

PIOTR RADZISZEWSKI

Politechnika Białostocka
ul. Wiejska 45A
15-351 Białystok
e-mail: radziszewski@pb.edu.pl

Wpływ modyfikacji elastomerem SBS na właściwości reologiczne lepiszczy asfaltowych

Streszczenie — Na podstawie danych literaturowych dokonano jakościowej oceny wpływu modyfikacji asfaltu dodatkiem elastomeru SBS (kopolimeru styren/butadien/styren) na podstawowe właściwości użytkowe oraz omówiono przebieg starzenia asfaltów. W ramach prac własnych sporządzono szereg układów asfaltowych różniących się zawartością (3 %, 5 % lub 7 % mas.) oraz rodzajem modyfikatora (rozgałęziony bądź liniowy elastomer o symbolach odpowiednio ElastI lub ElastII). Modyfikowane lepiszcza oraz, porównawczo niemodyfikowane asfalty poddano procesowi starzenia technologicznego (RTFOT) i starzenia eksploatacyjnego (PAV). Zbadano właściwości reologiczne w procesie ścinania pod obciążeniem starzonych materiałów, określając moduł zespolony (G^*) oraz tangens kąta przesunięcia fazowego ($\text{tg } \delta$). Stwierdzono, że lepiszcza modyfikowane dodatkiem 7 % mas. elastomeru SBS są najbardziej odporne na starzenie.

Słowa kluczowe: lepiszcze asfaltowe, elastomer SBS, modyfikacja, właściwości reologiczne, ścinanie pod obciążeniem, starzenie.

EFFECT OF MODIFICATION OF BINDERS WITH SBS ELASTOMER ON THEIR PROPERTIES

Summary — On the basis of literature data the qualitative evaluation of the effect of bitumen modification with SBS (styrene/butadiene/styrene copolymer) elastomer on the basic functional properties (Table 1) was done. The courses of ageing of bitumen were discussed. The series of bitumen systems differing in the content (3, 5 or 7 wt. %) and the type of modifier (branched or linear block modifier — symbols ElastI or ElastII, respectively) were prepared in own research. Modified binders and, for comparison, non-modified bitumen were subjected to technological ageing (RTFOT) and operation ageing (PAV). Rheological properties of these materials in the process of shearing under loading were investigated. Complex modulus (G^* , Fig. 1) and phase angle tangent ($\text{tg } \delta$, Fig. 2) were determined. It was found that the binders modified with 7 wt. % of SBS showed the best ageing resistance (Table 2).

Key words: bitumen binder, SBS elastomer, modification, rheological properties, shear under loading, ageing.

LEPISZCZE ASFALTOWE — CHARAKTERYSTYKA OGÓLNA I MOŻLIWOŚCI JEJ MODYFIKACJI

Lepiszczta asfaltowe w mieszance mineralno-asfaltowej powinny wiązać ziarna mineralne stanowiąc ich trwałą otoczkę i tworzyć monolityczny kompozyt o określonych cechach. Liczne badania wykazały, że właściwości reologiczne takich mieszanek wynikają przede wszystkim z właściwości lepiszcza asfaltowego a proces niszczenia kompozytu zostaje zapoczątkowany najczęściej właśnie w warstwie lepiszcza otaczającego kruszywo [1, 2].

Polepszenie charakterystyki reologicznej asfaltów jest możliwe na drodze wprowadzenia do układu odpowiednich dodatków modyfikujących. Do najważniejszych tego typu, modyfikatorów asfaltów stosowanych w drogownictwie należy zaliczyć polimery termoplastyczne.

Obecnie najpowszechniej wykorzystuje się elastomery termoplastyczne SBS (kopolimery styren/butadien/styren).

Z danych literaturowych i na podstawie badań własnych wynika, że lepiszcza modyfikowane elastomerami SBS charakteryzują się lepszymi właściwościami reologicznymi niż asfalty niemodyfikowane (tabela 1) [1, 3—6].

Dodatek do lepiszcza kopolimeru SBS powoduje więc korzystne zmniejszenie penetracji, w połączeniu ze wzrostem indeksu penetracji, temperatury mięknięcia, lepkości (wskazanym ze względu na wysoką temperaturę eksploatacji nawierzchni, ale utrudniającym prowadzenie procesów technologicznych) oraz adhezji lepiszcza do kruszywa a także poprawą właściwości kohezyjnych (większe: ciągliwość, maksymalna siła rozciągająca i praca odkształcenia w badaniu ciągliwości z pomiarem

siły rozciągającej). Wszystkie te zmiany — zależnie od rodzaju i zawartości elastomeru — wpływają bezpośrednio na poprawę właściwości mieszanek mineralno-asfaltowych z udziałem modyfikowanych lepiszczy, korzystnie zwiększając odporność na odkształcenia trwałe i na pękanie indukowane termicznie a także trwałość zmęczeniową [3].

T a b e l a 1. Jakościowa ocena wpływu modyfikacji asfaltów za pomocą SBS na ich wybrane właściwości użytkowe

T a b l e 1. Qualitative evaluation of the effect of bitumen modification with SBS on its selected functional properties

Właściwości	Zmiana ocenianego parametru modyfikowanego asfaltu wraz ze wzrostem udziału SBS ^{*)}
Penetracja	zmniejsza się (z 62,4 do 54,3 · 0,1 mm)
Temperatura mięknięcia	podwyższa się (z 48,4 °C do 65,3 °C)
Indeks penetracji	rośnie
Temperatura łamliwości	obniża się (z -13,5 °C do -16,5 °C)
Lepkość	wzrasta (w temp. 90 °C z 9,4 Pa · s do 63,8 Pa · s)
Powinowactwo kruszywa z lepiszczem	rośnie (z 70 % do 85 %)
Ciągliwość	rośnie (w temp. 5 °C z 130 mm do 621 mm)
Maksymalna siła rozciągająca w badaniu ciągliwości	zwiększa się (w temp. 25 °C z 2 N do 4,4 N)
Praca odkształcenia w badaniu ciągliwości	zwiększa się (w temp. 5 °C z 2334 N · mm do 23 764 N · mm)

^{*)} Dane liczbowe zawarte w nawiasach odnoszą się do układu zawierającego 5 % mas. modyfikatora (SBS).

Trwałość nawierzchni asfaltowych w dużej mierze zależy od przebiegu procesów starzeniowych. Odporność na starzenie mieszanek mineralno-asfaltowych określa wiele czynników, spośród których decydujące znaczenie ma rodzaj zastosowanego asfaltu i jego właściwości lepkosprężyste [2, 7]. Lepiszczka asfaltowe starzeją się z upływem czasu już od chwili ich wyprodukowania a efektem takiego procesu jest twardnienie asfaltu prowadzące do zmiany właściwości reologicznych.

Proces starzenia lepiszczy asfaltowych (obejmujący okresy produkcji mieszanki mineralno-asfaltowej oraz jej wbudowania i eksploatacji w nawierzchni drogowej), można podzielić na dwa zasadnicze etapy: starzenie technologiczne (krótkotrwałe) i starzenie eksploatacyjne (długotrwałe). Lepiszczka asfaltowe starzeją się technologicznie w toku magazynowania w zbiornikach, podczas mieszania z gorącym kruszywem w mieszalniku otaczarki, podczas składowania gotowej mieszanki w silosach, jej transportu oraz wbudowywania w nawierzchnię drogową. Starzenie eksploatacyjne zaś zachodzi podczas eksploatacji nawierzchni asfaltowej. Na tym etapie, w ciągu długiego okresu użytkowania nawierzchni drogowej, proces starzenia przebiega powoli, z małą intensywnością, powodując stopniową zmianę

właściwości lepiszcza i mieszanki mineralno-asfaltowej; wraz z upływem czasu proces ten ulega dalszemu spowolnieniu.

Z przeglądu literatury (np. 3, 7) wynika, że zagadnienie starzenia asfaltów niemodyfikowanych jest stosunkowo dobrze poznane, w przypadku zaś lepiszczy modyfikowanych złożoność zachodzących procesów ich starzenia prawdopodobnie stanowi jedną z głównych przyczyn ograniczających badania.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki własnych badań laboratoryjnych dotyczących lepiszczy modyfikowanych elastomerem SBS poddanych starzeniu technologicznemu i eksploatacyjnemu. Ocenie podlegało zachowanie się starzonego materiału pod obciążeniem dynamicznym, czyli jego charakterystyka reologiczna.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

W charakterze modyfikatorów asfaltu użyto dwóch typów elastomerów termoplastycznych SBS o nazwie handlowej Kraton (Shell Chemicals) różniących się budową. Pierwszy to kopolimer rozgałęziony (ElastI — zawartość styrenu 30 %), drugi — liniowy kopolimer blokowy (ElastII — zawartość styrenu 31 %). Oba elastomery użyto w postaci proszku. Wyjściowy asfalt służący do przygotowania modyfikowanych lepiszczy stanowił asfalt drogowy 50/70 (Rafineria Gdańska).

Modyfikacja

Warunki prowadzenia procesu modyfikacji lepiszczy dobrano wykorzystując doświadczenia własne oraz zalecenia przedstawione w publikacjach [5, 8, 9]. Zastosowane parametry, mianowicie temperatura 185 °C oraz czas szybkoobrotowego mieszania 60 min, pozwoliły na uzyskanie jednorodnych mieszanin (ocena testem tubowym wg PN-EN 13399).

Badaniom laboratoryjnym poddano gotowe lepiszcza: z zawartością ElastI: 3 % (EI3), 5 % (EI5) i 7 % (EI7) oraz, podobnie, z udziałem ElastII (EII3, EII5, EII7). Jako próbki odniesienia posłużyły niemodyfikowane asfalty drogowe 35/50 i 50/70.

Metodyka badań

Właściwości reologiczne lepiszczy określano na trzech etapach: etap pierwszy dotyczył oceny materiału niepoddanego procesom starzenia, na etapie drugim oceniano lepiszcza po uprzednim starzeniu technologicznym, trzeci etap zaś obejmował lepiszcza poddane wcześniej starzeniu zarówno technologicznemu, jak i eksploatacyjnemu.

Do symulacji procesu starzenia technologicznego lepiszczy asfaltowych w warunkach laboratoryjnych za-

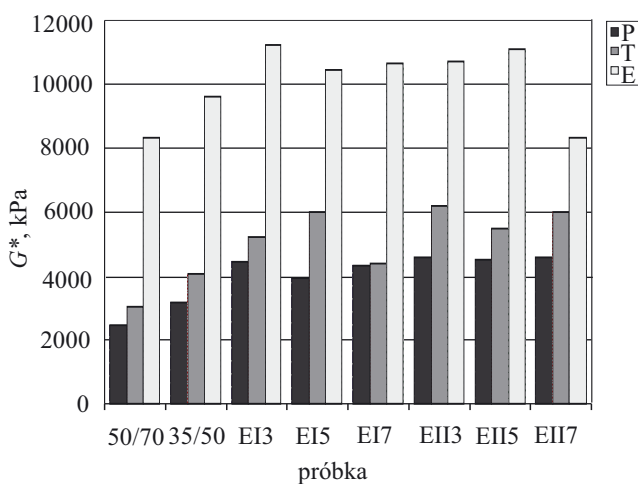
stosowano metodę RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*) (PN-EN 12607-1, ASTM D 2872, AA SHTOT 240-03). Starzenie eksploatacyjne próbek lepiszczy symulowano za pomocą aparatu PAV (*Pressure Ageing Vessel*) (PN-EN 14769, AA SHTO PP-1-98).

W celu oceny reologicznych właściwości lepiszczy modyfikowanych (oznaczanie kąta przesunięcia fazowego δ oraz modułu zespolonego przy ścinaniu G^*) zastosowano badanie dynamicznego ścinania przewidziane metodyką opracowaną w ramach programu SHRP [10], przy użyciu reometru dynamicznego ścinania DSR (*Dynamic Shear Rheometer*) pod obciążeniem sinusoidalnym w temp. 20 °C lub 40 °C i w warunkach częstości drgań 10 rad/s.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W badaniach właściwości lepiszczy (stanowiących materiały lepkosprężyste) pod obciążeniem dynamicznym obliczano wartość $G^*/\sin \delta$ będącą miarą sztywności i świadcząca o odkształcalności w wysokiej temperaturze, stosowaną w ocenie lepiszcza na etapie zarówno w budowywania go w wysokiej temperaturze (tzw. „miętkość” mieszanki mineralno-asfaltowej), jak i eksploatacji. Uniknięcie trwałych odkształceń nawierzchni w takich właśnie warunkach lub pod długotrwałym obciążeniem zapewnia większa wartość modułu zespolonego (ścianania) G^* i mniejsza wartość kąta fazowego δ . W przypadku lepiszcza z dużym udziałem składowej sprężystej kąt fazowy δ a więc i $\sin \delta$ dążą do 0, a wartość wyrażenia $G^*/\sin \delta$ zwiększa się.

Odporność na zmęczenie lepiszcza określano po starzeniu RTFOT + PAV na podstawie iloczynu $G^* \cdot \sin \delta$, tj. składowej lepkiej modułu zespolonego G^* stanowiącej



Rys. 1. Moduł zespolony (G^*) lepiszczy asfaltowych w temp. 20 °C przed starzeniem (P), po starzeniu RTFOT (T) i po starzeniu RTFOT + PAV (E)

Fig. 1. Values of complex modulus (G^*) of bitumen binders at temp. 20 °C before ageing (P) and after ageing RTFOT (T) or RTFOT + PAV (E).

miarę zmęczenia w pośredniej temperaturze. Występowanie spękań zmęczeniowych w asfalcie jest mniej prawdopodobne, gdy wartości modułu ścinania i kąta fazowego są mniejsze. Jak już wspomniano, duży udział w lepiszczu składowej sprężystej powoduje, że kąt fazowy δ oraz $\sin \delta$ dążą do 0, wówczas wartość iloczynu $G^* \sin \delta$ także się zmniejsza. Wystarczająca sprężystość lepiszcza poddanego starzeniu RTFOT + PAV świadczy o tym, że jest ono odporne na zmęczenie w temperaturze eksploatacji nawierzchni.

Uzyskane w rozmaitych warunkach pomiaru wyniki badań ścinania pod obciążeniem dynamicznym różnych typów lepiszczy starzonych w dwóch wariantach przedstawia tabela 2. Rysunki 1 i 2 zawierają wartości bezwzględne modułu zespolonego oraz tangensa kąta przesunięcia fazowego określone w temp. 20 °C.

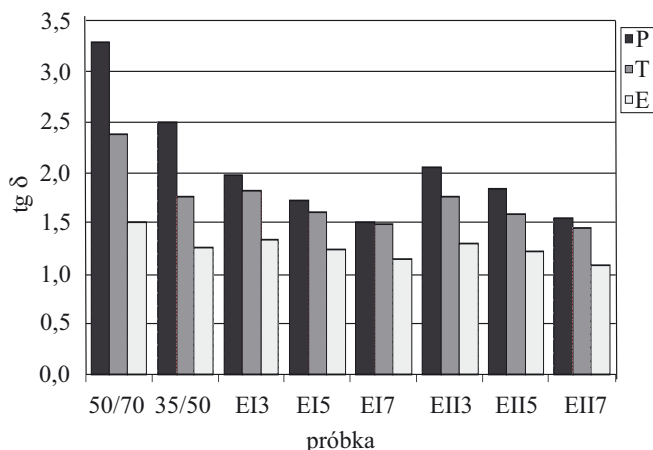
T a b e l a 2. Zmiana lepkosprężystych właściwości starzonych lepiszczy modyfikowanych SBS

T a b l e 2. Change of viscoelastic properties of binders modified with SBS after ageing

Właściwość ¹⁾	50/70	35/50	EI3	EI5	EI7	EII3	EII5	EII7
Wskaźnik modułu zespolonego w 20 °C								
T	1,23	1,30	1,36	1,21	1,33	1,17	1,53	1,01
E	3,37	3,06	2,35	2,46	1,84	3,06	2,65	2,44
Wskaźnik modułu zespolonego w 40 °C								
T	1,54	1,76	1,62	1,36	1,63	1,26	1,60	1,05
E	5,81	5,67	4,18	4,20	3,34	3,92	4,04	3,93
Wzrost wartości ($G^* \cdot \sin \delta$) w 20 °C, %								
T	15,5	19,1	28,8	16,7	23,9	13,4	46,4	2,8
E	161,4	134,8	91,6	96,3	46,0	107,3	116,7	103,3
Wzrost wartości ($G^* \cdot \sin \delta$) w 40 °C, %								
T	48,5	64,3	56,3	31,1	60,4	23,9	56,8	6,6
E	405,7	375,9	269,0	269,0	192,3	252,0	263,2	259,6
Wzrost wartości ($G^*/\sin \delta$) w 20 °C, %								
T	31,0	42,0	43,8	25,7	42,8	21,4	60,0	2,4
E	335,5	299,5	100,3	208,4	132,2	208,5	223,6	204,3
Wzrost wartości ($G^*/\sin \delta$) w 40 °C, %								
T	60,1	87,4	66,9	40,4	66,1	28,3	62,9	10,7
E	566,3	573,7	373,0	376,9	132,2	337,6	349,5	346,9
Wskaźnik tangensa kąta przesunięcia fazowego w 20 °C								
T	0,82	0,80	0,89	0,92	0,87	0,93	0,91	0,96
E	0,55	0,58	0,68	0,66	0,67	0,68	0,69	0,69
Wskaźnik tangensa kąta przesunięcia fazowego w 40 °C								
T	0,72	0,70	0,86	0,87	0,94	0,92	0,93	0,99
E	0,46	0,50	0,64	0,66	0,70	0,68	0,72	0,76

¹⁾ Wskaźnik modułu zespolonego — stosunek wartości G^* po starzeniu do wartości G^* przed starzeniem; wskaźnik tangensa kąta przesunięcia fazowego — stosunek wartości $\tan \delta$ po starzeniu do wartości $\tan \delta$ przed starzeniem; T — próbka po starzeniu RTFOT, E — próbka po starzeniu RTFOT + PAV.

Jak wiadomo, lepiszcza asfaltowe stanowią materiały lepkosprężyste, zatem wartość $\tan \delta$ jest parametrem bardzo przydatnym do oceny ich właściwości użytkowych. Mianowicie, w przypadku materiałów lepkich $\tan \delta \rightarrow \infty$ ($\delta = 90^\circ$), w przypadku materiałów sprężystych $\tan \delta = 0$



Rys. 2. Tangens kąta przesunięcia fazowego ($\text{tg } \delta$) lepiszczy asfaltowych w temp. 40 °C (objaśnienia por. rys. 1)

Fig. 2. Values of phase angle tangent ($\text{tg } \delta$) of bitumen binders at temp. 40 °C. Explanations — see Fig. 1

($\delta = 0^\circ$) natomiast $\text{tg } \delta$ materiałów lepkosprężystych zawiera się w przedziale $0 < \text{tg } \delta < \infty$. W odniesieniu do omawianych lepiszczy asfaltowych korzystna jest, ze względu na wysoką letnią temperaturę, przewaga cech sprężystych, czyli niewielka wartość $\text{tg } \delta$. Jak wynika z rys. 2, modyfikacja z zastosowaniem SBS wywiera właśnie taki korzystny wpływ.

Starzenie RTFOT oraz RTFOT + PAV powoduje więc wyraźne zmiany właściwości lepiszczy asfaltowych w stopniu zależnym od rodzaju i ilości modyfikatora oraz temperatury badania i typu starzenia.

Z zestawionych danych wynika, że symulowane starzenie pod ciśnieniem (PAV) prowadzi do znacznie wyraźniejszych zmian właściwości lepiszczy asfaltowych niż starzenie RTFOT.

W porównaniu ze służącymi jako próbki odniesienia niemodyfikowanymi asfaltami 50/70 i 35/50, modyfikowane lepiszcza poddane starzeniu eksploatacyjnemu (symbol E) charakteryzują się korzystnymi wartościami następujących parametrów: mniejszym wskaźnikiem modułu zespolonego, mniejszym wzrostem wartości iloczynu $G^* \cdot \sin \delta$ i ilorazu $G^*/\sin \delta$ oraz większymi wskaźnikami tangensa kąta przesunięcia fazowego. Spośród badanych próbek najbardziej odporne na starzenie jest lepiszcze EI7 i EII7, najmniej zaś asfalty 35/50 i 50/70. Tak więc największą odporność wykazują lepiszcza modyfikowane dodatkiem elastomeru SBS w ilości 7 % mas.

Aby wyjaśnić to zjawisko należy uwzględnić fakt, że starzenie asfaltów modyfikowanych polimerem może, jak wiadomo, prowadzić do zmiany budowy cząsteczkowej tego ostatniego [11]. Degradację elastomeru SBS w lepiszczu asfaltowym pod wpływem starzenia potwierdzono badaniami chromatografii żelowej [12]. Według [3], właściwości starzonych asfaltów modyfikowanych elastomerami zależą zarówno od przebiegu procesu utleniania asfaltów, jak i od stopnia rozpadu

łańcucha polimeru. Niekorzystne, z punktu widzenia trwałości nawierzchni zmiany w lepiszczu modyfikowanym zachodzą dwukierunkowo: następuje mianowicie termiczny rozpad polimeru czego efektem jest zmniejszenie sztywności lepiszcza, a równocześnie w wyniku utleniania asfalt usztywnia się; i sumaryczna zmiana sztywności lepiszcza modyfikowanego jest zatem mniejsza. Ponadto, zgodnie z [10, 13], starzenie lepiszczy modyfikowanych polimerami, prowadzi w układach kompatybilnych do zwiększenia zawartości grup aromatycznych oraz polarnych. Oddziaływanie między tymi grupami powoduje ich koncentrowanie w matrycy asfaltu wskutek czego pozostałe niearomatyczne i mniej polarne grupy zostają unieruchomione; utrudnia to dostęp tlenu do składników lepiszcza, co w efekcie ogranicza jego utlenianie i starzenie przebiega z mniejszą szybkością. W warunkach większej zawartości elastomeru (7 %) usztywnienie asfaltu w wyniku utlenienia jest bardziej ograniczone, polimer działa bowiem jak inhibitor tego procesu.

Podsumowując można stwierdzić, że przedstawione w niniejszym artykule wyniki doświadczalne potwierdzają podaną w części wstępnej (tabela 1) jakościową ocenę świadczącą o korzystnym wpływie modyfikacji lepiszcza na jego właściwości użytkowe.

LITERATURA

1. Kalabińska M., Piłat J.: „Właściwości reologiczne asfaltów i kompozytów mineralno-asfaltowych”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1993.
2. Radziszewski P., Kalabińska M., Piłat J.: „Materiały drogowe i nawierzchnie asfaltowe”, Dział Wydawnictw Politechniki Białostockiej i Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Białystok — Warszawa 1995.
3. Gawęł I., Kalabińska M., Piłat J.: „Asfalty drogowe”, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 2001.
4. Judycki J.: „Drogowe asfalty i mieszanki mineralno-asfaltowe modyfikowane elastomerem”, Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej, Nr 452, Gdańsk 1991.
5. Radziszewski P.: „Modelowanie trwałości zmęczeniowej modyfikowanych kompozytów mineralno-asfaltowych”. Rozprawy naukowe Nr 45, Wydawnictwa Politechniki Białostockiej, Białystok 1997.
6. Sybilski D.: *Drogownictwo* 1993, nr 1, 2.
7. Piłat J., Radziszewski P.: „Nawierzchnie asfaltowe”. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 2004.
8. Radziszewski P.: *Drogownictwo* 1996, nr 4, 105.
9. Shell Chemicals: „The preparation of blends of KRATON D and bitumen”, Bulletin TPE 6.2.3, 1994.
10. Mouillet V., Lamontagne J., Durrieu F., Kister J., Martin D.: „Proceedings of the 6th International RILEM

- Symposium on Performance Testing and Evaluation of Bituminous Materials”, tom I, Zurich, 2003.
11. Molenaar J. M.: „Polimer modified bitumens”. Proceedings of International Symposium Chemistry of Bitumens, tom II, Rzym 1991.
 12. Lu X., Isacson U.: *Constr. Build. Mat.* 2002, 16, 15.
 13. Mouillet V., Molinengo J. Ch., Durrieu F., Planche J. P.: „Effect of Aging on the Low Temperatures Cracking Properties of Bituminous Binders: New Insights from Bending Beam Rheometer Measurements. Cracking in Pavements”, Fifth International RILEM Conference, Limoges, France 2004.

Otrzymano 5 III 2007 r.