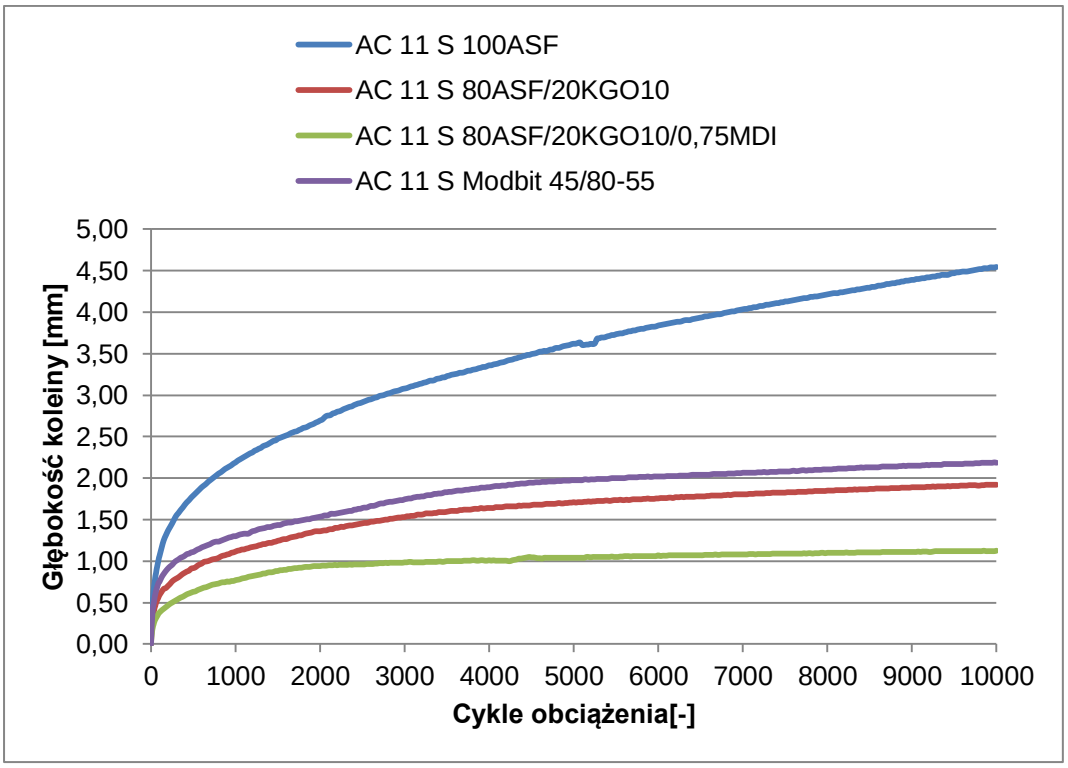
Odporność mieszanek mineralno-asfaltowych na deformacje trwałe określano na podstawie proporcjonalnej głębokości koleiny oraz nachylenia wykresu koleinowania (prędkości przyrostu koleiny).

Wyniki badań odporności na deformacje trwałe betonów asfaltowych przedstawiono w tabeli 7 oraz przestawiono na rysunku 3.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Tabela 7 Wyniki badań odporności mieszanek mineralno-asfaltowych na deformacje trwałe, wykonanych wg PN-EN 12697-22

Rodzaj mieszanki mineralno-asfaltowej	Głębokość koleiny RD_{AIR} [mm]	Proporcjonalna głębokość koleiny PRD_{AIR} [%]	Średnia proporcjonalna głębokość koleiny PRD_{AIR} [%]	Prędkość przyrostu koleiny WTS_{AIR} [mm/10^3 cykli]	Średnia prędkość przyrostu koleiny WTS_{AIR} [mm/10^3 cykli]
AC 11 S 100ASF	4.3	10.8	11.4	0.19	0.19
	4.8	12.0		0.18	
AC 11 S 80ASF/20KGO10	1.7	4.3	4.9	0.04	0.04
	2.2	5.5		0.04	
AC 11 S 80ASF/20KGO10/0,75MDI	**1.2**	3.0	**2.9**	0.02	**0.02**
	1.1	2.8		0.02	
AC 11 S Modbit 45/80-55	2.4	6.0	5.5	0.04	0.04
	2.0	5.0		0.04	



Rysunek 3 Wykres koleinowania na mieszanek mineralno-asfaltowych

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 7 i zilustrowanych na rysunku 3 stwierdzono, że zastosowanie 20% mas. kompozycji gumowo-olejowej (KGO10) i ciekłego MDI (0,75% mas. „nadmiaru") jako modyfikatora asfaltu wpływa korzystnie na odporność na deformacje trwałe otrzymywanych przy jego udziale mieszanek mineralno-asfaltowych. Jest to szczególnie widoczne wraz ze wzrostem ilości cykli obciążania mieszanek mineralno-asfaltowych. Istotne jest też to, że mieszanka mineralno-asfaltowej wykonana z zastosowaniem

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

asfaltu 80ASF/20KGO10/0,75MDI charakteryzuje się większą odpornością na deformacje trwałe w stosunku do mieszanki otrzymanej przy udziale handlowego produktu Modbit 45/80-55.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

ANEKS 2

W niniejszym aneksie przedstawiono wyniki badań rozpoznawczych dotyczących modyfikacji asfaltu za pomocą 10% mas. kompozycji gumowo-olejowych (KGO), zawierających różne ilości OR (2, 3, 5, 7, 10% mas.) i mieszanych w różnym czasie w temperaturze 180°C w mieszalniku-gniotowniku Brabender (przez 10, 15, 20, 25, 30, 60 minut). Otrzymane lepiszcza oznaczono ogólnym kodem 90ASF/10KGOx-y, gdzie:

- 90 – ilość asfaltu [% mas.],
- 10 - ilość kompozycji gumowo-olejowej [% mas.],
- x – ilość oleju rycynowego w kompozycji gumowo-olejowej [% mas.],
- y – czas mieszania kompozycji gumowo-olejowej w mieszalniku-gniotowniku Brabender.

Wyniki badań lepkości dynamicznej w 180°C, temperatury mięknienia i penetracji uzyskanych lepiszczy przedstawiono w tabeli 1. Z kolei w tabeli 2 zestawiono wyniki badań ich temperatury mięknienia i penetracji dla dolnych i górnych części próbek po teście tubowym.

Tabela 1 Wyniki badań lepkości dynamicznej, temperatury mięknienia i penetracji lepiszczy asfaltowych typu 90ASF/10KGOx-y

Kod próbki	Lepkość dynamiczna w 180°C [Pas]	Temperatura mięknienia [°C]	Penetracja [0,1 mm]
90ASF/10REG2-10	0,09	51,8	61,7
90ASF/10REG2-15	0,07	50,2	67,7
90ASF/10REG2-20	0,07	49,9	69,3
90ASF/10REG2-25	0,07	50,5	71,3
90ASF/10REG2-30	0,07	49,5	78,0
90ASF/10REG2-60	0,06	49,6	77,3
90ASF/10REG3-10	0,10	52,8	72,7
90ASF/10REG3-15	0,10	50,3	69,0
90ASF/10REG3-20	0,11	50,8	68,0
90ASF/10REG3-25	0,09	49,9	78,7
90ASF/10REG3-30	0,08	49,9	77,3
90ASF/10REG3-60	0,06	49,1	78,0
90ASF/10REG5-10	0,10	49,9	78,0
90ASF/10REG5-15	0,08	49,2	77,3
90ASF/10REG5-20	0,11	50,0	78,7
90ASF/10REG5-25	0,12	49,5	79,7
90ASF/10REG5-30	0,12	49,3	79,0
90ASF/10REG5-60	0,08	48,8	83,0
90ASF/10REG7-10	0,13	50,4	75,3
90ASF/10REG7-15	0,12	49,5	82,3

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Kod próbki	Lepkość dynamiczna w 180°C [Pas]	Temperatura mięknienia [°C]	Penetracja [0,1 mm]
90ASF/10REG7-20	0,09	49,3	85,7
90ASF/10REG7-25	0,08	49,1	85,7
90ASF/10REG7-30	0,10	49,2	84,3
90ASF/10REG7-60	0,09	48,4	86,0
90ASF/10REG10-10	0,11	49,4	81,3
90ASF/10REG10-15	0,12	49,5	85,7
90ASF/10REG10-20	0,12	49,6	84,3
90ASF/10REG10-25	0,11	49,1	85,0
90ASF/10REG10-30	0,10	48,9	86,0
90ASF/10REG10-60	0,10	48,2	91,7

Tabela 2 Wyniki badań temperatury mięknienia i penetracji lepiszczy asfaltowych typu 90ASF/10KGOx-y, po teście tubowym.

Kod próbki	Temperatura mięknienia góra [°C]	Temperatura mięknienia dół [°C]	Penetracja góra [0,1 mm]	Penetracja dół [0,1 mm]
90ASF/10REG2-10	48,8	56,7	68	81
90ASF/10REG2-15	48,9	57,4	75	79
90ASF/10REG2-20	49,4	50,2	80	76
90ASF/10REG2-25	48,0	48,7	83	82
90ASF/10REG2-30	48,2	49,8	82	82
90ASF/10REG2-60	48,4	50,0	76	75
90ASF/10REG3-10	48,8	53,7	78	80
90ASF/10REG3-15	48,8	54,0	86	82
90ASF/10REG3-20	49,0	53,8	82	81
90ASF/10REG3-25	49,2	53,0	80	80
90ASF/10REG3-30	49,1	50,1	76	77
90ASF/10REG3-60	49,7	50,9	76	77
90ASF/10REG5-10	47,7	55,4	79	84
90ASF/10REG5-15	48,2	53,0	81	81
90ASF/10REG5-20	47,6	54,8	89	88
90ASF/10REG5-25	47,6	50,1	95	87
90ASF/10REG5-30	48,0	47,8	81	80
90ASF/10REG5-60	47,8	48,7	92	80
90ASF/10REG7-10	47,3	52,5	87	98
90ASF/10REG7-15	46,9	53,4	95	97
90ASF/10REG7-20	46,8	49,8	99	96
90ASF/10REG7-25	47,4	50,3	97	92
90ASF/10REG7-30	46,8	49,9	99	91
90ASF/10REG7-60	47,3	48,7	91	90
90ASF/10REG10-10	46,8	52,3	95	97
90ASF/10REG10-15	47,3	54,4	97	94

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Kod próbki	Temperatura mięknienia góra [°C]	Temperatura mięknienia dół [°C]	Penetracja góra [0,1 mm]	Penetracja dół [0,1 mm]
90ASF/10REG10-20	47,6	52,6	100	92
90ASF/10REG10-25	47,2	53,9	102	92
90ASF/10REG10-30	47,3	53,7	103	91
90ASF/10REG10-60	47,3	47,5	98	94

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO

I) PUBLIKACJE

1. H.Z. Janik, K.M. Borzędowska, M.J. Sienkiewicz, Modyfikacja właściwości trybologicznych poliuretanów. Elastomery, 4 (2014) 9-15, 8 pkt.
2. M. Sienkiewicz, H. Janik, K. Borzędowska-Labuda, J. Kucińska-Lipka, Environmentally friendly polymer-rubber composites obtained from waste tyres: A review. Journal of Cleaner Production, 147 (2017), 560-571, 40 pkt., IF 5,715, Q1, DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.01.121.
3. M. Sienkiewicz, K. Borzędowska-Labuda, A. Wojtkiewicz, H. Janik, Development of methods improving storage stability of bitumen modified with ground tire rubber: A review. Fuel Processing Technology, 147 (2017), 560-571, 35 pkt., IF 3,752, Q1, DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.01.049.
4. M. Sienkiewicz, K. Borzędowska-Labuda, S. Zalewski, H. Janik, The effect of tyre rubber grinding method on the rubber-asphalt binder properties. Construction and Building Materials, 154 (2017), 144-154, 40 pkt., IF 3,169, Q1, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.170.

II) ROZDZIAŁ W MONOGRAFII

1. M. Sienkiewicz, H. Janik, K. Borzędowska, Sz. Konkel, The influence of rubber recyclate morphology on the properties of rubber-asphalt composite. Chemical Engineering of Polymers. Production of Functional and Flexible Materials, ed. O. Mukbaniani, M. Abadie, T. Tatrishvili, Apple Press, CRC Press, Oakville 2017, rozdz. 31, s. 387-395.

III) ZGŁOSZENIE PATENTOWE

1. M. Sienkiewicz, H. Janik, K. Borzędowska-Labuda, Asfalty modyfikowane odpadami gumowymi metodą fizyko-chemiczną i sposób ich otrzymywania. Zgłoszenie patentowe Politechniki Gdańskiej o numerze 52/18. Politechnika Gdańska, Gdańsk 2018.

IV) KONFERENCJE

1. M. Sienkiewicz, H. Janik, K. Borzędowska, Sz. Konkel, The influence of rubber recyclate morphology on the properties of rubber-asphalt composites. Abstract – 4th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials, Batumi, Georgia, 2015, 58.
2. M. Sienkiewicz, H. Janik, K. Borzędowska, Sz. Konkel, The influence of rubber recyclate morphology on the properties of rubber-asphalt composites. Poster – 4th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials, Batumi, Georgia 2015, 58.
3. H. Janik, M. Sienkiewicz, K. Borzędowska-Labuda, Progress in modification of bitumen by polymers. Abstract – VII International Scientific-Technical Conference, Lviv, Ukraine 2016, 57.
4. H. Janik, M. Sienkiewicz, K. Borzędowska-Labuda, Progress in modification of bitumen by polymers. Prezentacja – VII International Scientific-Technical Conference, Lviv, Ukraine 2016, 1-29.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

5. K. Borzędowska-Labuda, M. Sienkiewicz, A. Wojtkiewicz, A. Krygier, H. Janik, Storage Stability of Rubberized Bitumen, co-Modified with the Use of Compounds Containing Isocyanate Groups. Abstract - 5th International Conference on Polymer Processing and Characterization, Gdańsk, Polska 2017, 33.
6. K. Borzędowska-Labuda, M. Sienkiewicz, A. Wojtkiewicz, A. Krygier, H. Janik, Storage Stability of Rubberized Bitumen, co-Modified with the Use of Compounds Containing Isocyanate Groups. Oral Communication - 5th International Conference on Polymer Processing and Characterization, Gdańsk, Polska 2017, 1-15.
7. H. Janik, M. Sienkiewicz, K. Borzędowska, Polymer Modified Bitumen. Abstract - IX International Scientific-Technical Conference, Lviv, Ukraine 2018, 14-17.
8. H. Janik, M. Sienkiewicz, K. Borzędowska, Polymer Modified Bitumen. Prezentacja - IX International Scientific-Technical Conference, Lviv, Ukraine 2018, 14-17.

V) RAPORTY DLA PRZEMYSŁU

1. M.J. Sienkiewicz, H.Z. Janik, A.L. Stelmasik, K.M. Borzędowska, K.M. Wiecierzycka, M. Wawrowska, J. Tylińska, Opracowanie znacząco ulepszonych termoutwardzalnych kompozytów poliuretanowo-gumowych, nowej generacji, które sieciowane będą za pomocą związków nienasyconych. Raport częściowy. Raport projektu badawczego realizowanego dla Gumeko Sp. z o.o., Politechnika Gdańska 2015, 1-160.
2. M.J. Sienkiewicz, H.Z. Janik, A.L. Stelmasik, K.M. Borzędowska, K.M. Wiecierzycka, M. Wawrowska, J. Tylińska, J.K. Gozdek, M.P. Walkowski, A. Stefanowicz, I.M. Siwka, A.J. Sokołowska, E.D. Woźniak, Opracowanie znacząco ulepszonych termoutwardzalnych kompozytów poliuretanowo-gumowych, nowej generacji, które sieciowane będą za pomocą związków nienasyconych. Raport końcowy. Raport projektu badawczego realizowanego dla Gumeko Sp. z o.o., Politechnika Gdańska 2015, 1-269.

VI) STAŻE

1. Trzymiesięczny wyjazdowy staż technologiczno-inżynierski, realizowany w INNOWO Sp. z o.o., ul. Smolna 30, 00-375 Warszawa w dziale technologicznym w Centralnym Laboratorium Drogowym przy wytwórni mieszanek mineralno-asfaltowych, ul. Polna 57, 05-304 Stanisławów. Termin odbywania stażu: 1.07.2015-30.09.2015r. Staż odbywany w ramach projektu „Centrum Studiów Zaawansowanych (Advanced PhD)".

VII) RECENZJE

1. M. Cosnita, C. Cazan, A. Duta, The influence of inorganic additive on the water stability and mechanical properties of recycled rubber, polyethylene

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

terephthalate, high density polyethylene and wood composites. Journal of Cleaner Production, 165 (2017) 630-636, DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.07.103.
2. B.S. Mohammed, V.C. Khed, M.F. Nuruddin, Rubbercrete mixture optimization using response surface methodology. Journal of Cleaner Production, 171 (2018) 1605-1621, DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.10.102.

VIII) INNE

1. H. Janik, M. Marzec, I. Gubańska, K. Borzędowska, Biodegradowalne i kompostowalne polimery. Współorganizowanie warsztatów podczas Bałtyckiego Festiwalu Nauki, Gdańsk 2015.
2. H. Janik, I. Gubańska, M. Marzec, K. Borzędowska, Polimery w ochronie środowiska. Współorganizowanie warsztatów podczas Bałtyckiego Festiwalu Nauki, Gdańsk 2015.
3. H. Janik, I. Gubańska, M. Marzec, K. Borzędowska, Świecący polimer z ziemniaka – zrób to sam! Współorganizowanie warsztatów podczas Bałtyckiego Festiwalu Nauki, Gdańsk 2015.
4. J. Kucińska-Lipka, M. Sienkiewicz, M. Mallach, I. Gubańska, K. Borzędowska-Labuda, M. Wawrowska, K. Wiecierzycka, H. Janik, K. Błażek, Świecący polimer z ziemniaka – zrób to sam! Współorganizowanie warsztatów podczas Bałtyckiego Festiwalu Nauki, Gdańsk 2016.
5. A. Przybytek, J. Kucińska-Lipka, K. Borzędowska-Labuda, Świecący polimer z ziemniaka – zrób to sam! Biodegradowalne i kompostowalne polimery. Współorganizowanie warsztatów podczas Bałtyckiego Festiwalu Nauki, Gdańsk 2017.
6. M. Sienkiewicz, K. Borzędowska-Labuda, A. Przybytek, Mąka ziemniaczana – nowa baza surowcowa do produkcji wyrobów polimerowych. Pokaz technologii wytwarzania i przetwórstwa skrobi termoplastycznej. Współorganizowanie warsztatów podczas Bałtyckiego Festiwalu Nauki, Gdańsk 2017.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

SPIS LITERATUROWY

[1] I. Gaweł, M. Kalabińska, J. Piłat, Asfalty Drogowe, WKŁ, Warszawa, 2001.
[2] Read J., Whiteoak D., The Shell Book Industrial Handbook, Wydanie 5, Thomas Telford Publishing, Londyn, 2003.
[3] Z.N. Kalantar , M.R. Karim, A, Mahrez, A review of using waste and virgin polymer in pavement, Constr. Build. Mater. 33 (2012) 55–62.
[4] Y. Yidirim, Polymer modified asphalt binders, Constr. Build. Mater. 21 (2007) 66-72.
[5] J. Zhu, B. Birgisson, N. Kringos, Polymer modification of bitumen: Advances and challenges, Eur. Polym. J. 54 (2014) 18–38.
[6] G. Polacco, S. Filippi, F. Merusi, G. Stastna, A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility, Adv. Coll. and Interface Sci. 224(2015) 72–112.
[7] M.R.M. Hasan, B. Colbert, Z. You, A. Jamshidi, P.A. Heiden, M.O. Hamzah, A simple treatment of electronic-waste plastics to produce asphalt binder additives with improved properties, Constr. Build. Mater. 110 (2016) 79-88.
[8] M.R. Ibrahim, H.Y. Katman, M.R. Karim, S. Koting, N.S. Mashaan, A Review on the Effect of Crumb Rubber Addition to the Rheology of Crumb Rubber Modified Bitumen, Adv. Mater. Sci. Eng. 2013 (2013) 1-8.
[9] M. Chojnacka, Otrzymywanie, struktura i właściwości nowych poliuretanoasfaltów. Rozprawa Doktorska, Politechnika Gdańska Gdańsk, 2013.
[10] M.A. Izquierdo, F.J. Navarro, F.J. Martínez-Boza, C. Gallegos, Novel stable MDI isocyanate-based bituminous foams, Fuel 90 (2011) 681-688.
[11] H. Yin, Y. Zhang, Y. Sun, W. Xu, D. Yu, H. Xie, R. Cheng, Performance of hot mix epoxy asphalt binder and its concrete, Mater. Struct. 48 (2015) 3825-3835.
[12] A. Wojtkiewicz, Asfalty modyfikowane za pomocą reaktywnych kompozycji polimerowych zawierających granulat gumowy. Praca Dyplomowa Magisterska, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2016.
[13] M. Glama, Asfalty modyfikowane za pomocą ciekłego 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu, modyfikowanego karbodiimidem (liqid-MDI). Praca Dyplomowa Inżynierska, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2016.
[14] P. Tucholska, Modyfikacja asfaltów drogowych za pomocą reaktywnych modyfikatorów. Praca dyplomowa Magisterska, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2015.
[15] D. Lesueur, The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. Adv. Coll. Interface Sci. 145 (2009) 42–82.
[16] P.Wang, Z. Dong, Y. Tan, Z. Liu, Investigating the interactions of the saturate, aromatic, resin, and asphaltene four fractions in asphalt binders by molecular simulations. Energy & Fuels 29 (2015) 112-121.
[17] F. J. Navarro, P. Partal, M. Garcia-Morales, M. J. Martin-Alfonso, F. Martinez-Boza, C. Gallegos, J. C. M. Bordado, A.C. Diogo, Bitumen modification with reactive and non-reactive (virgin and recycled) polymers: A comparative analysis, J. Ind. Eng. Chem. 15 (2009) 458-464.
[18] S. L. Zhang, Z. X. Xin, Z. X Zhang, J. K. Kim, Characterization of the properties of thermoplastic elastomers containing waste tire rubber powder, Waste Manag. 29 (2009) 1480-1485.
[19] A. Guglielmotti, C. Lucignano, F. Quadrini, Production of rubber pads by tyre recycling, Int. J. Mater. Eng. Innovat. 1 (2009) 91-106.
[20] Y Li., S. Zhao, Y. Wang, Microbial desulfurization of ground tire rubber by Thiobacillus ferrooxidans, Polym. Degrad. Stab. 96 (2011) 1662-1668.
[21] R. Siddique, T. R. Naik, Properties of concrete containing scrap-tire rubber – an overview, Waste Manag. 24 (2004) 563–569.
[22] N. Sombatsompop, C. Kumnuantip, Rheology, cure characteristics, physical and mechanical properties of tire tread reclaimed rubber/natural rubber compounds, J. Appl. Polym. Sci. 87 (2003) 1723–1731.
[23] M. Sienkiewicz, J. Kucińska-Lipka, H. Janik, A. Balas, Progress in used tyres management in the European Union: A review, Waste Manag. 32 (2012) 1742-1751.
[24] J. Karger-Kocsis, L. Meszaros, T. Barany, Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets and rubbers, J. Mater. Sci. 48 (2013) 1-38.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

[25] D. Lo Presti, Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for road asphalt mixtures: A literature review, Const. Build. Mater. 49 (2013) 863–881.
[26] J.D. Martinez, N. Puy, R. Murillo, T. Garcia, M.V. Navarro, A.M. Mastral, Waste tyre pyrolysis – A review, Renew. Sustain. Energ. Rev. 23 (2013) 179–213.
[27] X. Shu, B. Huang, Recycling of waste tire rubber in asphalt and portland cement concrete: An overview, Constr. Build. Mater. 67 (2014) 217-224.
[28] P.T Williams, Pyrolysis of waste tyres: A review, Waste Manag. 33 (2013) 1714–1728.
[29] S. Ramarad, M. Khalid, C.T. Ratnam, A. Luqman Chuah, W. Rashmi, Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future, Prog. Mater. Sci. 72 (2015) 100–140.
[30] V. Torretta, E.C. Rada, M. Ragazzi, E. Trulli, I.A. Istrate, L.I Cioca, Treatment and disposal of tyres: Two EU approaches. A review, Waste Manag. 45 (2015) 152-160.
[31] B.S. Thomas, R.C. Gupta, A comprehensive review on the applications of waste tire rubber in cement concrete, Renew. Sustain. Energ. Rev. 54 (2016) 1323–1333.
[32] H. Ismail, N.F. Omar, N. Othman, Effect of carbon black loading on curing characteristics and mechanical properties of waste tyre dust/carbon black hybrid filler filled natural rubber compounds, J. App. Polym. Sci. 121 (2011) 1143–1150.
[33] D.Y. Wu, S. Bateman, M. Partlett, Ground rubber/acrylonitrile-butadiene-styrene composites, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 1909–1919.
[34] M. Sienkiewicz, H. Janik, K. Borzędowska-Labuda, J. Kucińska-Lipka, Environmentally friendly polymer-rubber composites obtained from waste tyres: A review, J. Clean. Prod. 147 (2017) 560-571.
[35] A.A. Yehia, M.A. Mull, M.N. Ismail, Y.A. Hefny, E.M. Abdel-Bary, Effect of chemically modified waste rubber powder as a filler in natural rubber vulcanizates, J. App. Polym. Sci. 93 (2004) 30–36.
[36] A.R. Kakroodi, D. Rodrigue, Reinforcement of maleated polyethylene/ground tire rubber thermoplastic elastomers using talc and wood flour, J. App. Polym. Sci 131 (2014) 1-8.
[37] M.G.C. Rocha, M.E. Leyva, M.G. Oliveira, Thermoplastic elastomers blends based on linear low density polyethylene, ethylene-1-octene copolymers and ground rubber tire, Polimeros 24 (2014) 23-29.
[38] X. Cheng, H. Chen, S. Huang, Z. Li, X. Guo, Improvement of the properties of plasma modified ground tire rubber-filled cement paste, J. App. Polym. Sci. 126 (2012) 1837–1843.
[39] M. Bravo, J. de Brito, Concrete made with used tyre aggregate: durability-related performance, J. Clean. Prod. 25 (2012) 42-50.
[40] B. Huang, X. Shu, J. Cao, A two-staged surface treatment to improve properties of rubber modified cement composites, Constr. Build. Mater. 40 (2013) 270–274.
[41] G. Ossola, A. Wojcik, UV modification of tire rubber for use in cementitious composites, Cem. Concr. Compos. 52 (2014) 34–41.
[42] F. Moreno-Navarro, M. Sol-Sanchez, M.C. Rubio-Gámez, M. Segarra-Martínez, The use of additives for the improvement of the mechanical behavior of high modulus asphalt mixes, Constr. Build. Mater. 70 (2014) 65–70.
[43] R. Miro, A.H. Martinez, F. Moreno-Navarro, M.C. Rubio-Gámez, Effect of ageing and temperature on the fatigue behaviour of bitumens, Mater. Des. 86 (2015) 129–137.
[44] V. Gonzalez, F.J. Martinez-Boza, C. Gallegos, A. Perez-Leppe, A. Paez, A study into the processing of bitumen modified with tire crumb rubber and polymeric additives, Fuel Process. Technol. 95 (2012) 137-143.
[45] F.M. Nejad, P. Aghajani, A. Modarres, H. Firoozifar, Investigating the properties of crumb rubber modified bitumen using classic and SHRP testing methods, Constr. Build. Mater. 26 (2012) 481-489.
[46] M. Liang, X. Xin, W. Fan, H. Sun, Y. Yao, B. Xing, Viscous properties, storage stability and their relationships with microstructure of tire scrap rubber modified asphalt, Const. Build. Mater. 74 (2015) 124-131.
[47] Y. Koçak, S. Subaşı, Y. Yaman, L.O. Uğur, A. Ateş, The effect of the Rate of Waste Tire Powder Substitution on the Physical and Mechanical Properties of CEM II Cement, 1st International Conference on Architecture & Urban Design (2012) 1235-1240.
[48] Y. Huang, R.N. Bird, O. Heidrich, A review of the use recycled solid waste materials in asphalt pavements, Resour. Conserv. Recycl. 52 (2007) 58-73.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

[49] N.A. Hassan, G.D. Airey, R.P Jaya, N. Mashros, Md. Maniruzzaman, A. Aziz, A Review of Crumb Rubber Modification in Dry Mixed Rubberised Asphalt Mixtures. J. Teknol. 70 (2014) 127–134.
[50] B. Celauro, C. Celauro, D. Lo Presti, A. Bevilacqua, Definition of a laboratory optimization protocol for road bitumen improved with recycled tire rubber, Constr. Build. Mater. 37 (2012) 562-572.
[51] D. Sybilski, W. Bańkowski, R. Horodecka, A. Wróbel, K. Mirski, Metoda modyfikacji mieszanki mineralno-asfaltowej gumą z zastosowaniem dodatku 'tecRoad', Drogownictwo, 6 (2011) 189–193.
[52] F.J. Navarro, P. Partal, F. Martínez-Boza, C. Gallegos, Thermo-rheological behavior and storage stability of ground tire rubber-modified bitumens, Fuel 83 (2004) 2041-2049.
[53] B. Yu, L. Jiao, F. Ni, J. Yang, Evaluation of plastic-rubber asphalt: Engineering property and environmental concern, Constr. Build. Mater. 71(2014) 416-424.
[54] F. Merusi, G. Polacco, A. Nicoletti, F. Giuliani, Kerosen resistance of asphalt binders modified with crumb rubber: solubility and rheological aspects, Mater. Struct. 43 (2010) 1271-1281.
[55] A.F. de Almeida Junior, R.A. Batistelle, B.S. Bezerra, R. de Castro, Use of scrap tire rubber in place of SBS in modified asphalt as an environmentally correct alternative for Brazil, J. Clean. Prod. 33 (2012) 236-238.
[56] F.J. Navarro, P. Partal, F. Martínez-Boza, C. Gallegos, Influence of processing conditions on the rheological behavior of crumb tire rubber-modified bitumen, J. App. Polym. Sci. 104 (2007) 1683-1691.
[57] F.J. Navarro, P. Partal, F. Martínez-Boza, C. Gallegos, Novel recycled polyethylene/ground tire rubber/bitumens blends for use in roofing applications: Thermo-mechanical properties, Polym. Test. 29 (2010) 588-595.
[58] S. Huang, A.T. Pauli, Particle size effect of crumb rubber on rheology and morphology of asphalt binders with long-term aging, Road Mater. Pave. Design. 9 (19) (2008) 73–95.
[59] S. Liu, W. Cao, J. Fang, S. Shang, Variance analysis and performance evaluation of different crumb rubber modified (CRM) asphalt, Constr. Build. Mater. 23 (2009) 2701–2708.
[60] L. Zanzotto, G. Kennepohl, Development of rubber and asphalt binders by depolymerization and devulcanization of scrap tires in asphalt, Transp. Res. Rec. 1530 (1996) 51–58.
[61] G. Yadollahi, H.S. Mollahosseini, Improving the performance of crumb rubber bitumen by means of Poly Phosphoric Acid (PPA) and vestenamer additives, Constr. Build. Mater. 25 (2011) 3108–3116.
[62] H. Yao, S. Zhou, S. Wang, Structural evolution of recycled tire rubber in asphalt, J. Appl. Polym. Sci. 133 (2016) 1–7.
[63] C. Glover, R.R. Davison, J. Bullin, C.K. Estakhri, S.A. Williamson, T.C. Billiter, J. F. Chipps, J.S. Chun, P. Juristyarini, S.E. Leicht, P. Wattanachai, A comprehensive laboratory and field study of high-cure crumb-rubber modified asphalt materials, Report 1460-1, Texas Transportation Institute, USA, 2000.
[64] S.J. Lee, S.N. Amirkhanian, K. Shatanawi, K.W. Kim, Short-term aging characterization of asphalt binders using gel permeation chromatography and selected superpave binder tests, Constr. Build. Mater. 22 (2008) 2220–2227.
[65] J. Shen, S. Amirkhanian, F. Xiao, B. Tang, Influence of surface area and size of crumb rubber on high temperature properties of crumb rubber modified binders, Constr. Build. Mater. 23 (2009) 304–310.
[66] L.P. Thives, J.C. Pais, P.A.A. Pereira, G. Trichês, S.R. Amorim, Assessment of the digestion time of asphalt rubber binder based on microscopy analysis, Constr. Build. Mater. 47 (2013) 431–440.
[67] C. Thodesen, K. Shatanawi, S. Amirkhanian, Effect of crumb rubber characteristics on crumb rubber modified (CRM) binder viscosity, Constr. Build. Mater. 23 (2009) 295–303.
[68] M. Sienkiewicz, K. Borzędowska-Labuda, S. Zalewski, H. Janik, The Effect of Tyre Rubber Grinding Method on the Rubber-Asphalt Binder Properties, Constr. Build. Mater. 154 (2017) 144-154.
[69] X. Li, J. Cheng, G. Que, Microstructure and performance of crumb rubber modified asphalt, Constr. Build. Mater. 23 (2009) 3586–3590.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

[70] Amandus Kahl GmbH & Co. KG, Recycling Plants for Waste Tyres. https://www.akahl.de/en/service/downloads/, (data dostępu 27.06.17).
[71] I. Gawel, R. Stepkowski, F. Czechowski, Molecular Interactions between Rubber and Asphalt, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 3044-3049.
[72] G. Airey, M. Rahman, A. Collop, The influence of crude source and penetration grade on the interaction of crumb rubber and bitumen, International Asphalt and Rubber Conference, Brasilia, Brazil, 2003.
[73] G. Ying, C. Rongji, Interation theory of asphalt and rubber, J. Wuhan Univ. Technol. Mater. 25 (2010) 853–855.
[74] A. Perez-Lepe, F.J. Martıinez-Boza, C. Gallegos, High temperature stability of different polymer-modified bitumens: A rheological evaluation, J. App. Polym. Sci. 103 (2007) 1166–1174.
[75] P. Cong, X.Wang, P. Xu, J. Liu, R. He, S. Chen, Investigation on properties of polymer modified asphalt containing various antiaging agents, Polym. Degrad. Stab. 98 (2013) 2627–2634.
[76] F. Zhang, J. Yu, S. Wu, Effect of ageing on rheological properties of storage-stable SBS/sulfur-modified asphalts, J. Hazard. Mater. 182 (2010) 507–517.
[77] S.S. Galooyak, B. Dabir, A.E. Nazarbeygi, A. Moeini, Rheological properties and storage stability of bitumen/SBS/montmorillonite composites, Constr. Build. Mater. 24 (2010) 300–307.
[78] B. Zhang, M. Xi, D. Zhang, H. Zhang, B. Zhang, The effect of styrene-butadiene-rubber/montmorillonite modification on the characteristics and properties of asphalt, Constr. Build. Mater. 23 (2009) 3112-3117.
[79] F. Zhang, J. Yu, The research for high-performance SBR compound modified asphalt, Constr. Build. Mater. 24 (2010) 410–418.
[80] F. Zhang, C. Hu, The research for SBS and SBR compound modified asphalts with polyphosphoric acid and sulfur, Constr. Build. Mater. 43 (2013) 461–468.
[81] N.F. Ghaly, Effect of sulfur on the storage stability of tire rubber modified asphalt, World J. Chem. 3 (2008) 42–50.
[82] S. Aflaki, N. Tabatabaee, Proposals for modification of Iranian bitumen to meet the climatic requirements of Iran, Constr. Build. Mater. 23 (2009) 2141–2150.
[83] H. Liu, Z. Chen,W. Wang, H.Wang, P. Hao, Investigation of the rheological modification mechanism of crumb rubber modified asphalt (CRMA) containing TOR additive, Constr. Build. Mater. 67 (2014) 225–233.
[84] D. Lo Presti, G. Airey, P. Partal, Manufacturing terminal and field bitumen-tyre rubber blends: the importance of processing conditions, Soc. Behav. Sci. 53 (2012) 485–494.
[85] S.Wang, C. Yuan, D. Jiaxi, Crumb tire rubber and polyethylene mutually stabilized in asphalt by screw extrusion, J. Appl. Polym. Sci. 131 (2014) 41189–41196.
[86] C. Oyuang, Q. Gao, Y. Shi, X. Shan, Compatibilizer inwaste tire powder and low-density polyethylene blends and the blends modified asphalt, J. Appl. Polym. Sci. 123 (2012) 485–492.
[87] K.L. Shatanawi, S. Biro, A. Geiger, S.N. Amirkhanian, Effects of furfural activated crumb rubber on the properties of rubberized asphalt, Constr. Build. Mater. 28 (2012) 96–103.
[88] S. Kocevski, S. Yagneswaran, F. Xiao, V.S. Punith, D.W. Smith Jr., S. Amirkhanian, Surface modified ground tire rubber by grafting acrylic acid for paving applications, Constr. Build. Mater. 34 (2012) 83–90.
[89] M. Ragab. M. Abdelraham, Enhancing the crumb rubber modified asphalt's storage stability through the control of its internal network structure, Inter. J. Pavement Res. Technol. 11 (2018) 13-27.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

[90] Lotos Company, Polymer and crumb rubber modified bitumen, MODBIT 45/80–55 CR, http://www.lotosasfalt.pl/en/1999/products/modified_bitumen/polymer_and_crumb_rubber_modified_bitumen (data dostępu: 01.03.2016).

[91] J.B. Król, P. Radziszewski, K.J. Kowalski,M. Sarnowski, P. Czajkowski, Laboratory and field investigations of polymer and crumb rubber modified bitumen, J. Civ. Eng. Arch. 10 (2014) 1327–1334.

[92] P. Czajkowski, A. Kędzierska, Asfalt modyfikowany polimerami MODBIT z dodatkiem gumy, Nawierz. Asfalt. 1 (2013) 5–9.

[93] P. Xiao, Y. Chen, B.Wu, Experiments on performance of TOR asphalt rubber, J. Yangzhou University 13 (2010).

[94] P. Xiao, M. Wu, X. Zhou, Experiments on rheological properties of TOR asphalt rubber, J. Jiangsu Univ. 4 (2012) 440–444.

[95] M. Memon, Homogenous Crumb Rubber Modified Asphalt, Patent US5704971, 1998.

[96] S. Biro, L. Bartha, G. Deak, A. Geiger, Chemically Stabilized Asphalt Rubber Compositions and a Mechanochemical Method for Preparing the Same, Patent WO 2007/068990 A1, 2007.

[97] P. Perret, J. Lebez, G. Montignac, Mixtures of Bitumen, of Powdered Rubber Waste and of Polymer, Employed as Road Binder, Patent US005990207A, 1999.

[98] Termoplastyczny modyfikator asfaltu CGA 180, Noweko, http://www.noweko.prmcenter.com/images/Noweko_CGA_180_PL.pdf (data dostępu: 30.08.2015).

[99] Z. Leng, R. K. Padhan, A. Sreeram, Production of a sustainable paving material through chemical recycling of waste PET into crumb rubber modified asphalt, J. Clean. Prod. 180 (2018) 682-688.

[100] L.E. Moran, Method for Improving the Storage Stability of Polymer Modified Asphalt, Patent US 5070123, 1991.

[101] J.V. Martin, Crumb Rubber Modified Asphalt With Improved Stability, Patent WO 2011/047032 A3, 2011.

[102] J.V. Martin, Crumb Rubber Modified Asphalt With Improved Stability, Patent US 8,211,960 B2, 2012.

[103] J.V. Martin, Crumb Rubber Modified Asphalt With Improved Stability, Patent WO 2011/047032 A2, 2011.

[104] J.L. Mediana Campillo, Properties of Activated Crumb Rubber Modified Binders, Arizona State University, 2014 https://repository.asu.edu/attachments/135095/content/Medina_asu_0010N_13949.pdf (data dostępu: 04.05.2016).

[105] http://www.rubind.com/pdf/rubind1.pdf (data dostępu: 30.08.2015).

[106] J. Sousa, A. Vorobiev, G. Rowe, I. Ishai, Reacted and activated rubber. Elastomeric asphalt extender, Transp. Res. Rec. J. Transp. Res. Board 2371 (2014) 32–40.

[107] J.B. Sousa, A. Vorobyev, Modified-rubber composite and process for obtaining same, Patent US 2014/0377563 A1, 2014.

[108] D. Sybilski, W. Bańkowski, K. Mirski, R. Horodecka, A. Wróbel, Rubber-bitumen Granulate for Asphalt Pavements – Laboratory Comparative Analysis, 5th International Conference 'Bituminous Mixtures and Pavements', Thessaloniki, 2011.

[109] A. Obermeier, F. Jung, Method for Producing a Rubber-modified Bitumen, Patent WO2015120564 A1, 2015.

[110] J. Ziaja, Asfalt modyfikowany granulatem gumowym, Nawierzchnie Asfaltowe, 4 (2007) 14–15.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

[111] Dodatki do mieszanek mineralno-asfaltowych, Modyfikujący granulat gumowy tecRoad, Aprobata Techniczna IBDiM, Nr AT/2010-03-2600, http://www.skanska.pl/Global/Products_Services/Downloads/Aprobata%20TecRoad.pdf (data dostępu: 04.05.2016).

[112] O. Xu, P. R. Rangaraju, S. Wang, F. Xiao, Comparison of rheological properties and hot storage characteristics of asphalt binders modified with devulcanized ground tire rubber and other modifiers, Constr. Build. Mater. 154 (2017) 841-848.

[113] D. Lo Presti, M.A. Izquierdo, A. Jimenez del Barco Carrion, Towards storage-stable high-content recycled tyre rubber modified bitumen, Constr. Build. Mater. 172 (2018) 106-111.

[114] A. Sainton, Process for preparing a binder for surfacing roadways of bitumen and reclaimed rubber powdered base and also binder obtained by employing this process, Patent US 4992492 A.

[115] D. L. Nielsen, J. R. Bagley, Rubberized asphalt paving composition and use thereof, Patent US 4068023 A.

[116] L. Raad, Construction materials products and soil stabilization using vegetable oil and method of producing the same, Patent US 6824326 B2.

[117] G. M. Memon, Modified asphalt, Patent US 6444731 B1.

[118] D. Dannert, Method for modifying bitumen, Patent US 20090215930A1.

[119] D. Dannert, Method for modifying bitumen, Patent EP1873212A1.

[120] P. Radziszewski, M. Sarnowski, Method for producing asphalt binder, Patent PL 408012A1.

[121] K. Formela, M. Maślanka, Method for producing rubber powder modified asphalt and product of continuous asphalt modification, Patent US20130217809A1, 2013.

[122] G. X. Yu, Z. M. Li, X. L. Zhou, C. L. Li, Crumb Rubber–Modified Asphalt: Microwave Treatment Effects, Petroleum Sci. Technol. 29 (2011) 411-417.

[123] T. Ma, Y. Zhao, X. Huang, Y. Zhang, Characteristics of desulfurized rubber asphalt and mixture, The KSCE J. Civil Eng. 20 (2015) 1347–1355.

[124] I. M. Ibrahim, E. S. Fathy, M. El-Shafie, M. Y. Elnaggar, Impact of incorporated gamma irradiated crumb rubber on the short-term aging resistance and rheological properties of asphalt binder, Constr. Build. Mater. 81 (2015) 42–46.

[125] S. Wang, Q. Wang, X. Wu, Y. Zhang, Asphalt modified by thermoplastic elastomer based on recycled rubber, Constr. Build. Mater. 93 (2015) 678–684.

[126] Y. Sheng, H. Li, J. Geng, Y. Tian, Z. Li, R. Xiong, Production and performance of desulfurized rubber asphalt binder, Inter. J. Pave. Res. Technol. 10 (2017) 262-273.

[127] M. Liang, S. Ren, W. Fan, H. Wang, W. Cui, P. Zhao, Characterization of fume composition and rheological properties of asphalt with crumb rubber activated by microwave and TOR, Constr. Build. Mater. 154 (2017) 310-322.

[128] M. Liang, X. Xin, W. Fan, S. Ren, J. Shi, H. Luo, Thermo-stability and aging performance of modified asphalt with crumb rubber activated by microwave and TOR, Mater. Design 127 (2017) 84-96.

[129] M. J. Martin-Alfonso, P. Partal, F. J. Navarro, M. Garcia Morales, J. C. M. Bordado, A. C. Diogo, Effect of processing temperature on the bitumen/MDI-PEG reactivity, Fuel Process. Technol. 90 (2009) 525-530.

[130] B. Singh, M. Gupta, H. Tarannum, Evaluation of TDI production waste as a modifier for bituminous waterproofing, Constr. Build. Mater. 18 (2004) 591-601.

[131] B. Singh, M. Gupta, L. Kumar, Bituminous polyurethane network: preparation, properties, and end use, J.Appl.Polym.Sci.101 (2006) 217–226.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

[132] M. J. Martin-Alfonso, P. Partal, F. J. Navarro, M. Garcia Morales, C. Gallegos, Use of a MDI-functionalized reactive polymer for the manufacture of modified bitumen with enhanced properties for roofing applications, European Polym. J. 44 (2008) 1451-1461.

[133] V. Carrera, A. A. Cuadri, M. García-Morales, P. Partal, Influence of the prepolymer molecular weight and free isocyanate content on the rheology of polyurethane modified bitumens, Europ. Polym. J. 57 (2014) 151-159.

[134] F. J. Navarro, P. Partal, M. Garcia-Morales, F. Martinez-Boza, C. Gallegos, Bitumen modification with a low-molecular-weight reactive isocyanate-terminated polymer, Fuel 86 (2007) 2291-2299.

[135] M. A. Izquierdo, M. García-Morales, F. J. Martínez-Boza, F. J. Navarro, Thermo-mechanical properties and microstructural considerations of MDI isocyanate-based bituminous foams, Mater. Chem. Physic. 146 (2014) 261-268.

[136] V. Carrera, P. Partal, M. Garcia-Morales, C. Gallegos, A. Perez-Lepe, Effect of processing on the rheological properties of poly-urethane/urea bituminous products, Fuel Process. Technol. 91 (2010) 1139-1145.

[137] M. A. Izquierdo, F. J. Navarro, F. J. Martinez-Boza, C. Gallegos, Bituminous polyurethane foams for building applications: Influence of bitumen hardness, Constr. Build. Mater. 30 (2012) 706-713.

[138] A. A. Cuadri, M. García-Morales, F. J. Navarro, P. Partal, Isocyanate-functionalized castor oil as a novelbitumen modifier, Chem. Eng. Sci. 97 (2013) 320-327.

[139] A. A. Cuadri, M. García-Morales, F. J. Navarro, P. Partal, Processing of bitumens modified by a bio-oil-derived polyurethane, Fuel 118 (2014) 83-90.

[140] A. A. Cuadri, M. García-Morales, F. J. Navarro, P. Partal, Effect of transesterification degree and post-treatment on the in-service performance of NCO-functionalized vegetable oil bituminous products, Chem. Eng. Sci. 111 (2014) 126-134.

[141] V. Carrera, P. Partal, M. Garcia-Morales, C. Gallegos, A. Paez, Influence of bitumen colloidal nature on the design of isocyanate-based bituminous products with enhanced rheological properties, Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 8464–8470.

[142] J. A. Verdol, P. W. Ryan, Elastomeric compositions from asphalt and partially uncured urethanes of allylic hydroxyl-terminated diene polymers, Patent US 3637558, 1972.

[143] R. A. Fier, Cold applied joint sealant, Patent US 4443578A, 1984.

[144] R. J. Eastman, H. S. Goodspeed, Roofing membranes and system, Patent US 4610902A, 1986.

[145] H. Lucke, Single component polyurethane-modified bitumen compositions, Patent US 4871792, 1989.

[146] C. E. Terry, Polyurethane-modified bitumen coating composition, Patent US 5981010 A, 1999.

[147] B. Evelyne, M. Laurent, Compositions based on aqueous dispersions of bitumen and polyurethane method for the preparation thereof and uses thereof, Patent US 2005/0124736 A1, 2002.

[148] C. E. Terry, R. A. Berard, D. F. Pinholster, Polyurethane-modified bitumen sheet material and method for protective moisture barrier, Patent US 5763036, 1998.

[149] M. J. Martin-Alfonso, P. Partal, F. J. Navarro, M. Garcia-Morales, C. Gallegos, Role of water in the development of new isocyanate-based bituminous products, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 6933-6940.

[150] M.A. Izquierdo, F.J. Navarro, F.J. Martinez-Boza, C. Gallegos, Effects of MDI–PPG molecular weight on the thermorheological behaviour of MDI–isocyanate based bituminous foams, J. Ind. Eng. Chem. 19 (2013) 704-711.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

[151] B. Bazmara, M. Tahersima, A. Behravan, Influence of thermoplastic polyurethane and synthesized polyurethane additive in performance of asphalt pavements, Constr. Build. Mater. 166 (2018) 1-11.

[152] P. Rajalingam, U. Rajalingam, Bituminous polyurethane interpenetrating elastomeric network compositions as coatings and sealants for roofing and other applications, Patent US 2004/0019136, 2004.

[153] G. M. Memon, Barrier based fuel resistant binder, Patent US 7732510, 2010.

[154] M. Sienkiewicz, Kompozyty poliuretanowo-gumowe otrzymane przy udziale recyklatów gumowych jako sposób na zagospodarowanie poużytkowych opon samochodowych. Rozprawa Doktorska, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2010.

[155] Asfalt drogowy 70/100, Lotos S.A., Karta charakterystyki, http://www.lotosasfalt.pl/1842/p,191,c,1780/produkty_i_cenniki/asfalty_ rogowe/asfalt_70/100,data dostępu 22.08.2017.

[156] D. W. Hatchett, G. Kodippili, J. M. Kinyanjui, F. Benincasa, L. Sapochak, FTIR analysis of thermally processed PU foam, Polym. Degrad. Stab. 87 (2005) 555-561.

[157] G. Sung, S. K. Kim, J. W. Kim, J. H. Kim, Effect of isocyanate molecular structures in fabricating flexible polyurethane foams on sound absorption behavior, Polym. Test. 53 (2016) 156-164.

[158] Z. Wirpsza, Poliuretany Chemia Technologia Zastosowanie, WNT, Warszawa, 1991.

[159] Ongronat 3800, BorsodChem, Karta charakterystyki, http://www.borsodchem-pu.com/getdoc/19aacf8d-05e8-44bd-9523-bd0d29c00dd6/default.aspx, data dostępu 22.08.2017.

[160] Ongronat 3000, BorsodChem, Karta charakterystyki, http://www.borsodchem-pu.com/getdoc/c784f3e9-c87f-4002-b3c0-7d32c3cde532/default.aspx, data dostępu 21.06.2018.

[161] Olej rycynowy rafinowany, Overlack, Karta charakterystyki, http://hpc.amu.edu.pl/MSDS/1_olej-rycynowy-rafin-overlack.pdf, data dostępu 23.08.2017.

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1 Morfologia granulatu gumowego rozdrabnianego kriogenicznie (a) i rozdrabnianego w temperaturze otoczenia (b) [67] 20
Rysunek 2 Schemat granulatora nożowego..... 21
Rysunek 3 Schemat granulatora z płaską matrycą i rolkami zagęszczającymi [70] 21
Rysunek 4 Schemat badania stabilności asfaltów zgodnie z normami PN-EN 13399, PN-EN 1427 i 14023:2011/Ap1:2014-04 26
Rysunek 5 Reakcja karbodiimizacji 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu [156] 50
Rysunek 6 Wzór chemiczny trójglicerydu kwasu hydroksyoleinowego (OR)..... 51
Rysunek 7 Schemat przebiegu pomiaru temperatury mięknienia asfaltów metodą "Pierścienia i Kuli" (PN-EN 1427) 63
Rysunek 8 Widma FTIR-ATR dla ciekłego i stałego MDI..... 67
Rysunek 9 Wpływ temperatury wygrzewania ciekłego i stałego MDI na ich procentowy ubytek masy 68
Rysunek 10 Widma FTIR-ATR dla asfaltu, poliuretanu typu P-OR-MDI oraz poliuretano-asfaltów typu 50ASF/50P-OR-MDI oraz 75ASF/25P-OR-MDI 69
Rysunek 11 Widmo FTIR-ATR dla pozostałości poekstrakcyjnych (frakcji żelowych) poliuretano-asfaltów typu75ASF/25P-OR-MDI i 50ASF/50P-OR-MDI..... 71
Rysunek 12 Morfologia powierzchni (SEM) poliuretano-asfaltu typu 75ASF/25P-OR-MDI przed ekstrakcją (pow. x1000)..... 72
Rysunek 13 Obraz (SEM) pozostałości poekstrakcyjnej poliuretano-asfaltu typu 75ASF/25P-OR-MDI (pow. x1000) 72
Rysunek 14 Morfologia powierzchni (SEM) poliuretano-asfaltu typu 50ASF/50P-OR-MDI przed ekstrakcją (pow. x1000)..... 73
Rysunek 15 Obraz (SEM) pozostałości poekstrakcyjnej poliuretano-asfaltu typu 50ASF/50P-OR-MDI (pow. x1000) 73
Rysunek 16 Fotografia SEM granulatu gumowego CR (pow x400)..... 76
Rysunek 17 Fotografia SEM kompozycji gumowo-olejowej KGO0 (pow x400)..... 76
Rysunek 18 Fotografia SEM kompozycji gumowo-olejowej KGO5 (pow x400)..... 76
Rysunek 19 Fotografia SEM kompozycji gumowo-olejowej KGO10 (pow x400)..... 76
Rysunek 20 Wyniki badań spektroskopowych (FTIR-ATR) dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 0,75-10,00% mas. ciekłego MDI 79
Rysunek 21 Wpływ ilości dodatku ciekłego MDI do asfaltu na zmianę jego temperatury mięknienia 81
Rysunek 22 Wpływ ilości dodatku ciekłego MDI do asfaltu na zmianę jego penetracji 82
Rysunek 23 Wpływ ilości dodatku ciekłego MDI do asfaltu na jego stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia 83
Rysunek 24 Wpływ ilości dodatku ciekłego MDI do asfaltu na jego stabilność w odniesieniu do penetracji . 83
Rysunek 25 Wpływ temperatury na zmianę wartości modułu zachowawczego i stratności dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 0,75% mas. ciekłego MDI 85
Rysunek 26 Wpływ temperatury na zmianę tangensa kąta przesunięcia fazowego dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 0,75% mas. ciekłego MDI 86
Rysunek 27 Wpływ ilości dodatku ciekłego MDI do asfaltu na zmianę jego składu grupowego 87
Rysunek 28 Widma FTIR-ATR dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 10% mas. CR i 1-2% mas. ciekłego MDI 89
Rysunek 29 Wpływ ilości ciekłego MDI dodawanego do asfaltu modyfikowanego CR na jego temperaturę mięknienia 91
Rysunek 30 Wpływ ilości ciekłego MDI dodawanego do asfaltu modyfikowanego CR na jego penetrację .. 92
Rysunek 31 Wpływ ilości ciekłego MDI dodawanego do asfaltu modyfikowanego CR na jego stabilność w temperatury mięknienia 93
Rysunek 32 Wpływ ilości ciekłego MDI dodawanego do asfaltu modyfikowanego CR na jego stabilność w odniesieniu do penetracji 94
Rysunek 33 Wpływ ilości CR lub zastosowanych KGO dodawanych do asfaltu na zmianę jego temperatury mięknienia 96
Rysunek 34 Wpływ ilości CR lub KGO dodawanego do asfaltu na zmianę jego penetracji 97
Rysunek 35 Stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 10% mas. KGO 98
Rysunek 36 Stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 15% mas. KGO 98
Rysunek 37 Stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO 98
Rysunek 38 Stabilność w odniesieniu do penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 10% mas. KGO 100

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

Rysunek 39 Stabilność w odniesieniu do penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 15% mas. KGO 100
Rysunek 40 Stabilność w odniesieniu do penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO 100
Rysunek 41 Wpływ temperatury na zmianę modułu zachowawczego i stratności dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. CR 102
Rysunek 42 Wpływ temperatury na zmianę modułu zachowawczego i stratności dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO0 102
Rysunek 43 Wpływ temperatury na zmianę modułu zachowawczego i stratności dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO10 102
Rysunek 44 Wpływ temperatury na zmianę tangensa kąta przesunięcia fazowego dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. CR, KGO0 i KGO10 104
Rysunek 45 Wpływ rodzaju modyfikatora gumowego na zmianę składu grupowego asfaltów otrzymywanych przy ich udziale 105
Rysunek 46 Wpływ ilości KGO0 i ciekłego MDI dodawanego do asfaltu na jego temperaturę mięknienia.. 110
Rysunek 47 Wpływ ilości KGO10 i ciekłego MDI dodawanego do asfaltu na jego temperaturę mięknienia 110
Rysunek 48 Wpływ ilości KGO0 i ciekłego MDI dodawanego do asfaltu na jego penetrację 112
Rysunek 49 Wpływ ilości KGO10 i ciekłego MDI dodawanego do asfaltu na jego penetrację 112
Rysunek 50 Stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia dla asfaltów 114
Rysunek 51 Stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia dla asfaltów 114
Rysunek 52 Stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia dla asfaltów 114
Rysunek 53 Stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia dla asfaltów 114
Rysunek 54 Stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia dla asfaltów 115
Rysunek 55 Stabilność w odniesieniu do temperatury mięknienia dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO10 oraz 0,50-1,00% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI 115
Rysunek 56 Stabilność w odniesieniu do penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 10% mas. KGO0 oraz 0,50-0,75% mas. ciekłego MDI 116
Rysunek 57 Stabilność w odniesieniu do penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 10% mas. KGO10 oraz 0,50-2,00% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI 116
Rysunek 58 Stabilność w odniesieniu do penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 15% mas. KGO0 oraz 0,50-0,75% mas. ciekłego MDI 117
Rysunek 59 Stabilność w odniesieniu do penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 15% mas. KGO10 oraz 0,50-2,00% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI 117
Rysunek 60 Stabilność w odniesieniu do penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO0 oraz 0,50-0,75% mas. ciekłego MDI 117
Rysunek 61 Stabilność w odniesieniu do penetracji dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO10 oraz 0,50-1,00% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI 117
Rysunek 62 Wpływ temperatury na zmianę modułu zachowawczego i stratności asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO0 i 0,75% mas. ciekłego MDI 119
Rysunek 63 Wpływ temperatury na zmianę modułu zachowawczego i stratności asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO10 i 0,75% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI 120
Rysunek 64 Wpływ temperatury na zmianę tangensa kąta przesunięcia fazowego asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO0 lub KGO10 i 0,75% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI 121
Rysunek 65 Wpływ ilości rodzaju modyfikatora asfaltu na zmianę jego wskaźnika odporności na koleinowanie 122
Rysunek 66 Wpływ ilości dodatku ciekłego MDI do asfaltu modyfikowanego za pomocą 20% mas. KGO0 na zmianę jego składu grupowego 123
Rysunek 67 Wpływ ilości dodatku ciekłego MDI do asfaltu modyfikowanego za pomocą 20% mas. KGO10 na zmianę jego składu grupowego 124
Rysunek 68 Termogram DSC dla asfaltu niemodyfikowanego i dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO0 lub lub KGO10 i 0,75% mas. ciekłego MDI 125

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl

SPIS TABEL

Tabela 1 Wpływ metody otrzymywania regeneratu gumowego oraz metody modyfikacji asfaltów tymi regeneratami na stabilność i lepkość lepiszczy gumowo-asfaltowych 37
Tabela 2 Właściwości asfaltu 70/100 [155] 49
Tabela 3 Właściwości granulatu gumowego (CR) 49
Tabela 4 Właściwości ciekłego MDI (Ongronatu 3800) oraz MDI (Ongronatu 3000) [159-160] 51
Tabela 5 Właściwości oleju rycynowego (OR) [161] 52
Tabela 6 Zestawienie składów otrzymanych poliuretano-asfaltów 54
Tabela 7 Zestawienie składów kompozycji gumowo-olejowych (KGO) 55
Tabela 8 Zestawienie składów asfaltów modyfikowanych za pomocą ciekłego MDI 56
Tabela 9 Zestawienie składu lepiszczy asfaltów zmodyfikowanych za pomocą CR i ciekłego MDI 57
Tabela 10 Zestawienie składów asfaltów modyfikowanych za pomocą KGO 58
Tabela 11 Zestawienie składów asfaltów modyfikowanych za pomocą materiału gumowego typu KGO0 oraz ciekłego MDI 58
Tabela 12 Zestawienie składów asfaltów modyfikowanych za pomocą kompozycji gumowo-olejowych typu KGO10-30 oraz ciekłego MDI 60
Tabela 13 Wpływ wygrzewania ciekłego i stałego MDI w temperaturze 180°C na zmianę ilości obecnych w nich niezwiązanych grup izocyjanianowych i procentowy ubytek ich masy 68
Tabela 14 Wyniki badań zawartości frakcji żelowej poliuretano-asfaltów po ich ekstrakcji toluenem 72
Tabela 15 Wpływ temperatury wygrzewania CR na ilość przereagowanych z nim grup izocyjanianowych .. 74
Tabela 16 Wpływ ilości oleju rycynowego w kompozycjach gumowo-olejowych na ilość ich frakcji żelowej . 75
Tabela 17 Wyniki badań lepkości dynamicznej asfaltów modyfikowanych za pomocą różnej ilości ciekłego MDI 80
Tabela 18 Lepkość dynamiczna asfaltów modyfikowanych za pomocą 10% mas. CR i różnej ilości ciekłego MDI 90
Tabela 19 Wpływ rodzaju modyfikatora gumowego asfaltu na jego lepkość dynamiczną 95
Tabela 20 Lepkość dynamiczna asfaltów modyfikowanych za pomocą 10-20% mas. KGO0 i 0,50-0,75% mas. ciekłego MDI lub KGO10 i 0,5-2,0% mas. „nadmiaru" ciekłego MDI 109
Tabela 21 Wartości temperatury zeszklenia i ciepła właściwego dla asfaltów modyfikowanych za pomocą 20% mas. KGO0 lub KGO10 i 0,75% mas. ciekłego MDI 125

MOST WIEDZY Pobrano z mostwiedzy.pl