

MICHAŁ SARNOWSKI¹⁾

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF ROAD BITUMEN BINDERS MODIFIED WITH SBS POLYMER AND POLYPHOSPHORIC ACID

WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE ASFALTÓW DROGOWYCH MODYFIKOWANYCH POLIMEREM SBS I KWASEM POLIFOSFOROWYM

STRESZCZENIE. W celu poprawy właściwości lepkosprężystych asfaltów drogowych stosuje się powszechnie kopolimer typu styren-butadien-styren (SBS). Równocześnie trwają prace nad poszukiwaniem nowych rodzajów modyfikatorów, których stosowanie jest uzasadnione technicznie, jak również ekonomicznie. Nowym rodzajem modyfikatora asfaltów drogowych, stosowanym od ponad 15 lat głównie w USA, jest dodatek kwasu polifosforowego (PPA). Odziaływanie dodatku PPA na asfalt wywołuje efekt podobny do procesu utleniania asfaltu, tj. usztywnia lepiszcze, nie pogarszając jednak właściwości nisko-temperaturowych. Kwas polifosforowy jako modyfikator asfaltu drogowego nie został dotychczas kompleksowo przebadany w Polsce. Jak dowodzą liczne zagraniczne badania, korzystny wpływ PPA na właściwości asfaltów i na trwałość mieszanek mineralno-asfaltowych jest uzależniony w dużym stopniu od rodzaju asfaltu wyjściowego. W artykule opisano wpływ modyfikatora PPA na właściwości reologiczne asfaltu pochodzącego z polskiej rafinerii.

SŁOWA KLUCZOWE: kwas polifosforowy, lepiszcze, polimer, właściwości reologiczne.

ABSTRACT. A commonly used method to improve the viscoelastic properties of road bitumens is polymer modification with styrene-butadiene-styrene (SBS). New binder modifiers are being searched for to provide a technically and economically justified alternative. A recent method of modification, which has been in use for over 15 years (mainly in the U.S.), is based on addition of polyphosphoric acid (PPA). The effect of modification with polyphosphoric acid is similar to that of oxidation, i.e. it increases the binder stiffness yet without compromising its low-temperature performance. The effect of modification with polyphosphoric acid has not been so far comprehensively tested in Poland. According to various reports from research projects carried out in different countries improvement of binder properties and durability of asphalt mixtures largely depends on the type of pure bitumen used. This paper describes the effect of PPA modifier on the rheological properties of a bitumen obtained from a Polish refinery.

KEYWORDS: binder, polymer, polyphosphoric acid, rheological properties.

DOI: 10.7409/rabdim.015.004

¹⁾ Wydział Inżynierii Lądowej, Politechnika Warszawska; m.sarnowski@il.pw.edu.pl

1. WSTĘP

Wzrastające natężenie ruchu samochodowego oraz wzrost obciążenia osi pojazdów wymagają stosowania nowych rozwiązań materiałowo-technologicznych oraz nowych konstrukcji nawierzchni. Właściwości niemodyfikowanych asfaltów drogowych produkowanych w rafineriach są niewystarczające do przenoszenia dużych obciążeń w funkcji czasu obciążenia i wpływu zróżnicowanych temperatur eksploatacyjnych. Istnieje więc konieczność poprawy właściwości asfaltów przez ich modyfikację. Trwałość nawierzchni asfaltowej możemy poprawić stosując lepiszcza modyfikowane dodatkami tradycyjnymi (polimery) lub nowymi rodzajami modyfikatorów. Dodatki modyfikujące powinny poprawiać właściwości normowe i reologiczne lepiszcza, zwiększające zakres lepkości, a także adhezję lepiszcza do kruszywa, odporność na działanie wody i w rezultacie trwałość nawierzchni drogowej.

Do modyfikacji asfaltów drogowych stosuje się powszechnie kopolimer typu styren-butadien-styren, poprawiający właściwości lepkości lepiszczy w szerokim zakresie temperatur technologicznych oraz adhezję lepiszczy do kruszyw mineralnych. Trwają prace nad poszukiwaniem nowych rodzajów modyfikatorów, których stosowanie byłoby również uzasadnione ze względów technicznych i ekonomicznych. Nowym modyfikatorem asfaltów, stosowanym głównie w USA, jest dodatek kwasu polifosforowego, który nie został dotychczas kompleksowo przebadany w Polsce. Jak dowodzą liczne zagraniczne prace badawcze [1-6], korzystny wpływ kwasu polifosforowego na właściwości asfaltów i na trwałość mieszanek mineralno-asfaltowych jest uzależniony w dużym stopniu od rodzaju i właściwości asfaltu wyjściowego. Istnieje więc uzasadniona potrzeba sprawdzenia wpływu tego modyfikatora na asfalty pochodzące z polskich rafinerii [7].

2. MODYFIKATORY ASFALTÓW DROGOWYCH

2.1. UWAGI OGÓLNE

Rozszerzenie temperaturowego zakresu lepkości asfaltu możliwe jest przez zastosowanie odpowiednich dodatków modyfikujących [8-10]. Znana jest duża ilość modyfikatorów asfaltów drogowych oraz procesów technologicznych, które korzystnie zmieniają właściwości asfaltów. Zaliczamy do tej grupy następujące modyfikatory: polimery, kwas polifosforowy, sole organometaliczne, rozdrobnioną gumę, asfalt naturalny, wapno hydratyzowane

1. INTRODUCTION

Ever increasing traffic volumes on roads accompanied with higher axle load specifications require new materials and techniques, as well as pavement constructions. The properties of pure road bitumens from refinery do not ensure the desired performance when exposed to high loads as a function of load time and varying operating temperature impact. Therefore, it is necessary to improve their properties by modification. Durability of asphalt pavements may be enhanced by using binders modified either with conventional modifiers (polymers) or more recently developed ones. Modifiers should improve both the standard and rheological properties of binder, extending the range of viscoelastic behaviour, as well as adhesion between bitumen and aggregate and resistance to water, all of which results in improving durability of road pavement.

One of such modifiers is styren-butadien-styren – a copolymer, commonly used to improve viscoelastic properties of bitumens over a wide range of operating temperatures, as well as their adhesion to mineral aggregates. New types of modifiers are being searched for to provide a technically and economically justified alternative. An example of a more recent bitumen modifier is polyphosphoric acid which is used mainly in the U.S. and has not been, as yet, comprehensively tested in Poland. The effect of binder modification with polyphosphoric acid was investigated in different countries and according to the reports [1-6] improvement of binder properties and durability of asphalt mixtures largely depends on the pure bitumen type and properties. It is therefore needed to investigate the effect of this modifier on bitumens produced in Polish refineries [7].

2. MODIFIERS USED FOR ROAD BITUMENS

2.1. GENERAL REMARKS

By adding appropriate modifiers it is possible to extend the temperature range of viscoelastic behaviour of bitumen [8-10]. There are a number of technological ways to improve the properties of bitumens and a number of modifiers which can be used for that purpose. This group includes the following additives: polymers, polyphosphoric acid, organometallic salts, crumb rubber, natural bitumen, hydrated lime and sustainable bio-fluxes. Among the relevant technological processes

oraz ekologiczne upłynniacze roślinne. Do procesów technologicznych stosowanych w produkcji asfaltów można zaliczyć proces utleniania asfaltu, prowadzony w temperaturze 200-260°C z zastosowaniem powietrza lub mieszanki powietrza z parą wodną. W wyniku tego procesu asfalty utleniane charakteryzują się, przy tej samej penetracji, wyższą temperaturę mięknięcia, mają jednak pogorszoną temperaturę łamliwości.

2.2. MODYFIKACJA ASFALTU POLIMERAMI

Do podstawowych polimerów stosowanych do modyfikacji asfaltów zaliczamy elastomery, głównie kopolimer blokowy styren-butadien-styren (SBS), oraz plastomery, np. kopolimer etylen-octan-winyłu (EVA) [8, 11, 12]. Polimeroasfalty otrzymywane w wyniku takiej modyfikacji to: elastomeroasfalty i plastomeroasfalty. Polimery charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi, ponieważ ich usieciowanie fizyczne, nawet gdy zostaje zniszczone w wyniku wysokiej temperatury ($> 100^{\circ}\text{C}$), po ochłodzeniu odbudowuje się. Ilość dodatku polimeru najczęściej mieści się w zakresie 2,5-5% w stosunku do masy asfaltu. Elastomeroasfalty w temperaturze eksploatacyjnej charakteryzują się sprężystością natychmiastową (odkształcenia sprężyste $> 100\%$) i opóźnioną (nawrót sprężysty) oraz szerokim temperaturowym zakresem lepkosprężystości, co oznacza, że zachowują elastyczność w czasie ich użytkowania w szerokich granicach temperatury.

W ostatnich latach opracowano nowe rodzaje polimerów tzw. HiMA – ang. *Highly Modified Asphalts*, które poprawiają znacznie cechy techniczne asfaltów i mieszanek mineralno-asfaltowych. Polimer nowej generacji dodawany jest do asfaltu w dużej ilości 7-8%. W związku z tym tworzy on ciągłą fazę polimerową, w odróżnieniu od tradycyjnej modyfikacji polimerem, w której powstaje ciągła faza asfaltowa [13, 14].

2.3. MODYFIKACJA ASFALTU KWASEM POLIFOSFOROWYM

Kwas polifosforowy (ang. *Poly Phosphoric Acid* – PPA) należy do nowej generacji modyfikatorów asfaltu drogowego [15]. Modyfikator ten jest polimerem nieorganicznym z grupy kwasów tlenowych, który otrzymywany jest na drodze termokondensacji (ogrzewania w temperaturze 200-300°C) kwasu ortofosforowego (V) H_3PO_4 [5, 16] lub przez ogrzewanie mieszaniny P_2O_5 z H_3PO_4 , która charakteryzuje się dłuższymi łańcuchami. Dostępny w handlu kwas polifosforowy jest mieszaniną polikwasów liniowych

applied in production of bitumen is oxidation by blowing air or air mixed with water steam heated up to 200-260°C. This process increases the softening point without affecting penetration, but it affects the brittleness temperature of the bitumen.

2.2. POLYMER MODIFICATION OF BITUMENS

Basic polymers used for modifying bitumens include primarily elastomers with block copolymer styrene-butadiene-styrene (SBS) and plastomers, such as copolymer ethylene-vinyl acetate (EVA) [8, 11, 12]. Bitumens modified in this way are called elastomer-modified bitumen and plastomer-modified bitumen respectively. Polymers feature desired mechanical properties owing to physical network structure, which even when destroyed by a high temperature ($> 100^{\circ}\text{C}$) becomes re-established when the material cools down. The amount of polymer most often falls in the range of 2.5-5% in relation to the amount of bitumen mass. At operating temperatures elastomer-modified bitumens feature both instantaneous elastic response (elastic deformation $> 100\%$), retarded elastic response (elastic recovery) and a wide temperature range of viscoelastic behaviour, thus ensuring elastic performance over a wide temperature range occurring during operating.

Recently developed polymers, i.e. Highly Modified Asphalts (HiMA), are noted for their effect on the performance parameters of both bitumens and the asphalt mixtures. This new generation polymer is added to bitumen at a high rate, that is in the range of 7-8%. Therefore, it is able to develop continuous polymer phase, different from conventional polymer modification with continuous bitumen phase [13, 14].

2.3. MODIFICATION OF BITUMEN WITH POLYPHOSPHORIC ACID

Poly Phosphoric Acid (PPA) is one of the new generation modifiers of road bitumens [15]. It is an inorganic polymer representing a group of oxyacids, obtained by thermocondensation (exposing to temperature of 200-300°C) of orthophosphoric acid (V) H_3PO_4 [5, 16] or by heating up a mixture of P_2O_5 and H_3PO_4 which develops longer polymer chains. In the commercially available form polyphosphoric acid is a mixture of linear polyacids of generic formula $\text{H}_{n+2}(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})$ where $n \geq 2$ [17]. Polyphosphoric acid is a moderately strong acid

o wzorze ogólnym $H_{n+2}(P_nO_{3n+1})$, gdzie $n \geq 2$ [17]. Kwas polifosforowy należy do grupy kwasów średniej mocy o temperaturze krzepnięcia powyżej 0 do około 40°C, jest higroskopijny i w kontakcie z wilgotnym powietrzem ulega hydrolizie [3, 16]. Do modyfikacji asfaltów stosuje się najczęściej kwas PPA o stężeniu: 105, 110 i 114% H_3PO_4 , co odpowiada zawartości P_2O_5 odpowiednio: 75,9%; 79,8% i 82,6% P_2O_5 . Kwas polifosforowy nie posiada właściwości utleniających, co jest ważną właściwością w reakcji z asfaltem. Produkowany jest głównie w Chinach i USA, natomiast w Polsce w ostatnich latach wytwarzany jest kwas o stężeniu 73-82% P_2O_5 (100-114% H_3PO_4). Pierwszy patent opisujący modyfikację asfaltu za pomocą PPA został opublikowany w USA w 1973 roku (patent US 3751278) [17]. Na początku lat siedemdziesiątych, gdy w USA do klasyfikacji asfaltów zaczęto stosować lepkość dynamiczną w 60°C, kwas PPA wykorzystywany był do podwyższania lepkości asfaltu AC-20 do AC-40, w minimalnym stopniu wpływając na konsystencję asfaltu. W latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku, głównie w Ameryce Północnej, zaczęto dodawać do lepiszcza asfaltowego małe ilości (0,2-1,5% m/m) kwasu polifosforowego w obecności lub nie kopolimeru typu elastomerowego. Wraz z wprowadzeniem klasyfikacji asfaltów według programu SHRP, kwas polifosforowy dodawano do lepiszcza Superpave, które powinny mieć dobre właściwości w szerokim zakresie temperatur eksploatacyjnych [1].

Mechanizm chemicznej modyfikacji asfaltu kwasem polifosforowym to złożony proces fizykochemiczny, który nie został dotychczas w pełni rozpoznany [1-3]. Kwas polifosforowy reaguje ze składnikami grupowymi zawierającymi heteroatomy o wysokich stałych dielektrycznych [17]. Spośród składników grupowych asfaltu, tj. olejów nasyconych i aromatycznych, żywic oraz asfaltenów, kwas polifosforowy reaguje w największym stopniu z asfaltenami [1, 4, 6, 12]. W układzie koloidalnym asfaltu, asfalteny wraz z żywicami stanowią fazę rozproszoną w postaci stabilnego układu miceli w środowisku olejowym. Części oleiste (malteny) – węglowodory nasycone i aromatyczne – stanowią fazę ciągłą rozpraszającą. Procentowa zawartość asfaltenów w asfaltach ponaftowych może wahać się w przedziale od około 6 do 30% m/m [12]. Zgodnie z licznymi badaniami [1-6] kwas polifosforowy powoduje rozbicie dużych aglomeratów asfaltenów, które wraz z otaczającymi je żywicami stanowią dobrze zdyspergowaną fazę (micelle) w olejowej fazie ciągłej (Rys. 1). Pojedyncze, rozproszone po rozbiciu domeny asfaltenów charakteryzują się wzrostem temperatury zeszklenia, są bardziej efektywne w tworzeniu sieci o dużym zasięgu i wpływają na poprawę cech sprężystych asfaltu [3, 6, 7, 17].

with freezing temperature ranging from above 0°C to about 40°C, it is hygroscopic and hydrolysing in contact with humid air [3, 16]. For modification of bitumens it is most often used with H_3PO_4 concentrations of 105%, 110% or 114%, which correspond respectively to 75.9%; 79.8% and 82.6% of P_2O_5 . Lack of oxidizing properties is of major importance considering its use for modifying bitumens. Its main producers in the international market are China and the U.S., while in Poland it has been produced for a few recent years at a concentration of 73-82% of P_2O_5 (100-114% of H_3PO_4). The first patent describing modification of bitumen with PPA was published in 1976 in the U.S. (patent No. US 3751278) [17]. In early 1970s a new method for bitumens classification was introduced in the U.S. resting on determination of dynamic viscosity at 60°C and PPA was used to increase viscosity of bitumen from AC-20 to AC-40 as it had only a minimum effect on its consistency. Another application of PPA was developed in 1990s, mainly in North America, in which small amounts of polyphosphoric acid (in the range of 0.2-1.5% m/m) were added to the bitumen binder, with or without elastomeric copolymer. Since the introduction of SHRP method of bitumen classification polyphosphoric acid started to be added to Superpave binders expected to perform well over a wide range of operating temperatures [1].

The complex physiochemical process of chemical modification of bitumens has not, as yet, been fully characterised [1-3]. Polyphosphoric acid reacts with functional groups containing heteroatoms with high dielectric constants [17]. Among the functional groups of bitumen, i.e. saturated and aromatic oils, resins and asphaltenes, it is the last one that polyphosphoric acid reacts with to a highest degree [1, 4, 6, 12]. In colloidal state of bitumen asphaltenes and resins constitute the dispersed phase as a stable system of micelles in oil continuum. The oil containing parts (maltenes) – saturated and aromatic hydrocarbons – make up the continuous dispersion phase. The percentage of asphaltenes in petroleum derived bitumens may vary in the range from 6 to 30% m/m [12]. According to a number of research reports [1-6] polyphosphoric acid breaks up the asphaltene agglomerates, which, together with resins surrounding them, make up well dispersed phase (micelles) in continuous oil phase (Fig. 1). Isolated asphaltene domains, dispersed after braking up, feature a higher glass transition temperature, are more efficient in developing broad networks and improve the elastic properties of bitumen [3, 6, 7, 17].

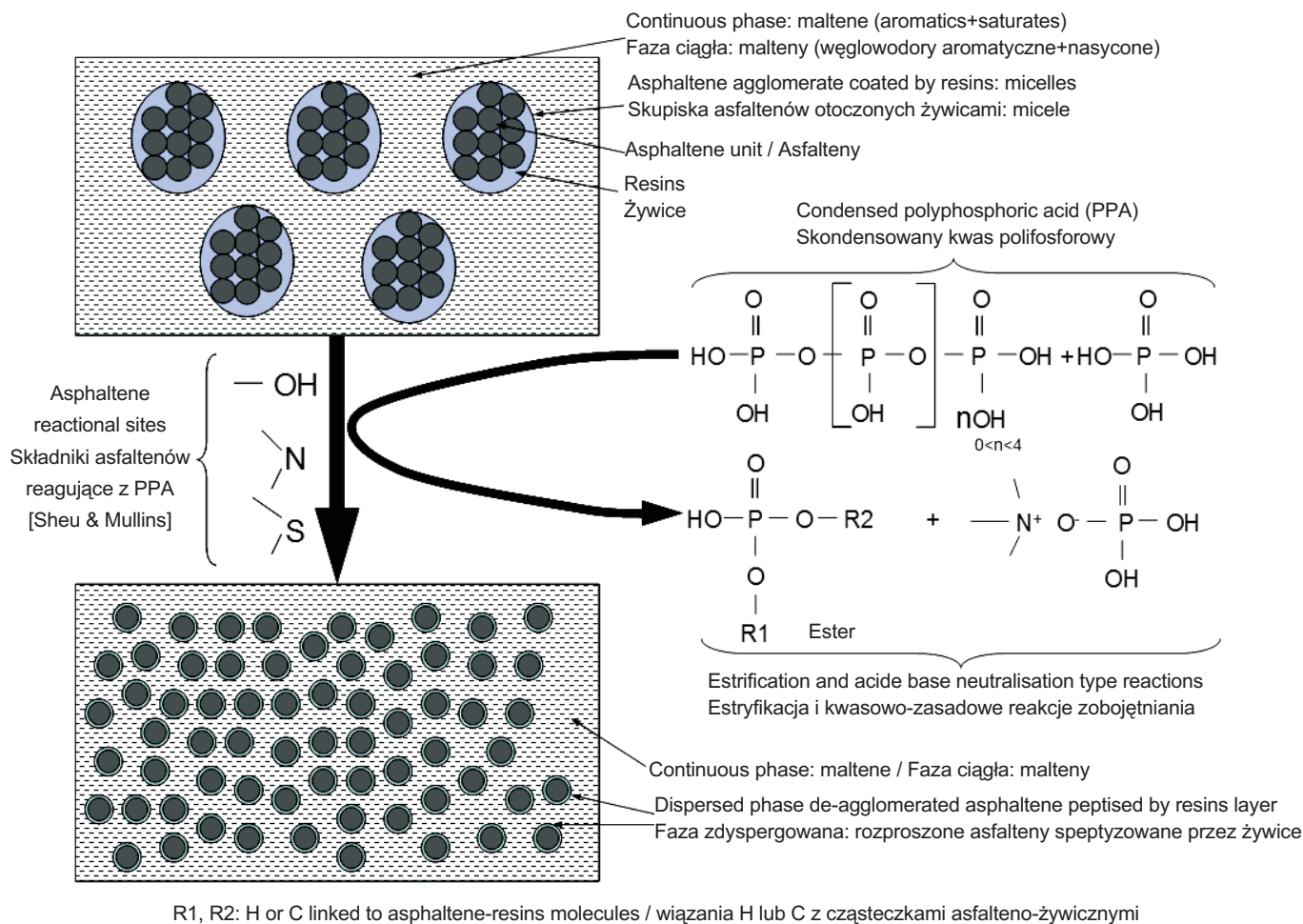


Fig. 1. Influence of polyphosphoric acid on bitumen group constitution [6, 7]

Rys. 1. Oddziaływanie kwasu polifosforowego na składniki grupowe asfaltu [6, 7]

Kwas polifosforowy dodany do asfaltu wywołuje efekt podobny do procesu utleniania asfaltu, polegający na przejściu struktury asfaltu typu zolo-żel lub zol w strukturę typu żel [4, 18]. Reakcja PPA z asfaltem może być rozpatrywana jako tzw. utlenianie chemiczne, w wyniku którego wzrost zawartości asfaltenów i lepkości jest podobny jak w asfaltach utlenianych [19]. Efektem tego zjawiska jest wzrost sztywności asfaltu w wysokiej temperaturze eksploatacyjnej (wzrost lepkości i temperatury mięknięcia), zwiększając tym samym odporność na odkształcenia trwale, bez negatywnych skutków w niskiej temperaturze, co odróżnia tę metodę od procesu utleniania. Uzyskuje się rozszerzenie temperaturowego zakresu lepkości asfaltu [17]. Ze względów technicznych i ekonomicznych stosuje się coraz częściej modyfikacje mieszane, poprawiające właściwości lepkości nie tylko w wysokich, ale

The effect of polyphosphoric acid added to bitumen is similar to that of bitumen oxidation process, resulting in transition from sol-gel to gel structure [4, 18]. Reaction of PPA with bitumen may be considered as so-called chemical oxidation, resulting in increase of the content of asphaltenes and viscosity similar to oxidised bitumens [19]. This results in increased stiffness of bitumen at high operating temperatures (owing to higher viscosity and higher softening temperature), improving resistance to rutting without compromising low-temperature performance, the latter being the disadvantage of oxidation by blowing. Moreover, it extends the temperature range of viscoelastic behaviour of bitumen [17]. Due to both technical and economical reasons, combination methods are becoming more and more popular as they improve the binder performance not only at high but also

również w niskich temperaturach eksploatacyjnych. Modyfikacja mieszana polega na stosowaniu następujących dodatków: kwasu PPA + kopolimeru SBS, kwasu PPA + wapna hydratyzowanego, kwasu PPA + rozdrobnionej gumy oraz kwasu PPA + wapna hydratyzowanego + kopolimeru SBS. Dodatek do asfaltu kwasu polifosforowego PPA, a szczególnie kwasu PPA z dodatkiem wapna hydratyzowanego, poza poprawą cech technicznych lepiszcza w znacznym stopniu poprawia adhezję lepiszcza do kruszywa, co wpływa korzystnie na trwałość nawierzchni asfaltowych. Ten pozytywny efekt uzyskiwany jest w wyniku rozproszenia asfaltenu, po dodaniu modyfikatora PPA.

2.4. MODYFIKACJA MIESZANA ASFALTU DODATKIEM PPA I KOPOLIMEREM SBS

Poprawione właściwości lepiszczy uzyskuje się stosując modyfikację mieszaną, polegającą na wprowadzeniu do asfaltu łącznie dodatku kwasu polifosforowego i zmniejszonej ilości polimeru. Tego rodzaju modyfikacja jest uzasadniona ze względów technicznych i ekonomicznych [2, 3, 6, 17]. Wprowadzenie do asfaltu modyfikowanego polimerem dodatku kwasu polifosforowego powoduje wzrost stabilności koloidalnej całego układu [18, 19]. Kwas polifosforowy PPA poprawia homogenizację polimeru przez zmianę struktury lepiszcza z zolu w żel. W wyniku badań stwierdzono, że asfalt zawierający 2-3% polimeru w obecności PPA charakteryzuje się taką samą stabilnością koloidalną jak asfalt zawierający 5-6% polimeru bez kwasu. Badania przeprowadzone zgodnie z procedurą SHRP potwierdzają możliwość zastąpienia części dodatku polimeru SBS małą ilością kwasu polifosforowego, uzyskując właściwości lepiszcza zbliżone lub poprawione w porównaniu z polimeroasfaltem (np. parametr $G^*/\sin\delta$), a lepiszcze jest odporne na starzenie krótko- i długoterminowe [7].

W badaniach [6] asfaltów modyfikowanych kwasem PPA i polimerem zwraca się szczególną uwagę na znaczną poprawę nawrotu sprężystego w stosunku do modyfikacji samym kwasem PPA. Badania koleinowania w wodzie metodą Hamburg mieszanek mineralno-asfaltowych z lepiszczami modyfikowanymi metodą mieszaną (SBS+PPA) wykazały poprawę odporności na koleinowanie oraz odporności na działanie wody i mrozu ITSr w odniesieniu do próbek modyfikowanych tylko dodatkiem SBS [2, 6]. Jedną z zalet modyfikacji mieszanej jest poprawa adhezji lepiszcza do kruszywa. Tego rodzaju modyfikacja jest na tyle skuteczna, że może eliminować konieczność stosowania innych dodatków adhezyjnych [17]. Należy jednak stwierdzić, że użycie równocześnie PPA i tradycyjnego aminowego środka adhezyjnego może pogarszać adhezję.

at low operating temperatures. In these solutions different additives are used in the following combinations: PPA + SBS copolymer, PPA + hydrated lime, PPA + crumb rubber and PPA + hydrated lime + SBS. Addition of polyphosphoric acid (PPA), and especially PPA combined with some hydrated lime, besides improving the binder performance it enhances also its adhesion to aggregate, thus improving durability of pavement. This desired effect results from dispersion of asphaltene after the addition of PPA modifier.

2.4. BINDER COMBINED MODIFICATION WITH A COMBINATION OF PPA AND COPOLYMER SBS

The binder properties may be improved with a combination of PPA and polymer added at reduced amount. Modification of this type is justified due to both technical and economical reasons [2, 3, 6, 17]. Adding polyphosphoric acid to polymer modified bitumen improves colloidal stability of the entire system [18,19]. PPA improves polymer homogenisation by changing the binder structure through sol to gel transition. According to results of experimental research bitumen containing 2-3% of polymer in the presence of PPA features colloidal stability equal to that of bitumen containing 5-6% of polymer without PPA. Tests carried out according to SHRP procedure showed that some amount of SBS may be replaced by a small amount of PPA, producing binder with performance parameters equal to or even better than the parameters of polymer-modified bitumens ($G^*/\sin\delta$ parameter as an example) which, besides, features resistance to short- and long-term ageing [7].

In the report [6] from testing of bitumens modified with a combination of PPA and polymer particular attention is paid to significant improvement of elastic recovery as compared to modification with PPA alone. According to the tests of rut resistance carried out with Hamburg method (Wheel Tracking Device) asphalt mixtures based on binders modified with combination of SBS and PPA show better resistance to rutting and resistance to action of water and frost tested according to ITSr method, as compared to control specimens modified with SBS alone [2, 6]. One of the benefits of combined modification is an improvement of adhesion between binder and aggregate. This improvement may be such that it will no longer be needed to add any additional adhesion promoters [17]. However, one should note that adhesion may even decrease when conventional amine adhesion agent is added to PPA modified bitumen. This is because the desired

W obecności niektórych silnych zasad, czyli większości standardowych aminowych dodatków adhezyjnych, wpływ dodatku kwasu zostaje zneutralizowany. W związku z tym konieczne jest każdorazowe sprawdzenie działania środka adhezyjnego. Zalecane są środki adhezyjne kompatybilne z kwasem PPA, głównie dodatki zawierające estry fosforowe lub poliaminy [4]. Modyfikacja mieszana ma ważny aspekt techniczny oraz ekonomiczny, ponieważ zredukowana jest ilość kopolimeru, którą zastąpiono małą ilością PPA, a właściwości techniczne są porównywalne z modyfikacją kopolimerem SBS.

Nowym kierunkiem zastosowań modyfikacji mieszanej jest dodawanie do asfaltu łącznie PPA i rozdrobnionej gumy ze zużytych opon samochodowych. Badania [20] wykazały, że lepszczą zawierające 5-8% gumy oraz 0,5-1,0% PPA charakteryzują się właściwościami zbliżonymi do asfaltów modyfikowanych dodatkami kwasu PPA i polimeru. Modyfikowane w ten sposób lepszczą charakteryzują się poprawioną lepkością, nawrotem sprężystym i stabilnością magazynowania.

3. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ LEPISZCZY MODYFIKOWANYCH

3.1. MATERIAŁY DO BADAŃ I RODZAJE LEPISZCZY MODYFIKOWANYCH

Właściwości normowe i reologiczne lepszczy określono dla 11 rodzajów asfaltów modyfikowanych oraz dla asfaltu wyjściowego. Jako modyfikatory asfaltu stosowano dodatki polimeru, kwasu polifosforowego oraz mieszaniny kwasu polifosforowego i polimeru. Do badań laboratoryjnych użyto następujących materiałów [7]:

- asfalt drogowy niemodyfikowany 70/100 z polskiej rafinerii,
- kopolimer blokowy styren-butadien-styren o symbolu 1101 – SBS,
- kwas polifosforowy (ang. *polyphosphoric acid* – PPA) o symbolu E 200.

Lepiszczą zastosowane do badań przedstawiono w Tabl. 1. Oznaczenie próbki przedstawia rodzaj asfaltu wyjściowego oraz ilość i rodzaj dodatków modyfikujących.

3.2. PROGRAM BADAŃ LEPISZCZY MODYFIKOWANYCH

Asfalt wyjściowy i lepszczą modyfikowane poddano następującym badaniom normowym i reologicznym:

effect of acid may be cancelled by the presence of some strong alkali, i.e. most of the commonly used adhesion agents. Hence, it is necessary to check the effect of adhesion agent each time. There is, however, a number of adhesion agents compatible with PPA, mainly those containing phosphoric esters or polyamines [4]. Besides the technical effects there are also economical benefits, namely reduced amount of copolymer substituted with a small amount of PPA, producing technical benefits comparable to SBS modification.

A new perspective for the application of combined modification is adding PPA with crumb rubber obtained from scrap tyres. According to [20] binders containing 5-8% of rubber and 0.5-1.0% of PPA have properties similar to binders modified with a combination of PPA and polymer. The improvements obtained in this way include better viscosity, improved elastic recovery and better storage stability.

3. ANALYSIS OF RESULTS FROM TESTING MODIFIED BINDERS

3.1. TEST MATERIALS AND TYPES OF MODIFIED BINDERS

The standard and rheological properties of binders have been defined for 11 types of modified bitumens and for the pure bitumen. The bitumen modifiers included polymer, polyphosphoric acid and mixture of polymer and polyphosphoric acid. The following materials were used in the experiments [7]:

- non modified road bitumen 70/100 obtained from a Polish refinery,
- block polymer styrene-butadiene-styrene, ref. 1101 – SBS,
- polyphosphoric acid (PPA) ref. E 200.

Binders used in the research are listed in Table 1. Specimen designation identifies the type of pure bitumen and the amount and type of modifiers.

3.2. RESEARCH PROGRAM OF MODIFIED BINDERS

The following standard and rheological properties were determined on the pure bitumen and modified binders:

- consistency at intermediate operating temperatures – with penetration test,

- konsystencji w pośrednich temperaturach eksploatacyjnych – penetracja,
- konsystencji w wysokich temperaturach eksploatacyjnych według *TPiK*,
- nawrotu sprężystego,
- sztywności pełzania *S* i zmiany sztywności *m*,
- modułu zespolonego G^* i kąta przesunięcia fazowego δ .

Na podstawie pomiarów penetracji w trzech temperaturach obliczono indeks penetracji *PI* oraz temperaturę łamliwości odpowiadającą penetracji $1,25 \cdot 0,1$ mm ($T_{1,25Pen}$). Należy jednak pamiętać, że założenie o liniowej zależności logarytm penetracji – temperatura jest słuszne w wypadku poli-meroasfaltów niskomodyfikowanych, dlatego też wyniki temperatury łamliwości, odczytane z wykresu Karty Jakości Asfaltu (BTDC), należy traktować jako szacunkowe. Wyniki temperatury mięknięcia *TPiK* i obliczonej temperatury łamliwości $T_{1,25Pen}$, które przedstawiono w Tabl. 2, pozwoliły na wyznaczenie temperaturowego zakresu plastyczności *TZP*. Na podstawie wyników badania modułu zespolonego G^* oraz kąta przesunięcia fazowego δ wyznaczono górny rodzaj funkcjonalny PG lepiszczy według programu SHRP. Wymienione parametry określono dla lepiszczy przed i po starzeniu technologicznym metodą RTFOT.

Table 2. Breaking point and softening temperature (softening point by Ring & Ball method) results of the binders before ageing
Tablica 2. Wyniki badań temperatury łamliwości i temperatury mięknięcia (według *PiK*) lepiszczy przed starzeniem

| Type of binder Rodzaj lepiszcza | Breaking point Temperatura łamliwości $T_{1,25Pen}$ [°C] | Softening point Temperatura mięknięcia <i>R&B</i> / <i>PiK</i> [°C] |
|------------------------------------|---|--|
| 1_70/100 | -10.1 | 46.6 |
| 2_70/100 + 3% SBS | -12.9 | 52.4 |
| 3_70/100 + 5% SBS | -15.7 | 76.1 |
| 4_70/100 + 0.2% PPA | -12.5 | 51.3 |
| 5_70/100 + 0.4% PPA | -15.1 | 50.8 |
| 6_70/100 + 0.6% PPA | -16.7 | 52.9 |
| 7_70/100 + 3% SBS + 0.2% PPA | -15.2 | 57.0 |
| 8_70/100 + 5% SBS + 0.2% PPA | -18.8 | 77.7 |
| 9_70/100 + 3% SBS + 0.4% PPA | -15.6 | 59.1 |
| 10_70/100 + 5% SBS + 0.4% PPA | -20.7 | 81.5 |
| 11_70/100 + 3% SBS + 0.6% PPA | -15.5 | 64.0 |
| 12_70/100 + 5% SBS + 0.6% PPA | -19.0 | 91.2 |

- consistency at high operating temperatures – with Ring and Ball (*R&B*) test,
- elastic recovery,
- creep stiffness *S* and *m*-value,
- complex modulus G^* and phase angle δ .

Table 1. Type of the tested binders
Tablica 1. Rodzaj lepiszczy do badań

| Label of a specimen / Oznaczenie próbki |
|---|
| 1_70/100 |
| 2_70/100 + 3% SBS |
| 3_70/100 + 5% SBS |
| 4_70/100 + 0.2% PPA |
| 5_70/100 + 0.4% PPA |
| 6_70/100 + 0.6% PPA |
| 7_70/100 + 3% SBS + 0.2% PPA |
| 8_70/100 + 5% SBS + 0.2% PPA |
| 9_70/100 + 3% SBS + 0.4% PPA |
| 10_70/100 + 5% SBS + 0.4% PPA |
| 11_70/100 + 3% SBS + 0.6% PPA |
| 12_70/100 + 5% SBS + 0.6% PPA |

Penetration index *PI* was calculated on the basis of penetration values obtained at three temperatures and in the same way the brittleness temperature was also established corresponding to $1.25 \cdot 0.1$ mm penetration ($T_{1,25Pen}$). Note that assumed linear relationship of logarithm between penetration and temperature holds true for low-modified polymer bitumens, hence brittleness temperatures obtained from the Bitumen Test Data Charts (BTDC) should be considered as approximate only. *R&B* softening point values and calculated breaking point $T_{1,25Pen}$ as presented in Table 2 were used to determine the temperature plasticity range. Furthermore, the values of complex modulus G^* and phase angle δ were used to determine the upper performance grade of binder (PG) according to SHRP. The above parameters were determined for binders both before and after short-term ageing with RTFOT method.

3.3. KONSYSTENCJA W POŚREDNIEJ TEMPERATURZE EKSPLOATACYJNEJ

Badania penetracji przeprowadzono w temperaturze: 5, 15, 25°C. Wyniki badań penetracji lepiszczy w temperaturze 25°C przedstawiono na Rys. 2. Na podstawie analizy wyników badań penetracji lepiszczy w temperaturze 25°C przed i po starzeniu technologicznym (Rys. 2) stwierdzono utwardzenie wszystkich lepiszczy w wyniku modyfikacji. Największy wpływ starzenia technologicznego metodą RTFOT na zmianę konsystencji cechuje asfalt niemodyfikowany (próbka nr 1), w mniejszym stopniu asfalty modyfikowane samym kwasem polifosforowym (próbki nr 4-6) i asfalty modyfikowane polimerem SBS (próbki nr 2-3). Asfalty modyfikowane mieszaniną SBS i PPA są najbardziej odporne na twardnienie w wyniku starzenia technologicznego (próbki nr 7-12). Zauważono podobieństwo pomiędzy penetracją lepiszcza modyfikowanego 5% SBS (próbka nr 3) i lepiszcza modyfikowanego 3% SBS + 0,6% PPA (próbka nr 11).

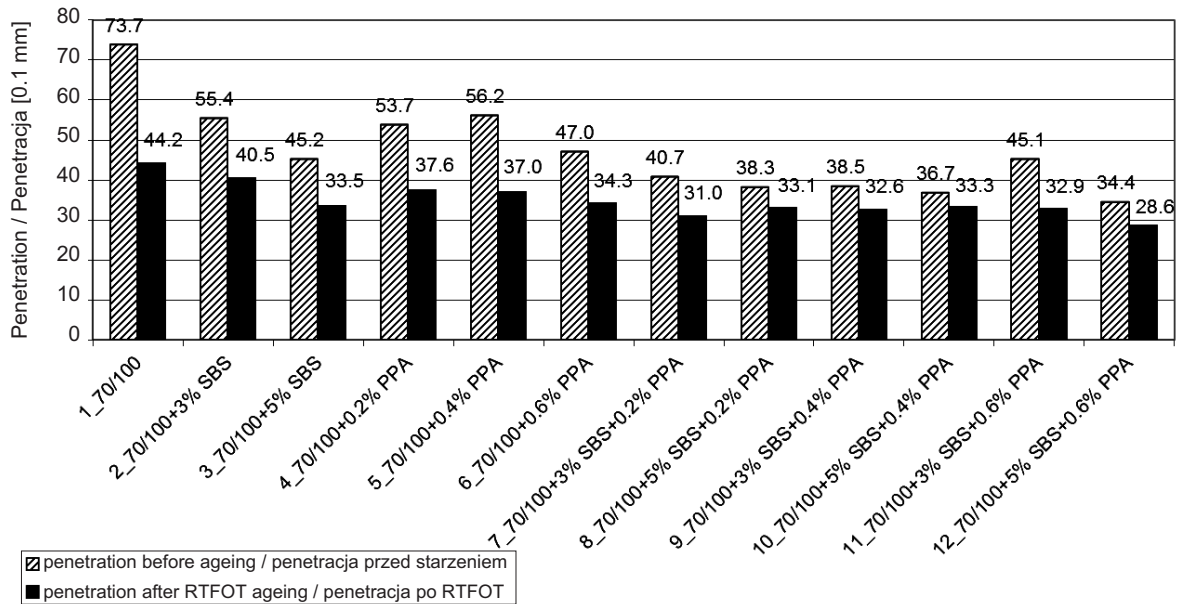


Fig. 2. Penetration at 25°C test results of the binders before and after RTFOT ageing
Rys. 2. Wyniki badań penetracji w temperaturze 25°C lepiszczy przed starzeniem i po RTFOT

3.4. NAWRÓT SPRĘŻYSTY

W celu określenia właściwości sprężystych lepiszczy modyfikowanych wykonano badania nawrotu sprężystego w 25°C, a wyniki badań przedstawiono na Rys. 3. Sprężystość lepiszcza wpływa korzystnie na zachowanie mieszanki mineralno-asfaltowej w nawierzchni drogowej.

3.3. CONSISTENCY AT INTERMEDIATE OPERATING TEMPERATURE

Penetration tests were carried out at the following temperatures: 5°C, 15°C, 25°C. The penetration values at 25°C are presented in Fig. 2. The results of penetration test at 25°C, both before and after short-term ageing (Fig. 2), show that modification increased the hardness of all the tested binders. The strongest effect of RTFOT ageing on the consistency of bitumen was noted in the case of pure bitumen (specimen No. 1) and it was less pronounced in the case of bitumens modified with polyphosphoric acid alone (specimens No. 4-6) and bitumens modified with SBS (specimens No. 2-3). Bitumens modified with a combination of SBS and PPA exhibited the greatest resistance to hardening after short-term ageing (specimens No. 7-12). Moreover, some similarity was noted between penetration of binder modified with 5% of SBS (specimen No. 3) and binder modified with 3% of SBS + 0.6% of PPA (specimen No. 11).

3.4. ELASTIC RECOVERY

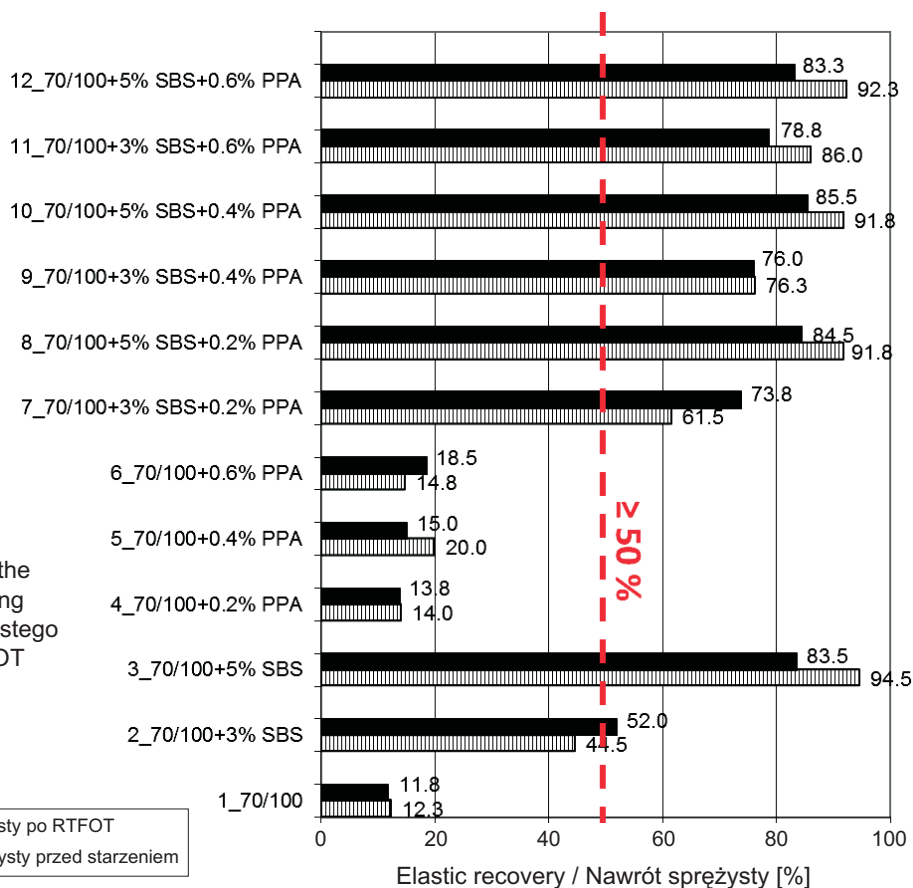
Elastic behaviour of modified binders was established on the basis of elastic recovery determination at 25°C and the results obtained in the test are presented in Fig. 3. Elastic behaviour is a desired feature of asphalt mixture used for road paving purposes. It is of particular importance at

W wysokich temperaturach eksploatacyjnych szczególnie poprawia odporność na koleiny. Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 14023 „Zasady klasyfikacji asfaltów modyfikowanych polimerami”, nawrót sprężysty polimeroasfaltów powinien wynosić minimum 50%. Na podstawie wyników badań przedstawionych na Rys. 3 można stwierdzić, że po procesie starzenia technologicznego warunek ten spełniają wszystkie asfalty modyfikowane polimerem oraz modyfikowane mieszaniną SBS i PPA, natomiast nie spełniają lepszycza modyfikowane wyłącznie kwasem PPA. Symulacja starzenia technologicznego asfaltu modyfikowanego 3% polimeru SBS (próbka nr 2) oraz asfaltu modyfikowanego mieszaniną 3% SBS i 0,2% PPA (próbka nr 7) powoduje poprawę nawrotu sprężystego o około 10%. Odpornym na starzenie, ze względu na nawrót sprężysty, jest asfalt modyfikowany 3% SBS i 0,4% PPA (próbka nr 9). Porównując asfalty modyfikowane 3% polimeru i modyfikowane mieszaniną 3% polimeru z różną ilością kwasu polifosforowego, stwierdzono, że dodatek kwasu PPA korzystnie zwiększa nawrót sprężysty, także po starzeniu RTFOT (próbki nr 2, 7, 9 i 11).

higher operating temperatures because it increases the rut resistance. According to PN-EN 14023: “Specification framework for polymer modified bitumens” requires minimum 50% of elastic recovery for polymer-modified bitumens. According to the test results presented in Fig. 3. (after short-term ageing) this requirement is complied with by bitumens modified with polymer and with a combination of SBS and PPA and not by binders modified with PPA alone. Simulation of short-term ageing carried out for bitumen modified with 3% of SBS (specimen No. 2) and bitumen modified with a combination of 3% of SBS and 0.2% of PPA (specimen No. 7) improves elastic recovery by about 10%. The bitumen which has demonstrated resistance to ageing, as evidenced by elastic recovery value, is bitumen modified with 3% of SBS and 0.4% of PPA (specimen No. 9). Comparing bitumens modified with 3% of polymer and combination of 3% of polymer with polyphosphoric acid added at various rates it can be seen that addition of PPA increases the elastic recovery value both before and after RTFOT ageing (specimens No. 2, 7, 9 and 11).

Fig 3. Elastic recovery test results of the binders before and after RTFOT ageing
Rys. 3. Wyniki badań nawrotu sprężystego lepszyczy przed starzeniem i po RTFOT

■ elastic recovery after RTFOT / nawrót sprężysty po RTFOT
▨ elastic recovery before ageing / nawrót sprężysty przed starzeniem



3.5. INDEKS PENETRACJI

Indeks penetracji PI jest miarą wrażliwości temperaturowej lepischer asfaltowych w zakresie średniej temperatury eksploatacyjnej. Na podstawie wyników badań penetracji przeprowadzonych w temperaturach 5, 15 i 25°C obliczono indeks penetracji (Rys. 4). W celu wyznaczenia PI obliczono wrażliwość temperaturową A lepischer jako tangens kąta nachylenia prostej na wykresie logarytm penetracji w funkcji temperatury (5, 15 i 25°C).

Porównanie wyników indeksu penetracji przedstawionych na Rys. 4 pozwala zaobserwować zmiany wrażliwości temperaturowej spowodowane starzeniem. Asfalt modyfikowany 5% polimeru i 0,4% kwasu polifosforowego ma indeks penetracji nieznacznie większy od 2 (próbka nr 10). Pozostałe lepischer modyfikowane po starzeniu przyjmują wartości PI zbliżone do liczby 1, co może wskazywać na ich korzystną niską wrażliwość temperaturową. Dodatek SBS korzystnie zmienia wartości PI , zgodnie ze wzrostem ilości modyfikatora (próbki nr 2-3). Mieszanka obydwu modyfikatorów (SBS + PPA) powoduje dalszą poprawę PI , który osiąga wartości dodatnie, zbliżając się do wartości 1. Świadczy to o usztywnieniu się lepischer pod wpływem modyfikacji i korzystnym zmniejszeniu jego wrażliwości temperaturowej. Większość analizowanych lepischer mieści się w zalecanym (według PN-EN 12591) dla asfaltów drogowych zakresie PI , wynoszącym od -1,5 do 0,7 lub jest do niego zbliżona.

3.5. PENETRATION INDEX

Penetration index PI provides a measure of temperature susceptibility of bitumen binders to moderate operating temperatures. The PI value was determined on the basis of penetration measured at test temperatures of 5°C, 15°C and 25°C (Fig. 4). PI was determined through calculating the binders' temperature susceptibility A as a tangent of line drawn in the penetration logarithm as a function of temperature graph (for the temperatures of 5°C, 15°C and 25°C).

Comparing the PI values as presented in Fig. 4 the variation of temperature susceptibility due to ageing can be seen. Bitumen modified with 5% of polymer and 0.4% of PPA has PI value slightly above 2 (specimen No. 10). The rest of the tested modified binders have the PI value after ageing close to 1, which can indicate desired low-temperature susceptibility. Addition of SBS has a good effect on PI value, the better the higher is the amount of added modifier (specimens No. 2-3). It may be yet improved by using a combination of two modifiers (SBS + PPA), exceeding zero and coming up close to 1. This indicates that modification has increased the stiffness and reduced the temperature sensitivity, which is a desirable characteristic of bitumen binders. Most of the tested binders have PI value falling within or close to the range recommended by EN 12591, i.e. from -1.5 to 0.7.

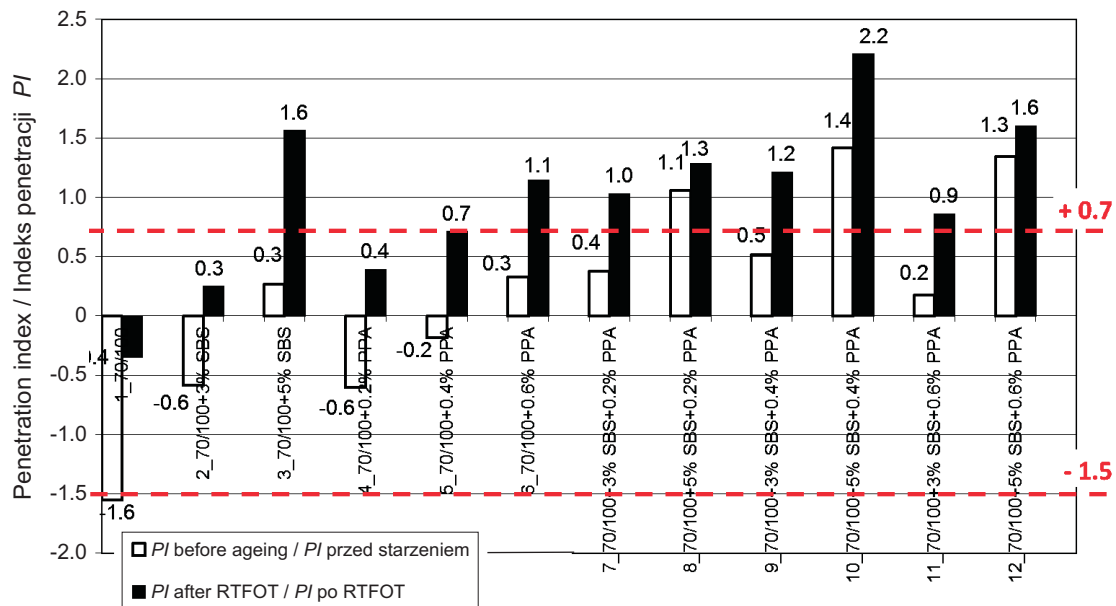


Fig. 4. Comparison of the penetration index results of the binders before and after RTFOT ageing
Rys. 4. Porównanie wyników badań indeksu penetracji lepischer przed starzeniem i po RTFOT

3.6. TEMPERATUROWY ZAKRES PLASTYCZNOŚCI

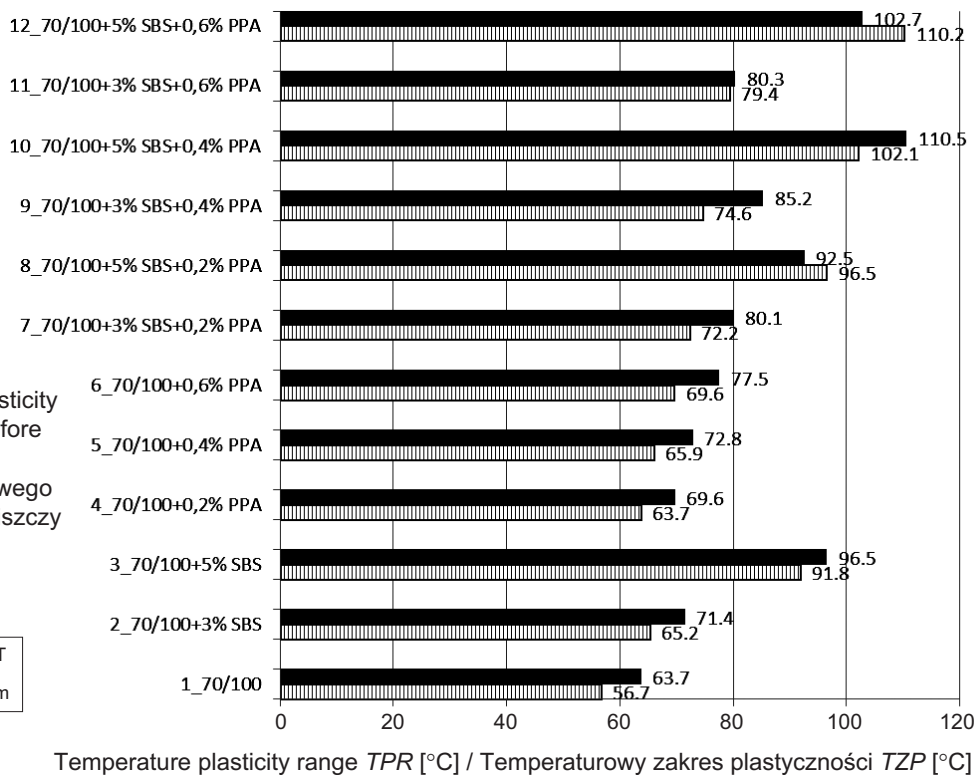
Temperaturowy zakres plastyczności TZP jest to różnica między temperaturą łamliwości według Fraassa a temperaturą mięknięcia według PiK [8, 21]. Jest to umowny zakres temperaturowy, w którym lepiszcze zachowuje właściwości lepkosprężyste. W celu pokazania charakteru zmian TZP , w Tabl. 2 przedstawiono wyniki badań temperatury łamliwości $T_{1,25Pen}$ i temperatury mięknięcia (według PiK) lepiszczy przed starzeniem.

Porównując wyniki badań lepiszczy przedstawione w Tabl. 2 stwierdzono wzrost temperatury mięknięcia oraz poprawę temperatury łamliwości wszystkich lepiszczy modyfikowanych w porównaniu do asfaltu wyjściowego 70/100. Porównanie wyników TZP obliczonego dla lepiszczy przed starzeniem i po starzeniu RTFOT przedstawiono na Rys. 5. Analizując wyniki TZP można stwierdzić, że całkowitą odpornością na starzenie charakteryzuje się asfalt modyfikowany 3% polimeru i 0,6% kwasu polifosforowego (próbka nr 11). Zbyt wysoka wartość TZP (około 100°C) może wskazywać na brak odporności lepiszcza na spękania niskotemperaturowe. Należy stwierdzić, że najkorzystniejszym TZP (około 80°C) zarówno przed, jak i po starzeniu charakteryzują się asfalty modyfikowane dodatkiem 3% SBS z różną zawartością kwasu polifosforowego (próbki nr 7, 9 i 11).

Fig. 5. Comparison of the temperature plasticity range results calculated for the binders before and after RTFOT ageing

Rys. 5. Porównanie wyników temperaturowego zakresu plastyczności obliczonych dla lepiszczy przed starzeniem i po RTFOT

■ TPR after RTFOT ageing / TZP po RTFOT
 ▨ TPR before ageing / TZP przed starzeniem



3.6. TEMPERATURE PLASTICITY RANGE

The temperature plasticity range is the difference between Fraass breaking point and $R\&B$ softening point [8, 21]. It is a conventional temperature range in which the binder exhibits viscoelastic behaviour. The pattern of this temperature range variation is presented in Table 2 which complies the breaking point $T_{1,25Pen}$ and softening point ($R\&B$) values of bitumens before ageing.

The test results compiled in Table 2 show higher softening temperature and better brittleness temperature obtained for all modified binders as compared to 70/100 pure bitumen. The temperature ranges TPR calculated for binders before and after RTFOT ageing are compared in Fig. 5. Analysing the temperature range results it can be stated that full resistance to ageing is obtained by modification with 3% of polymer and 0.6% of PPA (specimen No. 11). On the other hand an excessive temperature range (i.e. about 100°C) may indicate binder susceptibility to low-temperature cracking. Therefore, it can be concluded that the most desired temperature range (about 80°C), both before and after ageing, is obtained by modification with 3% of SBS and different percentage of polyphosphoric acid (specimens No. 7, 9 and 11).

3.7. SZTYWNOŚĆ PEŁZANIA BBR W NISKIEJ TEMPERATURZE EKSPLOATACYJNEJ NAWIERZCHNI

Program badań funkcjonalnych właściwości lepiszczy według SHRP przewiduje do oceny właściwości nisko-temperaturowych badanie sztywności pełzania pod obciążeniem statycznym w reometrze zginanej belki (*BBR*). W badaniu tym określa się sztywność pełzania S , która nie powinna przekraczać wartości 300 MPa oraz parametr zmiany sztywności m , który nie powinien być niższy niż 0,3 [22]. Wyniki badania sztywności pełzania S oraz parametru m lepiszczy modyfikowanych metodą mieszaną po 60 s obciążania w temperaturze -18°C , zawierających SBS i od 0,2 do 0,6% PPA oraz porównawczo asfaltu wyjściowego 70/100, przedstawiono na Rys. 6 i 7. Uwzględniono wpływ starzenia technologicznego RTFOT na zmianę modułu S i parametru m .

3.7. CREEP STIFFNESS AT LOW OPERATING TEMPERATURES OF PAVEMENT DETERMINED IN BBR TEST

The performance tests prescribed for binders in SHRP include bending beam rheometer (*BBR*) test to determine creep stiffness under static load to assess low-temperature performance of binder. This test determines the creep stiffness S , which should not exceed the maximum of 300 MPa, and m -value, which should not be less than 0.3 [22]. The values of S and m -value of bitumens modified with combination method with SBS and between 0.2% and 0.6% of PPA and pure bitumen 70/100 as a control determined in the creep test after 60 seconds of load time at the temperature of -18°C are presented in Fig. 6 and Fig. 7. The results consider the effect of RTFOT ageing on S modulus and m -value variation.

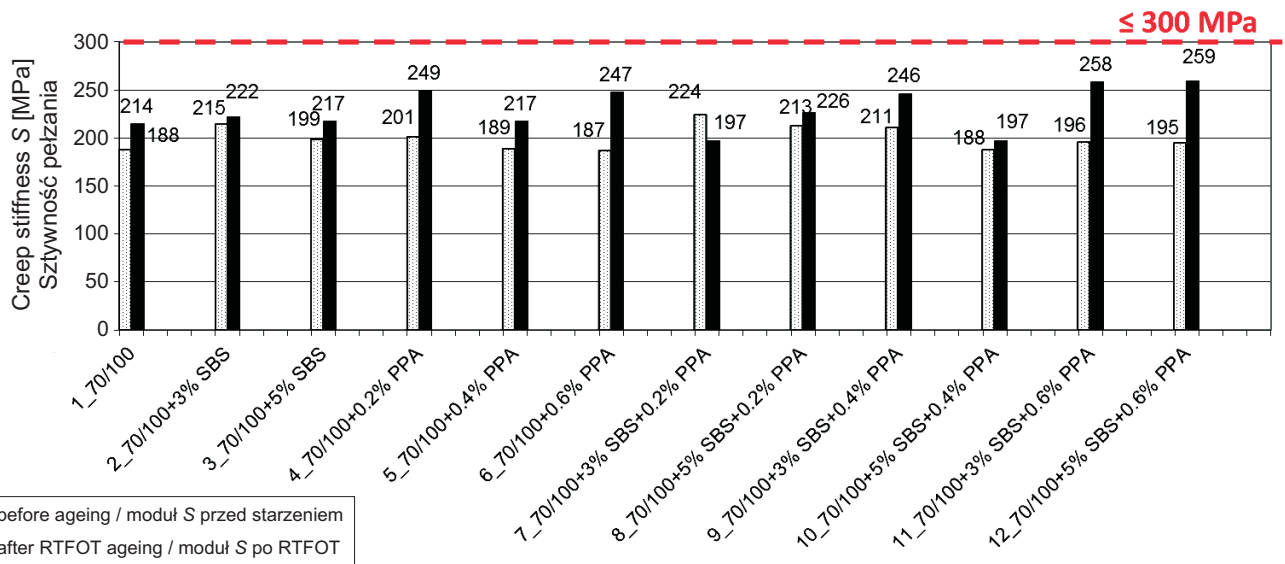


Fig. 6. Creep stiffness S at -18°C of the binders before and after RTFOT ageing

Rys. 6. Sztywność pełzania S w temperaturze -18°C lepiszczy przed starzeniem i po RTFOT

Analiza wyników badania sztywności pełzania S przed i po starzeniu w temperaturze -18°C (Rys. 6) wykazała, że wszystkie lepiszcza modyfikowane charakteryzują się sztywnością nie przekraczającą wartości granicznej 300 MPa. Jest to zjawisko korzystne ze względu na spodziewaną odporność tych lepiszczy na spękania niskotemperaturowe. Na podstawie porównania zmiany sztywności pełzania (parametr m) lepiszczy w temperaturze -18°C przed starzeniem i po starzeniu RTFOT (Rys. 7) zaobserwowano nieznaczny spadek parametru m spowodowany procesami starzenia.

The creep stiffness S values before and after ageing at -18°C (Fig. 6) show that the stiffness value of all modified bitumens do not exceed the limit of 300 MPa. This is a desired characteristic promising resistance of these binders to low-temperature cracking. Conversely, a slight decrease of the m -value at -18°C due to ageing can be observed having compared the m -values before and after RTFOT (Fig. 7). Binders modified with polymer alone have similar low-temperature performance as binders modified with a combination of polymer and a small

Właściwości niskotemperaturowe lepiszczy modyfikowanych polimerem są porównywalne z właściwościami lepiszczy modyfikowanych łącznie polimerem i małą ilością PPA. Asfalty modyfikowane mieszaniną SBS i PPA osiągają wartości parametru m na podobnym poziomie jak asfalty modyfikowane samym polimerem SBS, także po starzeniu RTFOT, co potwierdza możliwość zastąpienia części polimeru dodatkiem kwasu polifosforowego. Podobieństwo takie można stwierdzić porównując asfalt modyfikowany 5% polimeru oraz asfalt modyfikowany mieszaniną 3% polimeru i 0,6% kwasu polifosforowego (próbki nr 3 i 11).

amount of PPA. Bitumens modified with a combination of SBS and PPA have m -values similar to bitumens modified with SBS alone, also after RTFOT, which confirms that some amount of polymer may be substituted by addition of polyphosphoric acid. This similarity can be observed by comparing bitumens modified with 5% of polymer to a combination of 3% of polymer and 0.6% of polyphosphoric acid (specimens No. 3 and 11).

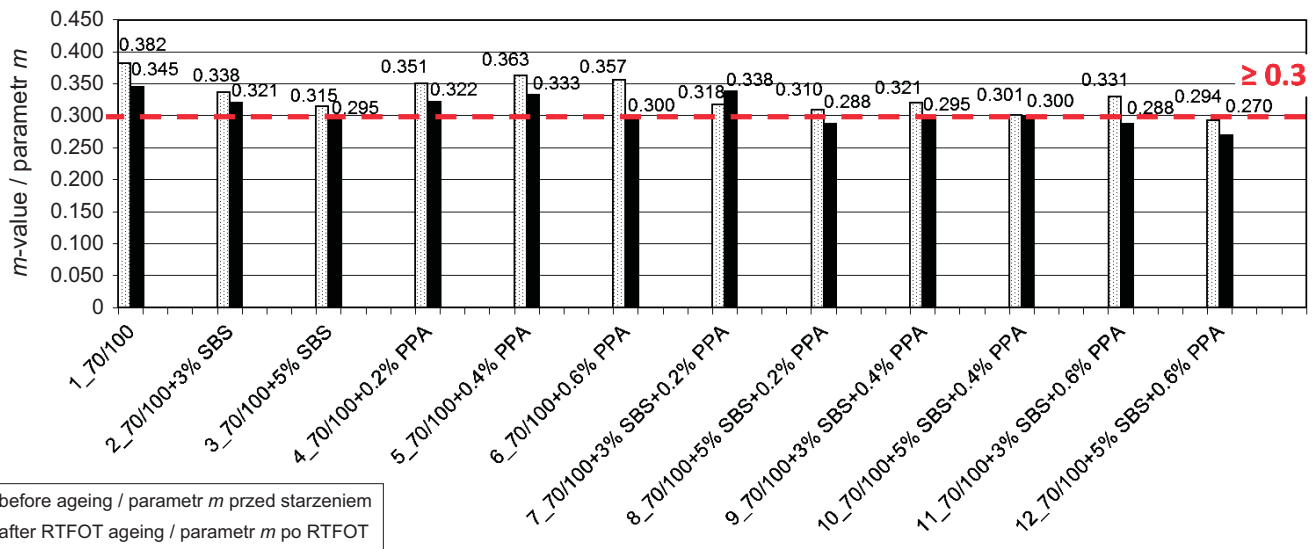


Fig. 7. Results of the m -value at -18°C of the binders before and after RTFOT ageing
Rys. 7. Wyniki parametru m w temperaturze -18°C lepiszczy przed starzeniem i po RTFOT

3.8. DYNAMICZNE ŚCINANIE DSR W WYSOKIEJ TEMPERATURZE EKSPLOATACYJNEJ NAWIERZCHNI

Porównanie wyników badań tangensa kąta przesunięcia fazowego $\text{tg}\delta$ (Rys. 8), modułu sztywności G^* i kąta δ (Rys. 9) oraz parametru $G^*/\sin\delta$ (Tabl. 3), obrazujących zmianę sztywności lepiszczy przed starzeniem i po starzeniu RTFOT, oznaczono w wysokich temperaturach eksploatacyjnych, od 46°C do 82°C . W celu zachowania przejrzystości wykresów, do graficznego porównania wyników przykładowo wybrano lepiszcza modyfikowane 3% polimeru SBS oraz różną ilością kwasu polifosforowego (od 0 do 0,6%).

Na podstawie porównania izoterm tangensa kąta przesunięcia fazowego $\text{tg}\delta$ lepiszczy przed i po starzeniu RTFOT

3.8. DYNAMIC SHEAR RHEOMETER (DSR) TEST AT HIGH OPERATING TEMPERATURE OF PAVEMENT

The experimentally obtained values of phase angle tangent $\text{tg}\delta$ (Fig. 8), complex modulus G^* and phase angle δ (Fig. 9) as well as $G^*/\sin\delta$ ratio (Table 3) illustrating the change of binders' stiffness occurring after RTFOT ageing were compared for high operating temperatures in the range from 46°C to 82°C . For the purpose of graphs' clarity, the results were compared using binder modified with 3% of SBS and different percentage of polyphosphoric acid (from 0 to 0.6%).

Comparing the isotherms of the phase angle tangent of binders before and after RTFOT at high operating temperature it can be noted that modifiers binders show slower rate of

w zakresie wysokiej temperatury eksploatacyjnej nawierzchni można stwierdzić, że lepiszcza modyfikowane charakteryzują się wolniejszym dążeniem do osiągnięcia stanu lepkiego, co związane jest z ich większą sztywnością. Lepiszczce modyfikowane polimerem (próbka nr 2) w wyniku procesu starzenia wykazuje większy wzrost wartości $tg\delta$ w porównaniu do pozostałych lepiszczy. Taki charakter izotermy asfaltu modyfikowanego dodatkiem 3% polimeru SBS może oznaczać jego niższą odporność na starzenie technologiczne w porównaniu z asfaltami modyfikowanymi metodą mieszaną. Proces starzenia powoduje zmniejszenie nachylenia izoterm $tg\delta$ tych lepiszczy (dalszy wzrost sztywności), ale pozostają one nadal w strefie korzystnych właściwości lepko-sprężystych. Usztywnienie powoduje wzrost temperatury przejścia lepiszczy w stan lepki, co jest korzystnym zjawiskiem ze względu na trwałe odkształcenia wysokotemperaturowe. Może jednak powodować niekorzystne zachowanie się lepiszczy w średnich i niskich temperaturach eksploatacyjnych ze względu na obniżoną trwałość zmęczeniową i spękania niskotemperaturowe.

transition to the state of viscous behaviour, which is attributed to their higher stiffness. Binder modified with polymer alone (specimen No. 2) exhibited a greater increase in $tg\delta$ value after ageing as compared to the other tested binders. Such isotherm of bitumen modified with 3% of SBS polymer may indicate lower resistance to short-term ageing as compared with bitumens modified with a combination method. The process of ageing decreases the inclination of isotherms' $tg\delta$ of these binders (still further increase of stiffness), yet still within the range of desired viscoelastic properties. Increase of stiffness results in a higher binders' transition temperature into a viscous behaviour, which is desirable due to the resistance to high temperature deformation. It can, however, affect the binder performance at medium and low operating temperatures due to decreased fatigue life and susceptibility to low-temperature cracking.

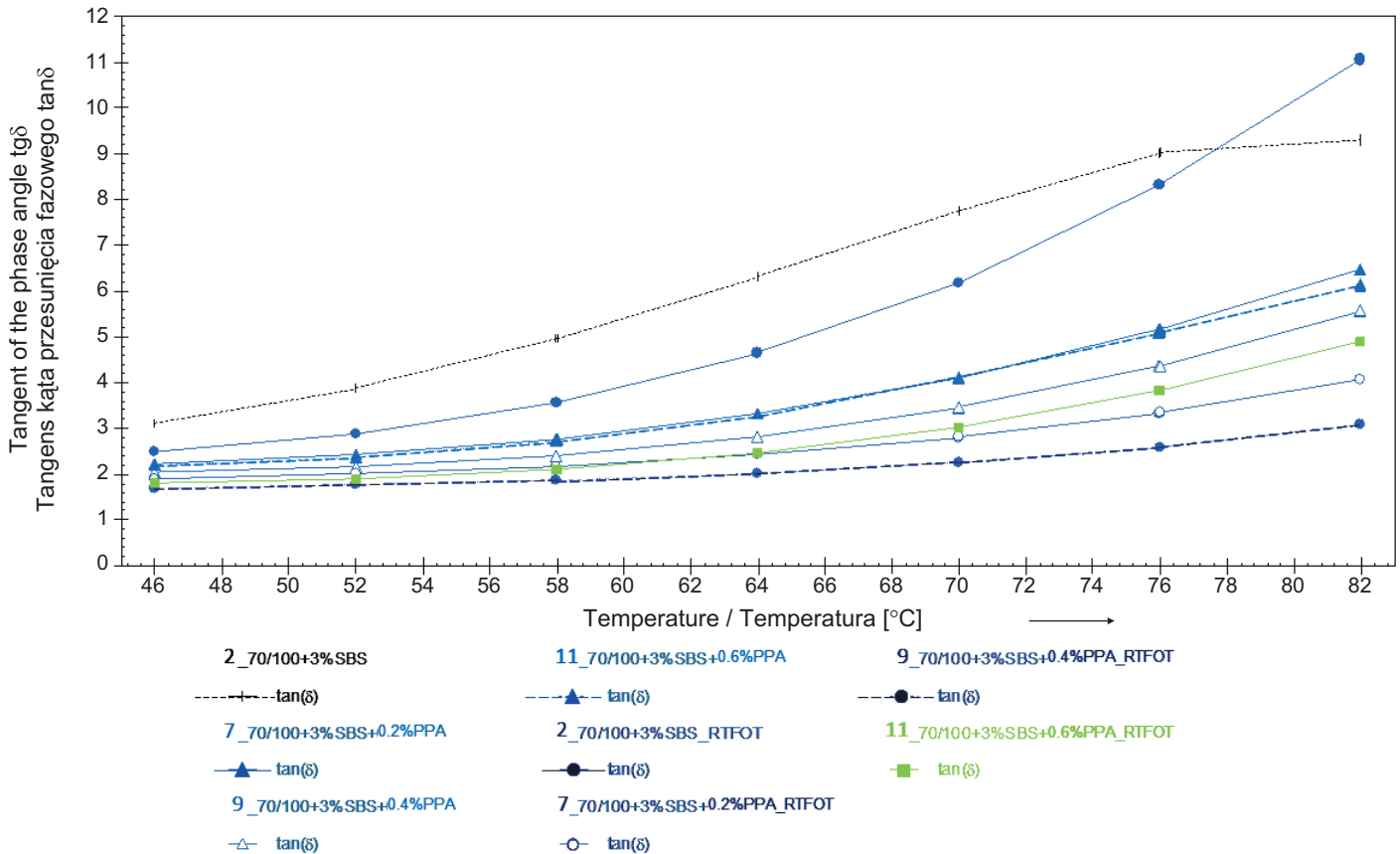


Fig. 8. Phase angle ($tg\delta$) test results of the binders modified by 3% polymer SBS and different content of PPA, before and after RTFOT ageing

Rys. 8. Wyniki badań tangensa kąta przesunięcia fazowego ($tg\delta$) lepiszczy modyfikowanych 3% SBS i różną ilością PPA, przed starzeniem i po RTFOT

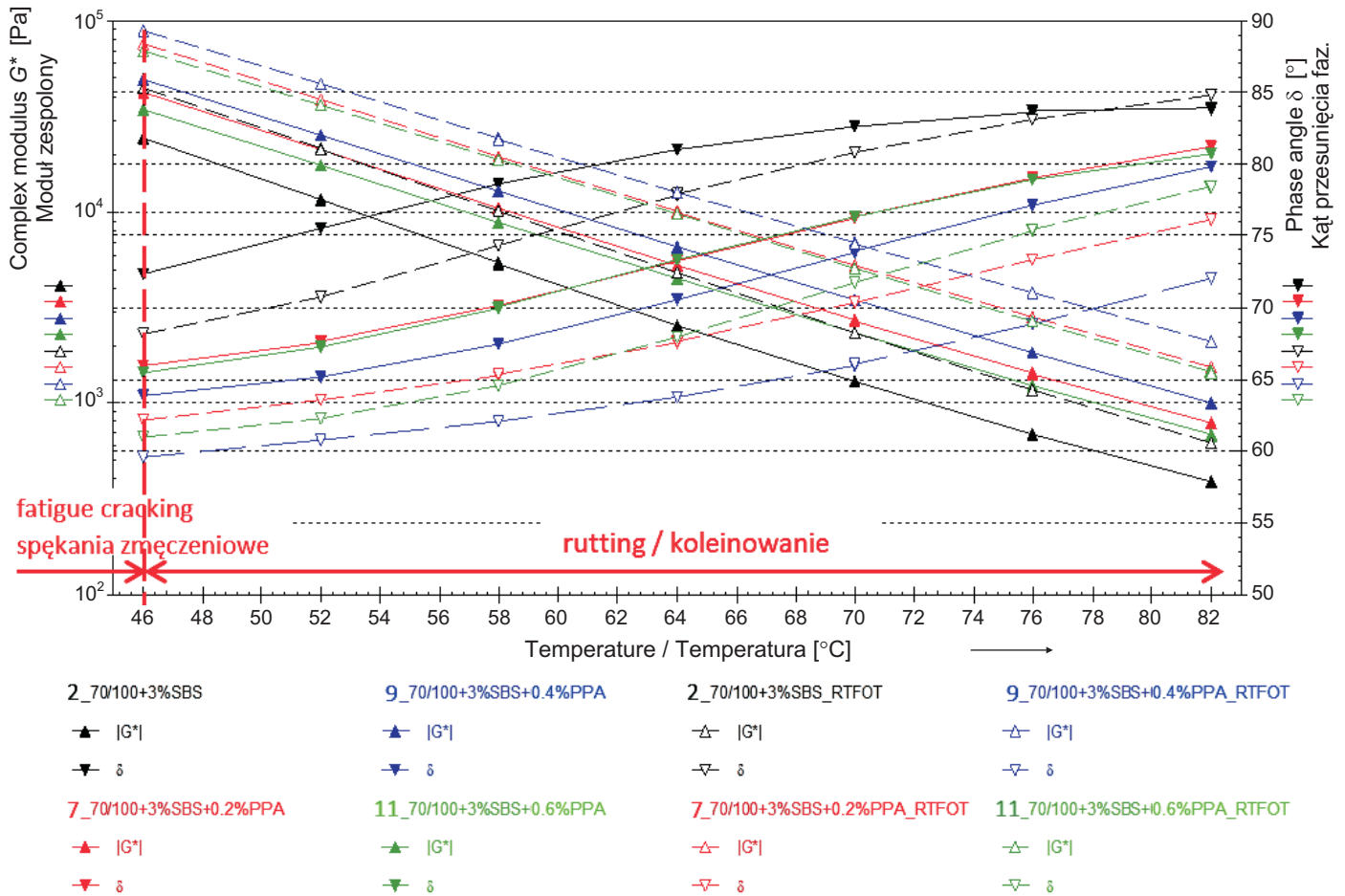


Fig. 9. Comparison of the G^* complex modulus to phase angle δ of the binders modified by 3% polymer SBS and different content of PPA, before and after RTFOT ageing, according to high service temperature, which corresponds of its scope to pavement damages in the form of permanent deformation

Rys. 9. Porównanie modułu sztywności G^* i kąta przesunięcia fazowego δ lepiszczy modyfikowanych 3% SBS i różną ilością PPA przed starzeniem i po RTFOT, w odniesieniu do wysokiej temperatury eksploatacyjnej, odpowiadającej swoim zakresem zniszczeniom nawierzchni w postaci deformacji trwałych

Zależność właściwości reologicznych lepiszczy modyfikowanych 3% polimeru SBS oraz zmienną ilością kwasu PPA przed i po starzeniu technologicznym, w stosunku do wysokich temperatur eksploatacyjnych i odpowiadających im form zniszczeń nawierzchni, przedstawiono na Rys. 9. Krzywe lepiszczy przed starzeniem przedstawiono linią ciągłą, a krzywe lepiszczy po starzeniu przedstawiono linią przerywaną. Każdy z kolorów odpowiada jednemu asfaltowi modyfikowanemu.

Jak wynika z Rys. 9, krzywe wartości modułu zespolonego G^* oraz wartości kąta przesunięcia fazowego δ w funkcji temperatury po starzeniu technologicznym mają mniejsze nachylenie niż krzywe G^* i δ przed starzeniem. Odmienne zachowanie wykazuje lepiszcze modyfikowane dodatkiem

Fig. 9 presents the relationship of rheological properties of binders modified with 3% of SBS combined with PPA added at varying percentage before and after short-term ageing in relation to high operating temperatures and the corresponding types of pavement damages. The performance of binders before and after ageing are represented with solid and broken lines respectively. The different bitumens are identified by different colours.

As it can be seen on Fig. 9 the curves of complex modulus G^* and phase angle δ as a function of temperature after RTFOT have smaller inclination as compared to the same curves representing the situation before ageing. A different behaviour is observed in the case of binder modified with 3% of polymer without any PPA added (black line).

3% polimeru bez kwasu PPA (kolor czarny). Wartości G^* lepszycza po starzeniu są wyższe w całym przedziale analizowanych temperatur, a wartości kąta δ są niższe. Zmiany te są korzystne ze względu na ograniczone powstawanie kolein, ale mogą być niekorzystne ze względu na możliwość wystąpienia spękań termicznych [8].

Ageing brings higher values of G^* and smaller values of phase angle δ over the whole temperature range. While desirable due to higher rutting resistance, such changes may, however, promote occurrence of thermal cracks [8].

Table 3. Determination of the upper performance grade PG of the binders on the base of complex modulus G^* and phase angle δ test results

Tablica 3. Określenie górnego rodzaju funkcjonalnego PG lepszyczy na podstawie wyników badań modułu zespolonego G^* i kąta przesunięcia fazowego δ

| Type of binder Rodzaj lepszycza | Non aged binders Lepiszczca niestarzone | | RTFOT aged binders Lepiszczca po RTFOT | | Upper performance grade Górny rodzaj funkcjonalny PG |
|------------------------------------|--|--|---|--|--|
| | $G^*/\sin\delta$ [kPa] | Temperature for Temperatura przy $G^*/\sin\delta \geq 1.0$ kPa [°C] | $G^*/\sin\delta$ [kPa] | Temperature for Temperatura przy $G^*/\sin\delta \geq 2.2$ kPa [°C] | |
| 1_70/100 | 1.1 | 64 | 2.2 | 64 | PG 64 |
| 2_70/100 + 3% SBS | 1.3 | 70 | 2.4 | 70 | PG 70 |
| 3_70/100 + 5% SBS | 1.7 | 76 | 2.7 | 76 | PG 76 |
| 4_70/100 + 0.2% PPA | 1.0 | 70 | 4.5 | 64 | PG 64 |
| 5_70/100 + 0.4% PPA | 1.0 | 70 | 2.3 | 70 | PG 70 |
| 6_70/100 + 0.6% PPA | 1.2 | 70 | 3.0 | 70 | PG 70 |
| 7_70/100 + 3% SBS + 0.2% PPA | 1.5 | 76 | 3.0 | 76 | PG 76 |
| 8_70/100 + 5% SBS + 0.2% PPA | 1.5 | 82 | 2.3 | 82 | PG 82 |
| 9_70/100 + 3% SBS + 0.4% PPA | 1.0 | 82 | 2.2 | 82 | PG 82 |
| 10_70/100 + 5% SBS + 0.4% PPA | 2.4 | 82 | 3.0 | 82 | PG 82 |
| 11_70/100 + 3% SBS + 0.6% PPA | 1.3 | 76 | 2.8 | 76 | PG 76 |
| 12_70/100 + 5% SBS + 0.6% PPA | 2.1 | 82 | 3.9 | 82 | PG 82 |

W Tabl. 3 przedstawiono temperatury krytyczne, w których wyrażenie $G^*/\sin\delta$ spełnia wymagania SHRP/Superpave. Na ich podstawie możliwe jest wyznaczenie górnego rodzaju funkcjonalnego PG (ang. *Performance Grade*). Górny rodzaj funkcjonalny PG wyznaczany jest na podstawie badań w reometrze dynamicznego ścinania DSR dla projektowanej średniej siedmiodniowej najwyższej temperatury nawierzchni. Według kryteriów Superpave oraz normy AASHTO M 320-05 „Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder” jest to temperatura, w której $G^*/\sin\delta$ przyjmuje wartość nie mniejszą niż 1,0 kPa dla asfaltów przed starzeniem oraz wartość nie mniejszą niż 2,2 kPa dla asfaltów po starzeniu RTFOT. Jest to przybliżona temperatura graniczna, powyżej której asfalt może przejść w stan lepki, a nawierzchnia przestaje być odporna na koleinowanie.

Table 3 presents the critical temperatures at which $G^*/\sin\delta$ meets the SHRP/Superpave specification requirements. On this basis it is possible to determine the upper performance grade (PG). It is determined using the DSR test results for the average highest 7-day temperature of pavement as assumed for design purposes. According to the specification criteria of Superpave and AASHTO M 320-05 “Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder” it is the temperature at which $G^*/\sin\delta$ assumes the value not lower than 1.0 kPa before ageing and not lower than 2.2 kPa after RTFOT ageing. It is an approximate limit temperature of viscous behaviour of bitumen at which the pavement loses its resistance to rutting.

Analizując wyniki górnego przedziału rodzaju PG (Tabl. 3) można zauważyć jego obniżenie tylko w przypadku asfaltu modyfikowanego najmniejszą ilością PPA (próbka nr 4), co wskazuje na brak odporności tego lepiszcza na starzenie technologiczne. Pozostałe lepiszcza modyfikowane charakteryzują się górnym zakresem rodzaju funkcjonalnego, wyższym od rodzaju PG asfaltu niemodyfikowanego. Najbardziej efektywne działanie dodatku PPA zaobserwowano w przypadku jego stosowania w obecności 3% SBS. Asfalt z dodatkiem 3% polimeru o wartości PG 70 (próbka nr 2), po dodaniu 0,4% kwasu polifosforowego charakteryzuje się już rodzajem funkcjonalnym PG 82 (próbka nr 9). Zgodność rodzaju PG asfaltu z dodatkiem 5% polimeru SBS (próbka nr 3) z asfaltem modyfikowanym 3% SBS i 0,6% PPA (próbka nr 11) potwierdza możliwość zastąpienia 2% polimeru dodatkiem około 0,6% kwasu polifosforowego.

4. WNIOSKI

Badania właściwości asfaltu 70/100 modyfikowanego trzema dodatkami, tj. kopolimerem SBS, kwasem polifosforowym PPA oraz metodą mieszaną tj. SBS+PPA, pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Modyfikacja lepiszcza wymienionymi dodatkami w różnym stopniu poprawia jego właściwości, takie jak właściwości lepkosprężyste oraz odporność na starzenie.
2. Stwierdzono, że najkorzystniejszym sposobem modyfikacji, w największym stopniu poprawiającym właściwości lepiszcza, jest modyfikacja mieszaną kopolimerem SBS i kwasem polifosforowym PPA. Najmniej efektywna jest modyfikacja tylko kwasem polifosforowym, szczególnie ze względu na niską wartość nawrotu sprężystego.
3. Wykazano, że istnieje możliwość zastąpienia części dodatku polimeru SBS bardzo małym dodatkiem kwasu polifosforowego, uzyskując porównywalne właściwości lepiszcza modyfikowanego, przy czym największe podobieństwo wykazuje lepiszcze 70/100+5%SBS z lepiszczem 70/100+3%SBS+0,6%PPA. Oznacza to, że dodatek 0,6% m/m kwasu polifosforowego może zastąpić około 2% m/m polimeru, co może mieć również uzasadnienie ekonomiczne.
4. Modyfikacja asfaltu większymi ilościami dodatku SBS i PPA, np. 5% polimeru z 0,6% kwasu polifosforowego, może powodować duże usztywnienie lepiszcza i związane z tym brak odporności lepiszcza na powstawanie spękań niskotemperaturowych.

The results of upper performance grade (PG) (Table 3) indicate a decrease only in the case of bitumen containing the smallest percentage of PPA (specimen No. 4) which indicates the lack of resistance to short-term ageing of this binder. The remaining modified bitumens have the maximum PG value higher than PG of pure bitumen. The effect of PPA is most pronounced when it is used in combination with 3% of SBS. Adding 0.4% of polyphosphoric acid to bitumen containing 3% of polymer increased its performance grade from PG 70 (specimen No. 2) to PG 82 (specimen No. 9). The same PG of bitumen containing 5% of SBS (specimen No. 3) and bitumen modified with 3% of SBS and 0.6% of PPA (specimen No. 11) proves that 2% of polymer may be substituted by addition of about 0.6% of polyphosphoric acid.

4. CONCLUSIONS

Under this research tests were carried out on specimens made from 70/100 bitumen modified with three additives: copolymer SBS, polyphosphoric acid (PPA) and the combination method, i.e. SBS+PPA. The results obtained in the research lead to the following conclusions:

1. Binder modification with the above-mentioned additives improves to a different degree the properties of bitumen such as viscoelastic behaviour and resistance to ageing.
2. The most beneficial method of modification in terms of improving the bitumen properties is the combination method in which SBS is added together with polyphosphoric acid (PPA). Conversely, the least effective is modification with polyphosphoric acid alone, especially due to low value of elastic recovery.
3. SBS may be partly substituted with a very small amount of polyphosphoric acid and this results in obtaining comparable properties of modified binder with the greatest similarity noted between binders 70/100+5%SBS and 70/100+3%SBS+0.6%PPA. Addition of 0.6% m/m of polyphosphoric acid may, therefore, replace about 2% m/m of polymer, thus providing an economical alternative.
4. Greater percentages of SBS and PPA, for example 5% of polymer in combination with 0.6% of polyphosphoric acid, may increase binder stiffness and thus make it susceptible to low-temperature cracking.
5. Testing short term ageing with the RTFOT method confirms that the binders modified in this way are resistant to ageing what confirms that adding polyphosphoric acid in the presence of polymer is justified.

5. Badania starzenia technologicznego metodą RTFOT wykazały, że lepiszcza modyfikowane nową metodą mieszaną są odporne na procesy starzeniowe, co potwierdza zasadność wprowadzania do asfaltu kwasu polifosforowego w obecności polimeru.

INFORMACJE DODATKOWE

Praca naukowa została sfinansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2009 - 2010 jako projekt badawczy promotorski nr N N506 256737. Autor składa podziękowania prof. *Jerzemu Pilatowi* za opiekę naukową nad pracą doktorską, która dotyczy zagadnień opisanych w niniejszym artykule.

BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- [1] *Baumgardner G.L., Masson J.F., Hardee J.R., Menapace A.M., Williams A.G.*: Polyphosphoric acid modified asphalt: proposed mechanisms. Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Long Beach, California, 2005, 283-305
- [2] *Bennert T., Martin J.V.*: Polyphosphoric acid in combination with styrene-butadiene-styrene copolymer: mix fatigue resistance and permanent deformation evaluation. 4th Eurasphalt & Eurobitume Congress: Asphalt-Roads for Life, Copenhagen, 2008
- [3] *Maldonado R., Fee D.*: Bitumen modification with polyphosphoric acid. 4th Eurasphalt & Eurobitume Congress: Asphalt-Roads for Life, Copenhagen, 2008
- [4] *Marcant B.*: Polyphosphoric Acid Modification of Asphalt. AI Spring Meeting, TAC, Washington, 2004
- [5] *Martin J.V.*: Asphalt chemically modified with polyphosphoric acid. North East Asphalt User/Producer Group, Portsmouth, 2004
- [6] *Orange G., Martin J.V.*: Effect of Polyphosphoric Acid on Asphalt Properties. Performance Enhancing Additives in Asphalt – SCI, London, 2005
- [7] *Sarnowski M.*: Modyfikacja asfaltów i mieszanek mineralno-asfaltowych w aspekcie kształtowania właściwości reologicznych i adhezji. Rozprawa doktorska, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2011
- [8] *Gawel I., Kalabińska M., Pilat J.*: Asfalty drogowe. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa, 2014
- [9] *Kalabińska M., Pilat J.*: Właściwości reologiczne asfaltów i kompozytów mineralno-asfaltowych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1993

ACKNOWLEDGEMENT

This research project identified with number N N506 256737 has been financed as supervisor research project from the 2009-2010 budget for science and research. The author would like to thank Prof. *Jerzy Pilat* for his guidance during Ph.D. research work, dealing with the issues described in this paper.

- [10] *Sybilski D.*: Modyfikatory i dodatki do asfaltów drogowych. Część 1. Modyfikatory lepiszcza. Drogownictwo, 2, 2000, 35-41
- [11] *Isacsson U., Lu X.*: Characterization of bitumens modified with SBS, EVA and EBA polymers. Journal of Materials Science, 34, 15, 1999, 3737-3745
- [12] *Pilat J., Radziszewski P.*: Nawierzchnie asfaltowe. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa, 2010
- [13] *Jellema E.*: Wysokomodyfikowany asfalt dla cieńszych i bardziej długowiecznych nawierzchni (HiMa – Highly Modified Asphalt). XXIX Seminarium Techniczne PSWNA, Jachranka, 2013
- [14] *Król J.*: Nowa metoda analizy mikrostruktury asfaltów modyfikowanych polimerami. Roads and Bridges - Drogi i Mosty, 7, 4, 2008, 23-46
- [15] *Martin J.V., Orange G., Baumgardner G.*: Performance of road asphalt improved by chemical modification and by combined chemical and polymer modification. Improved rutting and moisture resistance. Revue Generale des Routes et des Aerodromes, 843, France, October 2005
- [16] *Bielanski A.*: Chemia ogólna i nieorganiczna. PWN, Warszawa, 1977
- [17] *Jaroszek H.*: Kwas polifosforowy w modyfikacji asfaltów drogowych. Chemik, 66, 12, 2012, 1340-1345
- [18] *Giavarini C., De Filippis P., Santarelli M.L., Scarsella M.*: Production of stable polypropylene-modified bitumens. Fuel, 75, 6, 1996, 681-686
- [19] *Bonemazzi F., Giavarini C.*: Shifting the bitumen structure from sol to gel. Journal of Petroleum Science and Engineering, 22, 1, 1999, 17-24
- [20] *Biro S., Fazekas B.*: Asphalt rubber versus other modified bitumens. The Asphalt Rubber 2012 Conference Proceedings, Munich, 2012, 351-366
- [21] *Błazejowski K., Olszacki J., Peciakowski H.*: Poradnik asfaltowy. Wydawnictwo Orlen Asfalt, Płock, 2014
- [22] *Radziszewski P., Kowalski K., Król J., Sarnowski M., Pilat J.*: Quality assessment of bituminous binders based on the viscoelastic properties: polish experience. Journal of Civil Engineering and Management, 20, 1, 2014, 111-120