

Wybrane sposoby modyfikacji własności reologicznych asfaltu w ujęciu historycznym

Dr hab. inż. Krzysztof Zieliński, prof. uczelni, Instytut Budownictwa, Politechnika Poznańska

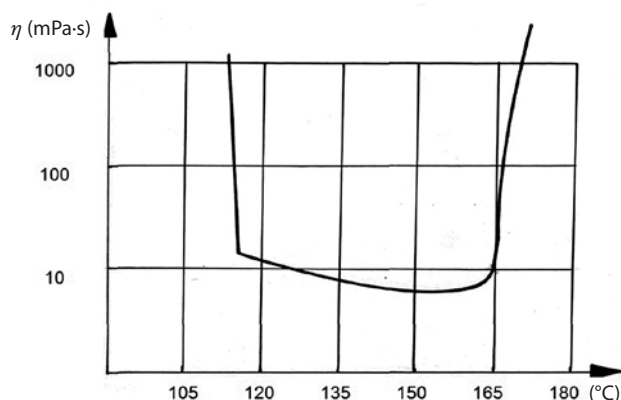
1. Wprowadzenie

Asfalt jest substancją organiczną dosyć łatwo ulegającą destrukcyjnemu działaniu czynników atmosferycznych, zwłaszcza działaniu promieniowania słonecznego – ultrafioletu i podczerwieni. Jego trwałość analizowana z punktu widzenia budownictwa jest wysoce nieodpowiednia. Już kilkadziesiąt lat temu często w nieświadomy lub przypadkowy sposób próbowano modyfikować właściwości reologiczne asfaltu, wprowadzając do niego różnego rodzaju substancje stabilizujące lub opóźniające proces starzenia. Na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych ubiegłego wieku rozpoczęto systematyczne badania naukowe wpływu różnego typu domieszek na zmianę właściwości asfaltu. Charakter i zakres prowadzonych badań, zwłaszcza w początkowym okresie, był dość przypadkowy, determinowany głównie przez potrzeby bieżące. Powstało wiele rozwiązań mających obecnie jedynie niewielkie praktyczne znaczenie. Do gwałtownego przyspieszenia prowadzonych badań przyczynił się kryzys naftowy w 1973 r. oraz intensywny rozwój chemii polimerów na przełomie lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych XX wieku. Aktualnie podstawowymi modyfikatorami asfaltów stosowanych w budownictwie są różnego rodzaju polimery, zarówno elasto- jak i plastomery. W artykule przypomniano historyczne już dzisiaj metody modyfikacji asfaltu przy użyciu siarki oraz mączek mineralnych [9, 10].

2. Modyfikacja asfaltu dodatkiem siarki

W 1900 r. w Kanadzie udzielono patentu na lepiszcze siarkowe wyprodukowane z użyciem asfaltu i siarki. Był to tzw. asfalt siarkowy, zwany asfaltem Dubbsa [6]. Otrzymywano go przez ogrzewanie asfaltu w temperaturze od 300 do 400°C z 20 do 25% dodatkiem siarki. Efektem takiej modyfikacji był wzrost temperatury mięknięcia asfaltu oraz spadek jego ciągliwości. Stwierdzono, że siarka wprowadzona do asfaltu występuje w nim w poniższych trzech postaciach [5].

- Chemicznie związanej. Kilka procent (w stosunku do całkowitej masy lepiszcza) siarki wchodzi w reakcje chemiczne z asfaltem. Wprowadzanie siarki do asfaltu w temperaturze powyżej 140°C powoduje w czasie reakcji wydzielanie się siarkowodoru.



Rys. 1. Zmiana lepkości siarki w zależności od temperatur

- Siarka rozpuszczona w asfalcie. Do ok. 20% dodanej siarki rozpuszcza się w asfalcie. Stopień rozpuszczalności siarki wzrasta w asfaltach miękkich.
- Siarka rozproszona. Nadmiar siarki, który nie uległ związaniu chemicznemu ani rozpuszczeniu, występuje w postaci rozproszonych, drobnych cząstek (średnica około 1 μm), które działają na asfalt w podobny sposób jak mączka mineralna. Przypuszczalnie ta właśnie postać siarki decyduje o własnościach asfaltu i wykonanego z niego mastyksu. Jest możliwe utworzenie emulsji siarkowo-asfaltowej, gdzie nadmiar wprowadzonej siarki byłby fazą rozproszoną w ciągłej fazie asfaltu. Warunkiem powstania procesu emulsyfikacji dwóch cieczy jest, aby stosunek lepkości fazy rozproszonej do fazy ciągłej zawierał się w granicach od 2×10^{-6} do 6. Dla ciekłej siarki i asfaltu w temperaturze 135°C stosunek powyższy wynosi 0,036, a więc mieści się w tych granicach. Temperatura topnienia siarki wynosi 118,75°C, a temperatura wrzenia 444,6°C. Siarka jako substancja ciekła występuje w dwóch postaciach: jako ruchliwa żółta ciecz (do ok. 160°C) i jako brązowa kleista substancja (powyżej 160°C). Wykres lepkości siarki w zależności od temperatury wskazuje, że w zakresie temperatur od 120°C do 160°C lepkość siarki jest niewielka i wynosi ok. 10 mPa·s (rys. 1). Podczas mieszania siarki z asfaltem w temperaturach wyższych niż 140–150°C, siarka jako homolog tlenu powoduje odwodornienie węglowodoru, przy czym następuje obfite wydzielanie się siarkowodoru [5]. Biorąc pod uwagę powyższe wskazania oraz takie własności asfaltów jak:

- temperatura mięknięcia (od 40 do 50°C),
- maksymalna temperatura niepowodująca trwałych zmian w asfalcie (170–190°C),
- optymalna lepkość dla wytworzenia emulsji z siarką, zakres temperatur zawarty między 120 a 140°C wydaje się być optymalny dla wytworzenia emulsji asfaltu z siarką. Działanie siarki na asfalt można przyrównać do działania tlenu. Asfalt jest substancją koloidalną, składającą się z asfaltenów, tworzących fazę rozproszoną, węglowodorów nasyconych, zwanych olejami parafinowymi, tworzących fazę ciekłą i stabilizujących układ związków aromatyczno-naftalenowych (żywic). Siarka, wprowadzona do asfaltu, wywołuje procesy odwodornienia łańcuchów węglowodorowych, w wyniku czego ulegają one cyklizacji – zwiększa się liczba połączeń typu asfaltenowego.

Kondensacja asfaltenów powoduje wzrastający ich stosunek do żywic i wzrost stabilności koloidu. Następuje wzrost indeksu penetracji asfaltu. Świadczy to o stopniowym, proporcjonalnie do ilości wprowadzonej siarki utwardzaniu mieszaniny i przechodzeniu asfaltu od substancji typu żol do substancji typu żel. Wymienione wyżej procesy wpływają istotnie na zmianę własności reologicznych asfaltu.

Prowadzone przez autora badania laboratoryjne asfaltów modyfikowanych siarką wykazały, że dodatek siarki do asfaltu w bardzo istotny sposób wpływa na reologiczne własności powstałego lepiszcza siarkowego [6, 8]. Wprowadzenie dodatku siarki daje możliwość modyfikacji takich własności reologicznych asfaltu, jak podatność na zmiany temperatury oraz lepkość.

U źródeł dużego zainteresowania, w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku, lepiszczami asfaltowymi z dodatkiem siarki leżały dwa powody. Był to skokowy wzrost cen ropy naftowej (kryzys naftowy z 1973 r.) oraz powstała w tym czasie na rynku światowym nadprodukcja siarki i związana z tym próba znalezienia dla niej nowych zastosowań i rynków zbytu. Do dzisiaj można spotkać w różnych opracowaniach naukowych wzmianki o emulsjach asfaltowo-siarkowych, jednak w praktyce nie są one już stosowane.

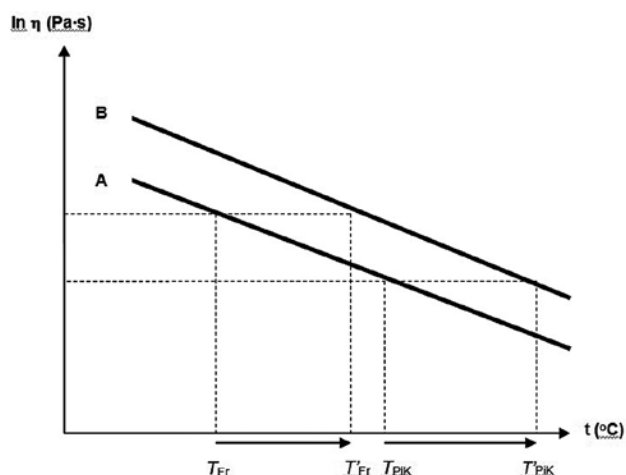
3. Modyfikacja asfaltu dodatkiem mączki mineralnej

Jest to chyba najstarszy, stosowany zresztą do dzisiaj, na przykład przy produkcji pap lub lepeków, sposób modyfikacji właściwości asfaltu. Odpowiedziała go nam natura. Asfalty naturalne (np. z Trynidadu lub Morza Martwego) zawierają znaczną domieszkę tufów wulkanicznych w postaci mączki. Zaobserwowano, że uziarnienie oraz skład mineralogiczny mączki (a ściślej mówiąc wypełniacza, czyli tej jej części, która przechodzi przez sito o oczku 0,075 mm) dodanej do asfaltu ma istotny wpływ na właściwości powstałej zaprawy asfaltowej (mastyksu). Dodatek mączki zwiększa także (w niewielkim jednak stopniu) odporność asfaltu na starzenie. Zależność logarytmu lepkości strukturalnej od

temperatury dla asfaltu czystego oraz z dodatkiem mączki przedstawiono na rysunku 2. Widoczne jest, że zmieszanie asfaltu z mączką mineralną powoduje wyraźny wzrost jego lepkości. Następuje utwardzenie asfaltu polepszające jego właściwości użytkowe w wyższych temperaturach. Lepkość mieszaniny asfaltu z mączką mineralną w danej temperaturze zależy od:

- grubości utworzonej warstwy związanego asfaltu na powierzchni ziaren mączki,
- stosunku wagowego asfaltu związanego do bitumu wolnego,
- własności fizycznych i chemicznych konkretnej odmiany asfaltu i mączki mineralnej.

W procesie wzajemnego oddziaływania asfaltu z mączką mineralną na powierzchniach poszczególnych ziaren mączki powstają warstewki związanego asfaltu. W warstwie bezpośrednio przylegającej do powierzchni ziarna mączki, wielkością, która w głównym stopniu decyduje o własnościach reologicznych roztworu, jest lepkość [3]. W miarę oddalania się od tej powierzchni jej wpływ zmniejsza się według funkcji wykładniczej.



Rys. 2. Zależność logarytmu lepkości od temperatury dla asfaltu czystego oraz z dodatkiem mączki mineralnej: A – czysty asfalt, B – asfalt zmodyfikowany dodatkiem mączki [9]

Przy wzajemnym oddziaływaniu asfaltu i mączki mineralnej, oprócz zjawiska adsorpcji, mogą zachodzić także bardziej złożone procesy chemiczne i fizyko-chemiczne, zwłaszcza w rejonie bezpośredniego styku asfaltu z powierzchnią ziaren mączki. Trwałość adsorpcji w decydującym stopniu zależy od składu chemicznego mączki, stopnia jej rozdrobnienia oraz aktywności powierzchni. Grubość i aktywność otoczek bitumicznych na ziarnach mączek pochodzących z różnych minerałów jest różna.

Adhezję, czyli przyleganie błonki bitumicznej do ziaren mączki tłumaczy się zjawiskami elektrycznymi. Prawidłowy układ sprzyjający dobrej adhezji powstaje wtedy, kiedy

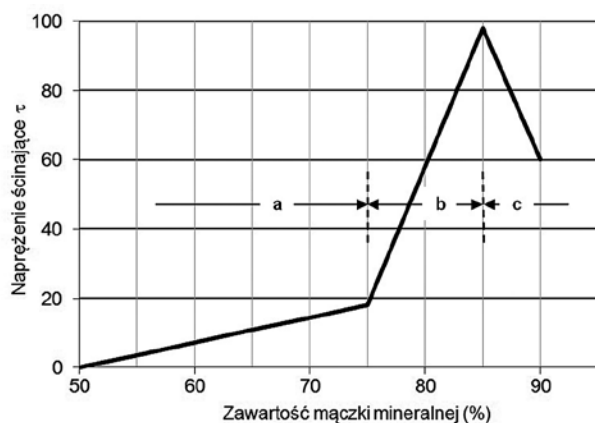
na powierzchni ziaren mączki występują przeciwne ładunki elektryczne niż ładunki asfaltu. Lepiszczą bitumiczne mają na ogół lepszą przyczepność do mączek wykonanych ze skał zasadowych (mniej niż 50% krzemionki SiO_2) niż do kwaśnych (więcej niż 65% SiO_2). Krzemionka jest przeważnie głównym składnikiem mączek pochodzenia naturalnego (np. less) lub będących produktem odpadowym z procesów przemysłowych. W skład dużej części tych mączek wchodzi także tlenek wapnia (CaO). Z uwagi na destabilizujące działanie na mastyks, jest on składnikiem szczególnie niepożądanym [1]. Także minerały gliniasto-ilaste, z uwagi na osłabianie wiązania bitumu na powierzchni ziaren, nie powinny wchodzić w skład mączek mineralnych.

Prowadzone przez autora badania potwierdziły [8, 10], że rodzaj materiału mineralnego, z którego wykonano mączkę, ma istotny wpływ na właściwości tworzonej błonki bitumicznej. Przykładowo na powierzchni ziaren mączki wykonanej z marmuru (skała zasadowa), asfalt tworząc błonkę o grubości 4–5 μm , podwyższa kohezję, a na powierzchni granitu (skała kwaśna) ten sam asfalt przy tej samej grubości błonki obniża kohezję [5]. Ilość i wielkość płaszczyzn wzajemnych kontaktów ziaren mączki, poprzez otaczające je warstewki asfaltu określa ich niezmiennosc i termotrwałość. Wynika z tego, że decydujący wpływ na fizyko-mechaniczne właściwości układu asfalt-mączka (mastyksu) ma ilość zawartej w nim mączki [6].

Wpływ zawartości mączki mineralnej w mastyksie na jego właściwości mechaniczne (naprężenia ścinające τ) można prześledzić na rysunku 3. Na przedstawionym wykresie można wydzielić trzy charakterystyczne odcinki oznaczone jak poniżej.

Odcinek „a”

Zachodzi wprost proporcjonalna zależność właściwości mechanicznych do ilości wprowadzonej mączki mineralnej. W tym przypadku cząstki mączki mineralnej wraz z otoczkami związanego bitumu nie współdziałają między sobą i właściwości mastyksu są określone przez właściwości swobodnego bitumu.



Rys. 3. Wpływ zawartości mączki mineralnej na fizykomechaniczne właściwości mastyksu [3]

Odcinek „b”

Wraz ze zwiększaniem się zawartości mączki mineralnej odległości między poszczególnymi cząstkami stają się mniejsze od sumy grubości otoczek bitumicznych dwóch sąsiednich cząstek. Właściwości „roztworu” (mączki mineralnej w asfalcie) są określone przez wzajemne adsorpcyjno-solwatacyjne oddziaływania między poszczególnymi agregatami (cząstkami mączki wraz z otoczkami związanego bitumu).

Odcinek „c”

Przy zwiększaniu ilości mączki mineralnej powyżej przedziału optymalności w układzie mączka mineralna-asfalt zwiększa się ilość porów. Pojawia się faza powietrzna. Prowadzi to do szybkiego obniżenia trwałości układu.

W związku z coraz szerszym sięganiem po różnego typu produkty odpadowe przemysłu w postaci mączki stało się szczególnie ważnym opracowanie kryteriów, jakim winna odpowiadać „dobra mączka”. Według Kiliana dobra mączka mineralna winna charakteryzować się następującymi właściwościami:

- małą zawartością wolnych przestrzeni (gęstość pozorna winna być maksymalnie zbliżona do gęstości mączki),
- minerał, z którego została wykonana winien być „zdrowy”, wolny od zanieczyszczeń, z wysokim powinowactwem do lepiszcza i możliwie niską nasiąkliwością,
- ziarna winny mieć kształt zbliżony do graniastego, o ostrych krawędziach, co prowadzi do dobrego wzajemnego klinowania się i powstania stabilnego szkieletu mineralnego.

Inni autorzy [2] szczególny nacisk kładą na prawidłowe, ciągle uziarnienie mączek, zwłaszcza w zakresie frakcji pylastych. Mączki otrzymane ze skał twardych (np. krzemionka) mają zwykle nieciągłości uziarnienia w zakresie frakcji najdrobniejszych. Podejmowane są laboratoryjne próby doziarnienia mączek mineralnych w zakresie najdrobniejszych frakcji materiałami gliniastymi. Aktywność mączki mineralnej rośnie proporcjonalnie do jej powierzchni właściwej, jednak cząstki bardzo drobne (< 5 μm), mogą powodować pęcznienie masy pod wpływem wody. Chłoną one także więcej asfaltu i utrudniają dobre wymieszanie masy. Z tego względu za najbardziej odpowiednią, uważa się mączkę mającą przewagę ziaren o wymiarach zawartych między 5 a 50 μm [4, 7]. Według Łodygina i Jacewicza [3] w przypadku zmniejszenia pęcznienia mączki przez wstępne bitumowanie, zawartość frakcji mniejszych od 10 μm winna zawierać się w granicach 30–35%.

Według Schellenberga [10], aby istniejąca ewentualnie w danej mączce domieszka frakcji mniejszych od 5 μm nie wpłynęła ujemnie na jakość, zawartość jej nie może przekroczyć 1% objętościowo. Aby określić właściwe proporcje poszczególnych frakcji ziarn mączki mineralnej, najczęściej przyjmuje się jako maksymalną wartość powierzchni właściwej mączki równą 5000 cm^2/g .

4. Podsumowanie

Asfalty modyfikowane są przy użyciu polimerów już od ponad trzydziestu lat. Można więc dzisiaj już bez problemu określić podstawowe warunki, jakie powinien spełniać dobry modyfikator asfaltu. Są to:

- ekonomiczna efektywność stosowania,
- odporność na degradację podczas mieszania z asfaltem w wysokiej temperaturze,
- możliwość poprawienia właściwości asfaltu w wysokiej i niskiej temperaturze,
- utrzymanie polepszonych właściwości po wymieszaniu z asfaltem podczas przechowywania wyrobu i jego eksploatacji. Najczęściej stosowanymi współcześnie modyfikatorami asfaltów używanych do produkcji budowlanych materiałów hydroizolacyjnych są różnego rodzaju polimery termoplastyczne. Ich działanie polega m.in. na: poprawieniu trwałości, zwiększeniu temperatury mięknięcia, poprawieniu elastyczności w niskiej temperaturze, poprawieniu wrażliwości termicznej oraz zwiększeniu wytrzymałości na odkształcenia pod wpływem działania siły.

W wielu laboratoriach prowadzone są nadal intensywne prace mające na celu opracowanie nowych jeszcze bardziej

skutecznych modyfikatorów asfaltu. Dlatego też można mieć nadzieję, że asfalt jeszcze przez wiele lat będzie ważnym materiałem stosowanym zarówno do budowy dróg, jak i do wykonywania hydroizolacji budynków.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Fritz H., Junker J. P., Füller für bituminöses Mischgut, Strasse und Verkehr 11/1977
- [2] Jordan K., Schott W., Zu einigen Methoden der Beurteilung von Gesteinsfüllern, Die Strasse 9/1970
- [3] Łodygin B. I., Jacewicz I. K., Proczność i dołgowieczność asfaltobetona, Wydawnictwo Nauka i Technika, Mińsk, 1972
- [4] Raciborski R., Analiza wpływu mączek mineralnych na właściwości mas bitumicznych, Prace IBDiM 1977, 2–3
- [5] Szmit Z., Asfalty drogowe z dodatkiem siarki, Drogownictwo, 1980, 7–8
- [6] Zieliński K., Tomkowiak K., Próba analizy stanu reologicznego mastyksów wykonanych przy użyciu asfaltów modyfikowanych siarką, w oparciu o wykonane reogramy, IV Konferencja Naukowa Wydziału Budownictwa Lądowego Politechniki Poznańskiej, Prace ITiKB, 1985
- [7] Zieliński K., Analysis of rheological state of SBS modified bitumens based on viscosity measurements, Archives of Civil Engineering 1/2013
- [8] Zieliński K., Badania własności reologicznych mastyksów wykonanych na bazie mączki wapiennej i asfaltów modyfikowanych siarką, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej, z. 209, 1982
- [9] Zieliński K.: Modyfikacja asfaltów, Materiały Budowlane 3/1997
- [10] Zieliński K., SBS as the modifier of bitumen used in waterproofing materials, Verlag LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrücken, 2013

ZAMÓWIENIE PRENUMERATY Przeglądu Budowlanego na rok 2021

Wybieram: (proszę zakreślić)	ZWYKŁA	ULGOWA (dla indywidualnych członków PZITB, PIIB i studentów)
ROCZNA	<input type="checkbox"/> 259,20 zł*	<input type="checkbox"/> 155,52 zł*
ELEKTRONICZNA		<input type="checkbox"/> 99,00 zł*

Zamówienia można składać **osobiście** lub **pocztą** – ul. Świętokrzyska 14 A, 00-050 Warszawa, **telefonicznie** 22 826-67-00 lub **e-mailem** reklama@przegladbudowlany.pl

*Ceny brutto (zawierają 8% VAT)

1. Imię i nazwisko/nazwa firmy

2. Nr telefonu kontaktowego

3. NIP (firmy)

4. Adres wysyłkowy

5. Okres prenumeraty

6. Opłata w kwocie (zł)

została przekazana w dniu

Prenumeratorzy otrzymają zamówione egzemplarze po dokonaniu wpłaty na konto:

**PZITB ZARZĄD GŁÓWNY WYDAWNICTWO
„PRZEGLĄD BUDOWLANY”**

**ul. Świętokrzyska 14 A, 00-050 Warszawa
Bank Millennium SA
90 1160 2202 0000 0000 5515 6488**

Upoważniamy Państwa do wystawienia faktury VAT bez podpisu odbiorcy.

Podpis

Członkowie PZITB i PIIB prenumeratę na rok 2021 mogą zamówić promocyjnie przez Okręgowe Izby Inżynierów Budownictwa.