

Kwas polifosforowy w modyfikacji asfaltów drogowych

Hanna JAROSZEK - Instytut Nawozów Sztucznych, Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach,

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 12, 1340-1345

Wstęp

Asfalty drogowe znajdują zastosowanie do budowy i utrzymania nawierzchni drogowych. W warunkach rosnącego ruchu pojazdów, wzrastają wymagania dotyczące trwałości nawierzchni drogowych. Wobec ograniczonych możliwości poprawy właściwości użytkowych lepiszcza metodami konwencjonalnymi, intensywnie poszukiwano innych rozwiązań. Podstawowym warunkiem trwałości nawierzchni oraz stałości cech materiału jest szeroki zakres lepkościowości asfaltu, co powoduje niezmienną stanu reologicznego w ekstremalnych temperaturach występujących podczas eksploatacji. W celu poprawy tego parametru stosuje się różne modyfikatory, wśród nich [1]: elastomery, plastomery, żywice syntetyczne, granulaty gumowy z utylizacji opon, związki metaloorganiczne, siarkę, asfalty naturalne, parafiny jak również kwas polifosforowy. Zalety oraz ograniczenia jego stosowania w modyfikacji asfaltu stanowią temat niniejszego artykułu.

Lepiszczka bitumiczne

Lepiszczka bitumiczne, to materiały wiążące pochodzenia organicznego, których wiązanie i twardnienie jest zjawiskiem fizycznym odwracalnym, polegającym na zmianie kohezji i adhezji cząstek lepiszcza przy zmianie temperatury [1]. Należą do tworzyw termoplastycznych. Ze względu na pochodzenie wyróżnia się smoły i asfalty. Smoły, produkt uboczny rozkładowej destylacji substancji organicznych, ze względu na zawartość składników toksycznych oraz niską jakość, nie znajdują zastosowania w budownictwie.

Asfalt, to mieszanina węglowodorów występująca naturalnie w przyrodzie lub otrzymywana w wyniku przerobu ropy naftowej. Skład asfaltu jest złożony i zależy od pochodzenia i sposobu przeróbki ropy naftowej. Asfalty, zwłaszcza modyfikowane, charakteryzują się własnościami tiksotropowymi; lepkość zależy od czasu działania sił ścinających a ich właściwości są funkcją temperatury i czasu trwania obciążeń.

Asfalty stanowią lepiszcze mieszanek mineralno-asfaltowych, stosowanych do wykonywania warstw konstrukcyjnych nawierzchni. Są to materiały kompozytowe składające się, oprócz lepiszcza, z kruszywa drobnego i grubego, wypełniacza oraz dodatków. Mimo niskiej zawartości (ok. 5%), wpływ lepiszcza na właściwości mieszanki, a co za tym idzie na cechy techniczne nawierzchni drogowej, jest decydujący. O przydatności asfaltów do konstrukcji nawierzchni drogowych decydują ich właściwości fizyczne i reologiczne, które z kolei zależą od składu i struktury chemicznej asfaltu (jego rodzaju i gatunku) oraz od jego budowy koloidalnej.

Budowa asfaltu

Złożoność i różnorodność składu chemicznego asfaltu wymusza rozpatrywanie jego struktury w podziale na frakcje. Istnieje kilka metod wyodrębniania składników grupowych asfaltu [1 ÷ 3]. Na podstawie różnicy rozpuszczalności w n-heptanie wyróżnia się w asfalcie malteny (rozpuszczalne) i asfalteny (nierozpuszczalne). Malteny stanowią ho-

mogeniczną mieszaninę węglowodorów nasyconych i aromatycznych oraz żywic asfaltowych. Asfalteny, to substancje zawierające skondensowane pierścienie aromatyczne i heterocykliczne o średnim ciężarze cząsteczkowym 2-15 kDa [2].

Zgodnie z teorią Nellensteyna [4], asfalt uważany jest za znacznej trwałości układ koloidalny, w którym fazę rozproszoną stanowią micelle, a rozpraszającą – malteny. Jądra miceli tworzą zasocjowane asfalteny, wokół których absorbują się żywice asfaltowe o mniejszych masach cząsteczkowych i słabszym charakterze aromatycznym, pełniące rolę czynnika stabilizującego układ miceli. Przejście od fazy rozproszonej do rozpraszającej jest łagodne. Skład grupowy asfaltu oraz jego budowa koloidalna są silnie powiązane z jego właściwościami reologicznymi i fizycznymi. Wartość penetracji wzrasta ze wzrostem udziału składników nasyconych, maleje natomiast ze wzrostem asfaltenów i żywic; przeciwnie zmienia się temperatura mięknięcia oraz ciągliwość. Duża zawartość asfaltenów przyczynia się do zwiększenia lepkości, a żywica – do wzrostu adhezji asfaltu do kruszywa [3].

Klasyfikacja asfaltów

W USA do lat 70. XX w. asfalty klasyfikowano według wartości ich penetracji w 25°C, (ASTM D946), następnie według lepkości dynamicznej w 60°C (ASTM Standard D3381), a od lat 90. ub.w. wprowadzana jest klasyfikacja wg rodzaju funkcjonalnego PG (*Performance Grade*) X-Y, gdzie: X – projektowa, najwyższa siedmiodniowa temperatura nawierzchni, Y – projektowa, najniższa jednodniowa temperatura nawierzchni [1].

W Polsce i wielu krajach europejskich podstawę klasyfikacji asfaltów stanowi ich penetracja w 25°C. Asfalty drogowe klasyfikuje się wg normy PN-EN 12591, natomiast modyfikowane wg normy PN-EN 14023:2011. Asfalty modyfikowane polimerami oznacza się symbolem PMB (*polymer modified bitumen*) X/Y-Z, gdzie: X/Y – zakres penetracji w 25°C; Z – minimalna wartość temperatury mięknięcia [5].

Modyfikacja asfaltów, modyfikatory polimerowe

Asfalty modyfikowane, to lepiszcza asfaltowe, których właściwości zmodyfikowano przez zastosowanie czynnika chemicznego, który wprowadzony do asfaltu wyjściowego modyfikuje strukturę chemiczną i/lub właściwości reologiczne asfaltu [3]. Początkowo do bitumu dodawano kauczuk naturalny pod postacią lateksu, siarkę i gumę, natomiast pierwsze badania dotyczące zastosowania polimerów syntetycznych (lata 50. XX w.) obejmowały chloropropen (CR) i kopolimer styren-butadien-styren (SBS). W Polsce pierwsze asfalty modyfikowane pojawiły się w latach 90. ub.w., obecnie najszersze stosowany jest SBS.

Do najważniejszych czynników mających wpływ na wzrost zainteresowania modyfikacją lepiszczy asfaltowych należą [6]:

- wzrost natężenia ruchu drogowego, ładunków i ciśnienia opon, powodujący wzmożone koleinowanie i spękanie nawierzchni drogowych

- wymagania środowiskowe i ekonomiczne – możliwość recyklingu tworzyw i odpadów przemysłowych (opony, szkło, popioły) z jednoczesnym uzyskaniem dodatkowych, korzystnych właściwości nawierzchni drogowych
- zgoda na poniesienie wyższych kosztów, w zamian za wydłużenie czasu użytkowania nawierzchni oraz poprawę jej jakości.

Warunkiem uzyskania asfaltu modyfikowanego jest zachowanie jednorodności, bez naruszenia równowagi koloidalnej asfaltu. Jest to możliwe tylko przy występowaniu współmieszalności lepiszcza i polimeru. Zdolność polimeru do mieszania z asfaltem (kompatybilność) jest kluczowa dla wytworzenia jednorodnej mieszaniny i uniknięcia jej rozwarstwienia; zależy ona od budowy i właściwości zarówno asfaltu, jak i polimeru. W zależności od rodzaju zastosowanego polimeru, modyfikowane asfalty nazywa się elastomeroasfaltami lub plastomeroasfaltami. Pierwsze, w temperaturze eksploatacji charakteryzują się sprężystością natychmiastową i opóźnioną (nawrót sprężysty), szerokim temperaturowym zakresem lepkości sprężystości oraz korzystną odpornością na odkształcenia trwałe, pękanie zmęczeniowe i termiczne. Plastomeroasfalty cechują się większym udziałem trwałego odkształcenia od elastomeroasfaltów i zwiększoną sztywnością w wysokiej temperaturze, w porównaniu z asfaltem wyjściowym. Ich właściwości niskotemperaturowe nie są lepsze niż asfaltu wyjściowego [3].

Do modyfikatorów polimerowych odpowiednich do mieszania z asfaltem należą: APP (ataktyczny polipropylen), CR, EVA (etylenowy octan winylu), PB (polibutylen), SBR (kautucz butadienowo-styrenowy), SBS, kautucz naturalny, EPDM (termopolimer etylen-propylen-dien), EMA i EBA (kopolimer etylen-akrylan metylu/butyłu), SIS (kopolimer styren-izopren-styren).

Kwas polifosforowy (PPA)

Kwas polifosforowy (CAS 8017-16-1) stanowi polimeryczny produkt termicznej dehydratacji i polikondensacji kwasu ortofosforowego (H_3PO_4). Oprócz form ortofosforowych, zawiera mieszaninę form polimerycznych, których zawartość wzrasta wraz ze stężeniem kwasu. Komercyjnie dostępne kwasy polifosforowe stanowią mieszaninę polikwasów liniowych o wzorze ogólnym $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, gdzie $n \geq 2$. Otrzymywane są w wyniku dehydratacji H_3PO_4 prowadzonej w wysokich temperaturach lub przez ogrzewanie mieszaniny P_2O_5 z H_3PO_4 ; w drugiej z wymienionych metod powstają formy o dłuższym łańcuchu. Kwas polifosforowy jest higroskopijny, w kontakcie z wilgotnym powietrzem ulega hydrolizie. Jego lepkość oraz postać fizyczna w temperaturze pokojowej zależą od zawartości P_2O_5 [6]. Znajduje zastosowanie głównie w produkcji wysokiej jakości ciekłych nawozów, stanowi również cenny substrat licznych syntez chemicznych.

Handlowy kwas polifosforowy dostępny jest w różnych stężeniach, których nazewnictwo może być mylące, ponieważ deklarowane stężenie H_3PO_4 przekracza często 100%. Wynika to z konwencji – stężenie H_3PO_4 oblicza się na podstawie zawartości P_2O_5 . W modyfikacji asfaltów stosuje się zazwyczaj PPA o stężeniu 105, 110 i 114% H_3PO_4 (odpowiednio: 75,9; 79,8 i 82,6% P_2O_5).

PPA produkowany jest głównie w Chinach oraz USA. Jednym z niewielu w Europie i jednym w Polsce producentem PPA jest Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” Instytutu Nawozów Sztucznych w Gliwicach. Kwas polifosforowy wytwarzany jest na podstawie własnych, oryginalnych rozwiązań trójsekcyjnej wyparki elektrotermicznej [7], zapewniającej kontrolowane wytwarzanie kwasu o stężeniu 73-82% mas. P_2O_5 (100-114% H_3PO_4). Zdolność produkcyjna instalacji pracującej w sposób ciągły wynosi 30-45 kg/h. Wytwarzany PPA charakteryzuje się bardzo dobrymi parametrami jakościowymi, dzięki czemu nadaje się do wielu zastosowań.

PPA jako modyfikator asfaltu

Pierwszy patent opisujący modyfikację asfaltu za pomocą PPA został opublikowany w 1973 r. [8]. Dodatek PPA do lepiszcza skutkuje

wzrostem temperatury mięknięcia asfaltu, przy braku podwyższenia lub, w niektórych przypadkach, nieznacznym obniżeniu temperatury łamliwości [10], co wynika z braku utleniania asfaltu przez PPA. Prowadzi to do wzrostu maksymalnej temperatury eksploatacji asfaltu (lub zakresu jego eksploatacji). Zaobserwowano jednak również pogorszenie właściwości niskotemperaturowych [11], zależnie od składu modyfikowanego asfaltu.

Do korzyści uzyskiwanych dzięki modyfikacji asfaltu za pomocą PPA należą [9]:

- dobra kompatybilność PPA z asfaltem: brak rozwarstwienia mieszanek, łatwość mieszania, stabilność podczas przechowywania
- cechy asfaltu: zwiększona lepkość bez konieczności utleniania, wzrost temperatury mięknięcia, zwiększona sztywność
- cechy nawierzchni: zmniejszone koleinowanie, zwiększona odporność na spękanie indukowane termicznie i zmęczeniowe oraz na działanie wilgoci, większa trwałość w wyniku zwiększenia przyczepności asfaltu do kruszywa
- ułatwione przetwarzanie: większa łatwość przepompowywania, niższe temperatury procesu, mniejsze parowanie, niższy koszt
- przy użyciu łącznie z polimerami: mniejsze zużycie polimerów, możliwe przetwarzanie w niższych temperaturach, synergetyczne wzmocnienie efektu obu dodatków, obniżenie kosztów procesu.

Badania nad łączeniem PPA z innymi polimerami trwają od lat 90. XX w. Układ taki jest szczególnie korzystny, ponieważ w przypadku niektórych polimerów efekty wynikające z użycia obu dodatków wzmacniają się wzajemnie. Ponadto, poprawa adhezji asfaltu do kruszywa zapewniana przez PPA często eliminuje potrzebę stosowania dodatków adhezyjnych. Zwiększona jest stabilność lepiszcza podczas przechowywania. Całkowity koszt procesu ulega zmniejszeniu, ponieważ zredukowane zostaje zużycie modyfikatorów i dodatków adhezyjnych oraz zużycie energii, dzięki możliwości przetwarzania asfaltu w niższych temperaturach. Dodatek PPA zmniejsza czas reakcji asfaltu z niektórymi polimerami [9]. Do polimerów stosowanych łącznie z PPA należą: SBS [12 ÷ 15], EVA [12, 14, 16], terpolimery etylenowe [17].

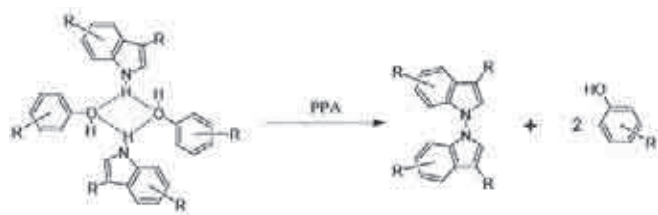
Od 2003 r. podejmowane są próby stosowania PPA łącznie z granulatem gumowym, z dobrym skutkiem [9]. PPA poprawia lepkość, stabilność w trakcie przechowywania i nawrót sprężysty tak modyfikowanego lepiszcza, oraz redukuje ilość asfaltu potrzebną do utworzenia mieszanek. Lepiszczce zawierające 5-8% gumy oraz 0,5-1% PPA charakteryzuje się właściwościami podobnymi do asfaltu modyfikowanego PPA i polimeru [18].

Chemizm oddziaływania PPA z asfaltem

Modyfikacja asfaltu za pomocą PPA jest złożonym procesem fizykochemicznym, a badanie jej mechanizmu jest utrudnione, ze względu na różnorodność składników asfaltu oraz ilość możliwych oddziaływań. PPA reaguje z grupami zawierającymi heteroatomy, o wysokiej stałej dielektrycznej, stąd badania prowadzi się na składnikach modelowych, z wykorzystaniem różnych technik badawczych.

W wyniku reakcji między asfaltem a PPA, zachodzącej w wyniku wymieszania, obserwuje się spadek średniej masy molowej i zmianę morfologii asfaltu [10, 19]. Wyjaśnienie tego fenomenu opiera się na koloidalnej strukturze asfaltu. Obecnie proponowany mechanizm [10] zakłada formowanie par jonowych słabych zasad wchodzących w skład asfaltenów z PPA, co przeszkadza tworzeniu wiązań wodorowych ze słabymi kwasami (głównie fenolem). Prowadzi to do uwolnienia niskocząsteczkowych składników, które następnie migrują do maltenów, tym samym zwiększając udział tej frakcji w asfalcie. PPA katalizuje również reakcję tworzenia mostków między indolami. Tworzone w ten sposób duże cząsteczki, związane wiązaniami kowalencyjnymi, pozostają we frakcji asfaltenów. Zachodzący rozpad dużych cząsteczek asfaltenów skutkujący dyspersją w mniejsze domeny prowadzi również do znacznego wzrostu temperatury zeszklenia (T_g) asfaltenów (ograniczenie ruchomości cząsteczek tej

frakcji) oraz niewielkiego spadku T_g maltenów (zwiększony udział tej frakcji). Opisane procesy mają przeciwny wpływ na sztywność asfaltu i jego adhezję. Wyjaśnia to zależność właściwości asfaltów modyfikowanych od ich rodzaju [19].



Rys. 1. Schemat oddziaływania kwasu polifosforowego z asfaltenami, prowadzącego do ich rozpadu na mniejsze struktury oraz utworzenia mostków między indolami [10]

Głównym heteroatomem obecnym w asfaltach jest siarka, jednak zarówno alifatyczne jak i aromatyczne grupy sulfidowe okazały się nieaktywne podczas ogrzewania z PPA [19]. Inne badania [10] wykazały, że oddziaływanie PPA z bitumem wzrasta w miarę wzrostu zawartości azotu i tlenu w asfalcie. Związkami zawierającymi te heteroatomy występującymi w bitumach w znacznej ilości są indole (na drugim miejscu: pirydyny), stąd przypuszcza się, że ich zawartość w asfalcie powinna odgrywać kluczową rolę w reakcji lepiszcza z PPA.

Wskazówki technologiczne stosowania PPA w modyfikacji asfaltu

Poniższe wskazówki zostały opracowane na podstawie Dobrych Praktyk [20] opracowanych przez Polyphosphoric Acid Subcommittee oraz materiałów z „2009 PPA Workshop” w Minneapolis [21]. Przydatne informacje dotyczące technologii asfaltu oraz wymagań prawnych znajdują się również w Poradniku Asfaltowym 2011, opracowanym przez PKN Orlen [5].

Rodzaj kwasu. Istotne dla potrzeb modyfikacji asfaltu jest rozróżnienie między kwasem polifosforowym a kwasem ortofosforowym (czasem również określanym akronimem PPA, od *purified phosphoric acid*). Obecność wolnej wody w kwasie ortofosforowym prowadzi do obniżenia mieszalności z asfaltem, rozwarstwiania mieszanki, pienienia asfaltu oraz korozji zbiorników stalowych. Kwas polifosforowy nie zawiera wolnej wody, przez co jest całkowicie mieszalny z asfaltem. Również jego korozyjność stali i stali nierdzewnej jest dużo mniejsza.

Najczęściej stosuje się kwas o stężeniu 105 i 114%, w przeliczeniu na H_3PO_4 . Ilość kwasu jest zależna od rodzaju asfaltu, zwykle 0,25-1,5% wag. asfaltu. Nie ma zaleceń dotyczących czystości PPA.

Kruszywo i środki adhezyjne. PPA może reagować z niektórymi składnikami mieszanki mineralnej. Zachodząca reakcja zobojętniania zależy od rodzaju asfaltu, kruszywa oraz środka adhezyjnego i prowadzi do obniżenia modułu sztywności asfaltu i jego adhezji do kruszywa. PPA nie reaguje z kruszywami wapiennymi. Przy stosowaniu kruszyw kwaśnych (np. granitu), następuje zwiększenie odporności mieszanki na wilgoć, co często eliminuje potrzebę stosowania dodatkowo środków adhezyjnych.

W razie potrzeby stosowania dodatkowo środków adhezyjnych należy wybrać te kompatybilne z PPA – zalecane są fosfoestry. Środki adhezyjne oparte na aminach reagują z PPA, co prowadzi do pogorszenia jakości mieszanki.

Technologia. PPA należy przechowywać w dedykowanym zbiorniku. Korzystne jest stosowanie poduszki azotowej, co zapobiega pochłanianiu wilgoci atmosferycznej w trakcie przechowywania. Preferowany materiał konstrukcyjny zbiornika to 316ss. Testy laboratoryjne wykazały, że asfalt modyfikowany ani atmosfera nad nim nie są korozyjne.

Zbiornik, pompy i linie technologiczne kwasu powinny być ogrzewane dla utrzymania PPA w stanie płynnym. Dla 105% PPA temperatura użytkowania wynosi ok. 38°C, natomiast dla 115% PPA ok. 94°C; poniżej tych temperatur produkt staje się zbyt lepki.

Bezpieczeństwo. Asfalty klasyfikowane są jako substancje niebezpieczne ze względu na wysoką temperaturę podczas transportu. Asfalt modyfikowany PPA jest również bezpieczny, co asfalt sieciowany: PPA nie jest wymywany i nie migruje z mieszanki mineralno-asfaltowej. Sam PPA jest substancją niebezpieczną i wymaga traktowania zgodnie z zaleceniami odpowiednich kart charakterystyki (MSDS).

Podsumowanie

Kwas polifosforowy jest modyfikatorem asfaltu stosowanym z powodzeniem w USA przez ponad 10 lat, ale w Polsce nie cieszy się dotąd zainteresowaniem pomimo, że istnieje krajowy wytwórca tego kwasu. Zastosowanie kwasu polifosforowego zgodnie z zaleceniami technologicznymi, może przyczynić się do istotnej poprawy właściwości asfaltów drogowych, zwiększenia zakresu użytkowego nawierzchni drogowych oraz ich trwałości. Korzystne jest również łączenie go z innymi modyfikatorami polimerowymi oraz granulatem gumowym z opon. Podobnie jak w przypadku wielu innych modyfikatorów polimerowych, optymalną ilość PPA korzystnie jest dobierać eksperymentalnie dla danego rodzaju i gatunku modyfikowanego asfaltu.

Literatura

1. Piłat J., Radziszewski P.: *Nawierzchnie asfaltowe*. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności 2004.
2. Masson J-F.: *A brief review of the chemistry of polyphosphoric acid (PPA) and bitumen*. Energy & Fuels 2008, **22**, 2637-2640.
3. Gawel I., Kalabińska M., Piłat J.: *Asfalty drogowe*. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności 2001.
4. Nellensteyn F.J.: *The Constitution of Asphalt*. Journal of Institute Petroleum Technology 1924, **10**, 311-325.
5. Błaziejowski K., Olszacki J., Peciakowski H.: *Poradnik asfaltowy 2011*. ORLEN Asfalt 2011.
6. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, wyd. 2 poprawione, vol.15. John Wiley & Sons 1986.
7. Patent PL 308863
8. Patent US 3751278
9. *Use of Polyphosphoric Acid in Asphalt Binders*. Phosphate Forum of the Americas 2009.
10. Masson J-F., Collins P., Woods J.R., Bundalo-Perc S., Margeson J.C.: *Chemistry and effects of polyphosphoric acid on the microstructure, molecular mass, glass transition temperatures and performance grades of asphalts*. Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists 2009, **78**, 403-430.
11. Aflaki S., Tabatabaee N.: *Proposals for modification of Iranian bitumen to meet the climatic requirements of Iran*. Construction and Building Materiale 2009, **23**, 2141-2150.
12. Patent WO 9958600
13. Patent US 5880185
14. Patent US 5070123
15. Patent US 5451621
16. Patent US 6136898
17. Patent US 6117926
18. Patent US 2006/0250886
19. Masson J-F., Collins P.: *FTIR study of the reaction of polyphosphoric acid and model bitumen sulfur compounds*. Energy & Fuels 2008, **23**, 440-442.
20. *Best Practices for PPA Modification of Asphalt*. Phosphate Forum of the Americas, 2009.
21. <https://engineering.purdue.edu/NCSC/PPA%20Workshop/2009/index.html>, 10.01.2012

Mgr inż. Hanna JAROSZEK jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej (2011). Obecnie pracuje w Instytucie Nawozów Sztucznych, Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach. Zainteresowania naukowe: substancje wysokiej czystości.

e-mail: hanna.jaroszek@ichn.gliwice.pl, tel.: 32 231 30 51 wew. 203