

Paweł MIECZKOWSKI<sup>1</sup>

## MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA IMIDAZOLINY JAKO MODYFIKATORA LEPISZCZY ASFALTOWYCH

Wszelkie działania w zakresie budowy nowych dróg jak i remontów czy przebudów istniejących powinny uwzględniać aspekt ekologiczny. Jednym z kierunków może być ingerencja we właściwości lepiszcza asfaltowego na etapie wytwarzania mieszanki mineralno-asfaltowej czy jej regeneracji na koniec okresu eksploatacji. W pierwszym przypadku ograniczone zostanie starzenie technologiczne lepiszcza, w drugim efektem będzie odświeżenie lepiszcza. Preparatami, które mogą spełniać tego rodzaju wymagania są imidazoliny. Przeprowadzone badania z udziałem trzech rodzajów imidazolin (rzepakowej, oleinowej i smalcowej) świadczą, że substancje z tej grupy związków można stosować w asfaltach drogowych. Uzyskane w badaniach wyniki wskazują jednoznacznie na upłynniający charakter dodatków. Ponadto, mimo zróżnicowania w gęstościach imidazolin w stosunku do asfaltu, uzyskano pełną kompatybilność mieszanin. Zostało to potwierdzone w badaniach testu tubowego, wykonanego jak dla asfaltów modyfikowanych polimerami. Imidazoliny, jako środki powierzchniowo-czynne mogą stanowić dodatkową alternatywę dla potrzeby stosowania środków adhezyjnych. Ich skuteczność jest zależna od typu imidazoliny (kationowe, amfoteryczne) oraz ładunku powierzchniowego kruszywa.

**Słowa kluczowe:** asfalt, imidazolina, kwasy tłuszczowe, penetracja, temperatura mięknięcia, odświeżanie lepiszcza, starzenie technologiczne.

### 1. Wprowadzenie

Nawierzchnie asfaltowe ulegają uszkodzeniom w wyniku oddziaływania czynników eksploatacyjnych oraz środowiska. Wśród przyczyn tego można wymienić starzenie lepiszcza asfaltowego oraz procesy zmęczeniowe [4, 8, 9]. Efektem starzenia jest zwiększenie twardości i kruchości lepiszcza na skutek oddziaływania tlenu z powietrza, odparowania lżejszych składników podczas produkcji lub ich absorpcji w porach kruszywa czy też zachodzących procesów twardnienia fizycznego (tiksootropii).

<sup>1</sup> Paweł Mieczkowski, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Aleja Piastów 50, 70-310 Szczecin, tel. +48668870246, e-mail: pawel.mieczkowski@zut.edu.pl

Największą rolę w procesie starzenia przypisuje się reakcjom chemicznym pomiędzy tlenem a składnikami asfaltu oraz promieniowaniu UV [2, 4, 5, 7, 9]. Obszar aktywności reakcji utleniania dotyczy w głównej mierze etapu wytwarzania mieszanki mineralno-asfaltowej, a dokładnie mieszania lepiszcza z kruszywem. Wysoka temperatura, cienka błonka lepiszcza na powierzchni ziaren kruszywa mineralnego nasyconej solami metali ciężkich oraz intensywny dopływ tlenu wpływają na skład i strukturę asfaltów (budowę koloidalną). Największe zmiany dotyczą części naftenowo-aromatycznej, która podlega konwersji do żywic, a te z kolei do asfaltenów [6, 8, 9, 11]. Efektem są zmiany właściwości lepiszczy, skutkujące m.in. przyrostem ich lepkości, sztywności, temperatury mięknienia i temperatury łamliwości oraz zmniejszeniem ciągliwości, kąta przesunięcia fazowego czy też zdolności do relaksacji naprężeń [8, 9].

Poprawę właściwości lepiszczy asfaltowych ze względu na zmiany starzeniowe można inicjować skutecznie na etapie ponownego wykorzystania starej mieszanki mineralno-asfaltowej (destruktu, granulatu asfaltowego) bądź ograniczać skalę tego zjawiska na etapie wytwarzania i wbudowywania świeżej mieszanki. Idea tych rozwiązań polega na zwiększeniu zawartości frakcji olejowych poprzez ich wymieszanie bezpośrednio ze świeżym lepiszczem bądź granulatem (wysuszonym i ogrzanym do temperatury gwarantującej połączenie z asfaltem). Można do tego celu stosować konwencjonalne tłuszcze (oleje roślinne, tłuszcze zwierzęce) lub w postaci zmodyfikowanej (estry, imidazoliny itp.) bądź oleje mineralne (specjalne ekstrakty, oleje poeksploatacyjne). W przypadku przetwarzanych olejów dobór powinien uwzględniać eliminację ich negatywnego wpływu na właściwości niskotemperaturowe lepiszcza [3, 8, 9].

## 2. Modyfikacja asfaltów imidazolinami

Imidazoliny należą do grupy heterocyklicznych związków organicznych charakteryzujących się powierzchniową aktywnością (najczęściej typu kationowego). Zastosowane do modyfikacji asfaltów substancje stanowią mieszaninę głównie izmidazolin typu I i II (rys. 1) w ilości do 90% oraz amidoamin (do 10%) i alkilotriamin (do 1%). Powstały one w wyniku cyklizacji diamidoaminy w podwyższonej temperaturze, a ich produktami są imidazoliny D<sub>2</sub>R i woda. Są to produkty pozyskane z Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej (ISCO) Błachownia z Kędzierzyna Koźła, tj. imidazolina rzepakowa (IR), oleinowa (IO) oraz smalcowa (IS). Różniły się one budową chemiczną oraz przyłączonym związkiem tłuszczowym. Aktywność chemiczna użytych imidazolin pochodzi nie tylko od pięcioczłonowego pierścienia z dwoma azotami, ale również z grup funkcyjnych –NH<sub>2</sub> (imidazolina typu I) i NH–CO (imidazolina typu II). Z dwóch miejsc wykazujących aktywność w imidazolinie większym potencjałem charakteryzuje się pierścień pięcioczłonowy z dwoma azotami, które są bardzo podatne do tworzenia wiązań z sąsiadami poprzez oddanie elektronu, tworząc ładunek dodatni (związek kationowy) z wiązaniem semipolarnym.



Rys. 1. Wzór strukturalny (szkieletowy) imidazoliny: a) typu I, b) typu 2, na podstawie [1]

Fig. 1. Structural formula (skeletal) imidazoline: a) type I, b) type 2, based on [1]

Do wstępnych badań wytypowano asfalty od dwóch producentów, zróżnicowane pod względem technologii przeróbki oraz pochodzenia ropy naftowej, tj. asfalt destylowany (oznaczany jako 1) i utleniany (oznaczany jako 2). Dodatkowo, w przypadku obu producentów użyto asfalty o zróżnicowanej penetracji, tj. twardy 20/30 oraz miękki 70/100.

Przygotowanie próbek badawczych polegało na podgrzewaniu asfaltu w pojemniku o objętości ok. 5 dm<sup>3</sup> (zabezpieczonym przed dopływem powietrza) do temperatury 160°C. Proces ten prowadzono w łaźni olejowej, gwarantującej równomierne ogrzewanie pojemnika z asfaltem. Po uzyskaniu wymaganej temperatury do lepiszcza dodawano w odpowiedniej ilości podgrzany do 60°C modyfikator (od 1 do 5% co 1%). Po jego rozpuszczeniu całość mieszano przez 20 minut przy użyciu mieszadła ze stałą prędkością 120 obr./min. Po zakończeniu tego etapu wyłączano ogrzewanie i przez kolejne 10 minut prowadzono proces mieszania z prędkością 30 obr./min. Tak przygotowane próbki stanowiły materiał badawczy.

### 3. Metodyka badań asfaltów modyfikowanych imidazolinami

Wstępny etap badań dotyczył oznaczenia podstawowych parametrów lepiszczy asfaltowych (20/30 i 70/100) od obu producentów zgodnie z obowiązującymi normami. Określono również podatność tych asfaltów na starzenie technologiczne w badaniu metodą RTFOT.

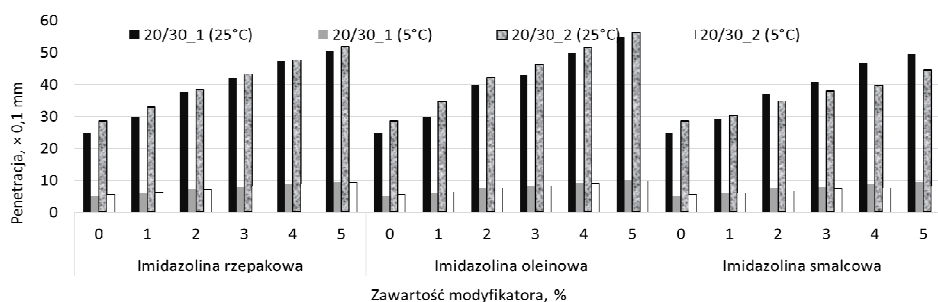
W dalszej kolejności podjęto się określenia kompatybilności lepiszcza modyfikowanego w teście stabilności. Podyktowane to było zróżnicowanymi gęstościami łączonych materiałów (rzędu 0,04-0,15 Mg/m<sup>3</sup>) i możliwością ich segregacji podczas składowania w wysokich temperaturach. Oznaczenie stabilności wykonano zgodnie z normą PN-EN 13399:2012. Badanie przeprowadzono na próbkach miękkiego asfaltu 70/100 (od obu producentów) modyfikowanych dodatkiem imidazolin (wszystkich rodzajów) w ilości 5%. Uzyskane wyniki badań dla wszystkich próbek (tabl. 1) świadczą o stabilności układu asfalt – modyfikator. Wszystkie z użytych do badań imidazolin wykazują bardzo dobrą kompatybilność z lepiszczami asfaltowymi, zarówno destylowanymi jak i utlenianymi. Najmniejszą rozbieżność pomiędzy wynikami uzyskano dla imidazoliny smalcowej.

Tabela 1. Wyniki badań kompatybilności asfaltów modyfikowanych imidazolinami

Table 1. The results of compatibility tests of imidazoline modified bitumen

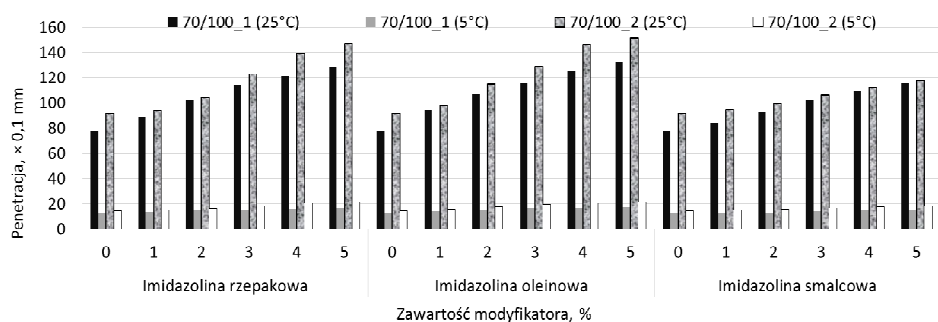
Właściwość	Położenie próbki	Asfalt					
		70/100_1			70/200_2		
		IR	IO	IS	IR	IO	IS
Temperatura mięknięcia wg PiK, °C (wg PN-EN 1427)	górze	43,9	41,9	44,8	39,7	41,8	44,0
	dół	44,5	42,3	45,0	40,6	42,3	44,2
Penetracja, ×0,1 mm (wg PN-EN 1426)	górze	126,2	131,7	116,2	144,4	147,3	113,0
	dół	122,3	128,4	115,0	140,8	144,1	111,2

Następny etap badań dotyczył określenia stopniowych zmian zachodzących w lepisszczach asfaltowych modyfikowanych imidazoliną w zależności od jej rodzaju i ilości. Wykonano oznaczenie penetracji w temperaturze 5 i 25°C, temperatury mięknięcia wg PiK, test rozciągania z pomiarem siły (maksymalna siła) oraz dodatkowo zespolonego modułu sztywności  $G^*$  i kąta przesunięcia fazowego  $\delta$  (dla asfaltów 20/30) określonych w temperaturze 52°C (w aparacie DSR



Rys. 2. Wyniki oznaczenia penetracji asfaltów 20/30 modyfikowanych imidazolinami

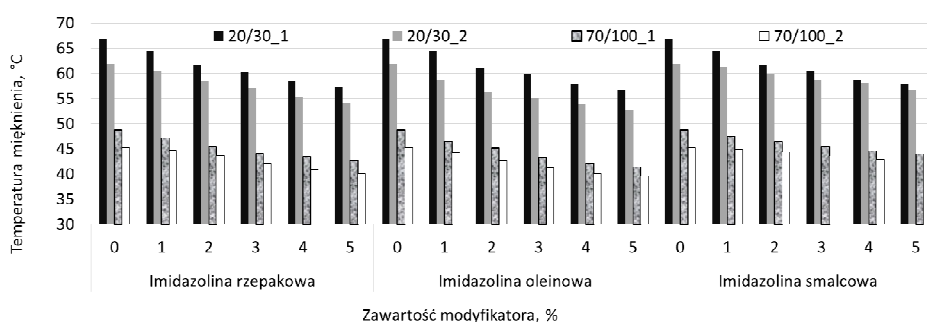
Fig. 2. The results of penetration of 20/30 bitumen modified with imidazolines



Rys. 3. Wyniki oznaczenia penetracji asfaltów 70/100 modyfikowanych imidazolinami

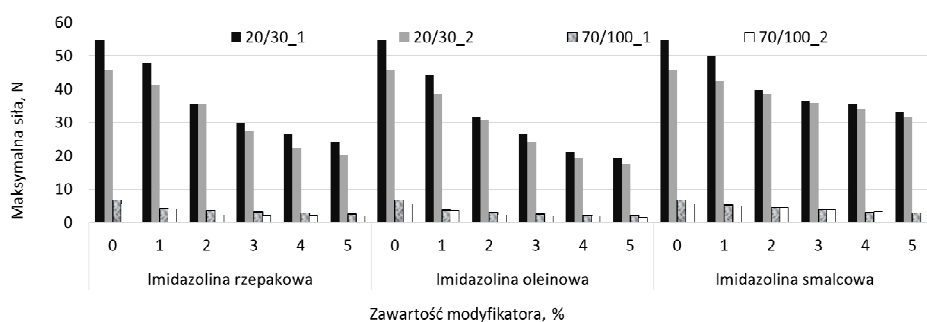
Fig. 3. The results of penetration of 70/100 bitumen modified with imidazolines

zgodnie z PN-EN 14770 przy częstotliwości 10 Hz). Wybrane wyniki z przeprowadzonych badań przedstawiono na rys. 2-7. Ponadto wyznaczono indeks penetracji PI asfaltów (rys. 8), obrazujący ich wrażliwość temperaturową.



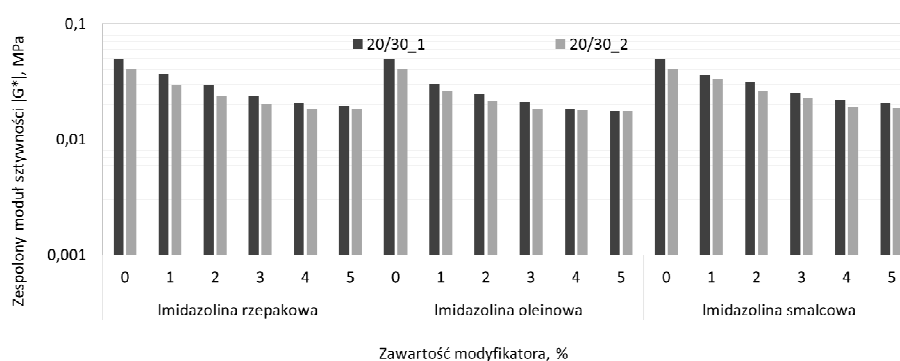
Rys. 4. Wyniki oznaczenia temperatury mięknięcia asfaltów modyfikowanych imidazoliną

Fig. 4. The results of the softening point of imidazoline modified bitumen



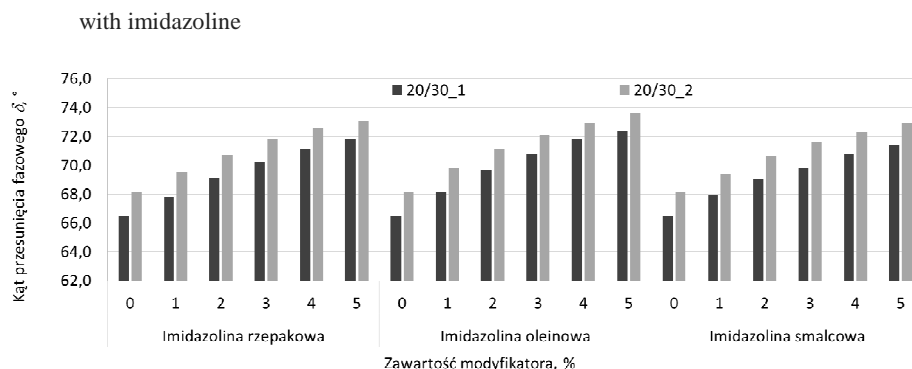
Rys. 5. Wyniki oznaczenia siły maksymalnej asfaltów modyfikowanych imidazoliną w teście rozciągania

Fig. 5. The results of force ductility test (maximum force value) of imidazoline modified bitumen



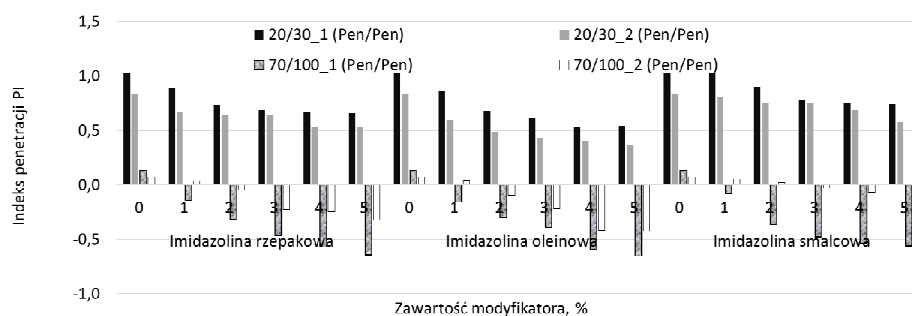
Rys. 6. Wyniki oznaczenia zespolonego modułu sztywności  $|G^*|$  w temperaturze 52°C asfaltu 20/30 modyfikowanego imidazoliną

Fig. 6. The results of the complex modulus  $|G^*|$  determined at 52°C of 20/30 bitumen modified



Rys. 7. Wyniki oznaczenia kąta przesunięcia fazowego w temperaturze 52°C asfaltu 20/30 modyfikowanego imidazoliną

Fig. 7. The results of the phase angle determined at 52°C of 20/30 bitumen modified with imidazoline



Rys. 8. Wartości indeksu penetracji PI (Pen/Pen) asfaltów modyfikowanych imidazoliną

Fig. 8. The value of the penetration index PI (Pen/Pen) of imidazoline modified bitumen

## 4. Wnioski

1. Przeprowadzone wstępne badania na asfaltach drogowych (destylowanych i utlenianych) modyfikowanych imidazolinami wskazują, że istnieje możliwość poprawy cech lepkich tych materiałów. Przy 5% dodatku każdej z zastosowanych imidazolin uzyskiwane parametry klasyfikacyjne lepszycy (penetracja, temperatura mięknięcia) przesuwają je do grupy co najmniej o poziom wyższej pod względem miękkości (asfalt 20/30 do grupy 50/70, asfalt 70/100 do grupy 100/150).
2. Dodatkowym atutem ww. technologii może być obniżenie temperatur otaczania kruszywa lepyszczem oraz zagęszczania mieszanek mineralno-asfaltowych. Mniejsza lepkość mieszaniny lepyszczu i imidazoliny gwarantuje ograniczenie energochłonności procesów, wydłużenie czasu potrzebnego na wbudowanie mieszanki bądź prowadzenie tego procesu przy mniej sprzyjają-

czych warunkach atmosferycznych. Wstępnie wykonane oznaczenia lepkości asfaltu 20/30 z udziałem 3% imidazoliny pozwoliły wykazać ponad dwukrotne zmniejszenie wartości tego parametru w zakresie temperatur odpowiadających lepkościom otaczania.

3. Największe upłynnienie asfaltów modyfikowanych zastosowanymi w badaniach dodatkami uzyskano dla imidazolin oleinowych, najmniejszy efekt zmiękczenia przypisuje się imidazolinie smalcowej. Dotyczy to zarówno asfaltów utlenianych i destylowanych, niezależnie od ich twardości. Odzwierciedleniem tych zachowań są wyniki oznaczenia indeksu penetracji PI, które wskazują jednocześnie na zmiany w strukturze koloidalnej lepiszczy i przesunięcie w kierunku typu zol.

## Literatura

- [1] Bajpai D., Tyagi V.K.: Synthesis and characterization of imidazolinium surfactants derived from tallow fatty acids and diethylenetriamine. Research Paper, vol. 110, 2008, p. 935-940.
- [2] Feng Z-G., Yu J-Y., Zhang H-L., Kuang D-L., Xue L-H.: Effect of ultraviolet aging on rheology, chemistry and morphology of ultraviolet absorber modified bitumen. Materials and Structures, 2012, p. 2-15.
- [3] James A.D., Steward D.: The use fatty amine derivatives to slow down the age-hardening process in bitumen. Proc. of International Symposium Chemistry of Bitumens, Roma, 1991, p. 671-684.
- [4] Kandhal P.S., Chakraborty S.: Effect of asphalt film thickness on short and long-term aging of asphalt paving mixtures. Transportation research Record No. 1535, 1996, p. 83-96.
- [5] Kuang D-l, Yu J-Y., Feng Z-G, Chen H., Guan Y-S., Zhang Z.: Performance evaluation and preventive measures for aging of different bitumens. Construction and Building Materials, 2014, p. 209-213.
- [6] Linu M., Chaffin J.M., Davison R.R., Glover C.J., Bullin J.A.: Changes in Corbett Fraction Composition During Oxidation of Asphalt Fraction. Transportation Research Record, no. 1638, 1998, p. 40-46.
- [7] Lu, X.H., Isacsson, U.: Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology. Construction and Building Materials. 16, 2002, pp. 15-22.
- [8] Piłat J., Radziszewski P.: Nawierzchnie asfaltowe. WKiŁ, Warszawa 2004.
- [9] Stefańczyk B, Mieczkowski P.: Mieszanki mineralno-asfaltowe. Wykonawstwo i badania. WKiŁ, Warszawa 2008.
- [10] Wu S., Pang L., Mo L., Qiu J., Zhu G., Xiao Y.: UV and thermal aging of pure bitumen-comparison between laboratory simulation and natural exposure aging. Road Materials and Pavement Design, 2011, p. 103-113.
- [11] Yut I., Zofka A.: Correlation between rheology and chemical composition of aged polymer-modified asphalts. Construction and Building Materials, 2014, p. 109-117.

## POSSIBLE APPLICATIONS OF IMIDAZOLINE AN ASPHALT BINDERS MODIFIER

### Summary

All activities in building of new roads and repairs or rebuilding of existing should take into account the ecological aspect. One of the directions may be interference in the bitumen properties at the stage of producing the asphalt mix or regeneration at the end of its lifetime. In the first case short-term aging of the binder will be limited, in the second bitumen will be refreshed. Preparations, which can meet such requirements are imidazolines. The research with three types of imidazolines (rapeseed, oleic and fat) indicate that such substances can be used in bitumen. The results show clearly the fluxing nature of additives. Full compatibility of mixture of imidazolines and bitumen despite the different densities of the components was obtained. This was confirmed in tube test (storage stability at high temperatures), conducted as for polymer-modified bitumens. Imidazolines are surfactants and can be an alternative to the use of adhesives in the asphalt. The effectiveness depends on the imidazoline type (cationic, amphoteric), and the surface charge of aggregate.

**Keywords:** bitumen, imidazoline, fatty acids, penetration, softening point, binder refreshing, short-term aging

*Przesłano do redakcji: 07.06.2016 r.*

*Przyjęto do druku: 30.06.2016 r.*

DOI: 10.7862/rb.2016.84