

MICHAŁ SARNOWSKI¹⁾

CHEMICALLY MODIFIED BITUMENS WITH IMPROVED ADHESION TO AGGREGATE

ASFALTY MODYFIKOWANE CHEMICZNIE O POPRAWIONEJ ADHEZJI DO KRUSZYWA

STRESZCZENIE. Trwałość nawierzchni asfaltowych jest uzależniona od stosowania wysokiej jakości asfaltów drogowych. Dobry asfalt powinien charakteryzować się odpowiednimi właściwościami lepkosprężystymi, być odporny na starzenie oraz mieć dobrą przyczepność do kruszyw mineralnych. W celu poprawy właściwości asfaltów stosuje się ich modyfikację. Od ponad 15 lat, głównie w USA, wykorzystywany jest modyfikator polifosforowy (PPA), który poprawia właściwości lepkosprężyste lepiscza oraz jego przyczepność do kruszywa. W pracy przedstawiono obszernie wyniki badań adhezji lepisczy modyfikowanych dodatkiem polifosforowym i polimerem SBS, jak również wyniki badań odporności na działanie wody mieszanek mineralno-asfaltowych z tymi lepisczami. Do oceny wyników badania adhezji zastosowano nową metodę komputerowej analizy obrazu, opracowaną przez autora artykułu na Politechnice Warszawskiej. Metoda komputerowa może stanowić alternatywę dla niedokładnej metody wizualnej. Wykazano, że możliwa jest znaczna poprawa adhezji lepiscza do kruszywa w wyniku modyfikacji asfaltu łącznie – polimerem SBS i dodatkiem polifosforowym PPA.

SŁOWA KLUCZOWE: adhezja, asfalt, kwas polifosforowy, mieszanka mineralno-asfaltowa, odporność na działanie wody, polimer SBS.

ABSTRACT. Durability of asphalt pavements is dependent on the use of high-quality road binders. Good bitumen should exhibit adequate viscoelastic properties, resistance to ageing and good adhesion to mineral aggregates. In order to improve bitumen properties the modification of binder is used. For over 15 years, mainly in the USA, polyphosphoric (PPA) modifier is used, which improves viscoelastic properties of the binder and its adhesion to aggregate. The paper presents the extensive research results of adhesion of binders modified with polyphosphoric additive and SBS polymer, as well as the research results of water resistance of asphalt mixtures comprising these binders. In order to evaluate the adhesion test results a new computer image analysis, developed by the author at Warsaw University of Technology, was used. Computer analysis may constitute an alternative to inaccurate visual method. It is shown that there is a possibility to significantly improve binder adhesion to the aggregate as a result of bitumen modification with both SBS polymer and polyphosphoric (PPA) additive.

KEYWORDS: adhesion, asphalt mixture, bitumen, polymer SBS, polyphosphoric acid, water resistance.

DOI: 10.7409/rabdim.015.020

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

1. CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA TRWAŁOŚĆ NAWIERZCHNI ASFALTOWEJ

Ilość i jakość lepiszcza asfaltowego w sposób decydujący wpływa na właściwości mieszanek mineralno-asfaltowych, ich zachowanie w zmiennych temperaturach eksploatacyjnych i stanowi o trwałości nawierzchni asfaltowej. Dobry asfalt, gwarantujący trwałość nawierzchni, powinien charakteryzować się następującymi parametrami [1, 2]:

- posiadać odpowiednie właściwości lepkosprężyste, w tym wrażliwość temperaturową zapewniającą nawierzchni odporność na odkształcenia trwałe w wysokiej temperaturze i odporność na spękania niskotemperaturowe,
- wykazywać odporność na starzenie technologiczne, tj. wpływ temperatury i powietrza w czasie wytwarzania oraz wbudowania mieszanek mineralno-asfaltowych, jak również odporność na starzenie eksploatacyjne po ułożeniu nawierzchni, pod wpływem oddziaływania środowiska,
- wykazywać dobrą adhezję (przyczepność) asfaltu do powierzchni ziaren mineralnych, zapewniającą odporność nawierzchni na działanie wody.

Mając na uwadze, że adhezja lepiszcza do kruszywa w sposób decydujący wpływa na trwałość nawierzchni, w artykule przedstawiono wyniki badań nad asfaltami modyfikowanymi nowym rodzajem dodatku polifosforowego. Poprawia on nie tylko właściwości techniczne, lecz również adhezję lepiszcza do kruszywa oraz odporność na działanie wody i mrozu. Przeprowadzono badania wpływu modyfikatora asfaltu w postaci dodatku polifosforowego oraz dodatku łącznie polimeru i modyfikatora polifosforowego. Do oceny adhezji zastosowano nowatorską, niestosowaną w Polsce metodę komputerowej analizy obrazu, pozwalającą na dokładną i obiektywną ocenę stopnia odmycia asfaltu z powierzchni kruszywa (ang. *stripping*). Metoda komputerowa wyróżnia się dużą dokładnością uzyskanego wyniku badania, co odróżnia ją od zalecanej przez normy wizualnej oceny adhezji, która jest miarą subiektywną i niedokładną.

2. WPŁYW ADHEZJI LEPI SZCZA DO KRUSZYWA NA TRWAŁOŚĆ NAWIERZCHNI

2.1. OPIS ZJAWISKA ADHEZJI

Adhezja asfaltu do kruszywa wpływa bezpośrednio na trwałość nawierzchni asfaltowych. Decyduje ona o wytrzy-

1. FACTORS AFFECTING THE DURABILITY OF ASPHALT PAVEMENT

The quantity and quality of binder decisively influences the properties of asphalt mixtures, their behavior under variable service temperature and the durability of the asphalt pavement. A good quality bitumen that ensures pavement durability should meet the following parameters [1, 2]:

- have appropriate viscoelastic properties, including temperature sensitivity providing pavement resistance to permanent deformation at high temperature and resistance to low temperature cracking,
- exhibit resistance to technological ageing, i.e. the influence of temperature and air during asphalt mixtures manufacturing and paving, as well as resistance to ageing after pavement installation under the environmental factors,
- exhibit good bitumen adhesion to the surface of mineral particles that ensures water resistance.

Given that binder adhesion to aggregate has a decisive impact on the pavement durability, the article presents the results of studies on bitumen modified with new types of polyphosphoric additives that improve not only technical characteristics but also the binder adhesion to aggregate, as well as resistance to water and frost. The effect of bitumen modifier in form of polyphosphoric additive and the combined additive comprising polymer and polyphosphoric modifier was investigated. In order to evaluate the adhesion an innovative method, not yet applied in Poland, was used. It is based on computer image analysis that allows for accurate and objective assessment of bitumen displacement on the aggregate particle surface by water called stripping. Computer method exhibits high accuracy of obtained test result, which distinguishes it from the method of visual adhesion evaluation, recommended by standards, which is subjective and inaccurate.

2. THE IMPACT OF BINDER ADHESION TO AGGREGATE ON PAVEMENT DURABILITY

2.1. DESCRIPTION OF THE ADHESION PHENOMENON

Adhesion of binder to aggregate exerts a direct influence on asphalt pavement durability. It determines the mechanical properties of asphalt mixtures and pavement permeability [1-3]. Long-term studies of adhesion phenomenon

małości mechanicznej mieszanek mineralno-asfaltowych i szczelności nawierzchni [1-3]. Wieloletnie badania zjawiska adhezji wykazały, że uszkodzenia nawierzchni asfaltowych, spowodowane działaniem wody i mrozu, związane są bezpośrednio lub pośrednio z problemem zapewnienia odpowiedniej adhezji lepiszcza do powierzchni kruszywa.

Adhezja (przyczepność, powinowactwo), zgodnie z normą ASTM D907 Standard Terminology of Adhesives, określana jest jako: „stan, w którym dwie powierzchnie związane są wzajemnie przez siły walencyjne lub siły wzajemnego blokowania, lub też przez obydwie rodzaje tych sił” [3]. Adhezja określana jest również jako praca potrzebna do oddzielenia cieczy od powierzchni ciała stałego wzdłuż powierzchni styku, przypadająca na jednostkę powierzchni, a jednostką tej pracy jest $N \cdot m$ [1, 3, 4].

Mieszanki mineralno-asfaltowe produkowane są w technologii na zimno, na ciepło i na gorąco. W technologii na zimno i ciepło przeważają procesy fizyczne, które polegają na selektywnej adsorpcji na powierzchni materiału mineralnego określonych komponentów asfaltu. Przy produkcji mieszanek na gorąco (powyżej $150^{\circ}C$) przebiegają bardziej skomplikowane procesy chemisorpcyjne, w wyniku których na granicy faz asfalt-kruszywo powstają trwałe związki chemiczne, które zdecydowanie poprawiają adhezję asfaltu do kruszywa. Procesy adsorpcyjne i chemisorpcyjne zachodzą jednocześnie z procesem zwilżania powierzchni kruszywa przez ciekły asfalt, który to proces jest określony przez molekularno-powierzchniowe właściwości asfaltu, a głównie przez występujące w nim powierzchniowo-aktywne substancje adsorbujące się na powierzchni mineralnej.

Zgodnie z termodynamiczną teorią adhezji, na powierzchni materiału mineralnego adsorbują substancje powierzchniowo-czynne zawarte w asfalcie lub dodatki powierzchniowo-czynne sztucznie wprowadzone do asfaltu. Składniki grupowe asfaltu o charakterze aromatycznym (żywice, asfalteny) charakteryzują się wyższą aktywnością powierzchniową niż węglowodory alifatyczne (oleje), co wpływa na adhezję asfaltu do kruszywa [2]. Wyróżnia się dwa podstawowe rodzaje przyczepności: mechaniczną (bierną, względną) oraz fizykochemiczną (właściwą, czynną):

- przyczepność mechaniczna, tj. mechaniczne związanie błonki lepiszcza z powierzchnią materiału mineralnego zależy od: chropowatości, porowatości i szorstkości powierzchni kruszywa, lepkości lepiszcza (niska lepkość – dobre zwilżenie powierzchni ziarna kruszywa), uziarnienia mieszanki mineralnej, zapylenia kruszywa i stopnia zawilgocenia kruszywa [4, 5],

have showed that pavement distress caused by water and frost are associated directly or indirectly with the problem of ensuring adequate binder adhesion to the aggregate particles surface. Adhesion (affinity) in accordance with ASTM D907 Standard Terminology of Adhesives is referred to as: “the stage in which two surfaces are held together by interfacial forces which may consist of valence forces or interlocking addition, or both” [3]. Adhesion is also defined as the work required to separate a liquid from a solid surface along the contact area per unit area and unit of this work is $N \cdot m$ [1, 3, 4].

Asphalt mixtures are manufactured using cold-, warm- and hot-process. In the warm- and cold-conditions dominate physical processes that rely on selective adsorption of specific bitumen components on the surface of the mineral material. In the hot-process (above $150^{\circ}C$), more complex processes of chemisorption take place, as a result of which in the bitumen-aggregate interfacial stable chemicals are created that improve significantly bitumen-aggregate adhesion. The adsorption and chemisorption processes occurs simultaneously with wetting of the aggregate by the liquid bitumen, which is a process determined by the molecular-surface properties of the binder, mainly by surface-active substances adsorbing on the surface of the mineral.

According to the thermodynamic theory of adhesion, on the surface of the mineral material absorb the surface active agents contained in the bitumen or surface active additives artificially introduced into the bitumen. Asphalt group ingredients of aromatic character (resins, asphaltenes) can be characterized by higher surface activity than aliphatic hydrocarbons (oil), which affects the adhesion of the bitumen to the aggregate [2]. There are two basic types of adhesion: mechanical (passive, relative) and physicochemical (real, active):

- mechanical adhesion, i.e. mechanical binding of binder film with the surface of mineral material depends on: the coarseness, porosity and aggregate surface roughness, binder viscosity (low viscosity – good wetting of aggregate particle surface), mineral mix grading, dust content of the aggregate and the moisture penetration of the aggregate [4, 5].
- physicochemical adhesion, i.e. adhesive film binding to the surface of mineral material, involving the interaction of electric and chemical attraction forces between the molecules and ions of bitumen film and aggregate surface atoms. Physicochemical adhesion depends on the chemical nature of the aggregate, physicochemical properties of the bitumen, its vis-

- przyczepność fizykochemiczna, tj. związanie błonki lepiszcza z powierzchnią materiału mineralnego, polegające na wzajemnym oddziaływaniu sił elektrycznych i chemicznych przyciągania między cząsteczkami błonki asfaltowej i jonami oraz atomami powierzchni kruszywa. Przyczepność fizykochemiczna zależy od charakteru chemicznego kruszywa, właściwości fizykochemicznych asfaltu, jego lepkości, napięcia powierzchniowego lepiszcza σ , swobodnej energii powierzchniowej na granicy faz asfalt-kruszywo oraz kąta zwilżania. Wielkością charakteryzującą adhezję, określającą zdolność zwilżania kruszywa przez asfalt, jest kąt zwilżania θ [2, 3, 5].

W warstwie powierzchniowej cieczy siły zmniejszające powierzchnię zwilżenia nazywamy napięciem powierzchniowym σ . Zależy ono od charakteru cieczy i temperatury. Jeżeli kropla asfaltu spoczywa na powierzchni 1 cm^2 kruszywa tworząc z nią kąt θ (Rys. 1 i 2), to napięcie powierzchniowe stykających się faz: stałej „1”, ciekłej „2” i gazowej „3”, związane jest ze sobą równaniem:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}, \quad (1)$$

gdzie:

σ_{12} – napięcie powierzchniowe na granicy faz: stałej-ciekłej, [N/m],

σ_{13} – napięcie powierzchniowe na granicy faz: stałej-gazowej, [N/m],

σ_{23} – napięcie powierzchniowe na granicy faz: ciekłej-gazowej, [N/m].

Jeżeli kąt θ pomiędzy powierzchnią kruszywa a styczną do powierzchni kropli asfaltu jest kątem rozwartym, oznacza to złe zwilżanie powierzchni kruszywa przez asfalt (Rys. 1), a gdy kąt θ jest ostry, powierzchnia kruszywa jest dobrze zwilżona przez asfalt (Rys. 2) [1-4].

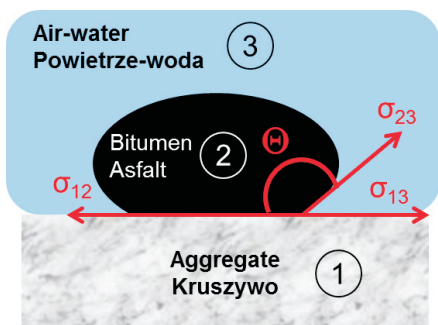


Fig. 1. The surface of aggregate poorly wetted by the binder [1, 3]
Rys. 1. Powierzchnia kruszywa źle zwilżona przez lepiszcze [1, 3]

cosity, binder surface tension σ , free energy at the bitumen-aggregate interface and the contact angle. The parameter describing adhesion, which determines aggregate wetting by asphalt, is the contact angle θ [2, 3, 5].

In the surface layer of the liquid the force reducing the wetting surface area is called surface tension σ . It depends on the nature of the fluid and the temperature. If a drop of bitumen rests on the aggregate surface of 1 cm^2 forming an angle θ (Fig. 1 and 2), the surface tension of the contacting phases: solid “1”, liquid “2” and gas “3” are put together in the following equation:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}, \quad (1)$$

where:

σ_{12} – is the solid-liquid surface tension, [N/m],

σ_{13} – is the solid-gas surface tension, [N/m],

σ_{23} – is the liquid-gas surface tension, [N/m].

If the angle θ between the aggregate surface and tangent to the surface of bitumen droplet is greater than 90° , the poor wetting of the aggregates by binder is observed (Fig. 1) and when the angle θ is less than 90° , the surface aggregate is well wetted by bitumen (Fig. 2) [1-4].

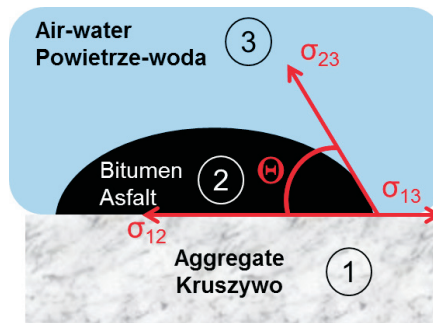


Fig. 2. The surface of aggregate well wetted by the binder [1, 3]
Rys. 2. Powierzchnia kruszywa dobrze zwilżona przez lepiszcze [1, 3]

It can be concluded that if: $\sigma_{13} - \sigma_{12} = \sigma_{23}$, it $\cos \theta = 1$, $\theta = 0^\circ$ – ideal wetting occurs, if: $\sigma_{23} > \sigma_{13} - \sigma_{12}$, is $1 > \cos \theta > 0$, $\theta < 90^\circ$ – partial wetting occurs, and when: $\sigma_{13} < \sigma_{12}$, then $\cos \theta < 0$, $\theta > 90^\circ$ – poor wetting occurs [1-3]. The contact angle depends on surface tension at interfaces, which means that a weaker surface tension at the bitumen-aggregate causes reduction of angle θ and thereby improves wetting. The liquid with a smaller angle θ will displace liquid with a larger contact angle. Bitumen has a large wetting angle θ between 90° and 180° , which

Można stwierdzić, że jeżeli: $\sigma_{13} - \sigma_{12} = \sigma_{23}$, to $\cos \theta = 1$, $\theta = 0^\circ$ – występuje zwilżanie idealne, jeżeli: $\sigma_{23} > \sigma_{13} - \sigma_{12}$, to $1 > \cos \theta > 0$, $\theta < 90^\circ$ – występuje zwilżanie częściowe, jeżeli: $\sigma_{13} < \sigma_{12}$, to $\cos \theta < 0$, $\theta > 90^\circ$ – zachodzi złe zwilżanie [1-3]. Kąt zwilżania zależy od napięcia powierzchniowego na granicy faz, co oznacza, że mniejsze napięcie powierzchniowe na granicy asfalt-kruszywo wywołuje mniejszy kąt θ , a tym samym lepsze zwilżanie. Ciecz o mniejszym kącie θ będzie wypierała ciecz o większym kącie zwilżania. Asfalt cechuje duży kąt θ zwilżania od 90° do 180° , co powoduje złe zwilżanie kruszywa. Woda, jako ciecz o małym kącie zwilżania θ kruszywa, wypiera asfalt. Poprawa adhezji wymaga polepszenia zwilżania powierzchni kruszywa przez asfalt, co uzyskuje się przez modyfikację asfaltów lub stosowanie środków chemicznych, powodujących zmniejszenie kąta θ poniżej 90° .

Jak wykazują liczne badania, na adhezję lepiszcza do kruszywa wpływa rodzaj przetwarzanej ropy naftowej i technologia produkcji asfaltu (proces utleniania). Parametry te decydują o jego właściwościach chemicznych, takich jak: skład elementarny, skład grupowy oraz polarność [1, 4]. Istnieje zależność między składem grupowym asfaltu a jego adhezją do kruszywa. Część asfaltenowo-żywiczna asfaltu o wysokiej aromatyczności charakteryzuje się wysoką aktywnością powierzchniową, wyższą niż część węglowodorowa (oleje) [2]. Oznacza to, że asfalty o wysokiej zawartości asfaltenów i żywic będą charakteryzowały się dobrą adhezją fizykochemiczną.

Ważnym czynnikiem decydującym o adhezji jest rodzaj kruszywa. Mikropowierzchnia, mikro i makrotekstura oraz porowatość skały decydują o adhezji mechanicznej, a kwasowość skały wpływa na adhezję fizykochemiczną. Dobrą przyczepność do lepiszcza wykazują skały zasadowe (poniżej 45% SiO_2), a złą – skały kwaśne (powyżej 65% SiO_2) [1, 3].

Rozbudowana tekstura powierzchniowa ziaren kruszywa wpływa na zwilżenie powierzchni kruszywa lepiszczem, a występowanie porów, szczelin i kapilar na jego powierzchni umożliwia penetrację i dobre zaczepienie asfaltu wraz z jednoczesnym zwiększeniem powierzchni styku. Wielkość, ilość i kształt mikronierówności na powierzchni ziaren, rzędu kilku do kilkuset mikronów, wpływa na opór tarcia. Inny proces oddziałujący na poprawę przyczepności zachodzi w czasie produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych, gdy gorące kruszywo utrzymuje powietrze uwięzione w porach powierzchniowych. Podczas ochładzania kruszywa powstaje podciśnienie, które zasysa lepiszcze z jego powierzchni [3, 4].

causes poor wetting of the aggregates. Water as a liquid with a low contact angle θ to the aggregate displaces bitumen. Adhesion enhancement requires improvement of aggregate surface wetting by bitumen, which is obtained by bitumen modification or by the usage of chemicals, resulting in the reduction of angle θ below 90° .

As indicated in numerous studies, adhesion of the binder to aggregate depends on the type of processed crude oil and bitumen production technology (oxidation). These parameters determine the chemical properties of bitumen, such as chemical compounds composition, group compounds composition and the polarity [1, 4]. There is a relationship between the group compounds composition of the bitumen and its adhesion to aggregate. The asphaltene-resin part of high aromaticity indicates high surface activity, higher than the hydrocarbon (oil) part [2]. This means that binders of high asphaltene and resin content exhibit good physiochemical adhesion.

An important factor determining the adhesion is the type of aggregate. Micro-surface, micro- and macrotecture and rock porosity determine the mechanical adhesion, and acidity of the rock affects the physicochemical adhesion. Alkaline rocks exhibit good adhesion to the bitumen (below 45% SiO_2), and acid rocks – poor adhesion (above 65% SiO_2) [1, 3].

Extensive surface texture of the aggregate grains has an impact on wetting of the aggregate with the binder, and the presence of pores, cracks and capillaries on the surface allows penetration and good bitumen hitching with the simultaneous increase of the contact surface. The size, number and shape of the asperities on the grain surface from a few to a few hundred microns, affect the friction resistance. Another process that affects the improvement of adhesion occurs during the production of asphalt mixtures, when the hot aggregate keeps the air trapped in the surface pores. During the aggregate cooling a vacuum is created which draws the bitumen from the surface of the aggregate [3, 4].

An important factor affecting adhesion is the degree of dust content in the aggregate. Particles surrounded by a layer of dust exhibit reduced wetting affinity with asphalt. Another important factor influencing reduction of adhesion is incorporation of damp aggregate into the pavement. Such aggregate is not surrounded by a suitably durable binder coating and the water contained within the aggregate grains causes pavement damage due to effects of low temperatures. Depending on the type of rock, the binder adhesion may be largely determined by

Istotnym czynnikiem wpływającym na przyczepność jest stopień zapylenia kruszywa. Ziarna otoczone warstwą pyłów wykazują obniżoną zdolność zwilżania przez asfalt. Innym ważnym czynnikiem wpływającym na obniżenie adhezji jest wbudowanie w nawierzchnię zawilgoconego kruszywa. Nie jest ono otoczone odpowiednio trwałą otoczką lepiszcza, a woda zawarta wewnątrz ziaren kruszywa powoduje zniszczenie struktury nawierzchni w wyniku oddziaływania niskich temperatur. W zależności od rodzaju skały o adhezji lepiszcza może w większym stopniu decydować mikropowierzchnia i porowatość skały (adhezja mechaniczna) lub jej kwasowość (adhezja fizykochemiczna).

2.2. MODYFIKATORY ASFALTÓW DROGOWYCH POPRAWIAJĄCE ADHEZJĘ

2.2.1. Modyfikator polifosforowy PPA

Odpowiednią adhezję lepiszcza do kruszywa można uzyskać modyfikując asfalt różnymi dodatkami, które gwarantują poprawę właściwości lepkosprężystych lepiszcza oraz odporność na starzenie. Do grupy aktualnie stosowanych modyfikatorów asfaltów drogowych poprawiających adhezję zaliczamy zarówno modyfikatory, które uważane są za konwencjonalne, takie jak: polimery, asfalt naturalny, wapno hydratyzowane oraz nowe, wprowadzone w ostatnich latach modyfikatory polifosforowe i dodatki rozdrobnionej gumy ze zużytych opon samochodowych [3, 6]. Modyfikację asfaltu dodatkiem kwasu polifosforowego (ang. *polyphosphoric acid*, PPA) stosowano w USA od wczesnych lat siedemdziesiątych. Asfalty klasyfikowano w tym czasie według lepkości dynamicznej w 60°C. Dodatek PPA umożliwił zmianę klasyfikacji asfaltu przez podwyższenie lepkości normowej z AC-20 do AC-40, przy znikomym oddziaływaniu na penetrację asfaltu [1, 3]. Realizowany na początku lat 90-tych XX wieku w USA program badawczy SHRP umożliwił wprowadzenie modyfikacji asfaltu dodatkiem polifosforowym, w celu zmiany rodzaju funkcjonalnego PG [3, 7].

Modyfikator polifosforowy jest polimerem nieorganicznym z grupy kwasów tlenowych, otrzymywany w reakcji termokondensacji kwasu ortofosforowego H_3PO_4 . Dodatek polifosforowy dodany do asfaltu reaguje przede wszystkim z asfaltenami i powoduje rozbitcie aglomeratów miceli asfaltenowo-żywicznych. Pojedyncze, rozproszone jednostki asfaltenów są bardziej efektywne w tworzeniu sieci przestrzennej i wpływają na poprawę cech lepkosprężystych asfaltu oraz adhezji do kruszywa [3, 8, 9]. Modyfikator polifosforowy poprawia właściwości reologiczne lepiszcza w wysokich temperaturach użytkowych, powodując wzrost

micro-surface and the porosity of the rocks (mechanical adhesion) or its acidity (physicochemical adhesion).

2.2. ROAD ASPHALT MODIFIERS THAT IMPROVE ADHESION

2.2.1. Polyphosphoric modifier PPA

An adequate binder adhesion to aggregate can be obtained by bitumen modifications with various additives that ensure improvement of the viscoelastic properties of the binder and resistance to ageing. The group of currently used road bitumen modifiers that improve adhesion includes modifiers which are considered to be conventional, such as polymers, natural asphalt, hydrated lime, as well as new ones introduced in recent years, i.e. polyphosphoric modifiers and additives of crumb rubber from used tires [3, 6].

Asphalt modification with polyphosphoric acid (PPA) additive was used in the US since the early seventies for bitumen classification by the dynamic viscosity at 60°C. The PPA additive allowed a change in binder classification by an increase in viscosity rate according to standard AC-20 to AC-40, with negligible impact on the bitumen penetration [1, 3]. The SHRP research program, implemented in the early 90s of the XX in the United States, led to introduction of bitumen modification with polyphosphoric additive in order to change the performance grade PG [3, 7].

Polyphosphoric modifier is an inorganic polymer from the oxyacid group obtained by thermo-condensation reaction of orthophosphoric acid H_3PO_4 . The polyphosphoric additive added to bitumen reacts primarily with asphaltenes, and causes the breakdown of asphaltene-resin micelle agglomerates. Individually scattered asphaltene units are more effective in the formation of the spatial network and improve the viscoelastic characteristics of the binder and adhesion to the aggregate [3, 8, 9]. Polyphosphoric modifier improves the rheological properties of the binder at high service temperatures, causing increase of stiffness. Bitumen modification with polyphosphoric additive does not cause binder oxidation and thus it does not exert an influence on the reduction of surface resistance to low temperature cracking.

In addition to the bitumen modification with polyphosphoric additive combined modification is also possible, i.e. by adding polyphosphoric modifier including the SBS polymer to the binder. As a result of this modification the following effects are achieved: improvement

sztywności. Modyfikacja asfaltu dodatkiem polifosforowym nie powoduje utleniania lepiszcza, a tym samym nie wpływa na obniżenie odporności nawierzchni na spękania niskotemperaturowe.

Poza modyfikacją asfaltu dodatkiem polifosforowym możliwa jest również modyfikacja mieszana, tj. dodawanie do asfaltu modyfikatora polifosforowego łącznie z dodatkiem polimeru typu SBS. W wyniku takiej modyfikacji uzyskuje się: poprawę adhezji lepiszcza do kruszywa, zwiększenie odporności mieszanki mineralno-asfaltowej na starzenie, wzrost odporności na działanie wody i mrozu oraz odporności na odkształcenia trwałe. Obszerne badania prowadzone przez autora [3] wykazały, że istnieje możliwość zastąpienia części drogiego dodatku polimeru SBS (około 2,0%) małą ilością modyfikatora polifosforowego (około 0,6%), co jest uzasadnione ze względów technicznych i ekonomicznych. Doświadczenia wynikające z wykorzystania w USA dodatku polifosforowego wykazały, że stosowanie modyfikacji lepiszcza słabym kwasem PPA nie wpływa negatywnie na środowisko, a dodatek nie ma właściwości korodujących instalacje do modyfikacji asfaltu i wytwarzania mieszanek mineralno-asfaltowych. Na podstawie przeglądu literatury można stwierdzić, że możliwe jest stosowanie skutecznej metody poprawy adhezji poprzez modyfikację asfaltu dodatkiem polifosforowym łącznie z wapnem hydratyzowanym [3, 8-10]. Prowadzone są badania nad poprawą adhezji asfaltów modyfikowanych dodatkiem PPA i rozdrobnionej gumy.

2.2.2. Polimery

Najbardziej rozpowszechnionym obecnie rodzajem modyfikacji asfaltu jest dodatek polimeru [1, 11]. Tego rodzaju modyfikacja zapewnia stałość cech technicznych w długim okresie eksploatacji nawierzchni, tj. lepkości i odporności na działanie wody, w wyniku poprawy adhezji lepiszcza do kruszywa. Do podstawowych polimerowych modyfikatorów asfaltu należą polimery termoplastyczne, tj. plastomery i elastomery. 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.

Stosowana powszechnie modyfikacja asfaltu elastomerami typu SBS poprawia odporność na odkształcenia trwałe, pękanie zmęczeniowe i spękania indukowane termicznie [11]. Dodatek elastomeru zwiększa lepkość asfaltu w podwyższonych temperaturach użytkowych oraz temperaturę mięknięcia i polepsza kohezję lepiszcza w temperaturze

of the binder to aggregate adhesion, the improvement of the asphalt mixture resistance to ageing, the increase in resistance to water and frost, as well as resistance to permanent deformation. Extensive research carried by the author [3] showed that it is possible to replace expensive SBS polymer additive (about 2.0%) with a small amount of PPA modifier (about 0.6%), which is justified by both technical and economic reasons. Experience gained from the use of PPA additive in the United States showed that the use of binder modification with weak PPA acid does not adversely affect the environment and the additive does not have corrosive properties on asphalt mixing plants. Based on a review of literature, it can be concluded that it is possible to apply effective methods to improve adhesion by bitumen modification with polyphosphoric additive together with hydrated lime additive [3, 8-10]. Research is carried out to improve adhesion of modified binders containing PPA and crumb rubber.

2.2.2. Polymers

Currently the most common type of bitumen modification is polymer additive [1, 11]. This kind of modification ensures stability of technical properties over a long service life of the pavement, its viscoelastic parameters and resistance to water, due to adhesion improvement of the binder to the aggregate. The basic polymer modifiers of the binder include thermoplastic polymers, i.e. plastomers and elastomers. Polymers exhibit good mechanical properties since their physical crosslinking, even if damaged as a result of high temperature ($> 100^{\circ}\text{C}$), recovers after cooling down.

Widely used bitumen modification with SBS elastomers improves the resistance to permanent deformation, fatigue cracking and thermally induced cracking [11]. The addition of the elastomer increases bitumen viscosity at elevated service temperatures, as well as the softening point and improves the cohesion of the binder at ambient temperature [1, 12]. The polymer additive to bitumen improves also the adhesion of the binder to the aggregate [13], but at the same time, as a result of polymer concentration at aggregate-binder interfaces, it can cause its deterioration. Studies of the polymer microstructure show that during production and application of asphalt mixtures the structural layout of the polymer alters [14, 15]. Interaction between binders with aggregate takes place, which can lead to concentration of the polymer at the aggregate surface [1].

otoczenia [1, 12]. Dodatek polimeru do asfaltu poprawia również adhezję lepiscza do kruszywa [13], ale jednocześnie, w wyniku koncentracji fazy polimeru na granicy faz, kruszywo-lepiscze może spowodować jej pogorszenie. Badania mikrostruktury polimeroasfaltu dowodzą, że w czasie produkcji i wbudowania mieszanek mineralno-asfaltowych zmienia się budowa strukturalna polimeroasfaltu [14, 15]. Następuje wzajemne oddziaływanie lepiscza z kruszywem, które może prowadzić do koncentracji polimeru na powierzchni kruszywa [1].

2.3. ŚRODKI POWIERZCHNIOWO-CZYNNE

Dodatki powierzchniowo-aktywnych substancji PAS stosowane są powszechnie w budownictwie drogowym przy produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych jako dodatki adhezyjne, poprawiające przyczepność asfaltów do powierzchni ziaren kruszywa. Dodatki te dzieli się na substancje czynne anionowo i kationowo. Obecnie w budownictwie drogowym stosuje się najczęściej dodatki kationowe. Wśród substancji kationoaktywnych wyróżniamy: substancje azotowe, alkilo- lub polialkiloaminy, pochodne imidazoliny oraz mieszaniny różnych substancji chemicznych [16]. Dodatki PAS w sposób najbardziej efektywny poprawiają stopień zwilżania powierzchni mineralnej asfaltem przez zmianę kąta zwilżania (poniżej 90°).

Stosowane obecnie modyfikatory właściwości reologicznych asfaltów oraz dodatki powierzchniowo-aktywne mogą reagować ze sobą, powodując pogorszenie właściwości funkcjonalnych mieszanek mineralno-asfaltowych. Przykładem niezgodności chemicznej stosowanego modyfikatora i dodatku adhezyjnego może być użycie łączne kwasu polifosforowego i kationowego adhezyjnego środka powierzchniowo-aktywnego, zawierającego grupy aminowe. W celu wyjaśnienia tego zjawiska, w pracy [10] opisano dwa mechanizmy, które zachodzą podczas oddziaływania kwasu polifosforowego z asfaltem. Pierwszy polega na reakcji pomiędzy PPA a reaktywnymi asfaltenami, które przechodzą w fazę rozproszoną, powodując usztywnienie asfaltu, co stanowi reakcję nieodwracalną. Ten mechanizm odpowiada za poprawę właściwości wysoko- i niskotemperaturowych. Następnie wiązania wodorowe pomiędzy nieprzereagowanymi składnikami PPA i asfaltem wywołują „efekt lepkościowy”. Jest to drugi z mechanizmów, który jest reakcją częściowo odwracalną. Efekt wzrostu lepkości odpowiada za poprawę właściwości wysokotemperaturowych lepiscza i wzrost górnego rodzaju PG (w mniejszym stopniu niż mechanizm pierwszy). W obecności niektórych silnych zasad, czyli większości standardowych aminowych dodatków adhezyjnych,

2.3. THE SURFACE-ACTIVE ADDITIVES

The additives of surface-active PAS substance are commonly used in road construction industry in the production of asphalt mixtures as additives that improve bitumen adhesion to the surface of aggregate particles. These additives are divided into anionic and cationic active substances. Currently in road construction industry cationic additives are most commonly used. Among cationic active substances there are: nitrogenous substances, alkyl- or polyalkylamines, imidazoline derivatives and mixtures of various chemical substances [16]. PAS additives improve most effectively the degree of mineral surface wetting by bitumen, by changing the contact angle (below 90°).

Currently used modifiers of bitumen rheological properties and surface-active additives may react with each other, causing deterioration in functional properties of asphalt mixtures. The example of chemical incompatibility of used modifier and adhesive additive is a joint application of polyphosphoric acid together with cationic surface-active additive, containing active amino groups. In order to explain this phenomenon, the paper [10] describes two mechanisms that occur during the interaction of polyphosphoric acid with the bitumen. The first is the reaction between PPA and reactive asphaltene, which transform into the dispersed phase, resulting in binder hardening and the reaction is irreversible. This mechanism is responsible for improving high and low temperature properties. Then the hydrogen bonds between the unreacted components of PPA and bitumen create a “viscosity effect” and this is the second mechanism, which is a partially reversible reaction. The effect of viscosity increase is responsible for improving high-temperature binder properties and increase in top PG type (to a lesser extent than in the first mechanism). In the presence of some strong alkali, i.e. most standard amino adhesive additives, hydrogen bonds may partially erode and the effect of adding acid is neutralized. However, there is a group of adhesives that react positively with PPA. These are surface-active additives, containing phosphoric esters or polyamines [10].

It should be noted that technological processes of bitumen production in refineries may include the use of PPA modifier, and the information of this fact is not passed to the recipient of binders. In this case, the application of the aforementioned bitumen and amine adhesive additives to asphalt mixtures may cause deterioration of adhesion as well as other functional properties. At Warsaw University

wiązania wodorowe mogą częściowo zanikać i wpływ dodatku kwasu zostaje zneutralizowany. Istnieje jednak grupa środków adhezyjnych, które reagują korzystnie z PPA. Są to dodatki powierzchniowo-czynne zawierające estry fosforowe lub poliaminy [10].

Należy zwrócić uwagę, że procesy technologiczne produkcji asfaltów w rafineriach mogą przewidywać stosowanie modyfikatora polifosforowego, o czym nie są informowani odbiorcy asfaltów. W tym przypadku zastosowanie do mieszanek mineralno-asfaltowych wymienionego asfaltu oraz aminowych dodatków adhezyjnych może powodować pogorszenie adhezji i innych właściwości funkcjonalnych. W Politechnice Warszawskiej wdrożono metodę wykrywania obecności dodatku kwasu polifosforowego w asfalcie na podstawie procedury amerykańskiej. Ponadto użycie równocześnie środka adhezyjnego z modyfikatorem polifosforowym, powinno być wcześniej weryfikowane pod względem zgodności chemicznej stosowanych dodatków.

2.4. WYBRANE METODY OCENY ADHEZJI

2.4.1. Oznaczenie przyczepności lepiszczy według PN-84/B-06714-22

W ostatnich latach w Polsce do oceny adhezji (powinowactwa) pomiędzy kruszywem i asfaltem stosuje się nową, tzw. butelkową metodę, według normy europejskiej PN-EN 12697-11. Sporadycznie stosuje się również oznaczanie przyczepności metodą gotowania według polskiej normy PN-84/B-06714-22. Wadą wymienionych metod oznaczania adhezji jest ocena wizualna stopnia pokrycia powierzchni kruszywa asfaltem. Ten sposób oceny jest subiektywny i niedokładny. W pracy wykorzystano opracowaną w Politechnice Warszawskiej metodę automatycznej oceny stopnia pokrycia asfaltem opartą na komputerowej analizie obrazu.

Test gotowania według PN-84/B-06714-22:1984 jest oznaczeniem mającym na celu określenie odporności kruszywa na odmywanie lepiszcza z jego powierzchni w wyniku gotowania w wodzie. Rezultatem oznaczenia jest procent pokrytej lepiszczem (lub odmytej z lepiszcza) powierzchni ziaren, oceniany metodą wizualną w świetle żarówki 60 W. Wadą metody „gotowania” jest brak odniesienia do rzeczywistych warunków pracy mieszanki mineralno-asfaltowej w nawierzchni.

2.4.2. Oznaczenie przyczepności lepiszczy według PN-EN 12697-11

Według PN-EN 12697-11 metoda butelkowa polega na umieszczeniu próbek grubego kruszywa otoczonego asfal-

of Technology a method to detect the presence of polyphosphoric acid additive in bitumen was implemented, based on the American procedure. The use of both adhesive additive and polyphosphoric modifier should be pre-verified for chemical compliance with used additives.

2.4. SELECTED METHODS OF ADHESION ASSESSMENT

2.4.1. Determination of binder adhesion according to PN-84/B-06714-22

In recent years the assessment of the adhesion (affinity) between aggregate and bitumen is carried out in Poland applying a new method called rolling bottle method by European standard EN 12697-11. Occasionally, the boiling test according to Polish Standard PN-84/B-06714-22 is used in order to determine adherence. The drawback of these methods for the adhesion determination is a visual assessment of the aggregate surface coverage with bitumen. This way of assessment is therefore subjective and inaccurate. In the study an automatic method for assessing the degree of binder coverage utilizing computer image analysis, developed at Warsaw University of Technology, was applied.

Boiling test according to PN-84/B-06714-22:1984 is an assessment intended to determine the aggregates resistance to binder stripping from its surface, by boiling in water. The result of the assessment is the rate of coated aggregate particle surface with binder (or stripped of the binder), evaluated visually in the light of 60 W bulb and expressed as a percentage. The drawback of the boiling method is the lack of reference to the actual service conditions of the asphalt mixture in the pavement.

2.4.2. Determination of binder adhesion according to PN-EN 12697-11

Rolling bottle method according to PN-EN 12697-11 consists of placing samples of coarse aggregate coated with bitumen inside bottles filled with distilled water at an initial temperature of 5°C, and then turning the bottles for specified period of time. For the purposes of the study the adhesion test was performed at the following cycle of rotation: 6 hours – 6 hours – 12 hours, which is consistent with earlier editions of the standard. The result of the test is visual assessment of aggregate surface coated with binder (or stripped of binder), expressed as a percentage. The aggregate sample coated by bitumen in this method is subjected to aggressive abrasion in the presence of water,

tem w butelkach wypełnionych wodą destylowaną o temperaturze początkowej 5°C, a następnie na obracaniu tych butelek w określonym czasie. W pracy badanie adhezji przeprowadzono przy następujących cyklach obracania: 6 godz. – 6 godz. – 12 godz., co jest zgodne z wcześniejszymi edycjami niniejszej normy. Wynikiem badania jest wizualne określenie powierzchni kruszywa pokrytej lepiszczem (lub odmytej z lepiszcza), wyrażonej w procentach. Próbkę kruszywa otoczonego asfaltem poddana jest w tej metodzie agresywnemu ścieraniu w obecności wody, co nie ma odniesienia do rzeczywistych warunków pracy mieszanki mineralno-asfaltowej w nawierzchni. Norma PN-EN przewiduje również inne, poza butelkową, metody określania adhezji, a mianowicie: metodę statyczną oraz metodę obmywania w gotującej wodzie. Badanie obmywania w gotującej wodzie charakteryzuje się wysoką precyzją oceny stopnia pokrycia kruszywa lepiszczem, wartość adhezji określa się jako objętość zużytego kwasu w funkcji % obmycia kruszywa. Metoda ta jest jednak rzadko stosowana ze względu na skomplikowaną procedurę badawczą. Poza metodami wymienionymi w PN-EN istnieją również metody badania adhezji polegające na pomiarze sił międzyfazowych na granicy trzech ośrodków kruszywo-asfalt-woda oraz oparte na pomiarze parametrów mechanicznych mieszanek mineralno-asfaltowych pod wpływem oddziaływania wody i mrozu [4].

3. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ ADHEZJI LEPI SZCZA DO KRUSZYWA

3.1. NOWA PROCEDRA OCENY ADHEZJI Z WYKORZYSTANIEM KOMPUTEROWEJ ANALIZY OBRAZU

Badanie adhezji lepiszcza do kruszywa przeprowadzono dla asfaltu wyjściowego 70/100, asfaltu 70/100 modyfikowanego polimerem SBS, modyfikatorem polifosforowym PPA oraz mieszaniną SBS + PPA. Skład grupowy asfaltu 70/100 pochodzącego z polskiej rafinerii jest następujący: zawartość asfaltenów 13%, zawartość związków nasyconych 3-5%, zawartość żywic i związków aromatycznych - bardzo zmienna. Taka zawartość asfaltenów powinna zapewnić efektywną modyfikację dodatkiem PPA. Ponadto zastosowano kruszywo gabbro frakcji 5/8 mm. Oznaczenie stopnia odmycia lepiszcza z powierzchni kruszywa (ang. *stripping*) wykonano następującymi metodami: gotowania według PN-84/B-06714-22 i butelkową według PN-EN 12697-11. Najczęściej stosowanym kryterium oceny dobrej przyczepności jest stopień odmycia poniżej 20%, jednak ze względów możliwości porównania wyników badań

which cannot be referred to the actual service conditions of asphalt mixture in the pavement. According to the PN-EN European standard methods of determining adhesion other than the bottle test can be used. These include a static method and a stripping test in boiling water. The latter method is characterized by a very precise assessment of the degree of adhesion between aggregate and bitumen. The value of adhesion is determined as the volume of used acid compared to the percentage of stripped aggregate. However, this method is rarely used due to the complicated investigational procedure. Apart from the methods mentioned in PN-EN, there are also research methods of testing adhesion depending on the measurement of inter-phase forces between aggregate, bitumen and water. Other methods depend on measuring mechanical properties of asphalt mixtures influenced by water and frost [4].

3. ANALYSIS OF BINDER TO AGGREGATE ADHESION RESULTS

3.1. THE NEW PROCEDURE FOR ADHESION ASSESSMENT USING COMPUTER IMAGE ANALYSIS

Binder to aggregate adhesion test was carried out for base bitumen 70/100, 70/100 SBS polymer modified bitumen, polyphosphoric PPA modifier and the SBS + PPA mixture. The composition of 70/100 bitumen from Polish refinery is as follows: 13% asphaltenes, 3-5% saturates and a very changeable competition of resinous components (polar aromatics) and non-polar aromatics (naphtene aromatics). This composition should guarantee an effective bitumen modification with the addition of PPA. Moreover gabbro aggregate fraction 5/8 mm was used. Binder stripping assessment from the aggregate surface was performed using the following methods: boiling test according to PN-84/B-06714-22 and rolling bottle test according to PN-EN 12697-11. The most often used criterion to assess good adhesion is a stripping degree below 20%. However, on account of the possibility of comparing the bottle test and boiling test results, another criterion of good adhesion has been accepted, i.e. stripping degree below 50%.

Computer image analysis used to evaluate the adhesion allows for a very accurate assessment of the degree of stripping of the binder from the surface of the aggregate. It stands in contrast to the recommended by the standards visual adhesion assessment which is very subjective. The computer program for quantitative image analysis *Image J*

metody butelkowej i gotowania przyjęto inne kryterium dobrej adhezji, tj. stopień odmycia poniżej 50%.

Wykorzystanie do oceny adhezji komputerowej analizy obrazu pozwala na bardzo dokładną ocenę stopnia odmycia lepiszcza z powierzchni kruszywa, w odróżnieniu od zalecanej przez normy bardzo subiektywnej wizualnej oceny przyczepności. W celu komputerowej oceny adhezji wykorzystano program do ilościowej analizy obrazu *Image J*. Procedura wymaga wprowadzenia do programu cyfrowego obrazu próbki po teście gotowania i teście butelkowym. Kolorowe cyfrowe obrazy próbek przetwarzają się na obrazy w 8-bitowej skali szarości (Rys. 3). Analiza obrazu z zastosowaniem programu komputerowego polega na nakładaniu na obraz w skali szarości obrazu binarnego za pomocą procedury „detekcja”, przy założonych progach detekcji. Obraz binarny składa się najczęściej z punktów o określonym poziomie szarości. Funkcja „pomiar” dokonuje zliczania obrazu binarnego w postaci jego procentowego udziału w stosunku do całego obrazu [3].

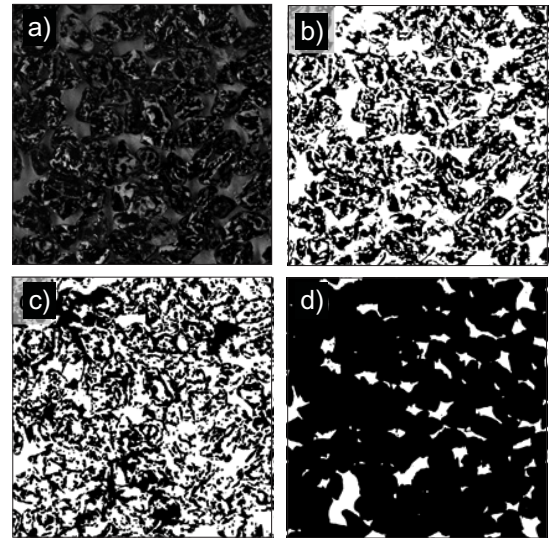
Procentowy udział odmytej powierzchni próbki, tj. obrazu binarnego fazy 2 (Rys. 3) w stosunku do całej powierzchni próbki, obliczono według odpowiednich wzorów [3].

Fig. 3. a) a digital image of the sample after the stripping test in 8-bit grayscale, b) phase 1: the binary image on the binder (black), c) phase 2: the binary image on stripped aggregate (black), d) phase 3: the binary image on the entire sample, without the background (black) [3]

Rys. 3. a) cyfrowe zdjęcie próbki po teście odmywania w 8-bitowej skali szarości, b) faza 1: obraz binarny na lepiszczu (kolor czarny), c) faza 2: obraz binarny na odmytym kruszywie (kolor czarny), d) faza 3: obraz binarny na całej próbce, bez tła (kolor czarny) [3]

was used for adhesion assessment. The procedure required a digital image of the sample upload into the program after the boiling test and rolling bottle test are completed. Color digital images of samples were processed into images in 8-bit grayscale (Fig. 3). The image analysis using a computer program involves imposing on a grayscale a binary image using the “detection” procedure, at the assumed detection thresholds. Binary image usually consists of points with a certain level of gray color. The “measurement” function calculates the binary image in the form of its percentage share in relation to the entire image [3].

The percentage share of stripped surface of the sample, i.e. the binary image of phase 2 (Fig. 3) in relation to the entire surface of the sample, was calculated according to the appropriate formulae [3].



3.2. WYNIKI BADAŃ ADHEZJI

3.2.1. Badanie adhezji metodą gotowania według PN-84/B-06714/22

Ocenę wizualną wyników badania adhezji lepiszczy do kruszywa uzyskanych metodą gotowania według PN-84/B-06714/22 oraz metodą butelkową według PN-EN 12697-11 przeprowadzono z dużą dokładnością, tj. do 1%, przekraczającą wymaganą dokładność według norm. Tak duża precyzja uzyskanych wyników badań metodą wizualną umożliwia dobre porównanie rezultatów oceny adhezji metodą komputerową, charakteryzującą się dokładnością do 1%. Wyniki oceny wizualnej są średnią z ocen doświadczonych operatorów, którzy korzystali z pomocy specjalnych wzorców adhezyjnych. Wyniki oceny

3.2. THE RESULTS OF ADHESION TESTS

3.2.1. Adhesion test using boiling method according to PN-84/B-06714/22

A visual assessment of the test results of adhesion between bitumen and aggregate determined by the boiling method (according to PN-84/B-06714/22) and the bottle test (according to PN-EN 12697-11) was carried out with extreme precision up to 1%, exceeding precision the required in the standard. Such high degree of precision of test results achieved by the visual method allows for good comparison of results of assessing adhesion using the computer method, characterized by precision up to 1%. The results of visual assessment are the average of evaluations of experienced technicians, who used special

wizualnej adhezji metodą gotowania (powierzchnia nieodmyta) lepiszczy modyfikowanych i lepiszcza wyjściowego 70/100 przedstawiono na Rys. 4.

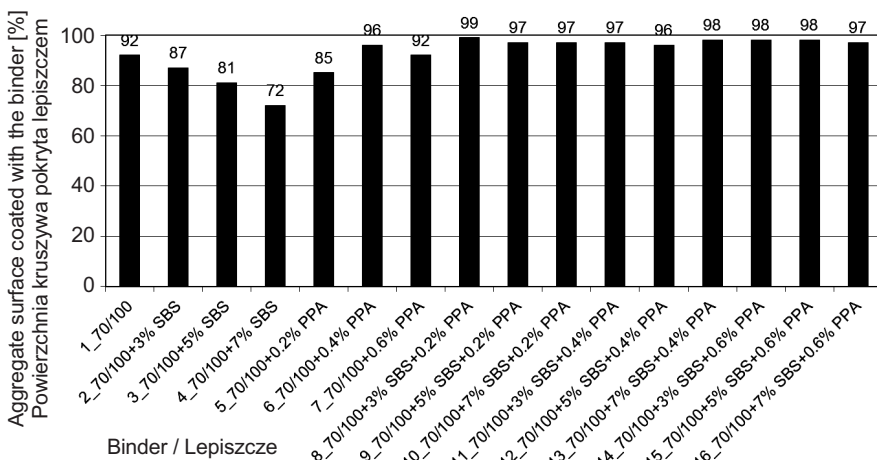


Fig. 4. Results of the visual assessment of binder-aggregate adhesion after the boiling test
Rys. 4. Zestawienie wyników oceny wizualnej adhezji lepiszcza do kruszywa po teście gotowania

Na podstawie analizy wyników badań adhezji po teście gotowania stwierdzono, że największemu odmyciu uległy próbki z lepiszczem modyfikowanym polimerem SBS (próbki nr 2 do 4). Można stwierdzić, że ze wzrostem ilości dodatku polimeru pogarsza się adhezja. Duże cząstki polimeru stykające się z kruszywem zmniejszają powierzchnię styku asfaltu z powierzchnią ziarna, co może być powodem pogorszenia się przyczepności. Zdecydowaną poprawę adhezji zaobserwowano dla próbek z lepiszczami modyfikowanymi łącznie polimerem SBS i dodatkiem polifosforowym, co pozwala wnioskować o wzroście trwałości nawierzchni z asfaltami modyfikowanymi tą metodą (próbki nr 8 do 16). Wyniki komputerowej oceny adhezji metodą gotowania (powierzchnia nieodmyta) lepiszczy modyfikowanych i lepiszcza wyjściowego 70/100 przedstawiono na Rys. 5.

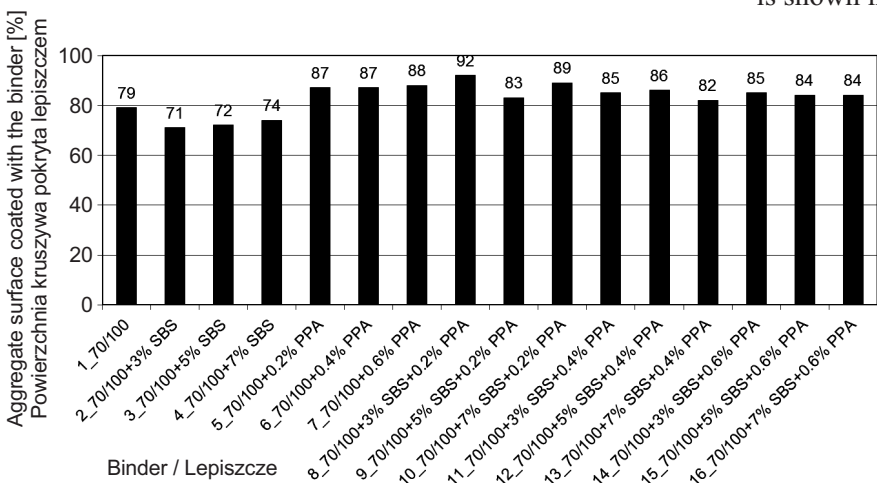


Fig. 5. Results of the computer assessment of binder-aggregate adhesion after the boiling test
Rys. 5. Zestawienie wyników oceny komputerowej adhezji lepiszcza do kruszywa po teście gotowania

adhesive models. The results of visual adhesion assessment using boiling method (aggregate surface coated with the binder) of the modified binders and base bitumen 70/100 is shown in Fig. 4.

Based on the adhesion study findings after boiling test, it was concluded that the greatest stripping took place on samples comprising modified binder with SBS polymer (samples No. 2 to 4). It can be stated that the growth in the amount of polymer additive deteriorates adhesion. Large polymer particles in contact with an aggregate reduce bitumen contact surface area with the surface of aggregate particle, which may cause adhesion deterioration as well. The vast adhesion improvement was observed for samples with binders comprising both modified SBS polymer and polyphosphoric additive, which leads to the conclusion about the durability improvement of the pavements with binders modified with this method (samples No. 8 to 16). The results of the computer adhesion evaluation using boiling method (aggregate surface coated with the binder) of the modified binders and base bitumen 70/100 is shown in Fig. 5.

Na podstawie analizy komputerowej wyników badań adhezji po teście gotowania stwierdzono, że największemu odmyciu uległy próbki z lepiszczem modyfikowanym polimerem SBS (próbki nr 2 do 4). Dodatek modyfikatora polifosforowego (próbki nr 5 do 7) i dodatek łączny (SBS + PPA) poprawiły adhezję asfaltu do kruszywa (próbki nr 8 do 16).

3.2.2. Badanie adhezji metodą butelkową według PN-EN 12697-11

Wyniki oceny wizualnej adhezji (powierzchnia nieodmyta) lepiszczy modyfikowanych i lepiszcza wyjściowego 70/100 w metodzie butelkowej po 6, 12 i 24 godzinach obracania butelek przedstawiono na Rys. 6.

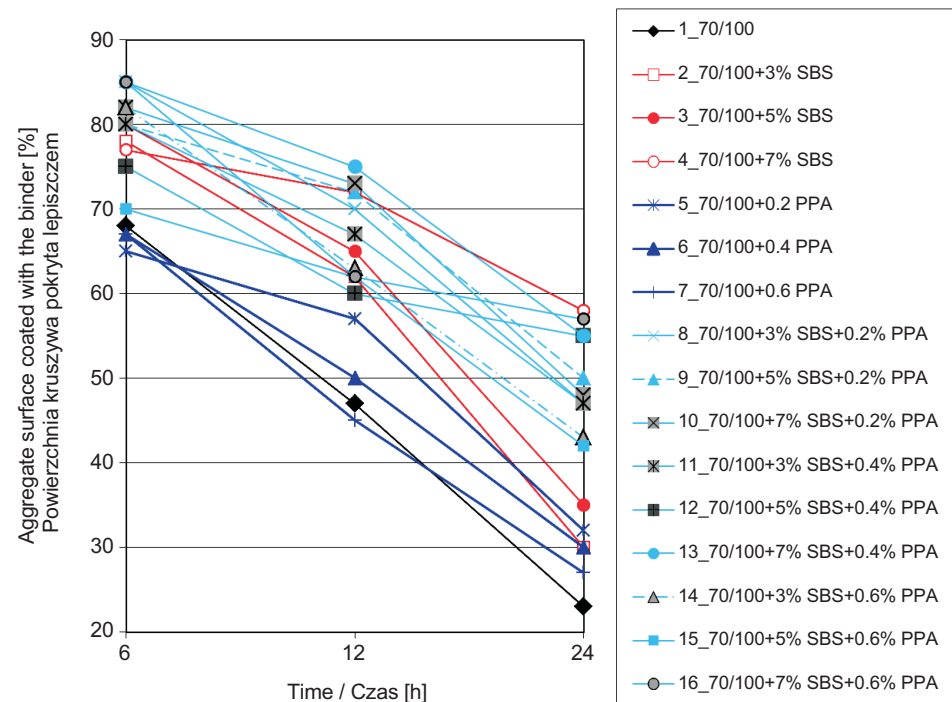


Fig. 6. Results of adhesion visual assessment after rolling bottle test according to EN 12697-11

Rys. 6. Zestawienie wyników oceny wizualnej adhezji po teście butelkowym według PN-EN 12697-11

Analizując wyniki badania adhezji lepiszcza do kruszywa ocenianych wizualnie, stwierdzono bardzo złą adhezję asfaltu niemodyfikowanego 70/100 do kruszywa oraz asfaltów modyfikowanych dodatkiem polifosforowym w ilości 0,4% i 0,6% (próbki nr 6 i 7), szczególnie po pierwszych 6 i 12 godzinach badania. Po 24 godzinach 5 lepiszczy spełnia wymaganie powierzchni pokrytej lepiszczem > 50%. Lepiszczka o najlepszej przyczepności do powierzchni kruszywa są asfaltami modyfikowanymi sposobem mieszanym (SBS + PPA), co pozwala wnioskować o dużej skuteczności tego rodzaju modyfikacji, wpływającej na poprawę trwałości nawierzchni asfaltowej.

Based on computer analysis of adhesion test results after the boiling test, it was found that the greatest stripping took place on the samples comprising SBS polymer modified binder (samples No. 2 to 4). The polyphosphoric modifier additive (samples No. 5 to 7) and combined additive (SBS + PPA) improved adhesion of binder to aggregate (samples No. 8 to 16).

3.2.2. Adhesion test using boiling method according to PN-EN 12697-11

The results of adhesion visual assessment (aggregate surface coated with the binder) of modified binders and base bitumen 70/100 in rolling bottle method after 6, 12 and 24 h bottles revolving time are shown in Fig. 6.

By analyzing binder to aggregate adhesion results assessed visually, very poor adhesion of unmodified 70/100 bitumen to the aggregate and binders modified with polyphosphoric additive of 0.4% and 0.6% (samples No. 6 and 7) was noticed, especially after first 6 and 12 hours of the test. After 24 hours, 5 binders meet the requirement of the surface covered with binder > 50%. Binders with the best adhesion to the surface aggregates are polymer and polyphosphoric additive modified binders (SBS + PPA), which allows the author to draw a conclusion of high efficiency of this type of modification that consequently improves the durability of asphalt pavement.

Metoda butelkowa jest bardzo agresywnym badaniem. Należy przypuszczać, że o adhezji po 24 godzinach badania w większym stopniu decyduje adhezja mechaniczna niż fizykochemiczna, co obok właściwości lepiszcza, może być również związane z mikropowierzchnią kruszywa. Należy podkreślić, że lepiszcza modyfikowane metodą mieszaną, np. 3% SBS i 0,2% PPA mają o 100% lepszą adhezję od asfaltu wyjściowego 70/100. Wyniki komputerowej oceny adhezji (powierzchnia nieodmyta) lepiszczy modyfikowanych i lepiszcza wyjściowego 70/100 w metodzie butelkowej po 6, 12 i 24 godzinach obracania butelek przedstawiono na Rys. 7.

Rolling bottle method is a very aggressive test. It can be assumed that after 24 hours of testing the adhesion is determined by mechanical rather than physiochemical adhesion, which apart from binder properties, may also be associated with aggregate micro-surface. It should be emphasized that the binders modified with the combined method, for example 3% SBS and 0.2% PPA achieve about 100% better adhesion than the base bitumen 70/100. The results of the computer adhesion assessment (aggregate surface coated with the binder) of modified binders and base binder 70/100 in the rolling bottle method after 6, 12 and 24 h of bottles revolving are shown in Fig. 7.

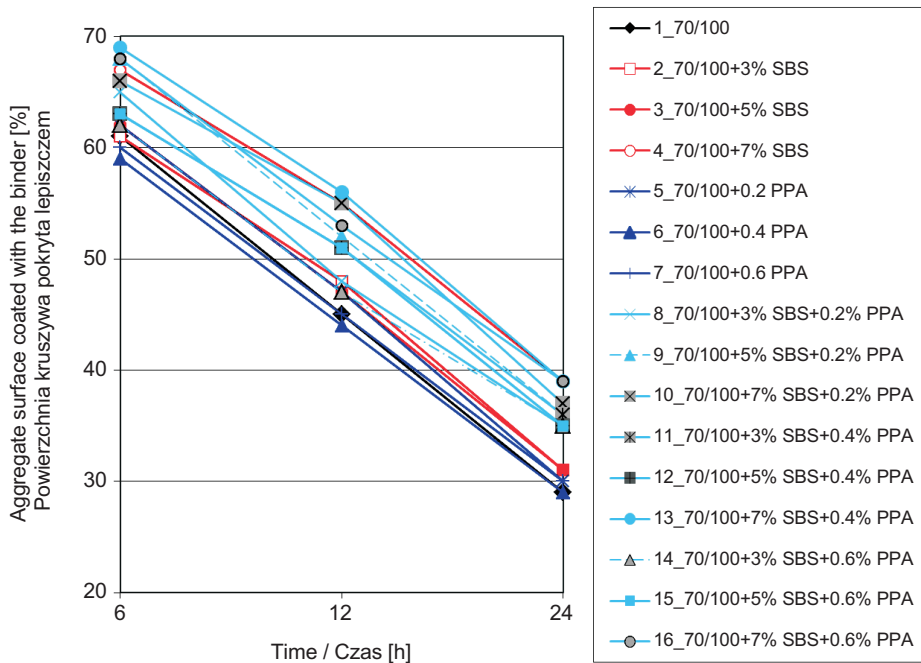


Fig. 7. Results of adhesion computer assessment after rolling bottle test according to EN 12697-11
Rys. 7. Zestawienie wyników oceny komputerowej adhezji po teście butelkowym według PN-EN 12697-11

Analizując wyniki badania adhezji lepiszcza do kruszywa metodą butelkową, ocenianych komputerowo, stwierdzono niską adhezję asfaltu niemodyfikowanego 70/100 do kruszywa. Podobną adhezję wykazują asfalty modyfikowane kwasem polifosforowym w ilości 0,2% do 0,6% (próbki nr 5 do 7). Wpływ rodzaju lepiszcza na stopień jego odmycia z powierzchni kruszywa najlepiej uwidacznia się po 2 etapie badania adhezji (12 h). Po tym etapie badania 8 lepiszczy spełnia wymaganie powierzchni pokrytej lepiszczem >50%. Można stwierdzić, że wysoką odporność na odmywanie przez wodę mają wszystkie asfalty modyfikowane metodą mieszaną, co wskazuje na poprawiające adhezję właściwości dodatku polifosforowego w obecności polimeru SBS.

Analyzing the computer assessed results of binder to aggregate adhesion in the rolling bottle method, there was observed low adhesion of the unmodified bitumen 70/100 to aggregate. A similar adhesion exhibited modified binders with polyphosphoric acid in an amount of 0.2% to 0.6% (samples No. 5 to 7). Influence of the binder type on the degree of stripping is the most easy to notice after the second stage of adhesion test (12 h). After this testing stage 8 binders meet the requirement of the surface covered with the binder > 50%. It can be concluded that good resistance to stripping by water exhibit all modified binders with the combined method, which indicates the adhesion improving properties of the polyphosphoric additive in the presence of SBS polymer.

3.3. ANALIZA PORÓWNAWCZA WYNIKÓW BADAŃ ADHEZJI METODĄ WEDŁUG PN-84/B-06714/22 i PN-EN 12697-11

3.3.1. Analiza porównawcza wizualnej oceny adhezji

Porównując wyniki adhezji badanej metodą gotowania według PN-84/B-06714/22 i metodą butelkową zgodnie z PN-EN 12697-11 należy stwierdzić, że odmywające działanie wody występujące w obydwu metodach ma odmienny charakter. W pierwszej z metod jest to woda o temperaturze około 100°C, działająca przez krótki czas na statycznie umieszczoną próbkę. W drugiej metodzie chodzi o wodę o temperaturze pokojowej (5°C temperatura początkowa badania, następnie wzrost temperatury do około 20°C), działającą przez 24 h na próbkę poddaną obracaniu, z jednoczesnym ścieraniem ziaren o ścianki butelki.

W artykule nie przedstawiono porównania wyników badania adhezji po teście gotowania ocenianych metodą wizualną i komputerową analizą obrazu. Nie zaprezentowano również analogicznego porównania badania adhezji po teście butelkowym. Analiza porównawcza wymienionych badań będzie prezentowana w kolejnym cyklu publikacji, dotyczącym stosowania metod komputerowej oceny wyników badań adhezji.

Na podstawie analizy wizualnej wyników badań adhezji stwierdzono, że uzasadnione jest porównywanie wyników badań otrzymanych w teście gotowania z wynikami po 6 godzinach badania metodą butelkową (Rys. 8). Wyniki badań otrzymane po kolejnych godzinach obracania próbek różnią się zasadniczo od wyników uzyskanych metodą gotowania. Zaobserwowano, że największe podobieństwo wyników uzyskanych z dwu metod badawczych występuje dla asfaltów modyfikowanych polimerem SBS (próbki nr 2 do 4), co wskazuje na korzystne zjawisko stabilności powiązania asfalt-kruszywo wywołanego tego rodzaju modyfikacją.

Wyniki badania adhezji lepiszczy modyfikowanych dodatkiem polifosforowym (próbki nr 5 do 7), otrzymanych metodą gotowania i metodą butelkową, różnią się o około 25%. Może to oznaczać, że w wyniku działania modyfikatora polifosforowego wytworzone wiązania pomiędzy lepiszczem a kruszywem mają przede wszystkim charakter fizykochemiczny, natomiast w mniejszym stopniu charakter mechaniczny. Mogłoby to tłumaczyć małe odmycie po teście gotowania i duże po teście butelkowym. Porównując dwie metody badawcze adhezji można stwierdzić, że w metodzie butelkowej, uwzględniającej w dużym stopniu adhezję

3.3. COMPARATIVE ANALYSIS OF THE ADHESION TEST RESULTS ACCORDING TO PN-84 / B-06714/22 AND PN-EN 12697-11

3.3.1. Comparative analysis of adhesion visual assessment

Comparing the adhesion results in the boiling method by PN-84/B-06714/22 and in the rolling bottle method by PN-EN 12697-11, it is clear that water stripping effect present in both methods is different in nature. In the first method water is at a temperature of about 100°C and acts for a short time on a statically placed sample. In the second method, water is at room temperature (5°C the initial temperature of the test, then the temperature increases to approximately 20°C), acting for 24 hours on a rotating sample, with simultaneous abrasion of aggregate particles against the wall of the bottle.

In the paper the comparisons of test results of adhesion after boiling test assessed by the visual method, as well as computer image analysis, were not presented. An analogical comparison of adhesion results after the bottle test were not presented either. A comparative analysis of the above mentioned investigations will be presented in the next series of publications on the use of a computer method of assessing results of adhesion tests.

Based on the test results of adhesion visual assessment it was found that it is reasonable to compare the test results obtained in the boiling test with the test results of rolling bottle test after 6h of testing (Fig. 8). The results obtained after consecutive hours of samples rotation differ substantially from the results obtained from boiling method. It was observed that the greatest similarity of the results obtained from the two test methods occurs for SBS polymer modified bitumen (samples No. 2 to 4), indicating a favorable effect the stability of the bitumen-aggregate bond induced by this type of modification.

The adhesion test results of the binders modified with the polyphosphoric additive (samples No. 5 to 7), obtained in boiling method and in the rolling bottle method differ by approximately 25%. This may mean that as a result of the modification with polyphosphoric modifier the developed bonds between the binder and the aggregate demonstrate mainly physiochemical nature and to lesser extent the mechanical one. This could explain smaller degree of stripping after the boiling test and larger after the rolling bottle test. Comparing the two test methods of adhesion, it can be stated that in the rolling bottle method more varied results are obtained than in the boiling method. Moreover,

mechaniczną, otrzymuje się bardziej zróżnicowane wyniki niż w metodzie gotowania, która prawdopodobnie w większym stopniu uwzględnia adhezję fizykochemiczną.

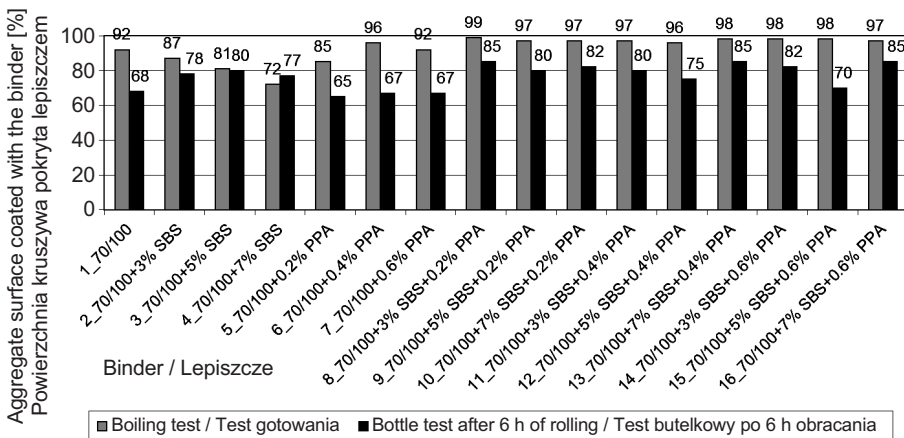


Fig. 8. Comparison of adhesion visual assessment after boiling and after 6h rolling bottle test

Rys. 8. Porównanie wyników oceny wizualnej adhezji po teście gotowania i po 6h testu butelkowego

3.3.2. Analiza porównawcza komputerowej oceny adhezji

Na podstawie komputerowej analizy wyników badań adhezji uzyskanych dwiema metodami badawczymi (Rys. 9) potwierdzono zasadność porównywania wyników otrzymanych w teście gotowania z wynikami po 6 godzinach badania metodą butelkową. Stopień odmycia lepiszcza z powierzchni kruszywa po 24 godzinach badania metodą butelkową jest zawsze wyższy niż stopień odmycia uzyskany metodą gotowania.

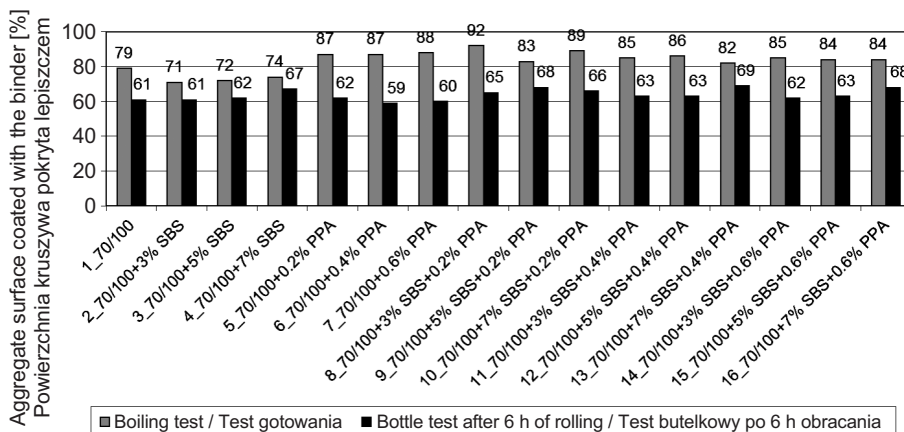


Fig. 9. Comparison of adhesion computer assessment after boiling and after 6h rolling bottle test

Rys. 9. Porównanie wyników oceny komputerowej adhezji po teście gotowania i po 6h testu butelkowego

Największa zbieżność wyników występuje w przypadku asfaltów modyfikowanych polimerem (próbki nr 2 do 4). Wyniki badania adhezji lepiszczy modyfikowanych dodatkiem polifosforowym oraz metodą mieszaną (PPA+SBS) różnią się o około 20% w zależności od zastosowanej metody badania. Można jednak stwierdzić, że bez względu na

the first method to a large extent takes into consideration the mechanical adhesion, while the second one comprises rather the physiochemical adhesion.

3.3.2. A comparative analysis of adhesion computer assessment

Based on computer analysis of the adhesion test results obtained from two test methods (Fig. 9), the validity of the results comparison obtained in the boiling test with the rolling bottle test after 6 hours of testing was confirmed. The degree of stripping of the binder from the aggregate surface after 24 hours of rolling bottle testing is always higher than the degree of stripping obtained by boiling method.

The largest convergence takes place in case of polymer modified binders (samples No. 2 to 4). The adhesion test results of binders modified with polyphosphoric additive and with combined method (PPA + SBS) differ by approximately 20%, depending on the used test method. However, it can be stated that regardless of the applied

zastosowaną metodę badawczą, wprowadzenie do asfaltu łącznie polimeru i kwasu polifosforowego powoduje korzystne zmniejszenie stopnia odmycia lepiszcza z powierzchni kruszywa.

4. ODPORNOŚĆ MIESZANEK MINERALNO-ASFALTOWYCH NA DZIAŁANIE WODY

Badania asfaltów modyfikowanych dodatkiem polifosforowym oraz dodatkiem polifosforowym łącznie z polimerem nie były w Polsce dotychczas prowadzone. Uzyskana znacząca poprawa adhezji asfaltów modyfikowanych dodatkiem polifosforowym i polimerem wymaga weryfikacji na podstawie badań mieszank mineralno-asfaltowych, a szczególnie odporności tych mieszank na działanie wody i mrozu (wskaźnik *ITSR*). Badaniom poddano mieszanki mineralno-asfaltowe typu SMA 8 z asfaltem 70/100, asfaltem 70/100 modyfikowanym 3% oraz 5% polimeru SBS. Zastosowano również lepiszcze modyfikowane sposobem mieszanym, tj. modyfikatorem polifosforowym (dodatek 0,2% oraz 0,6%) oraz polimerem SBS (dodatek 3%). Zaprojektowano mieszankę mastyksowo-grysową SMA 8 dla kategorii ruchu KR3-KR6, stosując kruszywo drobne dolomitowe, grys gabbro i wypełniacz wapienny.

Badania mieszank mineralno-asfaltowych polegały na oznaczeniu odporności na działanie wody *ITSR* na podstawie rozciągania pośredniego zgodnie z PN-EN 12697-12, stosując jeden cykl zamrażania w temperaturze -18°C . Oznaczono wartość siły rozciągającej próbek kondycjonowanych w wodzie w odniesieniu do próbek suchych. Na tej podstawie obliczono wskaźnik *ITSR* (ang. *Indirect Tensile Strength Ratio*) według PN-EN 12697-23 (Rys. 10).

Wyniki badania odporności na działanie wody mieszanki mineralno-asfaltowej SMA 8 z różnymi lepiszczami przedstawione na Rys. 10 wskazują, że wymaganego poziomu wskaźnika odporności na działanie wody ($ITSR \geq 90\%$) nie spełniła jedynie mieszanka SMA z lepiszczem 70/100. Mieszanki z lepiszczami modyfikowanymi mieszaniną 3% polimeru SBS i 0,2% dodatku polifosforowego (PPA) wykazały najwyższą wartość wskaźnika *ITSR* (próbka nr 8). Lepiszcze to charakteryzuje się również bardzo dobrą adhezją do kruszywa.

Można przypuszczać, że dobre wyniki wskaźnika *ITSR* oraz adhezji mieszank mineralno-asfaltowych z lepiszczem 70/100 + 3% SBS + 0,2% PPA, będą charakteryzowały się zwiększoną trwałością. Korzystną odpornością na działanie wody charakteryzuje się również mieszanka z lepiszczem

method, introduction to the bitumen both polymer and polyphosphoric acid results in a favorable reduction of binder stripping degree from aggregate surface.

4. RESISTANCE OF ASPHALT MIXTURES TO WATER

Studies of binders modified with polyphosphoric additive and combined polymer with polyphosphoric additive have not been previously carried out in Poland. The obtained significant adhesion improvement of binders modified with polyphosphoric additive and polymer requires verification on the basis of asphalt mixtures and particularly the water and frost resistance (*ITSR* indicator). The research was carried out on the asphalt mixture SMA 8 with bitumen 70/100, bitumen 70/100 modified with 3% and 5% of the SBS polymer. Binder modified with combined method, i.e. polyphosphoric modifier (additive of 0.2% and 0.6%) and the SBS polymer (Appendix 3%) also was used. Stone mastic asphalt mixture SMA 8 was designed for traffic category KR3-KR6 with the use of fine dolomite aggregate, gabbro grits and limestone filler.

The study of asphalt mixtures aimed at determination of the water resistance *ITSR* based on tensile indirect test according to PN-EN 12697-12, with one cycle of freezing at -18°C . Tensile force of samples conditioned in water was determined in relation to dry samples. On this basis the *ITSR* (Indirect Tensile Strength Ratio) was calculated according to PN-EN 12697-23 (Fig. 10).

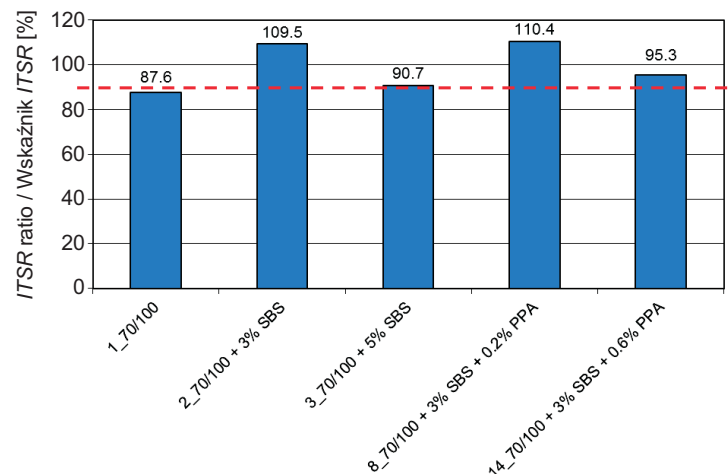


Fig. 10. Test results of *ITSR* indicator of SMA 8 mixture as a function of used binder

Rys. 10. Zestawienie wyników badań wskaźnika *ITSR* mieszanki SMA 8 w funkcji zastosowanego lepiszcza

modyfikowanym mieszaniną 3% polimeru SBS i 0,6% dodatku polifosforowego (próbka nr 14), a jej wskaźnik *ITSR* jest wyższy od wskaźnika mieszanki z lepiszczem modyfikowanym 5% polimeru SBS (próbka nr 3). Wynik ten potwierdza zasadność zastąpienia około 2% polimeru bardzo małą ilością modyfikatora polifosforowego, co stwierdzono na etapie badań właściwości podstawowych i reologicznych oraz adhezji lepiszczy do kruszywa.

Mieszanki mineralno-asfaltowe z lepiszczami modyfikowanymi metodą mieszaną, w których część polimeru zastąpiono dodatkiem polifosforowym, charakteryzują się podobną lub wyższą adhezją i odpornością na działanie wody w porównaniu do mieszanek z lepiszczami modyfikowanymi tylko polimerem SBS. Można zatem wnioskować, że będą charakteryzowały się dużą trwałością. Na Rys. 11 przedstawiono zależność wskaźnika *ITSR* mieszanki SMA 8 z różnymi lepiszczami od wartości adhezji.

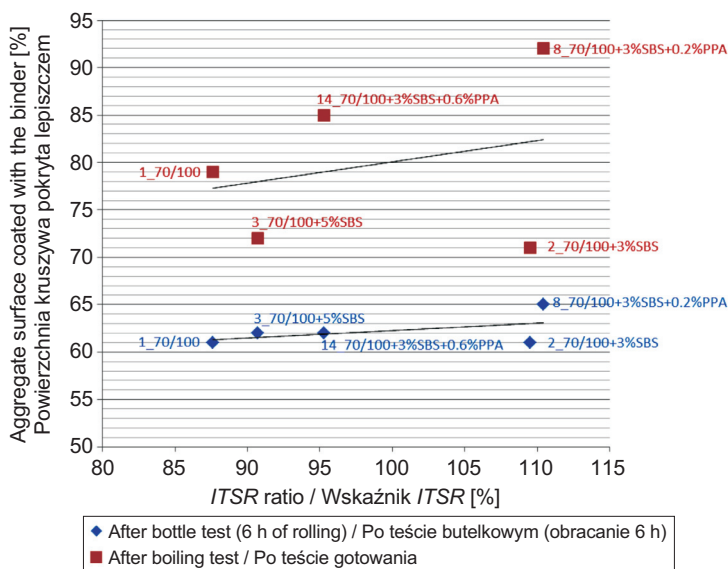


Fig. 11. The *ITSR* indicator of SMA 8 mixture with various binders dependence on adhesion

Rys. 11. Zależność wskaźnika *ITSR* mieszanki SMA 8 z różnymi lepiszczami od wartości adhezji

Niezależnie od metody badania adhezji, wyniki przedstawione na Rys. 11 wskazują, że istnieje zależność między wskaźnikiem *ITSR* a adhezją. Zależność tę obserwuje się szczególnie w przypadku mieszanki SMA z lepiszczem modyfikowanym metodą mieszaną (SBS+PPA). Przedstawiona zależność wyraźnie wskazuje na konieczność modyfikacji asfaltów drogowych w celu uzyskania dobrej adhezji i odporności na działanie wody mieszanek mineralno-asfaltowych. Należy stwierdzić mniejszy roz-

The test results of water resistance of SMA 8 asphalt mixture with various binders, shown in Fig. 10 indicate that only SMA comprising 70/100 binder did not meet required level of water resistance indicator (*ITSR* $\geq 90\%$). Mixtures with binders modified with the combined method of 3% of the SBS polymer and 0.2% of polyphosphoric additive (PPA) achieved the highest level of *ITSR* indicator value (sample No. 8). This binder exhibits very good adhesion to aggregate.

It can be concluded that satisfying results of *ITSR* indicator and adhesion of asphalt mixtures comprising binder 70/100 + 3% SBS + 0.2% PPA will exhibit higher degree of durability. Favorable water resistance exhibits the mixture comprising binder modified with 3% of the SBS polymer and 0.6% PPA additive (sample No. 14), and its *ITSR* indicator is higher than the one of the mixture with 5% SBS polymer modified binder (sample No. 3). This result confirms the validity to replace approximately 2% of the polymer with a very small amount of polyphosphoric modifier, as it was determined at the stage of basic properties research, rheological properties research, as well as binder-aggregate adhesion research.

Asphalt mixtures with binders modified with combined method, in which part of the polymer is replaced by polyphosphoric additive, exhibit similar or improved adhesion and water resistance as compared to mixes comprising binders modified with SBS polymer only. Therefore, it can be concluded that they will be characterized by high degree of durability. Fig. 11 presents the dependence of the *ITSR* indicator of SMA 8 mixture with various binders on adhesion value.

The results presented in Fig. 11, independent of test methods of adhesion, indicate that there is a correlation between the *ITSR* indicator and adhesion. This correlation can be observed especially in the case of SMA mixture with the bitumen modified using combined method (SBS+PPA). The presented correlation clearly shows the necessity to modify bitumen used for road surfaces to achieve good adhesion and water resistance of asphalt mixtures. There is a lesser differentiation between test results of adhesion determined by the bottle test compared with the boiling test.

The above conclusions on the influence of polyphosphoric bitumen modification on the expected improvement of asphalt pavement durability are initial. Assessment of the effectiveness of bitumen modification and its influence on the properties of asphalt mixtures should be confirmed by further investigations (including the water saturation

rzut wyników badań adhezji określonej metodą butelkową w porównaniu do metody gotowania.

Wymienione powyżej konkluzje dotyczące wpływu modyfikacji dodatkiem polifosforowym na spodziewaną poprawę trwałości mają charakter wstępny. Ocenę skuteczności modyfikacji i jej wpływu na właściwości mieszanek należy potwierdzić dalszymi badaniami (m. in. stopień nasycenia próbek wodą). Tak jak wszystkie nowe technologie opracowane w warunkach laboratoryjnych, w tym również technologia modyfikacji asfaltów dodatkiem polifosforowym, powinny zostać ostatecznie zweryfikowane w skali półtechnicznej [17] lub na odcinkach doświadczalnych.

5. WNIOSKI

Do modyfikacji właściwości asfaltów stosuje się najczęściej polimery typu SBS. Nową metodą poprawy właściwości asfaltów jest stosowanie niewielkiej ilości (do 1%) modyfikatora polifosforowego w postaci słabego kwasu polifosforowego PPA. Należy jednak pamiętać, że skuteczność działania modyfikacji asfaltu dodatkiem polifosforowym jest ściśle związana ze składem i strukturą chemiczną asfaltu.

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Możliwa jest znaczna poprawa adhezji lepiszcza do kruszywa w wyniku modyfikacji asfaltu metodą mieszaną, tj. dodatkiem polimeru i modyfikatora polifosforowego, a w efekcie poprawa trwałości nawierzchni.
2. Skuteczność działania nowego rodzaju modyfikatora PPA potwierdzono oceniając odporność na działanie wody i mrozu (wskaźnik *ITSR*) mieszanek mineralno-asfaltowych z wybranymi asfaltami modyfikowanymi metodą mieszaną. Wykazano, że istnieje możliwość zastąpienia części dodatku polimeru SBS niewielką ilością dodatku modyfikatora polifosforowego, uzyskując porównywalną poprawę właściwości lepiszcza i mieszanek mineralno-asfaltowych. Korzystny wpływ modyfikacji mieszanej (SBS+PPA) na właściwości asfaltu należy potwierdzić pełnymi badaniami właściwości funkcjonalnych mieszanek mineralno-asfaltowych (odporność na pękanie, zmęczenie i koleinowanie).
3. Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury należy stwierdzić, że zastosowanie do mieszanek mineralno-asfaltowych asfaltu z modyfikatorem polifosforowym oraz powszechnie stosowanych aminowych dodatków adhezyjnych może powodować pogorszenie adhezji i innych właściwości funkcjonalnych w wyniku niezgod-

degree of samples). All new technologies developed in laboratory conditions, including polyphosphoric bitumen modification, should be verified on a semi-technical scale [17] or in trial sections.

5. CONCLUSIONS

In order to modify the properties of binders the SBS polymers are most commonly used. A new method to improve the properties of bitumen consists in applying a small amount (1%) of polyphosphoric modifier in the form of weak polyphosphoric acid PPA. It is important to note, however, that the bitumen modification effectiveness with the polyphosphoric additive is closely related to the composition and chemical structure of bitumen.

On the basis of performed investigation the following conclusions can be drawn:

1. Significant binder to aggregate adhesion improvement is possible as a result of bitumen modification with combined method, i.e. with polymer additive and polyphosphoric modifier, that leads to increasing the pavement durability.
2. The efficiency of new PPA modifier was confirmed by assessing water and frost resistance (*ITSR* indicator) of asphalt mixtures with selected binders modified with the combined method. It has been shown that it is possible to replace a part of the SBS polymer additive with a small amount of addition of polyphosphoric modifier, yielding comparable improvement properties of both binder and asphalt mixtures. The positive impact of the mixed modification (SBS+PPA) on the bitumen properties should be confirmed by a full test research of the functional properties of asphalt mixtures (cracking, fatigue and rutting resistance).
3. Based on a review of literature it should be concluded that the use of binders modified with polyphosphoric modifier and a common amine adhesive additives in the asphalt mixtures may cause, as a result of chemical incompatibility of the aforementioned substances, the deterioration of adhesion and other functional properties. Therefore, it is a needed to provide information if the technological process of bitumen manufacturing includes the use of polyphosphoric additives.
4. The adhesion test methodology is based on visual assessment, which is subjective and inaccurate. New method of computer image analysis allows for a very accurate adhesion assessment of the binder to the surface aggregate.

ności chemicznej wymienionych substancji. W związku z tym istnieje potrzeba podawania informacji, czy proces technologiczny produkcji asfaltów przewiduje stosowanie dodatków polifosforowych.

4. Metodyka badań adhezji na podstawie oceny wizualnej jest subiektywna i niedokładna. Nowa metoda komputerowej analizy obrazu pozwala na bardzo dokładną ocenę adhezji lepiszcza do powierzchni kruszywa.

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 Panu prof. Jerzemu Piłatowi za opiekę naukową nad pracą doktorską, która dotyczy zagadnień opisanych w niniejszym artykule.

BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- [1] *Gaweł I., Kalabińska M., Piłat J.*: Asfalty drogowe. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa, 2014
- [2] *Stefańczyk B.*: Materiały drogowe. Politechnika Szczecińska, Szczecin, 1989
- [3] *Sarnowski M.*: Modyfikacja asfaltów i mieszanek mineralno-asfaltowych w aspekcie kształtowania właściwości reologicznych i adhezji. Rozprawa doktorska. Politechnika Warszawska, Warszawa, 2011
- [4] *Jaskuła P.*: Niszczące oddziaływanie wody i mrozu na mieszanki mineralno-asfaltowe - przegląd literatury. Roads and Bridges - Drogi i Mosty, **3**, 4, 2004, 5-44
- [5] *Górski K., Zięba M.*: Powinowactwo pomiędzy kruszywem i asfaltem. Teoria i praktyka. Nawierzchnie Asfaltowe, **34**, 2, 2013, 3-7
- [6] *Gaweł I., Piłat J., Radziszewski P., Kowalski K.J., Król J.B.*: Rubber modified bitumen, w: Polimer modified bitumen, properties and characterisation. Woodhead Publishing Limited, Oxford, 2011, 72-97
- [7] *Baumgardner G.L., Martin J.V., Powell R.B., Turner P.*: Polyphosphoric acid and styrene-butadiene-styrene block co-polymer modified asphalt: evaluation of paved section at the NCAT Test Track built in 2000 and 2003. 4th Eurasphalt & Eurobitume Congress: Asphalt-Roads for Life, Copenhagen, Denmark, 2008, 401-029
- [8] *Maldonado R., Fee D.*: Bitumen modification with polyphosphoric acid. 4th Eurasphalt & Eurobitume Congress: Asphalt-Roads for Life, Copenhagen, Denmark, 2008, 401-020
- [9] *D'Angelo J.A.*: Effect of Polyphosphoric Acid on Asphalt Binder Properties, w: Polyphosphoric Acid Modification of Asphalt Binders. Transportation Research Board, Washington D.C., 2012, 27-39
- [10] *Marcant B.*: Polyphosphoric Acid Modification of Asphalt. Asphalt Institute Spring Meeting. TAC, Washington DC, 2004
- [11] *Sybilski D.*: BTDC i Qualagon - jakościowa ocena asfaltów drogowych według firmy Shell. Drogownictwo, **XLV**, 8, 1990, 157-161
- [12] *Radziszewski P.*: Wpływ modyfikacji elastomerem SBS na właściwości reologiczne lepiszczy asfaltowych. Polimery, **53**, 7-8, 2008, 559-563
- [13] *Zolotarev V.A., Kudryavtseva S.V., Yefremov S.V.*: Influence of polymers and adhesive agents on bitumen properties. 4th Eurasphalt & Eurobitume Congress: Asphalt-Roads for Life, Copenhagen, Denmark, 2008, 402-006
- [14] *Król J.*: New method of analysis of polymer modified bitumen microstructure. Roads and Bridges - Drogi i Mosty, **7**, 4, 2008, 23-46
- [15] *Radziszewski P., Kowalski K., Król J., Sarnowski M., Piłat J.*: Quality assessment of bituminous binder based on the viscoelastic properties: Polish experience. Journal of Civil Engineering and Management, **20**, 1, 2014, 111-120
- [16] *Stefańczyk B., Mieczkowski P.*: Dodatki, katalizatory i emulgatory w mieszankach mineralno-asfaltowych. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa, 2010
- [17] *Kowalski K.J.*: Comparison between various accelerated pavement testing facilities. Roads and Bridges - Drogi i Mosty, **6**, 2, 2007, 17-30

ACKNOWLEDGEMENT

The scientific work was financed from the budget for science in years 2009-2010 as a research project No. N N506 256737. The author would like to thank prof. Jerzy Piłat for the scientific supervision over the doctoral dissertation which addresses problems described in this paper.