

Význam polymerů pro výrobu modifikovaných asfaltů

Marie Rychlíková

Bakalářská práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Marie RYCHLÍKOVÁ**

Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Význam polymerů při výrobě modifikovaných asfaltů**

Zásady pro vypracování:

1. Na základě rešerše z odborné literatury proveďte výběr pramenů zaměřených na téma zadání bakalářské práce
2. Sestavte osnovu práce podle vzoru požadovaného podle pravidel platných na UTB ve Zlíně a v souladu s nimi uspořádejte materiál do logického celku
3. Výsledky kriticky zhodnoťte a uspořádejte do konečné formy bakalářské práce

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Internet
2. Odborné časopisy
3. Příslušné ČSN EN a ISO
4. Sborníky školení
5. Vnitropodnikové předpisy a receptury
6. Zásady pro provádění laboratorních zkoušek

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **11. února 2009**

Termín odevzdání bakalářské práce: **29. května 2009**

Ve Zlíně dne 11. února 2009


doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
vedoucí katedry

ABSTRAKT

Tato práce shrnuje význam polymerů při výrobě modifikovaných asfaltů, konkrétně jejich využití v moderním silničním stavitelství. Podává stručný, ucelený pohled od vstupních surovin, výroby, vlastností, použití, až po novou evropskou specifikaci a zkušební metody modifikovaných pojiv. Výhody jejich vlastností jsou prezentovány konkrétními modifikovanými pojivy vyráběnými firmou EUROVIA CS Une société de VINCI.

Klíčová slova:

Asfalt, asfalteny, malteny, asfaltové emulze, penetrace, duktilita, modifikace, polymery.

ABSTRACT

This work summarises the importance of polymers for the production of modified bitumens for their use in road construction. It presents a brief global view from the input materials, fabrication, properties and applications to the new European normalisation and test methods for modified binders. The advantages of the properties of modified bitumens are demonstrated on specific modified bitumens produced by the company EUROVIA CS belonging the group VINCI.

Keywords:

Bitumen, asphaltenes, maltenes, bitumen emulsion, penetration, ductility, modification, polymers.

Poděkování

Ráda bych poděkovala všem, kteří se mnou měli po dobu studia trpělivost.

Motto

„Když všichni mluví o nemožnostech, hledej možnosti.“

Tomáš Baťa

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně 10. 5. 2009

.....

Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	7
1 ASFALT	8
1.1 ELEMENTÁRNÍ SLOŽENÍ ROPY	10
1.2 SLOŽENÍ VYSOKOVROUČÍCH ROPNÝCH FRAKČÍ	11
1.3 PROBLEMATIKA ASFALTOVÉHO TRHU	12
2 MODIFIKÁTORY	14
2.1 SPOJENÍ ASFALTU A POLYMERU	14
2.2 ÚČINKY VLASTNOSTÍ A STRUKTURY POLYMERŮ NA ASFALTOVÉ POJIVO	15
2.3 VHODNÉ POLYMERY	16
2.3.1 Podmínka parametru rozpustnosti	16
2.3.2 Podmínka kontinuity fáze	17
2.3.3 Podmínka síťové struktury	17
2.3.4 Srovnání výhod různých polymerních modifikátorů	18
3 VÝROBA A VLASTNOSTI	20
3.1 VYSOKORYCHLOSTNÍ MÍCHACÍ ZAŘÍZENÍ	21
3.2 KONVENČNÍ MÍCHACÍ ZAŘÍZENÍ.....	22
3.3 VLASTNOSTI.....	22
4 METODY ZKOUŠEK	23
4.1 KONZISTENCE PRO STŘEDNÍ UŽITNÉ TEPLoty	23
4.2 KONZISTENCE PRO ZVÝŠENÉ UŽITNÉ TEPLoty	24
4.3 KOHEZE.....	27
4.3.1 Silová duktilita	27
4.3.2 Zkouška kyvadlem Vialit	30
4.4 STÁLOST KONZISTENCE	30
4.5 OSTATNÍ ZKOUŠKY	31
5 MODIFIKOVANÁ POJIVA	33
5.1 TYPY VÝROBKŮ.....	33
5.2 VÝROBA MODIFIKOVANÝCH ASFALTŮ.....	34
5.3 VÝROBA EMULZÍ Z MODIFIKOVANÉHO ASFALTU	35
6 ZÁVĚR	37
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	38
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	39
SEZNAM OBRÁZKŮ	40
SEZNAM TABULEK	41
SEZNAM PŘÍLOH	42

ÚVOD

Už v devatenáctém století udivoval badatele potenciál kombinování (přírodního) asfaltu s dalšími přirozeně se vyskytujícími aditivy, jako je latexová guma. Toto aditivum zlepšovalo celou řadu vlastností, což činilo asfalt přitažlivější pro celou škálu použití vedle izolace proti vodě. Když se asfalt začal používat jako pojivo v konstrukcích asfaltových vozovek, došlo také k obnovení zájmu o přírodní gumu jako přísadu zlepšující užité chování. Před vypuknutím druhé světové války byly provedeny zkoušky na silnicích a jeden z těchto zkušebních povrchů přetrval náročný válečný provoz v mnohem lepším stavu než asfaltové vozovky bez modifikací.

Trvalo ovšem dalších asi 35 let, než se polymerem modifikovaný asfalt (PMB – Polymer Modified Bitumen) začal při výstavbě silnic používat ve významnějším měřítku. Předtím se používal přírodní latexový kaučuk, latex SBR (styren/butadien), drcené pryžové pneumatiky, další odpadní plastové hmoty, avšak žádné z těchto použití nedosáhlo skutečného úspěchu a některé případy byly vzhledem k horšímu užitému chování zjevným neúspěchem. Přesto stále vzrůstala potřeba vylepšených asfaltových pojiv. Intenzita silničního provozu narůstala jak v absolutním počtu vozidel, tak i v zatížení na nápravu a na vozovky začaly být kladeny další požadavky, jako odolnost proti obrusu, rovnost povrchů a podobně.

Vývoj určitých polymerů, jejichž funkční vlastnosti se v zásadě neodvozovaly od vysoké molekulární hmotnosti, nýbrž od vytvoření fyzikální síťové struktury, otevřel možnost dosahovat výrazně vylepšených reologických a mechanických vlastností při relativně nízkých koncentracích přidávaného polymeru, tudíž také při mírně zvýšené viskozitě při teplotách zpracování. ^[1]

1 ASFALT

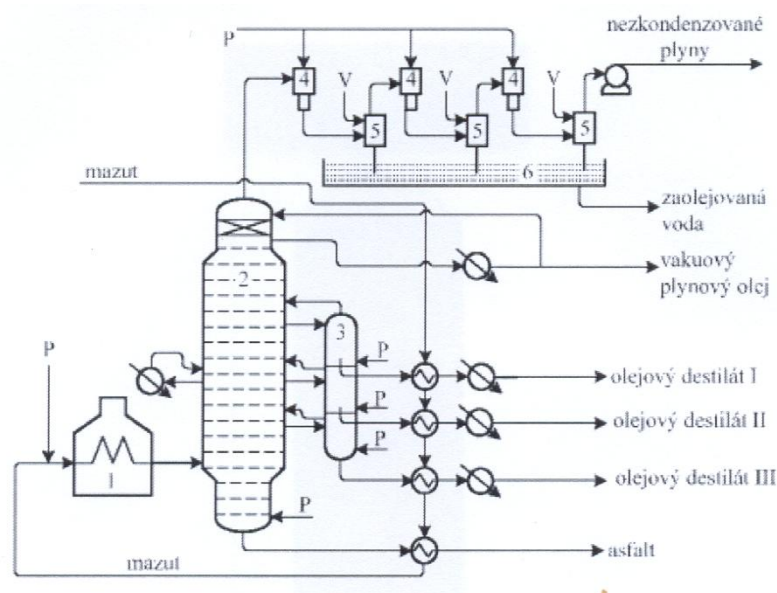
Asfalt (angl. asphalt, bitumen) je černá, vysoce viskózní až tuhá látka, obsahující nejtěžší sloučeniny tvořící složky ropy. Zpravidla se získává jako zbytek vakuové destilace mazutu, výjimečně se v některých lokalitách, kde vznikl odpařením lehkých podílů z rop, těží v přírodní podobě. V zásadě se rozděluje na tekuté složky (oleje a pryskyřice) – malteny a pevné částice – asfalteny. Asfalt je základní surovinou pro výstavbu tzv. netuhých vozovek, kde slouží jako pojivo (cca 5 %) pro nadrcené kamenivo. Pro účely výstavby vozovek se asfaltové pojivo vyrábí přímo destilací ropy, dále se jeho vlastnosti mohou zlepšovat oxidací vzdušným kyslíkem, tzv. foukáním, případně přidávkem látek dále zlepšujících jeho vlastnosti. Ve stále větší míře se používá tzv. modifikace asfaltů přidávkem polymerů, zvyšujících zejména elasticitu pojiva. ^[2]

Podle způsobu výroby se rozlišují:

1. Přírodní asfalty, které se těží z povrchových nalezišť nacházejících se v přírodě, např. na Trinidadu, v Libyi a Albánii. Jedná se většinou o tvrdý asfalt, často smíšený s jemnými minerálními látkami.
2. Ropné asfalty získané destilací ropy jako zbytek po získání benzínu, nafty a lehkých topných olejů. Tyto ropné asfalty se dále rozlišují na:
 - Destilační asfalty, tj. zbytky z vakuové destilace mazutu;
 - Polofoukané asfalty, které se vyrábějí oxidací zbytků z vakuové destilace a směsí těchto zbytků s těžkými olejovými frakcemi vzdušným kyslíkem;
 - Oxidované asfalty, které se vyrábějí obdobně jako polofoukané asfalty, ale oxidace se provádí při vyšší teplotě a delší dobu, takže se získají tvrdší asfalty;
 - Asfalty z odasfaltování, což jsou zbytkové frakce z deasfaltizace těžkých ropných frakcí a zbytků propanem;
 - Krakové asfalty, což jsou zbytky z termického krakování těžkých ropných frakcí a zbytků;
 - Smíšené asfalty – připravují se vzájemným mísením výše uvedených asfaltů a případně i s přidávkem vhodných ropných olejových frakcí.

Podle způsobu použití se asfalty dělí na:

- a) Silniční – používají se pro výstavbu a údržbu silnic, letišť apod.;
- b) Průmyslové – používají se k izolacím staveb, při výrobě střešních a hydroizolačních pásů apod.;
- c) Modifikované – ropné asfalty modifikované různými organickými polymery, používají se jak v silničním stavitelství, tak jako průmyslové asfalty;
- d) Ředěné – roztoky asfaltů destilačních a polofoukaných v lehkých (těkavých) ropných frakcích umožňující zpracování za běžných nebo mírně zvýšených teplot, používají se jako nátěrové hmoty např. k nátěrům střech, ocelových předmětů, kanalizačních trub a k izolaci stěn proti vodě;
- e) Fluxované – asfalty, jejichž viskozita je snížena fluxovadlem, např. fluxačním olejem, což je vysokovroucí ropná olejová frakce;
- f) Asfaltové emulze – emulze jemně mechanicky rozptýleného asfaltu ve vodě za použití emulgátorů a stabilizátorů, čímž je zajištěna možnost zpracování za běžných teplot, používají se v silničním stavitelství k opravám silnic za studena. ^[3]



Obrázek 1 Schéma vakuové destilace mazutu (1 – trubková pec,
2 – vakuová kolona, 3 – boční kolony, 4 – parní ejektor,
5 – barometrický kondenzátor, 6 – hydraulická uzávěrka,
P – pára, V – chladící voda)

Nejrozšířenějším způsobem výroby silničních asfaltů je vakuová destilace mazutu (Obrázek 1). Nejvhodnějším typem ropy pro tento způsob výroby asfaltů jsou středně těžké a těžké cykloalkanické a cykloalkanoaromatické typy ropy s malým obsahem parafinů. Teplota oddestilování vakuových destilátů při výrobě asfaltu požadované penetrace závisí na typu ropy. Čím větší je hustota ropné suroviny, tím nižší je obvykle teplota konce destilace odebíraného vakuového destilátu.

Z lehkých typů ropy se asfalty většinou nevyrábějí, protože obsahují malé množství asfaltu a běžnou vakuovou destilací se z nich nepodaří získat asfalt o požadované penetraci. Při výrobě asfaltů se nesmí destilovaná surovina přehřát na příliš vysokou teplotu, aby nedocházelo k jejímu štěpení. V důsledku štěpení by vznikaly nenasycené sloučeniny, karbeny a případně i karboidy, které zhoršují užité vlastnosti asfaltu. Při výrobě asfaltů z příliš těžkých typů ropy, které obsahují velké množství asfaltu, je teplota konce destilace odebíraného produktu příliš nízká, takže připravený asfalt obsahuje relativně tekavé olejové podíly, které způsobují nestálost asfaltu. Příliš těžké typy ropy je proto nutno mísit s lehčími typy ropy, aby se zvýšil počáteční bod varu připraveného asfaltu. ^[3]

1.1 Elementární složení ropy

Ropa obvykle obsahuje 84–87 % hm. uhlíku, 11–14 % hm. vodíku, 0,1–4,0 % hm. síry, 0,01–1,00 % hm. dusíku a 0,05–1,00 % hm. kyslíku. Kromě těchto prvků obsahuje ropa také organicky vázané kovy, zejména vanad a nikl. Většinou platí, že čím je ropa těžší, tj. čím větší má hustotu, tím větší má obsah heteroatomů (Tabulka 1). ^[3]

Tabulka 1 Hustota při 15 °C a obsah heteroatomů vybraných druhů ropy

Druh ropy	Země původu	Hustota (kg.m ⁻³)	Síra (% hm.)	Dusík (% hm.)	Vanad (mg/kg)	Nikl (mg/kg)
Saharan blend	Alžírsko	798	0,12	0,03	0,1	0,1
Brega	Libye	825	0,20	0,04	1,0	4,0
Oseberg blend	Norsko	847	0,25	0,13	1,6	0,8
REB	Rusko	866	1,55	0,18	38,0	12,0
Arabian medium	Saud. Arábie	878	2,50	0,13	30,0	13,0
Souedieh	Sýrie	909	4,10	0,32	97,0	32,0
Maya	Mexiko	920	3,40	0,37	275,0	52,0

Obsah uhlíku a vodíku se zmenšuje a naopak obsah heteroatomů zvětšuje s rostoucí teplotou varu ropné frakce (Tabulka 2). Všechny heteroatomy se koncentrují v ropných zbytcích.

Tabulka 2 Obsah heteroatomů v různých frakcích vybraných druhů ropy

Druh ropy	Destilační rozmezí frakce (°C)	Obsah síry (% hm.)	Obsah dusíku (% hm.)	Druh ropy	Destilační rozmezí frakce (°C)	Obsah síry (% hm.)	Obsah dusíku (% hm.)
Oseberg blend	< 65	0,0002	-	REB	< 65	-	-
	65–100	0,0001	-		65–100	<0,01	-
	100–150	0,0003	-		100–150	0,03	-
	150–200	0,0040	-		150–200	0,08	-
	200–250	0,0200	0,0002		200–250	0,25	-
	250–300	0,0800	0,0008		250–300	0,59	<0,010
	300–370	0,2400	0,0025		300–370	1,20	0,018
	370–555	0,4100	0,1400		370–555	1,94	0,120
	nad 555	0,7800	0,8600		nad 555	3,11	0,690

Je tedy zřejmé, že pro sledování kvality asfaltu je důležité znát původ asfaltu a tudíž i původ ropy, včetně způsobu jejího zpracování

1.2 Složení vysokovroucích ropných frakcí

Vysokomolekulární sloučeniny obsažené ve vysokovroucích ropných frakcích a zbytcích (asfalty) obsahují tyto základní složky:

- Malteny – látky rozpustné v nízkovroucích alkanech, aromatických rozpouštědlech (benzen, toluen) a chlorovaných rozpouštědlech (tetrachlormetan, trichlormetan). Malteny se většinou dále dělí na oleje rozpustné v kapalném propanu a v propenu nerozpustné pryskyřice.
- Asfaltény – látky rozpustné v aromatických a chlorovaných rozpouštědlech, nerozpustné v nízkovroucích alkanech.

- Karbeny – látky nerozpustné v nízkovroucích alkanech, aromatických a chlorovaných rozpouštědlech, ale rozpustné v pyridinu nebo sirouhlíku.
- Karboidy – látky nerozpustné v jakémkoli organickém rozpouštědle.

Převážnou část ropných zbytků tvoří malteny, menší část asfalteny. Karbeny a karboidy vznikají termickým štěpením maltenů a asfaltenů, proto jsou přítomny pouze v ropných zbytcích, které byly tepelně značně namáhané. ^[3]

1.3 Problematika asfaltového trhu

Těžba ropy a její zpracování se řídí spotřebou jiných komodit, než jsou asfalty. Rozvoj nových rafinerských technologií umožňuje lepší zpracování a využití ropy z pohledu lehkých a středních derivátů. To naopak snižuje dostupnost těžkých derivátů, nutných pro výrobu asfaltů. Stejně tak je preferován nákup a využití lehčích typů ropy, které jsou vhodnější pro výrobu pohonných hmot. Základním hlediskem z pohledu rafinérií je spotřeba pohonných hmot a potřeby chemického průmyslu. Vysoká míra koncentrace spotřeby silničních asfaltů do krátkého časového období (počasí, stavební připravenost, možnosti investora) je z pohledu rafinace ropy nepříznivá, protože znamená buď nutnost snížení výkonu rafinerie v období nízké spotřeby asfaltů, nebo při rovnoměrné výrobě v rafinerii potřebu skladování asfaltu v období, kdy asfaltérská obec nepracuje. Negativním jevem je také stále se zhoršující situace v oblasti veřejných financí, což platí zejména v poslední době nejen pro ČR, ale pro celou Evropu. Důsledkem je naprosto nekompetentní a fatální rozhodování politických reprezentantů, kteří pracují všeobecně strategicky pouze v horizontu volebního období a nejsou schopni zajistit vyrovnanější dlouhodobé financování.

Současné technologické možnosti v procesu rafinace ropy umožňují velkou konverzi, která v důsledku znamená poměrně značné snížení objemů vyráběných asfaltů. Jsme tedy svědky toho, že např. při současných cenách ropy v dubnu 2009, jsou ceny silničních asfaltů v úrovni 200–220 EUR/t pro rafinerie nezajímavé, protože trh za jiné ropné produkty nabízí vyšší částky. Pokud tedy rafinerie umí vyrobit jiné produkty, které lze prodat za výhodnějších podmínek, bude tato změna provedena bez ohledu na potřeby a požadavky trhu s asfalty.

Dosažitelnost asfaltových pojiv se bude snižovat, cena naopak zřejmě poroste ve vazbě na klesající zásoby zdrojů. Řešení je ve snížení kvantitativní spotřeby a nárůstu kvality a efek-

tivity při výrobě asfaltů. Výkonové parametry, zvyšování odolnosti proti vzniku trvalých deformací, odolnost proti únavě a stárnutí, jsou proto témata, která mají u výrobců asfaltů prioritu. ^[4]

2 MODIFIKÁTORY

Modifikací asfaltu polymery se dosáhne zlepšení vlastností pojiva. V rozmezí teplot, které se ve vozovce mohou vyskytnout, mají polymery téměř konstantní tuhost. Při vysokých letních teplotách je tuhost polymerů řádově vyšší než asfaltu. Tím výrazně přispívají ke zlepšení odolnosti směsi proti vyjíždění kolejí. Za nízkých zimních teplot je tuhost a křehkost asfaltu značná, takže polymer se stane měkčí složkou. Směs s modifikovaným asfaltem má pak o něco příznivější chování. ^[1]

2.1 Spojení asfaltu a polymeru

Pokud se do asfaltového pojiva přidá polymer, vlastnosti zlepšující účinek se zpravidla vztahují k jeho schopnosti s asfaltem reagovat. Potenciální reakce závisí na celé řadě faktorů, jako je složení, polarita a molekulární hmotnost. Nejlépe ji popisují parametry rozpustnosti. Parametry rozpustnosti polymerů, jakožto syntetických látek, jsou dobře známé. Na druhé straně se asfalt, coby zbytkový a v řadě případů smíchaný produkt, může výrazně lišit ve složení a tudíž také v ochotě k interakcím. V zásadě však lze snadno určit typy polymerů, které nereagují vůbec, jako je polyvinylchlorid (PVC) a polyetylen-tereftalát (PET), na rozdíl od polymerů se silnou interakcí, jako jsou elastomery na bázi polystyrenu a polybutadienu v závislosti na jejich parametrech rozpustnosti.

Přidá-li se polymer do asfaltu, začne absorbovat jeho složky a efektivně nabírat na objemu ve větší míře, než by bylo možné očekávat na základě hmotnosti a hustoty polymeru. U polymerů, které se skládají ze 30 % styrenu a 70 % butadienu, může zvětšení objemu dosáhnout až desetinásobku jejich vlastního objemu, jinými slovy, při užití 4 % vhodného polymeru lze výsledné pojivo popsat jako směs přibližně 40 % ropného zvětšeného polymeru (označovaného jako polymerová fáze) a zbývajícího objemu v zásadě všech složek asfaltu s vysokou molární hmotností, jako jsou asfalteny a zbytek neabsorbovaných malténů (označovaný jako asfaltová fáze). Tento popis vyhovuje při užitných teplotách, jaké se vyskytují na běžných vozovkách, je však významná i morfologie míchání při podmínkách zpracování v intervalu teplot 160–180 °C.

Při těchto typických pracovních teplotách může směs asfaltového pojiva a polymeru buď být absolutně homogenní, nebo existovat ve dvoufázové konzistenci s fází bohatou na polymery a fází bohatou na asfalteny. Při ochlazení dané hmoty se rovnováha mezi těmito

dvěma fázemi mírně posune v tom smyslu, že polymery dokážou při nižších teplotách absorbovat méně malténů. Dojde tedy k postupnému úbytku fáze se zvětšeným polymerem. ^[1]

Zda se bude směs při teplotě 180 °C chovat jako jednofázový systém, závisí na kombinaci asfaltu (hlavním parametrem je obsah asfaltenů) a typu i množství polymeru. Pokud však začneme ochlazovat absolutně homogenní systém, je šance na získání spojitě fáze zvětšených polymerů výrazně vyšší než v případě, kdy při stejné teplotě budeme sledovat dvoufázový systém, pro který je dosažení spojitě minoritní fáze méně pravděpodobné. Tento poznatek platí pro fázi zvětšených polymerů při nízkých koncentracích polymerové přísady.

Spojitě fázi zvětšených polymerů obklopující ostrůvky malténů s vysokou koncentrací asfaltenu se dává přednost před spojitou fází bohatou na asfalteny a malteny s ostrůvky zvětšených polymerů. To vede k prvním dvěma podmínkám, které by měl plnit efektivní polymer: ^[1]

- a. Intenzivně spolupůsobit s asfaltem a mít parametry rozpustnosti blízké asfaltu;
- b. Přizpůsobovat množství a typ polymeru tak, aby bylo dosaženo spojitosti zvětšeného polymeru ve směsi asfaltového pojiva a polymeru při užitných teplotách.

2.2 Účinky vlastností a struktury polymerů na asfaltové pojivo

Polymery mohou při ochlazení krystalizovat nebo zůstat amorfni. Nevýhodou krystalických polymerů je typická křehkost při nízkých teplotách. Příkladem takových produktů mohou být polyetyleny s nízkou molární hmotností nebo vosky. Amorfni polymery, jako jsou kaučuky, jsou při teplotách přibližně nad -60 °C měkké, plynou, mají malou pevnost a vyznačují se neelastickými tažnými vlastnostmi. Takové polymery zlepšují parametry asfaltu, je však nezbytná velmi vysoká molární hmotnost, aby se podstatně zlepšila odolnost proti trvalým deformacím, což vede k velkému nárůstu viskozity při zpracování.

Vulkanizovaný kaučuk získává pevnost a elasticitu ze spojování oddělených řetězců polymeru do nekonečné třírozměrné struktury při reakcích například se sírou. Měkký, lepkavý a tvárný SBR se transformuje do pevné pryže, která se používá např. na výrobu pneumatik. Tento proces vytváří vlastnosti, které by se ideálně hodily pro modifikaci asfaltových po-

živ, jako jsou nekonečně vysoká viskozita za účelem vyšší odolnosti proti vzniku trvalých deformací, vysoká mechanická pevnost a odolnost proti lámavosti jako prevence proti vzniku trhlin opakovaným zatěžováním (únava) a výborná pružnost při nízkých teplotách, inherentní z hlediska nízké teploty skelného přechodu. Bohužel se vulkanizovaný kaučuk nedá rozpustit, ani roztavit, a proto ho lze přidávat pouze ve formě jemného prášku jako plnivo. Na druhé straně míchání nevulkanizovaného kaučuku s asfaltem a následná vulkanizace by mohla změnit pojivo v gel, jehož hmota by se nedala žádným způsobem zpracovat.

Požadavky na zlepšení parametrů jsou v rozporu s nezbytnou viskozitou při zpracování. Pro zpracování by měla být molární hmotnost nízká, zatímco použití vyžaduje relativně vysokou molární hmotnost nebo síťovou strukturu polymerů s nižší molární hmotností. Síť by neměla být založena na stálých vazbách, to totiž vede k nekonečné molární hmotnosti, a tudíž k nerozpustnosti i v těch nejlepších rozpouštědlech. Proto by měl být efektivní polymer vhodný pro modifikaci asfaltových pojiv schopen vytvořit trojrozměrnou síťovou strukturu ve fázi zvětšeného polymeru při užitečných teplotách, přitom se rozkládat při pracovních teplotách a znovu se obnovit při ochlazení.

Samozřejmě existují další požadavky, které by mohly být zmíněny, jako je teplotní stabilita a funkční závislost, ovšem pokud nejsou splněny výše uvedené podmínky, tyto dodatečné by měly jen velmi malý dopad.^[1]

2.3 Vhodné polymery

V dnešní době je 5 až 10 % všech používaných asfaltových pojiv modifikováno polymery. Přestože seznam polymerů, které se v této souvislosti používají, je dlouhý, jen málo z nich se používá ve významných množstvích. Aby se polymer stal potenciálním modifikátorem asfaltových pojiv, musí splňovat specifické podmínky.

2.3.1 Podmínka parametru rozpustnosti

Při odhadování parametrů rozpustnosti asfaltu je nutno vyloučit účinek asfaltenů, jelikož ty představují část asfaltu s vysokou molární hmotností, která je neslučitelná s jakýmkoliv polymerem. Rozpustnost maltenů se nachází v rozpětí přibližně $8,2 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0,5}$ pro nejnasycenější složky až do cca $9,8 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0,5}$ u nejaromatictějších složek. Polymery, které se nejlépe shodují s těmito hodnotami, jsou založeny na částečně nenasycených strukturách, jako je polybutadien, polyizopren a přírodní kaučuk. Polymery založené na těchto mono-

merech a styrenu (náhodně vmíchávaných nebo vložených jako oddělené bloky) také dobře zapadají do tohoto rozpětí, jelikož polystyren má parametr rozpustnosti cca $8,9 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0,5}$. Polyetylen a polypropylen se obvykle nacházejí pod minimální úrovní, a proto je složité stabilizovat pojiva modifikovaná polyetylenem. Na druhé straně, kopolymery polyetyleny, např. s polyvinilacetátem ($9,1 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0,5}$) nebo polymetylmetakrylátem ($9,4 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{0,5}$) mají vyšší parametr rozpustnosti, a tudíž jsou s asfaltem kompatibilnější.

Tím se objasňuje, proč několik zmíněných typů polymerů představuje převážnou většinu všech polymerů používaných v asfaltových pojivech pro konstrukce asfaltových vozovek. Obecně se odhaduje, že kaučukové polymery zabírají přibližně 75–80 % celkového trhu a polymery založené na etyleny tvoří podstatnou část zbylé části trhu, přičemž rozdíl vyplňuje odpadní pryž z pneumatik.^[1]

2.3.2 Podmínka kontinuity fáze

Existují dvě cesty k získání spojitě fáze zvětšených polymerů. Přidání dostatečného množství vysoce interaktivního polymeru nebo zajištění toho, aby bylo modifikované pojivo při pracovní teplotě jednofázovou směsí. Pro splnění prvního kritéria je třeba alespoň 4 % polymeru, který dokáže absorbovat až desetinásobek svého objemu. Při použití této cesty závisí dosažení kontinuity polymeru stále na výchozím asfaltovém pojivu. Při splnění druhého kritéria hraje jistou roli jak složení asfaltového pojiva, tak i struktura polymeru. Na straně polymeru je dominantním faktorem molární hmotnost, avšak ačkoliv nízká molární hmotnost by měla přispět ke snadnějšímu zpracování, není vhodná z hlediska užitných vlastností modifikovaného asfaltového pojiva.

Polymery založené na etyleny mají výhodu proti elastomerům, jelikož jejich působení je založeno na krystalické struktuře, která vyžaduje pouze nízkou molekulární hmotnost polyetyleny umožňující celkově nízkou molekulární hmotnost kopolymerů.

Jako další možnost lze použít reaktivní kompatibilizaci nebo zesíťování, obvykle za použití síry. Týká se hlavně spojování molekul polymerů s asfaltovým pojivem. Zesíťování polymerů by vedlo k tvoření gelové struktury.^[1]

2.3.3 Podmínka síťové struktury

Z relativně nízkého počtu polymerů, které splňují podmínku 1 a 2, má ještě menší počet schopnost vytvářet vratné síťové struktury. Polymery založené na etyleny, jsou toho schopny prostřednictvím mechanismu polyetylenové krystalizace, avšak ze skupiny elas-

toomerů splňují tento požadavek pouze styrenické blokové kopolymery SBC. Mezi dvěma polymery, které mají stejnou molekulární hmotnost a jsou založeny na stejném poměru monomeru, přičemž jeden z nich je náhodně polymerizován a druhý je polymerizován v blocích, je výrazný rozdíl. Bloky jsou pro účely vytvoření mikrofázové separace, při které dochází v intervalu užitných teplot k fyzikálnímu zesíťování polystyrenu, v dostatečné míře nezaměnitelné. Toto fyzikální zesíťování vede k užitným vlastnostem vulkanizovaného kaučuku při teplotní úrovni 80 °C. Nad hranici této teploty se zesíťované polystyrenové části oddělují, což vede k vytvoření snadno zpracovatelného termoplastického kaučuku. Při ochlazení se dané vazby téměř okamžitě znovu vytvoří, čímž je zajištěn okamžitý nárůst pevnosti. Polymery založené na etylenu se při dosažení bodu měknutí polyetylenových krystalů snadno rozdělují, ovšem zpětná krystalizace je značně pomalá. To je například důvod, proč mají pojiva modifikovaná EVA (etylen/vinylacetát) vyšší hodnoty penetrace při standardních zkušebních metodách, porovnáme-li den přípravy vzorku s následujícím dnem.^[1]

2.3.4 Srovnání výhod různých polymerních modifikátorů

Počet polymerů používaných v průmyslu zpracovávajícím asfalty je omezený. Avšak i mezi používanými polymery lze nalézt značnou variabilitu z hlediska zlepšování užitných vlastností.

Polymery používané k modifikaci silničních asfaltových pojiv, se obecně označují jako plastomery a elastomery. V kategorii plastomerů se vedle čistých polyolefinů jako je polyetylen, nacházejí také kopolymery jako např. etylen/vinylacetát (EVA) a etylen/metylmakrylát (EMA). U kopolymerů na bázi etylenu představuje neetylenová část obvykle méně než 25 %. Zlepšování užitných vlastností vyplývá ze schopnosti etylenových bloků tvořit krystalické domény. To znamená, že asfaltové pojivo bude mít zvýšenou tuhost v celém teplotním intervalu až do bodu měknutí etylenových krystalů, a proto bude odolné proti vzniku trvalých deformací, a to až do bodu tání polyetylenových krystalů.

Krystalická struktura však pravděpodobně nezlepší pružnost při nízkých teplotách. U pojiv modifikovaných EVA je skutečně zaznamenána relativně špatná odolnost proti vzniku trhlin i za celkem mírných teplotních podmínek. Příčinu tohoto chování nebylo dosud možné s využitím základních údajů o asfaltovém pojivu odhalit.

U pojiv modifikovaných EVA se fáze zvětšených polymerů v asfaltové směsi soustřeďuje na povrchu kameniva, následkem čehož je podstatná část pojiva tvořena fází bohatou hlav-

ně na asfalteny. To může mít pozitivní vliv na odolnost proti stékavosti, ovšem také to může samo o sobě přispívat k nižší odolnosti proti tvorbě trhlin u dané asfaltové úpravy.

Další kategorií jsou elastomery. SBR (styren/butadienový kaučuk) polymery, dostupné pro průmyslové využití, mají příliš vysokou molární hmotnost na to, aby přinášely výrazná zlepšení vlastností. Proto někteří dodavatelé nabízejí univerzální kaučuk, který má střední molární hmotnost a představuje kompromis mezi užitnými vlastnostmi a viskozitou při zpracování.

S více než 60% podílem na světovém trhu dominuje mezi polymery užívanými k modifikaci asfaltových pojiv SBS (styren/butadien/styren kopolymer). Ve srovnání s většinou ostatních modifikátorů není SBS nejlevnější, ani jeho míchání s asfaltovým pojivem není nejsnadnější. Jeho vzrůstající podíl na trhu však dokazuje, že vztah mezi náklady a výkonem je natolik příznivý, že vítězí i nad snadněji dostupnými systémy s nižšími náklady.

SBS zlepšuje odolnost proti vzniku trvalých deformací, nezvyšuje viskozitu na úroveň nezpracovatelnosti a je efektivní jako zlepšující přípravek z hlediska funkčních charakteristik v oblasti užitných teplot. Přestože se stále zlepšuje ekonomická stránka systémů založených na asfaltových pojivech modifikovaných polymery, bylo již mnohokrát řadou doložitelných zkoušek prokázáno, že modifikace SBS se vyplatí. Za velmi těžkých a nepříznivých podmínek se prokázalo, že SBS je nejefektivnější a tudíž také nejekonomičtější modifikátor. V některých případech dokonce představuje jediné možné řešení. Asphalt institute vydal zprávu o všeobecném použití asfaltových pojiv modifikovaných SBS, přičemž došel k závěru, že lze snadno dosáhnout prodloužení životnosti vozovek budovaných s použitím tohoto modifikátoru o 5–10 let a tak významně omezit plány údržby.^[1]

3 VÝROBA A VLASTNOSTI

Pro modifikaci asfaltů se dnes prakticky výhradně používají speciálně vyrobené polymery. Použití recyklovaných polymerů pro stavbu silnic je v Evropě na ústupu.

Polymerem modifikovaný asfalt se získává příslušnou metodou buď přímo při výrobě v rafinériích nebo výrobou ve speciálních modifikačních a emulzních stanicích, přičemž kvalita výrobku podléhá nepřetržitému dohledu a kontrole v laboratoři. Polymerem modifikovaný asfalt se dodává jako hotový výrobek připravený k okamžitému použití. Pro dopravu, skladování a zpracování jsou zapotřebí stejná bezpečnostní opatření a teploty, které jsou obvyklé pro normální živice určené ke stavbě silnic.

V rafinačních procesech se většinou používá pouze jediný polymer, který se liší podle rafinerie a výrobního procesu. Pro účely stavby silnic se pro výrobu elastických polymerových asfaltů používají převážně kombinace styren/butadien (SBS, SBR apod.) nebo EVA pro kvalitu plastomerů. Množství přísady polymeru se řídí podle požadavků na hotové polymerové asfalty.

Polymer se zpravidla přidává jako pevná látka – granulát nebo prášek (Obrázek 2), popřípadě také jako kapalina ve formě emulze nebo roztoku. V každém případě musí být vyrobena směs asfaltu a polymeru, u které ani delším skladováním za horka nedochází k separaci fází. Moderní výrobky dovolují dobu skladování delší než šest týdnů.

Na trh jsou tyto polymery dodávány výrobcem pod různými obchodními názvy. EUROPRENE SOL T nebo EUROPRENE SOL TE pro styren/butadien/styren blokovaný kopolymer, EVATANE HT a EVATANE 20-20 pro kopolymery etylen/vinylacetátu a mnoho jiných.

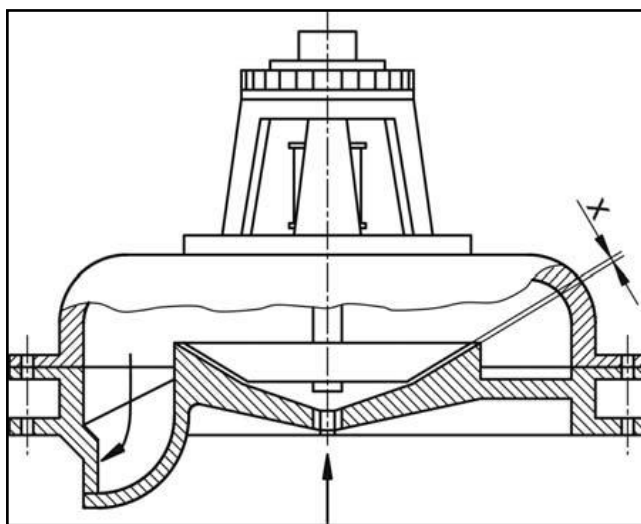


Obrázek 2 Granule SBS

3.1 Vysokorychlostní míchací zařízení

Vysokorychlostní míchací zařízení zamíchávají polymer do asfaltu, aby se v něm jemně rozptýlil. Velmi vysokou rychlostí protlačují materiál úzkou mezerou. Tím se jednotlivé částičky rozdrtí a proces míchání se tak usnadní. Zároveň však na směs asfaltu a polymeru působí i silné smykové síly, které částečně ničí makromolekuly. Mezeru v míchacím ústrojí vysokorychlostního míchacího zařízení je nutno zvolit tak, aby se nezničily polymerní řetězce, ani se neporušil koloidní systém v asfaltu.

Mezi další vysokorychlostní míchací zařízení patří také koloidní mlýn (Obrázek 3). Princip míchání spočívá v účinku působení smykových sil v kapalině s vysokým rychlostním gradientem. Rotor ve tvaru komolého kužele rotuje vysokou rychlostí $25\text{--}125\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ v kuželovitěm statoru. Mezera mezi rotorem a statorem je nastavitelná mikrometrickým šroubem. Materiál při průtoku tenkou mezerou je podroben vysokým smykovým účinkům.



Obrázek 3 Princip koloidního mlýnu

Vysokorychlostní míchací zařízení se používají především tehdy, jestliže je zapotřebí vyrobit menší množství a nejsou k dispozici skladovací kapacity. Polymerem modifikovaný asfalt vyrobený vysokorychlostním míchacím zařízením se vyznačuje především tím, že se velmi rychle stabilizuje.

3.2 Konvenční míchací zařízení

Další způsob, jak přidat polymer do asfaltu, je chemicko-fyzikální způsob. Důležité při tomto postupu je přesné sladění surové ropy a polymeru. Postup je jednodušší, pokud se používají vždy stejné typy surové ropy. Stejně jako vakuový zbytek je i přidávaný polymer připravován tak, aby se v dalším průběhu v asfaltu na pohled rozpustil. Polymer se vpravuje použitím pomalu se otáčejících míchacích zařízení s velmi malým smykovým účinkem.

Tento postup je časově podstatně náročnější než způsob s použitím vysokorychlostního míchacího zařízení, protože asfalty potřebují výrazně delší dobu pro stabilizaci. Nehrozí zde však nebezpečí zničení koloidního systému působením vyšších smykových sil.^[5]

3.3 Vlastnosti

Podle hlavního účelu použití, tedy pro stavbu asfaltových silnic, jsou pro praxi odvozeny následující důležité skupiny vlastností asfaltu modifikovaného polymery:

- Konzistence pro střední užitné teploty;
- Konzistence pro zvýšené užitné teploty;
- Koheze;
- Stálost konzistence.

K dalším zkouškám potom patří bod vzplanutí, hustota nebo rozsah plasticity. Další vlastnosti, jako je adheze a konsolidace, se potom stanovují zkouškami směsí asfaltu s kamenivem.

Z důvodů získání zkušeností pro další vývoj se potom vyhodnocují i metody stanovení komplexního modulu ve smyku a fázového úhlu pomocí dynamického smykového geometru, stanovení modulu tuhosti za ohybu pomocí průhybového trámečkového geometru nebo deformační energie silovou duktilitou při různých podmínkách zkoušení.

4 METODY ZKOUŠEK

Výroba, kvalita a způsob jejího sledování je v silničním stavitelství, stejně jako u ostatních technických oborů, sledováno prostřednictvím ČSN. Členství ČR v EU bylo podmíněno také sjednocením technických norem. Zahájení sjednocování EN v Evropě se datuje již od roku 1990. Od 1. 4. 1997 byla Česká republika řádným členem Evropského výboru pro normalizaci (CEN), který se zabýval zohledněním místních a klimatických podmínek, surovin a technických zkušeností, které byly specifikovány ve formě kategorií, a ty potom zpracovány v národních přílohách zohledňujících místní podmínky. Překlad nových EN financoval stát. Finančními zdroji bylo MD ČR – Projekt přejímání EN pro pozemní komunikace a Výzkumné projekty, ČNI – Vlastní převod EN do ČSN a SFDI společně se Sdružením pro výstavbu silnic Praha – Provádění srovnávacích zkoušek. Projekt koordinoval do roku 2005 SILMOS, s. r. o. a od roku 2006 je to firma Pragoprojekt, a. s.

Evropské normy pro asfaltové směsi byly v naší republice zaváděny postupně. Dne 15. 5. 2006 byly EN vydány v anglickém znění a následovalo 21 měsíců přechodného období. Od 1. 3. 2008 pak došlo k plnému zavedení a zrušení konfliktních národních předpisů.

Z „evropského třídění“ asfaltových pojiv podle ČSN EN 14023, které zavádí jednotné značení, v němž zlomek značí rozsah penetrace a číslo za pomlčkou znamená minimální bod měknutí, lze získat základní představu o výkonnosti pojiva, ať již firmy své výrobky uvádí na trh pod jakýmkoli obchodním názvem (MOFALT SMA 65 Extra PMB 45/80-60 od Parama, STARFALT od OMV).

4.1 Konzistence pro střední užité teploty

Konzistence pro střední užité teploty je zjišťována penetrací jehlou při 25 °C podle ČSN EN 1426. Vzorek asfaltu se nalije do zkušební nádoby, ochladí se na 25 °C, a temperuje se ve vodní lázni penetrometru (Obrázek 4). Poté se provedou nejméně tři stanovení vpičem kalibrované penetrační jehly zatížené 100 g po dobu 5 s z těsné vzdálenosti nad povrchem asfaltu (Obrázek 5). Výsledkem zkoušky je aritmetický průměr všech platných stanovení, jejichž nejvyšší a nejnižší rozdíl hodnot nesmí překročit daný limit.



Obrázek 4 Penetrometr



Obrázek 5 Penetrační jehla

4.2 Konzistence pro zvýšené užité teploty

Konzistence pro zvýšené užité teploty musí vyhovět požadavkům bodu měknutí, který se stanovuje metodou Kroužek – kulička podle ČSN EN 1427 (Obrázek 6). Nahřátý asfalt se nalije do kroužků s malým přebytkem (Obrázek 6a,b), který se po ochlazení zarovná s okrajem kroužků nahřátým nožem (Obrázek 6c). Kroužky se vloží ve vycentrováných prstencích do stojanu s teploměrem (Obrázek 6d) a ponoří se do kádinky s destilovanou vodou (Obrázek 6e), kde se i s kuličkami vyteperují na 5 °C. Na automatickém přístroji

se zvolí požadovaný rozsah teplot podle předpokládaného bodu měknutí, kuličky se umístí do středu prstenců a kádinka se postaví na topnou desku přístroje (Obrázek 6f).

Rychlost ohřevu je $5 \pm 0,5$ °C. Kuličky se zvyšující se teplotou protlačí změkklý asfalt. Po dosednutí kuliček na spodní destičku dojde k protnutí kontrolního paprsku a teplota je automaticky zaznamenána (Obrázek 6g). Rozdíl hodnot je omezen limitem a výsledkem je aritmetický průměr obou stanovení (Obrázek 6h).



a



b



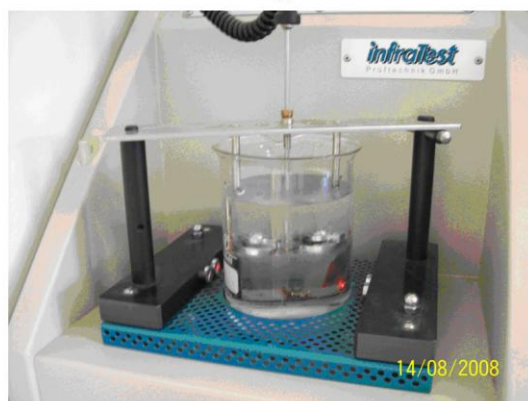
c



d



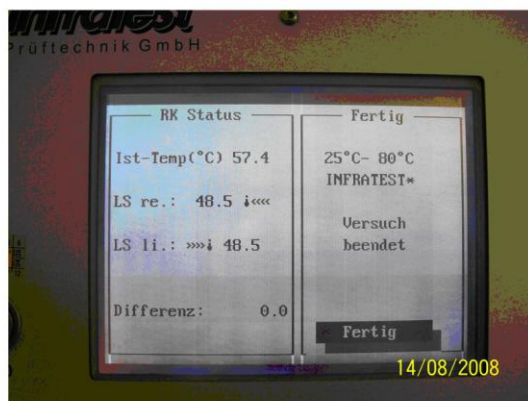
e



f



g



h

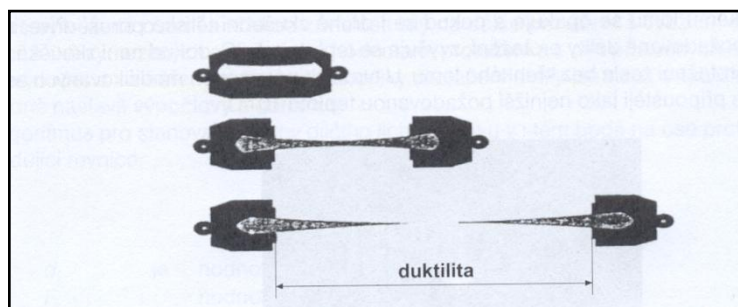
Obrázek 6. Provedení metody Kroužek – kulička dle ČSN EN 1427

4.3 Koheze

Vlastnost koheze je nejjednodušším nástrojem pro rozlišení polymerem modifikovaných asfaltů od běžných silničních asfaltů. Existují tři různé metody zkoušení: silová duktilita (ČSN EN 13589), zkouška v tahu (ČSN EN 1387) a zkouška kyvadlem Vialit (ČSN EN 13588). Tyto metody postihují různé vlastnosti asfaltů modifikovaných polymerem a nepovažují se za rovnocenné. Volba metody závisí na konečném způsobu použití. Pro pojiva nátěrových technologií lze použít jen metodu koheze Vialit.

4.3.1 Silová duktilita

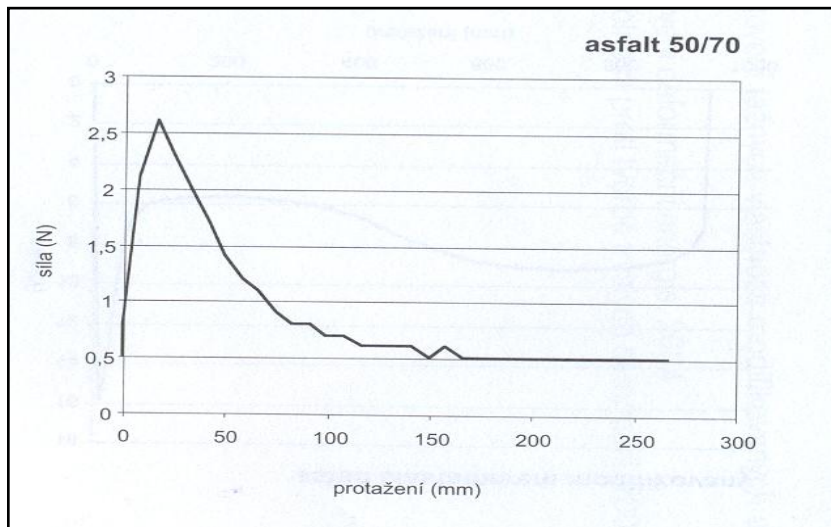
Vlastní provedení tahové zkoušky silové duktility je definováno jako protahování tvarovaného zkušební tělíska při definované zkušební teplotě a konstantní rychlosti do dosažení křehkého lomu (přetržení) nebo do dosažení protažení nejméně 1 333 % (400 mm). Zkušební zařízení je vybaveno snímači pro stanovení síly v tahu a elektronickou jednotkou zaznamenávající délku protažení v čase. Při zkoušce silové duktility se na základě zjištěného protažení a odpovídající tahové síly vypočítá deformační energie E_i [J].



Obrázek 7 Měření duktility

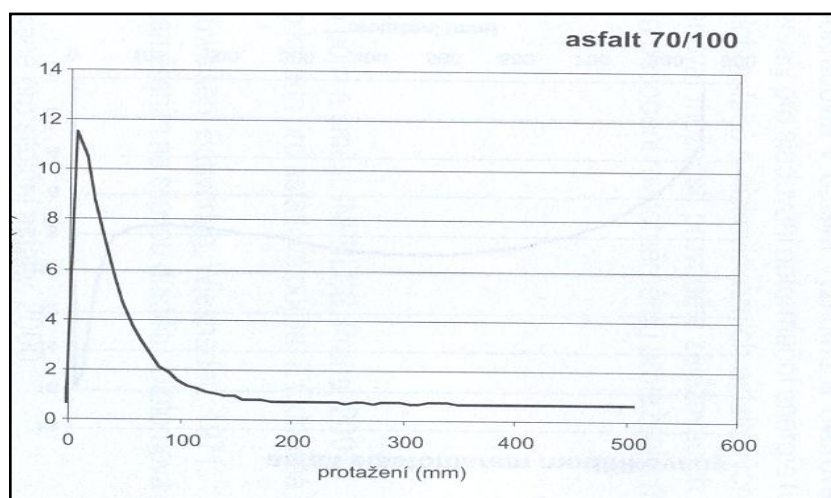
Při samotné zkoušce se připraví tři zkušební tělíska (Obrázek 7), která se po nalití horkého asfaltového pojiva nechají vychladnout. Potom se odstraní přebytečné asfaltové pojivo a tělíska se temperují ve vodní lázni. V duktilometru je zkušební tělísko protahováno konstantní rychlostí 50 mm/min při teplotě 5 °C až na délku protažení 400 mm. Zkouška, při níž dojde ke křehkému lomu se opakuje a pokud se i druhé zkušební tělíska poruší dříve, než je dosaženo minimální požadované délky protažení, zvyšuje se teplota o 5 °C, dokud není zkouška v předepsaném intervalu protažení zcela bez křehkého lomu. U tvrdších po-

lymerem modifikovaných asfaltových pojiv specifikace připouštějí jako nejnižší požadovanou teplotu 10 °C. Deformační energie E_i se stanovuje ze záznamů tahových křivek. ^[6]



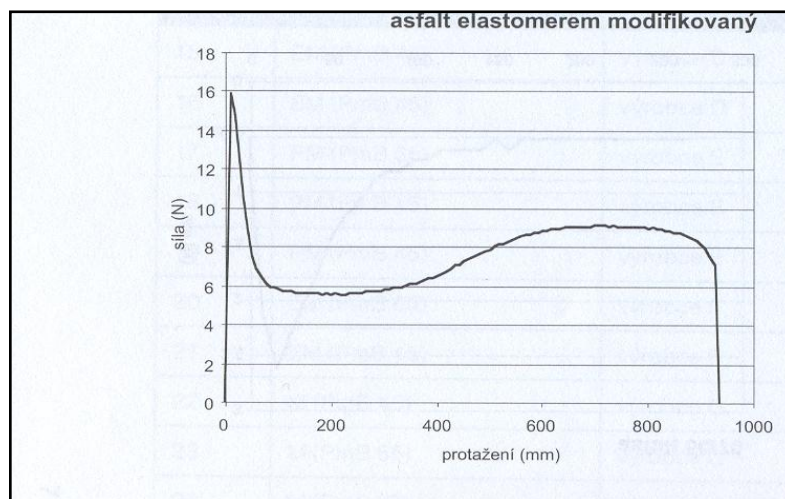
Obrázek 8 Tahová křivka asfaltu 50/70

Z grafického znázornění závislosti délky protažení a tahové síly vyplývá, že u běžných silničních asfaltů dochází v charakteristickém grafu (Obrázek 8 a 9) k rychlému a strmému nárůstu tahové síly a po dosažení maxima je patrný stejně rychlý pokles. ^[6]

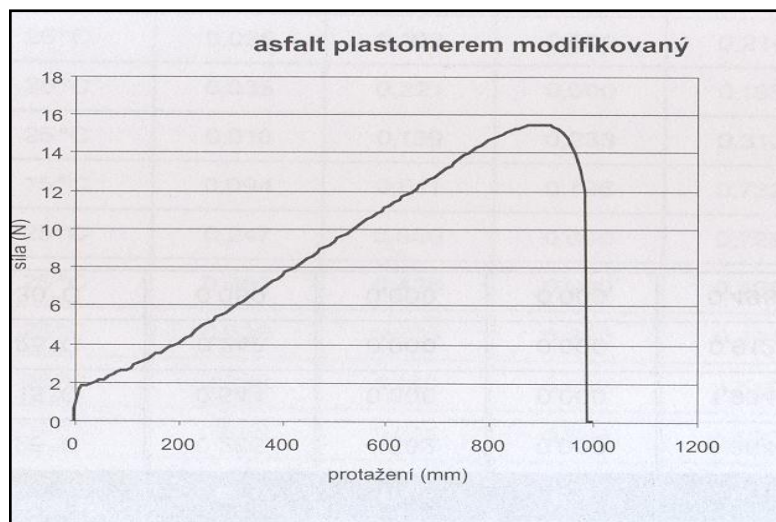


Obrázek 9 Tahová křivka asfaltu 70/100

Charakteristické grafy modifikovaných asfaltových pojiv se vyznačují strmým růstem v krátkém intervalu protažení a po dosažení jejího maxima pozvolným poklesem, který v některých případech může přecházet v opětovný mírný nárůst tahové síly (Obrázek 10 a 11). Pozvolný pokles tahové síly lze považovat za charakteristický jev modifikace asfaltového pojiva polymerem a je způsoben vyšší elasticitou.



Obrázek 10 Tahová křivka asfaltu s elastomerem



Obrázek 11 Tahová křivka asfaltu s elastomerem

Stanovení silové duktility se dnes z hlediska sledování vlastností a hodnocení kvality modifikovaných asfaltových pojiv stává jednou ze základních dynamicky orientovaných zku-

šebních metod. Stanovení a interpretace získaných výsledků je v porovnání s dalšími dynamickými zkouškami užitečného chování asfaltových pojiv (geometrie) jednodušší. Přesto i v případě této zkušební metody lze identifikovat řadu fyzikálních závislostí, které popisují složité chování asfaltového pojiva a grafické znázornění průběhu silové duktility takto získané slouží jako ukazatel pro základní určení, zda dané asfaltové pojivo je či není modifikované polymerem. ^[6]

4.3.2 Zkouška kyvadlem Vialit

V principu se podle této zkoušky nanáší na ocelovou desku s asfaltovou emulzí 100 zrn kameniva. Po vyštěpení a odpaření se ve zkušebním zařízení nechá na spodní stranu desky třikrát udeřit ocelovou koulí o váze 510 g pádem z výšky 500 mm. Počet zrn kameniva, které zůstaly přichyceny na ocelové desce je mírou koheze a adheze v % při zkušební teplotě. Tato zkouška prováděná při 5 °C dobře rozlišuje chování modifikovaných a nemodifikovaných emulzí.

4.4 Stálost konzistence

Stálost konzistence, neboli odolnost proti stárnutí zkoumá trvanlivost asfaltových pojiv a posuzuje se při krátkodobé zkoušce v otáčející se tenké vrstvě metodou RTFOT dle ČSN EN 12607-1. Tato určuje postup měření kombinovaných účinků tepla a vzduchu na tenkou pohybující se vrstvu asfaltu nebo asfaltového pojiva simulující stárnutí ve speciální peci (Obrázek 12) Další zkouška PAV nepřímo napodobuje stárnutí v provozních podmínkách po určité době provozu. V tlakové nádobě PAV se pojivo zahřívá na teplotu kolem 100 °C po dobu 20 hodin za tahu 2,53 MPa.

Sledovány jsou při tom vlastnosti změny hmotnosti, zbylé penetrace a zvýšeného bodu měknutí.



Obrázek 12 Tlaková nádoba PAV

4.5 Ostatní zkoušky

Pro specifikační účely bývá dále stanovován **bod vzplanutí** v otevřeném kelímku podle Clevelanda, **hustota**, **bod lámavosti** určený teplotou, při níž vrstva asfaltu o tloušťce 0,1 mm nanesená na ocelový plíšek je s ním současně ochlazována a namáhána intenzivním prohýbáním až vrstvička asfaltu praskne, **rozsah plasticity**, který je dán číselným rozdílem mezi bodem měknutí a bodem lámavosti podle Fraasse a další zkoušky tzv. informativních vlastností založených na nových metodách zkoušení, které se stále vyvíjejí a získaná data mohou napomoci při vývoji budoucích funkčních specifikací.

V průběhu roku 2006 byly zavedeny nové zkoušky podle evropské normalizace na DSR (dynamickém smykovém reometru) a BBR (průhybovém trámečkovém reometru). Kromě stávajících konvenčních zkoušek je na DSR (Obrázek 13 vlevo) prováděno stanovení horních kritických teplot, viskozity při nulovém smyku a ekvivalentních teplot. Na BBR (Obrázek 13 vpravo) jsou stanovovány dolní kritické teploty měřením tuhosti v tahu za ohybu.

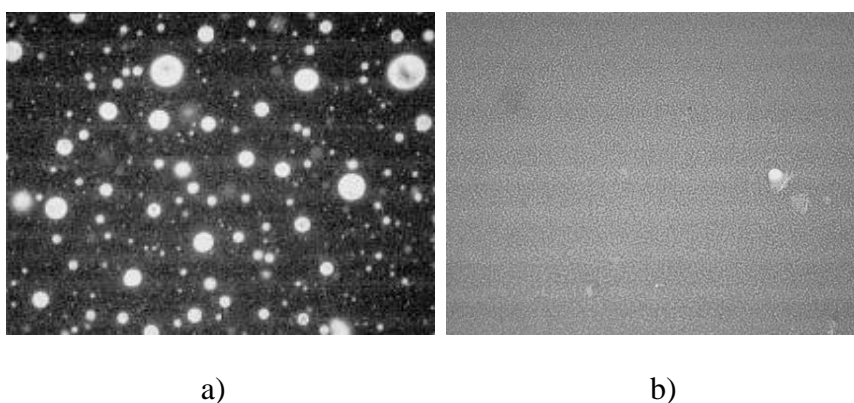


Obrázek 13 vlevo: DSR; vpravo: BBR

5 MODIFIKOVANÁ POJIVA

Společnost Stavby silnic a železnic je součástí francouzské firmy Eurovia, která je členem skupiny VINCI, nejsilnějšího stavebního koncernu v celosvětovém měřítku. Z ředitelství SSŽ, a. s. byla vyčleněna organizace Eurovia Services, s. r. o., jejíž technický úsek má za úkol aktivní zavádění nových technologií na český stavební trh. Po asfaltových směsích jsou požadovány stále lepší mechanické vlastnosti, a to vedlo k rozšíření používání asfaltů modifikovaných na bázi polymerů.

Od prostého mechanického vmíchání polymerní přísady do asfaltu se v současné době přechází k modifikačním polymerům chemicky zesíťovaným, jejichž příznivé účinky jsou podstatně výraznější. Výroba chemicky zesíťovaných asfaltů, splňujících přísné požadavky norem, je u SSŽ zavedena od roku 2004. Výsledná mikrostruktura pojiva je velmi homogenní a jemná. Obě fáze nejsou ve fluorescenčním mikroskopu prakticky rozlišitelné. (Obrázek 14a, 14b)^[7]



*Obrázek 14 Asfalt s 5% SB a) mechanické vmíchání;
b) chemické zesíťování*

5.1 Typy výrobků

Skupinové označení pro modifikované asfaltu navržené, vyráběné a používané firmou Eurovia je POLYBITUME a toto označení je registrovaná obchodní značka.

- POLYBITUME E – pojiva vyrobená chemickým zesíťováním pojiva modifikovaného eleastomerem SBS. Při vyšším dávkování polymeru pak vzniká POLYBITUME EX – vysoce modifikované pojivo vyrobené mícháním silničního asfaltu s eleastomerem a chemicky zesíťované. Tento typ pojiva má vysokou kohe-

zi zejména za vyšších provozních teplot, vysokou schopnost protažení i při nízkých teplotách, vynikající odolnost proti trvalým deformacím, vysokou přilnavost a velmi dobrou skladovatelnost.

- POLYBITUME S – pojiva vyrobená rozředěním koncentrátu modifikovaného asfaltu získaného chemickým zesíťováním při modifikaci eleastomery nebo jejich přímou výrobou v příslušné koncentraci polymeru.
- POLYBITUME P – modifikovaná pojiva získaná smísením silničních asfaltů s polymerem typu plastomer. POLYBITUME P je dále využíván jako vstupní surovina pro výrobu kationaktivních asfaltových emulzí EMULVIA TAC P, který je využíván pro spojovací postřiky a EMULVIA GRIP P, který je využíván pro kalové zákryty a mikrokoberce pro vozovky všech TDZ (tříd dopravního zatížení).

Volba vhodného typu pojiva se potom provádí podle účelu použití. Pojiva modifikovaná eleastomery se vyznačují jejich schopností velkého protažení. Chemicky zesíťovaná pojiva mají příznivé chování za nízkých teplot a pojiva modifikovaná plastomery jsou doporučována, je-li zapotřebí velká soudržnost a odolnost proti trvalým deformacím za vyšších provozních teplot.

Výroba probíhá v Emulzní a modifikační stanici Kolín.

5.2 Výroba modifikovaných asfaltů

V modifikační stanici na výrobu asfaltů modifikovaných polymery jsou dva reaktory o objemu 7 m³. Do reaktoru č. 1 se čerpadlem přivede běžný silniční asfalt (Obrázek 15) a korečkovým dopravníkem se nadávkuje přesné množství polymeru. Z tohoto reaktoru se směs přečerpá přes filtr a „mlýnek“ (Obrázek 16a) do reaktoru č. 2. Výroba má kontinuální průběh, po vyprázdnění prvního reaktoru je tento už znovu připraven na další dávkování asfaltu a polymeru. V reaktoru č. 2 se modifikovaný asfalt mísí s benzotiazol-2-tiolem, který nahrazuje granulovanou síru a následně se znovu přes filtr a „mlýnek“ přečerpá do expedičních nádrží, kde po dobu cca 8 hodin probíhá zrání – chemické zesíťování. Při tom se uvolňuje sirovodík, který je přes filtrační sekce odvětráván. Výroba probíhá automaticky a řízena je přes programovací panel (Obrázek 16b). Ze skladovacích nádrží se takto modifikovaný asfalt přečerpává přímo do cisteren a expeduje.



Obrázek 15 Reakční nádrž



Obrázek 16 a) Filtr a koloidní mlýnek; b) řídicí a programovací panel

5.3 Výroba emulzí z modifikovaného asfaltu

Asfaltové emulze jsou směsi asfaltu a vody, ve kterých je asfalt velmi jemně rozptýlen. Tohoto jemného rozptýlení je dosaženo pomocí povrchově aktivních substancí – emulgátorů.

Voda se smísí s emulgátorem CECABASE, DINORAM, EMULSAMIN atd. (Obrázek 17). Bez emulgátoru by asfalt po smísení s vodou vypěnil. Modifikovaný asfalt a vodní fáze (voda+emulgátor) v přesně nadávkovaném poměru se mísí ve směšovači a vzniklá emulze je odváděna přes chladič do skladovacích nádrží.



Obrázek 17 Emulgátor

Emulze jsou potom používány pro nátěry – EMULTECH R, mechanizované výspravy (Obrázek 18) – EMULTECH T, spojovací postřiky při stavbě mostů – EMULTECH F, infiltrační postřiky u podkladních vrstev – EMULTECH IP nebo jako pojiva pro recykláty – EMULTECH P.



Obrázek 18 Distributor emulzí

6 ZÁVĚR

Polymery modifikované asfalty jsou dnes zcela běžným produktem. Jejich použití je mnohem širší, nežli je schopna obsáhnout tato práce. Značný význam mají nejen pro silniční stavitelství, ale i pro izolace a jiné obory stavitelství, jako jsou například střešní krytiny apod.

V 80. letech minulého století se na trhu k modifikaci asfaltů začaly dominantně prosazovat SBS, PE, SBR, EVA a jejich směsi. V počátku se jednalo pouze o mísení a rozpouštění těchto látek v asfaltu. Zlepšení vlastností takto modifikovaných asfaltů vycházelo z fyzikálně-mechanických vlastností použitého polymeru. Problémem však bylo udržení stability takto získané směsi. Koncem 80. let se proto na trhu začínají objevovat chemicky zesíťované silniční asfalty. Technologie úpravy spočívá v použití síry nebo jejích derivátů, např. thiokolových sloučenin, čímž dochází k vytvoření příslušných chemických vazeb mezi polymerem a asfaltem.

Princip používání síry k chemické modifikaci asfaltu vychází z její vyšší reaktivity oproti uhlíku v uhlíkovém řetězci a tím i ke zvýšení možnosti navázání (vytvoření sirného můstku) mezi tímto řetězcem a přidaným polymerem. Odstranění vedlejšího produktu, uvolňujícího se sirovodíku však vede k prodražení výroby.

Nejnovějším trendem při výrobě modifikovaných asfaltů je použití reaktivního elastomerního terpolymeru vyráběného pod značkou Elvaloy®RET, který je postaven na polymeraci tří monomerů – etylenu, butylakrylátu a glycidylmetakrylátu. Takto získaný etylen-glycidyl-akrylát v chemické vazbě s asfaltem způsobuje, že nedochází k separaci při skladování a pojivo je naprosto homogenní.

Polymery modifikované asfalty mají výrazně lepší vlastnosti. Při vyšších teplotách zvyšují tuhost, tedy i pevnost směsi. Při nízkých teplotách, kdy hrozí popraskání asfaltu je polymer ve směsi měkčí složkou, která zamezuje vzniku trhlin.

Stále se zvyšující automobilový provoz, zatížení vozovek těžkou nákladní dopravou, stoupající nároky na kvalitu a únosnost budovaných silnic a dálnic jen podtrhují nutnost výzkumu v oblasti pojiv pro silniční stavitelství a polymery se v tomto oboru prosazují opravdu významně.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VONK, W.C., HARTEMINK, R., SCHOLTEN, E.J. *Jaké vlastnosti stojí za globálním úspěchem asfaltových modifikátorů*. In AV.05: Konference asfaltové vozovky. 1. vyd. Brno: SILMOS s. r. o., 2005. s. 59–64. ISBN 80-903279-1-5.
- [2] *Petroleum.cz* [online]. 2007 [cit. 2009-01-04]. Dostupný z WWW: <http://www.petroleum.cz/slovník.aspx?pid=51>.
- [3] BLAŽEK, J, RÁBL, V. *Základy zpracování a využití ropy*. 2. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. 254 s. ISBN 80-7080-619-2.
- [4] VALENTIN, V.. *Trendy asfaltového trhu nejen v České republice*. Silnice železnice [online]. 2006, č. 3 [cit. 2009-01-04]. Dostupný z WWW: <http://www.silnice-zeleznice.cz/clanek/trendy-asfaltoveho-trhu-nejen-v-ceske-republice/>.
- [5] *Omv.cz* [online]. 2009 [cit. 2009-02-26]. Dostupný z WWW: http://www.omv.cz/portal/01/cz/kcxml/04_Sj9SPykssy0xPLMnMz0vM0Y_Qj4o3i_c1sPRw8ww1CnU0MXL39gmOt7TwBinFJmXobKIfiV9PgKWTd6ihY4iLk0moZ6iHcbyhUwghPZhSfgG49QQIF-v7euTnpup76wfoF-SGhkaUOyo-CAF4UkDU!/delta/base64xml/L3dJdyEvd0ZNQUFzQUMvNEIVRS9fN19NMDIIRk1VMI VBNDJHS0xTXzk4TQ!!.
- [6] VALENTIN, J., MONDSCHHEIN, P. *Poznátky z postupného zavádění zkoušky silové ductility*. In AV.05: Konference asfaltové vozovky. 1. vyd. Brno: SILMOS s. r. o., 2005. s. 65–75. ISBN 80-903279-1-5.
- [7] RACEK, I., FIEDLER, J., SVOBODA, F.. *Modifikovaná asfaltová pojiva vyráběná SSŽ*. In AV.05: Konference asfaltové vozovky. Brno: SILMOS s. r. o., 2005. s. 52–54. ISBN 80-903279-1-5.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

BSR	Bending Beam Rheometer, průhybový trámečkový reometr
CEN	Evropský výbor pro normalizaci
ČNI	Český normalizační institut
ČSN	Česká norma
DKT	Dolní kritická teplota
DSR	Dynamic Shear Rheometer, dynamický smykový reometr
EN	Evropská norma
EU	Evropská unie
EVA	Ethylen-vinylacetát
HKT	Horní kritická teplota
MDČR	Ministerstvo dopravy České republiky
NPD	No Performance Determined, Nepožaduje se
PMB	Polymer Modified Bitumen, Polymerem modifikovaný asfalt
PMB	Polymerem modifikovaný asfalt
REB	Russian Export Blend
RTFOT	Rolling Thin Film Oven Test, Tepelná stálost v tenké pohybuující se vrstvě
SBC	Styrenické blokové kopolymery
SBS	Styren-butadien-styren
SFDI	Státní fond dopravní infrastruktury
SHRP	Strategic Highway Research Program, Strategický dlouhodobý zkušební program složený z laboratorních testů a z testů ve skutečném provozu na dálniční síti USA
SSŽ	Stavby silnic a železnic
TBR	To Be Reported, Zaznamenat
TDZ	Třída dopravního zatížení

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Schéma vakuové destilace mazutu (1 – trubková pec, 2 – vakuová kolona, 3 – boční kolonky, 4 – parní ejektor, 5 – barometrický kondenzátor, 6 – hydraulická uzávěrka, P – pára, V – chladicí voda)	9
Obrázek 2 Granule SBS	20
Obrázek 3 Princip koloidního mlýnu	21
Obrázek 4 Penetrometr	24
Obrázek 5 Penetrační jehla	24
Obrázek 6. Provedení metody Kroužek – kulička dle ČSN EN 1427	26
Obrázek 7 Měření duktility	27
Obrázek 8 Tahová křivka asfaltu 50/70	28
Obrázek 9 Tahová křivka asfaltu 70/100	28
Obrázek 10 Tahová křivka asfaltu s elastomerem	29
Obrázek 11 Tahová křivka asfaltu s elastomerem	29
Obrázek 12 Tlaková nádoba PAV	31
Obrázek 13 a) DSR; b) BBR.....	32
Obrázek 14 Asfalt s 5% SB a) mechanické vmíchání;	33
Obrázek 15 Reakční nádrž	35
Obrázek 16 a) Filtr a koloidní mlýnek; b) řídicí a programovací panel	35
Obrázek 17 Emulgátor	36
Obrázek 18 Distributor emulzí	36

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Hustota při 15 °C a obsah heteroatomů vybraných druhů ropy.....	10
Tabulka 2 Obsah heteroatomů v různých frakcích vybraných druhů ropy.....	11

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: PŘÍKLAD VYBRANÝCH TŘÍD PRO POJIVO PMB 45/80-60

Příloha P II. SPECIFIKACE PMB V ČR

PŘÍLOHA P I: PŘÍKLAD VYBRANÝCH TŘÍD PRO POJIVO PMB

45/80-60 DLE ČSN EN 14023

Požadavek	Vlastnost	Metoda zkoušení	Jednotka	Vybraná třída
Konzistence pro střední užité teploty	Penetrace při 25°C	EN 1426	0,1 mm	45-80 (třída 4)
Konzistence pro zvýšené užité teploty	Bod měknutí	EN 1427	°C	≥60 (třída 6)
Koheze	Silová duktilita (protahování při nízké rychlosti) nebo	EN 13703 S následnou EN 13589	J/cm ²	≥2 při 5°C (třída 3)
	Zkouška v tahu při 5°C (protahování při vysoké rychlosti)	EN 13703 S následnou EN 13589	J/cm ²	-
	Zkouška kyvadlem Vialit	EN 13588	%	-
Stálost (odolnost proti stárnutí EN 12607-1 nebo -3)	Změna hmotnosti		%	≤0,5(třída 3)
	Zbylá penetrace	EN 1426	°C	≥50(třída 5)
	Zvýšení bodu měknutí	EN 1427	°C	≤8(třída 2)
Jiné neregulované vlastnosti	Bod vzplanutí	EN ISO 2592	°C	≥235(třída3)
	Bod lámavosti	EN 12593	%	≤-10(třída5)
	Vratná duktilita při 25°C	EN 13398	%	≥50(třída 5)
	Vratná duktilita při 10°C	EN 13398	°C	NPD (třída0)
	Rozsah plasticity	Čl. 5.1.9.	°C	TBR (třída 1)
	Skladovací stabilita Rozdíl bodu měknutí	EN 13399 EN1427	0,1 mm	≤5 (třída 2)
	Skladovací stabilita Rozdíl v penetraci	EN 13399 EN1426	°C	TBR (třída 1)
	Pokles bodu měknutí Po EN 12607-1 či -3	EN 1427		NPD (třída0)
	Vratná duktilita při 25°C Po EN 12607-1 či -3	EN 13398	%	≥50(třída 4)
	Vratná duktilita při 10°C Po EN 12607-1 či -3	EN 13398	%	NPD (třída0)

PŘÍLOHA P II. SPECIFIKACE PMB V ČR DLE ČSN 14023

Požadavek	Vlastnost	Metoda zkoušení		Specifikace druhu PMB				
				10/40-65	25/55-55	25/55-60	25/55-65	45/80-50
Konzistence pro střední užité teploty	Penetrace při 25°C	EN 1426	0,1 mm	10-40 třída 2	25-55 třída 3	25-55 třída 3	25-55 třída 3	45-80 třída 4
Konzistence pro zvýšené užité teploty	Bod měknutí	EN 1427	°C	≥65 třída 5	≥55 třída 7	≥60 třída 6	≥65 třída 5	≥50 třída 8
Koheze	Silová duktilita (protahování při nízké rychlosti) nebo	EN 13703 S následnou EN 13589	J/cm ²	≥2 při 10°C třída 6	≥1 při 5°C třída 4	≥1 při 5°C třída 4	≥1 při 5°C třída 4	≥1 při 5°C třída 4
	Zkouška v tahu při 5°C (protahování při vysoké rychlosti)	EN 13703 S následnou EN 13589	J/cm ²					
	Zkouška kyvadlem	EN 13588	J/cm ²					
Stálost (odolnost proti stárnutí EN 12607-1 nebo -3)	Změna hmotnosti		%	≤0,5 třída 3	≤0,5 třída 3	≤0,5 třída 3	≤0,5 třída 3	≤0,5 třída 3
	Zbylá penetrace	EN 1426	%	≥60 třída 7	≥60 třída 7	≥60 třída 7	≥60 třída 7	≥60 třída 7
	Zvýšení bodu měknutí	EN 1427	°C	≤8 třída 2	≤8 třída 2	≤8 třída 2	≤10 třída 3	≤8 třída 2
Jiné neregulované vlastnosti	Bod vzplanutí	EN ISO 2592	°C	≥235 třída 3	≥235 třída 3	≥235 třída 3	≥235 třída 3	≥235 třída 3
	Bod lámavosti	EN 12593	°C	≤-5 třída 3	≤-10 třída 5	≤-12 třída 6	≤-12 třída 6	≤-12 třída 6
	Vratná duktilita při 25°C	EN 13398	%	TBR třída 1	TBR třída 1	TBR třída 1	TBR třída 1	TBR třída 1
	Vratná duktilita při 10°C	EN 13398	%	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1
	Rozsah plasticity	Čl. 5.1.9.	°C	TBR třída 1	TBR třída 1	TBR třída 1	TBR třída 1	TBR třída 1

Jiné neregulované vlastnosti	Skladovací stabilita Rozdíl bodu měknutí	EN 13399 EN1427	°C	TBR třída 1	≤5 třída 3	≤5 třída 3	≤5 třída 3	≤5 třída 3
	Skladovací stabilita Rozdíl v penetraci	EN 13399 EN1426	0,1 mm	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1
	Pokles bodu měknutí Po EN 12607-1 či -3	EN 1427	°C	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1
	Vratná duktilita při 25°C Po EN 12607-1 či -3	EN 13398	%	TBR třída 1	TBR třída 1	TBR třída 1	TBR třída 1	TBR třída 1
	Vratná duktilita při 10°C Po EN 12607-1 či -3	EN 13398	°C	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1

(pokračování)

Požadavek	Vlastnost	Metoda zkoušení		Specifikace druhu PMB				
				45/80-55	45/80-60	60/105-45	60/105-70	120/200-40
Konzistence pro střední užitné teploty	Penetrace při 25°C	EN 1426	0,1 mm	45-80 třída 4	45-80 třída 4	60-105 třída 6	60-105 třída 6	120-200 třída 9
Konzistence pro zvýšené užitné teploty	Bod měknutí	EN 1427	°C	≥55 třída 7	≥65 třída 6	≥45 třída 9	≥70 třída 4	≥40 třída 10
Koheze	Silová duktilita (protahování při nízké rychlosti) nebo	EN 13703 S následnou EN 13589	J/cm ²	12 při 5°C třída 4	12 při 5°C třída 4	12 při 5°C třída 4	≥3 při 5°C třída 2	≥1 při 5°C třída 4
	Zkouška v tahu při 5°C (protahování při vysoké rychlosti)	EN 13703 S následnou EN 13589	J/cm ²					
	Zkouška kyvadlem	EN 13588	J/cm ²					

Stálost (odolnost proti stárnutí EN 12607-1 nebo -3)	Změna hmotnosti		%	≤0,5 třída 3	≤0,5 třída 3	≤0,5 třída 3	≤0,5 třída 3	≤0,5 třída 3
	Zbylá penetrace	EN 1426	%	≥60 třída 7	≥60 třída 7	≥60 třída 7	≥60 třída 7	≥60 třída 7
	Zvýšení bodu měknutí	EN 1427	°C	≤8 třída 2	≤8 třída 3	≤8 třída 2	≤10 třída 3	≤8 třída 2
Jiné neregulované vlastnosti	Bod vzplanutí	EN ISO 2592	°C	≥235 třída3	≥235 třída3	≥235 třída3	≥235 třída3	≥235 třída3
	Bod lámavosti	EN 12593	°C	≤-15 třída 7	≤-15 třída 7	≤-15 třída 7	≤-15 třída 7	≤-18 třída 8
	Vratná duktilita při 25°C	EN 13398	%	TBR třída 1	TBR třída 1	TBR třída 1	TBR třída 1	TBR třída 1
	Vratná duktilita při 10°C	EN 13398	%	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1
	Rozsah plasticity	Čl. 5.1.9.	°C	TBR třída 1	TBR třída 1	TBR třída 1	TBR třída 1	TBR třída 1
	Skladovací stabilita Rozdíl bodu měknutí	EN 13399 EN1427	°C	≤5 třída 3	≤5 třída 3	≤5 třída 3	≤5 třída 3	≤5 třída 3
	Skladovací stabilita Rozdíl v penetraci	EN 13399 EN1426	0,1 mm	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1
	Pokles bodu měknutí Po EN 12607-1 či -3	EN 1427	°C	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1
	Vratná duktilita při 25°C Po EN 12607-1 či -3	EN 13398	%	TBR třída 1	TBR třída 1	TBR třída 1	TBR třída 1	TBR třída 1
	Vratná duktilita při 10°C Po EN 12607-1 či -3	EN 13398	°C	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1	NPD třída 1