

Właściwości asfaltu z dodatkami modyfikującymi po procesie starzenia krótkoterminowego

Marek Iwański, Małgorzata Cholewińska, Grzegorz Mazurek

Politechnika Świętokrzyska

iwanski@tu.kielce.pl, m.cholewinska@tu.kielce.pl, gmazurek@tu.kielce.pl

Streszczenie: Celem badań była analiza porównawcza wpływu nowoczesnych modyfikatorów (Trynidad, Glisonit, wosk syntetyczny, środek adhezyjny) przeznaczonych potencjalnie do produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych w obniżonej temperaturze. Jako lepsze referencyjne wykorzystano asfalt o penetracji 35/50. Wpływ wykorzystanych modyfikatorów na właściwości asfaltu oceniono poprzez oznaczenie takich właściwości jak: penetracja, temperatura mięknięcia oraz temperatura łamliwości. Oznaczenia powyższych właściwości zostały przeprowadzone przed i po procesie starzenia krótkoterminowego symulowanego metodą RTFOT. Modyfikatory dozowano w pięciu wariantach w stosunku do masy asfaltu referencyjnego. Modyfikacja asfaltu woskiem syntetycznym spowodowała wzrost zakresu plastyczności, podczas gdy zastosowanie modyfikatora obniżającego napięcie powierzchniowe nie wywołało znacznych zmian w odniesieniu do właściwości asfaltu. Również proces starzenia krótkoterminowego istotnie wpłynął na wartości oznaczonych cech asfaltu. Najwyższe tempo zmian po procesie starzenia krótkoterminowego zanotowano w przypadku zastosowania asfaltów naturalnych. Wykazane badania pozwoliły stwierdzić, że najkorzystniejszym modyfikatorem asfaltu 35/50 jest wosk syntetyczny oraz środek adhezyjny. Należy się spodziewać, że pozwalają one zapewnić trwałość mieszanki mineralno asfaltowej wytwarzanej w obniżonej temperaturze.

Słowa kluczowe: proces starzenia, modyfikacja asfaltu, porównania wielokrotne, WMA

1. Wprowadzenie

Starzenie mieszanek mineralno-asfaltowych to proces zmian właściwości fizycznych i mechanicznych asfaltu [1]. Zjawisko to ma miejsce podczas produkcji, przechowywania, transportu i wbudowywania mieszanki mineralno-asfaltowej. Dodatkowo proces starzenia asfaltu jest kontynuowany przez okres eksploatacji nawierzchni. Efektem starzenia jest wzrost sztywności lepiscza wraz z obniżeniem jego części plastycznej co doprowadza do wzrostu kruchości asfaltu w niskich temperaturach i zmniejszenia jego odporności na oddziałujące czynniki klimatyczne[3].

Proces starzenia mieszanek mineralno-asfaltowych jest procesem złożonym. Zasadniczo można wyróżnić dwa etapy [2].

- starzenie krótkotrwałe, występuje podczas wytwarzania, transportu i układania. Ten etap cechuje się dużą dynamiką z uwagi na obecność wysokiej temperatury.

- starzenie długotrwałe, zachodzi podczas eksploatacji nawierzchni. Ten etap cechuje się niską dynamiką. Efekt temperaturowy jest niewielki jednak znacznie ważniejsze znaczenie mają czynniki klimatyczne.

Głównymi czynnikami wywołującymi efekt starzenia asfaltu w mieszance mineralno-asfaltowej są [3] oddziaływanie tlenu reagującego ze składnikami asfaltu, odparowywanie lżejszych składników asfaltu oraz fizyczne twardnienie.

Mieszanki w technologii WMA (ang. Warm Mix Asphalt) czyli mieszanki w technologii “na ciepło” są wbudowywane w temperaturze w przedziale od 100°C do 140°C. Do ich wytworzenia stosuje się różne techniki oraz środki chemiczne. Na świecie stosowane są różne domieszki pochodzenia organicznego (SASOBIT)[13], mineralnego (Zeolit), czy dodatków chemicznych (aminy kwasów tłuszczowych) [11]. Również wykorzystywany jest proces spieniania, lub zastosowanie asfaltu fluorowanego związkami estrów kwasów tłuszczowych z dodatkiem sykatyw (w celu kontrolowania procesu utlenienia)[4].

Proces starzenia najbardziej zdominowany jest przez wysoką temperaturę. Z faktu, że temperatura produkcji mieszanek WMA jest niższa niż temperatura 140°C to proces utleniania będzie znacząco zredukowany w stosunku do mieszanek tradycyjnie produkowanych, według WT-2/2010, w temperaturach od 140°C do 180°C (w odniesieniu do warstw ścieralnych). Jednak nie oznacza to, że proces utleniania asfaltu w temperaturach poniżej 140°C nie zachodzi. W związku z tym dla ustalenia poziomu wpływu procesu starzenia w interakcji z zastosowanym modyfikatorem wykorzystano metodykę symulacji starzenia według metody RTFOT. Z uwagi na temperaturę kondycjonowania wynoszącą 163°C proces starzenia, dla celów poznawczych, będzie znacząco przyspieszony. Tym samym różnice właściwości asfaltu w połączeniu z obecnością danego modyfikatora będą uwydatnione.

2. Materiały

2.1 Asfalt

W badaniach wykorzystano, niepoddany procesowi starzenia, asfalt o penetracji 35/50 pochodzący z petrochemii Płock. Wybór asfaltu związany był z uzyskaniem balansu pomiędzy tempem starzenia asfaltu referencyjnego oraz zmianami zachodzącymi w trakcie starzenia w dodawanych modyfikatorach. Z faktu, że asfalt 35/50 odznacza się dużą ilością asfaltenów to interakcja pomiędzy reakcjami konwersji w asfalcie i dodanymi modyfikatorami będzie mała. Ponadto każda zmiana ilości modyfikatora wywoła stosunkowo szybką zmianę w trakcie oznaczenia danej cechy asfaltu.

2.2 Modyfikatory

W procesie modyfikacji wykorzystano cztery rodzaje modyfikatorów wpływających odmiennie na właściwości asfaltu bazowego. W badaniach wykorzystano następujące rodzaje modyfikatorów:

- wosk syntetyczny uzyskiwany w procesie syntezy Fischera-Tropcha,
- środek powierzchniowo czynny THPP (tetra-hydro-pyrimidian propylu),
- asfalt naturalny Gilsonit,
- asfalt naturalny Trynidad.

Do modyfikacji asfaltów drogą aplikacji asfaltu naturalnego wykorzystano dodatki Trynidad Epure oraz Gilsonit. Dodatek tego typu asfaltu zawierającego dużą ilość wysokocząsteczkowych asfaltenów zmienia właściwości reologiczne asfaltu – znacznie zmniejsza penetrację oraz podwyższa temperaturę mięknięcia, tym samym wydłużając przedział plastyczności lepiszcza oraz zmniejszając jego wrażliwość termiczną [6,14]. Zastosowanie tego typu asfaltów wiąże się z potrzebą instalacji dodatkowego urządzenia, które doprowadzi asfalt naturalny do postaci cieczy i zapewni właściwe wymieszanie z asfaltem bazowym[3].

Dodanie środka powierzchniowo-czynnego skupia się zasadniczo na obniżeniu napięcia powierzchniowego na granicy fazy kruszywo-asfalt. Dzięki swojej asymetryczno-polarnej budowie element hydrofilowy zwrócony jest w kierunku kruszywa natomiast hydrofobowy jest rozpuszczony w asfalcie [4][5]. W związku z tym, że następuje polepszenie zwilżenia powierzchni kruszywa możliwe jest poprawne otoczenie w temperaturze około 120°C [7].

Ostatnim, wykorzystanym w badaniach modyfikatorem, był wosk mikrokrystaliczny pochodzący z syntezy Fishera-Tropscha. Jego budowa różni się od naturalnych wosków parafinowych w asfalcie, w związku z tym odmiennie oddziałuje na asfalt bazowy oraz zawarte w jego składzie parafiny [8]. Woski F-T krystalizują jak struktury mikro-krystaliczne zbudowane z cząsteczek o dużej liczbie atomów dochodzącej do 100 [9]. Dzięki swojej morfologii istotnie oddziałują na właściwości reologiczne asfaltu oraz podwyższają lepkość dynamiczną lepiszcza w zakresie temperatur poniżej 100 °C tym samym zwiększając temperaturę jego mięknięcia. Ich obecność przypomina wpływ bardzo drobnego wypełniacza. Natomiast w temperaturze powyżej 100 °C woski syntetyczne F-T gwałtownie obniżają lepkość asfaltu dając możliwość obniżenia temperatury zagęszczania mieszanki mineralno-asfaltowej o około 30°C.

3. Metodyka badawcza

3.1 Przygotowanie mieszaniny asfaltu i modyfikatora

Asfalt 35/50 został poddany modyfikacji czterema rodzajami dodatków. Modyfikator w postaci wosku syntetycznego został dozowany w ilości od 0% do 3,5% ze zróżnicowaniem co 0,5% w stosunku do masy asfaltu. Dodatek związku obniżającego napięcie powierzchniowe w ilości od 0% do 0,6% z krokiem 0,1%. Natomiast dodatek asfaltu naturalnego Gilsonit oraz Trynidad w ilości od 0% do 20% z krokiem 5%. Proces przygotowania obejmował wydzielenie próbki asfaltu, dla każdego poziomu dozowania, w ilości 300g. Następnie próbka została podgrzana do temperatury co najmniej 155°C zależnie od przewidywanej temperatury mięknięcia asfaltu z ustaloną zawartością modyfikatora. Zadana temperatura była utrzymana przez 30min. Kolejny etap polegał na wymieszaniu asfaltu oraz modyfikatora w celu zwiększenia ich jednorodności i obejmował mieszanie w blenderze przy zachowaniu stałej temperatury przy 300 obr/min. Ocena jakości wykonano zgodnie z EN 12594:2004 oraz na podstawie [10].

3.2 Podstawowe cechy asfaltu modyfikowanego

Podstawowe właściwości asfaltu stanowiły element rozpoznawczy wpływu wybranych modyfikatorów na właściwości asfaltu 35/50. W zakres badań pod-

stawowych wchodziły: penetracja według PN-EN 1426, temperatura mięknienia według PN-EN 1427 oraz temperatura łamliwości według Fraassa PN-EN 12593.

3.3 Starzenie krótkoterminowe

Badanie odporności na starzenie pod wpływem ciepła i powietrza metodą RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test – metoda cienkiej wirowanej warstwy) zostało wykonane według PN-EN12607-1. Badanie według metody RTFOT wymagało spełnienia kilku warunków: masa próbki w pojemniku: $35,0 \pm 0,5$ g, temperatura: $163 \pm 1^\circ\text{C}$, czas badania: 75 ± 1 min., prędkość obrotowa tarczy: $15,0 \pm 0,2$ obr./min., prędkość przepływu powietrza: $4,0 \pm 0,2$ l/min. Po osiągnięciu przez suszarkę wymaganej temperatury badania, pojemniki szklane zawierające asfalt umieszcza się w obrotowej tarczy tak, aby była ona zrównoważona. W czasie badania pojemniki znajdują się w ruchu i poddawane są oddziaływaniu gorącego powietrza. Całkowity czas kondycjonowania wynosi 75 minut i symuluje warunki oddziaływania procesu utleniania asfaltu w trakcie produkcji mieszanki mineralno-asfaltowej.

4. Wyniki i rezultaty badań

4.1 Wielowymiarowa analiza wariancji

Ocena wpływu procesu starzenia krótkoterminowego nie mogła zostać wykonana bez rozpatrzenia wpływu innych czynników towarzyszących. Oprócz analizy wpływu procesu starzenia zarejestrowano oddziaływanie czynnika „rodzaju modyfikatora” oraz jego „ilości”. Każdy z tych czynników posiadał swoisty wkład w wyjaśnienie zmienności jaką wywołały wyniki eksperymentalne właściwości asfaltu. Poziom swoistego wkładu danego czynnika (np.: “starzenie”) w wyjaśnienie zmienności zmiennej objaśnianej (Penetracja, temperatura mięknienia, temperatura Fraassa) jest odpowiedzialna charakterystyka MS (ang. *Mean Square*) określona dla każdej analizy jednowymiarowej (dla każdej zmiennej objaśnianej osobno). Ponadto w celu balansu pomiędzy ilością możliwych do estymacji czynników w stosunku do ilości prób badawczych w analizie wyodrębniono dodatkową zmienność wywołaną interakcją pomiędzy procesem starzenia i rodzajem modyfikatora. Ogół informacji wynikający z oceny interakcji tych dwóch czynników umożliwia szersze zestawienie rodzaju modyfikatora względem procesu starzenia starzenie a mianowicie układu (nie starzony, RTFOR)*modyfikator(Gilsonit, THPP, synthetic wax, Trynidad). Jest to cenna informacja, wynikająca z procesu dekompozycji całkowitej wariancji, wyodrębniona w procesie klasyfikacji wieloczynnikowej.

W związku z tym ostatecznie wyodrębniono do analizy cztery czynniki: rodzaj modyfikatora (modyfikator), ilość modyfikatora (ilość), etap starzenia (starzenie) oraz interakcję pomiędzy etapem starzenia i rodzajem modyfikatora (starzenie x modyfikator). W wyniku tego udało się uzyskać porównywalny niski poziom losowego błędu doświadczalnego. Poziom tego błędu jest określany w procesie analizy wariancji jednowymiarowej czyli dla wszystkich czynników ale dla każdego parametru osobno. Jest on oznaczony jako $MS_{\text{bład}}$ (ang. Mean squared error). Wartość tego błędu stanowi podstawę wykonania testów porównań wielokrotnych jako zasadniczy element określenia przedziałów nieistotnych różnic. Fakt ten znacznie podniesie czułość zastosowanych testów post-hoc związanych z wyodrębnieniem różnicowań pomiędzy poziomami badanych czynników. Należy pamiętać,

że testy post-hoc takie jak test Tukeya są wykonywane po przeprowadzeniu analizy wariancji dla danej zmiennej niezależnej. Ocena różnic nieistotnych (NIR) zależy od poziomu $MS_{\text{bład}}$ uzyskanego po analizie wariancji. Wstępną możliwość oceny co najmniej dwóch czynników przy kontrolowaniu wielu zmiennych eksperymentalnych (Penetracja, T_{PIK} oraz temperatura łamliwości) umożliwia test Lambda-Wilksa według MANOVA (*ang. Multivariate Analysis of Variance*) [13]. Wyniki analizy przedstawiono w tabeli 1.

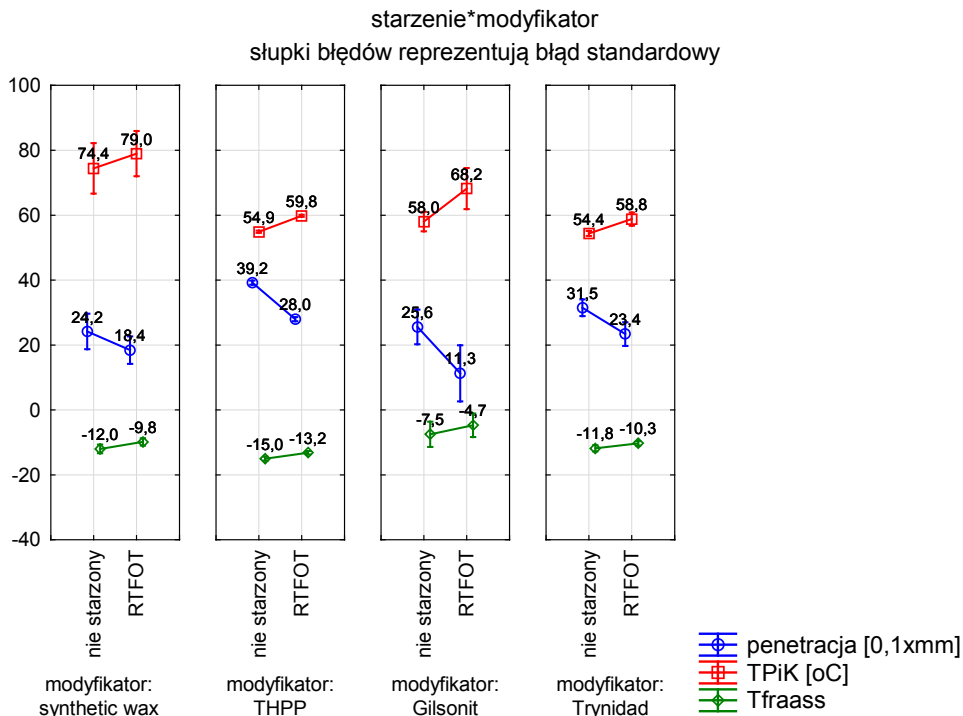
Tabela 1. Wielowymiarowa analiza wariancji.

Czynnik	Wielowymiarowe testy istotności Parametryzacja z sigma-ograniczeniami Dekompozycja efektywnych hipotez			
	Test	Wartość	F	p-wartość
Wyraz wolny	Wilks	0,000498	42800,24	0,000000
starzenie	Wilks	0,185141	93,89	0,000000
modyfikator	Wilks	0,277024	12,03	0,000000
Ilość	Wilks	0,014443	14,40	0,000000
starzenie*modyfikator	Wilks	0,507485	5,57	0,000001

Wyniki analizy wskazują na istotny wpływ poziomu analizowanych czynników na oznaczone parametry. Wszystkie czynniki wykazują wysoce istotny wpływ na zróżnicowanie wektorów średnich dla cech: Penetracja, T_{PIK} oraz temperatura łamliwości. Należy również stwierdzić, że zmiana w odniesieniu do penetracji, temperatury mięknięcia oraz temperatury Fraassa próbek asfaltu będzie różna na różnych poziomach wyodrębnionych czynników. W związku z tym sensownym okazuje się być dokonanie analizy istotności wpływu danych czynników na każdy z parametrów. Na pytanie, które z tych różnic są istotne można odpowiedzieć po przeprowadzeniu testów jednowymiarowych osobno dla każdej zmiennej zależnej.

4.2 Wpływ wybranych czynników na zmiany właściwości asfaltu

W celu uogólnienia wpływu poszczególnych czynników na parametry asfaltu w pierwszej kolejności wykorzystano wykres interakcji pomiędzy rodzajem modyfikatora i procesem starzenia. Zastosowanie tego typu wizualizacji sprawia, że możliwe jest spojrzenie w sposób kompleksowy na poziomy zmian danej cechy względem zastosowanego grupowania. Ponadto za pomocą jednego wykresu można uchwycić poziom trendu zmian danej cechy dla różnych modyfikatorów względem np.: procesu starzenia. Wyniki takiej analizy przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Wykres interakcji czynników: rodzaj modyfikatora i etap starzenia.

Słupki błędów odzwierciedlają poziom zmienności, stosując charakterystykę błędu standardowego, dla danego modyfikatora względem procesu starzenia w asfalcie 35/50. Wartość takiej charakterystyki zawiera ogół wyników wszystkich przypadków dozowania danego modyfikatora w asfalcie (czynnik ilość). Dzięki temu łatwo zauważyć, który modyfikator asfaltu intensywnie zmienia właściwości normowe lepiszcza. W przypadku wosku syntetycznego zakres dozowania od 0,5% do 3,5% wywołał duże zróżnicowanie w obrębie analizowanych parametrów asfaltu. Natomiast dodatek THPP bardzo niewielkie. Dokonując analizy wykresu należy zwrócić uwagę, że proces starzenia wywołał dynamiczne zmiany w ocenie parametrów asfaltu takich jak penetracja oraz temperatura mięknięcia przy zastosowaniu asfaltów naturalnych. Pomimo niższego poziomu wyjściowego temperatury mięknięcia, w stosunku do asfaltu modyfikowanego woskiem syntetycznym, dodanie asfaltu naturalnego podniosło znacząco poziom wspomnianej temperatury mięknięcia. Fakt ten mógł być związany z nadmierną koncentracją micel asfaltenowych w składzie lepiszcza. W odniesieniu do asfaltu modyfikowanego środkiem adhezyjnym wpływ procesu starzenia był marginalny. Przy czym dodatek THPP nieznacznie obniżył sztywność wyjściową asfaltu 35/50. W związku z brakiem możliwości jednoznacznego rozstrzygnięcia siły wpływu poszczególnych czynników na cechy asfaltu należy dokonać analizy poszczególnych parametrów asfaltu w obrębie czynników postępując się analizą wariancji.

Penetracja była pierwszym parametrem poddanym analizie. Ocena konsystencji w temperaturze 25°C wskazuje na zachowanie się materiału w średnich temperaturach eksploatacyjnych. Wzrost masy cząsteczkowej oraz kondensacja węglowodorów aromatycznych znajdzie odzwierciedlenie w oporze jaki musi pokonać igła penetrometru w trakcie pomiaru. Wyniki oceny istotności wpływu rozważanych czynników na cechę penetracja przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Analiza wariancji cechy - penetracja.

Czynnik	Jednowymiarowe testy istotności Parametryzacja z sigma-ograniczeniami Dekompozycja efektywnych hipotez			
	penetracja [0,1xmm] SS*	penetracja [0,1xmm] MS _{błąd} **	penetracja [0,1xmm] F***	penetracja [0,1xmm] p-wartość****
Wyraz wolny	26329,60	26329,60	3275,111	0,000000
starzenie	2114,17	2114,17	262,979	0,000000
modyfikator	813,61	271,20	33,735	0,000000
Ilość	2965,87	211,85	26,352	0,000000
starzenie*modyfikator	226,16	75,39	9,377	0,000030
błąd	530,59	8,04		

* SS - sum of squares (suma kwadratów odchyleń od średniej);

**MS_{błąd} - mean squared error (błąd średniokwadratowy - estymator reszt, błąd losowy);

***F - statystyka Fishera dla ilorazu $MSE_{\text{efekt}}/MS_{\text{błąd}}$;

****p-wartość - w analizie danych prawdopodobieństwo, że uzyskalibyśmy takie jak faktycznie obserwujemy, lub bardziej oddalone od zera wartości pewnej statystyki (np. różnicy średnich), przy założeniu że hipoteza zerowa jest spełniona.

Należy zwrócić uwagę że wszystkie czynniki wywołały istotny wpływ na poziom zmienności cechy penetracja (p-wartość < a=0,05). W związku z tym należy się spodziewać co najmniej dwóch istotnie statystycznie różniących się od siebie poziomów czynników. W związku z tym do dalszej analizy wykorzystano porównanie wielokrotne grup interakcyjnych pomiędzy poziomami starzenia i rodzajem modyfikatora. Wyniki porównań wielokrotnych grup na poziomie istotności 0,05 wykorzystując test Tukeya przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Test porównań wielokrotnych interakcji dla parametru penetracja.

Nr podklasy	Tukey HSD test; MS _{błąd} = 8,04, alpha = ,05000											
	starzenie	modyfikator	penetracja [0,1xmm] błąd standardowy	penetracja [0,1xmm] -95,00%	penetracja [0,1xmm] +95,00%	penetracja [0,1xmm] średnia	1	2	3	4	5	6
7	RTFOT	Gilsonit	3,1	4,7	18,0	11,3				****		
5	RTFOT	synthetic wax	1,5	14,9	21,4	18,4					****	
8	RTFOT	Trynidad	1,3	20,7	26,1	23,4	****					
1	nie starzony	synthetic wax	2,0	19,8	28,1	24,1	****					
3	nie starzony	Gilsonit	1,9	21,5	29,6	25,6	****	****				
6	RTFOT	THPP	0,2	27,4	28,3	27,9		****	****			
4	nie starzony	Trynidad	0,9	29,3	33,2	31,5			****			
2	nie starzony	THPP	0,3	38,6	39,9	39,2						****

Wynik błędu standardowego jest zgony z zakresem słupków błędów na rysunku 1, w tym przypadku, dla penetracji asfaltu. Natomiast poziom ufności stanowi 95% przedział ufności dla jego średniej. W zakresie zmienności zawarte są wszystkie przypadki modyfikacji asfaltu względem danego rodzaju modyfikatora. W analizie Tykeya jako poziom rozstępu, określającego poziom różnic nieistotnych, wykorzystujemy wartość MS_{błąd} z analizy wariancji wynoszący [0,1xmm]. Dla poziomu zmienności tego parametru, w przypadku tego parametru jak i kolejnych stosownie do wyniku analizy wariancji, został ustalony poziom najmniejszej istotnej różnicy (NIR) średnich będącej podstawą zaszeregowania przypadku interakcji do danej grupy (tabela 3). Poziom nieistotnej różnicy określono według wzoru:

$$NIR = q_{\alpha, k, N-k} \sqrt{\frac{MS_{błąd}}{n}}$$

gdzie: - kwantyl rozkładu studentyzowanego rozstępu, N-k, k stopnie swobody, k - liczba średnich, n - liczebność grup (poziom zmiennej niezależnej).

Wyniki zróżnicowania zostały zaszeregowane w zakresie 6 grup. Oznaczenie „****” wskazuje rodzaj przypadku należącego do danej grupy, czyli innymi słowy różnice pomiędzy średnimi wyników parametrów oznaczone w danej grupie nie różnią się istotnie. Natomiast kolumny grup zawierające tylko jeden przypadek sugerują całkowite zróżnicowanie danego przypadku względem pozostałych. W związku z tym wyniki testu Tukeya wskazują, że w zbiorze wyników istnieją zasadniczo trzy grupy o nieistotnym statystycznie zróżnicowaniu. Pierwszą grupę obejmują podklasy 8-1-3. Sugeruje to, że nie istnieje zróżnicowanie w ocenie parametru penetracja dla asfaltu zmodyfikowanego Gilsonitem oraz woskiem syntetycznym przed procesem starzenia a asfaltem zmodyfikowanym Trynidadem po procesie starzenia. Należy pamiętać, że w odróżnieniu do asfaltów naturalnych

wosk syntetyczny upłynnia asfalt w temperaturach powyżej 115°C. Ponadto nie zauważono zróżnicowania pomiędzy asfaltem modyfikowanym środkiem THPP po starzeniu i asfaltem modyfikowanym środkami: Gilsonit i Trynidad przed procesem starzenia (kombinacje 3-6 oraz 6-4). Wskazuje to na fakt, że dodanie naturalnych asfaltów do lepizcza referencyjnego wstępnie obniża jego penetrację i sztywność.

Kolejnym rozważanym parametrem była temperatura mięknięcia. Parametr ten symbolizuje przybliżoną granicę przejścia zachowania asfaltu z modelu cieczy lepko-sprężystej do cieczy o zachowaniu newtonowskim, czyli nie zależnej od prędkości ścinania (szybkość ścięcia przez kulę). Wyniki oceny istotności wpływu rozważanych czynników na poziom cechy temperatury mięknięcia (T_{PK}) przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Analiza wariancji cechy - temperatura mięknięcia.

Czynnik	Jednowymiarowe testy istotności Parametryzacja z sigma-ograniczeniami Dekompozycja efektywnych hipotez			
	T_{PK} [°C] SS	T_{PK} [°C] MS	T_{PK} [°C] F	T_{PK} [°C] p - wartość
Wyraz wolny	182114,6	182114,6	33367,56	0,000000
starzenie	790,7	790,7	144,87	0,000000
modyfikator	447,3	149,1	27,32	0,000000
ilość	3563,9	254,6	46,64	0,000000
starzenie* modyfikator	118,8	39,6	7,26	0,000280
błąd	360,2	5,5		

W przypadku tego parametru, podobnie jak w przypadku analizy penetracji, wszystkie czynniki wpłynęły istotnie na zmiany temperatury mięknięcia (p-wartość < 0,05). Największy udział w wyjaśnieniu zmienności względem średniego błędu kwadratowego (MS) miały: starzenie oraz ilość modyfikatora. Dużą siłą wpływu odznaczał się również rodzaj modyfikatora. W związku z tym do dalszej analizy wykorzystano porównanie wielokrotne grup interakcyjnych pomiędzy poziomami starzenia i rodzajem modyfikatora. Wyniki porównań wielokrotnych grup na poziomie istotności 0,05 wykorzystując test Tukeya przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Test porównań wielokrotnych interakcji dla parametru temperatura mięknięcia.

Nr pod-kl.	Tukey HSD test; MS _{błąd} = 5,4578, alpha = ,05000											
	starzenie	modyfikator	starzenie	T_{PK} [°C] błąd standardowy	T_{PK} [°C] -95,00%	T_{PK} [°C] +95,00%	1	2	3	4	5	6
4	nie starzony	Trynidad	54,3	0,3	53,6	55,1		****				
2	nie starzony	THPP	54,9	0,1	54,6	55,2		****	****			

Nr pod-kl.	Tukey HSD test; $MS_{\text{błęd}} = 5,4578$, $\alpha = ,05000$											
	starzenie	modyfikator	starzenie	$T_{\text{PIK}} [^{\circ}\text{C}]$ błąd standardowy	$T_{\text{PIK}} [^{\circ}\text{C}]$ -95,00%	$T_{\text{PIK}} [^{\circ}\text{C}]$ +95,00%	1	2	3	4	5	6
3	nie starzony	Gilsonit	58,0	1,3	55,0	61,0	****		****			
8	RTFOT	Trynidad	58,8	0,9	56,8	60,8	****					
6	RTFOT	THPP	59,8	0,1	59,5	60,2	****					
7	RTFOT	Gilsonit	68,2	2,8	61,9	74,5				****		
1	nie starzony	synthetic wax	74,4	3,5	66,6	82,2					****	
5	RTFOT	synthetic wax	78,9	3,2	72,0	85,9						****

W odniesieniu do zmian temperatury mięknięcia nie zauważono istotnych różnic w ocenie grup interakcyjnych 4-2 oraz 2-3. Wskazuje to na fakt małego zróżnicowania pomiędzy asfaltem niepoddanym procesowi starzenia zmodyfikowanym asfaltami naturalnymi i środkiem THPP. Ponadto proces starzenia przebiegł podobnie, w ocenie parametru T_{PIK} , po procesie starzenia pomiędzy asfaltem modyfikowanym Trynidadem i środkiem THPP (podklasy 3-8-6). W odniesieniu do asfaltu modyfikowanego woskiem syntetycznym proces starzenia wywołał istotny statystycznie średnio około 4,5°C wzrost temperatury mięknięcia (podobnie jak w przypadku modyfikacji asfaltu środkiem THPP), podczas gdy dodatek Gilsonit wywołał wzrost temperatury mięknięcia po procesie starzenia aż około 10°C.

Ostatnim rozważanym parametrem była temperatura łamliwości według Fraassa. Jest to parametr określający przybliżoną temperaturę przejścia asfaltu w stan odpowiadający modelowi krucho-sprężystemu. Parametr ten sugeruje również kruchość lepszą w niskich temperaturach. Niedobór peptyzantów w asfalcie jednoznacznie spowoduje podwyższenie temperatury łamliwości i zwiększy podatność mieszanki na spękania niskotemperaturowe. Wyniki analizy wariancji dla cechy temperatura łamliwości przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Analiza wariancji cechy - temperatura łamliwości wg Fraassa.

Czynnik	Jednowymiarowe testy istotności Parametryzacja z sigma-ograniczeniami Dekompozycja efektywnych hipotez			
	TFraass [0,1xmm] SS	TFraass [0,1xmm] MS	TFraass [0,1xmm] F	TFraass [0,1xmm] p-wartość
Wyraz wolny	4993,556	4993,556	1680,932	0,000000
starzenie	93,941	93,941	31,622	0,000000
modyfikator	249,025	83,008	27,942	0,000000
Ilość	423,567	30,255	10,184	0,000000
starzenie*modyfikator	4,681	1,560	0,525	0,666457
błąd	196,067	2,971		

W odniesieniu do temperatury łamliwości nie można przyjąć, że efekt interakcji pomiędzy starzeniem a rodzajem modyfikatora jest istotny na poziomie ufności 0,05 (p-wartość = 0,66). Udział w wyjaśnieniu zmienności względem średniego błędu kwadratowego (MS) był porównywalny dla wszystkich czynników poza interakcją pomiędzy nimi. Fakt ten może być związany z dużą tolerancją odczytu wynoszącą $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Dlatego też wyniki oznaczenia według tej metody są związane z dużym błędem odczytu. Z faktu, że średni błąd odczytu wynosi około 3°C ($MS_{\text{bład}} = 2,9707$) to czułość analizy testem Tukeya wydaje się być dostateczna. Wyniki porównań wielokrotnych grup na poziomie istotności 0,05 wykorzystując test Tukeya przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Test porównań wielokrotnych interakcji dla parametru temperatura łamliwości.

Nr podk-lasy	Tukey HSD test; $MS_{\text{bład}} = 2,9707$, $\alpha = ,05000$											
	starze-nie	modyfi-kator	starze-nie	TFraass Błąd standar-dowy	TFraass -95,00%	TFraass +95,00%	1	2	3	4	5	6
2	nie sta-rzony	THPP	54,3	-15,00	0,2	-15,4		****				
6	RTFOT	THPP	54,9	-13,22	0,2	-13,7		****	****			
1	nie sta-rzony	synthetic wax	58,0	-12,06	0,5	-13,1	****		****			
4	nie sta-rzony	Trynidad	58,8	-11,67	0,3	-12,4	****					
8	RTFOT	Trynidad	59,8	-10,60	0,3	-11,2	****					
5	RTFOT	synthetic wax	68,2	-9,83	0,4	-10,6				****		
3	nie sta-rzony	Gilsonit	74,4	-7,27	1,4	-10,2					****	
7	RTFOT	Gilsonit	78,9	-5,00	1,3	-7,8						****

Wyniki analizy wskazują, że nie istnieje istotne statystycznie zróżnicowanie temperatury łamliwości względem procesu starzenia. Jedynie w przypadku dodania do asfaltu 35/50 asfaltu naturalnego Gilsonit wzrost temperatury łamliwości okazał się istotny. Najniższy poziom temperatury łamliwości osiągnął asfalt modyfikowany środkiem THPP, natomiast dodatek Trynidad i wosk syntetyczny doprowadziły asfalt wyjściowy do podobnego poziomu temperatury łamliwości. Pomimo wzrostu sztywności asfalt modyfikowany dodatkiem Gilsonit nie powinien być stosowany do mieszanek na ciepło z uwagi na wysoką temperaturę łamliwości. W sytuacji zastosowania spieniania w celu obniżenia lepkości jego podatność na spękania niskotemperaturowe będzie wysoka.

5. Wnioski

Dokonując analizy wyników badań asfaltu 35/50 modyfikowanego różnymi dodatkami można sformułować następujące wnioski:

- wszystkie dodatki, oprócz THPP, w istotny sposób spowodowały wzrost sztywności asfaltu 35/50 nie poddanego starzeniu,
- wszystkie czynniki, w różnym stopniu intensywności, wpłynęły na zmiany

- parametrów asfaltu takich jak: penetracja, temperatura mięknięcia oraz temperatura łamliwości,
- największym wpływem w ujęciu procesu starzenia na sztywność asfaltu odznaczyły się dodatki Gilsonit oraz Trynidad;
 - wosk syntetyczny F-T pomimo podniesienia parametrów bazowych asfaltu nie spowodował wzrostu dynamiki zmian poziomu rozważanych parametrów asfaltu 35/50 w porównaniu do modyfikacji asfaltu asfaltami naturalnymi,
 - asfalt modyfikowany środkiem THPP uzyskuje poziom sztywności asfaltu z dodatkiem asfaltów naturalnych po procesie starzenia,
 - zarówno dodatek środka THPP oraz wosku syntetycznego wywołały podobny poziom zmian w ocenie penetracji i temperatury mięknięcia po RTFOT. Modyfikacja asfaltu asfaltami naturalnymi wywołała duże zmiany rozważanych właściwości lepsza po procesie starzenia.
 - w przypadku temperatury łamliwości tylko dodatek Gilsonit wywołał istotny wzrost tego parametru. W związku z tym jego aplikacja nawet po procesie spienienia wyklucza go z zastosowania,
 - nieznaczne zmiany po procesie starzenia asfaltu ze środkiem THPP oraz wzrost sztywności asfaltu 35/50 bez znaczącego podniesienia poziomu łamliwości asfaltu z dodatkiem wosku syntetycznego wskazują, że tego typu dodatki mogą zapewnić trwałość mieszanki mineralno-asfaltowej w technologii WMA.

Literatura:

- [1] Judycki J, Jaskuła P., *Wpływ starzenia i oddziaływania wody i mrozu na zmianę właściwości mieszanek mineralno-asfaltowych*, VIII Konferencja Naukowa Komitetu Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN i Komitetu Nauki PZITB, Krynica, 2002, s. 221-233.
- [2] Lu X., Isacson U., *Chemical and rheological evaluation of aging properties of SBS polymer modified bitumen*. Fuel, 77, 9/10, pages 961-972.
- [3] Gawel I., Kalabińska M., Piłat J. *Asfalty Drogowe* Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2001.
- [4] Stefańczyk B., Mieczkowski P., *Dodatki , katalizatory i emulgatory w mieszankach mineralno-asfaltowych* Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa 2010.
- [5] Nowakowski K., *The influence of the liquid low-viscosity additive (THPP) on the selected properties of the modified bitumen PMB 45/80-55*, Structure and Environment, 3/2012, vol. 4, Kielce University of Technology.
- [6] Cholewińska M., Iwański M., *Modification of petroleum road bitumen 50/70 with natural asphalt Gilsonite*, Structure and Environment, 2/2011, vol. 3, Kielce University of Technology.
- [7] Xiao F, V.S. Punith, S.N. Amir Khanian *Effects of non-foaming WMA additives on asphalt bitumens at high performance temperatures*, Fuel (94) 2012, s 144-145][Shu Wei Goh, Mohd Rosli Mohd Hasan, Zhanping You, *Performances Evaluation of Cecabase® RT in Warm Mix Asphalt Technology*, Procedia - Social and Behavioral Sciences 96 (2013) 2782 – 2790.
- [8] Polacco G.; Filippi S.; Paci M. 2012. *Structural and rheological characterization of wax modified bitumens*, Fuel, In Press, pages 407-416.

- [9] Iwanski M., Mazurek G., *Optimization of the Synthetic Wax Content on Example of Bitumen 35/50*, Modern Building Materials, Structures and Techniques, Procedia Engineering, Volume 57, 2013, Pages 414–423.
- [10] Silva H.; Oliviera J.; Peralta J.; Zoorob S. 2010. *Optimization of warm mix asphalts using different blends of binders and synthetic paraffin wax contents*, Construction and Building Materials, 24, 1621-1631.
- [11] Jamshidi, Ali; Hamzah, Meor Othman; You, Zhanping, *Performance of Warm Mix Asphalt containing Sasobit®*: State-of-the-art Follow Journal Construction and Building Materials, Volume 38 – Jan 1, 2013.
- [12] Grabowski, W. Słowik, M. Bilski, M., *Ocena właściwości asfaltów drogowych modyfikowanych dodatkiem asfaltu naturalnego Trinidad Epuré*, Autostrady, Tom 1-2, 2011, s. 14-18.
- [13] Stanisiz, A. 2007. *Przystępny kurs statystyki*, Vol 3, Kraków: StatSoft.
- [14] Król J. B., Radziszewski P., Kowalski K., Świeżewski P., *Właściwości niskotemperaturowe lepizczy asfaltowych z dodatkiem parafin nowej generacji*, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, Nr 283 Budownictwo i Inżynieria Środowiska z 59 (3/12/IV), 2012.
- [15] Danowski, M., *Application of hot mix asphalt of low-term consolidation – german experiences*, Nowości Zagranicznej Techniki Drogowej p.12-35, 196,2007.

The properties of bitumen with different modifiers after a short-term aging process

Marek Iwański, Małgorzata Cholewińska, Grzegorz Mazurek

Politechnika Świętokrzyska
iwanski@tu.kielce.pl, m.cholewinska@tu.kielce.pl, gmazurek@tu.kielce.pl

Abstract: The aim of the study was a comparative feasibility studies of the influence of modern modifiers (Trinidad, Gilsonit, synthetic wax, adhesive agent) for incorporating them to the bituminous mixture at low temperatures production. The bitumen of penetration grade 35/50 was used as reference binder. The effect of modifiers on bitumen behaviour was assessed by means of followed properties: penetration grade, softening point temperature and the breaking point temperatures. Measurements of the above properties have been carried out before and after simulated aging according to RTFOT. Modifiers were dosed in five variants to bitumen by weight. Modification of bitumen with synthetic wax increased the level of bitumen stiffness while the use of the fatty amine did not invoke significant changes in bitumen properties (regarding neat bitumen). Short-term aging significantly influenced on characteristics of bitumen, as well. The highest bitumen change rate after aging was observed in the case of the use of natural bitumen. It was found that the most preferred modifiers to paving bitumen 35/50 were a synthetic wax and an adhesive agent. It is expected that they allow to ensure the durability of bituminous mixtures produced at reduced temperatures.

Keywords: aging, bitumen modification, Significant Difference test, WMA.

