



VÝVOJ A POSOUZENÍ CRMB POJIVA S VYUŽITÍM AKTIVOVANÉ JEMNĚ MLETÉ PRYŽE A NOVÉHO TYPU KATALYZÁTORU AKH

Zpracovali: Ing. Jan Valentin, Ph.D., Ing. Lucie Soukupová (Fakulta stavební ČVUT v Praze)

Souhrn

Problematika efektivního využití a zpracování odpadní pryže je průmyslem sledována již mnoho let. Jednou z oblastí potenciálního využití tohoto materiálu je modifikace asfaltových pojiv pro účely aplikací v silničním stavitelství. Tento způsob využití zejména drcené pryže je dlouhodobě znám a v řadě podob aplikován – dnes zpravidla jako materiál mechanicky drceného odpadu zrnitosti 0-2 mm nebo 0-4 mm. V minulosti se přitom takový materiál přidával jako příměs při výrobě asfaltové směsi do kompozitu kamenivo-asfalt, dnes se upřednostňuje téměř výhradně aplikace do asfaltového pojiva. Dlouhodobou problematikou přitom zůstává dostatečná homogenita modifikovaného pojiva (označeno dále CRMB). Důvodem je vulkanizovaný charakter pryže a přítomnost silných sírných vazeb, které v případě termického rozbití však mají za následek i významnou ztrátu pružnosti materiálu. Cílem aplikace pryže je přitom využít elasticity tohoto materiálu a přesto docílit dostatečné homogenity. Z tohoto důvodu se již více než 5 let v rámci FSv ČVUT v Praze hledají možnosti, jak vhodným principem drcení/mletí a současně aplikací vhodných přísad docílit kvalitativně vysoce hodnotného produktu, který bude mít po určitou dobu dobře zajištěnou stabilitu. Z hlediska pryžového materiálu se využívá spolupráce se společností Lavaris s.r.o. a společných výsledků ukončeného projektu TA02030639, kde byla rozvinuta nová řešení jemného mletí pryže s cílem získat tzv. aktivovaný jemně mletý pryžový granulát/prach. Na druhé straně jsou ověřovány možnosti další stabilizace či aktivace v rámci kompozitu asfalt-pryž s využitím převážně organických katalyzátorů, případně anorganické kyseliny PPA. V roce 2015 byl testován nový (dvousložkový) katalyzátor AKH, jehož přesnější specifikace z důvodu řešení duševní ochrany zatím nemůže být uvedena. Byla navržena řada variant CRMB pojiva s pryží a tímto katalyzátorem a provedeny standardní empirické a následně i funkční zkoušky s cílem posoudit chování, viskozitu i homogenitu nového typu asfaltového pojiva.

Oblast použití

CRMB pojiva představují variantu mezi klasickým silničním asfaltem a polymerem modifikovanými asfalty (PMB). Využití těchto pojiv je účelné především tam, kde očekáváme vyšší užitné chování asfaltových vozovek, aplikace PMB však technicky a ekonomicky není opodstatněná. Rozvíjené varianty CRMB pojiv by měly mít takový charakter, že budou mít stálou kvalitu produktu, nebude docházet k jejich rychlé segregaci a nebudou vyžadovat dodatečná opatření či vybavení na obalovnách. Aplikovány jsou při teplotách a podmínkách obdobných těm pro PMB. Asfalty modifikované pryží jsou obecně známou technologií a to včetně jejich využití v asfaltových směsích. V ČR již byla realizována řada úseků pozemních komunikací, kde asfaltové směsi s takovým pojivem byly použity. Přidanou hodnotou výsledků řešení provedené studie je celkové zlepšení kvality CRMB produktu, který by měl být vyráběn průmyslově jako tzv. ready-to-use asfaltové pojivo s možností zpracovat až 15 %-hm. mleté pryže. Využitelnost v této podobě je ve všech typech asfaltových směsí a výsledek může být aplikován buď výrobcem asfaltového pojiva, nebo výrobcem asfaltové směsi.

Metodika a postup řešení

S ohledem k poznatkům ukončeného řešení projektu TA02030639, na který se v CESTI navazuje, byla využita jako vstupní báze asfaltová pojiva 50/70 a 70/100. Pro tato pojiva jsou dlouhodobě sledovány všechny potřebné charakteristiky. Souběžně s tím byl ve spolupráci se společností Lavaris s.r.o. a VŠCHT Praha identifikován binární katalyzátor pracovně označený AKH. Tento katalyzátor je chemicky popsán a podrobně otestován (není předmětem řešení aktivity v CESTI). Na základě této skutečnosti byl vymezen soubor variant CRMB pojiv. Pro jejich výrobu se standardní směsná odpadní pryž (resp. granulát velikostí 0-6 mm) upravila vysokorychlostním mletím s částečnou aktivací takto získaného materiálu. Jednou z charakteristik této aktivace je i velmi členitá struktura povrchu pryžových částic, což je

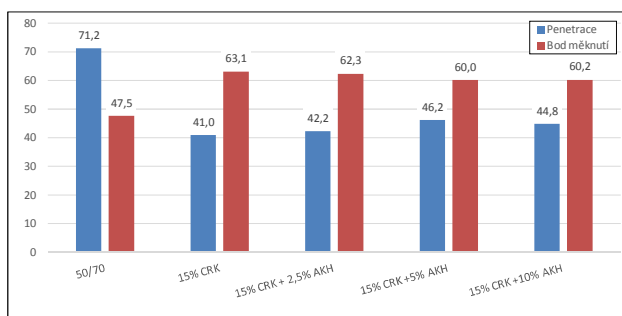
ochráněno příslušným užitným vzorem. Obvyklá velikost částic je 0,0-0,8 mm, přičemž testovány jsou i další varianty, včetně aplikace jiného typu katalyzátoru (K1) nebo anorganické kyseliny PPA. Mletá aktivovaná pryž byla v asfaltovém pojivu přidávána v množství 10-15 %-hm. pojiva, přičemž k vmíchání dochází při teplotě 170-180 °C s dobou míchání minimálně 30 minut při otáčkách > 400 ot./min. Navrženo a testováno bylo 12 variant CRMB pojiva.

Pro vlastní ověřování charakteristik CRMB pojiva byla zvolena sada empirických a funkčních charakteristik. Empirické zkoušky tvoří: stanovení bodu měknutí (ČSN EN 1427), stanovení penetrace jehlou (ČSN EN 1426), stanovení vratné duktility při teplotě 25 °C (ČSN EN 13397), zkouška skladovací stability (ČSN EN 13399). Posuzované funkční charakteristiky představuje: stanovení komplexního smykového modulu G^* a fázového úhlu δ při 60 °C a při 40 °C, oscilační zkouška frekvenční sweep pro stanovení G^* a δ , zkouška opakovaného namáhání a odlehčení (MSCR) dle ČSN EN 16659 a stanovení dynamické viskozity (ČSN EN 13302).

Výsledky

Dále jsou s ohledem k rozsahu provedených měření prezentovány jen některé výsledky.

Hodnoty penetrace jsou dobře vyrovnané, přičemž nejnižší hodnoty je docíleno v případě pojiva s nejjemnější pryží a současně nejnižší koncentrací aktivačního katalyzátoru. Paradoxně nejvyšší hodnotu pak vykázalo pojivo, kde bylo stejné množství chemického katalyzátoru, avšak byla použita mletá pryž velikosti 0,0-0,8 mm v množství 10 %. Na druhé straně tato skutečnost není nijak překvapivá, pokud vezmeme v potaz, že přítomnost pryže v pojivu snižuje vždy penetraci a tento pokles se zvyšuje s aplikovaným množstvím. Z hlediska množství použitého aktivačního katalyzátoru nebyla pozorována jednoznačná závislost.



Obr. 1 Vliv množství aktivačního katalyzátoru na penetraci a bod měknutí.

V případě bodu měknutí přítomnost drcené či mleté pryže vede k zvýšení hodnoty této charakteristiky,

kteřá v porovnání se vstupním pojivem může vést k nárůstu až o 15 °C. Ani v tomto případě se neprokázala jednoznačná závislost mezi množstvím aktivačního katalyzátoru a hodnotou bodu měknutí. Do jisté míry se tento poznatek promítá i do hodnoty penetračního indexu, který při porovnání vlivu pryže stejné zrnitosti (vč. stejného množství a různé koncentrace aktivačního katalyzátoru) nevede k žádné změně penetračního indexu.

Důležitým hlediskem je bezesporu skladovací stabilita, která představuje jednu ze slabín CRMB pojiv. V tomto směru se ukazuje několik poznatků:

- Nefunguje řešení s 2,5 % katalyzátoru.
- Nefunguje řešení, kdy se aplikuje pryž s širším zrnitostním intervalem nebo s velmi jemně mletou pryží do velikosti 0,5 mm.
- Velmi dobře funguje použití až 10 % katalyzátoru, přičemž obdobně v tomto směru měl dobré výsledky CRMB kompozit, kde se katalyzátor nahradil kyselinou PPA. Existují tak varianty skladově stabilního pojiva.
- Při porovnání varianty přimíchání katalyzátoru při procesu mletí nebo odděleně při výrobě CRMB pojiva nebyl sledován rozdíl v hodnotách výsledných charakteristik. Ukazuje se pouze, že při aplikaci 5 % katalyzátoru nevede kombinace použití takto upravené a přísadou doplněné mleté pryže přidávané v množství 10 % do asfaltového pojiva ke skladově stabilnímu produktu.

Tab. 1 Výsledky dynamické viskozity.

Sledované pojivo	Dynamická viskozita @ 6,8 s ⁻¹	
	@135°C [Pa.s]	@150°C [Pa.s]
50/70	0,45	0,27
15% CR _{0,3-0,5} +10% AKH	2,69	1,88
15% CR _{0,3-0,5} + 2,5% AKH	3,26	2,21
15% CR _K	4,48	3,18
15% CR _K +10% AKH	3,90	2,89
15% CR _K +5% AKH	4,26	3,39
15% CR _K + 2,5% AKH	4,94	3,75
10% CR _K + 2,5% AKH	1,86	1,20
15% CR _{0,0-0,8} + 10% AKH	3,70	2,56
15% CR _{0,5-0,8} + 10% AKH	2,74	1,85
15% ARP5AK _{0,0-0,8}	5,08	4,40
10% ARP5AK _{0,0-0,8}	2,30	2,02
70/100 + 15% CR _K + PPA	4,51	3,32

V současnosti intenzivně diskutovaná zkouška opakovaného namáhání a odlehčení vzorku asfaltového pojiva při různých úrovních působícího napětí se považuje za nejvhodnější metodu ověření deformačních charakteristik asfaltového pojiva v oboru vyšších teplot. Uvedené platí zejména pro

polymery modifikovaná asfaltová pojiva, kam lze ve své podstatě CRMB zařadit taktéž, ačkoli se nejedná přímo o pojivo typu PMB. Klíčovým ukazatelem přitom je nevratná smyková poddajnost (J_{nr}) stanovená po zatížení napětím 0,1 kPa a 3,2 kPa při zvolené teplotě, která v případě posuzovaných variant asfaltových pojiv byla 60 °C.

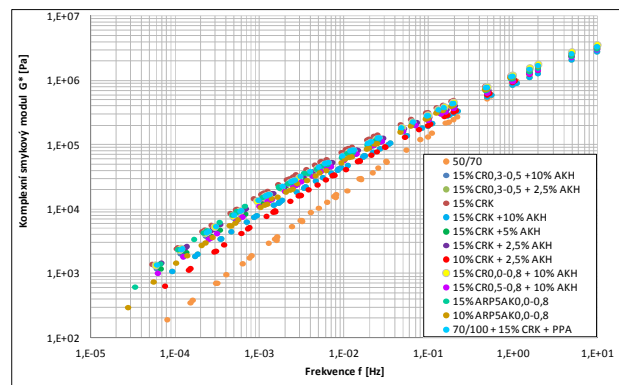
Tab. 2 Výsledky zkoušky MSCR posuzovaných CRMB pojiv.

Sledované pojivo	3,2kPa		
	Přetvoření [-]	Elastické zotavení [%]	J_{nr} [kPa ⁻¹]
50/70	191,020	0,016	5,969
15% CR _{0,3-0,5} +10% AKH	27,155	5,955	0,849
15% CR _{0,3-0,5} + 2,5% AKH	19,612	7,178	0,613
15% CR _K	19,1015	9,455	0,597
15% CR _K +10% AKH	28,552	7,901	0,892
15% CR _K +5% AKH	23,0335	9,218	0,720
15% CR _K + 2,5% AKH	17,062	11,841	0,533
10% CR _K + 2,5% AKH	43,279	3,271	1,352
15% CR _{0,0-0,8} + 10% AKH	23,531	7,339	0,735
15% CR _{0,5-0,8} + 10% AKH	26,009	7,222	0,813
15% ARP5AK _{0,0-0,8}	19,168	10,527	0,599
10% ARP5AK _{0,0-0,8}	35,108	5,164	1,097
70/100 + 15% CR _K + PPA	23,009	8,428	0,719

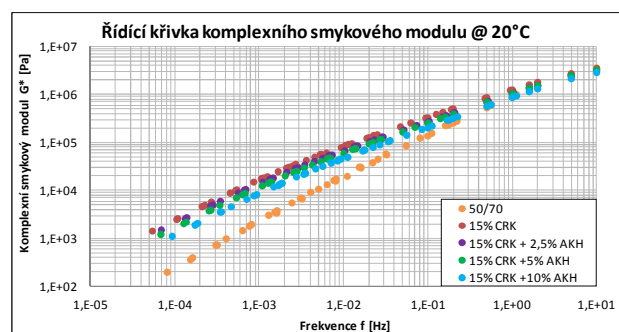
Dle výsledků tabulky 2 se nejlépe chovají varianty asfaltového pojiva, kde není zastoupen žádný katalyzátor, či jeho podíl nepřesahuje 2,5 %-hm. Je zde patrné, že se vzrůstajícím množstvím katalyzátoru se zvyšuje i hodnota J_{nr} . V případě přísady PPA se neprojevuje tak výrazný účinek a v zásadě výsledek odpovídá účinku 5 %-hm. katalyzátoru. Dále je patrné, že množství drcené pryže má vliv na hodnotu nevratné smykové poddajnosti a vyšší množství vede k lepším deformačním charakteristikám. Oproti tomu zrnitost mechanicky aktivované mleté pryže nemá z pohledu zkoušky MSCR v zásadě žádný vliv.

Z hlediska vyhodnocení charakteristiky komplexního smykového modulu je pokročilou analýzou dat oscilační zkoušky s posouzením deformačního chování asfaltového pojiva např. v intervalu teplot 20-60 °C s frekvencemi zatížení z intervalu 0,1-10 Hz aplikace principu superpozice času a teploty se vztahením všech naměřených hodnot k jedné zvolené teplotě, která v případě zde prezentovaných výsledků je 20 °C. Díky této skutečnosti lze dobře a přehledně posoudit deformační účinky jednotlivých pojiv ve velmi širokém intervalu frekvencí, čímž je možné interpretovat různé účinky dopravního zatížení a intenzit, které na materiál v konstrukci vozovky působí. Grafické znázornění, které se v tomto

případě používá, se označuje master curve (řídící křivka).



Obr. 2 Řídící křivka komplexního smykového modulu při směrné teplotě 20°C.



Obr. 3 Řídící křivka komplexního smykového modulu při směrné teplotě 20°C (vliv množství katalyzátoru).

Závěr

Na základě provedených experimentálních analýz lze konstatovat, že nový typ aktivačního katalyzátoru má při volbě vhodného množství tohoto činidla přidávaného do kompozitu CRMB pojiva, jakož i při vhodně zvoleném typu jemně mleté mechanicky aktivované pryže, dobrý účinek na výsledné charakteristiky modifikovaného pojiva. Potvrzuje se přitom již v minulosti opakovaně potvrzený poznatek, že vyšší podíl mleté pryže v pojivu vede na jedné straně k vylepšení deformačních charakteristik materiálu, na straně druhé zhoršuje charakteristiku dynamické viskozity, což ale je předpokládaná závislost. Nepotvrdilo se nicméně, že by v tomto případě a při zvolené kombinaci s použitým aktivačním katalyzátorem nebylo možné docílit homogenního a tedy skladově stabilního produktu. Naopak, některé varianty vykazaly hodnoty, kdy rozdíl bodu měknutí po zkoušce skladovací stability nepřesáhl 3 °C. Jednoznačně však vyplynulo, že v porovnání s CRMB pojivem bez katalyzátoru po jeho přidání dochází ke zlepšení homogenity, především v případě, kdy je dávkováno 5-10 %-hm. tohoto činidla.