

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
POLIMERŲ CHEMIJOS KATEDRA

Edmundas Puplauskas

Pagrindinių studijų programa Chemija – II kursas

**TERMOPLASTINIAIS POLIMERAIS MODIFIKUOTO
BITUMO ĮTAKA ASFALTO DANGOS KOKYBEI**

Magistro studijų baigiamasis darbas

Darbo vadovas: Doc. dr. Aušvydas Vareikis

(Vadovo mokslinis laipsnis, mokslo pedagoginis vardas, vardas, pavardė)

Įvertinimas:

(Data, įvertinimas, parašas)

Vilnius, 2021

TURINYS

<i>SUTRUMPINIMAI</i>	3
<i>IVADAS</i>	4
1. <i>LITERATŪROS APŽVALGA</i>	6
1.1. <i>Bitumo sandara</i>	6
1.2. <i>Bitumo komponentinė sudėtis</i>	7
1.3. <i>TLC-FID kompozitinės sudėties nustatymo metodas</i>	9
1.4. <i>Bitumo ¹H BMR</i>	10
1.5. <i>Bitumo struktūra</i>	11
1.6. <i>Termoplastiniai polimerai</i>	12
1.7. <i>Bitumo modifikavimas naudojant termoplastinius poliuretano polimerus</i>	13
2. <i>EKSPERIMENTINĖ DALIS</i>	17
2.1. <i>Cheminiai reagentai ir tirpalai</i>	17
2.2. <i>Eksperimento metodika</i>	17
2.3. <i>Aparatūra ir priemonės</i>	19
3. <i>REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS</i>	24
3.1. <i>Modifikuotų bitumų fizikinių savybių įvertinimas</i>	24
3.2. <i>RET polimeru modifikuoto bitumo fizikinių savybių priklausomybės nuo maišymo trukmės tyrimas</i>	25
3.3. <i>Modifikuoto bitumo tamprioji atstata</i>	26
3.4. <i>RET modifikuoto bitumo tempimo jėgos priklausomybės nustatymas</i>	28
3.5. <i>Sukibimas su mineraline medžiaga</i>	29
3.6. <i>Asfalto dangos jautrumas vandeniui</i>	30
3.7. <i>Asfalto dangos oro tuštymių kiekis</i>	30
3.8. <i>Bitumo homogeniškumo įvertinimas</i>	31
3.9. <i>Bitumo FT-IR tyrimas</i>	32
3.10. <i>Bitumo TGA tyrimas</i>	33
3.11. <i>Bitumo ¹H BMR tyrimas</i>	34
<i>IŠVADOS</i>	36
<i>SUMMARY</i>	37
<i>LITERATŪRA</i>	38
<i>PADĖKOS</i>	40

SUTRUMPINIMAI

BA	butilakrilatas
BMR	branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija
FT-IR	Furjė transformacijos infraraudonųjų bangų spektroskopija
GMA	glicidilmetakrilatas
ITS _d	sausojo pogrupio netiesioginio tempiamojo stipris
ITS _w	drėgnojo pogrupio netiesioginio tempiamojo stipris
ITSR	tempiamojo stiprio koeficientas
MOCA	3,3-dichlor-4,4-diaminodifenilmetanas
OMMT	organofilinis montmorilonitas
PB	polibutadienas
PS	polistirenas
RET	reaktyvusis etileno terpolimeras
SARA	bitumo komponentai (asfaltenai, dervos, aromatiniai ir sotieji angliavandeniliai)
SBS	poli(stireno- <i>blok</i> -butadieno- <i>blok</i> -stireno)) kopolimeras
SIS	poli(stireno- <i>blok</i> -izopreno- <i>blok</i> -stireno)) kopolimeras
TLC-FID	plonasluoksnės chromatografijos metodu su liepsnos jonizacijos detektoriumi
TGA	termogravimetrinė analizė
TPU	termoplastinis poliuretanas

IVADAS

Bitumas yra svarbi statybinė medžiaga, kuri pasižymi tvarumu, geromis rišamosiomis savybėmis, klampumu bei atsparumu vandeniui. Bituminės medžiagos taip pat yra atsparios rūgščių, šarmų ir druskų poveikiui. Kelių sektoriuje didžiausia bitumo dalis naudojama asfalto mišinių ir katijoninių emulsijų gamybai. Nors asfaltbetonio mišinių sudėtyje bitumas sudaro mažą procentą, tačiau atlieka svarbiausią funkciją – padengia ir sujungia mineralinių medžiagų mišinio daleles į vieną kompozitą. Bituminiai rišikliai priskiriami viskoelastinėms medžiagoms, kurių savybės tiesiogiai priklauso temperatūros. Aukštoje temperatūroje jie elgiasi kaip Niutono skysčiai. Tarpinėje temperatūroje būna minkšti, klampūs viskoelastiniai skysčiai, o žemoje temperatūroje įgauna kietą trapią formą [1].

Bitumo fizikines savybes nusako klampumas, adhezija, minkštėjimo temperatūra ir kietumas esant tam tikrai temperatūrai. Šios savybės yra labai svarbios norint pagerinti dangos konstrukcijos kokybę ir ilgaamžiškumą. Ilgaamžiškumas gali būti apibrėžiamas kaip galimybė išlaikyti geras reologines, kohezines ir adhezines savybes ilgą eksploatacijos laiką.

Bitumo funkcionavimui, veikiant transporto apkrovoms bei klimatui, yra keliami tam tikri reikalavimai fizikinėms bei mechaninėms savybėms. Bitumas turi būti pakankamai takus esant aukštai temperatūrai ir homogeniškai padengti mineralines medžiagas maišymo metu. Kad asfalto dangos konstrukcija būtų atspari provėžų susidarymui, bitumas turi būti pakankamai standus esant aukštai asfalto dangos temperatūrai. Bitumas turi išlikti tamprus esant žemai asfalto dangos konstrukcijos temperatūrai, kad išvengtume trūkių susidarymo. Visos šios savybės yra gana skirtingos ir yra sunku visas jas suderinti vienoje ir toje pačioje medžiagoje. Todėl yra naudojami skirtingos rūšies bitumai. Minkštesni bitumai plačiau naudojami šaltesnio klimato šalyse, kietesni bitumai – karštesnio klimato šalyse. Tam, kad praplėstume bitumo eksploatacijos temperatūrines ribas, yra naudojami įvairūs priedai, iš kurių bene plačiausiai termoplastiniai polimerai. Tokių polimerų pagalba galima keisti bitumo cheminę sudėtį, fizikines bei mechanines savybes. Tačiau svarbiausia, kad šie polimerai didintų asfalto mišinio standumą aukštesnėse temperatūrose ir tamprumą – žemesnėse. . Kelių tiesyboje dažniausiai naudojami elastomerais modifikuoti bitumai, kuriuos tikslinga naudoti asfalto dangų įrengimui. Elastomerais modifikuoti bitumai, lyginant su kelių bitumais, pasižymi geresnėmis savybėmis bei turi ilgesnį asfalto dangos funkcionavimo laikotarpį [2], [11].

Šio magistrinio darbo tikslas buvo modifikuoti skirtingos tipo bitumus su termoplastiniais polimerais ir įvertinti įvykusius fizikinius, mechaninius bei cheminius kitimus. Šiam tikslui pasiekti buvo iškelti tokie uždaviniai:

1. Nustatyti bitumų penetracijos, minkštėjimo temperatūros ir penetracijos indekso kitimą įvedus skirtingą polimerą ir jo kiekį.
2. Ištirti ir tarpusavyje sulygtinti skirtingu polimeru modifikuoto bitumo sukibimą su mineraline medžiaga.
3. Pagal fizikinių rezultatų kitimą, įvertinti modifikacijos efektyvumą ir optinio mikroskopo pagalba nustatyti modifikuoto bitumo homogeniškumą.
4. Įvertinti UV poveikį bitumo sandarai naudojant skirtuminį FTIR metodą.
5. Nustatyti polimero įtaką asfalto dangos jautrumui vandeniui ir oro tuštymių kiekiui.
6. Termogravimetrinės analizės metodu ištirti bitumo terminį stabilumą.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Bitumo sandara

Bitumo cheminė sudėtis apibūdinama elementine ir frakcine kompozicine sudėtimi. Bitumo struktūra apibrėžiama molekuline struktūra ir mikrostruktūra. Bitumas yra organinių junginių mišinys, kuriame dominuoja įvairios molekulinės masės angliavandeniliai, turintys aromatinių angliavandenilių fragmentus bei funkcines grupes, kuriose be anglies ir vandenilio aptinkami ir kiti heteroatomai – siera, azotas, deguonis. Taip pat bitume randamas nedidelis kiekis metalų: vanadžio, nikelio, geležies, magnio ir kalcio, kurie yra neorganinių druskų, oksidų ar porfirino komplekso pavidalu [3]. Priklausomai nuo naftos kilmės ir rafinavimo proceso, bitumo komponentinė sudėtis gali būti skirtinga. Bitumo elementinė sudėtis kinta tokiose ribose [4] :

- anglies (C) 80 - 88 %;
- vandenilio (H) 8 - 12 %;
- sieros (S) 0 - 9 %;
- deguonies (O) 0 - 1,5 %;
- azoto (N) 0 – 2 %;
- vanadžio (V) iki 2000 ppm, nikelio (Ni) iki 200 ppm;

Kai nesotumo laipsnis (C/H) yra :

- C/H = 1, dominuoja aromatinė struktūra;
- C/H ~ 0,5, vyrauja sotieji angliavandeniliai;

Siera gali būti:

- Organinių molekulių sudedamoji dalis merkaptanų, sulfidų, tiofenų, sulfoksidų ir sulfonų pavidalu. Siera, esanti organiniuose junginiuose, turi įtakos asfaltenui struktūrai [5];
- neorganinių druskų pavidalu. Tokia siera nedaro įtakos asfaltenui struktūrai;

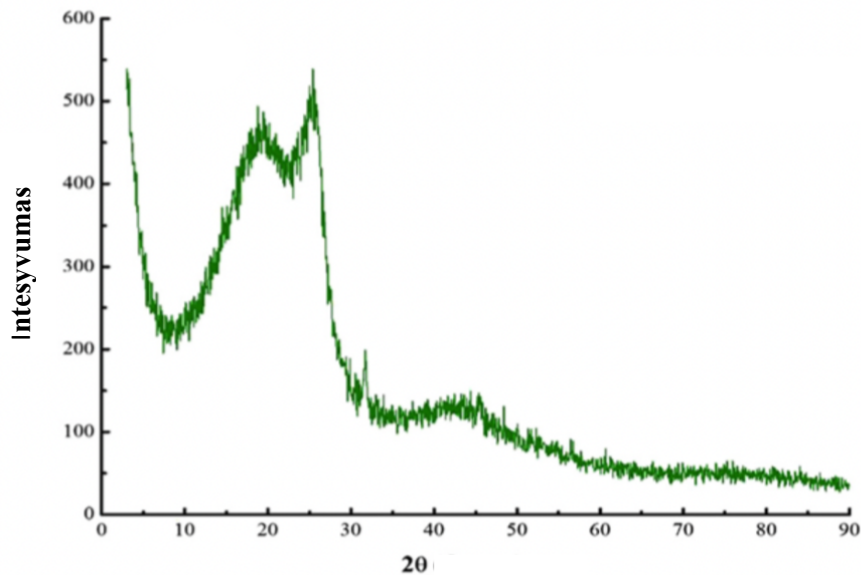
1 lentelė. Bitumo ir bitumo komponentų elementinė sudėtis [6]

Analitė, %	Bitumas	Bitumo komponentai			
		Asfaltenai	Maltenai	Dervos	Sotieji angliavandeniliai
C	82,84	80,71	84,78	81,06	85,04
H	10,40	9,95	10,85	10,04	11,59
N	1,63	0,99	1,32	0,86	1,18
O	1,81	2,07	1,31	3,09	0,98
S	4,78	8,35	3,65	5,52	3,96

Molekulinėje struktūroje anglies atomai gali būti pakeisti heteroatomais, kurie turi įtakos bitumo cheminėms bei fizikinėms savybėms, o taip pat ir ryšių su reaktyviaisiais polimerais formavimui. Heteroatomai, ypač siera, turi didelę įtaką bitumo senėjimo procesui, kadangi heteroatomai yra chemiškai aktyvesni nei vandenilis ar anglis, todėl gali oksiduotis daug lengviau nei angliavandeniliai. 1-oje lentelėje pateikiami bitumo ir bitumo kompozicinės sudėties nustatymo rezultatai. Pagal pateiktus duomenis didžiausias anglies kiekis (85,04 %) buvo nustatytas sočiuose angliavandeniliuose. Siera sudaro didžiausią kiekį bitumo heteroatomų (4,78 %), o deguonies ir azoto kiekiai yra mažesni ir artimi vienas kitam (atitinkamai 1,81 ir 1,63 %). Dar daugiau sieros randama asfaltenu frakcijoje (8,35 %), todėl šie junginiai yra jautriausi oksidaciniams procesams ir tuo pačiu stipriai blogina bitumo fizikines ir mechanines savybes [6].

1.2. Bitumo komponentinė sudėtis

Asfaltenai – tai amorfinės kietos tamsios dalelės, kurių dydis yra 5 – 30 μm . Bitumuose jie yra didžiausios molekulinės masės ir poliškumo junginiai ir sudaro 5 – 25 % bitumo masės. Asfaltenai savo sandaroje turi kondensuotas policiklines sistemas, kuriose yra gausu įvairių funkcinių grupių. Dėl daugybės kondensuotų aromatinių žiedų, asfaltenu molekulės yra beveik plokščios ir $\pi - \pi$ ryšiu gali susidaryti į grafitą panašias struktūras. Literatūroje pateikta kietų asfaltenu dalelių Rentgeno spindulių difraktograma (1 pav.) parodo dvi pagrindines smailes: pirmoji yra amorfinės struktūros smailė ties $2\theta = 19^\circ$ ir priskiriama alifatinių molekulių struktūroms; kita – plati smailė ties $2\theta = 26^\circ$ ir priskiriama grafito plokštumos (0 0 2) Braggo kampo sklaidai. Iš šių duomenų galima įvertinti, jog asfaltenu kristalų dariniai yra labai maži, atitinka 2 - 5 nm dydį [7]. Asfaltenai turi didelį poveikį reologinėms savybėms: didėjant jų kiekiui, bitumas tampa klampesnis, sumažėja penetracija ir minkštėjimo temperatūra.

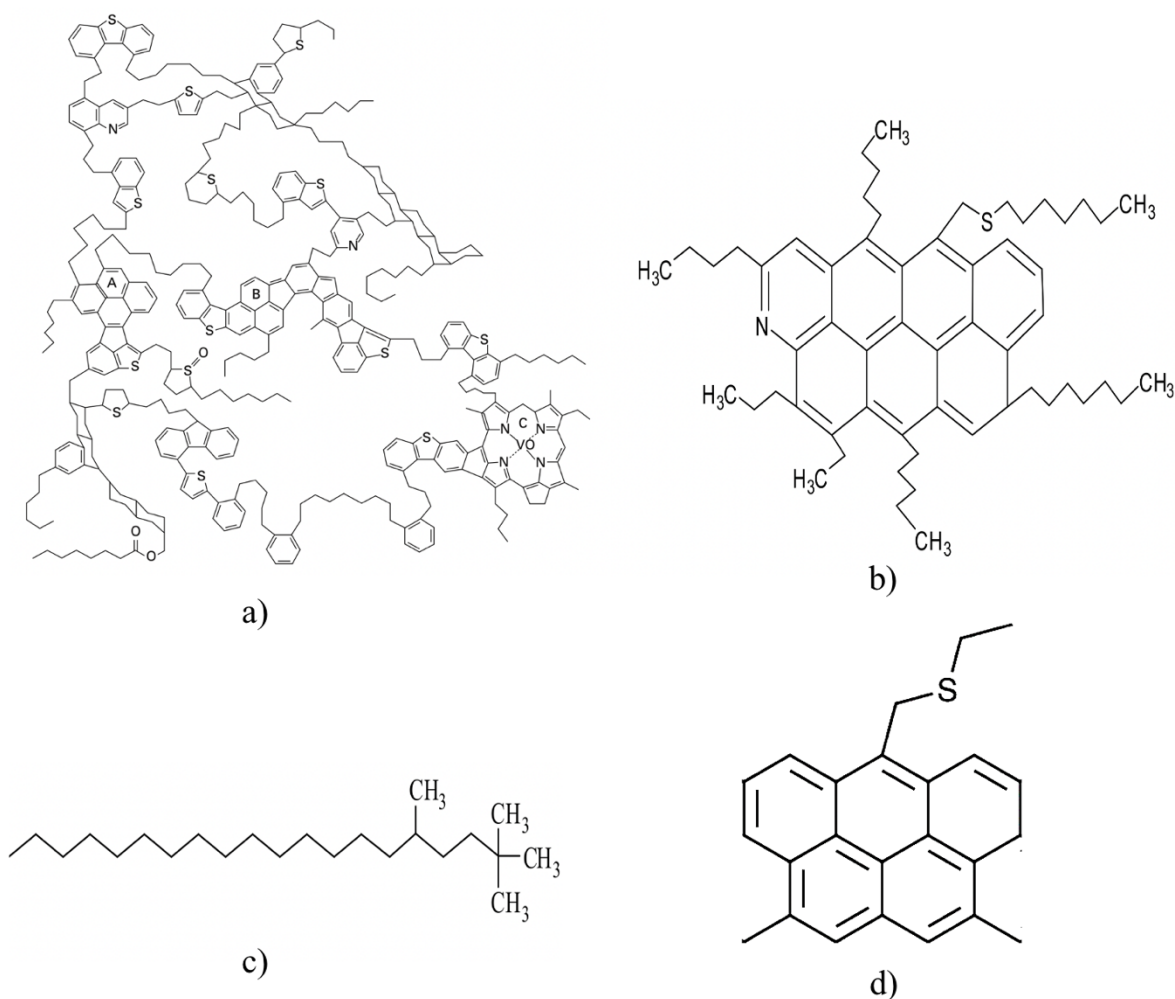


1 pav. Asfaltenu daleliu Rentgeno spinduliu difraktograma [8]

Dervos yra tirpios n-heptane, tamsiai rudos spalvos kieti arba pusiau kieti junginiai, sudarantys 30-45 % bitumo masės. Šių junginių nesotumo laipsnis C/H kinta ribose nuo 1,38 – 1,69, tai reiškia, jog savo sandaroje turi, kaip ir asfaltenai, kondensuotas aromatinės sistemas. Elementinės analizės būdu joms nustatomi mažesni heteroatomų kiekiai negu asfaltenuose, todėl dervose yra mažiau funkcinių grupių, o molekulinė masė ~1100 g/mol. Dervos taip pat gerai tirpsta benzene ir chloroforme, lengvai lydosi ir pasižymi labai stipriomis adhezinėmis savybėmis. Visumoje dervos turi didelę įtaką bitumo savybėms – suteikia tamprumo ir atsparumą vandeniui, taip pat „suklijuoja“ asfaltenu daleles tarpusavyje, susidarant bitumo koloidinei struktūrai.

Aromatiniai angliavandeniliai – tai junginiai, turintys aromatinę struktūrą, kartu su dervomis sudarantys pagrindinę bitumo komponentinę dalį (30-45%). Aromatiniai angliavandeniliai yra geltonai raudonos spalvos, jų molekulinė masė ~800 g/mol, stiklėjimo temperatūra $T_g = -20\text{ }^\circ\text{C}$, ir jie yra klampesni už sočiuosius angliavandenilius.

Sotieji angliavandeniliai – tai bespalviai ar šviesiai gelsvos spalvos junginiai, sudarantys 0 -15 % bitumo masės. Jie gali būti linijinės arba šakotos struktūros, turintys tik viengubuosius cheminius ryšius ir žemą stiklėjimo temperatūrą $T_g = -70\text{ }^\circ\text{C}$. Didėjant sočiųjų angliavandenilių kiekiui bitume, mažėja jo kompleksinis šlyties modulis ir padidėja fazės kampas.



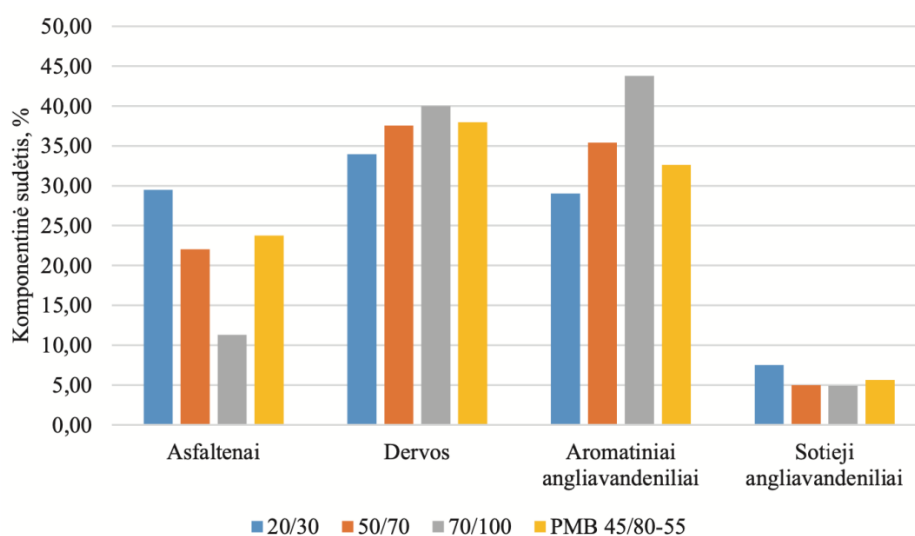
2 pav. Bitumo komponentų hipotetinės struktūrinės formulės : a) Asfaltenai; b) Dervos; c) Sotieji angliavandeniliai; d) Aromatiniai angliavandeniliai; [4], [12]

1.3. TLC-FID kompozitinės sudėties nustatymo metodas

Bitumo komponentinę sudėtį galima išskirti į dvi plačias grupes: maltenus ir asfaltenus. Maltenai skirstomi į sočiuosius angliavandenilius, aromatinius angliavandenilius ir dervas, o kartu su asfaltenais sudaro SARA frakciją. Kiekviena frakcija bitumui suteikia skirtingas makroskopines savybes. Siekiant nustatyti bitumo kompozitinę sudėtį (SARA), taikomas TLC-FID metodas, grindžiamas plonasluoksnės chromatografijos metodu su liepsnos jonizacijos jutikliu [9]. Šis metodas greitesnis už kolonėlinę chromatografiją, nereikalaujantis išankstinio asfaltenų atskyrimo ir bandymo metu naudojamas mažesnis tirpiklio kiekis bei mažesnė bandinio masė. Moksliniame darbe [11] bitumo kompozitinė sudėtis nustatyta chromatografu IATROSCAN MK 6S. Bandiniai paruošiami bitumą iškaitinant krosnelėje 130 °C temperatūroje. Tuomet, psveriamą apie 0,05 g iškaitinto bitumo ir jis ištirpinamas toluene, gaunant 1% tirpalą. Iš šio tirpalo paimamas 1 ml mėginys ir juo padengiami silikagelinų chromatografiniai strypeliai. Eksperimentui atlikti naudojami trys skirtingi eliuantai:

eliuojant su n-heptanu išskiriami lengviausi bitumo komponentai - sotieji angliavandeniliai; su toluenu - aromatiniai angliavandeniliai; o dervos išskiriamos su metileno chlorido - metanolio tirpalu. Tuo tarpu asfaltenai, dėl jų didelės molekulinės masės ir stiprios sąveikos su silikageliu, lieka lieka chromatografinės kolonėlės apačioje adsorbavę ant silikagelio paviršiaus [11] [2].

Šiuo metodu nustatyta atskirų skirtingo tipo bitumo komponentų procentinė sudėtis pateikiama 3-me paveiksle. Kiečiausiame 20/30 bitume nustatyta, kad asfaltenų kiekis yra didžiausias, kuris mažėja didėjant bitumo penetracijos vertei. Mažiausias kiekis bitume aptikta sočiųjų angliavandenilių, o didžiausias - dervų. Aromatinių angliavandenių kiekis didėja bitumui minkštėjant t. y. didėjant penetracijos vertei.



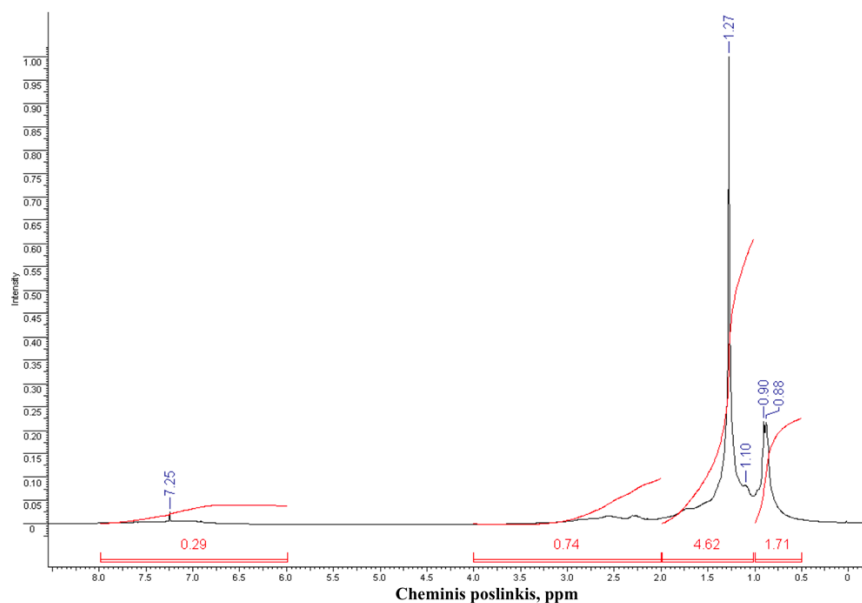
3 pav. Skirtingos markės bitumo kompozicinė sudėtis [2]

1.4. Bitumo ¹H BMR

Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopijos būdu atlikta 100/130 bitumo ir bitumo komponentų analizė. Bandymo rezultatai pateikti 1 lentelėje. Užrašytame BMR protonų spektre (4 pav.) matomi intensyvūs signalai ties 1,27, 0,9 ir 0,88 cheminiais poslinkiais (m.d.), kuriuos galima priskirti CH₂- ir CH₃- grupių protonų rezonansui. Silpni signalai 2,0 - 4,0 m.d. srityje ir 7,25 m.d. priskiriami aromatinių angliavandenilių protonams. Nebuvo signalo 4,0 - 6,0 m.d. srityje, tai reiškia, jog bitume nėra nesočiųjų angliavandenilių. Analizuojant bitumo komponentų rezultatus nustatyta, kad didžiausi poslinkiai buvo 1,0 - 2,0 m.d. srityje angliavandenilių, o 2,0 - 4,0 ir 6,0 - 8,0 m.d. srityse – asfaltenų, tai patvirtina, jog asfaltenų struktūroje aromatinių junginių yra daugiausia [12].

2 lentelė. Bitumo ir bitumo komponentų ¹H BMR duomenys [12]

Struktūriniai elementai	Cheminių poslinkių intervalai, ppm	Bitumas	Bitumo komponentai		
			Asfaltenai	Dervos	Angliavandeniliai
H _γ	0,5-1,0	1,71	1,7	1,65	1,78
H _β	1,0-2,0	4,62	3,07	3,96	5,08
H _α	2,0-4,0	0,74	1,06	0,88	0,53
H _{ar}	6,0-8,0	0,29	0,66	0,35	0,18



4 pav. ¹H BMR bitumo spektras [12]

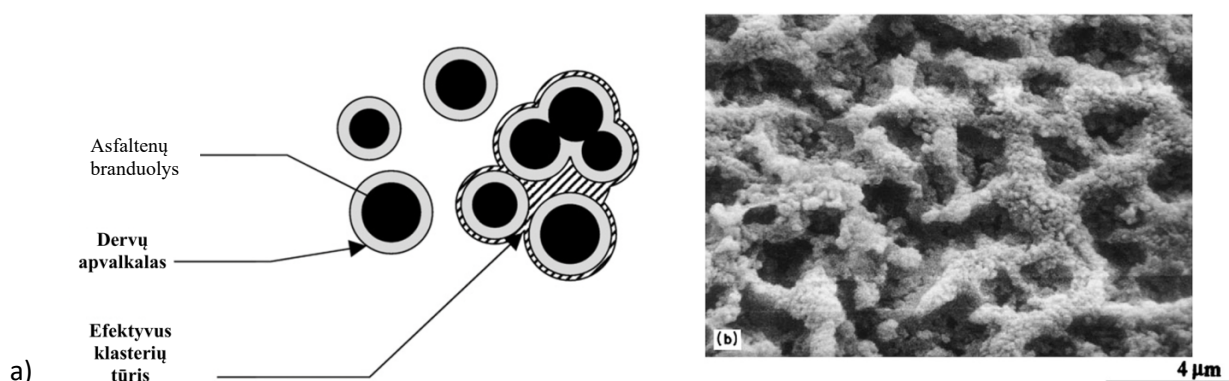
1.5. Bitumo struktūra

A. Rosingeris 1914 m. pirmasis pasiūlė bitumo struktūrą vadinti koloidine sistema. Tačiau pirmą kartą bitumą kaip koloidinę sistemą apibūdino F. J. Nellensteyn, o galiausiai P. Pfeiferis paaiškino bitumo reologinių savybių skirtumus zolių ir gelių struktūrų įtaka. Bitumo koloidinę struktūrą sudaro asfaltenų micelės disperguotos maltenų terpėje [4], [21].

Pagal asfaltenų pasiskirstymą bitume išskiriamos tokios pagrindinės struktūros:

- Zolio – asfaltenų dalelės pilnai apgaubtos aromatiniais angliavandeniliais ir derva (5 a pav.). Asfaltenų micelės pilnai disperguotos bitume ir tarpusavyje nesąveikauja. Tokia struktūra leidžia asfaltenų micelėms laisvai judėti bitume. Zolio tipo mikrostruktūros bitumas pasižymi Niutono skysčio savybėmis;

- Gelio – asfaltenu micelės sudaro nenutrūkstamą tinklą (agregatą), o šio tinklo ertmės užpildytos dervomis ir aromatiniais angliavandeniliais (5 b pav.). Gelio struktūrą sudaro bitumas, turintis daug asfaltenu.
- Zolio-Gelio struktūra – tai tarpinė grandis tarp zolio ir gelio struktūrų ir yra viena iš dažniausiai pasitaikančių struktūrų bitume.



5 pav.) Supaprastintas bitumo koloidinės struktūros vaizdas; b) Gelio struktūros bitumo SEM nuotrauka [4]

1.6. Termoplastiniai polimerai

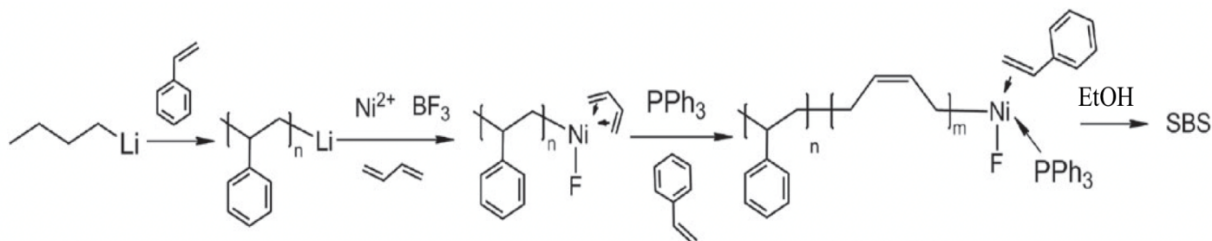
Naudojant termoplastinius elastomerus galima keisti bitumo cheminę sudėtį, fizikines bei mechanines savybes. Modifikuojant siekiama, kad asfaltas su modifikuotu bitumu aukštesnėje temperatūroje išlaikytų standumą, vidutinėje – tamprumą, o žemesnėje – paslankumą. Kelių tiesyboje dažniausiai naudojami sintetintais polimerais modifikuoti bitumai, kuriuos tikslinga naudoti asfalto dangų įrengimui. Sintetiniai polimerais modifikuoti bitumai lyginant su nemonifikuotais bitumais pasižymi geresnėmis savybėmis bei turi ilgesnį asfalto dangos funkcionavimo laikotarpį [13], [10]. Gerinant bituminių rišiklių savybes sintetiniai polimerai naudojami dviem aspektais: sukuriant pasyvias dispersines ir aktyviai reaguojančias sistemas. Pirmuoju atveju plačiausiai naudojami funkcinėmis grupėmis nepasižymintys polimerai: poli(stireno-*blok*-butadieno) guma (SBR), poli(stireno-*blok*-butadieno-*blok*-stirenas) (SBS) ir polietilenas (PE).

Stireno-butadieno-stireno kopolimerai yra termoplastiniai elastomerai dėl savo savybių yra patys populiariausi ir dažniausiai naudojami bitumo modifikavimui. SBS polimeras yra trijų blokų kopolimeras, turintis kietų polistireno (PS) domenų ir lanksčių polibutadieno (PB) segmentų. Polistireno stiklėjimo temperatūra $T_g = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$, o polibutadieno $T_g = -80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [7]. Galiniai polistireno segmentai suteikia stiprį, o viduriniai butadieno segmentai – elastinių savybių. Stiprio ir elastiškumo kombinacija suteikia SBS polimerais modifikuotam bitumui atsparumą liekamosioms deformacijoms

bei sumažina nuovargio plyšių formavimąsi ir plyšių susidarymą esant žemai temperatūrai [14]. Bitumo suderinamumui su polimeru svarbi bitumo komponentinė sudėtis. Didėjant aromatinių angliavandenilių ir mažėjant asfaltenu kiekiui – SBS kopolimeras geriau suderinamas su bitumu t.y. nevyksta fazinė atskirtis. Bitumo - polimero sumaišymo aukštoje temperatūroje metu polistireno blokai minkštėja, atsilaisvina π - π ryšiai tarp aromatinių žiedų ir polimeras pasiskleidžia bitume.

Norint padidinti tarp bitumo ir polimero fazių stabilumą, buvo kuriami reaktyvus polimerai, kurie galėtų reaguoti su asfaltenu molekulių funkcinėmis grupėmis. Žymiausi šios klasės atstovai: polivinilacetatas poli(butilakrilato-*stat*-etileno) kopolimerai ir poli(glicidilmetakrilato-*stat*-butilakrilato-*stat*-etileno) terpolimerai.

Anijoninė polimerizacija plačiausiai naudojama pramoninėje SBS sintezėje. Šios polimerizacijos būdu gauti kopolimerai turi mažą molekulinės masės pasiskirstymą ir butadieno segmentų 1,4-sujungimo tipą. Reakcija vykdoma inertinių dujų atmosferoje, polistireno (PS) bloko polimerizacijai naudojamas butylličio iniciatorius, kuris disocijuoja į jonus ir susidarę karboanijonai reaguoja su stirenu. PS blokui užaugus, į reakcijos mišinį įvedamas nikelio naftenatas ir boro trifluorido eteratas, kurie naudojami kaip iniciatoriai polibutadieno (PB) bloko sintezėje. Po šios reakcijos į PS-PB kopolimero mišinį įpilamas trifenilfosfinas ir stirenas, vyksta trečiojo (PS) bloko sintezė. Reakcijos nutraukimui naudojamas etanolis [15].

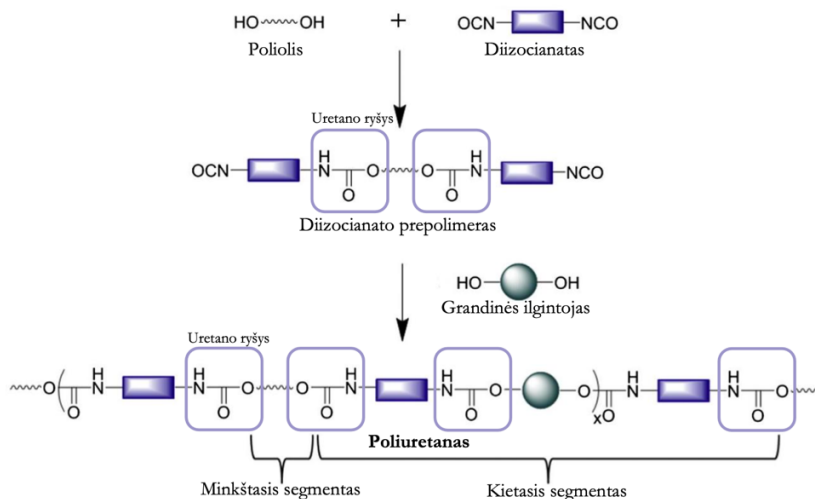


6. pav. SBS kopolimero sintezės schema [15];

1.7. Bitumo modifikavimas naudojant termoplastinius poliuretano polimerus

Poliuretanoi (PU) – tai adicijos būdu gaunami polimerai, plačiai naudojami daugelyje sričių (dangos, elastomerai, klijai, hermetikai ir kt.). Poliuretanų sintezė, tai egzoterminis procesas susidedantis iš dviejų etapų. Pirmo etapo metu vyksta sąveika tarp poliolių ir izocianatų, turinčių dvi ar daugiau reaktyvių izociano grupių, kurios sąveikauja su poliolių hidroksi- funkcinėmis grupėmis (7 pav.). Pirmos stadijos metu imamas izocianato perteklius, todėl susidariusio prepolimero (oligouretano) grandinių galuose yra reaktyvios izocianatogrupės. Antrame etape prepolimeras reaguoja su grandinės ilgintoju (dažnai tai kitokios sandaros poliolis, nei buvo naudojamas pirmame etape) ir galutinai susiformuoja poliuretanas [16]. Susintetintą poliuretaną, pagal molekulinės

grandis, galima apibūdinti kaip kopolimerą sudarytą iš minkštųjų ir kietųjų segmentų. Minkštieji segmentai sudaryti iš mažai polinių poliolių grandinių. Kietieji segmentai – tai diizocianato ir grandinės ilgintojo fragmentai. Pakeitus molekulių grandinių santykį ar tipą, gali susidaryti skirtingų fizikinių ir mechaninių savybių poliuretaniai. Minkštieji segmentai suteikia elastingumą, o kietieji – standumą ir kitas geras mechanines savybes [16], [17].

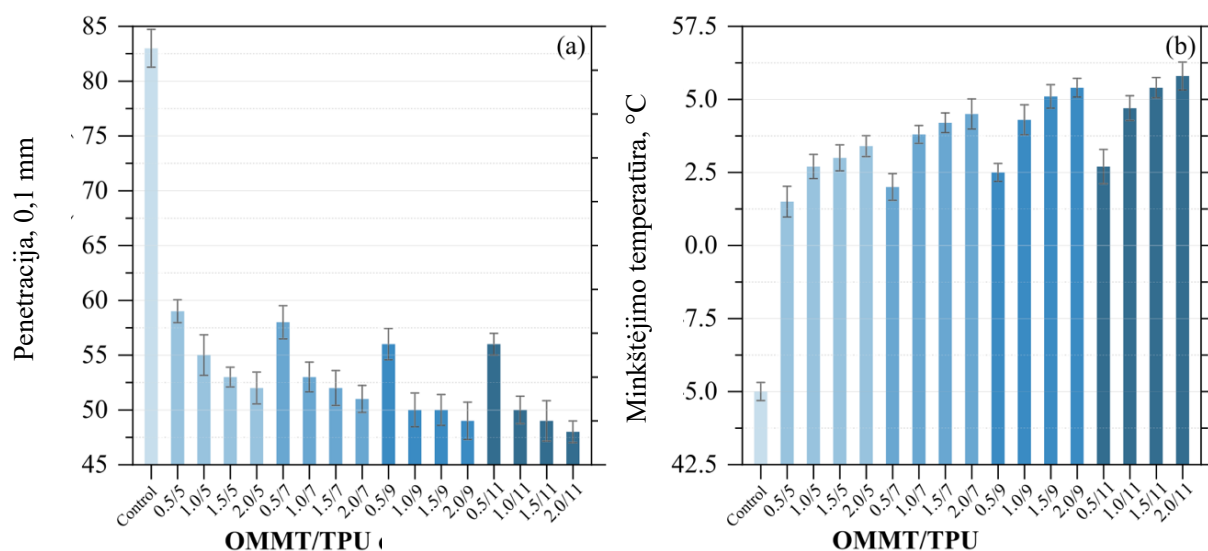


7 pav. Poliuretano sintezės schema [18]

Stipriai polinės karbamato grupės PU struktūroje lemia didelę kietųjų segmentų kohezinę energiją t.y. kuo didesnė ši energija tuo stipresnis molekulinis poliškumas, didesnis PU standumas, kietumas ir aukštesnė minkštėjimo temperatūra. Minkštieji segmentai, turintys silpną poliškumą, sudaro minkštųjų segmentų mikrofazės sritis, kurios yra termodinamiškai nesuderinamos su didelio polingumo kietaisiais segmentais, todėl mikrolygmenyje gaunama dvifazė PU struktūra, kuri ir lemia išskirtines tokio kopolimero savybes [19]. Esant skirtingai minkštųjų-kietųjų segmentų kombinacijai, gaunami skirtingo lankstumo PU gaminiai, t. y. nuo labai minkštų ir lanksčių iki labai kietų. Termoplastiniais poliuretaniais modifikuojant bitumus, turi būti atsižvelgiama į minkštųjų-lietųjų segmentų santykį [19].

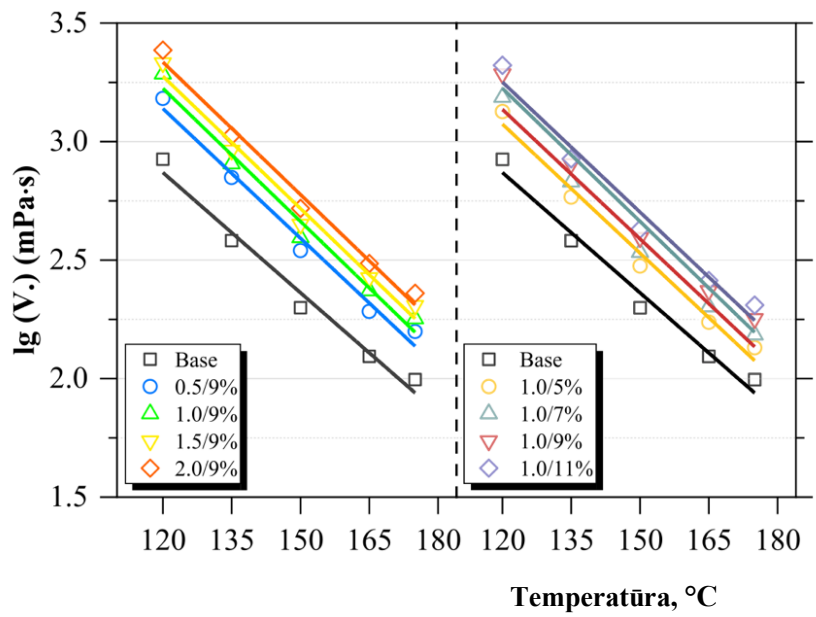
Toliau bus pateikiami rezultatai iš mokslinio straipsnio [20], kuriame 80/100 markės bitumas modifikuojamas su TPU, susintetinto iš 2,4-toluendiizocianato ir 1,4-butandiolio, kurio grandinės ilginimui buvo naudojamas 3,3-dichlor-4,4-diaminodifenilmetanas (MOCA). Į bitumą įvesta 5 iki 11 % šio TPU. Stabilizatoriumi, pagerinančiu polimerais modifikuotų rišiklių stabilumą, buvo naudojamas organofilinis montmorilonitas (OMMT), kurio kiekis mišinyje buvo didinamas nuo 0,5 iki 2,0 %. 8 pav. pateikiami modifikuoto bitumo fizikinių savybių rezultatų kitimas esant skirtingam OMMT/TPU santykiui. Pradinio bitumo penetracijos vertė – 82,7 dmm; OMMT kiekį didinant nuo

0,5 iki 2,0 %, penetracijos vertė sumažėjo nuo 59,0 iki 52,3 dmm. Analogiški rezultatai gaunami didinant TPU kiekį mišinyje. Nuo OMMT/TPU santykio priklauso ir modifikuoto bitumo minkštėjimo temperatūra: jei pradiniam bitumui ji buvo 45,0 °C, tai didinant OMMT/TPU, ji palaipsniui augo. Aukščiausia minkštėjimo temperatūra gaunama su 2,0/11 % ir yra lygi 55,8 °C. TPU molekulės absorbuoja lengvuosius bitumo kompozitus išbrinksta ir pasiekia įsotinimą, todėl tolesnis TPU kiekio padidėjimas turi santykinai nedidelį poveikį minkštėjimo temperatūros didėjimui. Organofilinis montmorilonitas pasklinda rišiklio matricoje, sumažindamas TPU molekulių judrumą, taip sukurdamas ir stabilizuodamas tridimensinę sistemą [20], [21].



8 pav. Modifikuoto bitumo penetracijos a) ir minkštėjimo temperatūros b) kitimas nuo įvesto OMMT/TPU kiekio % [20]

Modifikuotų bituminių rišiklių dinaminės klampos priklausomybės nuo temperatūros ir OMMT/TPU santykio pateikiamos 8 pav. Jose matyti, kad dinaminė mišinių klampa mažėjo nepriklausomai OMMT/TPU santykio mišinyje. Gryno bitumo klampa buvo mažesnė negu su polimeru ir priedu modifikuoto bitumo. Didėjant OMMT/TPU kiekiams rišklyje klampos pokyčiai nebuvo dideli, o didžiausia klampa nustatyta mišiniui, turinčiam 2,0 % OMMT ir 11% TPU [20], [22].



9 pav. Modifikuoto bitumo klamos priklausomybė nuo temperatūros [20]

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1. Cheminiai reagentai ir tirpalai

Ekperimentiniams tyrimams bei bitumo modifikacijoms buvo naudotos šios medžiagos bei reagentai:

- **Bitumas** (AB „Orlen Lietuva“, partijos pagaminimo data : 2019-11-04):

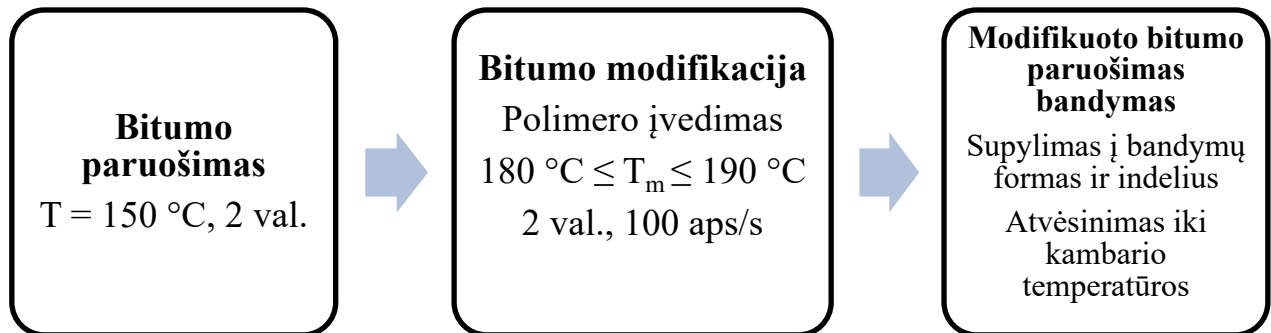
Rodiklis	Bitumas	
	50/70	70/100
Penetracija, dmm	65	86
Minkštėjimo temperatūra, °C	48	47
Dinaminė klampa esant 60 °C, Pa·s	182	159
Kinematinė klampa esant 135 °C, mm/s ²	357	342
Trapumo temperatūra	-20	-16
Tankis, kg/m ²	1019	1023

- Polimerai: **SBS** (poli(stireno-*blok*-butadieno-*blok*-stireno)) kopolimeras (SBS 401), radialinės struktūros, stireno kiekis – 31 masės %, Kumho Petrochemical (Kinija); **SIS** (poli(stireno-*blok*-izopreno-*blok*-stireno)) kopolimeras (SIS 1105), linijinės struktūros, St:IS=15:85 masės %, Shanghai Yiluyuan Road Bulding Materials (Kinija); **RET** (poli(glicidilmetakrilato-butylakrilato-etileno) terpolimeras (ELVALOY 4170), linijinės struktūros, BA = 20 masės %, GMA = 9 masės %, DuPont; **PE** (perdirbto polietileno granulės), 0,921 – 0,933 g/cm³, Ecoplasta (Lietuva);
- Distiliuotas vanduo.

2.2. Eksperimento metodika

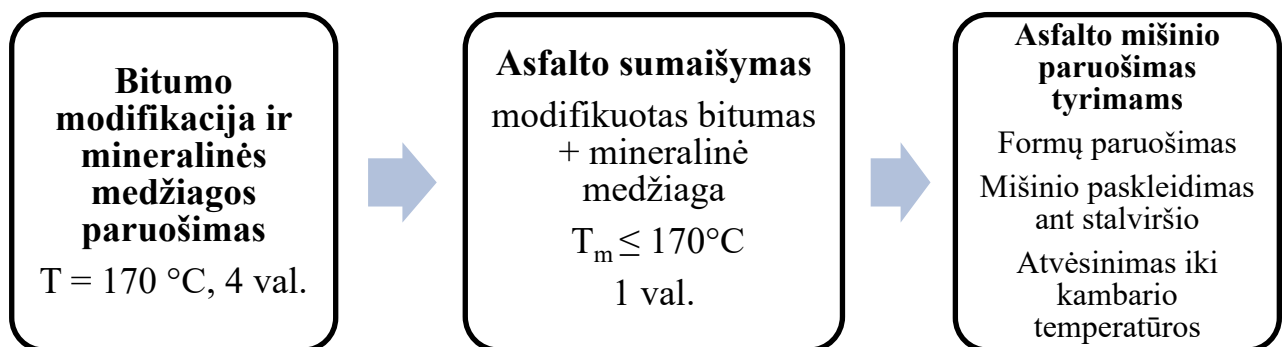
Bitumo modifikacijai buvo parinkti vieno gamintojo dviejų rūšių kelių bitumas 50/70 ir 70/100, atitinkantys „Automobilių kelių bitumų ir polimerais modifikuotų bitumų techninių reikalavimų aprašo TRA BITUMAS 08/14“ reikalavimus. Bitumo modifikacija prasideda nuo bitumo paruošimo: krosnyje bitumas sušildomas iki 150 °C temperatūros ir šioje temperatūroje išlaikomas 2 val. Po sušildymo bitumo mėginys perkeliamas ant kaitinimo elemento, įvedamas apskaičiuotas polimero kiekis nuo bitumo masės, nuleidžiamas maišytuvas ir įstatomas termometras. Mišinys maišomas 100

aps/s sukimosi dažniu, 2 val. $180\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_m \leq 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrų diapazone. Po modifikacijos mišinys supilamas į bandymų formas ir indelius, kurie atvėsunami iki kambario temperatūros ir daromi tyrimai pagal bitumo bandymų standartus.



10 pav. Bitumo modifikavimo schema

Asfalto mechaninėms savybėms tirti buvo pasirinktas MA 11 S markės mišinys. 11 pav. pateikiama mišinio paruošimo schema. Krosnyje iki $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūros pagal mišinio sudėtį kaitinamos skirtingų frakcijų mineralinės medžiagos ir modifikuotas bitumas. Po 4 val. kaitinimo mineralinės medžiagos pasveriamos pagal mišinio sudėtį, įvedamas modifikuotas bitumas ir mišinys maišomas asfalto mišinių maišyklėje 1 val. $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Po sumaišymo viena dalis mišinio paskleidžiama ant stalviršio taip, kad mineralinės medžiagos nebūtų sukibusios, o kita dalis supresuojama maršalo presu. Mėginiai atvėsunami iki kambario temperatūros ir atliekami bandymai pagal asfalto mišinių standartus.



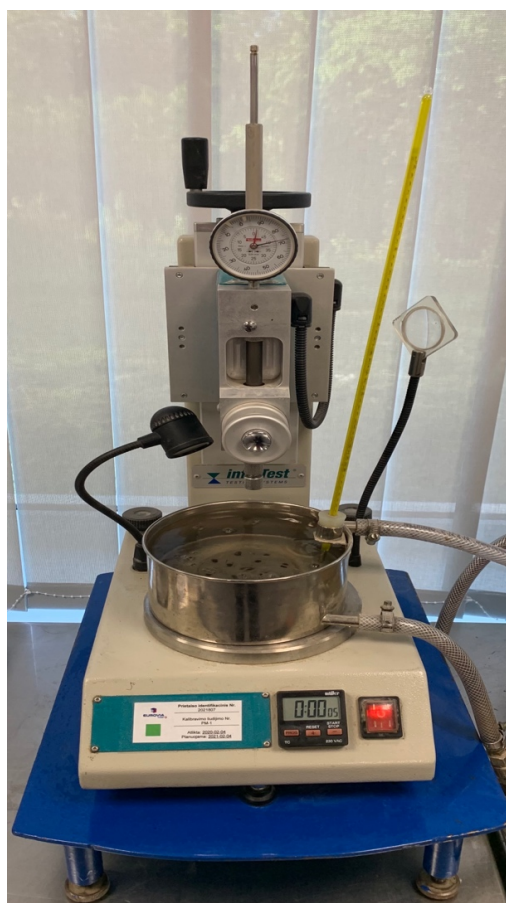
11 pav. Asfalto maišymo schema

2.3. Aparatūra ir priemonės

Bitumo penetracijos nustatymo bandymai atlikti pagal standarto LST EN 1426:2015 reikalavimus 25 °C temperatūroje termostatuojamoje vonelėje. Bandymai atlikti adatos penetracijos prietaisu (12 pav.), nustatant 5 s 100 g svorio adatos įsmigimo į bitumą gylį 3 kartus ir apskaičiuojant aritmetinį matavimų vidurkį. Apskaičiuojamas bitumo penetracijos indeksas (I_p), kuris parodo bitumo jautrumą temperatūrai:

$$I_p = \frac{20 T_{SP} + 500 \log(\text{Pen}_{25}) - 1952}{T_{SP} - 50 \log(\text{Pen}_{25}) + 120} \quad (1)$$

čia Pen_{25} – bitumo penetracija pagal adatos įsmigimo gylį 0,1 mm 25 °C temperatūroje; T_{SP} – bitumo minkštėjimo temperatūra, nustatyta žiedo ir rutulio metodu, °C. Penetracijos indeksas yra bedimensis dydis.



12 pav. Penetrometras

Bitumo minkštėjimo temperatūros nustatymo bandymai atlikti žiedo rutulio metodu pagal standarto LST EN 1427:2015 metodiką. Bandymams buvo naudojamas automatinis prietaisas Infracast 20-2200 (13pav.), temperatūros kilimo greitis 5 °C/min.

Bitumo sukibimo su mineralinėmis medžiagomis nustatymas atliktas pagal standartą LST EN 12697-12:2020. Butelių sukimo prietaisas Frowäg 1.531. Kaip mineralinė užpildas buvo naudota granito skaldos frakcija 8/11. Butelių sukimo greitis 50 aps/min, sukimo trukmė 24 val.



13 pav. Minkštėjimo temperatūros nustatymo prietaisas

Modifikuoto bitumo tampriosios atstato bandymai atlikti su duktilometru Frowäg 1.722 (14 pav.) pagal standarto LST EN 13398:2018 metodiką 25 °C temperatūroje, bandinių tempimo greitis 50 mm/min, ištempimo ilgis 200 mm.



14 pav. Duktilometras

Asfalto mišinio oro tuštymių kiekis nustatytas pagal standarto LST EN 12697-2:2019 metodiką ir apskaičiuojamas kaip:

$$V_m = \frac{\rho_m - \rho_b}{\rho_m} \times 100 \% \text{ (tūrio)} \quad (2)$$

čia ρ_m – mišinio didžiausias tankis (kg/m^3); ρ_b – bandinio tariamasis tankis (kg/m^3);

Didžiausias tankis – bituminio mišinio be oro tuštymių vienetinė tūrio masė, esant tam tikrai bandymo temperatūrai. Mišinio didžiausias tankis nustatytas pagal standarto LST EN 12697-5:2019 A tūrinio metodo reikalavimus. Asfalto mišinys ir piknometrai pasveriami, užpildomi distiliuotu vandeniu ir vakuumuojami 1 val., piknometrai perkeliama į termostatinę vonelę ir laikomi 1 val. $22\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, ant piknometrų uždedami antgaliai ir pasveriami. Skaičiavimams naudota formulė:

$$\rho_m = \frac{m_2 - m_1}{10^6 \times V_p - (m_3 - m_2) / \rho_w} \quad (3)$$

Čia m_1 – sauso bandinio masė, g; m_2 – piknometro masė su antgaliu ir banduomuoju mėginiu, g; m_3 – piknometro masė su antgaliu, banduomuoju mėginiu ir vandeniu, g; V_p – piknometro tūris, m^3 ; ρ_w – vandens tankis 22 °C, Mg/m^3 ;

Tariamasis tankis – bandinio su oro tuštymėmis vienetinė tūrio masė, esant tam tikrai bandymo temperatūrai. Bandinio tariamasis tankis nustatytas pagal standarto LST EN 12697-6:2020 B procedūros reikalavimus. Asfalto bandinys tankinamas smūginiu tankintuvu du kartus po 50 smūgių, tankinimo temperatūra 170 °C. Atvėsinti asfalto kernai pasveriami ir perkeliama į termostatinę vonelę ir laikomi 1 val. 22 °C temperatūroje. Toliau pasveriami vandenyje ir ore – prieš tai nusausinus paviršių. Tankis apskaičiuojamas pagal formulę :

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_w \quad (4)$$

Čia m_1 – sauso bandinio masė, g; m_2 – bandinio masė vandenyje, g; m_3 – prisotinto vandens ir nusausintu paviršium bandinio masė, g;

Jautrumas vandeniui nustatytas pagal LST EN 12697-12:2019 standartą, išreikiamas kaip tempiamojo stiprio koeficientas, apskaičiuotas kaip drėgnųjų ir sausųjų stiprių santykis. Apskaičiuojamas pagal formulę :

$$ITSR = \frac{ITS_w}{ITS_d} \times 100 \quad (5)$$

čia ITS_w – drėgnojo pogrupio netiesioginio tempiamojo stiprio vidurkis, kPa; ITS_d – sausojo pogrupio netiesioginio tempiamojo stiprio vidurkis, kPa;

Netiesioginis tempiamasis stipris (ITS) – didžiausias tempimo įtempis, kurį įgauna cilindrinis bandinys, apkrautas norminėje bandymo temperatūroje ir nurodytu bandymo preso stūmoklio slinkties greičiu. Šis dydis nustatomas pagal standartą LST EN 12697-23:2018. Asfalto bandiniai buvo suformuoti smūginiu tankintuvu, du kartus po 35 smūgius, tankinimo temperatūra 170 °C. Bandiniai atvėsunami iki kambario temperatūros, viena grupė bandinių perkeliama į termostatinę vonelę ir laikomi 72 val. 22 °C temperatūroje. ITS apskaičiuojamas pagal formulę:

$$ITS = \frac{2P}{\pi DH} \cdot 1000 \quad (6)$$

čia P – bandinio didžiausia apkrova, N; D – bandinio skersmuo, mm; H – bandinio aukštis, mm;

Bitumo UV poveikio tyrimui TSRS gamybos PRK 400 W vidutinio slėgio gyvsidabrio lempa, atstumas iki mėginio 20 cm, švitinimo laikas 10 val., 1 g bitumo bandinys užlašinamas ant stikliuko, pašildomas krosnyje 150 °C temperatūroje 15 min., vėliau atvėsinamas iki kambario temperatūros.

Bitumo ^1H BMR spektrai užrašyti su Bruker 400 Ascend 400 MHz BMR spektrometru. Tyrimui buvo naudotas CDCl_3 tirpiklis.

Bitumo homogeniškumui tirti buvo naudojamas optinis mikroskopas Olympus BX 51, nuotraukos gautos ir apdorotos su Image Pro Express 6.3 programa.

Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopijos būdu nustatyta bandinių paviršiuje esančios funkcinės grupės. Spektrams užrašyti naudotas PERKIN-ELMER Frontier spektrometras. Skenavimo parametrai: diapazonas 550÷4000 cm^{-1} , 8 skenavimai, 2 cm^{-1} skiriamoji geba.

Bitumo termogravimetrinė analizė buvo Perkin Elmer STA6000. Naudojamas 0,180 ml tūrio aliuminio oksido tiglis. Naudotos dujos: oras (1,2 l/val), Bandinio temperatūra nuo kambario temperatūros iki 950 °C keliami 10 °C/min greičiu.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Modifikuotų bitumų fizikinių savybių įvertinimas

3 lentelė. Penetracijos, minkštėjimo temperatūros ir penetracijos indekso rezultatai, po 2 val. modifikavimo 180 °C temperatūroje;

Polimeras	Savybė	Polimero kiekis mišinyje, %			
		0	1,5	2,5	3,5
50/70					
SBS	Penetracija (25°C, dmm)	64,5	55,4	50,9	47,3
RET			62	55,3	49,6
PE			49,3	47,2	43,4
SIS			62,7	60,1	58,7
SBS	Minkštėjimo temperatūra, °C	48,3	51,2	55,3	66
RET			56	59,5	62,3
PE			50,1	52	56,2
SIS			49,2	50,5	51,5
SBS	Penetracijos indeksas PI	-1,044	-0,669	0,082	2,009
RET			0,743	1,184	1,453
PE			-1,212	-0,850	-0,098
SIS			-0,874	-0,644	-0,454
70/100					
SBS	Penetracija (25°C, dmm)	85,5	72,5	66,2	60,5
RET			80,5	76,5	66,4
PE			69,6	65,3	56
SIS			82,3	79,4	77,6
SBS	Minkštėjimo temperatūra, °C	45,8	48,2	50,4	64,1
RET			52,8	56	60,3
PE			47,3	49,1	51,4
SIS			46,9	47,7	49,6
SBS	Penetracijos indeksas PI	-1,012	-0,769	-0,423	2,325
RET			0,734	1,342	1,851
PE			-1,127	-0,798	-0,594
SIS			-0,792	-0,661	-0,201

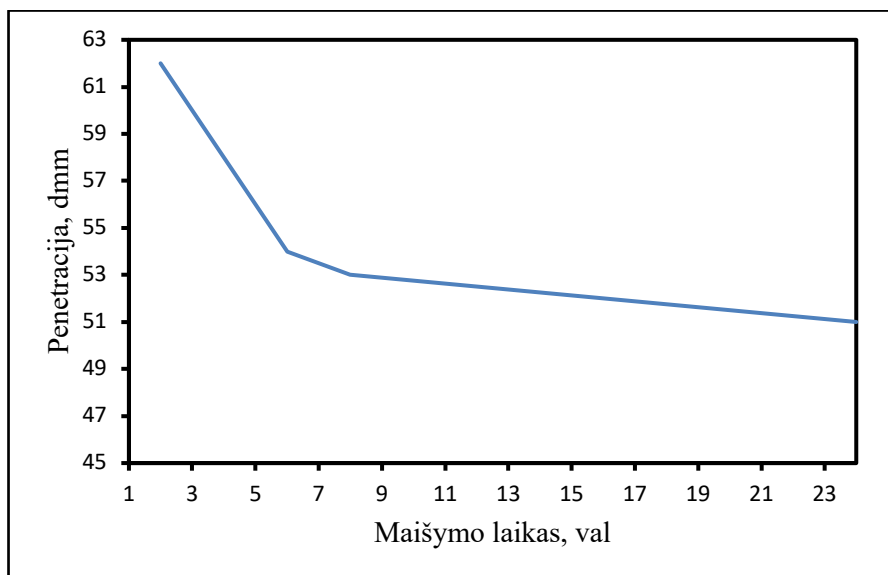
Nepriklausomai nuo darbe naudotos bitumo markės ir modifikuojančio sintetinio polimero tipo, modifikatų penetracija tuo mažesnė, kuo polimerų kiekis buvo didesnis. T.y. polimerų priedai bitumus daro kietesnius. Penetracijos mažiausia vertė pasiekama su PE, o didžiausia – su RET

polimeru. Minkštėjimo temperatūra aukštėja didinant polimerų kiekį mišiniuose, o tai rodo, kad bitumas tampa atsparesnis temperatūros poveikiui. Aukščiausia minkštėjimo temperatūra pasiekama su SBS, o žemiausia – su PE polimeru. Su RET modifikuoto bitumo rezultatams įtakos turėjo modifikacijos trukmė, kuri matomai buvo nepakankama, kad polimero epoksigrupės spėtų sureaguoti su bitumo molekulėmis. Prasti rezultatai buvo gauti ir su SIS kopolimeru dėl mišinio nehomogeniškumo, kurį lėmė prastas SIS tirpumas bitume. Kadangi SBS bitume disperguojasi gerai, o SIS – blogai, akivaizdu, kad poliizopreno grandys ir bitumas nėra gerai suderinami.

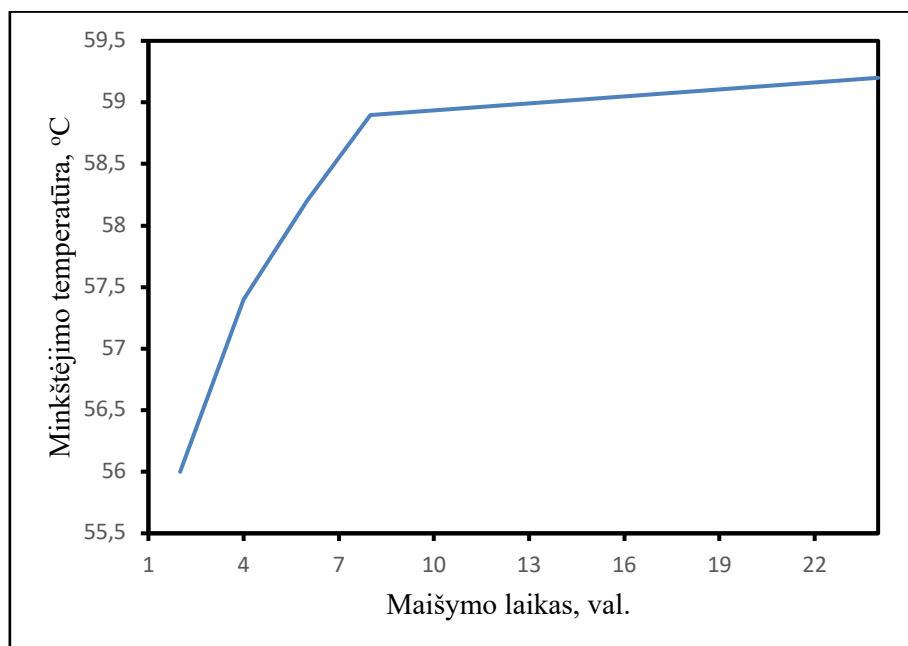
Kuo mažesnis penetracijos rodiklis, tuo bitumas greičiau keičia savo konsistenciją kintant temperatūrai, t. y. tuo bitumas jautresnis temperatūros pokyčiui. Abiems pradiniam bitumams (tiek 50/70, tiek ir 70/100) penetracijos vertės yra panašios ir siekia apie -1,0. Tuo tarpu panaudojus sintetinių polimerų priedus ši vertė pakyla, tad gaunamas temperatūros pokyčiui atsparesnis bitumas. Didžiausia ši vertė gaunama su 3,5 % SBS kopolimeru 70/100 (2,325), o mažiausia – su 1,5 % PE polimeru 70/100 (-1,212). Su RET polimeru pasiekama didžiausia vertė esant minimaliam polimero kiekiui.

3.2. RET polimeru modifikuoto bitumo fizikinių savybių priklausomybės nuo maišymo trukmės tyrimas

Pateiktuose paveiksluose (15 pav. ir 16 pav.) vaizduojama 1,5 % RET polimeru modifikuoto 70/100 bitumo penetracijos ir minkštėjimo temperatūros kitimas nuo modifikavimo proceso trukmės. Didžiausias rezultatų kitimas stebimas iki 8 val. maišymo trukmės. Iš rezultatų kitimo galima teigti, jog didžioji dalis aktyviųjų funkcinių grupių sureagavo per pirmas 8 val. nuo modifikacijos pradžios. Lyginant rezultatus po 2 ir 8 val. modifikacijos, penetracijos verčių skirtumas sudaro 9 vienetų, o minkštėjimo temperatūrų skirtumas – 2,9 °C. Todėl akivaizdu, kad lgesnė modifikacijos trukmė lemia geresnį modifikuoto bitumo fizikinių savybių rezultatą, tačiau ji nėra praktiška, jei mintyje turimas asfalto gamybos technologinis efektyvumas.



15 pav. RET polimeru modifikuoto bitumo modifikuoto bitumo penetracijos priklausomybė nuo maišymo trukmės

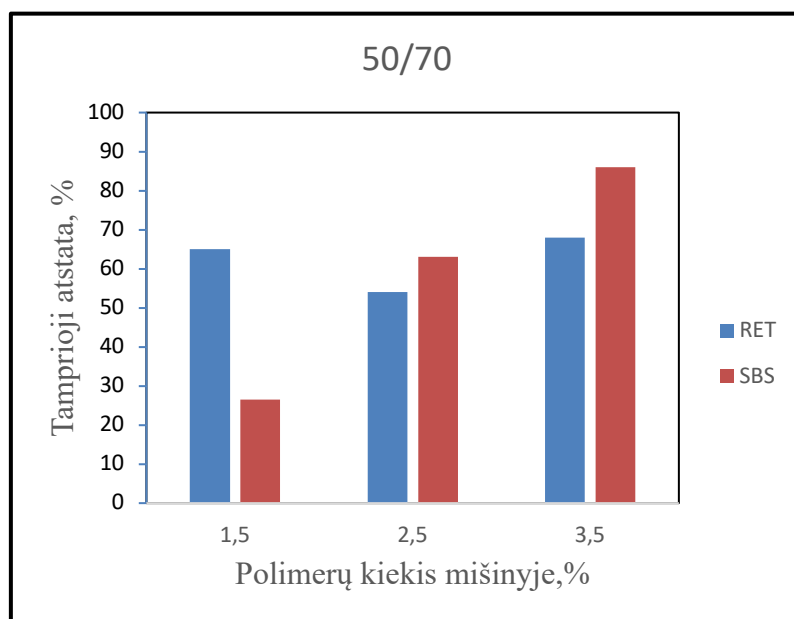


16 pav. RET polimeru modifikuoto bitumo minkštėjimo temperatūros priklausomybė nuo maišymo trukmės

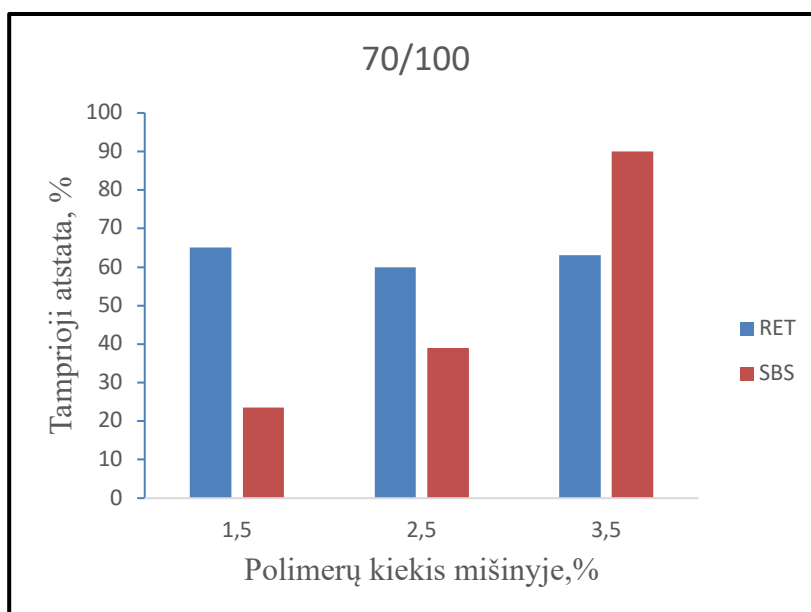
3.3. Modifikuoto bitumo tamprioji atstata

Žemiau pateiktos stulpelinės diagramos vaizduoja bitumų tampriosios atstatos priklausomybes nuo polimerų kiekio mišinyje. SBS polimeru modifikuotų bitumų tamprioji atstata didėja kartu su įvesto polimero kiekiu. Didžiausias elastingumas pasiekiamas su 3,5 % SBS polimero: 50/70 bitumui atstata lygi 86%, 70/100 – 90%. RET polimeru modifikuotų bitumų tamprioji atstata mažai priklausė nuo bitumo tipo ir polimero kiekio ir siekė ~ 60%. Pagal „Automobilių kelių bitumų ir polimerais

modifikuotų bitumų techninių reikalavimų aprašą TRA BITUMAS 08/14“ reikalaujama, kad visų polimerais modifikuotų bitumų tamprioji atstata būtų ≥ 50 %. Tad visi su RET polimeru modifikuoti bitumai tenkina jiems keliamus tampriosios atstatos reikalavimus. Tačiau su SBS polimeru modifikuotas 70/100 bitumas šiuos reikalavimus tenkina tik esant 3,5 % RET, o 50/70 bitumas – esant 2,5 - 3,5 %. Pagal šiuos duomenis geriausias elastines savybes turės su 3,5 % SBS polimeru modifikuoti darbe naudoti bitumai.



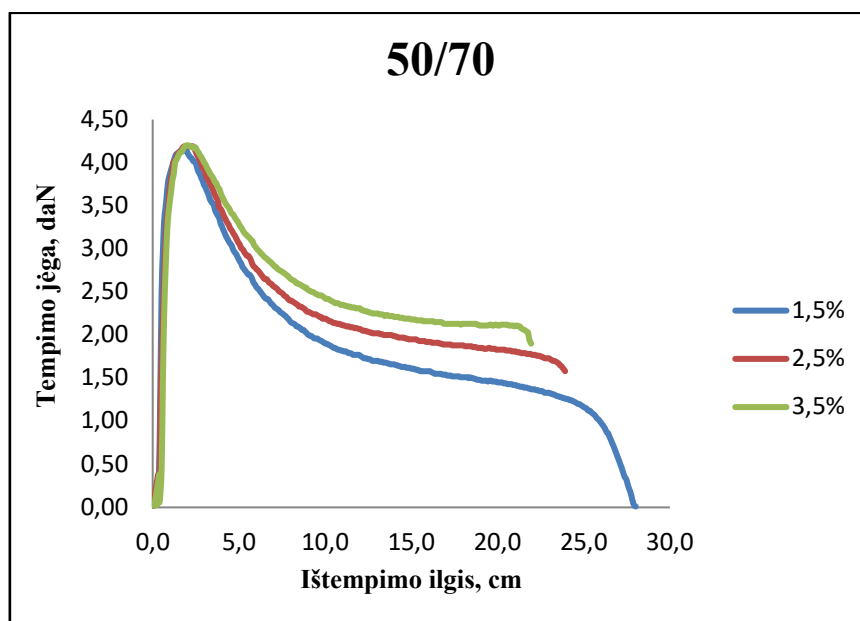
17 pav. Polimerais modifikuoto 50/70 bitumo tampriosios atstatos priklausomybė nuo polimerų kiekio mišinyje



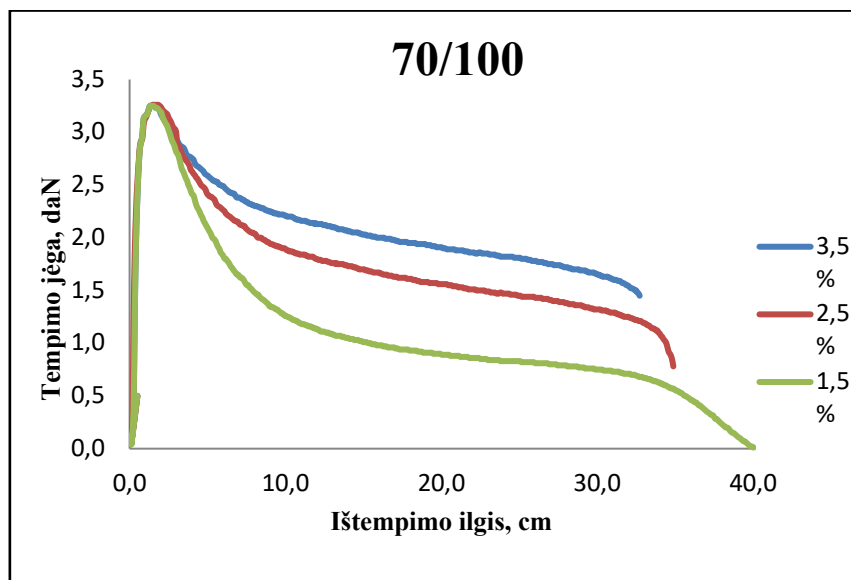
18 pav. Polimerais modifikuoto 70/100 bitumo tampriosios atstatos priklausomybė nuo polimerų kiekio mišinyje

3.4. RET modifikuoto bitumo tempimo jėgos priklausomybės nustatymas

Tempimo jėgos priklausomybių nuo ištempimo ilgio kreivės buvo naudojamas siekiant įvertinti RET polimero įtaką bituminių sistemų deformacijos energijai, esant skirtingiems RET kiekiams. Iš gautų rezultatų, pateiktų 19-20 paveiksluose matome, jog kreivių maksimumo taškai yra artimi vienas kitam, nepriklausomai nuo įvesto polimero kiekio. 70/100 modifikuoto bitumo atveju jėgos maksimumas (33 N) pasiekiamas ties 1,8 cm, o 50/70 bituminės sistemos (42 N) ties 1,9 cm. Polimero kiekis daro įtaką trapijojo trūkio atsiradimui. Įvedus 1,5% RET į 70/100 markės bitumą, trapijojo trūkio nepastebėta. Tačiau polimero kiekį padidinus labiau, toks trūkis atsiranda ties 34,6 ir 32,0 cm (20 pav.). Trapijojo trūkio kitimo priklausomybė nuo RET kiekio stebima ir modifikuotame 50/70 bitume: ištempimo ilgis mažėja nuo 27,7 iki 21,4 cm. Lyginant šiuos parametrus galima padaryti išvadą, kad modifikuota 50/70 bituminė sistema yra mažiau atspari trapijojo trūkio atsiradimui. Šis defektas gali daryti neigiamą įtaką asfaltbetonio dangoms, eksploatuojant žemose temperatūrose dėl bitumo kohezinių savybių sumažėjimo.



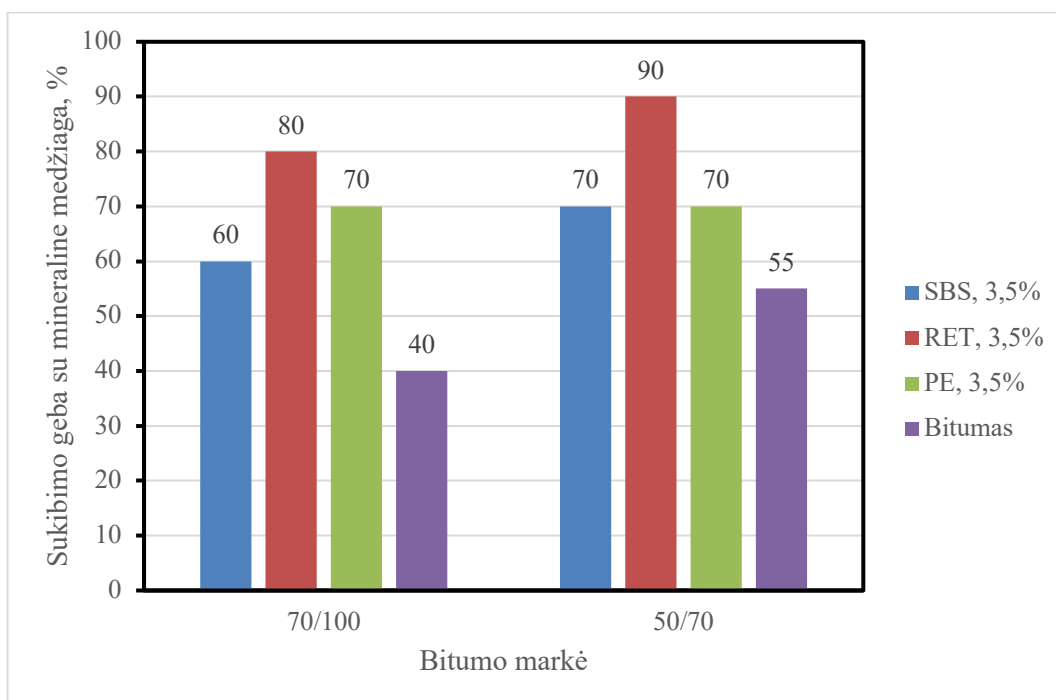
19 pav. Tempimo jėgos priklausomybė nuo ištempimo ilgio, 50/70 modifikuoto bitumo su skirtingu RET polimero kiekiu



20 pav. Tempimo jėgos priklausomybė nuo ištempimo ilgio, 70/100 modifikuoto bitumo su skirtingu RET polimero kiekiu

3.5. Sukibimas su mineraline medžiaga

21 paveiksle vaizduojama mineralinės medžiagos sukibimo gebos priklausomybė nuo modifikavimui naudoto polimero tipo. Geriausiu sukibimu pasižymėjo su RET modifikuoti bitumai. Matomai, dėl polimero struktūroje gausių funkcinių grupių. Žemesnės tipo bitumui šie rezultatai yra ir dar geresni. Lyginant nmodifikuotą ir modifikuotą bitumą tarpusavyje – visi tirti polimerai pagerina sukibimą su mineraline medžiaga.



21 pav. Sukibimo gebos priklausomybė nuo modifikavimui naudoto polimero

3.6. Asfalto dangos jautrumas vandeniui

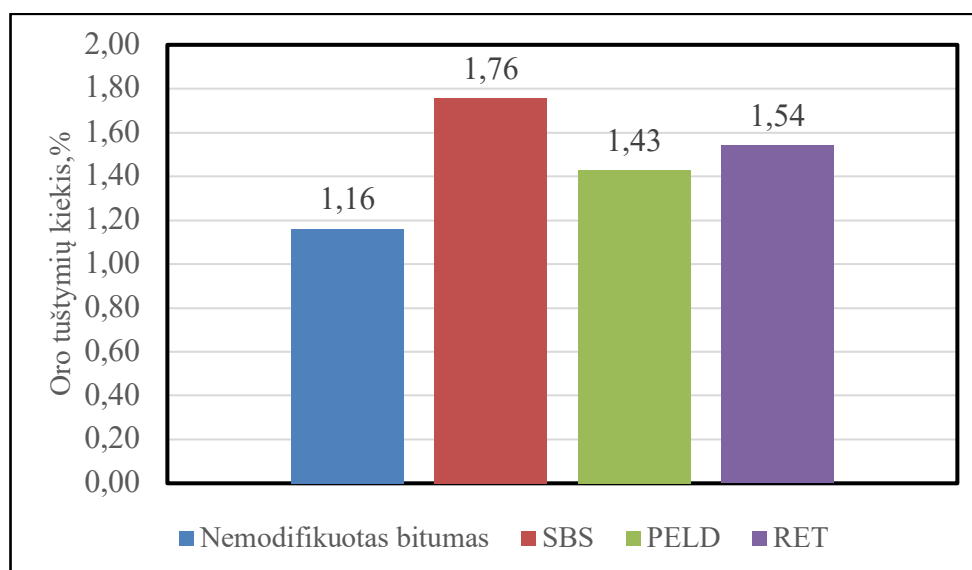
Asfalto mišinio MA 11 S bandinių jautrumo vandeniui rezultatai pateikiami 4 lentelėje. Didžiausias netiesioginis tempiamasis stipris gautas su PE plastomeru, o mažiausias su SBS elastomeru. Lyginant rezultatus tarpusavyje, visos asfalto dangos su modifikuotais bitumais pasižymėjo geresniais rezultatais, nei gautos naudojant paprastą bitumą. PE ir RET įtaka jautrumui vandeniui buvo panaši, o mažiausią įtaką vanduo padarė asfalto dangai naudojant SBS kopolimeru modifikuotą bitumą. Didesni modifikuotų bandinių tempiamojo stiprio koeficientai (ITSR) rodo, jog polimerai didina atsparumą vandeniui ir gerina asfalto dangos kokybę.

4 lentelė. Asfalto bandinių netiesioginis tempiamojo stiprio rezultatai

Vertė	Bandiniai			
	PE	SBS	RET	50/70
ITS _d , kPa	2270,14	1888,51	2027,81	1804,67
ITS _w , kPa	2137,09	1804,34	1918,90	1633,10
ITSR, %	94,14	95,54	94,63	90,49

3.7. Asfalto dangos oro tuštymių kiekis

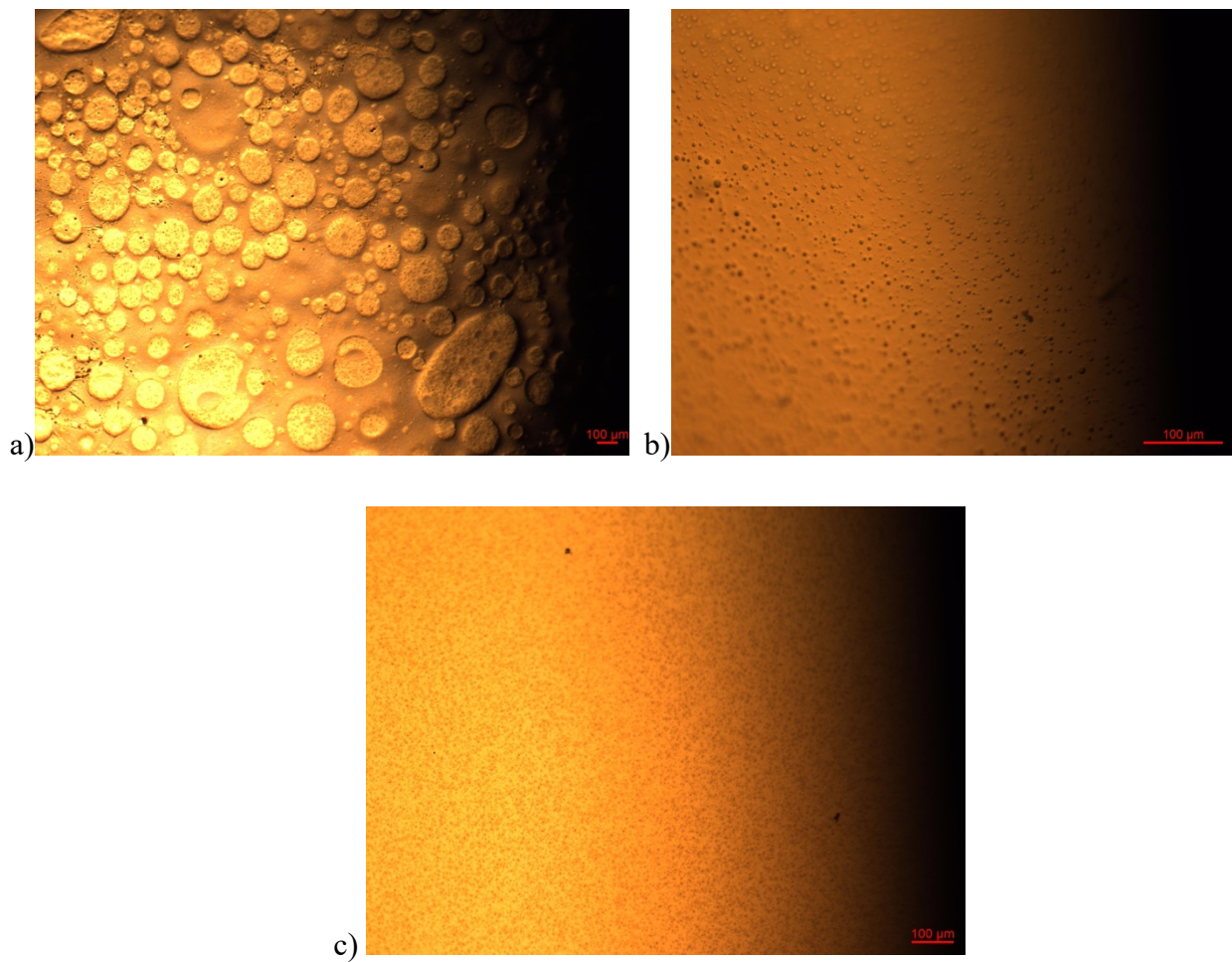
(tabuliacija) Asfalto MA 11 S mišinio oro tuštymių kiekio rezultatai (22 pav.) rodo, kad oro tuštymių kiekis yra didesnis, jei asfaltui gauti naudojami modifikuoti bitumai. Didžiausias oro tuštymių kiekis nustatytas dangai, gautai naudojant SBS polimeru modifikuotą bitumą. Didesnis oro tuštymių kiekis yra teigiamas rezultatas, nes pagerėja dangos vandens drenavimo savybės ir asfalto mišinys tampa atsparesnis provėžų atsiradimui.



22 pav. Modifikuoto bitumo įtaka asfalto oro tuštymių kiekiui

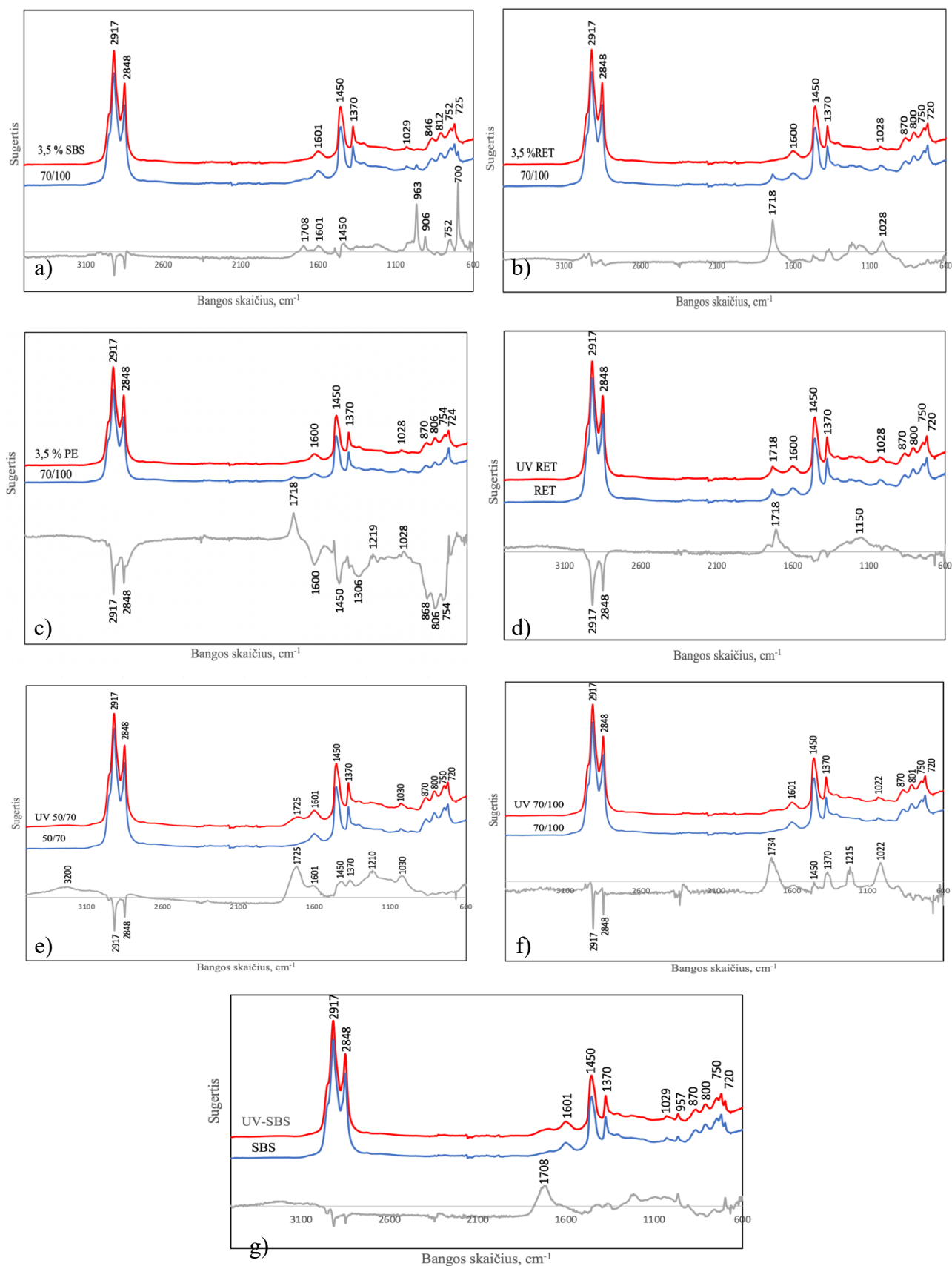
3.8. Bitumo homogeniškumo įvertinimas

Optinio mikroskopo pagalba buvo įvertinama modifikuoto bitumo homogeniškumas. Iš pateiktų nuotraukų matosi, jog su SBS kopolimeru modifikuotame bitume (23 a pav.) vyrauja netaisyklingos formos ir įvairių dydžių sferinės dalelės. RET modifikuotame bitume stebimas tvarkingas polimero pasklidimas (23 b pav.). Po modifikacijos RET bitumo mišinys homogeniškesnis už SBS. Tai lėmė, jog stireno grandys dėl didesnio tarpusavio suderinamumo bitumo vėsinimo metu yra linkusios susijungti į stambesnius agregatus.



23 pav. Bitumo optinio mikroskopijos nuotraukos : a) SBS; b) RET; c) 50/70

3.9. Bitumo FT-IR tyrimas



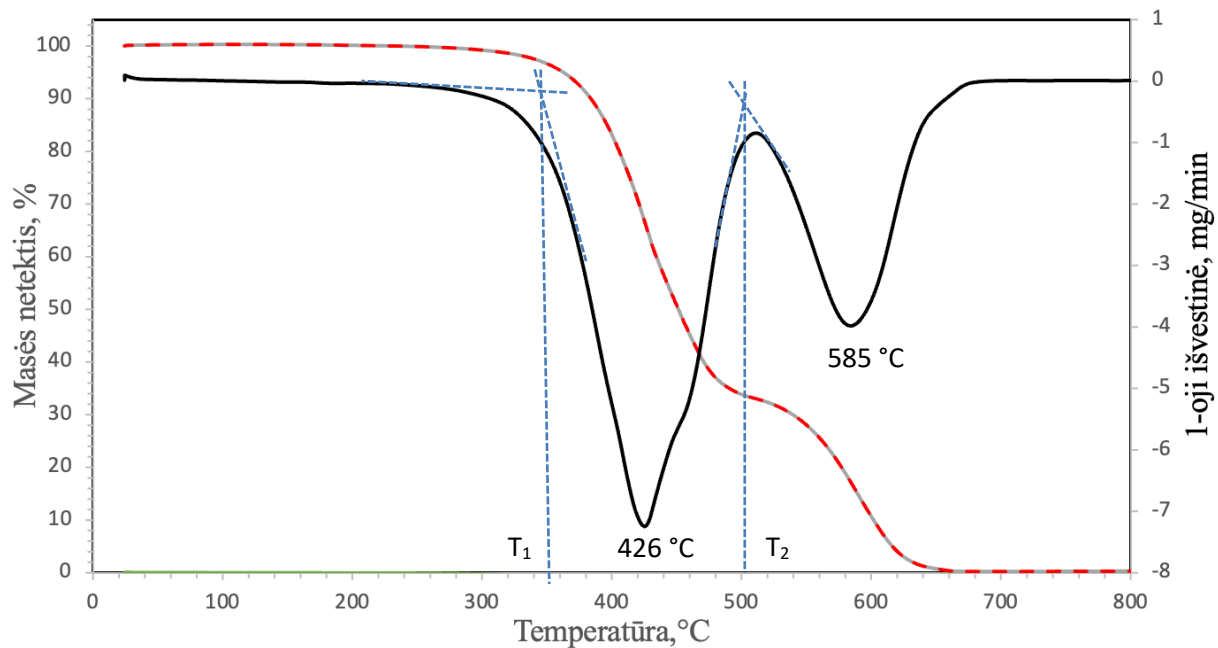
24 pav. Skirtuminiai FT-IR spektrai: a) 3,5 % SBS – 70/100; b) 3,5 % RET – 70/100; c) 3,5 % PE – 70/100; d) 3,5 % RET UV – RET; e) 50/70 UV – 50/70; f) 70/100 UV – 70/100; g) 3,5 % SBS UV – SBS;

Vibracinės spektroskopijos analizės metodas (FTIR) buvo naudojamas siekiant nustatyti struktūrinius pokyčius prieš bitumo modifikaciją ir po, o taip pat bitumo paviršiaus struktūros kitimą po 10 val. švitinimo UV spinduliuose. Šiems pokyčiams aptikti buvo naudojamas skirtuminis FTIR metodas. Visos kreivės buvo normintos pagal 2350 cm^{-1} sugerties juostą. Intensyvios FTIR smailės ties 2917, 2848, 1450 ir 1370 cm^{-1} priskiriamos metileno ir metilgrupių asimetriniams ir simetriniams C-H virpesiams. Smailė ties 1600 cm^{-1} priskiriama aromatinio žiedo C=C vibracijoms, smailės nuo 870 iki 720 cm^{-1} C-H vibracijoms aromatiniam žiede, smailė ties 1030 cm^{-1} sulfoksido (S=O) vibracijoms. Paveiksluose 24 a), b) ir c) vaizduojami bitumo spektrai prieš modifikaciją ir po jos. Skirtuminis SBS polimeru modifikuoto bitumo spektras rodo aromatinių protono vibracijų intensyvumo padidėjimą ir atsiranda smailė ties 963 cm^{-1} , kuri gali būti priskiriama alkeno grupės protonų vibracijoms. Su RET polimeru modifikuoto bitumo skirtuminis spektras rodo jog bandinyje atsirado karbonilgrupių. Su PE modifikuoto bitumo skirtuminis spektras taip pat rodo apie karbonilgrupių atsiradimą ir sumažėjusius intensyvumus 870 – 724 cm^{-1} srityje.

Paveiksluose 24 d), e), f) ir g) vaizduojami bandinių skirtuminiai spektrai prieš ir po 10 val. UV spinduliuotės. Iš skirtuminių spektrų matome, jog po švitinimo su RET ar SBS polimerais modifikuotame 70/100 bitume atsirado plati smailė ties 3200 cm^{-1} , kuri identifikuoja apie hidroksigrupių atsiradimą. Šiuose spektruose taip pat pastebima intensyvi smailė ties 1720 cm^{-1} , kuri priskiriama karbonilgrupės vibracijoms. Šios smailės vienareikšmiškai įrodo, kad UV spindulių poveikyje ant bitumo paviršiaus vyko oksidaciniai procesai. Neigiamos sugerties juostos ties 2918 ir 2848 cm^{-1} priskiriamos metilgrupės vibracijoms, tai reiškia, jog veikiant UV spinduliuotei bitume metilgrupių mažėja.

3.10. Bitumo TGA tyrimas

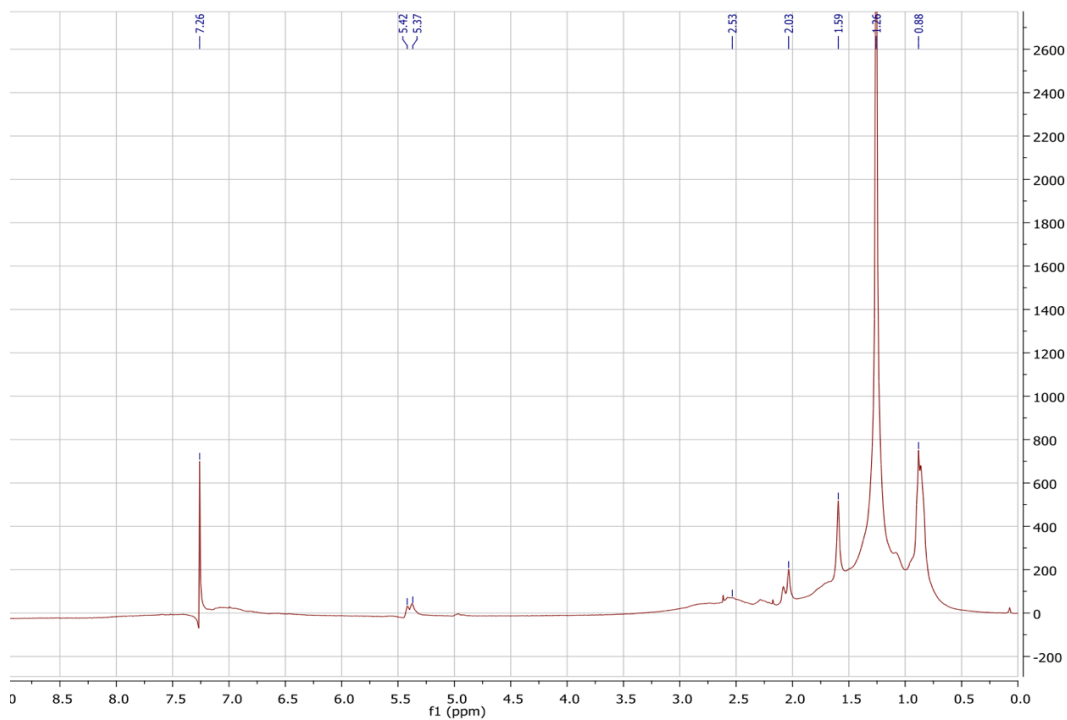
Termogravimetrinė analizė buvo atliekama SBS ir RET polimerais modifikuotam 70/100 bitumui. Kaip pavyzdys, 25 pav. pateikiama 70/100 bitumo termogravimetrinė kreivė, nes modifikuotieji bitumai skilo visiškai identišškai nemonifikuotam. Termogravimetrinėje kreivėje pastebimi du pagrindiniai masės praradimo etapai. Nuo kaitinimo pradžios iki 352 °C temperatūros bitumas buvo stabilus, neturėjo apčiuopiamo kiekio lakių mažamolekulinių junginių. Organinių junginių destrukcija pradeda vykti 352 °C temperatūroje ir maksimalus skilimo greitis pasiekiamas 426 °C temperatūroje. Šis skilimas siejamas su alifatinių ir aromatinių angliavandenilių pasišalinimu taip pat vyksta policiklinių aromatinių darinių skilimas. Po pirmojo etapo prarandama didžioji dalis medžiagos, lieka 35 % bitumo. Antrasis skilimo etapas prasideda 511 °C temperatūroje didžiausias skilimo greitis pasiekiamas 585 °C temperatūroje. Šioje stadijoje galutiniai suyra stambiamolekuliai aromatiniai policiklai.



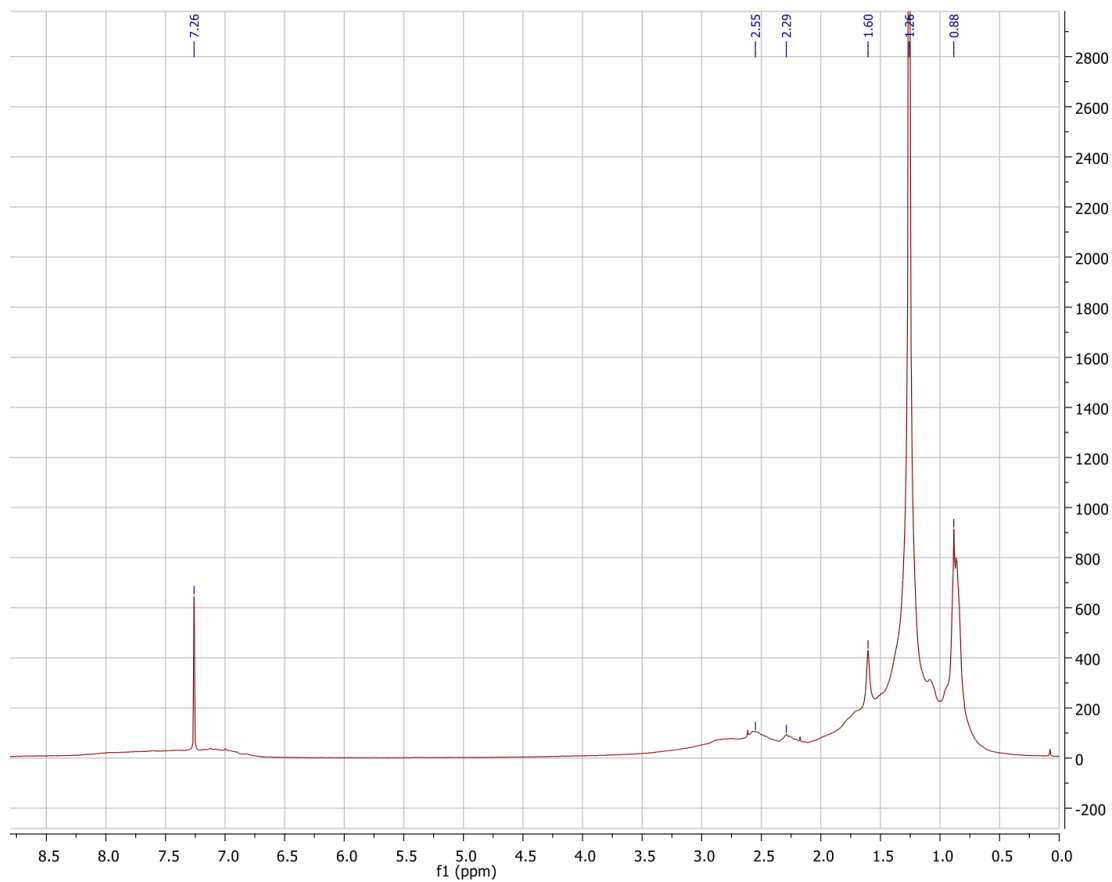
25 pav. Bitumo terminės analizės kreivės

3.11. Bitumo ^1H BMR tyrimas

Branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektroskopijos būdu atlikta 70/100 ir su 3,5 % SBS modifikuoto 701/100 bitumų analizė. Pateikti spektrai (26 ir 27 pav.) rodo intensyvius signalus ties 1,26 ir 0,88 cheminiais poslinkiais (m.d.), kuriuos galima priskirti $-\text{CH}_2-$ ir CH_3- grupių protonų rezonansui. Iš BMR protonų spektro, nustatyta, kad polimerais modifikuotame bitume yra nesočiųjų angliavandenilių – tai patvirtina ^1H BMR spektre esančios smailės $\sim 5,4$ m.d. srityje.



26 pav. Su SBS polimeru modifikuoto 70/100 bitumo branduolių magnetinio rezonanso spektras



27 pav. 70/100 bitumo branduolių magnetinio rezonanso spektras

IŠVADOS

1. Didinant SBS, RET ir PET polimerų kiekius didėja didėja modifikuoto bitumo minkštėjimo temperatūra, tamprioji atstata, bet penetracija mažėja – bitumas tampa kietesnis. Modifikuotas bitumas turi geresnes fizikines savybes už bazinį yra mažiau jautrus temperatūriniais pokyčiams.
2. Reaktyviųjų polimerų modifikacijos laikas ilgesnis, dėl glicidilmetakrilato ir butilakrilato grupių, kurios sureaguoja su bitumo komponentų funkcinėmis grupėmis. Modifikacijos trukmė lemia geresnį modifikuoto bitumo fizikinių savybių rezultatą, tačiau tačiau ji nėra praktiška, jei mintyje turimas asfalto gamybos technologinis efektyvumas.
3. RET polimeru modifikuoti bitumai yra labiau homogeniniai už SBS kopolimeru modifikuotus bitumus, nes stireno grandys intensyviau sąveikauja tarpusavyje, nei su bitumine medžiaga.
4. SBS, RET ir PE polimerais modifikuoti bitumai turi geresnį sukibimą su mineralinėmis medžiagomis.
5. Asfalto mišinių gamyboje naudojant SBS, RET ir PE polimerais modifikuotus bitumus, asfalto dangose padidėja oro tuštymių kiekis ir sumažėja jautrumas vandeniui. Šiais aspektais geriausiomis savybėmis pasižymėjo asfalto dangos gautos naudojant SBS kopolimeru modifikuotą bitumą. .
6. Bitumų ir modifikuotų bitumų termogravimetrinė analizė parodė, jog šių medžiagų destruktiniai procesai prasideda 352 °C temperatūroje, o medžiagos visiškai suyra 585 °C temperatūroje.
7. UV spinduliuotė skatina ant bitumo paviršiaus oksidacinius procesus. Analogiški procesai stebimi ir SBS bei RET polimerais modifikuotame bitume.

VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES
DEPARTMENT OF POLYMER CHEMISTRY

Edmundas Puplauskas

Influence of thermoplastic polymer modified bitumens on asphalt pavement quality

Supervisor : Doc. dr. Aušvydas Vareikis

SUMMARY

Bitumen quality is one of the most important factors to determine the properties of asphalt mixture and performance of the whole asphalt pavement structure during road operation. To ensure sustainable and long term asphalt pavement performance, it is necessary to use the modified bitumen. The use of thermoplastic polymers can change the chemical composition, physical and mechanical properties of bitumen. The aim of this work is to modify bitumen of different types with thermoplastic polymers and to evaluate physical, mechanical and chemical changes. To determine the change of bitumen penetration, softening temperature and penetration index after adding variable quantity of modifying polymer. To explore adhesive properties of different polymer modified bitumen admixed with mineral material. To determine the influence of polymer on the water sensitivity of asphalt pavement and the size of air voids.

LITERATŪRA

1. HOSSEINI-DASTGERDI, ZEINAB ; MESHKAT, SEYYED SALAR: An experimental and modeling study of asphaltene adsorption by carbon nanotubes from model oil solution. In: , *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Bd. 174 (2019), S. 1053–1061
2. BITARYTĖ, SIMONA ; VAITKUS, AUDRIUS: VAŠKO KIEKIO POVEIKIO BITUMO IR ASFALTO DANGOS FUNKCIONAVIMUI TEORINIS TYRIMAS. In: , *Science: Future of Lithuania*. Bd. 12 (2020)
3. BEHNOOD, ALI ; MODIRI GHAREHVERAN, MAHSA: Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders. In: , *European polymer journal*. Bd. 112, Elsevier Ltd (2019), S. 766–791
4. ZHAO, SUOQI ; SPARKS, BRYAN D ; KOTLYAR, LUBA S ; CHUNG, KENG H: Reactivity of sulphur species in bitumen pitch and residue during fluid coking and hydrocracking. In: , *Petroleum Science and Technology*. Bd. 20, Taylor & Francis (2002), Nr. 9–10, S. 1071–1085
5. ŠERNAS OVIDIJUS: *Panaudotų padangų gumos įtaka asfalto dangos atsparumui provėžoms ir plyšiams.*, VGTU leidykla „Technika“ (2018)
6. TELYAYEV, B B ; SEILKHAPOV, T M: NMR-spectroscopy determination of fragmentary composition of bitumen and its components. In: , *Eurasian Chemico-Technological Journal*. Bd. 20 (2018), Nr. 2, S. 153–158
7. YOON, SONGHUN ; BHATT, SHARAD DURGASHANKER ; LEE, WONKYU ; LEE, HEUNG YEOUN ; JEONG, SOON YONG ; BAEG, JIN-OOK ; LEE, CHUL WEE: Separation and characterization of bitumen from Athabasca oil sand. In: , *Korean Journal of Chemical Engineering*. Bd. 26, Springer (2009), Nr. 1, S. 64–71
8. BITARYTĖ, SIMONA ; VAITKUS, AUDRIUS: Theoretical investigation of the effects of wax content on the functioning of bitumen and asphalt pavement. In: , *Mokslas–Lietuvos ateitis/Science–Future of Lithuania*. Bd. 12 (2020)
9. SKROCKIENĖ, VITALIJA: No title. In: , *Antrinio termoplastinio poliuretano/polikaprolaktono mišinio ir nanoužpildų kompozitų kūrimas ir vertinimas.*, Kauno technologijos universitetas (2016)
10. PORTO, MICHELE ; CAPUTO, PAOLINO ; LOISE, VALERIA ; ESKANDARSEFAT, SHAHIN ; TELYAYEV, BAGDAT ; OLIVIERO ROSSI, CESARE: Bitumen and bitumen modification: A review on latest advances. In: , *Applied Sciences*. Bd. 9, Multidisciplinary Digital Publishing Institute (2019), Nr. 4, S. 742

11. PALIUKAITĖ, MIGLĖ: Bitumo savybių kitimo įtaka asfalto dangos funkcionavimui, VGTU leidykla „Technika" (2014)
12. BEHNOOD, ALI ; MODIRI GHAREHVERAN, MAHSA: Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders. In: , *European polymer journal*. Bd. 112, Elsevier Ltd (2019), S. 766–791
13. LIU, JIE ; MIN, XIN ; ZHANG, XUAN ; ZHU, XIUZHONG ; WANG, ZICHAO ; WANG, TONG ; FAN, XIAODONG: A novel synthetic strategy for styrene–butadiene–styrene tri-*block* copolymer with high cis-1, 4 units via changing catalytic active centres. In: , *Royal Society open science*. Bd. 6, The Royal Society (2019), Nr. 6, S. 190536
14. HUNTER, ROBERT N ; SELF, ANDY ; READ, JOHN ; HOBSON, ELIZABETH: *The shell bitumen handbook* : ICE Publishing London, UK., 2015
15. CHOI, JIHYUN ; MOON, DA SOM ; JANG, JI UK ; YIN, WU BIN ; LEE, BUMJAE ; LEE, KYUNG JIN: Synthesis of highly functionalized thermoplastic polyurethanes and their potential applications. In: , *Polymer (Guilford)*. Bd. 116, Elsevier Ltd (2017), S. 287–294
16. CONG, LIN ; YANG, FAN ; GUO, GUIHONG ; REN, MINDA ; SHI, JIACHEN ; TAN, LE: The use of polyurethane for asphalt pavement engineering applications: A state-of-the-art review. In: , *Construction & building materials*. Bd. 225, Elsevier Ltd (2019), S. 1012–1025
17. LESUEUR, DIDIER: The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. In: , *Advances in Colloid and Interface Science*. Bd. 145, Elsevier (2009), Nr. 1–2, S. 42–82
18. PARTAL, P ; MARTÍNEZ-BOZA, F J: *Modification of bitumen using polyurethanes, Polymer modified bitumen* : Elsevier, 2011
19. DEKSNYTĖ, ŽYDRŪNĖ: , *Poliuretano degradacijos biotechnologiniais metodais tyrimas.*, Vilniaus universitetas (2020)
20. JIA, MENG ; ZHANG, ZENGPING ; LIU, HAITING ; PENG, BIAO ; ZHANG, HONGLIANG ; LV, WENJIANG ; ZHANG, QIANG ; MAO, ZHIYONG: The synergistic effect of organic montmorillonite and thermoplastic polyurethane on properties of asphalt binder. In: , *Construction & building materials*. Bd. 229, Elsevier Ltd (2019), S. 116867
21. TAUSTE, R., et al. Understanding the bitumen ageing phenomenon: A review. *Construction and Building Materials*, 2018, 192: 593-609.
22. GAO, Yangming, et al. Molecular dynamics investigation of interfacial adhesion between oxidised bitumen and mineral surfaces. *Applied Surface Science*, 2019, 479: 449-462.

PADĖKOS

Dėkoju AB „Eurovia Lietuva“ laboratorijos vadovui už galimybę rengti baigiamąjį darbą gamyklos laboratorijoje. Nuoširdžiai dėkoju darbo vadovui doc. dr. A. Vareikiui už visokeriopą pagalbą bei suteiktas žinias. Taip pat norėčiau padėkoti visam Polimerų chemijos katedros darbuotojams už konsultacijas ir pagalbą studijų metu. Chemijos fakulteto dėstytojams dėkoju už studijų metu suteiktas žinias, taip pat už palaikymą dėkoju artimiesiems bei draugams.