



PAWEŁ MIECZKOWSKI
West Pomeranian University of Technology, Szczecin
email: pawel.mieczkowski@zut.edu.pl

Manuscript submitted 2018.10.11 - revised 2018.11.05,
initially accepted for publication 2018.10.09, published in December 2018

THE EFFECT OF AN ORGANOMETALLIC CATALYST ON THE PROPERTIES OF PEN GRADE BITUMENS

WPŁYW KATALIZATORA METALOORGANICZNEGO NA WŁAŚCIWOŚCI ASFALTÓW DROGOWYCH

DOI: 10.30540/sae-2018-031

Abstract

The research objective of the experiments and analyses described in this paper was evaluation of the effect of a specific organometallic catalyst on the properties of 50/70 and 70/100 pen (paving) grade bitumens. The catalyst under analysis is anhydrous iron (III) chloride. It was added to the bitumens at the percentages of 0.5%, 1.0%, 1.5% and 2%. The research included determination of penetration at 25°C, ring and ball softening point test and Fraass breaking point test. The tests were carried out at three states of the tested binder: non-aged, after short-term ageing (RTFOT procedure) and after long-term ageing (PAV procedure). Additionally, viscosity was determined before and after RTFOT ageing. The experimental data were used to determine the penetration index (PI) value and the plasticity range of bitumens. An increase of the bitumen hardness was observed due to organometallic catalyst addition, particularly noticeable after long-term ageing. The catalyst was found to reduce the viscosity of bitumens in the production temperature range

Keywords: bitumen, organometallic catalyst, iron (III) chloride, short-term ageing, long-term ageing, RTFOT, PAV.

Streszczenie

Przedmiotem badań i analiz omówionych w artykule jest ocena wpływu katalizatora metaloorganicznego na właściwości asfaltu drogowego 50/70 i 70/100. Funkcją katalizatora metaloorganicznego pełnił bezwodny chlorek żelaza (III). Dostawiano go w ilości 0,5%, 1,0%, 1,5% oraz 2%. Zakres badań obejmował: penetrację w 25°C, temperaturę mięknięcia wg metody „pierścień i kula” oraz temperaturę lamliwości wg Fraassa. Badania wykonano dla trzech stanów lepiszcza: przed starzeniem, po starzeniu krótkoterminowym wg RTFOT oraz po starzeniu długoterminowym wg PAV. Dodatkowo wykonano oznaczenie lepkości przed starzeniem i po starzeniu wg RTFOT. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono wartość indeksu penetracji I_p oraz temperaturowy zakres plastyczności TZP. Katalizator metaloorganiczny wpłynął na zwiększenie twardości lepiszcza, szczególnie po starzeniu długotrwałym. Zaobserwowano spadek lepkości asfaltu z udziałem katalizatora w zakresie temperatur technologicznych.

Słowa kluczowe: asfalt, katalizator metaloorganiczny, chlorek żelaza (III), starzenie krótkoterminowe, starzenie długoterminowe, RTFOT, PAV.

1. INTRODUCTION

The on-going increase in the loading of pavements by vehicle traffic with an increasing proportion of HGV's calls for engineering efforts to enable obtaining the required performance parameters of the designed pavements. With climate-specific weather effects coming to play attention to the behaviour of bitumen-aggregate mixtures (asphalt mixtures) both at low (below freezing) and high service temperatures.

The scope of improvement in the properties of bitumen-aggregate mixtures through careful

1. WPROWADZENIE

Ciągły wzrost obciążeń pojazdami samochodowymi (a przede wszystkim zwiększanie udziału pojazdów ciężarowych) zmusza do poszukiwania rozwiązań, gwarantujących uzyskanie właściwych cech funkcjonalnych nawierzchni. Przy uwzględnieniu dodatkowych czynników, tj. oddziaływań klimatyczno-pogodowych, kierunki podejmowanych działań muszą uwzględniać zachowanie się mieszanek mineralno-asfaltowych (MMA) zarówno w niskich (ujemnych) jak i wysokich temperaturach eksploatacyjnych.

selection or processing of aggregate (grading, rock type, cubical shape of grains, etc.) is quite limited. Much better results can be obtained by using a better bituminous binder with improved performance parameters. This is of particular importance when we consider the cumulative effect of external factors, i.e. traffic loading and weather. The binder properties can be improved, for example, by adding various modifiers which, besides improving the properties of the binders themselves, also improve the high temperature strength parameters of the bitumen-aggregate mixtures (resistance to permanent deformations) and their low temperature performance (resistance to low-temperature cracking). The most widely used bitumen modifiers are thermoplastic polymers (SBS, SIS, EVA, APP, etc.), crumb rubber from used tyres (natural and synthetic), synthetic resins, etc. [6, 8, 12, 14, 15].

Organometallic catalysts are another group of bitumen modifiers. Their primary effect is stiffening of bitumen by oxidative coupling polymerisation [4, 5, 6, 7, 16, 17, 18]. The result of such modification depends on the type of the organometallic salt and the course of the oxidation process [1, 2, 4, 9, 13, 17]. An additional benefit from using such additives can include reduced mixture production and placement temperatures resulting in reduced environmental emission of toxic and greenhouse gasses [3, 10, 17].

The paper presents the results of laboratory testing of 50/70 and 70/100 paving grade bitumens: virgin and modified with anhydrous iron chloride (III). The properties of bituminous binders were determined at three points: before ageing, after short-term RTFOT ageing and after long-term PAV ageing.

2. THE BITUMEN MODIFICATION MECHANISM OF ORGANOMETALLIC CATALYSTS

All construction materials are built of elementary particles. Important from the composition of matter point of view are those particles which are permanently bound by the atom (proton, neutron, electron) and do not undergo any changes during the life cycle of the material (comprising production, operation and retirement stages). Atoms (when spaced closely enough) are bonded by different forces including:

- interatomic forces (caused by migration and possible transfer of electrons between adjacent atoms, including ionic attraction, covalent bonding, polar bonds, etc.),

Możliwości poprawy właściwości MMA poprzez odpowiedni dobór kruszyw czy ich uszlachetnianie (uziarnienie, rodzaj skały, kubeczność ziaren itp.) są dość ograniczone. Lepsze rezultaty można uzyskać poprzez zastosowanie odpowiedniego lepiszcza asfaltowego o podwyższonych parametrach funkcjonalnych. Jest to szczególnie ważne w aspekcie kumulacji oddziaływań zewnętrznych, tj. od ruchu samochodowego i czynników atmosferycznych. Jednym ze sposobów poprawy cech lepiszczy jest stosowanie różnego rodzaju modyfikatorów, które oprócz zmian właściwości asfaltu wpływają na podwyższenie parametrów wytrzymałościowych mieszanek w wysokich temperaturach (podatność na deformacje trwałe) oraz zwiększają ich odporność na niskie temperatury (spękania niskotemperaturowe). Do najbardziej popularnych modyfikatorów asfaltów należą polimery termoplastyczne (SBS, SIS, EVA, APP itp.), guma ze zużytych opon samochodowych (kautczuk naturalny i sztuczny), żywice syntetyczne itp. [6, 8, 12, 14, 15]

Innego rodzaju modyfikatorem lepiszczy asfaltowych mogą być katalizatory metaloorganiczne. Ich działanie polega w głównej mierze na usztywnieniu asfaltu w wyniku polimeryzacji utleniającej [4, 5, 6, 7, 16, 17, 18]. Uzyskiwane efekty zależą od rodzaju wykorzystanej soli metaloorganicznej oraz przebiegu reakcji utleniania [1, 2, 4, 9, 13, 17]. Dodatkową korzyścią ze stosowania tego rodzaju dodatków może być obniżenie temperatury wytwarzania i wbudowywania MMA, a tym samym zmniejszenie wydatkowania gazów toksycznych i cieplarnianych do atmosfery [3, 10, 17].

W artykule zostały przedstawione wyniki badań laboratoryjnych asfaltów drogowych 50/70 i 70/100 „bazowych” oraz modyfikowanych bezwodnym chlorkiem żelaza (III). Właściwości lepiszczy asfaltowych były wyznaczane w trzech etapach: przed starzeniem, po starzeniu krótkotrwałym wg RTFOT oraz po starzeniu długotrwałym wg PAV.

2. MECHANIZM ODDZIAŁYWANIA KATALIZATORÓW METALOORGANICZNYCH NA ASFALTY

Wyroby budowlane są zbudowane z cząstek elementarnych. Istotne znaczenie (z punktu widzenia budowy materii) mają cząstki, które trwale wchodzi w skład atomu (proton, neutron, elektron) i nie podlegają zmianom w okresie „życia” materiału (etap wytwarzania, eksploatacji czy destrukcji). Atomy (zbliżone do siebie na określoną odległość) są połączone siłami, wśród których można m.in. wyróżnić:

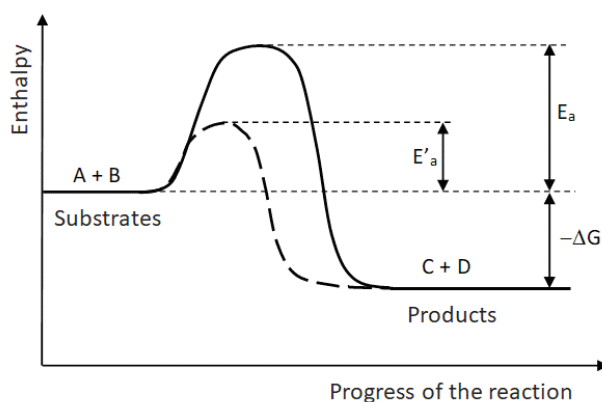
- międzyatomowe (będące wynikiem wędrówki elektronów i ewentualnej ich wymiany między są-

– intermolecular forces (they are not associated with the transfer of electrons and include van der Waal's force, hydrogen bonds, etc.)

The energy of the above-mentioned bonds is varied, falling in the ranges of 250-1000 kJ/mole for interatomic (1st order) forces and 2-40 kJ/mole for intermolecular (2nd order) forces.

Organometallic catalysts are chemical compounds in which the carbon atoms of organic groups are bonded to metal atoms. A characteristic feature are coordinate bonds, i.e. covalent bonds in which both shared electrons derive from a single atom. These bonds result from the Lewis acid-base reaction [1, 2, 17]. The metal atoms in such adducts are located centrally with the oxygen atoms, in most cases, occupying peripheral locations. Groups of this kind (binding to the central atom) classify as ligands, ligand being a molecule, group or ion bonded to a metal atom or ion. They are treated as Lewis bases (electron pair donors) and the central metal atoms are treated as Lewis acids (electron pair acceptors) [1, 2, 17].

The catalysts shorten the time the reaction needs to reach the chemical equilibrium, reduce the amount of energy needed to initiate the reaction and speed up the reaction itself (Fig. 1). The catalyst does not initiate a reaction that otherwise could not happen. Its effect is limited exclusively to changing the speed of reaction with no influence on the chemical composition when it ends [2].



Based on the enthalpy changes (Fig. 1) we can conclude that valence electrons regroup during collisions of molecules. This is accompanied with an increase of energy of the system. In the first step a transient activated complex is formed whose energy is greater than the energy of substrates by activation

siednimi atomami, np. jonowe, kowalencyjne, spolaryzowane itp.),

– międzycząsteczkowe (ich występowanie nie jest związane z wymianą elektronów, np. siły van der Waalsa, wiązania wodorowe itp.).

Energia wymienionych wiązań jest zróżnicowana w przypadku wiązań międzyatomowych (I rzędu) wynosi 250-1000 kJ/mol, dla międzycząsteczkowych (II rzędu) mieści się w granicach 2-40 kJ/mol.

Katalizatory metaloorganiczne są to związki, w których atomy węgla grup organicznych są powiązane z atomami metalu. Cechą charakterystyczną jest występowanie wiązań koordynacyjnych, czyli takich wiązań kowalencyjnych, w których obydwie wiążące elektrony pochodzą z tego samego atomu. Wiązania tego rodzaju powstają w przypadku przyłączenia zasady Lewisa do kwasu Lewisa [1, 2, 17]. Atom metalu w takim związku jest zlokalizowany w środku struktury, a atomy tlenu najczęściej są usytuowane peryferyjnie. Tego rodzaju grupy (związane z atomem centralnym) noszą nazwę ligandów (ligand – cząsteczka, grupa lub jon związany z atomem lub jonem metalu). Ligandy traktuje się jako zasady Lewisa (donory pary elektronowej), natomiast atomy metalu jak kwasy Lewisa (akceptory pary elektronowej) [1, 2, 17].

Katalizatory wpływają na szybsze osiągnięcie przez reakcję stanu równowagi chemicznej, zmniejszają zapotrzebowanie na energię potrzebną do inicjacji reakcji oraz przyspieszają jej przebieg (rys. 1). Katalizator nie wywołuje reakcji, która teoretycznie nie może zajść. Jego wpływ ogranicza się wyłącznie do zmiany szybkości reakcji bez zmiany składu chemicznego po jej zakończeniu [2].

Fig. 1. The course of free enthalpy for the reactions without (continuous line) and with the catalyst (dashed line)
Rys. 1. Przebieg entalpii swobodnej dla reakcji bez (linia ciągła) i z udziałem katalizatora (linia przerywana)

Na podstawie zachodzących zmian w entalpii (rys. 1) można stwierdzić, że w czasie zderzania się cząstek następuje przegrupowanie ich elektronów walencyjnych. Jest to połączone ze wzrostem energii układu. W pierwszym etapie tworzy się nietrwały kompleks aktywny, którego energia jest większa od

energy E . It is immediately decomposed, forming more permanent products. The catalysts lower the energy barrier, i.e. activation energy from E_a to E'_a , thus increasing the number of molecules capable of taking part in the reaction. The difference between the energy of substrates and products ($-\Delta G$) is the energy evolved by the system in connection with the reaction.

Organometallic catalysts can be used for modifying paving grade bitumens. When combined with bitumens they cause oxidative coupling polymerisation of the latter. Hardening of the binder is the result of this process. Two stages can be distinguished in the reaction between organometallic salts and bitumens. In the first stage hydroxides are formed (at a high temperature and in the presence of oxygen) followed by formation of di-ketones (at the most sensitive bonds of aromatic and aliphatic compounds of bitumens). Then complexes of metals and ketones are formed resulting in cross-linking of bitumen. This increases the viscosity and cohesion of bitumen-aggregate mixtures.

The catalyst enhances bonding of metal ions and bitumen molecules. The process of polymerisation proceeds quite rapidly after mixing the binder with aggregate in the presence of active oxygen. This is attributed to:

- thin films of bitumen deposited on the grains of mineral aggregate (the catalyst is deposited on aggregate, filler in particular),
- intensification of bitumen oxidation during mixing with hot aggregate (at 160-210°C temperature range).

The oxidation and polymerisation rates decrease when the binder has been mixed with aggregate (in particular during placement) which is attributed primarily to limited access of oxygen and lower temperature. However, oxidative coupling reactions can be assumed to take place in the material also after placement (involving then atmospheric oxygen).

Another effect of organometallic salt is a decrease in the viscosity of bitumen (within the range of the process temperatures) caused by the inert hydrocarbon content. This enables lowering the temperature during production and placement of bitumen-aggregate mixture by as much as 30°C (as compared to conventional process) and, as a consequence, reduce atmospheric emissions of both toxic (SO_2 , NO_2 , NO etc.) and greenhouse gasses (CO_2 , CO).

energii substratów o energię aktywacji E . Ulega on natychmiastowemu rozpadowi, tworząc trwalsze produkty reakcji. Przy udziale katalizatora bariera energetyczna, czyli energia aktywacji E_a , obniża się do E'_a , a tym samym większa liczba cząsteczek jest zdolna do reakcji. Różnica pomiędzy energią substratów i produktów ($-\Delta G$) jest to energia, jaka jest wydzielana przez układ w wyniku zaistniałej reakcji.

Katalizatory metaloorganiczne mogą być modyfikatorami asfaltów drogowych. Dodane do asfaltu wchodzi z nim w reakcję polimeryzacji utleniającej. Efektem tego jest utwardzenie lepiszcza. Reakcje pomiędzy solą metaloorganiczną a asfaltem można podzielić na dwa etapy. W pierwszym etapie powstają najpierw wodorotlenki (w wysokiej temperaturze w obecności tlenu), a następnie dwuketony (w miejscach najbardziej wrażliwych połączeń aromatyczno-alifatycznych asfaltu). W drugim etapie tworzą się kompleksy metali z ketonami, wywołujące usieciwienie asfaltu. Wynikiem tego jest wzrost lepkości asfaltu i kohezji mieszanek mineralno-asfaltowych.

Katalizator ułatwia tworzenie wiązań między jonami metalu a cząstkami asfaltu. Proces polimeryzacji przebiega stosunkowo szybko po wymieszaniu lepiszcza z kruszywem w obecności aktywnego tlenu. Jest to wynikiem:

- cienkich błonek asfaltu na ziarnach agregatu mineralnego (katalizator jest ulokowany na kruszynie, a zwłaszcza na wypełniaczu),
- nasilenia reakcji utleniania asfaltu w trakcie procesu mieszania z gorącym kruszywem (w temperaturze rzędu 160-210°C).

Szybkość utleniania i polimeryzacji zmniejsza się po wymieszaniu lepiszcza z kruszywem (szczególnie w trakcie wbudowywania), przede wszystkim ze względu na ograniczony dostęp tlenu oraz spadek temperatury. Można jednak założyć, że reakcje polimeryzacji utleniającej mogą zachodzić również po zakończeniu procesu wbudowywania (przy udziale tlenu z powietrza).

Sól metaloorganiczna wpływa również na obniżenie lepkości asfaltu (w zakresie temperatur technologicznych), co jest wynikiem zawartej w niej obojętnej części węglowodorowej. Efektem tego może być obniżenie temperatury wytwarzania i wbudowywania MMA nawet o 30°C (w stosunku do standardowej technologii), a tym samym i zmniejszenie emisji gazów toksycznych (SO_2 , NO_2 , NO itd.) i cieplarnianych (CO_2 , CO) do atmosfery.

3. TEST MATERIALS

Organometallic catalysts can be used to modify bitumen binders used for production of binder course and base course bitumen-aggregate mixtures. They are, however, not suitable for wearing course mixtures as the layers could become excessively stiff and thus more sensitive to cracking. The two materials selected for testing were 50/70 and 70/100 paving grade (straight-run) bitumens from the same manufacturer. These bitumens are relatively soft. The rationale for choosing them included the need to obtain the desired strength parameters of the binders (after modification becoming close to that of hard bitumens) and low viscosity during production and placement of bitumen-aggregate mixtures for which they were used. Anhydrous iron chloride (III) – FeCl_3 was chosen as an example of organometallic catalyst. Attention is drawn to its high moisture absorbency requiring special precautions during application. This was one of the reasons to use the compound in the form of a 5:1 mixture of iron chloride and naphthenic acids. Naphthenic acids are a complex mixture of different hydrocarbon compounds, such as oxyacids, alcohols, esters and other compounds (having a structure similar to the constituents of bitumen).

4. METHODOLOGY OF TESTING

The 50/70 and 70/100 bitumens were modified by adding 0.5-2.0% of iron chloride (III) (at 0.5% intervals). In each case the specimens were prepared by heating of 1 kg of bitumen in a ca. 2 litre vessel (protected from the ingress of air) to the temperature of 160°C. This process was performed in an oil bath to ensure uniform warming of the vessel and the bitumen placed inside it. After the specified temperature was attained, modifier was added to the binder at the pre-determined proportion i.e. from 0.5 to 2.5% at 0.5% intervals. As soon as it has been dispersed in the bitumen the mix was stirred for 10 minutes at a constant speed of 240 r.p.m. (Fig. 2). Then heating was turned off and mixing was continued for another 10 minutes at a slower speed of 120 r.p.m. At this point the material was ready for testing. The same procedure, i.e. heating up to 160°C and mixing for 20 minutes was used to prepare the reference specimens.

3. MATERIAŁY DO BADAŃ

Katalizatory metaloorganiczne można wykorzystywać do modyfikacji lepiszczy asfaltowych przeznaczonych do warstw wiążących i podbudów. Stosowanie ich do warstw ścieralnych wiązałoby się z możliwością przesztywnienia mieszanek i zwiększenia ich podatności na spękania. Do badań wytypowano dwa rodzaje asfaltów drogowych (destylowanych) od jednego producenta: 50/70 i 70/100. Są to asfalty stosunkowo miękkie. Ich wybór wynikał z jednej strony z konieczności uzyskania odpowiednich parametrów wytrzymałościowych lepiszczy (po modyfikacji parametry zbliżone do asfaltów twardych), z drugiej niskiej lepkości na etapie wytwarzania i wbudowywania mieszanek mineralno-asfaltowych z ich udziałem. W charakterze katalizatora metaloorganicznego zastosowano bezwodny chlorek żelaza (III) – FeCl_3 . Należy zaznaczyć, że związek ten charakteryzuje się wysoką higroskopijnością, co zmusza do zachowania szczególnych środków ostrożności przy jego stosowaniu. Z tego m.in. względu do badań preparowano mieszaninę związku metaloorganicznego z kwasami naftenowymi w stosunku 5:1 (chlorek żelaza:kwasy naftenowe). Kwasy naftenowe stanowiły konglomerat różnych substancji węglowodorowych, m.in. oksykwasów, alkoholi, estrów i innych (o budowie zbliżonej do składników zawartych w asfalcie).

4. METODYKA BADAŃ

Asfalty drogowe 50/70 i 70/100 modyfikowano chlorkiem żelaza (III) w ilości od 0,5% do 2,0% (co 0,5%). Przygotowanie próbek badawczych polegało każdorazowo na podgrzewaniu asfaltu (o masie 1 kg) w pojemniku o objętości ok. 2 dm³ (zabezpieczonym przed dopływem powietrza) do temperatury 160°C. Proces ten prowadzono w łaźni olejowej, gwarantującej równomierne ogrzewanie pojemnika i znajdującego się w nim asfaltu. Po uzyskaniu wymaganej temperatury do lepiszcza dodawano w odpowiedniej ilości modyfikator (od 0,5% do 2,0%, co 0,5%). Po jego rozproszczeniu w lepiszczu całość mieszano przez 10 minut przy użyciu mieszadła ze stałą prędkością 240 obr./min. (rys. 2). Po zakończeniu tego etapu wyłączano ogrzewanie i przez kolejne 10 minut prowadzono proces mieszania z prędkością 120 obr./min. Tak przygotowane próbki stanowiły materiał badawczy. W identyczny sposób preparowano referencyjny asfalt (bez modyfikatora), tj. ogrzano go do temperatury 160°C i mieszano przez 20 minut.

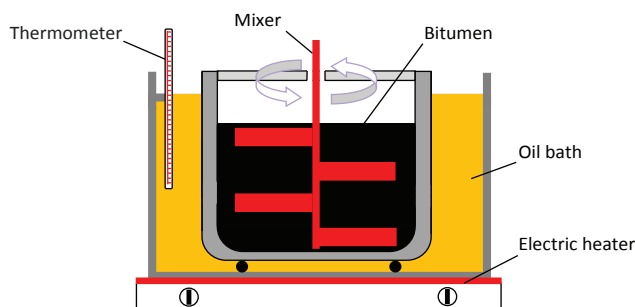


Fig. 2. Scheme of the bitumen modification device

Rys. 2. Schemat urządzenia do modyfikacji

The following tests were performed to determine the effect of modifier on the properties of bitumen binders (before and after short- and long-term ageing):

- penetration at 25°C according to EN 1426,
- softening point with ring and ball method according to EN 1427,
- Fraas breaking point test according to EN 12593.

Additionally for reference asphalts and with the participation of 1% and 2% FeCl_3 not subjected to aging and after technological aging (short-term), dynamic viscosity determination was carried out in the temperature range from 100°C to 170°C using a rotational viscometer (Fig. 3) in accordance with PN-EN 13302

Wpływ modyfikatora na właściwości lepiszczy asfaltowych (przed i po procesach starzenia technologicznego i eksploatacyjnego) określano na podstawie badań:

- penetracji oznaczonej w temperaturze 25°C zgodnie z PN-EN 1426,
- temperatury mięknięcia wg PiK oznaczonej zgodnie z PN-EN 1427,
- temperatury łamliwości wg Fraassa oznaczonej zgodnie z PN-EN 12593.

Dodatkowo dla asfaltów referencyjnych oraz z udziałem 1% i 2% FeCl_3 nie poddanych starzeniu oraz po starzeniu technologicznym (krótkotrwałym) wykonano oznaczenie lepkości dynamicznej w zakresie temperatur od 100°C do 170°C przy użyciu lepkościomierza obrotowego (rys. 3) zgodnie z PN-EN 13302.



Fig. 3. Brookfield rotary viscometer according to PN-EN 13302

Rys. 3. Lepkościomierz obrotowy Brookfielda wg PN-EN 13302

Short-term ageing was simulated with the RTFOT method. The test was carried out according to EN 12607-1. Long-term ageing, in turn, was simulated with the Pressure Ageing Vessel (PAV) method according to EN-14769.

Proces starzenia technologicznego (krótkoterminowego) w warunkach laboratoryjnych symulowano w oparciu o metodę RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test). Badanie zostało wykonane według PN-EN 12607-1. W przypadku starzenia eksploatacyjnego zastosowano metodę PAV (Pressure Aging Vessel) zgodnie z normą PN-EN 14769.

5. PRESENTATION AND ANALYSIS OF THE TEST RESULTS

The consistency of bitumens is determined with the needle penetration test. The test temperature was 25°C in accordance with the procedure prescribed in EN 1426. The specimens were prepared by filling the test containers with the bitumen to at least 10 mm in excess of the expected penetration depth. Next the specimen was cooled at room temperature (15-30°C) for 60-90 minutes and placed in a thermostatic water bath at the specified test temperature. After immersion in the constant temperature bath for the specified period the specimen was placed at the test stand and measurement was carried out according to the test procedure prescribed in the standard, i.e. with 100 g load applied on the needle for 5 sec. The test result before and after RTFOT and PAV ageing are displayed in Figures 4-5. Each result was calculated as an average of four determinations.

5. WYNIKI BADAŃ I ANALIZA

Penetracja igłą pozwala określić konsystencję asfaltów. Badanie przeprowadzono w temperaturze 25°C, zgodnie z PN-EN 1426. Przygotowanie próbek polegało na napełnieniu naczynka penetracyjnego lepiszczem asfaltowym do wysokości co najmniej 10 mm większej od przewidywanego zagłębienia igły. Następnie próbkę schładzano w temperaturze otoczenia (15-30°C) w czasie 60-90 minut, po czym umieszczano w łaźni wodnej o ustalonej temperaturze badania. Po okresie termostatowania próbkę umieszczano na stanowisku badawczym i wykonywano pomiar zgodnie z wymaganiami normy, tj. przy obciążeniu igły 100 g, w czasie 5 s. Wyniki badań przed starzeniem oraz po starzeniu wg RTFOT i PAV przedstawiono na rysunkach 4-5. Wynik badania wyznaczono jako średnią z czterech oznaczeń.

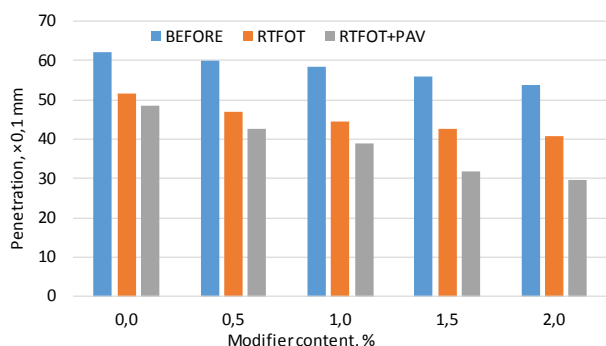


Fig. 4. Penetration at 25°C of anhydrous iron (III) chloride-modified bitumen 50/70

Rys. 4. Penetracja w temperaturze 25°C asfaltu 50/70 modyfikowanego bezwodnym chlorkiem żelaza (III)

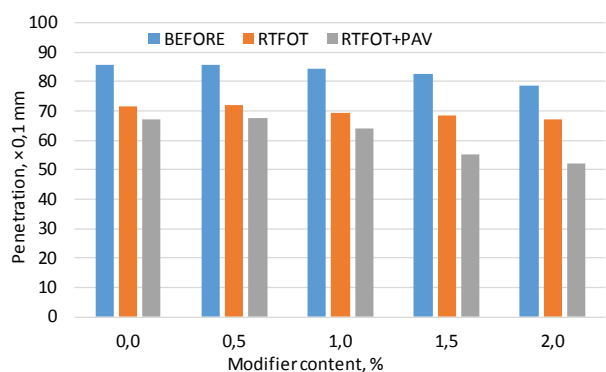


Fig. 5. Penetration at 25°C of anhydrous iron (III) chloride-modified bitumen 70/100

Rys. 5. Penetracja w temperaturze 25°C asfaltu 70/100 modyfikowanego bezwodnym chlorkiem żelaza (III)

Based on the penetration values at 25°C we can conclude that as the amount of modifier increases, the penetration value decreases, i.e. the bitumen becomes stiffer. The magnitude of these changes is similar for both bitumens. Addition of 2% of modifier decreased the penetration value obtained before ageing by 8,5-11×0,1 mm. After RTFOT ageing the decrease was in the range of ca. 10-15×0,1 mm. The subsequent decrease of penetration after PAV ageing

Z przeprowadzonych oznaczeń penetracji w temperaturze 25°C wynika, że wzrost zawartości modyfikatora wpływa na spadek penetracji (usztynienie asfaltu). W obu lepiszczach te zmiany są na zbliżonym poziomie. Przed starzeniem przy 2% dodatku modyfikatora wartość penetracji zmniejszyła się o 8,5-11×0,1 mm. Po starzeniu RTFOT spadek wyniósł ok. 10-15×0,1 mm. Po starzeniu PAV kolejny spadek penetracji był stosunkowo niewielki (ok. 3-6×0,1 mm)

was relatively small (ca. $3-6 \times 0.1$ mm) in the case of virgin and slightly modified bitumens (with up to 1% modifier content). A much greater decrease (ca. $11-15 \times 0.1$ mm) was noted for modifiers containing 1.5-2.0% of modifier.

The penetration data were analysed by multi-factor ANOVA. The purpose was to assess the effect of three factors: modifier content, ageing (RTFOT and PAV) and the interaction between the two. The values of the statistical parameters defining the magnitude of the effect of these factors on the penetration characteristic of the tested binders are given in Table 1.

przy asfaltach bazowych i niewielkiej ilości modyfikatora (do 1%). Przy zawartości modyfikatora 1,5-2,0% spadek penetracji był znacznie większy (ok. $11-15 \times 0,1$ mm).

Uzyskane wartości z badań penetracji poddano wieloczynnikowej analizie wariancji. Oceniano wpływ trzech czynników, tj. zawartości modyfikatora, starzenia (RTFOT i PAV) oraz interakcji pomiędzy zawartością modyfikatora i starzeniem. Wartości statystyczne określające poziom wpływu tych czynników na cechę penetracja badanych lepiszczy przedstawiono w tabeli 1.

Table 1. One-dimensional multivariate analysis of variance for penetration, bitumen 50/70 and 70/100

Tabela 1. Jednowymiarowa analiza wariancji wieloczynnikowej cechy penetracja dla asfaltu 50/70 i 70/100

Factor	Penetration [$\times 0.1$ mm]							
	50/70				70/100			
	SS	MS	F	p	SS	MS	F	p
Modifier content	1300.04	325.01	939.0	$<1 \times 10^{-6}$	769.64	192.41	768.12	$<1 \times 10^{-6}$
Ageing	4112.32	2056.16	5940.6	$<1 \times 10^{-6}$	4946.72	2473.36	9878.28	$<1 \times 10^{-6}$
Modifier content \times ageing	202.80	25.35	73.2	$<1 \times 10^{-6}$	259.68	32.46	130.21	$<1 \times 10^{-6}$
Error	16.29	0.28			11.32	0.31		

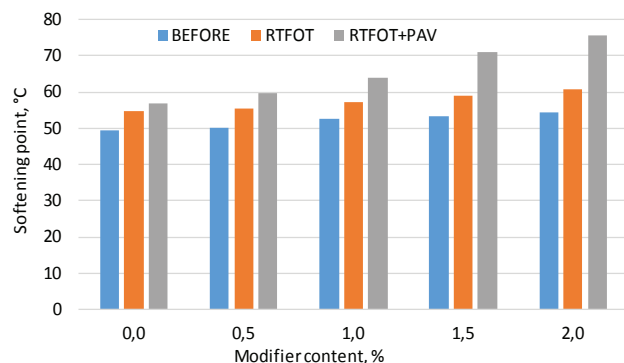
The values obtained from the multi-factor ANOVA indicate a considerable influence of the respective factors on the variance of the penetration characteristic. This applies to both the analysed bitumens alike. At the pre-defined significance level of 0.05 the results confirm a significant effect of both factors, i.e. the modifier content ($p < 1 \times 10^{-6}$) and the ageing processes ($p < 1 \times 10^{-6}$) and of their interaction as well ($p < 1 \times 10^{-6}$). Ageing was found to be the primary factor to account for the mean square (MS) variation for both the tested bitumens with the obtained MS values of 2056.16 and 2473.36 for the 50/70 and 70/100 bitumens respectively.

The ring and ball softening point was determined in the automatic test apparatus in accordance with EN 1427. The test material was heated up to ca. $140-150^\circ\text{C}$ and then poured to rings placed on a plate with applied bond breaker. When the bitumen has set any excess was cut off with a knife. The specimens prepared in this way, together with steel balls and ball guides were immersed in a beaker with water. After 15 minutes of immersion in a constant temperature water bath the liquid was heated up at a rate of 5°C per minute. The result was the average temperature of three determinations at which the specimen loaded with a steel ball moved 25.0 ± 0.4

Wartości uzyskane z jednowymiarowej analizy wariancji wieloczynnikowej wskazują na istotny wpływ poszczególnych czynników na poziom zmienności cechy penetracja. Dotyczy to obu analizowanych asfaltów. Wyniki, przy założonym poziomie istotności równym 0,05, potwierdzają istotny wpływ zarówno zawartości modyfikatora ($p < 1 \times 10^{-6}$), procesów starzenia ($p < 1 \times 10^{-6}$), jak również interakcji pomiędzy tymi czynnikami ($p < 1 \times 10^{-6}$). Największy wpływ w wyjaśnieniu zmienności względem średniego błędu kwadratowego (MS), w przypadku obu asfaltów, miało starzenie (asfalt 50/70: MS = 2056,16, asfalt 70/100: MS = 2473,36).

Temperaturę mięknięcia wg metody „pierścien i kula” (PK) określono w automatycznym urządzeniu zgodnie z normą PN-EN 1427. Przygotowanie próbek polegało na ich podgrzaniu do temperatur ok. $140-150^\circ\text{C}$, a następnie wypełnieniu lepiszczem asfaltowym pierścieni, ułożonych na płytce posmarowanej środkiem antyadhezyjnym. Po ostygnięciu nadmiar masy ścięto nożem. Tak przygotowane próbki wraz z kulkami stalowymi i prowadnicami umieszczono w zlewce z wodą. Po 15 minutach termostowania (w temperaturze 5°C) rozpoczęto podgrzewanie cieczy z zachowaniem przyrostu temperatury

mm. The test data before and after RTFOT and PAV ageing are displayed in Figures 6-7.



równego 5°C/min. Za wynik przyjęto średnią temperaturę z trzech oznaczeń, przy której próbka obciążona kulką stalową pokonała odległość 25,0±0,4 mm. Wyniki badań przed starzeniem oraz po starzeniu wg RTFOT i PAV przedstawiono na rysunkach 6-7.

Fig. 6. Softening point of anhydrous iron (III) chloride-modified bitumen 50/70

Rys. 6. Temperatura mięknięcia asfaltu 50/70 modyfikowanego bezwodnym chlorkiem żelaza (III)

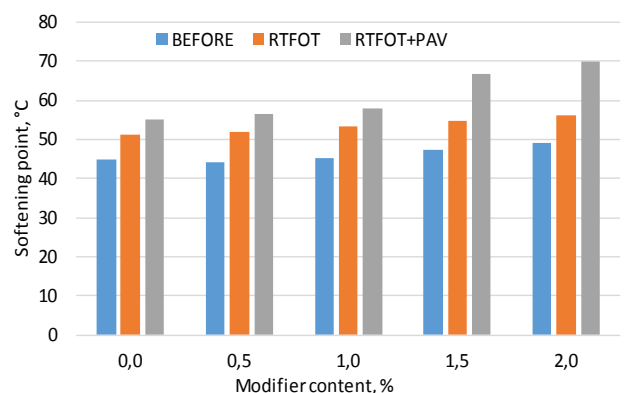


Fig. 7. Softening point of anhydrous iron (III) chloride-modified bitumen 70/100

Rys. 7. Temperatura mięknięcia asfaltu 70/100 modyfikowanego bezwodnym chlorkiem żelaza (III)

An increase in the amount of modifier increases the softening point accordingly. Similarly to penetration, the changes occurring in both binders are similar in magnitude. For non-aged bitumens 2% addition of modifier increased the softening point by ca. 4.4-5.1°C. After RTFOT ageing an increase by 4.5-6°C was recorded for all the specimens. The decrease of softening point after PAV ageing was relatively small (ca. 2.5-7°C) in the case of virgin and slightly modified bitumens (with up to 1% modifier content). A much greater increase, in the range of 11-15°C, was noted in the case of bitumens containing 1.5-2.0% of modifier.

The experimental data from the softening point test were subjected to multi-factor ANOVA. The purpose was to assess the effect of three factors: modifier content, ageing (RTFOT and PAV) and the interaction between the two. The values of the statistical parameters defining the magnitude of the effect of these factors on the analysed characteristic of the tested binders are given in Table 2.

Wzrost zawartości modyfikatora wpływa na podwyższenie temperatury mięknięcia. Zmiany zachodzące w obu lepiszczach (podobnie jak w przypadku penetracji) są na zbliżonym poziomie. Przed starzeniem, przy 2% dodatku modyfikatora temperatura mięknięcia, wzrosła o ok. 4,4-5,1°C. Po starzeniu RTFOT we wszystkich próbkach zanotowano wzrost rzędu 4,5-6°C. Po starzeniu PAV wzrost temperatury mięknięcia był stosunkowo niewielki (ok. 2,5-7°C), przy asfaltach referencyjnych i niewielkiej ilości modyfikatora (do 1%). Przy zawartości modyfikatora 1,5-2,0% temperatura mięknięcia wzrosła w znacznie większym stopniu (ok. 11-15°C).

Uzyskane wartości z badań temperatury mięknięcia poddano wieloczynnikowej analizie wariancji. Oceńniano (podobnie jak w przypadku penetracji) wpływ trzech czynników, tj. zawartości modyfikatora, starzenia (RTFOT i PAV) oraz interakcji pomiędzy zawartością modyfikatora i starzeniem. Wartości statystyczne określające poziom wpływu tych czynników na analizowaną cechę badanych lepiszczy przedstawiono w tabeli 2.

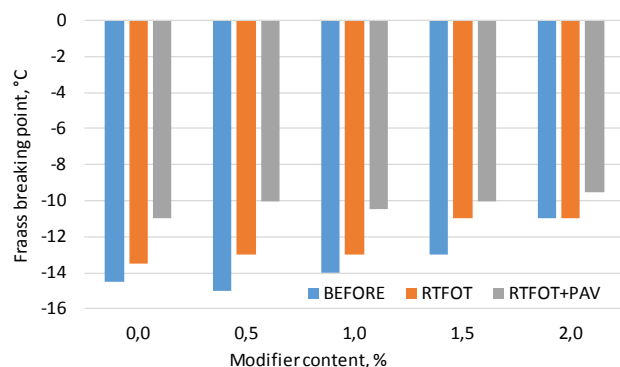
Table 2. One-dimensional multivariate analysis of variance for softening point, bitumen 50/70 and 70/100

Tabela 2. Jednowymiarowa analiza wariancji wieloczynnikowej cechy temperatura mięknięcia wg PiK dla asfaltu 50/70 i 70/100

Factor	Softening point „R&B” [°C]							
	50/70				70/100			
	SS	MS	F	p	SS	MS	F	p
Modifier content	617.01	154.25	372.6	$< 1 \times 10^{-6}$	452.12	113.03	616.51	$< 1 \times 10^{-6}$
Aging	1387.82	693.91	1676.1	$< 1 \times 10^{-6}$	1707.62	853.81	4657.04	$< 1 \times 10^{-6}$
Modifier content \times aging	248.01	31.00	74.9	$< 1 \times 10^{-6}$	180.03	22.50	122.72	$< 1 \times 10^{-6}$
Error	12.42	0.39			5.53	0.21		

The multi-factor ANOVA results indicate a considerable influence of the respective factors on the magnitude of variance of the ring and ball softening point values. This applies to both the analysed bitumens alike. At the pre-defined significance level of 0.05 the results confirm a significant effect of both factors, i.e. the modifier content ($p < 1 \times 10^{-6}$) and the ageing processes ($p < 1 \times 10^{-6}$) and of their interaction as well ($p < 1 \times 10^{-6}$). Ageing was found to be the primary factor to account for the mean square (MS) variation for both the tested bitumens with MS values of 693.91 and 853.81 for 50/70 and 70/100 respectively.

The Fraass breaking point T_{Fraass} was determined according to EN 12593. It is the highest temperature during cooling at a constant gradient of $1^\circ\text{C}/\text{min}$. at which a 0.5 mm thick film of bitumen applied on a thin steel plate cracks or fractures upon bending the plate. During the test the plate is bent at 1°C starting from the temperature higher by $10 \pm 2^\circ\text{C}$ than the expected brittle point. Each result was calculated as an average of three determinations. The test data before and after RTFOT and PAV ageing are displayed in Figures. 8-9.



Wartości uzyskane z jednowymiarowej analizy wariancji wieloczynnikowej wskazują na istotny wpływ poszczególnych czynników na poziom zmienności cechy temperatura mięknięcia wg PiK. Dotyczy to obu analizowanych asfaltów. Wyniki, przy założonym poziomie istotności równym 0,05, potwierdzają istotny wpływ zarówno zawartości modyfikatora ($p < 1 \times 10^{-6}$), procesów starzenia ($p < 1 \times 10^{-6}$), jak również interakcji pomiędzy tymi czynnikami ($p < 1 \times 10^{-6}$). Największy wpływ w wyjaśnieniu zmienności względem średniego błędu kwadratowego (MS), w przypadku obu asfaltów (podobnie jak w przypadku penetracji) miało starzenie (asfalt 50/70: MS = 693,91, asfalt 70/100: MS = 853,81).

Oznaczenie temperatury łamliwości T_{Fraass} wykonano zgodnie z PN-EN 12593. Jest to najwyższa temperatura, w której warstewka asfaltu o grubości 0,5 mm nałożona na cienką stalową płytkę, podczas oziębiania z zachowaniem stałego gradientu temperatury ($1^\circ\text{C}/\text{min}$), zarysowuje się lub pęka po jej zgięciu. Wyginanie płytki wykonuje się co 1°C od temperatury o $10 \pm 2^\circ\text{C}$ wyższej od przewidywanej temperatury łamliwości. Za wynik badania przyjęto średnią z trzech oznaczeń. Wartości uzyskane z badań przed starzeniem oraz po starzeniu wg RTFOT i PAV przedstawiono na rysunkach 8-9.

Fig. 8. Fraass breaking point of anhydrous iron (III) chloride-modified bitumen 50/70

Rys. 8. Temperatura łamliwości wg Fraassa asfaltu 50/70 modyfikowanego bezwodnym chlorkiem żelaza (III)

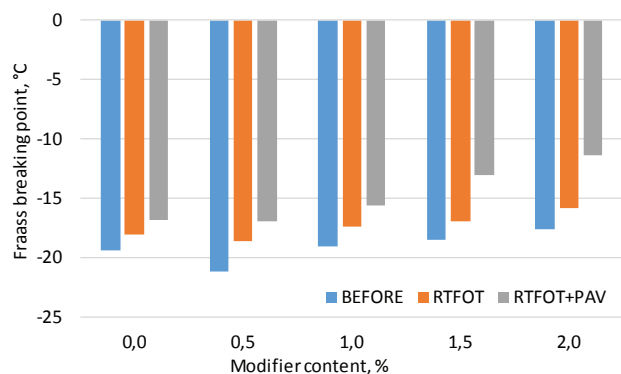


Fig. 9. Fraass breaking point of anhydrous iron (III) chloride-modified bitumen 70/100

Rys. 9. Temperatura łamliwości wg Fraassa asfaltu 70/100 modyfikowanego bezwodnym chlorkiem żelaza (III)

An increase in the amount of modifier increases the Fraass breaking point accordingly. The only exception to that was 0.5% content of FeCl₃ where a small decrease of 0.5-1.5°C was noted. The magnitude of these changes is similar for both bitumens. For non-aged bitumens 2% addition of modifier increased the brittle point by ca. 4.4-5.1°C. The change of this parameter by ca. 0-2°C after RTFOT ageing is considered small. The changes were greater after PAV ageing with the increase of brittle point by ca. 1.0-4.4°C.

The Fraass breaking point values were subjected to multi-factor ANOVA. The purpose was to assess the effect of three factors: modifier content, ageing (RTFOT and PAV procedures) and the interaction between the two. The values of the statistical parameters defining the magnitude of the effect of these factors on the analysed characteristic of the tested binders are given in Table 3.

Wzrost zawartości modyfikatora wpływa na wzrost temperatury łamliwości wg Fraassa. Nie zaobserwano tego wyłącznie przy zawartości 0,5% FeCl₃ (niewielki spadek rzędu 0,5-1,5°C). Zmiany zachodzące w obu lepiszczach są na zbliżonym poziomie. Przed starzeniem, przy 2% dodatku modyfikatora temperatura łamliwości, wzrosła o ok. 1,8-3,5°C. Wpływ starzenia RTFOT nie spowodował znaczącego zwiększenia się wartości tego parametru (zmiana o ok. 0-2°C). Po starzeniu PAV wzrosty temperatury łamliwości były większe i wyniosły ok. 1,0-4,4°C.

Uzyskane wartości z badań temperatury łamliwości poddano wieloczynnikowej analizie wariancji. Oceńniano wpływ trzech czynników, tj. zawartości modyfikatora, starzenia (RTFOT i PAV) oraz interakcji pomiędzy zawartością modyfikatora i starzeniem. Wartości statystyczne określające poziom wpływu tych czynników na analizowaną cechę badanych lepiszczy przedstawiono w tabeli 3.

Table 3. One-dimensional multivariate analysis of variance for Fraass breaking point, bitumen 50/70 and 70/100

Tabela 3. Jednowymiarowa analiza wariancji wieloczynnikowej cechy temperatura łamliwości wg Fraassa dla asfaltu 50/70 i 70/100

Factor	Fraass breaking point [°C]							
	50/70				70/100			
	SS	MS	F	p	SS	MS	F	p
Modifier content	39.52	9.88	14.51	< 1×10 ⁻⁶	87.89	21.97	29.03	< 1×10 ⁻⁶
Aging	83.74	41.87	61.23	< 1×10 ⁻⁶	144.69	72.34	95.58	< 1×10 ⁻⁶
Modifier content × aging	11.76	1.47	2.19	0.06077	17.59	2.20	2.90	0.01596
Error	20.52	0.69			22.71	0.76		

The results of the multi-factor ANOVA indicate a considerable influence of the respective factors on the magnitude of variance of the Fraass breaking point values. This applies to both the analysed bitumens alike. At the pre-defined significance level of 0.05 the results confirm a significant effect of both factors,

Wartości uzyskane z jednowymiarowej analizy wariancji wieloczynnikowej wskazują na istotny wpływ czynników na poziom zmienności cechy temperatura łamliwości wg Fraassa. Dotyczy to obu analizowanych asfaltów. Wyniki, przy założonym poziomie istotności równym 0,05, potwierdzają istotny wpływ

i.e. the modifier content ($p < 1 \times 10^{-6}$) and the ageing processes ($p < 1 \times 10^{-6}$). Interaction between the modifier content and aging was found significant only in the case of 70/100 bitumen ($p = 0.01596$). Conversely, for 50/70 bitumen this effect is not statistically significant ($p = 0.06077$) due to the confidence level above 0.05. The modifier content and ageing account for the mean square variation to a comparable degree for both bitumens.

w przypadku zawartości modyfikatora ($p < 1 \times 10^{-6}$) i procesów starzenia ($p < 1 \times 10^{-6}$). Efekt interakcji pomiędzy zawartością modyfikatora i starzeniem ma istotny wpływ jedynie w przypadku asfaltu 70/100 ($p = 0,01596$). Efekt ten dla asfaltu 50/70 ze względu na poziom ufności powyżej 0,05 nie jest istotny statystycznie ($p = 0,06077$). Udział w wyjaśnieniu zmienności względem średniego błędu kwadratowego (MS) był porównywalny (w przypadku obu asfaltów) dla zawartości modyfikatora i starzenia.

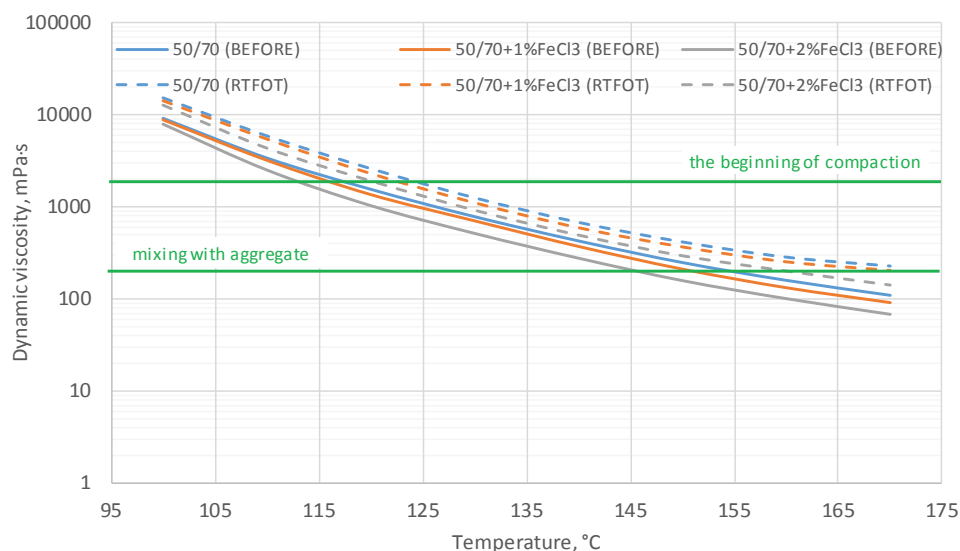


Fig. 10. Dynamic viscosity of reference bitumen 50/70 and modified anhydrous iron (III) chloride bitumen before and after aging according to RTFOT

Rys. 10. Lepkość dynamiczna asfaltu 50/70 referencyjnego i modyfikowanego bezwodnym chlorkiem żelaza (III) przed i po starzeniu wg RTFOT

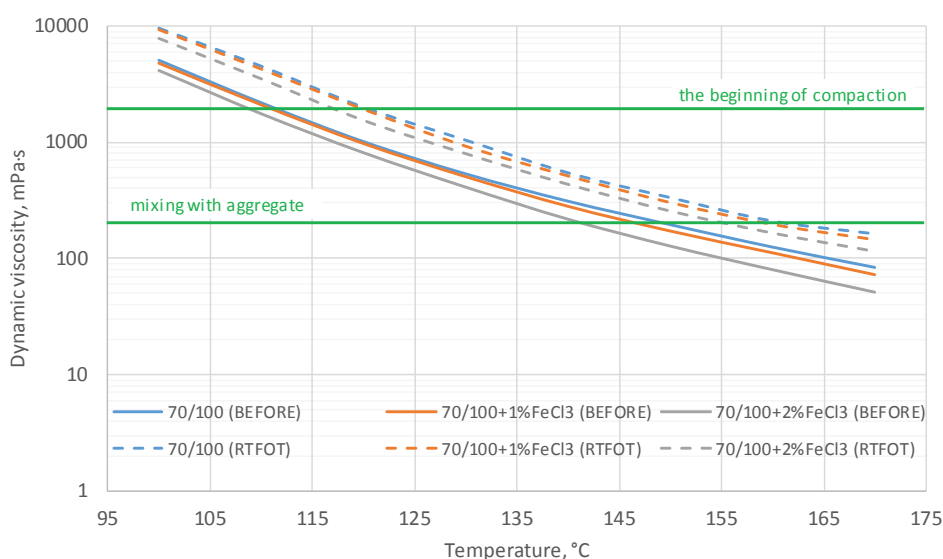


Fig. 11. Dynamic viscosity of reference bitumen 70/100 and modified anhydrous iron (III) chloride bitumen before and after aging according to RTFOT

Rys. 11. Lepkość dynamiczna asfaltu 70/100 referencyjnego i modyfikowanego bezwodnym chlorkiem żelaza (III) przed i po starzeniu wg RTFOT

The dynamic viscosity in the 100-170°C range was determined with a rotational viscometer according to EN 13302. The parameter measured during the test is the relative resistance to be overcome in order to rotate the spindle immersed in bitumen sample placed in a container. The experimental data obtained for the virgin and modified bitumens (the latter containing 1% and 2% FeCl₃) before and after RTFOT ageing are displayed in Figures 10-11.

The dynamic viscosity values indicate that modification has lowered the viscosity of bitumens in the range of process temperatures for both bitumens. This is caused by a mixture of naphthenic acids and anhydrous iron (III) chloride present in the modifier. At first causing liquefaction of the bitumen, after some time the naphthenic acids should react with the catalyst and form larger macromolecules, thus increasing the bitumen viscosity. Lowering of viscosity enables coating of aggregates at a temperature lower by 10°C than the temperature required for the reference bitumen.

The value of penetration index I_p before and after RTFOT and PAV ageing was used to determine the rheological type of bitumen and the changes caused by addition of the organometallic catalyst. The I_p values were determined by fitting the values of penetration at 25°C and ring and ball softening point in equation (1). The calculation results are displayed in Figures 12-13.

$$I_p = \frac{20 \cdot T_{PiK} + 500 \cdot \log P - 1952}{T_{PiK} - 50 \cdot \log P + 120} \quad (1)$$

where:

T_{PiK} – softening point with ring and ball, °C;

P – penetration at 25°C, × 0.1 mm.

Lepkość dynamiczną w zakresie temperatur 100-170°C oznaczono metodą lepkościomierza obrotowego, zgodnie z PN-EN 13302. Procedura badania polega na pomiarze względnego oporu (momentu obrotowego) na obrót trzpienia, zanurzonego w pojemniku wypełnionym próbką asfaltu. Wyniki badań asfaltów referencyjnych oraz modyfikowanych (przy udziale 1% i 2% FeCl₃) przed i po starzeniu wg RTFOT przedstawiono na rysunkach 10-11.

Wyniki badań lepkości dynamicznej wskazują, że w przypadku obu lepiszczy proces modyfikacji wpłynął na obniżenie lepkości w zakresie temperatur technologicznych. Jest to spowodowane użyciem do modyfikacji mieszaniny kwasów naftenowych oraz bezwodnego chlorku żelaza (III). Kwasy naftenowe upłynęły lepiszcze asfaltowe, przy czym w dłuższym czasie powinny one przereagować z katalizatorem, tworząc większe makromolekuły, co spowoduje wzrost lepkości. Obniżenie lepkości daje możliwość otaczania kruszyw w temperaturze niższej o ok. 10°C w stosunku do asfaltu bazowego.

W celu określania typu reologicznego asfaltu i zmian zachodzących na skutek dodania katalizatora metaloorganicznego wyznaczono indeks penetracji I_p przed i po starzeniu, wg RTFOT i PAV. Wartości I_p wyznaczono w oparciu o wartości penetracji w temperaturze 25°C i temperatury mięknięcia wg PiK ze wzoru (1). Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunkach 12-13.

$$I_p = \frac{20 \cdot T_{PiK} + 500 \cdot \log P - 1952}{T_{PiK} - 50 \cdot \log P + 120} \quad (1)$$

gdzie:

T_{PiK} – temperatura mięknięcia, °C;

P – penetracja w 25°C, × 0,1mm.

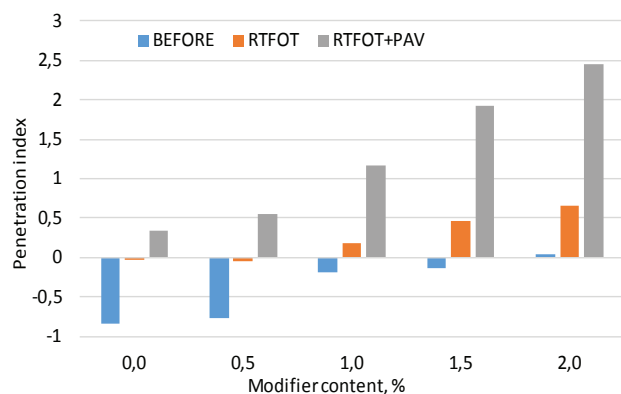


Fig. 12. Penetration index of anhydrous iron (III) chloride-modified bitumen 50/70

Rys. 12. Indeks penetracji asfaltu 50/70 modyfikowanego bezwodnym chlorkiem żelaza (III)

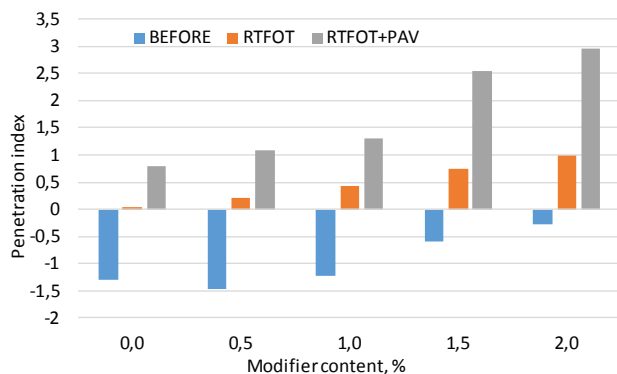


Fig. 13. Penetration index of anhydrous iron (III) chloride-modified bitumen 70/100

Rys. 13. Indeks penetracji asfaltu 70/100 modyfikowanego bezwodnym chlorkiem żelaza (III)

Addition of iron (III) chloride as a modifier increased the penetration index value of both bitumens. This can be an indication of a reduced temperature sensitivity of modified binders. The effect of PAV long-term aging on this parameter was the most evident. The penetration index determination method used in this research is dedicated for virgin bitumens. As such, the experimental data obtained for the tested binders can be to some degree inaccurate. Therefore, it is advisable to use penetration values at two different temperatures (for example 5°C and 25°C) to calculate I_p .

As the final step, the plasticity range of the tested bitumens was determined. It is calculated as the difference between the ring and ball softening point and the Fraas temperature. The values obtained in this way are presented in Figures 14-15 below.

Zastosowanie modyfikatora w postaci chlorku żelaza (III) przyczyniło się w przypadku obu asfaltów do wzrostu wartości indeksu penetracji. Może to świadczyć o zmniejszeniu wrażliwości temperaturowej lepiszczy modyfikowanych. Szczególnie wyraźny wpływ na zmianę tego parametru odgrywa starzenie długoterminowe (PAV). Wykorzystana metoda wyznaczania indeksu penetracji jest przypisana do asfaltów niepoddanych modyfikacji. W przypadku badanych lepiszczy uzyskane wyniki mogą być obarczone błędem. Zasadnym byłoby wyznaczenie I_p na podstawie penetracji w dwóch różnych temperaturach (np. w 5°C i 25°C).

Ostatnim etapem obliczeń było wyznaczenie temperaturowego zakresu plastyczności (TZP) lepiszczy asfaltowych. Wyznacza się go z różnicy pomiędzy wartością temperatury mięknięcia wg PiK i temperatury łamliwości wg Fraassa. Wyniki TZP przedstawiono na rysunkach 14-15.

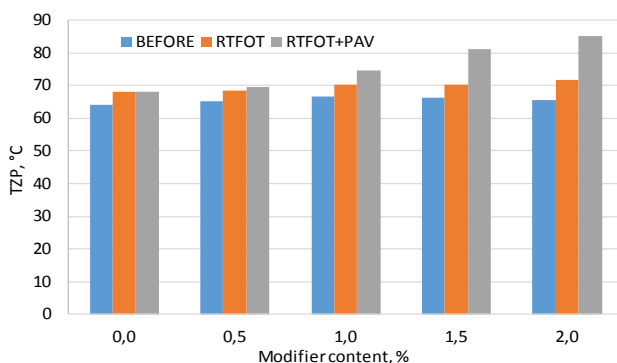


Fig. 14. Temperature plasticity range of anhydrous iron (III) chloride-modified bitumen 50/70

Rys. 14. Temperaturowy zakres plastyczności asfaltu 50/70 modyfikowanego bezwodnym chlorkiem żelaza (III)

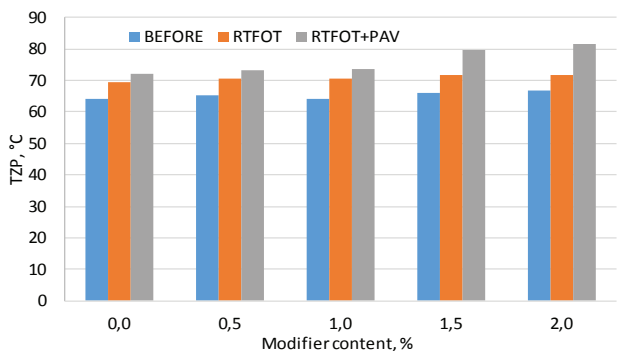


Fig. 15. Temperature plasticity range of anhydrous iron (III) chloride-modified bitumen 70/100

Rys. 15. Temperaturowy zakres plastyczności asfaltu 70/100 modyfikowanego bezwodnym chlorkiem żelaza (III)

From these results one can see that the organometallic catalyst has, by itself, only a small effect on the plasticity range. However, this effect increases after ageing, long-term ageing in particular.

6. FINAL CONCLUSIONS

The following conclusions can be drawn based on the conducted tests and analyses:

- metalorganic catalyst (mixture of anhydrous iron (III) chloride and naphitic acids in the analysed case) changed the properties of the two paving grade bitumens under analysis, including increase of stiffness at service temperatures, lower penetration value, higher softening and Fraas breaking points at whatever percentage it was added;
- RTFOT and PAV ageing intensifies rheological changes in bitumens modified by anhydrous iron (III) oxide, increasing the binder stiffness and, at the same time, affecting its low-temperature resistance. A higher stiffness of bitumens modified with such modifiers can improve the resistance to permanent deformations of bitumen-aggregate mixtures yet attention is drawn to the need of protection against possible premature ageing during operation (such as measures to keep off oxygen);
- the ageing processes play a major role in changing the properties of bitumen which was particularly evident in PAV test results;
- in bitumens modified with organometallic catalysts the ageing processes induce significant rheological changes towards gel-like behaviour, thus decreasing their thermal sensitivity. Finally, these catalysts extend the plasticity range of the bitumens modified by them.

REFERENCES

- [1] Bielecka-Florjańczyk E., Włostowska J.: *Chemia organiczna*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2005.
- [2] Cotton A., Wilkinson G., Gaus P.: *Chemia nieorganiczna*. Podstawy. PWN, Warszawa 1998.
- [3] Frederick G., Tario J.D.: *Quantify the Energy and Environmental Effects of Using Recycled Asphalt and Recycled Concrete for Pavement Construction*. Phase I Final Report, New York State Energy Research and Development Authority, New York 2009.
- [4] Galarraga C.E., Pereira-Almao P.: *Hydrocracking of Athabasca Bitumen Using Submicronic Multimetallic Catalysts at Near In-Reservoir Conditions*. *Energy & Fuels*, 2010, v. 24, pp. 2383-2389.
- [5] Galarraga C.E., Scott C., Loria H., Pereira-Almao P.: *Kinetic Models for Upgrading Athabasca Bitumen Using Unsupported NiWMo Catalysts at Low Severity Conditions*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, v. 51, pp. 140-146.
- [6] Gawel I., Piłat J., Radziszewski P., Kowalski K.J., Król J.B.: *Rubber modified bitumen*. *Polymer Modified Bitumen*, 2011, pp. 72-97.

Analizując wyniki przedstawione na rysunkach 14-15 można wywnioskować, że sam katalizator metaloorganiczny ma niewielki wpływ na TZP. Jego znaczenie wzrasta po procesie starzenia, przede wszystkim długotrwałego.

6. WNIOSKI

Przeprowadzone badania i analizy pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- dodatek katalizatora metaloorganicznego (w postaci mieszaniny bezwodnego chlorku żelaza (III) i kwasów naftenowych) do asfaltów drogowych skutkuje (w przypadku obu lepiszczy) wzrostem sztywności w zakresie temperatur użytkowych, charakteryzującym się spadkiem penetracji, wzrostem temperatury mięknięcia i temperatury łamliwości niezależnie od ilości modyfikatora;
- starzenie wg RTFOT i PAV intensyfikuje zmiany reologiczne w asfaltach modyfikowanych bezwodnym chlorkiem żelaza (III), co prowadzi do zwiększenia twardości lepiszcza przy jednoczesnym spadku odporności na niskie temperatury. Efektem może być wzrost odporności na trwałe deformacje mieszanek mineralno-asfaltowych z tego typu modyfikatorem, przy czym należy takie warstwy nawierzchni zabezpieczyć przed ewentualnymi procesami starzenia eksploatacyjnego (m.in. przed dostępem tlenu);
- procesy starzeniowe odgrywają znaczącą rolę w zmianach właściwości lepiszczy, przy czym większy wpływ ma starzenie długoterminowe PAV;
- procesy starzeniowe w asfaltach modyfikowanych katalizatorem metaloorganicznym wpływają w sposób znaczący na zmianę typu reologicznego w kierunku „żelu”, zmniejszając tym samym ich wrażliwość termiczną. Wpływają one również na rozszerzenie temperaturowego zakresu plastyczności lepiszczy.

- [7] Hanson R.A.: *Catalytic airblown asphalt*. Patent No. US3258419A.
- [8] Jew P., Shimizu J.A., Svazic M., Woodhams R.T.: *Polyethylene modified bitumen for paving applications*. Journal of Applied Polymer, 1986, v. 31, pp. 2685-2704.
- [9] Kazakowa Ł.P; Krein S.E., *Fizyko-chimiczeskije osnovy proizvodstva naftjanych maseł*. Moskwa, Iz-stwo "Chimija" 1978.
- [10] Mallick R., Bergendahl J.: *Reducing Greenhouse Gas Emissions from Asphalt Materials*. Project Number: MQP-RBM-0601, Worcester Polytechnic Institute, 2007.
- [11] Moszew J.: *Chemia organiczna*. PWN, Warszawa 1958.
- [12] Nejad F.M., Aghajani P., Modarres A., Firoozifar H.: *Investigating the properties of crumb rubber modified bitumen using classic and SHRP testing methods*. Construction and Building Materials, 2012, v. 26, pp. 481-489.
- [13] Patrick G.: *Chemia organiczna*. PWN, Warszawa 2005.
- [14] Pérez-Lepe A., Martínez-Boza F.J., Gallegos C., Gonzáles O., Muñoz M.E., Santamaria A.: *Influence of the processing conditions on the rheological behavior of polymer-modified bitumen*. Fuel, 2003, v. 82, pp. 1339-1348.
- [15] Segnoz B., Isikyakar G.: *Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen*. Construction and Building Materials, 2008, v. 22, pp. 1897-1905.
- [16] Speight J.G.: *Asphalt materials science and technology*. Elsevier, 2016.
- [17] Stefańczyk B., Mieczkowski P.: *Dodatki, katalizatory i emulgatory w mieszankach mineralno-asfaltowych*. WKiŁ, Warszawa 2010.
- [18] Stefańczyk B., Mieczkowski P.: *Mechanizmy oddziaływania katalizatorów metaloorganicznych na asfalty stosowane w technologii drogowej*. Magazyn Autostrady, 2016, v. 5, pp. 23-29.

Acknowledgments:

The work was financed by West Pomeranian University of Technology, Szczecin

Podziękowania

Praca była finansowana przez Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie