



Politechnika Świętokrzyska
Kielce University of Technology

POLITECHNIKA ŚWIĘTOKRZYSKA
WYDZIAŁ BUDOWNICTWA I ARCHITEKTURY

ROZPRAWA DOKTORSKA

Mgr inż. Marcin Podsiadło

Zastosowanie asfaltu modyfikowanego odpadowymi tworzywami sztucznymi do mieszanki mastyksowo-grysowej

**Use of waste plastic modified bitumen in the stone
mastic asphalt mixture**

Promotor: **Dr hab. inż. Grzegorz Mazurek, prof. PŚk**

Promotor pomocniczy: **Dr hab. inż. Przemysław Buczyński, prof. PŚk**

Kielce, 2025

Składam serdeczne podziękowania:

Promotorom

Panu dr hab. inż. Grzegorzowi Mazurkowi, prof. PŚk

Panu dr hab. inż. Przemysławowi Buczyńskiemu , prof. PŚk

Za wsparcie merytoryczne, poświęcony czas, uwagi i sugestie

Koleżankom i kolegom

Za pomoc i dobre słowo

Rodzinie i bliskim

Za cierpliwość, nieustanne wsparcie i motywację

SPIS WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ	7
STRESZCZENIE	8
ABSTRACT	10
1. WSTĘP.....	12
2. TEZA, CEL I ZAKRES ROZPRAWY	14
2.1. Teza rozprawy doktorskiej	14
2.2. Cel rozprawy doktorskiej	14
2.3. Zakres rozprawy doktorskiej.....	14
3. PRZEGLĄD STANU WIEDZY. WYBÓR MODYFIKATORA I METODY MODYFIKACJI	17
3.1. Cele stosowania dodatków i modyfikatorów asfaltu	17
3.2. Metody modyfikacji polimerami mieszanek mineralno-asfaltowych.....	19
3.3. Rodzaje polimerów	20
3.4. Produkcja i recykling polimerów	24
3.5. Przykłady zastosowania polimerów w mieszankach mineralno-asfaltowych	31
3.6. Podsumowanie przeglądu literatury	41
4. METODYKA BADAWCZA.....	45
4.1. Plan pracy.....	45
4.2. Badania asfaltów	49
4.2.1. Temperatura mięknięcia.....	49
4.2.2. Penetracja	50
4.2.3. Temperatura łamliwości wg Fraassa	51
4.2.4. Indeks Penetracji	52
4.2.5. Kohezja.....	52
4.2.6. Lepkość dynamiczna	53
4.2.7. MSCR.....	54
4.2.8. Ocena mikrostruktury asfaltu	57
4.2.9. Nawrót sprężysty	58
4.2.10. BBR	59
4.3. Badania mieszanek mineralno-asfaltowych.....	60
4.3.1. Zawartość wolnych przestrzeni	60
4.3.2. Odporność na deformacje trwałe.....	61
4.3.3. Wrażliwość na działanie wody i mrozu.....	62
4.3.4. Spływność lepiszcza.....	63
4.3.5. Odporność na spękania niskotemperaturowe wg normy PANK 4302.....	63

4.3.6. Propagacja pęknięcia w badaniu zginania próbki półwałcowej	64
4.3.7. Dynamiczny moduł sztywności metodami IT-CY oraz 4PB-PR	65
4.3.8. Badanie jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym.....	66
4.3.9. Odporność na zmęczenie w schemacie 4PB-PR	67
4.3.10. Odporność na pękanie niskotemperaturowe metodą TSRST	68
5. WYBRANE NARZĘDZIA I METODY STATYSTYCZNE	69
5.1. Minimalna ilość próbek.....	69
5.2. Metody planowania doświadczeń	70
5.2.1. Pierwszy plan eksperymentu – plan eksperymentu Placketta-Burmana	70
5.2.2. Drugi plan eksperymentu – plan centralny kompozycyjny zmodyfikowany za pomocą algorytmu „G-optymalne”	73
5.3. Miary tendencji centralnej i rozproszenia danych	77
5.4. Analiza wariancji	78
5.5. Ocena efektów przy użyciu wykresów Pareto efektów standaryzowanych.....	83
5.6. Testy porównań wielokrotnych.....	83
5.6.1. Test Tukeya	84
5.6.2. Test Gamesa-Howella	85
6. SELEKCJA PARAMETRÓW WEJŚCIOWYCH PROCESU MODYFIKACJI ASFALTU POLIMEREM ODPADOWYM.....	87
6.1. Charakterystyka stosowanych materiałów	87
6.1.1. Polimery odpadowe	87
6.1.2. Asfalty	89
6.2. Plan eksperymentu Placketta-Burmana.....	90
6.3. Proces modyfikacji asfaltu	91
6.4. Badania właściwości asfaltu	92
6.5. Wyniki badań	93
6.5.1. Temperatura mięknięcia	93
6.5.2. Penetracja	97
6.5.3. Indeks Penetracji	98
6.5.4. Temperatura łamliwości wg Fraassa	99
6.5.5. Kohezja.....	102
6.5.6. Lepkość dynamiczna	106
6.5.7. MSCR.....	110
6.5.8. Ocena mikrostruktury asfaltów	116
6.6. Statystyczna ocena efektów głównych.....	119
6.7. Selekcja zmiennych procesu modyfikacji asfaltu polimerami odpadowymi	132

6.8. Podsumowanie	139
7. OPTYMALIZACJA PROCESU MODYFIKACJI ASFALTU POLIMEREM ODPADOWYM	144
7.1. Zastosowane materiały	144
7.2. Drugi plan eksperymentu – plan centralny kompozycyjny zmodyfikowany za pomocą algorytmu „G-optymalne”	145
7.3. Badania właściwości asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym	146
7.4. Wyniki badań	146
7.4.1. Temperatura mięknięcia	146
7.4.2. Penetracja	150
7.4.3. Temperatura łamliwości wg Fraassa	154
7.4.4. Nawrót sprężysty	157
7.4.5. MSCR	160
7.4.6. BBR	170
7.5. Optymalizacja procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym	180
7.6. Wnioski	185
8. WERYFIKACJA WPŁYWU ASFALTU MODYFIKOWANEGO POLIMEREM ODPADOWYM NA WŁAŚCIWOŚCI MIESZANKI MASTYKSOWO-GRYSOWEJ	187
8.1. Plan badań	187
8.2. Projekt mieszanki mastykowo-grysowej	188
8.3. Wyniki badań bloku podstawowego	191
8.4. Wnioski	192
8.5. Korekta parametrów procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym	195
8.6. Określenie temperatury zagęszczania MMA zawierającej asfalt modyfikowany polimerem odpadowym	199
8.7. Wyniki badań bloku podstawowego	200
8.8. Wyniki badań bloku zaawansowanego	202
8.8.1. Odporność na spękania niskotemperaturowe	202
8.8.2. Propagacja pęknięcia w badaniu zginania próbki półwalcowej	203
8.8.3. Dynamiczny moduł sztywności	208
8.8.4. Badanie jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym	210
8.8.5. Odporność na zmęczenie	211
8.8.6. TSRST	214
8.9. Wnioski	215
8.10. Korekta składu asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym	217
8.11. Analiza wyników badań mieszanek mastykowo-grysowych	217

8.11.1. Badania bloku podstawowego	217
8.11.2. Badania bloku zaawansowanego	219
8.12. Podsumowanie wyników badań mieszanek mineralno-asfaltowych	229
9. WNIOSKI.....	231
BIBLIOGRAFIA.....	235
WYKAZ RYSUNKÓW	245
WYKAZ TABEL	249

SPIS WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

ang. – z języka angielskiego

AASHTO – ang. American Association of State Highway and Transportation Officers, Amerykańskie Stowarzyszenie Urzędników do spraw Autostrad Stanowych i Transportu; stowarzyszenie reprezentujące departamenty autostrad i transportu w 50 stanach Stanów Zjednoczonych Ameryki, Dystrykcie Kolumbii i Portoryko

BBR – ang. Bending Beam Rheometer, reometr zginanej belki

IUPAC – ang. International Union of Pure and Applied Chemistry, międzynarodowa organizacja standaryzująca i promująca jednolite nazewnictwo w chemii

J_{nr} – nieodwracalna część modułu podatności w badaniu MSCR

KTNPiP - Katalog Typowych Nawierzchni Podatnych i Półsztywnych

MMA – mieszanka mineralno-asfaltowa

MSCR – ang. Multiple Stress Creep Recovery, badanie cyklicznego pełzania z odprężeniem

PMA – ang. Polymer Modified Asphalt, asfalt modyfikowany polimerem/-ami

PMB – ang. Polymer Modified Bitumen, asfalt modyfikowany polimerem/-ami

PAV – ang. Pressure Aging Vessel, metoda laboratoryjnego starzenia długoterminowego asfaltu (starzenie eksploatacyjne)

R – procentowy nawrót w badaniu MSCR

RTFOT – ang. Rolling Thin Film Oven Test, metoda laboratoryjnego starzenia krótkoterminowego asfaltu (starzenie technologiczne)

SMA – ang. Stone Mastic Asphalt, mieszanka mineralno-asfaltowa o nieciągłym uziarnieniu; mieszanka mineralno-asfaltowa mastyksowo-grysowa

WT-2 2014 – Wymagania Techniczne GDDKiA – Nawierzchnie asfaltowe na drogach krajowych. WT-2 2014 – część I - Mieszanki mineralno-asfaltowe

STRESZCZENIE

Problem zagospodarowania tworzyw sztucznych dostrzegany jest na całym świecie. Zrównoważona gospodarka odpadami Unii Europejskiej promuje recykling materiałów w celu osiągnięcia neutralności klimatycznej. Niniejsza praca stanowi próbę zmniejszenia rangi tego problemu poprzez wykorzystanie odpadowych tworzyw sztucznych do budowy trwałych i ekologicznych dróg.

Większość odpadów tworzyw sztucznych, zarówno w Polsce, jak i Unii Europejskiej, nie zostaje jednak poddawana ponownemu przetwarzaniu, lecz jest składowana lub spalana. Polimery takie jak PET i PP są jednymi z najczęściej wytwarzanych polimerów odpadowych. W związku z tym polimery PET i PP zostały wybrane do modyfikacji właściwości asfaltu.

Część eksperymentalna składała się z trzech etapów. Etap nr 1 dotyczył doświadczeń wykonanych zgodnie z planem eksperymentu Placketta-Burmana, który był pierwszym planem eksperymentu wykorzystanym w niniejszej pracy. Celem jego implementacji była eliminacja nieistotnych czynników procesu modyfikacji asfaltu. Zmniejszenie liczby zmiennych umożliwiło efektywniejsze modelowanie w drugim planie eksperymentu, a także ograniczyło obszar poszukiwań rozwiązań optymalnych. Zauważono, że korzystnym będzie użycie kompatybilizatora, co implikowało jego obecnością w kolejnym etapie badań.

Etap nr 2 części eksperymentalnej podporządkowany był drugiemu planowi eksperymentu (plan centralny kompozycyjny zmodyfikowany za pomocą algorytmu „G-optymalne”). Uwzględniono w nim wpływ czterech zmiennych (temperatura mieszania, prędkość mieszania, zawartość polimeru, zawartość kompatybilizatora) na właściwości asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym. Wykonana wielokryterialna optymalizacja parametrów procesu modyfikacji umożliwiła maksymalizację korzyści wynikających z modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym w ramach określonych ograniczeń.

Trzeci etap części eksperymentalnej dotyczył weryfikacji wpływu asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym na właściwości mieszanki mastyksowo-grysowej. Kompleksowy zestaw badań, podzielony na blok podstawowy i zaawansowany, umożliwił określenie właściwości mechanicznych, klimatycznych i reologicznych mieszanki SMA 8 S KR3-4, takich jak m.in. odporność na koleinowanie, odporność na działanie wody i mrozu, odporność na zmęczenie, odporność na pękanie.

Wykonano badania pozwalające określić zgodność z wymaganiami WT-2 2014 dla łącznie pięciu mieszanek SMA 8 S KR3-4, które różniły się jedynie rodzajem zastosowanego lepiszcza. Do produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych wykorzystano asfalt drogowy 50/70, dostępny komercyjnie asfalt modyfikowany polimerami PMB 45/80-55 oraz trzy rodzaje asfaltu modyfikowanego przy użyciu polimerów odpadowych. Natomiast cztery spośród przygotowanych mieszanek mineralno-asfaltowych zostały poddane badaniom bloku zaawansowanego.

Słowa kluczowe: odpady tworzyw sztucznych, polimery odpadowe, asfalt modyfikowany polimerami odpadowymi, mieszanka mastykowo-grysowa, SMA, mieszanka mineralno-asfaltowa modyfikowana polimerami odpadowymi, optymalizacja

ABSTRACT

The problem of plastic waste management is recognized globally. The European Union's sustainable waste policy promotes material recycling in pursuit of climate neutrality. This dissertation aims to address this issue by utilizing waste plastics for the construction of durable and environmentally friendly roads.

However, most plastic waste in both Poland and the European Union is not recycled but instead landfilled or incinerated. Polymers such as PET and PP are among the most commonly generated plastic wastes. Therefore, PET and PP were selected for asphalt modification in this study.

The experimental section consisted of three stages. Stage 1 involved experiments conducted according to the Plackett-Burman experimental design, which was the first experimental plan applied in this study. The purpose of its implementation was to eliminate insignificant factors in the asphalt modification process. Reducing the number of variables enabled more efficient modeling in the second experimental design and also narrowed the scope for searching for optimal solutions. It was observed that the use of a compatibilizer would be beneficial, which justified its inclusion in the subsequent research stage.

Stage 2 of the experimental section was based on the second experimental design (a central composite design modified using the G-optimality algorithm). This stage considered the influence of four variables (mixing temperature, mixing speed, polymer content, and compatibilizer content) on the properties of asphalt modified with waste polymer. A multi-criteria optimization of the modification process parameters was performed, enabling maximization of the benefits derived from modifying asphalt with waste polymer within the established constraints.

The third stage of the experimental section focused on verifying the effect of waste polymer-modified bitumen on the properties of the mastic-asphalt mixture. A comprehensive experimental program, comprising both basic and advanced testing phases, enabled the determination of the mechanical, climatic, and rheological properties of the SMA 8 S KR3-4 mixture, covering resistance to rutting, moisture and frost damage, fatigue resistance, and crack resistance. Compliance with the WT-2 2014 requirements was assessed for five SMA 8 S KR3 4 mixtures, which differed solely in the type of binder used. The asphalt mixtures were produced using road bitumen 50/70, commercially available polymer-modified bitumen PMB 45/80-55, and three types of bitumen modified

with waste polymers. Four of the prepared asphalt mixtures were subjected to advanced block testing.

Keywords: plastic waste, waste polymers, plastic waste modified bitumen, Stone Mastic Asphalt, SMA, asphalt mixture modified with waste polymers, optimization

1. WSTĘP

Nieustanny ruch pojazdów kołowych powoduje destrukcję konstrukcji nawierzchni drogowych. W celu wydłużenia okresu eksploatacji warstw asfaltowych podejmowane są działania modyfikujące właściwości asfaltu oraz mieszanek mineralno-asfaltowych. Właściwości asfaltów mogą zostać zmodyfikowane przy użyciu takich modyfikatorów jak woski syntetyczne [1] czy polimery typu styren-butadien-styren (elastomery) [2]. Obecnie dostępne w Polsce gotowe asfalty modyfikowane uzyskują przewagę nad tradycyjnymi asfaltami drogowymi dzięki zastosowaniu kopolimeru SBS. Na całym świecie prowadzone są jednak badania nad użyciem innych substancji w celu poprawy parametrów mieszanek mineralno-asfaltowych [3]. Wykazano możliwość użycia odpadowego granulatu gumowego do wytwarzania mieszanek mineralno-asfaltowych [4, 5]. Środki powierzchniowo-czynne zwiększające adhezję asfaltu do kruszywa pozwalają na użycie kruszyw kwaśnych w MMA, jednocześnie oddziałując korzystnie na właściwości asfaltu [6, 7]. Wapno hydratyzowane umożliwia zwiększenie sztywności i odporności na powstawanie deformacji trwałych (kolein) [6, 8, 9].

Produkcja dużej ilości tworzyw sztucznych skłoniła badaczy do rozważenia możliwości ich wykorzystania do poprawy właściwości mieszanek mineralno-asfaltowych. Badania laboratoryjne zazwyczaj opierały się o modyfikację MMA jedną z dwóch metod „na mokro” lub „na sucho” [10]. Pierwsza z nich zakładała dodawanie polimeru do asfaltu, homogenizację a następnie wymieszanie z gorącym kruszywem. Druga metoda polegała na dodawaniu rozdrobnionych tworzyw sztucznych bezpośrednio do mieszanki mineralno-asfaltowej. Badania wykazały, że dodatek polietylenu umożliwia wzrost odporności na wysokie temperatury, w efekcie czego uzyskuje się wyższą stabilność wg Marshalla [11, 12]. W pracy [13] dodany do mieszanki mineralno-asfaltowej politereftalan etylenu w ilości 4% wagowo w stosunku do masy asfaltu spowodował spadek głębokości koleiny o 29% i wzrost modułu sztywności w 25°C o 13 % w stosunku do mieszanki referencyjnej. Badania [14] wykazały obniżenie temperatury łamliwości wg Fraassa odpowiedzialnej za właściwości niskotemperaturowe po modyfikacji asfaltu polichlorkiem winylu. Na podstawie wykonanych badań [15] stwierdzono, że polipropylen zwiększył przedział plastyczności asfaltu poprzez wzrost temperatury mięknienia, co wpływa pozytywnie na właściwości MMA w aspekcie odporności na powstawanie deformacji trwałych. Istotnymi parametrami mającymi

wpływ na właściwości asfaltu modyfikowanego polimerami może być również czas oraz temperatura mieszania [16]. Przeprowadzone badania [17, 18] wskazują również na możliwość wykorzystania mieszanin różnych materiałów polimerowych jak na przykład odpad gumowy z zużytych opon samochodowych i recyklowany politereftalan etylenu do budowy tanich i ekologicznych dróg.

Opublikowano prace [19, 20] w których zbadano zmianę właściwości kruszyw po pokryciu ich powierzchni polimerami. Tworząca się na powierzchni kruszywa powłoka tworzywa sztucznego zmniejszyła nasiąkliwość kruszywa. Obniżyła ona również wartość współczynnika Los Angeles będącego miarą odporności kruszywa na rozdrabnianie.

Modyfikacja asfaltu za pomocą tworzyw sztucznych może wywołać pewne problemy. Jednym z nich może być problem z rozproszeniem polimeru w matrycy asfaltowej [14]. W związku z tym konieczne jest takie dobranie parametrów technologicznych podczas produkcji asfaltów modyfikowanych, aby zapewnić maksymalne korzyści ze stosowania tworzyw sztucznych przy jednoczesnej minimalizacji ewentualnych niepożądanych efektów modyfikacji asfaltu. Ponadto istnieje realna potrzeba aplikacji polimerów odpadowych do asfaltów stanowiących lepsze stosowane do technologii WMA [21].

2. TEZA, CEL I ZAKRES ROZPRAWY

2.1. Teza rozprawy doktorskiej

Zastosowanie odpadowych materiałów polimerowych do modyfikacji asfaltów drogowych może przynieść wymierne korzyści w aspekcie właściwości reologicznych asfaltów oraz właściwości fizyko-mechanicznych mieszanek mineralno-asfaltowych. W związku z powyższym sformułowano następujące tezy:

1. Zastosowanie odpadowych tworzyw sztucznych pozwoli na uzyskanie ekwiwalentnego lepiscza w stosunku do tradycyjnie stosowanych asfaltów modyfikowanych polimerem.

2. Asfalt modyfikowany polimerem odpadowym nie spowoduje spadku odporności na czynniki klimatyczne w mieszance mastyksowo-grysowej.

3. Zastosowanie asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym do mieszanki mastyksowo-grysowej nie spowoduje spadku trwałości zmęczeniowej oraz nie obniży jej odporności na pękanie.

2.2. Cel rozprawy doktorskiej

Podstawowym problemem badawczym było określenie sposobu modyfikacji mieszanki mineralno-asfaltowej za pomocą polimerowego materiału odpadowego, które umożliwi uzyskanie korzystnych właściwości asfaltu oraz MMA w aspekcie jej odporności na działanie czynników klimatycznych i obciążenia spowodowanego ruchem pojazdów. Celem badań było przeprowadzenie złożonego procesu optymalizacji wielokryterialnej, dzięki któremu określono optymalne parametry procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym, pozwalające na uzyskanie zadowalających rezultatów w aspekcie właściwości mieszanki mineralno-asfaltowej.

2.3. Zakres rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska obejmuje dziewięć rozdziałów. Pierwsze dwa stanowią wprowadzenie do tematyki rozprawy i opis przeprowadzonych działań w celu rozwiązania problemu badawczego. Trzeci rozdział dotyczy przeglądu stanu wiedzy. Opisano w nim cele stosowania dodatków i modyfikatorów asfaltu. Na podstawie analizy literatury stwierdzono, że największe korzyści przynieść może modyfikacja mieszanek

mineralno-asfaltowych polimerami, zatem przedstawiono również metody modyfikacji mieszanek mineralno-asfaltowych polimerami a także systematykę polimerów. Scharakteryzowano produkcję i recykling polimerów syntetycznych w Polsce i Unii Europejskiej ze względu na występujący problem zagospodarowania odpadowych tworzyw sztucznych. Następnie przedstawiono przykłady zastosowania polimerów w mieszankach mineralno-asfaltowych. Opisano zwięźle powody zastosowania polimerów do modyfikacji mieszanek mineralno-asfaltowych. Przedstawiono krótki rys historyczny dotyczący modyfikacji asfaltów polimerami, wpływ najczęściej stosowanego w drogownictwie elastomeru SBS na właściwości asfaltu oraz opisano próby wykorzystania do modyfikacji właściwości asfaltów i mieszanek mineralno-asfaltowych trzech najczęściej wytwarzanych polimerów odpadowych. Zakończenie rozdziału trzeciego stanowi podsumowanie w którym, na podstawie dokonanego przeglądu literatury, uzasadniono wybór wykorzystanych w części badawczej polimerów i metody modyfikacji mieszanki mineralno-asfaltowej.

Rozdział czwarty zawiera opis planu pracy oraz wykorzystanych metod badawczych. Opisano badania dotyczące zarówno asfaltów, jak i mieszanek mineralno-asfaltowych, oraz przedstawiono odniesienia do odpowiednich norm badawczych.

W piątym rozdziale omówiono wybrane narzędzia i metody statystyczne zastosowane w niniejszej pracy. Przedstawiono miary statystyczne, które posłużyły do opisu wyników badań. Zaprezentowano dwa plany eksperymentu wykorzystane w części badawczej: eliminacyjny plan Placketta-Burmana oraz plan centralny kompozycyjny zmodyfikowany za pomocą algorytmu „G-optymalne”. Opisano również analizę wariancji, która umożliwiła ocenę istotności wpływu zmiennych na analizowane obiekty testowe, a także testy post hoc, dzięki którym określono występowanie różnic istotnych statystycznie pomiędzy grupami.

Rozdział szósty dotyczy badań wykonanych pod kontrolą planu eliminacyjnego Placketta-Burmana. Przeprowadzono analizę uzyskanych wyników przy pomocy narzędzi statystycznych oraz dokonano oceny wpływu poszczególnych efektów głównych na właściwości asfaltów modyfikowanych odpadowymi materiałami polimerowymi. Rozdział zakończono sformułowaniem wniosków dotyczących parametrów procesu modyfikacji asfaltu wymaganych dla kolejnego, bardziej rozbudowanego planu eksperymentu.

Siódmy rozdział stanowi część badawczą, w której na podstawie wcześniej przeprowadzonych analiz możliwe było ograniczenie liczby zmiennych niezależnych ujętych w drugim planie eksperymentu. Wykonane badania i analizy pozwoliły na określenie parametrów procesu modyfikacji uznanych za optymalne w aspekcie wybranych właściwości asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym, w ramach ustalonych ograniczeń.

W rozdziale ósmym zweryfikowano wpływ asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym na właściwości mieszanki mastyksowo-grysowej. Wprowadzono korekty umożliwiające uzyskanie pożądaných właściwości mieszanki mineralno-asfaltowej, których korzystny wpływ potwierdzono wynikami badań bloku podstawowego i zaawansowanego. Dokonano oceny mieszanki mineralno-asfaltowej zawierającej asfalt modyfikowany polimerem odpadowym zgodnie z wymaganiami zawartymi w WT-2 2014. Rozdział zakończono krótkim podsumowaniem.

Ostatni, dziewiąty rozdział zawiera wnioski z przeprowadzonych badań i analiz. Przedstawiono w nim również kierunki dalszych badań. Zakończenie rozprawy stanowi baza bibliograficzna wykorzystana w niniejszej rozprawie, a także spis rysunków oraz tablic.

3. PRZEGLĄD STANU WIEDZY. WYBÓR MODYFIKATORA I METODY MODYFIKACJI

3.1. Cele stosowania dodatków i modyfikatorów asfaltu

Technologia wytwarzania mieszanek mineralno-asfaltowych do budowy nawierzchni drogowych ewoluowała z biegiem lat w aspekcie stosowanych dodatków i modyfikatorów asfaltu. Przełom lat 60-tych i 70-tych XX wieku był początkiem systematycznych badań naukowych oceniających wpływ różnych substancji na właściwości asfaltu [22]. Rozwój tej dziedziny pozwolił na m.in. możliwość obniżenia temperatur technologicznych produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych. Niemniej jednak dodatki i modyfikatory mogą oddziaływać na szerokie spektrum właściwości asfaltów i mieszanek mineralno-asfaltowych. Różnice w nazewnictwie dodawanych do asfaltu środków zmieniających jego wybrane właściwości nie są zależne od wielkości wpływu na wybrany parametr czy ilości parametrów na które dany środek wpływa korzystnie. Podziału na dodatki i modyfikatory dokonuje się na podstawie oceny występowania reakcji fizykochemicznych pomiędzy dodawanymi do asfaltu substancjami a samym asfaltem oraz wyraźnych zmian charakteru reologicznego asfaltu przed i po modyfikacji. Modyfikatorami nazywa się substancje wchodzące w reakcje fizykochemiczne z asfaltem i zmieniające jego właściwości reologiczne. Przykładami modyfikatorów są takie substancje jak siarka, kauczuk naturalny, woski syntetyczne, polimery czy niektóre związki metaloorganiczne [22–24]. Natomiast dodatki nie wchodzą w reakcje z asfaltem, lecz mogą zmieniać właściwości asfaltu bez wyraźnej zmiany jego charakteru reologicznego. Do dodatków można zaliczyć m.in. środki adhezyjne, stabilizatory, włókna mineralne. Pomimo różnic występujących pomiędzy dodatkami a modyfikatorami asfaltu można przedstawić wspólne wymagania, które substancje te powinny spełniać [24]. Do wspólnych wymagań dla dodatków i modyfikatorów asfaltu należą:

- Poprawa właściwości asfaltów w wysokich temperaturach eksploatacyjnych nawierzchni drogowej (korzystnie przy zachowaniu możliwości właściwego otaczania kruszywa asfaltem i właściwości niskotemperaturowych);
- Mieszalność z asfaltem;

- Odporność na degradację w procesie mieszania z asfaltem lub mieszanką mineralno-asfaltową;
- Stabilność po wymieszaniu z asfaltem podczas przechowywania;
- Zachowanie poprawionych właściwości asfaltu w trakcie przechowywania, produkcji mieszanki mineralno-asfaltowej, wbudowania oraz eksploatacji nawierzchni;
- Możliwość wykorzystania standardowego sprzętu;
- Dostępność.

Spełnienie wszystkich wymienionych wyżej wymagań dla dodatków i modyfikatorów asfaltu nie jest obligatoryjne. Nie każdy z obecnych na rynku dodatków i modyfikatorów asfaltu spełnia te wymagania [23]. Podobnie jest z rezultatami uzyskiwanymi poprzez stosowanie dodatków i modyfikatorów do asfaltu. Nie każdy dodatek lub modyfikator asfaltu będzie wpływał w ten sam sposób i na te same właściwości asfaltu lub mieszanki mineralno-asfaltowej. Obecnie produkowane dodatki i modyfikatory asfaltu stosowane są w celu:

- Obniżenia temperatur technologicznych (produkcji i wbudowywania mieszanki mineralno-asfaltowej);
- Zwiększenia adhezji asfaltu do kruszywa;
- Poprawy właściwości fizycznych, mechanicznych i reologicznych mieszanek mineralno-asfaltowych;
- Wydłużenia okresu eksploatacji nawierzchni drogowej.

Niezaprzeczalnym faktem jest zwiększające się obciążenie ruchem pojazdów konstrukcji nawierzchni drogowych, czego następstwem jest ich szybsza degradacja [25–27]. Rozpatrując w tym kontekście korzyści płynące ze stosowania dodatków i modyfikatorów najważniejsze to poprawa właściwości mieszanek mineralno-asfaltowych oraz wydłużenie okresu eksploatacji. Poprawę tych parametrów uzyskuje się zazwyczaj dzięki zastosowaniu asfaltów modyfikowanych polimerami (PMB) zamiast asfaltów drogowych [28]. Według badaczy [26, 29–31] polimery są jedną z najbardziej odpowiednich i rozpowszechnionych metod modyfikacji właściwości asfaltu. Modyfikacja właściwości asfaltów polimerami może poprawić parametry mieszanki mineralno-asfaltowej takie jak trwałość zmęczeniowa, odporność na koleinowanie czy odporność na pękanie [32–35]. Pomimo znaczącej poprawy właściwości asfaltów poddanych modyfikacji prace nad nowymi modyfikatorami

asfaltów nadal trwają, czego przykładem są prace opublikowane w ostatnich latach dotyczące modyfikacji przy użyciu nanomateriałów [36, 37] czy polimerów odpadowych takich jak polipropylen [38–40], politereftalan etylenu [40–43], polietylen [44, 45].

3.2. Metody modyfikacji polimerami mieszanek mineralno-asfaltowych

Modyfikacja polimerami właściwości mieszanek mineralno-asfaltowych przeprowadzana jest jedną z dwóch metod: „na mokro” lub „na sucho” [10]. Pierwsza z nich polega na dodaniu polimeru do rozgrzanego asfaltu i homogenizacji produktów. W celu uzyskania jednorodnej mieszaniny dodawany polimer powinien wykazywać pewne powinowactwo do asfaltu [14]. Niejednokrotnie konieczne jest użycie kompatybilizatora, który zapewnia jednorodność uzyskanego w taki sposób asfaltu modyfikowanego polimerem (PMA) [14, 46–50]. Asfalt modyfikowany metodą „na mokro” miesza się z pozostałymi składnikami mieszanki mineralno-asfaltowej uzyskując w rezultacie mieszanek mineralno-asfaltową o zmodyfikowanych właściwościach. Drugi sposób modyfikacji mieszanki mineralno-asfaltowej (metoda „na sucho”) polega na dodaniu polimeru do kruszywa, a następnie wymieszaniu z asfaltem. Obie metody, zarówno sucha jak i mokra, mają swoje wady i zalety. Do wykorzystania metody „na mokro” konieczne jest ustalenie odpowiednich parametrów procesu modyfikacji takich jak temperatura czy czas mieszania polimeru z asfaltem. Umożliwia ona jednak w prostszy sposób bardziej równomierne rozproszenie polimeru w mieszance mineralno-asfaltowej niż metoda „na sucho”. Ponadto istnieje możliwość sprawdzenia oraz porównania właściwości asfaltu przed i po modyfikacji polimerem jeszcze przed wytworzeniem mieszanki mineralno-asfaltowej. Pozwala to na predykcję właściwości mieszanki mineralno-asfaltowej jeszcze przed jej wytworzeniem. Natomiast w metodzie „na sucho” w szybszy sposób dochodzi do wytworzenia mieszanki mineralno-asfaltowej bez konieczności poświęcania czasu i energii na wcześniejszą homogenizację polimeru i asfaltu. Sposób ten wydaje się być prostszy, co ułatwia wdrożenie technologii i ponowne wykorzystanie polimerów odpadowych [51, 52]. Natomiast sam proces produkcji mieszanki mineralno-asfaltowej jest trudniejszy do przeprowadzenia, ponieważ modyfikacja „na sucho” wymaga zazwyczaj użycia większych nakładów energii i czasu na sam proces mieszania polimeru, kruszywa i asfaltu [10]. Istnieje również zmodyfikowana wersja metody „na sucho” polegająca na pokryciu polimerem

powierzchni kruszywa w celu poprawy właściwości mieszanki mineralno-asfaltowej, jednak jest ona rzadko stosowana [53].

3.3. Rodzaje polimerów

Polimery to materiały powszechnie wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu i technologii. Nazwa ta pochodzi od greckich słów „poly” (wiele) i „mer” (część). Uważa się, że słowo „polimer” zostało wprowadzone przez szwedzkiego chemika Jöns Jacob Berzelius w 1832 roku [54]. Początkowo jednak polimerami nazywano związki, których masa molowa była wielokrotnością masy malowej innego związku o tym samym składzie pierwiastkowym. Przykładem jest benzen o wzorze sumarycznym C_6H_6 , który był uważany za polimer acetylenu C_2H_2 . Taka interpretacja powielana była w podręcznikach chemii organicznej aż do 1920 roku. Obecnie termin polimer zgodnie z podstawową definicją IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) oznacza substancje składające się z makrocząsteczek. Natomiast makrocząsteczki to cząsteczki o wysokiej masie cząsteczkowej, których struktura zasadniczo obejmuje wielokrotne powtarzanie jednostek pochodzących, rzeczywiście lub koncepcyjnie, od cząsteczek o niskiej masie cząsteczkowej [55].

Polimery są materiałami, których klasyfikacji dokonać można w zależności od wielu czynników. Pierwotnym sposobem jest ich podział ze względu na pochodzenie [56]. W ten sposób wyróżnić można:

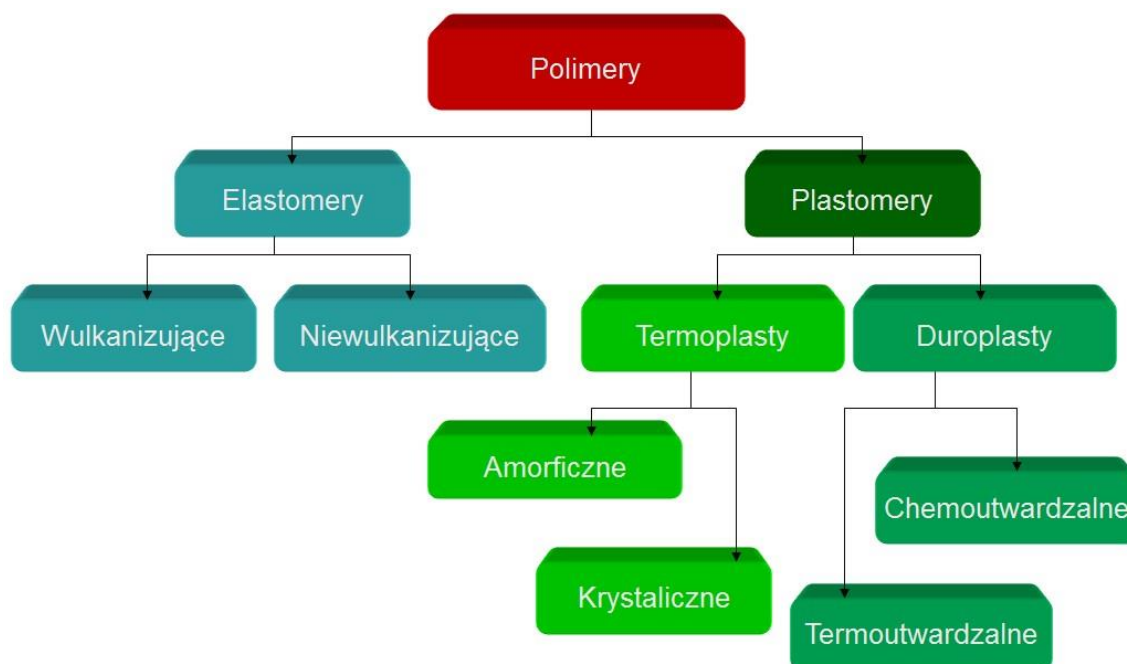
- Polimery naturalne (np. celuloza, chityna, kauczuk naturalny, proteiny, kwasy nukleinowe, polisacharydy, jedwab, bursztyn);
- Polimery syntetyczne (np. polietylen, polipropylen, poliwęglan, polichlorek winylu, politereftalan etylenu, poliamid, kauczuk syntetyczny).

Niemniej jednak można znaleźć źródła, w których wyróżnia się trzecią kategorię oznaczając niektóre polimery jak np. octan celulozy jako polimery sztuczne/modyfikowane/półsyntetyczne, czyli polimery pochodzenia naturalnego poddane obróbce chemicznej [57, 58]. Podobne różnice można znaleźć również w przypadku innych sposobów klasyfikacji polimerów, co może prowadzić do pewnych nieporozumień. Aby ich uniknąć, należy przede wszystkim dokładnie określić sposób podziału polimerów, choć tak jak w ww. przykładzie podziału według pochodzenia polimeru nie zawsze będzie to wystarczające. Występują również inne problemy

dotyczące nazewnictwa różnych grup polimerów, i tak można spotkać się z podziałem polimerów na termoplastyczne i termoutwardzalne [59], termoplasty i polimery usieciowane [56] czy polimery termoplastyczne, elastomery i termoutwardzalne (oryg., *thermoplastics, elastomers and thermosets*) [60]. W tym przypadku problemem jest jednakowe nazewnictwo (polimer termoplastyczny) używane dla różnych sposobów podziału polimerów na grupy co może prowadzić do dyskusji na temat tego jak nazywać poszczególne polimery. Inne sposoby podziału polimerów które można odnaleźć w literaturze to m.in.:

- ze względu na budowę łańcucha makrocząsteczki (polimery liniowe, rozgałęzione, usieciowane, przestrzenne);
- ze względu na polarność (polimery polarne i niepolarne);
- ze względu na sposób przenoszenia naprężeń w funkcji temperatury (tworzywa sztuczne i elastomery);
- według zdolności do przemian w stan plastyczny wynikający z konfiguracji makrocząsteczek (termoplasty i polimery usieciowane);
- ze względu na sposób otrzymywania (polimery polikondensacyjne, poliaddycyjne i otrzymywane w wyniku reakcji polimeryzacji);
- według budowy fizycznej (polimery amorficzne, krystaliczne, ciekłokrystaliczne);
- ze względu na konfigurację molekularną (polimery charakteryzujące się izomerią sekwencyjną, stereoizomerią, izomerią geometryczną);
- ze względu na zachowanie termiczne (polimery termoplastyczne i termoutwardzalne);
- ze względu na zastosowanie końcowe (tworzywa sztuczne, elastomery, włókna).

Często spotykanym sposobem podziału polimerów jest podział technologiczny [61]. Klasyfikacja polimerów według tego sposobu jest dokonywana ze względu na własności reologiczne, które powiązane są z właściwościami użytkowymi. Kluczowym kryterium podziału technologicznego jest zachowanie się polimerów w temperaturze pokojowej określane na podstawie zależności naprężenie – odkształcenie. Podział technologiczny polimerów przedstawiono na Rys. 3.1.



Rys. 3.1. Podział technologiczny polimerów [61]

Nomenklatura polimerów nie jest jednolita i istnieją co najmniej trzy systemy nazewnictwa [62]. Niektóre polimery posiadają nazwy zwyczajowe lub handlowe, które używane są niemal wyłącznie zamiast bardziej systematycznych nazw IUPAC. Brak rygoru stosowania jednolitego nazewnictwa może prowadzić do nieporozumień. Problem ten poruszył również Odian [63].

Podział polimerów na poszczególne rodzaje może zatem nie zawsze być oczywisty. Istnieje duża różnorodność pomiędzy właściwościami polimerów, a podziału polimerów dokonać można w zależności od wielu czynników. Dobrym sposobem jest podawanie nazwy danego polimeru, np. polistyren, polichlorek winylu lub jego skróconej nazwy np. PS, PVC. Należy jednak pamiętać, że występować mogą różne odmiany tego samego polimeru charakteryzujące się innymi właściwościami. Najbardziej rozpowszechnione typy polimerów syntetycznych wraz z ich wybranymi właściwościami i zastosowaniami przedstawiono w Tab. 3.1.

Tab. 3.1. Powszechnie występujące polimery syntetyczne. Wybrane właściwości i zastosowania

Typ polimeru	Symbol	Gęstość [g/cm ³]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Typowe produkty i zastosowania
Polietylen wysokiej gęstości	HDPE	0,95-0,97	20-30	butelki na mleko, izolacje kabli, zabawki
Polietylen niskiej gęstości	LDPE	0,92-0,93	8-30	folie opakowaniowe, worki na zakupy, mulcze rolnicze
Polipropylen	PP	0,90-0,91	30-40	butelki, pojemniki na żywność, zabawki
Polistyren	PS	1,0-1,1	35-50	sztućce, pojemniki styropianowe
Kopolimer akrylonitrylo-butadieno-styrenowy	ABS	1,0-1,1	15-55	obudowy sprzętów, kaski, łączniki rur
Polichlorek winylu, nieplastifikowany	PVC	1,3-1,6	40-50	rury, okładziny domowe, ramy okienne
Politereftalan etylenu	PET	1,3-1,4	50-75	butelki przezroczyste, taśmy nagraniowe
Poliwęglan	PC	1,2	65-75	płyty kompaktowe, okulary ochronne

Najczęściej wykorzystywanymi do modyfikacji asfaltu są polimery z grupy elastomerów [33]. Należą do nich SBS (kopolimer styren-butadien-styren), SBR (kauczuk butadienowo-styrenowy), SEBS (kopolimer styren-etylen-butadien-styren), BR (kauczuk butadienowy). Elastomery te wykazują się dobrymi właściwościami, jednak w praktyce najczęściej stosuje się polimery SBS, gdyż jest to optymalny wybór pod względem wytrzymałości, ekonomii, łatwości użycia i wydajności. Asfalty modyfikowane polimerami produkowane w Polsce w większości są asfaltami modyfikowanymi kopolimerem SBS [64, 65]. Poniżej (Tab. 3.2) przedstawiono wybrane właściwości omawianych elastomerów.

Tab. 3.2. Typowe właściwości fizyczne polimerów elastomerowych

Właściwość	Radialny SBS	SEBS	SBR	SIS
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	18	35	0,5	15
Wydłużenie przy zerwaniu w 25 °C [%]	800	500	900	1200
Gęstość właściwa, g/cm ³	0,94	-	-	0,93
Twardość Shore'a A	81	-	-	45

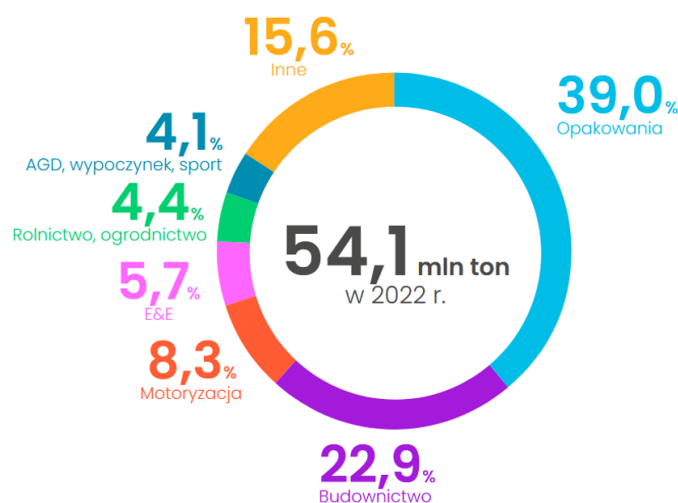
3.4. Produkcja i recykling polimerów

Polimery syntetyczne znalazły szerokie zastosowanie zarówno w sektorze przemysłowym jak i konsumenckim [66, 67]. Produkcja polimerów umożliwia tworzenie m.in. opakowań, materiałów konstrukcyjnych, elementów w elektronice czy motoryzacji. Zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne rośnie na całym świecie od wielu lat. Na przełomie lat 2018-2022 w Polsce zaobserwowano wzrost produkcji polimerów syntetycznych (Tab. 3.3). Rok 2022 zaowocował spadkiem produkcji względem 2021 roku, jednak nastąpiło to nie z powodu zmniejszenia zapotrzebowania, a ze względu na wysokie ceny surowców (ropy naftowej i gazu ziemnego) [68].

Tab. 3.3. Produkcja tworzyw sztucznych w Polsce w latach 2018 – 2022 [68]

Rok	2018	2019	2020	2021	2022	2022	
						2018=100	2021=100
Jednostka Polimer	10 ³ Mg	10 ³ Mg	10 ³ Mg	10 ³ Mg	10 ³ Mg	%	%
Tworzywa sztuczne ogółem	3457	3627	3695	3693	3668	106,1	99,3
Polietylen	346	383	348	266	348	100,6	130,6
Polistyren	146	175	168	183	170	116,5	93,1
Polichlorek winylu	409	391	426	374	432	105,5	115,6
Polipropylen	287	351	351	313	334	116,3	106,8
Poliamidy	194	192	202	240	204	105,2	85
Poliuretany	29	33,8	30,7	29,7	33,9	116,9	114

Przemysł Unii Europejskiej wytworzył w 2022 roku 54,1 mln ton tworzyw sztucznych (Rys. 3.2). Większość z nich trafiło do produkcji opakowań (39 %). Drugim największym odbiorcą był sektor budownictwa, gdzie wykorzystano aż 22,9 % wszystkich wyprodukowanych tworzyw sztucznych. Na trzecim miejscu znalazła się branża motoryzacyjna z zapotrzebowaniem na tworzywa sztuczne równym 8,3 %. Pozostałe zastosowania tworzyw sztucznych pochłonęły 29,8 % wszystkich wytworzonych w Unii Europejskiej polimerów i obejmowały takie branże jak elektronika i elektryka (E&E), rolnictwo i ogrodnictwo, artykuły gospodarstwa domowego, wypoczynek i sport oraz inne branże, których nazw nie wyszczególniono w publikacji fundacji PlasticsEurope [69].

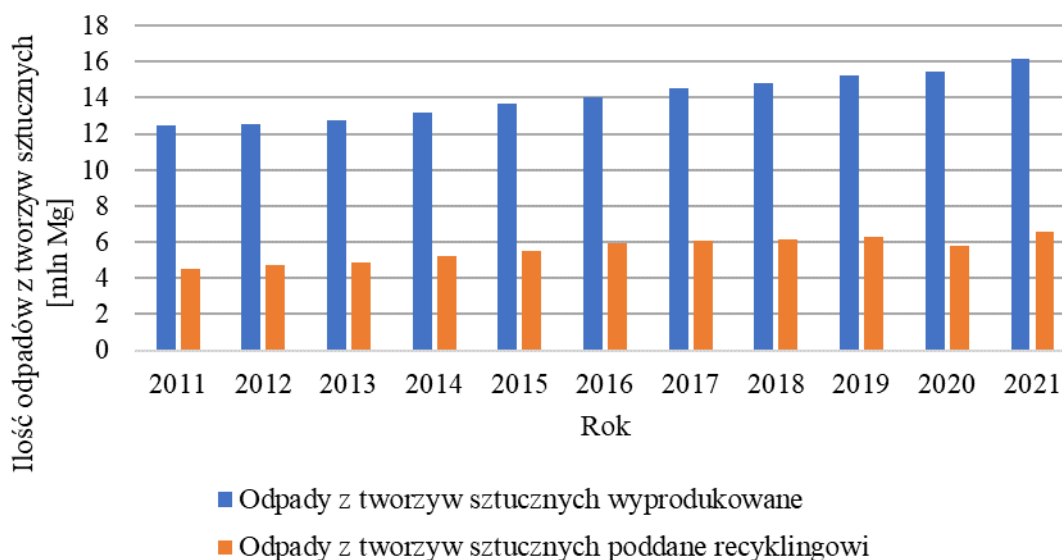


Rys. 3.2. Przetwórstwo tworzyw sztucznych według zastosowań w Unii Europejskiej w 2022 roku [69]

Produkcja polimerów syntetycznych wiąże się z koniecznością ich zagospodarowania po zakończeniu okresu eksploatacji. Wykorzystane, zużyte tworzywa sztuczne stanowią poważny problem współczesnych czasów. Został on zauważony również przez członków Parlamentu Unii Europejskiej, w związku z czym w 2023 roku podjęto szereg inicjatyw mających na celu rozwiązanie problemu odpadów z opakowań i zanieczyszczeń pochodzących z mikrodrobin tworzyw sztucznych. Inicjatywy te były uzupełnieniem wcześniejszych działań takich jak zakaz sprzedaży wyrobów jednorazowego użytku z tworzyw sztucznych (m.in. sztućce, talerzyki, słomki do napojów, patyczki do uszu). Zgodnie z Dyrektywą 94/62/WE Parlamentu Europejskiego i Rady do 31 grudnia 2030 roku recykling tworzyw sztucznych powinien wynieść nie mniej niż 55 % [70]. Ponadto prowadzone są prace nad projektem nowej Dyrektywy zakładającej m.in. ustalenie minimalnych zawartości recyklatu w opakowaniach. Zgodnie z projektem dla butelek na napoje jednorazowego użytku minimalna zawartość recyklatu ma wynosić co najmniej 65 % od 1 stycznia 2040 roku [71]. Natomiast według obecnie obowiązujących przepisów Unii Europejskiej przyjętych w czerwcu 2019 roku butelki z tworzyw sztucznych mają zawierać co najmniej 25 % recyklatu do 2025 roku oraz 30 % do 2030 roku. Celem wprowadzonych działań i restrykcji ma być ograniczenie zanieczyszczeń pochodzących z tworzyw sztucznych a tym samym ochrona środowiska.

Najczęściej stosowanym w Europie sposobem utylizacji odpadów z tworzyw sztucznych jest spalanie z odzyskiem energii [72]. Drugim w kolejności sposobem na utylizację odpadów polimerowych jest recykling. Jednak aż połowa z zebranych odpadowych tworzyw sztucznych zostaje wywieziona poza Unię Europejską.

Przyczynami wywozu są m.in. brak zdolności, technologii lub zasobów finansowych niezbędnych do przetwórstwa tworzyw sztucznych w krajach ich pochodzenia. Ilość wyprodukowanych i poddanych recyklingowi odpadów z tworzyw sztucznych, w latach 2011-2021 w Unii Europejskiej, przedstawiono na Rys. 3.3.



Rys. 3.3. Ilość odpadów z tworzyw sztucznych wyprodukowana i poddana recyklingowi w Unii Europejskiej w latach 2011 – 2021. Opracowanie własne na podstawie [72]

Pomimo wzrostu świadomości oraz postępu technologicznego w procesach recyklingu wciąż duża część odpadów trafia na wysypiska śmieci. W przeciwieństwie do dobrze rozpoznanych procesów recyklingu metali recykling tworzyw sztucznych napotyka pewne trudności, przez co jest mniej dochodową operacją. Większość tworzyw sztucznych nie jest biodegradowalna, a ich składowanie wymaga zajęcia dużych powierzchni i może generować długotrwałe zanieczyszczenie. Utylizacja poprzez spalanie pozwala na odzysk energii, jednak budzi obawy środowiskowe ze względu na emisję toksyn w trakcie tego procesu oraz uniemożliwia odzysk surowców. Najbardziej wydajnym i ekologicznym procesem jest recykling mający na celu odzysk materiałów polimerowych lub ich składników. Istniejące technologie recyklingu tworzyw sztucznych klasyfikuje się jako mechaniczne lub chemiczne. Recykling chemiczny wymaga dużych nakładów finansowych i wykwalifikowanego personelu przez co jest rzadko stosowany. Natomiast recykling mechaniczny jest szeroko stosowany i obejmuje jedynie operacje fizyczne. W zależności od celów produkcyjnych wykorzystuje się recykling pierwotny lub wtórny. Recykling pierwotny dąży do uzyskania produktów o tych samych lub podobnych właściwościach co materiał pierwotny dzięki odpowiedniej separacji

polimerów recyklowanych. Recykling wtórny dotyczy wytwarzania materiałów o niższej jakości dla mniej wymagających zastosowań z mieszanek różnych tworzyw sztucznych. Recykling jest wieloetapowym procesem obejmującym takie działania jak [73]:

- Zbiórka i składowanie odpadów;
- Identyfikacja odpadów, rozdział i sortowanie;
- Rozdrabnianie;
- Mycie i suszenie;
- Przetwórstwo.

Segregacja odpadów z tworzyw sztucznych jest pierwszym krokiem umożliwiającym prawidłowy i wydajny recykling. W celu ułatwienia tego procesu w 1988 roku w Stanach Zjednoczonych Ameryki związek Society of the Plastics Industry (Towarzystwo Przemysłu Tworzyw Sztucznych) wprowadził prosty system umożliwiający rozróżnienie podstawowych tworzyw sztucznych. System ten był dobrowolny, jednak stał się podstawą stosowanych do dziś sposobów oznaczeń opakowań z tworzyw sztucznych. Przedstawiony na Rys. 3.4 system oznaczeń oprócz identyfikacji poszczególnych tworzyw sztucznych dostarcza również informacji o bezpieczeństwie i możliwości recyklingu.



Rys. 3.4. Kody recyklingu tworzyw sztucznych z podziałem kolorystycznym: czerwony - niebezpieczny; żółty - względnie bezpieczny; zielony - bezpieczny w użyciu

Produkty oznaczone trójkątem z cyfrą jeden są wykonane z politereftalanu polietylenu (PET). Żółty kolor symbolu oznacza, że są to materiały stosunkowo bezpieczne w użytkowaniu ze względu na niskie ryzyko uwalniania produktów rozkładu. Ponadto nadają się one do recyklingu. Kolorem zielonym oznaczono materiały z HDPE, LDPE i PP (kolejno oznaczone numerami kodów recyklingu 2, 4 i 5). Są to materiały najbardziej bezpieczne pod względem uwalniania potencjalnych produktów rozkładu w związku z czym przeznaczone są do kontaktu z żywnością. Materiały oznaczone kodami recyklingu 2, 4 i 5 można poddawać recyklingowi. Natomiast symbole oznaczone kolorem czerwonym to polichlorek winylu i polistyren (numery kodów recyklingu odpowiednio 3 i 6). Produkty oznaczone tymi symbolami nie powinny mieć kontaktu z żywnością. Potencjalnie nadają się do recyklingu, jednak powodują pewne trudności

i problemy, przez co nie są powszechnie poddawane ponownemu przetwarzaniu. Przykładami występujących problemów z tymi polimerami jest uwalnianie dioksyn podczas spalania (ale również podczas produkcji) przez PVC czy możliwość uwalniania rakotwórczego monomeru (styrenu) lub jego tlenku (tlenek styrenu) przez PS. Ostatni kod recyklingu, oznaczony numerem 7, oznacza produkty wykonane z innych polimerów niż przypisane pozostałym sześciu kodom recyklingu. Zazwyczaj odpady oznaczone nr 7 składają się w większości z poliwęglanu. Problemem recyklingu odpadów z tym numerem jest różnorodny skład chemiczny, co wpływa na zdolność do ponownego przetwarzania.

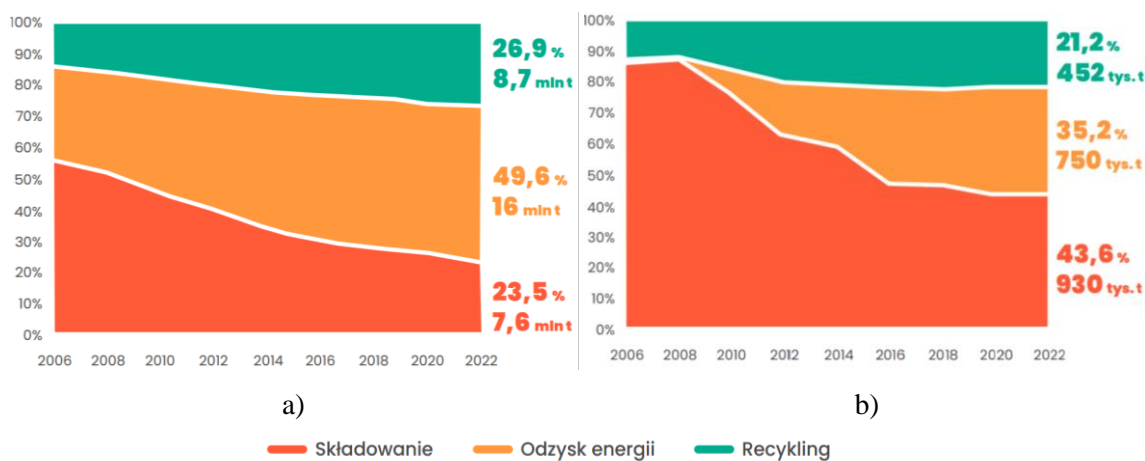
Polska jest krajem, w którym zauważono przydatność rozwiązania polegającego na oznaczaniu odpowiednim symbolem opakowań produktów. Polskie prawo w tej kwestii reguluje nie tylko sposób oznakowania opakowań z tworzyw sztucznych, lecz również z takich materiałów jak aluminium, stal, papier, drewno, szkło czy bawełna. Ponadto dopuszczono większą liczbę symboli niż jeden do wykorzystania dla każdego przewidzianego rodzaju opakowania. Wszystkie opakowania z tworzyw sztucznych mogą być oznakowane przy użyciu aż pięciu symboli. Wszystkie symbole są jednoznaczne, więc bez względu na to który z nich zostanie użyty nie powinno to stanowić przeszkody podczas identyfikacji rodzaju tworzywa sztucznego, z którego wykonano opakowanie. Aktualne przepisy w tej kwestii zostały opublikowane w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 3 września 2014 r. w sprawie wzorów oznakowania opakowań [74]. Wzory oznakowania jednego z polimerów (PET) zgodne z wyżej wymienionym rozporządzeniem przedstawiono na Rys. 3.5.



Rys. 3.5. Wzory oznakowania których można użyć do oznaczenia opakowań z PET wg Rozporządzenia Ministra Środowiska [74]

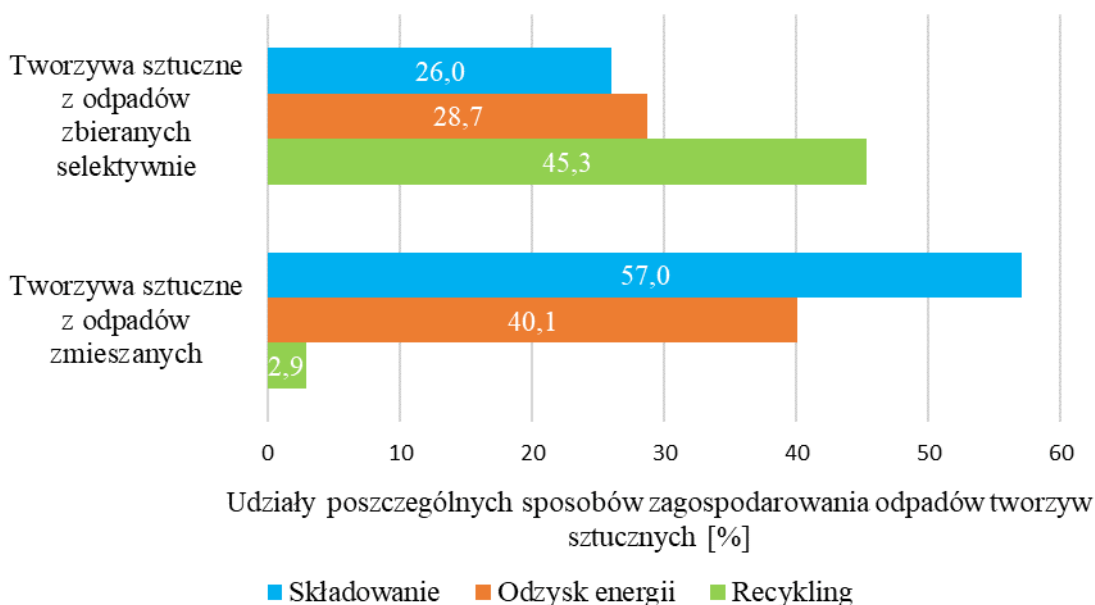
Ciekawych informacji na temat branży tworzyw sztucznych w Polsce dostarczają raporty Fundacji PlasticsEurope [69]. Branża tworzyw sztucznych i gumy w latach 2015-2023 rozwijała się szybciej od innych branż przetwórstwa przemysłowego, uzyskując średnią roczną stopę wzrostu produkcji sprzedanej na poziomie 8,7 %.

Natomiast zatrudnienie w tym sektorze wzrosło w latach 2010-2023 o około 60 %. Rozwój branży tworzyw sztucznych w Polsce prawdopodobnie mógłby być jeszcze wyższy, gdyby zwiększono skalę recyklingu tworzyw sztucznych. Obecnie polski przemysł tworzyw sztucznych nie wykazuje wzrostu ilości tworzyw poddanych recyklingowi w odniesieniu do całości wytworzonych odpadów tworzyw sztucznych. Ponadto zdecydowanie większy odsetek odpadów z tworzyw sztucznych jest składowanych w Polsce porównaniu do danych zebranych dla całej Unii Europejskiej (Rys. 3.6). Natomiast spośród krajów Unii Europejskiej najlepiej w kwestii recyklingu wypada Belgia, gdzie spośród wszystkich zebranych w 2022 roku odpadów tworzyw sztucznych 39 % poddano recyklingowi, 59 % utylizacji z odzyskiem energii, a jedynie 2 % trafiło na składowiska odpadów. Ilościowe zagospodarowanie odpadów tworzyw sztucznych w Polsce i Unii Europejskiej przedstawiono w formie graficznej na Rys. 3.6.



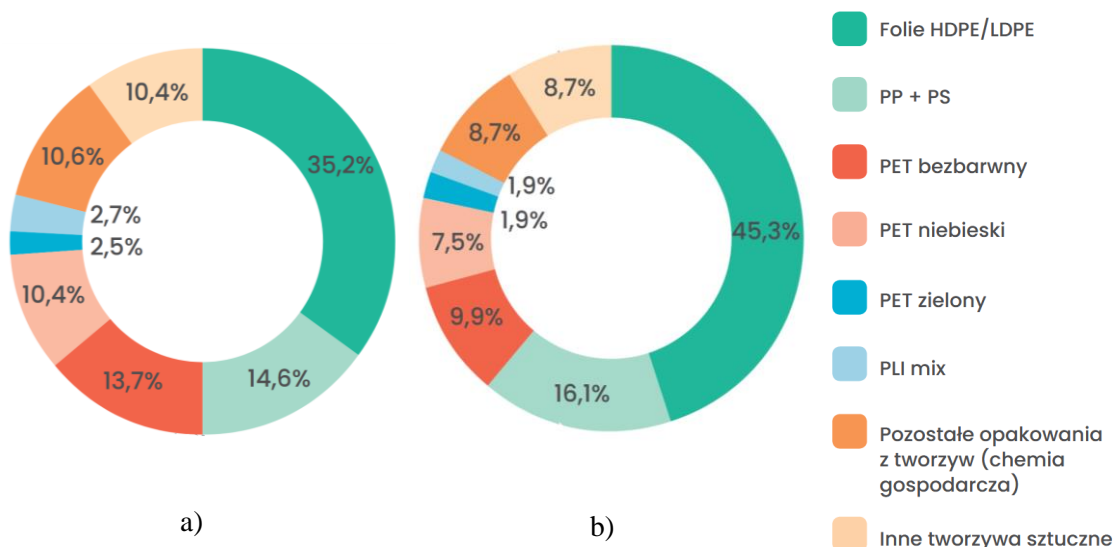
Rys. 3.6. Zagospodarowanie odpadów tworzyw sztucznych w 2022 roku w a) Unii Europejskiej, b) Polsce [69]

Odpady pokonsumenckie tworzyw sztucznych można podzielić na zbierane selektywnie (żółte worki do zbierania odpadów) oraz odpady tworzyw sztucznych w komunalnych odpadach zmieszanych. Spośród 2,132 mln ton zebranych w 2022 roku w Polsce odpadów tworzyw sztucznych większość (1,212 mln ton) pochodziła z odpadów zmieszanych. Tworzywa sztuczne z odpadów zbieranych selektywnie stanowiły 0,92 mln ton. Ilość odpadów tworzyw sztucznych poddana recyklingowi była wielokrotnie większa w przypadku odpadów zbieranych selektywnie niż dla tworzyw pochodzących z odpadów zmieszanych (Rys. 3.7). Ponad połowa odpadów tworzyw sztucznych pochodzących ze zbiórki selektywnej była składowana lub spalana.



Rys. 3.7. Zagospodarowanie pokonsumenckich odpadów tworzyw sztucznych w 2022 roku w Polsce, opracowanie własne na podstawie [69]

Istotnym aspektem jest podział zebranych odpadów tworzyw sztucznych na poszczególne typy polimerów. Odpady tworzyw sztucznych pochodzące z selektywnej zbiórki odpadów (Rys. 3.8a) zawierają ponad jedną trzecią polietylenu (35,2 %; bez podziału wg gęstości). Na drugim miejscu pod względem ilości zebranych odpadów tworzyw sztucznych znajduje się polipropylen z polistyrenem (14,6 %). Trzecie miejsce zajmuje PET bezbarwny (13,7 %). Natomiast w przypadku nie wyodrębniania koloru odpadów drugie miejsce zająłby polimer PET osiągając 26,6 % udziału w odpadach tworzyw sztucznych zebranych drogą selektywnej zbiórki odpadów.



Rys. 3.8. Udziały poszczególnych typów tworzyw sztucznych pokonsumenckich wytworzonych w Polsce w 2022 roku w strumieniu odpadów tworzyw sztucznych pochodzących z:

a) selektywnej zbiórki odpadów, b) odpadów komunalnych zmieszanych [69]

Odpady komunalne zmieszane zebrane w Polsce w 2022 roku (Rys. 3.8b) zawierały 45,3 % polietylenu (bez podziału wg gęstości). Podobnie jak w przypadku odpadów pochodzących ze zbiórki selektywnej, na drugim miejscu pod względem wielkości udziału wytworzonych odpadów znalazł się polipropylen z polistyrenem (16,1 %). Na trzecim miejscu znalazł się PET bezbarwny (9,9 %). Natomiast łączna zawartość PET w stosunku do całości zebranych odpadów tworzyw sztucznych z odpadów komunalnych zmieszanych wyniosła 19,3 %. Analogiczne dane dotyczące podziału tworzyw sztucznych cyrkularnych wg rodzaju polimerów w Unii Europejskiej nie są dostępne. Natomiast wśród tworzyw sztucznych pochodzących z surowców kopalnych największy udział w zapotrzebowaniu Unii Europejskiej stanowią PE i PP.

3.5. Przykłady zastosowania polimerów w mieszankach mineralno-asfaltowych

Asfalty są materiałami lepkosprężystymi mającymi duży wpływ na właściwości mieszanki mineralno-asfaltowych [14]. Niemodyfikowane polimerami asfalty drogowe z powodzeniem były używane przez wiele lat do budowy konstrukcji nawierzchni drogowych i lotniskowych [30, 34]. Wzrost obciążenia ruchem pojazdów w ostatnich latach, duże gradienty temperatur oraz inne czynniki atmosferyczne i środowiskowe są powodami przedwcześnie występujących uszkodzeń nawierzchni drogowej [75, 76]. W celu przeciwdziałania szybkiej destrukcji nawierzchni opracowano asfalty

modyfikowane polimerami umożliwiające uzyskanie wyższej trwałości i odporności na obciążenia ruchem pojazdów [26, 34, 77, 78]. Natomiast ze względu na aspekty ekologiczne prowadzone są prace nad wykorzystaniem polimerów odpadowych w nawierzchniach drogowych [79].

Polimery naturalne i syntetyczne stosowano jako modyfikator asfaltu już w 1843 roku [80]. Pomimo opatentowania procesów modyfikacji asfaltu polimerami już w pierwszej połowie XVIII wieku, nie były one w szybki sposób wdrożone do szerokiego zastosowania. Dopiero w latach 30-tych XX wieku w Europie prowadzono projekty badawcze dotyczące modyfikacji asfaltu polimerami, a w latach 50-tych w Ameryce Północnej rozpoczęto stosowanie lateksu neoprenowego. W późnych latach 70-tych ubiegłego wieku na terenie Europy powszechnie korzystano z udzielanych przez wykonawców nawierzchni drogowych gwarancji, wynikiem czego było wyprzedzenie przez Europę Stanów Zjednoczonych pod względem stosowania asfaltów modyfikowanych polimerami. Dzięki temu zwiększyło się zainteresowanie obniżeniem kosztów cyklu życia konstrukcji nawierzchni drogowej pomimo wyższych kosztów początkowych. Wysoki koszt asfaltów modyfikowanych polimerami był natomiast hamulcem do szerszego stosowania tej technologii w USA. Wraz z upływem lat branża asfaltów modyfikowanych rozwijała się, czego efektem było opracowanie w połowie lat 80-tych XX wieku nowszych polimerów. W tym czasie w Stanach Zjednoczonych rozpoczęto stosowanie europejskich technologii, co było wzmożone przez rozpowszechnienie gospodarczych perspektyw długoterminowych [81]. Asfalty modyfikowane polimerami nie ominęły również Australii, gdzie w 2004 roku opublikowano specyfikacje i przewodniki ich stosowania [82]. Natomiast w ostatnich latach liderami pod względem badań i rozwoju asfaltów modyfikowanych są Stany Zjednoczone, Chiny, Francja oraz Włochy [14].

Elastomer SBS jest najczęściej stosowanym polimerem do modyfikacji właściwości asfaltu. Według szacunków asfalty modyfikowane elastomerami takimi jak SBS stanowią około 75 % globalnej produkcji asfaltów modyfikowanych [83]. Plastomery obejmują 15 % udziału w rynku asfaltów modyfikowanych, natomiast pozostałe 10 % przypada na pozostałe modyfikatory produkowane m.in. z mielonej gumy. Polimer SBS posiada dobre właściwości elastyczne, dzięki czemu ma zdolność do powracania do pierwotnej formy po usunięciu naprężenia. Zazwyczaj klasyfikowany jest jako elastomer termoplastyczny. W wysokiej temperaturze staje się miękki i lepki, natomiast w temperaturze pokojowej przyjmuje postać ciała stałego. Zwiększa

właściwości elastyczne asfaltu, co dobrze odzwierciedla badanie nawrotu sprężystego. Poprawia właściwości mechaniczne mieszanek mineralno-asfaltowych jak odporność na koleinowanie [84] oraz reologiczne jak odporność na zmęczenie [85]. Ponadto korzystnie wpływa na właściwości niskotemperaturowe asfaltu. Wykazano, że dozowanie 5 % polimeru SBS do asfaltu poprawia indeks penetracji [85]. Oznacza to niższą wrażliwość temperaturową asfaltu modyfikowanego polimerem względem asfaltu drogowego. Wzrost dozowania SBS koreluje ze wzrostem temperatury mięknięcia, lepkości kinematycznej i ciągliwości w niskich temperaturach, a także spadkiem penetracji i wrażliwości temperaturowej. Jednak w przypadku zawartości SBS w asfalcie wyższej niż 4 % badacze [86] donoszą o liniowym spadku indeksu penetracji. Wykazano również spadek urabialności mieszanki mineralno-asfaltowej przy zastosowaniu SBS [87]. Dowiedziono również, że parametry procesu modyfikacji mają wpływ na właściwości asfaltu modyfikowanego polimerem SBS [88, 89]. Mikrostruktura takich asfaltów jest zależna m.in. od czasu i prędkości ścinania. Wpływ procesu starzenia na asfalty modyfikowane polimerami również został zbadany m.in. przy użyciu spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Asphalt modyfikowany polimerem SBS poddano starzeniu przy użyciu metod Thin Film Oven Test (TFOT), Pressure Aging Vessel (PAV) oraz za pomocą promieniowania ultrafioletowego [90]. Czynnikiem o największym wpływie na degradację polimeru SBS w asfalcie okazało się być światło ultrafioletowe (UV). Jednak niezaprzeczalnie wysoka temperatura również powoduje degradację polimeru SBS, co przekłada się negatywnie na właściwości niskotemperaturowe asfaltu czy odporność na koleinowanie [91, 92].

SBS dodany do asfaltu pęcznieje (absorbując frakcje olejowe – malteny) aż dziewięciokrotnie w stosunku do swojej objętości początkowej [93]. Przy odpowiednio wysokim dozowaniu tworzy ciągłą sieć polimerową, znacznie poprawiając właściwości asfaltu. Niekorzystny skład frakcyjny asfaltu może prowadzić do separacji faz i zmniejszenia kompatybilności asfaltu modyfikowanego SBS. Zbyt wysoka zawartość związków aromatycznych niszczy bloki polistyrenu, przez co marnowany jest potencjał do poprawy właściwości asfaltu przy pomocy polimeru SBS [94]. Należy zaznaczyć, że wpływ na właściwości asfaltu modyfikowanego polimerem SBS ma również typ zastosowanego polimeru SBS (liniowy lub rozgałęziony) [95].

Polietylen (PE) jest polimerem o największym udziale wśród pokonsumenckich odpadów tworzyw sztucznych w Polsce [69]. Otrzymywany w wyniku polimeryzacji etylenu jest stosunkowo tanim, krystalicznym, niestabilnym termodynamicznie

plastomerem. Określono wpływ polietylenu na właściwości asfaltu dozując go zarówno w postaci pierwotnej jak i wtórnej [44]. Badania wykazały brak zmian składu chemicznego asfaltu, co oznaczałoby charakter fizyczny takiej modyfikacji. Badania MSCR (Multiple Stress Creep Recovery) wykazały mniejszą wrażliwość na odkształcenia trwałe asfaltów modyfikowanych polietylenem. Ponadto właściwości zmęczeniowe określone przy użyciu DSR (Dynamic Shear Rheometer) w badaniu LAS (Linear Amplitude Sweep) okazały się być korzystniejsze dla asfaltów modyfikowanych polietylenem w porównaniu z asfaltami przed modyfikacją.

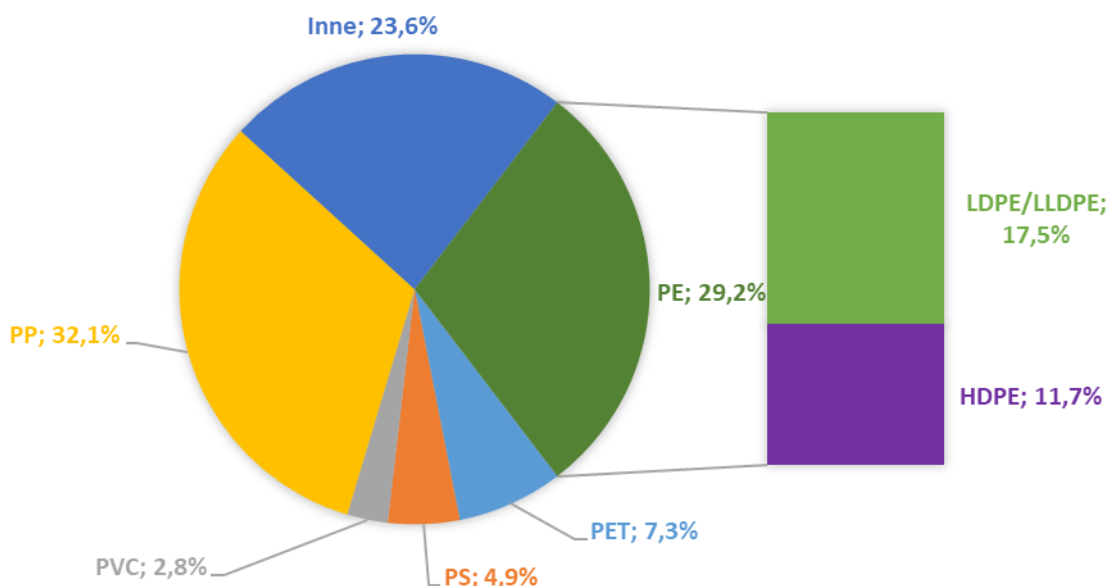
Badania międzylaboratoryjne wykazały spadek penetracji i wzrost temperatury mięknięcia asfaltu modyfikowanego PE w stosunku do asfaltu niemodyfikowanego 70/100 [45]. Zmniejszoną powtarzalność i odtwarzalność wyników szczególnie w wyższych temperaturach zaobserwowano dla asfaltów modyfikowanych odpadowym polietylenem. Za niekorzystne należy uznać także podwyższenie temperatury łamliwości wg Fraassa. Problemem modyfikacji asfaltu polietylenem może być również separacja faz [96–99]. Poprawę jednorodności asfaltu modyfikowanego polietylenem można uzyskać przy użyciu różnych dodatków, jak bezwodnik maleinowy [100], jednak wiązać może się to z implikacjami dla kosztów modyfikacji i właściwości asfaltu modyfikowanego [101, 102]. Wpływ na właściwości asfaltu modyfikowanego mają takie parametry jak czas i temperatura podczas modyfikacji czy zawartość polimeru [103]. Dodatek polietylenu o niskiej gęstości poprawił o 3 % temperaturę mięknięcia czterech asfaltów modyfikowanych dostępnych w krajach Zatoki Perskiej.

Badania wskazują, że oprócz spadku penetracji i wzrostu temperatury mięknięcia modyfikacja asfaltu odpadowym polietylenem powoduje również wzrost lepkości dynamicznej [104]. Potwierdzają ponadto niekorzystny wpływ polietylenu na właściwości niskotemperaturowe asfaltów [45, 104]. Stwierdzono różnice pomiędzy wpływem tego samego typu polietylenu (LDPE) na właściwości asfaltu [105]. Okazuje się, że masa cząsteczkowa i rozkład masy cząsteczkowej odgrywają znaczącą rolę na m.in. rozkład faz polimerowych i właściwości niskotemperaturowe asfaltu modyfikowanego.

Od 1989 roku przeprowadzonych zostało wiele badań dotyczących użycia polietylenu do modyfikacji właściwości mieszanek mineralno-asfaltowych [106]. Polietylen o wysokiej gęstości (HDPE) dodany w procesie mokrym w ilości 5 % do masy asfaltu może zwiększyć odporność mieszanki mineralno-asfaltowej na działanie wody [103]. Modyfikacja MMA polietylenem, zarówno metodą „na sucho”, jak

i „na mokro”, umożliwia wzrost parametrów wytrzymałościowych mieszanek mineralno-asfaltowych. Zaobserwowano wzrost odporności na koleinowanie [107–109], zwiększoną odporność na działanie wody [109, 110], wyższą sztywność i odporność na zmęczenie [109]. Zrealizowano również badania porównawcze mieszanki mineralno-asfaltowej przed i po starzeniu zawierającej odpadowy LDPE [106]. Mieszanka zawierająca LDPE nie poddana starzeniu wykazała się akceptowalną urabialnością w porównaniu do mieszanki referencyjnej, dobrą (choć niższą) wartością wskaźnika wrażliwości na działanie wody, wyższą odpornością na zagęszczanie przez ruch pojazdów, większą odpornością na koleinowanie i niewiele niższą odpornością na zmęczenie. Natomiast porównanie wyników badań mieszanek niemodyfikowanej (referencyjnej) i modyfikowanej LDPE poddanych starzeniu ujawniło korzystny wpływ modyfikacji asfaltu polietylenem o niskiej gęstości na właściwości mieszanki mineralno-asfaltowej takie jak wrażliwość na działanie wody, odporność na koleinowanie, odporność na zagęszczanie przez ruch pojazdów, odporność na zmęczenie.

Polipropylen (PP) jest liniowym węglowodorowym polimerem termoplastycznym otrzymywanym w procesie polimeryzacji propenu o pośrednim poziomie krystaliczności pomiędzy HDPE a LDPE. Powszechnie wykorzystywany jest do produkcji części samochodowych, zabawek, opakowań czy rur. Właściwości tego polimeru zależą m.in. od jego taktyczności. Pomimo różnych odmian polipropylenu prawie zawsze występuje on w odmianie izotaktycznej, dzięki czemu niemal wszystkie produkty wyprodukowane z polipropylenu charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi. Produkcja polipropylenu osiąga 21 % światowej produkcji tworzyw sztucznych [111]. Na podstawie danych opracowanych przez U.S. Environmental Protection Agency (Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych) szacuje się, że PP stanowi niemal jedną trzecią wszystkich odpadów tworzyw sztucznych w USA, w wyniku czego jest najczęściej wytwarzanym polimerem odpadowym (Rys. 3.9).



Rys. 3.9. Zawartość poszczególnych typów polimerów w strumieniu tworzyw sztucznych stałych odpadów komunalnych w Stanach Zjednoczonych. Opracowanie własne na podstawie [112]

Polipropylen wykorzystano w pracy [113] do modyfikacji właściwości asfaltu. Modyfikacja asfaltu polipropylenem spowodowała zmianę konsystencji asfaltu. Spadek penetracji towarzyszył wzrostowi dozowania PP do asfaltu. Dozowanie wyższe niż 1 % PP do masy asfaltu implikowało wzrost temperatury mięknięcia asfaltu oraz lepkości dynamicznej w 60°C i 135°C. Jak zauważyli autorzy, usztywnienie asfaltu wynikające z modyfikacji polipropylenem może być korzystne ze względu na wyższą zdolność do przenoszenia obciążeń, jednak może to również prowadzić do zmniejszonej odporności na pękanie. Na podstawie wykonanych analiz spektroskopowych stwierdzono poprawne przeprowadzenie modyfikacji asfaltu oraz zasugerowano wykorzystanie PP jako polimeru bardziej nadającego się do budowy dróg niż PE.

W pracy [114] wykazano wpływ masy cząsteczkowej na właściwości reologiczne asfaltu modyfikowanego PP. Polarne grupy boczne doprowadziły do jednorodnego rozmieszczenia polimeru w matrycy asfaltowej i powstania sieci polimerowej. Odmiana izotaktyczna poprawiła parametry mechaniczne powyżej temperatury otoczenia, natomiast ataktyczna pomogła zachować elastyczny charakter w niskich temperaturach.

Polipropylen dodany w celu modyfikacji właściwości asfaltu powoduje obniżenie penetracji, wzrost temperatury mięknięcia i lepkości dynamicznej w 135°C [115]. Wzrost lepkości dynamicznej wraz ze wzrostem dozowania jest jednak niższy niż w przypadku

modyfikacji asfaltu przy użyciu HDPE lub LLDPE. Modyfikacja asfaltu polipropylenem może być jednak utrudniona ze względu na separację faz [116].

W pracy [117] asfalt zmodyfikowano dozując 2 %, 4 % i 6 % polipropylenu względem masy asfaltu, a następnie wyprodukowano przy użyciu tak zmodyfikowanych asfaltów mieszanki mineralno-asfaltowe. Bez względu na odmianę PP zaobserwowano wzrost odporności na naprężenia, co w konsekwencji wpływa korzystnie na właściwości nawierzchni drogowej (zmniejszenie liczby uszkodzeń i wydłużenie okresu eksploatacji mieszanki mineralno-asfaltowej).

Właściwości mieszanki mineralno-asfaltowej w pracy [118] zmodyfikowano polipropylenem wykorzystując metodę „na sucho”. Polipropylen w formie wiór dodano jako zamiennik kruszywa do mieszanki mineralno-asfaltowej. Wykonane badania wykazały wzrost zawartości wolnych przestrzeni oraz spadek stabilności Marshalla, wytrzymałości na pośrednie rozciąganie, odporności na działanie wody i odporności na pękanie. Ponadto zaobserwowano zbliżone wartości modułu sztywności przy zawartości 2 % i 4 % PP w MMA w porównaniu z mieszanką referencyjną i poprawę odporności na koleinowanie przy wszystkich wartościach dozowania (2 %, 4 %, 6 % PP).

Modyfikacja asfaltu włóknami polipropylenu metodą „na mokro” może zwiększyć żywotność próbek Marshalla poddanych wielokrotnym testom pełzania [119]. Metoda „na sucho” również może przynosić wymierne korzyści, poprawiając właściwości modyfikowanej polipropylenem mieszanki w badaniu stabilności Marshalla pomimo wzrostu zawartości wolnych przestrzeni [120, 121]. Modyfikacja przy użyciu PP nie zawsze jednak skutkuje wzrostem zawartości wolnych przestrzeni względem mieszanki referencyjnej [122]. Najwyższe wartości stabilności Marshalla można uzyskać stosując metodę modyfikacji „na mokro”, niemniej jednak modyfikacja metodą „na sucho” również przynosi wzrost stabilności względem mieszanki niemodyfikowanej polipropylenem [53]. Takie zależności dotyczyły mieszanek mineralno-asfaltowych poddanych starzeniu zarówno krótko- jak i długoterminowemu. Ponadto modyfikacja polipropylenem umożliwiła wzrost odporności na pękanie i wytrzymałości na pośrednie rozciąganie mieszanki mineralno-asfaltowej. Wykazano również wzrost odporności na koleinowanie mieszanki modyfikowanej polipropylenem metodą „na sucho”, jednak bez poprawy odporności na zmęczenie [123].

W pracy [122] zmodyfikowano właściwości mieszanki mineralno-asfaltowej polipropylenem wykorzystując w tym celu metodę „na sucho”. Wykonane badania wykazały, że modyfikacja PP mieszanki mineralno-asfaltowej spowodowała wzrost

modułu sztywności przy częstotliwościach badania poniżej 20 Hz, podwyższenie odporności na koleinowanie oraz obniżenie odporności na działanie wody względem mieszanki referencyjnej. Warto również zaznaczyć, że PP implikował większy wzrost modułu sztywności niż PE i PS. Ponadto odnotowano zwiększenie właściwości elastycznych mieszanki mineralno-asfaltowej poprzez modyfikację mieszanki mineralno-asfaltowej polipropylenem, co wpłynęło na spadek wartości kąta fazowego. Różnice odporności na zmęczenie mieszanki mineralno-asfaltowej modyfikowanej PP i referencyjnej okazały się być nieistotne statystycznie.

Poli(tereftalan) etylenu (PET) jest polimerem termoplastycznym poliestrowym o dużej odporności chemicznej na substancje organiczne i wodę. PET należy do grupy polimerów semikrystalicznych, których właściwości mechaniczne zależą od poziomu krystaliczności [124]. Wykorzystywany jest głównie do produkcji butelek i jednorazowych opakowań żywności. Dotychczasowe prace nad modyfikacją PET mieszanek mineralno-asfaltowych przeprowadzono w ograniczonym zakresie, uzyskując nie zawsze spójne wyniki badań oraz pomijając niektóre aspekty, jak na przykład wpływ wielkości cząstek polimeru na uzyskane właściwości [125]. Niektórzy badacze odrzucili w badaniach przesiewowych PET jako polimer nieprzydatny do modyfikacji asfaltu [116]. Pomimo to istnieją prace opisujące modyfikację mieszanek mineralno-asfaltowych za pomocą PET, zarówno metodą „na sucho” jak i „na mokro”. Wydaje się jednak, że większość publikacji dotyczy zastosowania PET w metodzie „na sucho” ze względu na wysoką temperaturę mięknięcia polimeru wynoszącą około 250°C [126]. Ponadto możliwe są problemy z jednorodnością asfaltu modyfikowanego PET, przez co zaleca się stosowanie mieszania mechanicznego w zbiornikach magazynujących [127].

Modyfikacja polimerem PET metodą „na mokro” wpływa na właściwości asfaltu zmniejszając penetrację i ciągliwość oraz podwyższając temperaturę mięknięcia i lepkość dynamiczną [128]. Ponadto wraz ze zwiększaniem zawartości PET w asfalcie 60/70 korzystnie wzrastał parametr $G^*/\sin\delta$ we wszystkich temperaturach badania. PET w ilości 15 % i 20 % w stosunku do masy asfaltu pozwolił na podwyższenie górnej klasy PG (z 64°C na 70°C). Niemniej jednak pogorszeniu uległy właściwości niskotemperaturowe asfaltu modyfikowanego PET. Dodatek 15 % i 20 % PET zmienił dolną klasę asfaltu z -22°C na -16°C. W niewielkim stopniu zmniejszyła się również odporność na pękanie zmęczeniowe, jednak bez przekroczenia kryterium granicznego.

Zmodyfikowany polimerem PET asfalt poddano badaniom mającym na celu ocenić odporność na koleinowanie oraz pękanie zmęczeniowe [129]. Badania wykazały wyższe wartości parametru $G^*/\sin\delta$ w temperaturach 50°C – 76°C dla asfaltów niestarzonych zmodyfikowanych 4 % , 6 % i 8 % PET niż w przypadku asfaltu niemodyfikowanego C320. Na tej podstawie stwierdzono korzystny wpływ PET na odporność na powstawanie deformacji trwałych. Ponadto odnotowano tendencję do wzrostu zespolonego modułu ścinania (modułu sztywności), związanego z niewielkim spadkiem modułu sprężystości i kąta fazowego w asfaltach modyfikowanych PET, co wskazuje na poprawę elastyczności względem asfaltu niemodyfikowanego. Możliwe jest, że zachowanie takie jest związane z kompatybilnością PET z asfaltem i jego pęcznieniem [130]. Nie mniej jednak powodem mogą być również znacząco różne właściwości fizyczne oraz chemiczne asfaltu i PET [129]. Stwierdzono również wzrost lepkości asfaltu modyfikowanego PET wynikający z silnych oddziaływań pomiędzy fazami asfaltu i polimeru. Ponadto korzystny wpływ PET na odporność na deformacje trwałe został zachowany po starzeniu RTFOT, a także wykazano wyższą odporność na pękanie zmęczeniowe. Część wyciągniętych wniosków została zweryfikowana w kolejnej publikacji [131]. W tym celu wykonano badania stabilności Marshalla i koleinowanie. Wyższa stabilność i niższa głębokość koleiny została odnotowana dla wszystkich mieszanek mineralno-asfaltowych z asfaltem modyfikowanym PET względem mieszanki z asfaltem referencyjnym. Korzystny wpływ PET na powyższe parametry wzrastał wraz z ilością dozowanego polimeru do asfaltu. Zalecono kontynuację badań mieszanek mineralno-asfaltowych modyfikowanych odpadowym PET m.in. w zakresie modułu sztywności i odporności na zmęczenie.

Mieszanka mineralno-asfaltowa została zmodyfikowana odpadowym PET metodą „na sucho” przy zastąpieniu części asfaltu polimerem w ilości do 5 % masy asfaltu [132]. Pomimo wzrostu zawartości wolnych przestrzeni, w mieszankach mineralno-asfaltowych modyfikowanych PET odnotowano wyższą wytrzymałość na ściskanie, stabilność wg Marshalla oraz lepszą odporność na starzenie. Wyższą zawartość wolnych przestrzeni w mieszankach modyfikowanych metodą „na sucho” uzyskali również inni badacze [133]. Ponadto uzyskano wyższą wytrzymałość na pośrednie rozciąganie, zmniejszone uszkodzenia w wyniku oddziaływania wody, wyższą odporność na deformacje trwałe i wyższe wartości modułu sztywności w porównaniu z mieszanką referencyjną.

Modyfikacja polimerem PET mieszanki mineralno-asfaltowej metodą „na sucho” przynosi wymierne korzyści w aspekcie odporności na koleinowanie [13]. Najniższą głębokość koleiny odnotowano w przypadku dozowania 4 % PET w stosunku do masy asfaltu. Wyższa zawartość PET w mieszance mineralno-asfaltowej implikowała obniżeniem odporności na koleinowanie, jednak nadal rezultaty były bardziej korzystne niż dla mieszanki referencyjnej. Wpływ PET na właściwości mieszanki mineralno-asfaltowej obejmował również wzrost modułu sztywności (optymalne dozowanie 6 %), niższą spływność lepiszcza (spadek wraz ze wzrostem dozowania), obniżenie odporności na działanie wody (spadek wraz ze wzrostem dozowania, jednak bez przekroczenia wartości progowej TSR równej 70 % dla badanej mieszanki).

Odpadowy PET rozdzielono na dwie frakcje (1,18 mm / 2,38 mm oraz 0,295 mm / 0,595 mm) w celu określenia wpływu wielkości polimeru na właściwości modyfikowanej mieszanki mineralno-asfaltowej [125]. Zawartość wolnych przestrzeni w mieszankach modyfikowanych PET wzrosła w niewielkim stopniu względem mieszanki referencyjnej, a wielkość cząstek polimeru nie miała znaczącego wpływu na ten parametr. Najwyższą stabilność wg Marshalla uzyskano przy dozowaniu równym 4 % względem masy asfaltu, przy czym większy wzrost zaobserwowano dla polimeru o mniejszej wielkości cząstek. Natomiast badanie pełzania przy zastosowanym obciążeniu dynamicznym wykazało negatywny wpływ PET na właściwości mieszanki mineralno-asfaltowej. Wpływ wielkości cząstek okazał się być istotny w aspekcie modułu sztywności. Najwyższe wartości modułu sztywności odnotowano przy dozowaniu 4 % PET, przy czym korzystniejszym wyborem okazał się być PET o mniejszej wielkości cząstek. Polimer odpadowy oddziaływał również na odporność na działanie wody mieszanki mineralno-asfaltowej. Niezależnie od wielkości cząstek polimeru najkorzystniejsze wartości wskaźnika TSR uzyskano przy dozowaniu równym 2 % PET i były one znacząco wyższe niż uzyskane dla mieszanki referencyjnej. Niemniej jednak dla badanych mieszanek mineralno-asfaltowych odporność na działanie wody spadała wraz ze wzrostem zawartości PET w zakresie od 2 % do 10 % dozowanego polimeru [125].

Odporność na koleinowanie wzrasta wraz z wielkością dozowania odpadowego PET i maleje wraz ze wzrostem wielkości cząstek [134]. Korzystny wpływ odpadowego PET na odporność na deformacje trwałe mieszanek mineralno-asfaltowych potwierdzili również inni badacze [135, 136]. Zaobserwowano także poprawę trwałości zmęczeniowej [137] oraz odporności na pękanie zarówno w dodatniej jak i ujemnej temperaturze [138].

3.6. Podsumowanie przeglądu literatury

Wzrost obciążenia ruchem pojazdów powoduje przyspieszoną degradację konstrukcji nawierzchni drogowych. Zastosowanie odpowiednich dodatków i/lub modyfikatorów do asfaltu może korzystnie wpływać na właściwości mechaniczne mieszanek mineralno-asfaltowych. Najefektywniejszymi modyfikatorami asfaltu są polimery, dzięki którym możliwe jest znaczne zwiększenie odporności na zmęczenie mieszanek mineralno-asfaltowych, co przekłada się na trwałość konstrukcji nawierzchni drogowej. Mieszanki mineralno-asfaltowe modyfikuje się polimerami metodami „na sucho” lub „na mokro”. Druga z metod („na mokro”) wydaje się być korzystniejsza, ponieważ umożliwia w pewnym stopniu predykcję właściwości mieszanki mineralno-asfaltowej jeszcze przed jej wytworzeniem. Ponadto sam proces produkcji mieszanki mineralno-asfaltowej powinien być porównywalny w przypadku metody „na mokro” i mieszanek posiadających w swym składzie tradycyjne asfalty drogowe. Modyfikacja mieszanki mineralno-asfaltowej metodą „na mokro” zwykle nie przysparza takich problemów jak niepełne bądź trudniejsze otoczenie składników mieszanki mineralnej asfaltem, co może występować w metodzie „na sucho”. Metoda „na sucho” wymagałaby prawdopodobnie także dłuższego czasu mieszania podczas produkcji MMA, co przełożyłoby się również na możliwości produkcyjne wytwórni mieszanek mineralno-asfaltowych. Modyfikacja MMA metodą „na mokro” pozwala równomiernie rozproszyć polimer pomiędzy ziarnami kruszywa mieszanki mineralno-asfaltowej w krótszym czasie.

Modyfikacja mieszanki mineralno-asfaltowej polimerami innymi niż SBS metodą „na mokro” pozwala uzyskać obiecujące wyniki. Niemniej jednak część badaczy zgłaszała pewne problemy związane z zastosowaniem odpadowych plastomerów jako modyfikatora asfaltu. Problemy te wynikają z niskiej kompatybilności w wyniku czego może dochodzić do separacji faz asfalt – polimer. Korzystne w takich przypadkach jest użycie kompatybilizatora, którego zadaniem jest zwiększenie powinowactwa pomiędzy asfaltem a polimerem. Docelowo za efekt końcowy stosowania kompatybilizatora można uznać także zmniejszenie różnorodności wyników, co jest implikacją wzrostu stabilności układu asfalt – polimer.

Najczęściej wytwarzanymi odpadowymi tworzywami sztucznymi są takie polimery jak PE, PET, PP. Realna potrzeba zagospodarowania polimerów odpadowych przyczyniła się do działań mających na celu opracowanie technologii pozwalającej na ich

wykorzystanie w mieszankach mineralno-asfaltowych. Analiza dostępnej literatury naukowej potwierdza systematyczne badania nad modyfikacją właściwości reologicznych i mechanicznych lepiszczy asfaltowych oraz mieszanek mineralno-asfaltowych z wykorzystaniem polimerów odpadowych. Niemniej jednak dokumentacja badawcza wskazuje na dominującą częstotliwość wykorzystania odpadowego PE jako materiału modyfikującego. Istnieją korzyści płynące z zastosowania PE do modyfikacji właściwości asfaltu i mieszanek mineralno-asfaltowych, jednak niekorzystny jest negatywny wpływ polietylenu na właściwości niskotemperaturowe asfaltów i mieszanek mineralno-asfaltowych (Tab. 3.4). Kierunek zmian (wzrost/spadek) badanych parametrów MMA modyfikowanych plastomerem PE jest zbieżny dla metod modyfikacji „na mokro” i „na sucho”. Wpływ PET i PP na właściwości asfaltów i mieszanek mineralno-asfaltowych nie został tak szeroko opisany w literaturze (w porównaniu z PE). Wiele prac dotyczy metody modyfikacji asfaltu polipropylenem „na sucho”, podczas gdy obiecujące rezultaty uzyskiwano również dla modyfikacji asfaltu PP „na mokro”. W literaturze brakuje doniesień opisujących wpływ odpadowego PP na właściwości niskotemperaturowe oraz odporność na pękanie dla mieszanek mineralno-asfaltowych modyfikowanych metodą „na mokro”. Niewielka jest również liczba prac dotycząca zagadnienia odporności na zmęczenie mieszanek modyfikowanych PP. Ponadto publikacje opisujące modyfikację polipropylenem właściwości asfaltów i mieszanek mineralno-asfaltowych w dużej mierze nie dotyczyły polimerów pochodzących z odpadów pokonsumenckich, a także zawierają niespójności w zakresie wpływu PP na stabilność wg Marshalla.

Tab. 3.4. Rezultaty modyfikacji asfaltów i MMA polimerami PE, PP, PET

Typ polimeru	Sposób modyfikacji; Obiekt badań	Rezultaty	Źródła
PE	„Na mokro”; Asfalt	Brak zmian składu chemicznego (modyfikacja fizyczna); mniejsza wrażliwość na odkształcenia trwałe w badaniu MSCR; korzystniejsze właściwości zmęczeniowe w badaniu LAS; spadek penetracji; wzrost temperatury mięknięcia; wzrost lepkości dynamicznej; niekorzystny wpływ na właściwości niskotemperaturowe; problem separacji faz; poprawa jednorodności przy użyciu kompatybilizatora; wpływ parametrów procesu modyfikacji na właściwości asfaltu (czas, temperatura, zawartość polimeru); wpływ masy cząsteczkowej PE na właściwości asfaltu	[45], [96-107]

Typ polimeru	Sposób modyfikacji; Obiekt badań	Rezultaty	Źródła
PE	„Na sucho” oraz „Na mokro”; MMA	Wzrost odporności na koleinowanie; wzrost odporności na działanie wody; wzrost odporności na zmęczenie; wzrost sztywności; poprawa odporności na zagęszczanie przez ruch pojazdów; akceptowalna urabialność	[103], [106-110]
PP	„Na mokro”; Asfalt	Spadek penetracji; wzrost temperatury mięknięcia i lepkości dynamicznej; wzrost sztywności asfaltu; wpływ masy cząsteczkowej na właściwości reologiczne asfaltu; wpływ taktyczności PP na właściwości asfaltu; problem separacji faz	[113-116]
PP	„Na mokro”; MMA	Wzrost odporności na naprężenia i trwałości nawierzchni; zwiększenie żywotności próbek Marshalla poddanych testom pełzania; wzrost stabilności Marshalla	[117], [119], [53]
PP	„Na sucho”; MMA	Wzrost zawartości wolnych przestrzeni; spadek stabilności Marshalla , wytrzymałości na rozciąganie, odporności na wodę i pękanie; poprawa odporności na koleinowanie; wzrost modułu sztywności; spadek wartości kąta fazowego; brak istotnych zmian odporności na zmęczenie; poprawa stabilności Marshalla mimo wzrostu wolnych przestrzeni	[53], [118], [120-123],
PET	„Na mokro”; Asfalt	PET uznany za nieprzydatny w aspekcie modyfikacji asfaltu metodą „na mokro”; kompatybilność PET z asfaltem i poprawa parametrów reologicznych asfaltu; Zmniejszenie penetracji i ciągliwości; wzrost temperatury mięknięcia, lepkości dynamicznej i parametru $G^*/\sin\delta$; podwyższenie dolnej klasy PG ; pogorszenie właściwości niskotemperaturowych; niewielki spadek odporności na pękanie zmęczeniowe; poprawa odporności na pękanie zmęczeniowe i deformacje trwałe; wzrost lepkości; korzystny wpływ na odporność na koleinowanie	[116], [128-131]
PET	„Na sucho”; MMA	Wzrost wolnych przestrzeni, wytrzymałości na ściskanie, stabilności Marshalla, odporności na starzenie; wyższa odporność na działanie wody i wytrzymałość na rozciąganie; wyższa odporność na deformacje trwałe i moduł sztywności; niższa spływność lepiscza; obniżenie odporności na działanie wody ; wpływ wielkości cząstek na sztywność i stabilność; poprawa trwałości zmęczeniowej, poprawa odporności na pękanie w ujemnych i dodatnich temperaturach.	[125], [132-138]
PET	„Na mokro”; MMA	Wyższa odporność na koleinowanie i stabilność wg Marshalla	[131]

Modyfikacja polimerem PET mieszanek mineralno-asfaltowych jest szerzej opisana niż ma to miejsce w przypadku PP, jednak w większości prac wykorzystywano metodę modyfikacji „na sucho” (Tab. 3.4). Ponadto wyniki badań mieszanek mineralno-asfaltowych modyfikowanych polimerem PET nie są w pełni spójne w aspektach takich jak przydatność PET do modyfikacji asfaltu, odporność na działanie wody, odporność na pękanie zmęczeniowe czy właściwości niskotemperaturowe. Fakt

ten skłania do wykonania nowych badań i analiz w celu lepszego poznania charakterystyki mieszanek mineralno-asfaltowych modyfikowanych PET. Wymienione argumenty są przesłanką do przeprowadzenia próby modyfikacji mieszanki mineralno-asfaltowej przy użyciu polimerów odpadowych takich jak PP i PET, w szczególności z uwzględnieniem metody modyfikacji „na mokro”. Należy również zaznaczyć, że część badań przeprowadzono wykorzystując polimery pierwotne, tj. nie pochodzące z recyklingu, lecz bezpośrednio z przetwórstwa surowców przemysłu petrochemicznego, czego efektem było słabsze rozpoznanie możliwości wykorzystania polimerów odpadowych do modyfikacji właściwości mieszanek mineralno-asfaltowych. Niewielka jest liczba prac uwzględniających wpływ zmiennych procesu modyfikacji na właściwości asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym, w związku z czym powinno to być również przedmiotem dalszych badań.

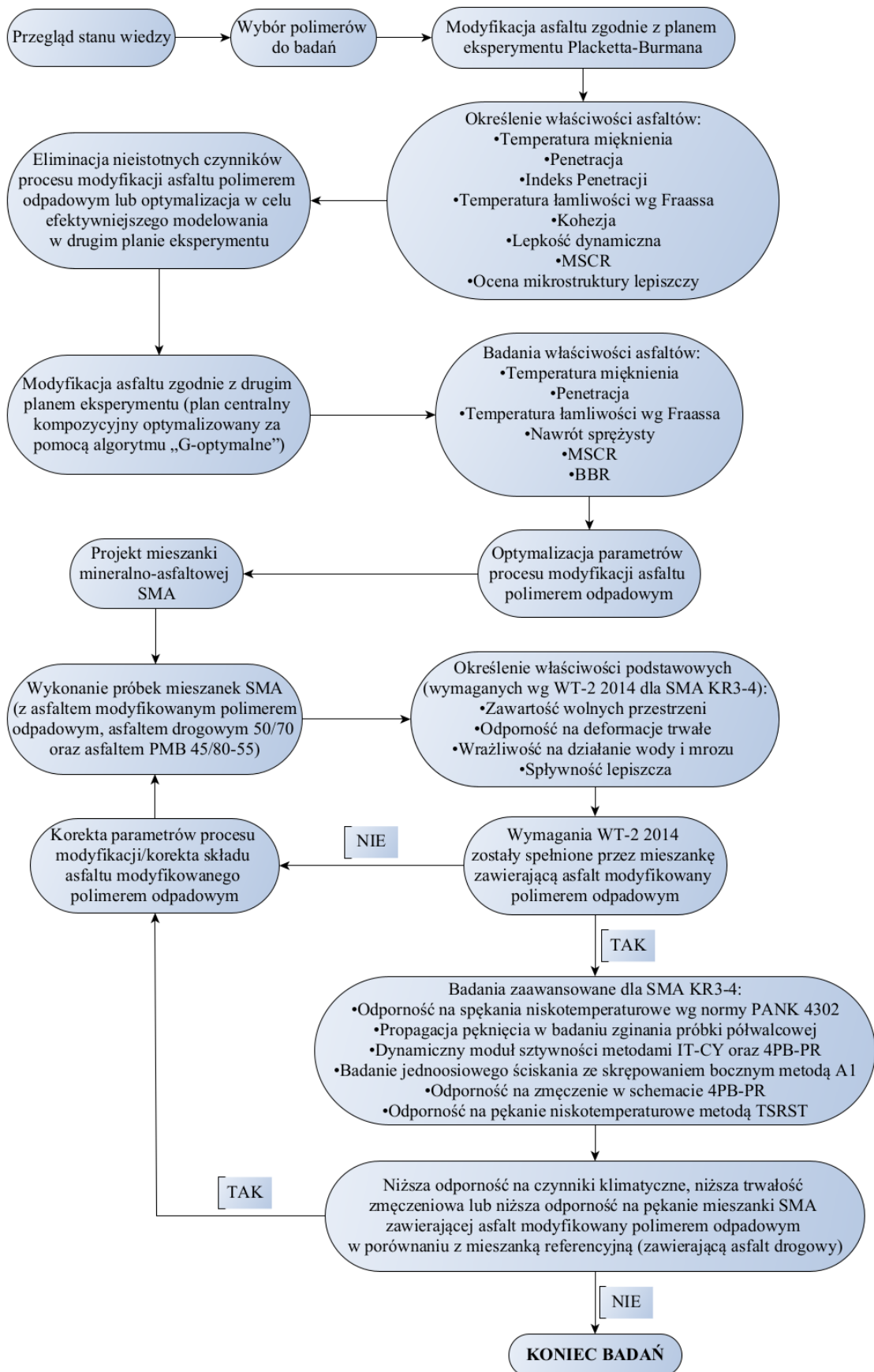
4. METODYKA BADAWCZA

4.1. Plan pracy

Niniejsza rozprawa została wykonana w oparciu o wieloetapowy plan pracy przedstawiony na Rys. 4.1. W pierwszym kroku wykonano przegląd literatury, którego głównym celem był wybór polimerów użytych do modyfikacji właściwości asfaltu. Na podstawie analizy prac innych badaczy, jak również doświadczeń własnych eksperymentatora dokonano doboru zmiennych niezależnych wykorzystanych w planie eksperymentu Placketta-Burmana, który był pierwszym planem eksperymentu zrealizowanym w niniejszej pracy. Wybrane asfalty drogowe zostały zmodyfikowane przy użyciu polimerów odpadowych zgodnie z planem eksperymentu Placketta-Burmana. Następnie określono właściwości asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi, takie jak:

- Temperatura mięknięcia według PN-EN 1427:2015-08 [139];
- Penetracja według PN-EN 1426:2015-08 [140];
- Temperatura łamliwości wg Fraassa według PN-EN 12593:2015-08 [141];
- Indeks Penetracji według PN-EN 12591:2010 [142];
- Kohezja według PN-EN 13589:2018-08 [143];
- Lepkość dynamiczna w czterech temperaturach (70°C, 90°C, 135°C, 150°C) według PN-EN 13302:2018-06 [144];
- Nieodwracalna część modułu podatności i procentowy nawrót w badaniu MSCR w czterech temperaturach (50°C, 60°C, 70°C, 80°C) według AASHTO T 350 [145];
- Ocena mikrostruktury asfaltu zgodnie z PN-EN 13632:2012 [146].

Uzyskane wyniki badań wykorzystano w kolejnym etapie do efektywniejszego modelowania w drugim, bardziej zaawansowanym planie eksperymentu. Drugi plan eksperymentu był planem centralnym kompozycyjnym optymalizowanym za pomocą algorytmu „G-optymalne”. Asfalt zmodyfikowano polimerem odpadowym zgodnie z drugim planem eksperymentu, a następnie wykonano badania powstałych w wyniku realizacji drugiego planu eksperymentu asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym. Pozwoliły one na określenie właściwości podstawowych, reologicznych i niskotemperaturowych asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym.



Rys. 4.1. Plan pracy – algorytm postępowania

Do badań asfaltów modyfikowanych odpadowym polimerem wykonanych w ramach drugiego planu eksperymentu należały:

- Temperatura mięknięcia według PN-EN 1427:2015-08 [139];
- Penetracja według PN-EN 1426:2015-08 [140];
- Temperatura łamliwości wg Fraassa zgodnie z normą PN-EN 12593:2015-08 [141]
- Nawrót sprężysty według PN-EN 13398:2017-12 [147];
- Nieodwracalna część modułu podatności i procentowy nawrót w badaniu MSCR w czterech temperaturach (50°C, 60°C, 70°C, 80°C) według AASHTO T 350 [145];
- Sztywność pełzania przy zginaniu przy użyciu reometru zginanej belki BBR według PN-EN 14771:2024-01 [148].

Wyniki badań uzyskane w trakcie realizacji drugiego planu eksperymentu wykorzystano do wykonania optymalizacji parametrów procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym. Asfalt zmodyfikowany w warunkach procesu modyfikacji uznanych za optymalne wykorzystano w kolejnym etapie pracy, którym była weryfikacja wpływu asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym na właściwości mieszanki mastyksowo-grysowej. Ponadto rezultaty wykonanych badań asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym umożliwiły weryfikację tezy nr 1 niniejszej rozprawy, zgodnie z którą *„Zastosowanie odpadowych tworzyw sztucznych pozwoli na uzyskanie ekwiwalentnego lepiska w stosunku do tradycyjnie stosowanych asfaltów modyfikowanych polimerem”*.

Przystąpienie do wykonywania badań MMA poprzedzone zostało przygotowaniem projektu mieszanki mineralno-asfaltowej SMA 8 S KR3-4. Wykonano próbki do badań dla mieszanek mineralno-asfaltowych, których skład różnił się jedynie rodzajem zastosowanego asfaltu. Właściwości mieszanki SMA zawierającej asfalt modyfikowany polimerem odpadowym były porównywane z właściwościami mieszanki referencyjnej, zawierającej asfalt drogowy 50/70. Algorytm postępowania (Rys. 4.1) zakładał wykonanie badań mających na celu określenie spełnienia wymagań WT-2 2014 przez mieszankę SMA zawierającą w składzie asfalt modyfikowany polimerem odpadowym. Badania mające na celu określić spełnienie wymagań WT-2 2014 przez mieszankę mineralno-asfaltową zawierającą asfalt modyfikowany polimerem odpadowym określono w niniejszej pracy jako badania podstawowe. Spełnienie

wymagań WT-2 2014 przez mieszankę SMA zawierającą asfalt modyfikowany polimerem odpadowym pozwoliło na przejście do kolejnego etapu, jakim było wykonanie badań zaawansowanych. Badania bloku zaawansowanego obejmowały wykonanie następujących badań mieszanek mineralno-asfaltowych:

- Odporność na spękania niskotemperaturowe wg normy PANK 4302 [149]
- Propagacja pęknięcia w badaniu zginania próbki półwałcowej wg PN-EN 12697-44:2019-03 [150];
- Dynamiczny moduł sztywności metodami IT-CY oraz 4PB-PR wg PN-EN 12697-26+A1:2023-03 [151];
- Badanie jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym metodą A1 wg PN-EN 12697-25:2016-09 [152];
- Odporność na zmęczenie w schemacie obciążenia 4PB-PR zgodnie z normą PN-EN 12697-24:2018-08 [153];
- Odporność na pękanie niskotemperaturowe metodą TSRST wg PN-EN 12697-46:2020-07 [196].

Niespełnienie wymagań WT-2 2014 przez mieszankę SMA zawierającą asfalt modyfikowany polimerem odpadowym, zgodnie z założonym planem pracy (Rys. 4.1), wymagało wykonania korekty parametrów procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym lub korekty składu asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym. Powstały w wyniku wprowadzonych korekt asfalt modyfikowany polimerem odpadowym zostałyby wykorzystany w takim przypadku do wytworzenia kolejnej mieszanki SMA, której właściwości zostałyby zweryfikowane poprzez zestaw badań podstawowych. Oznacza to powstanie pętli w algorytmie postępowania.

Badania zaawansowane pozwoliły na porównanie właściwości mieszanki SMA z asfaltem modyfikowanym polimerem odpadowym i referencyjnej, w tym również w zakresie opisanym w tezach nr 2 i 3 niniejszej rozprawy. Zgodnie z tezą nr 2 niniejszej rozprawy *„Asfalt modyfikowany polimerem odpadowym nie spowoduje spadku odporności na czynniki klimatyczne w mieszance mastyksowo-grysowej”*. Natomiast zgodnie z tezą nr 3 niniejszej rozprawy *„Zastosowanie asfaltu modyfikowanego polimerem do mieszanki mastyksowo-grysowej nie spowoduje spadku trwałości zmęczeniowej oraz nie obniży jej odporności na pękanie”*. Niższa odporność na czynniki klimatyczne, niższa trwałość zmęczeniowa lub niższa odporność na pękanie mieszanki SMA zawierającej asfalt modyfikowany polimerem odpadowym w porównaniu

z mieszanką referencyjną byłyby zatem podstawą do odrzucenia tez nr 2 i 3 niniejszej rozprawy. Sytuacja, w której tezy nr 2 i 3 zostałyby odrzucone (lub jedna z nich), również została uwzględniona w planie pracy poprzez stworzenie (drugiej) pętli decyzyjnej i powrót do kroku, w którym należy wykonać korektę parametrów procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym lub korektę składu asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym. Natomiast brak odrzucenia tez nr 2 i 3, a tym samym ich potwierdzenie, było jednoznaczne z zakończeniem części badawczej niniejszej pracy.

Dodatkowo przygotowano i poddano badaniom bloku podstawowego i zaawansowanego mieszankę SMA 8 S KR3-4 zawierającą asfalt PMB 45/80-55, który reprezentuje grupę asfaltów o podwyższonych właściwościach użytkowych dzięki zastosowaniu elastomeru SBS. Mieszanka ta nie pełniła jednak roli mieszanki referencyjnej, w odniesieniu do której oceniano by przydatność asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym do wykorzystania w warstwie ścieralnej konstrukcji nawierzchni drogowej. Celem produkcji i określenia właściwości tej mieszanki było umożliwienie oceny potencjału zastosowania asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym na tle dostępnych komercyjnie asfaltów modyfikowanych elastomerami.

4.2. Badania asfaltów

4.2.1. Temperatura mięknięcia

Temperatura mięknięcia asfaltu to jeden z podstawowych parametrów charakteryzujących właściwości asfaltów w wysokich temperaturach eksploatacyjnych. Stanowi w przybliżeniu umowną, górną granicę stanu lepko-sprężystego, a także wykazuje umiarkowaną korelację ($R > 0,5$) z odpornością na koleinowanie mieszanek mineralno-asfaltowych [64]. Temperatura mięknięcia asfaltów wyznaczana jest metodą „Pierścień i Kula” przedstawioną w PN-EN 1427:2015-08 [139]. Zgodnie z zapisami normy jest to temperatura, w której kula o średnicy $9,5 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$ i wadze $3,5 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$ umieszczona na próbce asfaltu pod wpływem siły grawitacji spowoduje pionową deformację próbki o odległość $25 \text{ mm} \pm 0,4 \text{ mm}$. Próbkę podczas badania jest zanurzona w cieczy, której temperatura wzrasta ze stałą prędkością $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Wyboru odpowiedniej cieczy (woda lub gliceryna) dokonuje się w oparciu o przewidywaną temperaturę mięknięcia. Aparaturę testową wykorzystaną do badań temperatury mięknięcia przedstawiono na Rys. 4.2.



Rys. 4.2. Aparat do pomiaru temperatury mięknięcia wykorzystany do badań

4.2.2. Penetracja

Badanie penetracji jest podstawowym badaniem służącym do oceny konsystencji lepischer asfaltowych w temperaturze pośredniej. Wynik pomiaru wyrażany jest jako głębokość na jaką wnika pionowo znormalizowana igła w próbkę asfaltu w określonej temperaturze. Każda 0,1 mm zagłębienia igły oznacza jednostkową wartość penetracji. Zgodnie z normą PN-EN 1426:2015-08 [140] masa zestawu trzpień, obciążnik i igła wynosi $100 \text{ g} \pm 0,2 \text{ g}$, a czas przez jaki igła wraz z obciążeniem swobodnie wbija się w próbkę asfaltu wynosi 5 s. Norma PN-EN 1426:2015-08 pozwala na wykonanie badania w różnych temperaturach, jednak pomiar w temperaturze wynoszącej 25°C jest podstawowym sposobem klasyfikacji lepischer asfaltowych zgodnie z normalizacją europejską. Aparaturę testową i przykładowe próbki wykorzystane do badań penetracji przedstawiono na Rys. 4.3.



Rys. 4.3. Aparatura testowa wykorzystana do badań penetracji (z lewej), przykładowe próbki do badań (z prawej)

4.2.3. Temperatura łamliwości wg Fraassa

Temperatura łamliwości wyznaczona według metody Fraassa określa właściwości niskotemperaturowe asfaltu, a także stanowi w przybliżeniu umowną, dolną granicę stanu lepko-sprężystego. Wykonanie badania zgodnie z normą PN-EN 12593:2015-08 [141] polega na określeniu temperatury, w której pod wpływem zginania stalowej płytki umieszczona na niej cienka warstwa asfaltu ulegnie pęknięciu. Podczas badania temperatura obniżana jest ze stałą prędkością $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a zginania płytki pokrytej warstwą asfaltu dokonuje się co 1°C . Badanie wykonano w aparacie automatycznym, w którym wykryty spadek siły zginającej, jednoznaczny z pęknięciem próbki asfaltu, powoduje przerwanie badania i zapis temperatury towarzyszącej spadkowi siły jako wynik badania. Aparaturę testową i przykładową próbkę wykorzystaną do badań temperatury łamliwości wg Fraassa przedstawiono na Rys. 4.4.



Rys. 4.4. Aparatura testowa wykorzystana do określenia temperatury łamliwości wg Fraassa (z lewej), próbka asfaltu przygotowana do badania (z prawej)

4.2.4. Indeks Penetracji

Indeks penetracji określony, zgodnie z Załącznikiem A normy PN-EN 12591:2010 [142], przyjmuje postać wartości niemianowanej i charakteryzuje wrażliwość temperaturową asfaltów. Wyższa wartość indeksu penetracji oznacza niższą wrażliwość termiczną asfaltu. W nawierzchniach drogowych zazwyczaj stosowane są asfalty dla których wartość bezwzględna indeksu penetracji jest nie większa niż jeden, przy czym korzystniejsze właściwości mają asfalty o dodatnim indeksie penetracji [154]. Indeks penetracji obliczany jest zgodnie ze wzorem:

$$IP = \frac{20 \times T_{PIK} + 500 \times \log P - 1952}{T_{PIK} - \log P + 120} \quad (4.1)$$

gdzie:

IP – indeks penetracji;

T_{PIK} – temperatura mięknięcia asfaltu [°C];

P – wartość penetracji w 25°C [0,1 mm].

4.2.5. Kohezja

Kohezja, w odniesieniu do asfaltów, określa wzajemne przyciąganie się cząstek asfaltu występujące w wyniku oddziaływania sił międzycząsteczkowych, zwanych siłami Van der Waalsa [155]. Kohezja asfaltu zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury [23, 156, 157]. Badania kohezji wykonano zgodnie z normą PN-EN 13589:2018-08 [143]. Próbkę asfaltu rozciąga się w duktylometrze z prędkością 50 mm/min do osiągnięcia maksymalnego wydłużenia próbek asfaltu (do punktu zerwania), przy czym zerwanie

próbki powinno nastąpić przy wydłużeniu nie mniejszym niż 400 mm. Dla każdej próbki asfaltu poddanej badaniu rejestrowana jest wielkość siły rozciągania w funkcji wydłużenia próbki. Zarejestrowane przez urządzenie pomiarowe dane pozwalają na obliczenie energii kohezji asfaltu wykorzystywanej do klasyfikacji asfaltów modyfikowanych polimerami zgodnie z normą PN-EN 14023:2011 [158]. Aparaturę testową i przykładową próbkę wykorzystaną do badań kohezji przedstawiono na Rys. 4.5.



Rys. 4.5. Duktylometr wykorzystany do badania kohezji (z lewej), przykładowa próbka (z prawej)

4.2.6. Lepkość dynamiczna

Lepkość jest podstawową cechą reologiczną asfaltu. Definiowana jest jako tarcie wewnętrzne występujące w wyniku działania sił kohezji pomiędzy cząsteczkami, przy przesuwaniu się warstw asfaltu względem siebie [159]. Badanie lepkości pozwala określić konsystencję asfaltu w zakresie temperatur, w których nie można wykonać pomiaru konsystencji metodą penetracji. Lepkość asfaltu zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury [23, 156, 157]. Badanie lepkości dynamicznej wykonano w czterech temperaturach (70°C, 90°C, 135°C, 150°C) metodą cylindrów współosiowych zgodnie z PN-EN 13302:2018-06 [144]. Podgrzany cylinder zewnętrzny napełniano do 75% jego objętości asfaltem, po czym umieszczano w nim podgrzany cylinder wewnętrzny. Następnie próbkę asfaltu termostatowano przez 30 minut w najwyższej spośród czterech temperatur badania (150°C) przy obracającym się z małą szybkością ścinania cylindrze wewnętrznym. Badanie lepkości dynamicznej wykonano przy odpowiednio dobranych prędkościach ścinania tj. tak, aby wartość naprężenia znajdowała się w przedziale od 10 % do 90 % zakresu pomiarowego urządzenia. Po ustabilizowaniu się szybkości

ścinnania kontynuowano pomiar przez 60 sekund. Wynik pojedynczego badania lepkości dynamicznej oblicza się według wzoru [159]:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (4.2)$$

gdzie:

η – lepkość dynamiczna [Pa·s];

τ – napężenie ścinające (stosunek przyłożonej siły do powierzchni, na którą działa ta siła) [Pa];

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania (gradient prędkości przepływu między sąsiadującymi warstwami płynu do odległości między nimi w kierunku normalnym do powierzchni styku obu warstw, tym samym prostopadle do kierunku przepływu cieczy) [s⁻¹].

Wpływ na lepkość dynamiczną asfaltu, oprócz temperatury badania, ma także skład grupowy asfaltu [159]. Asfalty klasyfikuje się jako ciecze nienewtonowskie (ciecze pseudoplastyczne z granicą plastyczności), co oznacza, że szybkość ścinania także wpływa na lepkość dynamiczną asfaltów [64]. Aparaturę testową wykorzystaną do badań lepkości dynamicznej asfaltu przedstawiono na Rys. 4.6.



Rys. 4.6. Lepkościomierz

4.2.7. MSCR

Badanie MSCR (Multiple Stress Creep Recovery) jest standaryzowaną metodą umożliwiającą ocenę efektywności modyfikacji asfaltów polimerami elastomerowymi.

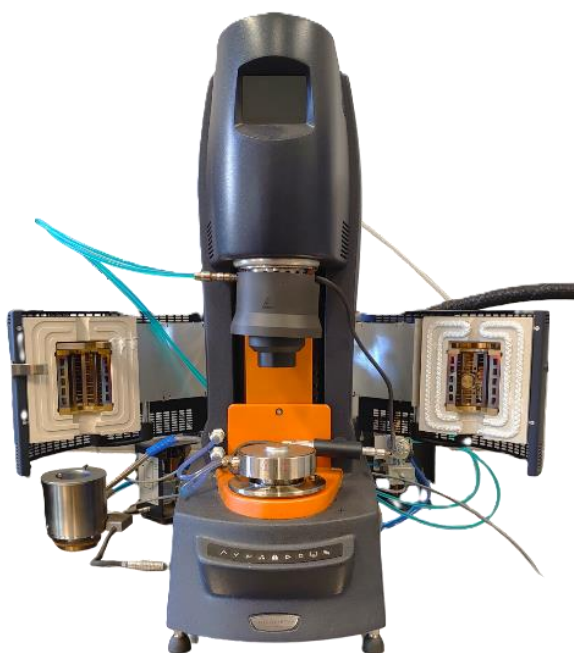
Pozwala również na ocenę odporności na proces pełzania oraz elastyczności asfaltów. Badanie MSCR zostało wprowadzone w Stanach Zjednoczonych Ameryki w celu zastąpienia nie w pełni skutecznej metodyki oceny przydatności asfaltów na podstawie stosunku wartości parametrów G^* (zespolony moduł sztywności) i $\sin\delta$ (sinus kąta przesunięcia fazowego) wyznaczanych w górnej temperaturze krytycznej UCT (Upper Critical Temperature) przy użyciu reometru dynamicznego ścinania DSR (Dynamic Shear Rheometer). Badanie zgodnie z normą AASHTO T 350 [145] wykonywane jest po starzeniu krótkoterminowym metodą RTFOT. Umożliwia stosunkowo szybką ocenę właściwości w porównaniu z innymi badaniami dedykowanymi polimeroasfaltom, jak na przykład nawrót sprężysty według normy AASHTO T 301 [160]. Ponadto badanie nawrotu sprężystego zgodnie z AASHTO T 301 pozwala zidentyfikować obecność polimerów w asfalcie, jednak w przeciwieństwie do badania MSCR nie jest w stanie określić skuteczności modyfikacji asfaltu. Wykazano także większą zależność wyników uzyskiwanych z badania MSCR z odpornością na deformacje trwałe niż w przypadku $G^*/\sin\delta$. W związku z wyżej wymienionymi, badanie MSCR zostało uznane za odpowiednie do zastąpienia wymagania dotyczącego wartości $G^*/\sin\delta$ w górnej temperaturze krytycznej pracy nawierzchni (UCT), co znalazło odzwierciedlenie w specyfikacji AASHTO M 332 [161], w której zastąpiono kryterium $G^*/\sin\delta \geq 2,2$ kPa po starzeniu RTFOT wymaganiami zgodnymi z metodą MSCR. Metodę MSCR odnaleźć można również w normach PN-EN 16659:2016-02 [162] i ASTM D7405-20 [163].

Badanie MSCR zgodnie z normą AASHTO T 350 polega na poddaniu próbki asfaltu umieszczonej pomiędzy dwoma płytkami o średnicy 25 mm stałemu naprężeniu przez czas 1 s. Następnie przez 9 s pozwala się na swobodną relaksację naprężeń powstałych w próbce. Taki cykl jest powtarzany 10-krotnie przy dwóch wartościach naprężeń, najpierw 0,1 kPa, a następnie 3,2 kPa. Cykle te, nazywane cyklami pełzania i odprężania, pozwalają na obliczenie następujących parametrów:

- J_{nr} 0,1 i J_{nr} 3,2 w [kPa^{-1}] – nieodwracalna część modułu podatności przy wartości naprężenia odpowiednio 0,1 kPa i 3,2 kPa
- R 0,1 i R 3,2 w [%] – procentowy nawrót przy wartości naprężenia odpowiednio 0,1 kPa i 3,2 kPa
- $J_{nr,diff}$ w [%] – wskaźnik procentowej zmiany J_{nr} po podwyższeniu naprężenia z 0,1 kPa do 3,2 kPa

- R_{diff} w [%] – wskaźnik procentowej zmiany R po podwyższeniu naprężenia z 0,1 kPa do 3,2 kPa

Każdy spośród czterech wyżej wymienionych parametrów charakteryzuje właściwości asfaltów poddanych badaniu, jednak każdy z nich opisuje inne cechy. Wskaźnik procentowej zmiany nieodwracalnej części modułu podatności po podwyższeniu naprężenia ($J_{nr,diff}$) jest miarą wrażliwości asfaltu na zmiany obciążenia. Wskaźnik ten powinien przyjmować wartość nie wyższą niż 75 %. Wskaźnik procentowej zmiany nawrotu sprężystego po podwyższeniu naprężenia (R_{diff}) jest miarą zmian sprężystości asfaltu w warunkach zwiększania obciążenia. Nie istnieje wymaganie co do wartości wskaźnika R_{diff} , zatem parametr ten ma znaczenie informacyjne. Natomiast kluczowym parametrem do klasyfikacji lepiscza jest nieodwracalna część modułu podatności przy wartości naprężenia 3,2 kPa ($J_{nr 3,2}$). Jest to miara określająca podatność asfaltu na powstawanie deformacji lepkoplastycznych silnie skorelowana z wartościami uzyskiwanymi w badaniach odporności na koleinowanie mieszanek mineralno-asfaltowych. Parametr $J_{nr 0,1}$ wykazuje niższy stopień korelacji z odpornością na deformacje trwale mieszanek mineralno-asfaltowych w porównaniu do parametru $J_{nr 3,2}$ [164]. Wynika to z faktu, że poziom naprężenia równy 0,1 kPa odpowiada pracy asfaltu w zakresie sprężystym, natomiast poziom naprężenia równy 3,2 kPa odpowiada końcowi zakresu sprężystej odpowiedzi asfaltu na naprężenia. Z tego powodu ocena przydatności asfaltu pod względem odporności na powstawanie deformacji lepkoplastycznych nie może opierać się wyłącznie na wartości parametru J_{nr} wyznaczonej przy wartości naprężenia 0,1 kPa. Analogicznie, nie poddaje się samodzielnej ocenie wartości procentowego nawrotu przy wartości naprężenia 0,1 kPa ($R 0,1$). Choć należy zauważyć, że parametry $J_{nr 0,1}$ oraz $R 0,1$ są niezbędne do wyznaczenia wartości odpowiednio $J_{nr,diff}$ i R_{diff} . Natomiast parametr procentowego nawrotu przy wartości naprężenia 3,2 kPa ($R 3,2$) jest wskaźnikiem sprężystości asfaltu przy tej wartości naprężenia w danej temperaturze. Parametry $R 3,2$ i $J_{nr 3,2}$ pozwalają określić skuteczność modyfikacji asfaltu elastomerami. Aparaturę testową wykorzystaną do badań MSCR przedstawiono na Rys. 4.7.

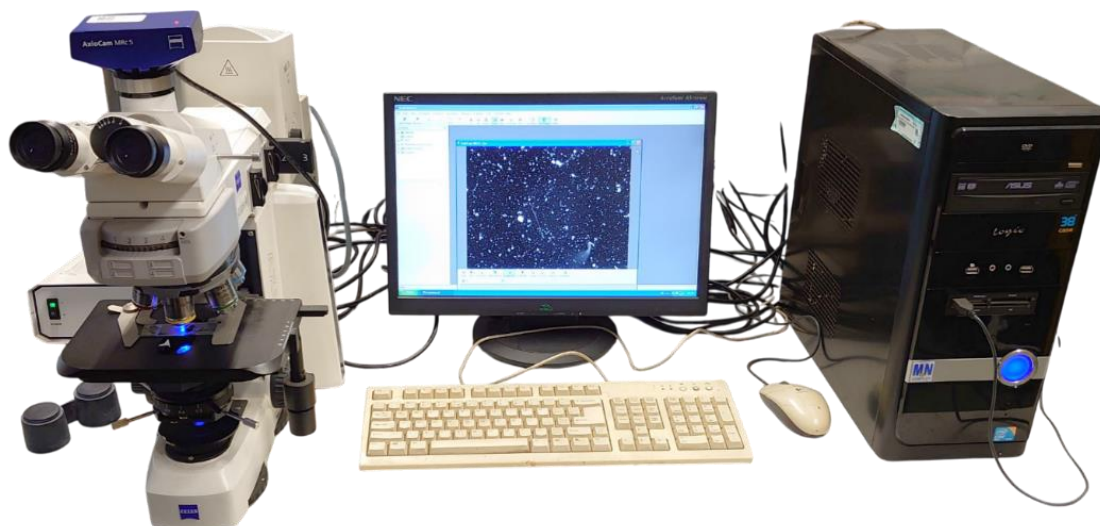


Rys. 4.7. Reometr dynamicznego ścinania [TA Instruments Discovery HR-2]

4.2.8. Ocena mikrostruktury asfaltu

Metoda wzrokowej oceny zdyspergowania polimeru w asfaltach modyfikowanych polimerami została opisana w normie PN-EN 13632:2012 [146]. Powierzchnię przelomu próbki asfaltu poddaje się obserwacji przy użyciu mikroskopu fluorescencyjnego. Wzrokową ocenę mikrostruktury asfaltu lub rejestrację obrazów mikrostruktury asfaltu (w celu poddania ocenie wzrokowej w późniejszym czasie) wykonuje się w ciągu 1 godziny od przygotowania próbki do badania. Promienie światła ultrafioletowego nakierowane na próbkę asfaltu modyfikowanego polimerem zostają częściowo pochłonięte, częściowo rozproszone oraz częściowo odbite od powierzchni badanej próbki. Ponadto występuje efekt wzbudzenia światła, które zgodnie z prawem Stokesa ma wyższą długość fali niż światło emitowane przez lampę mikroskopu i nakierowane na powierzchnię badanej próbki asfaltu [165]. Dzięki filtrom odseparowującym wybrane długości fal możliwe jest odróżnienie fazy polimerowej od fazy asfaltowej w asfaltach modyfikowanych polimerami. Obserwowana przy użyciu mikroskopu fluorescencyjnego faza polimerowa jest zazwyczaj widoczna w postaci koloru żółtego lub złotego, natomiast faza asfaltowa jest widoczna jako kolor czarny lub ciemnobrązowy [156]. Na podstawie oceny wzrokowej mikrostruktury asfaltów modyfikowanych polimerami, zgodnie z normą PN-EN 13632:2012 [146], możliwe jest określenie takich cech układów dyspersji polimeru w lepiszczu asfaltowym jak ciągłość

fazy, homogeniczność fazy, rozmiar cząstek i kształt cząstek. Aparaturę testową wykorzystaną do oceny mikrostruktury asfaltów modyfikowanych polimerami przedstawiono na Rys. 4.8.



Rys. 4.8. Mikroskop fluorescencyjny. Stanowisko rejestracji mikrostruktury lepkości

4.2.9. Nawrót sprężysty

Nawrót sprężysty jest badaniem dedykowanym asfaltom modyfikowanym elastomerami, takimi jak SBS, ze względu na ich specyficzne właściwości. Badanie nawrotu sprężystego powstało, ponieważ inne, wcześniej stosowane wobec asfaltów drogowych konwencjonalne metody badawcze nie były w stanie odzwierciedlić właściwości sprężystych PMB. Zgodnie z PN-EN 13398:2017-12 [147] badanie nawrotu sprężystego polega na rozciągnięciu próbki asfaltu w ustalonej temperaturze przy stałej prędkości rozciągania $50 \pm 2,5$ mm/min do wydłużenia równego 200 mm. Następnie rozciągnięta próbka jest niezwłocznie przecinana w połowie jej długości. Po 30 min od przecięcia mierzona jest odległość pomiędzy końcami przeciętej próbki, a wynik wyrażony w wartości procentowej oblicza się według wzoru:

$$R_E = \frac{d}{L} \times 100 \quad (4.3)$$

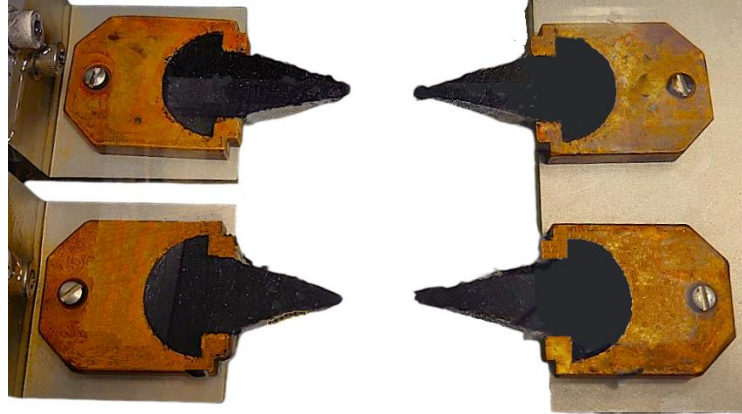
gdzie:

R_E – nawrót sprężysty [%];

d – odległość pomiędzy końcami próbki [mm];

L – wydłużenie próbki w momencie jej przecięcia lub przedwczesnego zerwania [mm].

Badanie nawrotu sprężystego wykonano przy użyciu duktylometru wykorzystanego również do badania kohezji. Przykładowe próbki wykorzystane do badania nawrotu sprężystego przedstawiono na Rys. 4.9.



Rys. 4.9. Przykładowe próbki podczas badania nawrotu sprężystego

4.2.10. BBR

Badanie BBR (Bending Beam Rheometer) służy do określenia właściwości niskotemperaturowych asfaltów. Jest to nowsza metoda badawcza niż pomiar temperatury łamliwości wg Fraassa. Zgodnie z PN-EN 14771:2024-01 [148] badanie polega na obciążeniu próbki o wymiarach $127 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm} \times 12,7 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm} \times 6,4 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ stałą siłą o wartości $980 \text{ mN} \pm 50 \text{ mN}$. Przed badaniem właściwym stosowane jest obciążenie kondycjonujące. Pomiar wykorzystywanej siły statycznej i ugięcia próbki w czasie badania pozwala na wyznaczenie:

- Sztywności pełzania $S(t)$ [MPa], w zależności od czasu obciążenia i temperatury pomiaru;
- Parametru m [-], w zależności od czasu obciążenia i temperatury pomiaru.

Aparaturę testową i przykładowe próbki wykorzystane do badań BBR przedstawiono na Rys. 4.10.



Rys. 4.10. Aparat BBR (z lewej), przykładowe próbki w trakcie przygotowania (z prawej)

4.3. Badania mieszanek mineralno-asfaltowych

4.3.1. Zawartość wolnych przestrzeni

Zawartość wolnych przestrzeni określona została według PN-EN 12697-8:2019-01 [166]. Do wyznaczenia zawartości wolnych przestrzeni wykorzystywany jest wzór:

$$V_m = \frac{\rho_m - \rho_b}{\rho_m} \cdot 100 \quad (4.4)$$

gdzie:

V_m – zawartość wolnych przestrzeni [%];

ρ_m – gęstość mieszanki mineralno-asfaltowej [Mg/m^3];

ρ_b – gęstość objętościowa mieszanki mineralno-asfaltowej [Mg/m^3].

Do określenia zawartości wolnych przestrzeni w próbkach, jak wskazuje wzór (4.4), konieczne jest wyznaczenie gęstości i gęstości objętościowej mieszanki mineralno-asfaltowej. Właściwości te wyznaczone zostały zgodnie z PN-EN 12697-5:2019-01 [167] oraz PN-EN 12697-6:2020-07 [168]. Na Rys. 4.11 przedstawiono aparaturę testową wykorzystaną do określenia zawartości wolnych przestrzeni mieszanek mineralno-asfaltowych.



Rys. 4.11. Aparatura testowa wykorzystana do wyznaczenia zawartości wolnych przestrzeni

4.3.2. Odporność na deformacje trwałe

Procedura badania odporności na deformacje trwałe została opisana w normie PN-EN 12697-22+A1:2024-05 [169]. Badania odporności na deformacje trwałe wykonano w małym aparacie w powietrzu w temperaturze 60°C. Podczas badania gumowe koło wykonuje 10 000 cykli (przejazdów), a odczyty czujników przemieszczenia wskazują głębokość powstałej w trakcie badania koleiny. Na podstawie głębokości koleiny obliczane są parametry:

- WTS_{AIR} – prędkość przyrostu koleiny [mm/1000 cykli]
- PRD_{AIR} – proporcjonalna głębokość koleiny [%].

Aparaturę testową wykorzystaną do badań odporności na koleinowanie, z umieszczonymi w środku przykładowymi próbkami do badań, przedstawiono na Rys. 4.12.



Rys. 4.12. Badanie odporności na koleinowanie

4.3.3. Wrażliwość na działanie wody i mrozu

Badania wrażliwości na działanie wody i mrozu zostały wykonane zgodnie z metodyką opisaną w Zał. 1 WT-2:2014 [170]. Próbki do badań zagęszczono przy użyciu ubijaka Marshalla po 35 uderzeń na stronę. Wyniki badań obliczono korzystając ze wzoru:

$$ITSR = \frac{ITS_w}{ITS_d} \cdot 100 \quad (4.5)$$

gdzie:

$ITSR$ – wrażliwość na działanie wody i mrozu [%];

ITS_w – średnia wytrzymałość na pośrednie rozciąganie dla grupy próbek mokrych;

ITS_d – średnia wytrzymałość na pośrednie rozciąganie dla grupy próbek suchych.

Prasę wytrzymałościową wykorzystaną do określenia wrażliwości na działanie wody i mrozu przedstawiono na Rys. 4.13.



Rys. 4.13. Prasa wytrzymałościowa do określenia wytrzymałości na pośrednie rozciąganie próbek z zestawu suchego i mokrego (ITSR)

4.3.4. Spływność lepiszcza

Badanie spływności lepiszcza wykonano metodą Schellenberga zgodnie z PN-EN 12697-18:2017-07 [171]. Wyniki pojedynczych oznaczeń obliczano wg wzoru:

$$D = 100 \cdot \frac{(W_3 - W_1 - W_4)}{(W_2 - W_1)} \quad (4.6)$$

gdzie:

D – spływność lepiszcza [%];

W_1 – masa pustej zlewki [g];

W_2 – masa zlewki z porcją materiału [g];

W_3 – masa pustej zlewki z pozostałym po odwróceniu materiałem [g];

W_4 – masa wysuszonej pozostałości zatrzymanej na sicie o oczkach 1,0 mm [g].

4.3.5. Odporność na spękania niskotemperaturowe wg normy PANK 4302

Badanie odporności na spękania niskotemperaturowe przeprowadzono zgodnie z fińską normą PANK 4302 [149]. Próbki do badania odporności na spękania niskotemperaturowe zostały zagęszczone w ubijaku Marshalla po 50 uderzeń na stronę. Przed badaniem próbki kondycjonowano przez 16 godzin w temperaturze badania. Badanie polegało na określeniu maksymalnej siły niszczącej próbkę w schemacie

pośredniego rozciągania w temperaturze $-2^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ przy prędkości posuwu tłoka $0,367 \text{ mm/s}$. Odporność na spękania niskotemperaturowe obliczano wykorzystując poniższy wzór:

$$R = \frac{2 \cdot P}{10 \cdot \pi \cdot h \cdot d} \quad (4.7)$$

gdzie:

R – Odporność na spękania niskotemperaturowe [MPa];

P – maksymalna siła niszcząca próbkę [kN];

h – wysokość próbki [cm];

d – średnica próbki [cm].

4.3.6. Propagacja pęknięcia w badaniu zginania próbki półwalcowej

Metoda badawcza propagacji pęknięcia w badaniu zginania próbki półwalcowej została opisana w normie PN-EN 12697-44:2019-03 [172]. Zgodnie z normą badanie wykonuje się na odpowiednio przygotowanych próbkach. Przygotowywanie próbek jest kilkietapowe, a pierwszy etap polega na uzyskaniu próbki o średnicy $150 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$. W tym celu wykorzystuje się jedną z trzech metod: odwiert z zagęszczonej warstwy, odwiert z płyt zagęszczonych w laboratorium, zagęszczenie próbek w prasie żyrotorowej zgodnie z normą PN-EN 12697-31:2019-03 [173]. Grubość próbek powinna wynosić $50 \text{ mm} \pm 3 \text{ mm}$, a powierzchnie dolna i górna powinny być płaskie i równoległe (w razie potrzeby można zastosować docinanie). Następnie każda próbka przecinana jest wzdłuż linii najdłuższej cięciwy tworząc w ten sposób dwie równe próbki półwalcowe. Tak przygotowane próbki nacięta się w połowie długości średnicy próbki na głębokość $10 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$. Bezpośrednio przed badaniem próbki poddaje się kondycjonowaniu przez minimum cztery godziny w temperaturze 0°C . Podczas badania próbki zostają poddane działaniu siły w schemacie trójpunktowego zginania przy stałej prędkości posuwu tłoka ($5,0 \text{ mm/min} \pm 0,2 \text{ mm/min}$). W trakcie badań rejestrowano odczyty odkształcenia i wykorzystywanej do zginania próbek siły, co pozwoliło na obliczenie odporności na pękanie badanych mieszanek mineralno-asfaltowych. Przykład propagacji pęknięcia w badaniu zginania próbki półwalcowej przedstawiono na Rys. 4.14.



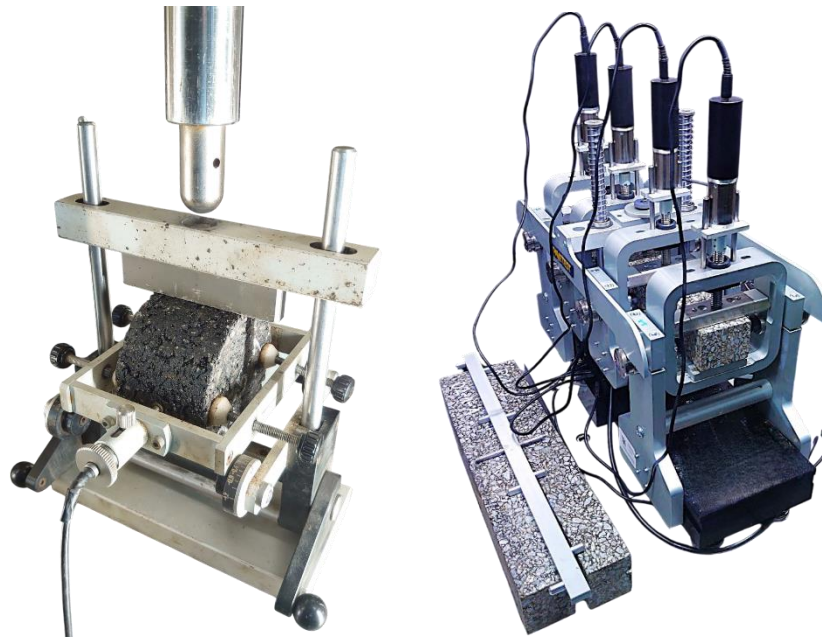
Rys. 4.14. Propagacja pęknięcia w badaniu zginania próbki półwalcowej. Próbką przed badaniem (po lewej) i po badaniu (po prawej)

4.3.7. Dynamiczny moduł sztywności metodami IT-CY oraz 4PB-PR

Wartości dynamicznego modułu sztywności wyznaczono zgodnie z normą PN-EN 12697-26+A1:2023-03 [43] w schematach obciążenia IT-CY oraz 4PB-PR. W przypadku pierwszego ze schematów obciążenia zastosowano obciążenie próbki w formie fali hawersinowej. Czas narastania impulsu obciążenia zgodnie z normą mieścił się w zakresie $124 \text{ ms} \pm 4 \text{ ms}$. Wartość obciążenia szczytowego była dostosowana tak, aby uzyskać chwilowe szczytowe odkształcenie poziome wielkości $5 \mu\text{m}$. Okres powtórzenia impulsu obciążenia mieścił się w zakresie $3,0 \text{ s} \pm 0,1 \text{ s}$. Układ pomiarowy pozwalał na odczyt poziomego odkształcenia próbki z dokładnością do $0,01 \text{ mm}$. Badanie dynamicznego modułu sztywności wykonano w pięciu temperaturach (-10°C , 5°C , 13°C , 25°C , 40°C) na próbkach zagęszczonych w ubijaku Marshalla po 50 uderzeń na stronę. Próbki przed badaniem kondycjonowano w zadanej temperaturze przez minimum cztery godziny. Pomiaru dynamicznego modułu sztywności dokonywano w dwóch pozycjach próbki względem ramy badawczej (obrót próbki o 90°).

Podczas pomiaru dynamicznego modułu sztywności w schemacie obciążenia 4PB-PR kontrolowany był poziom odkształcenia próbki. Próbka w schemacie czteropunktowego zginania poddawana była działaniu sinusoidalnej siły w celu

uzyskania amplitudy odkształcenia $50 \mu\epsilon$. Pomiar zakładał wykonanie dwustu cykli obciążenia, po których odczytywano zespolony moduł sztywności. Badanie przeprowadzono na próbkach o kształcie prostopadłościennym o wymiarach w przybliżeniu $50 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 400 \text{ mm}$ wyciętych z zagęszczonych w laboratorium płyt. Próbki podczas badania były obrócone o 90° wzdłuż osi podłużnej względem ich pozycji w płycie. Schematy obciążenia IT-CY oraz 4PB-PR wykorzystane do badań dynamicznego modułu sztywności przedstawiono na Rys. 4.15.



Rys. 4.15. Dynamiczny moduł sztywności w schemacie IT-CY (z lewej) i 4PB-PR (z prawej)

4.3.8. Badanie jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym

Badania jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym wykonano metodą A1 wg PN-EN 12697-25:2016-09 [152]. Zgodnie z normą przygotowano próbki w prasie żyratorowej o średnicy $148 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$ i wysokości $60 \text{ mm} \pm 2 \text{ mm}$. Badania wykonano w temperaturze 40°C po wcześniejszym ustabilizowaniu temperatury próbek poprzez kondycjonowanie w temperaturze badania $\pm 1^\circ\text{C}$ przez co najmniej cztery godziny i nie dłużej niż siedem godzin. Przy użyciu stalowej płyty o średnicy 100 mm na próbki wywierano naprężenie wstępne przez 10 min o wartości $10 \text{ kPa} \pm 1 \text{ kPa}$. Następnie próbki poddawane były obciążeniu impulsowemu o częstotliwości $0,5 \text{ Hz}$ wywołującemu naprężenie o wartości $100 \text{ kPa} \pm 2 \text{ kPa}$ przez 3600 cykli obciążeniowych. Odkształcenie próbek pod wpływem wywieranego obciążenia było rejestrowane, co pozwoliło na wyznaczenie wartości odkształcenia trwałego i modułu sztywności pełzania badanych

mieszanek mineralno-asfaltowych. Aparaturę testową wykorzystaną do badań jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym oraz schemat obciążenia próbek poddanych badaniu przedstawiono na Rys. 4.16.



Rys. 4.16. Badanie jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym (aparatura testowa - z lewej, schemat obciążenia – z prawej)

4.3.9. Odporność na zmęczenie w schemacie 4PB-PR

Badanie odporności na zmęczenie wykonano w schemacie czteropunktowego zginania (4PB-PR) zgodnie z normą PN-EN 12697-24:2018-08 [153]. Prostopadłościenne próbki do badań o wymiarach w przybliżeniu 50 mm x 60 mm x 400 mm wycięto z zagęszczonych w laboratorium płyt. Warunki testowe zakładały częstotliwość obciążenia równą 10 Hz, temperaturę badania równą 10°C oraz trzy poziomy odkształcenia dostosowywane indywidualnie do każdej z badanych mieszanek mineralno-asfaltowych. Badanie przeprowadzano do momentu, gdy wartość zespolonego modułu sztywności początkowej spadła o połowę. Średnia liczba cykli zmęczeniowych powodująca obniżenie o 50 % modułu sztywności dynamicznej dla każdego z trzech poziomów odkształcenia umożliwiła wyznaczenie modeli krzywych zmęczenia dla każdej z badanych mieszanek mineralno-asfaltowych.

4.3.10. Odporność na pękanie niskotemperaturowe metodą TSRST

Badanie odporności próbek na naprężenia termiczne metodą TSRST (Thermal Stress Restraint Specimen Test) wykonano wg PN-EN 12697-46:2020-07 [174]. Przygotowano prostopadłościennie próbki mieszanek mineralno-asfaltowych o wymiarach w przybliżeniu 40 mm x 40 mm x 160 mm poprzez wycięcie z płyt zagęszczonych w laboratorium. Przed badaniem próbki kondycjonowano w temperaturze 20°C bez stosowania obciążenia. Etap kondycjonowania kontrolowany był automatycznie w pętli zamkniętej. Działania te pozwoliły na zagwarantowanie braku oddziaływania naprężeń na próbkę podczas rozpoczęcia badania (w tym naprężeń termicznych, ponieważ zostały zrównoważone). Od momentu rozpoczęcia badania temperatura była obniżana automatycznie przez urządzenie pomiarowe z prędkością 10°C/h z jednoczesnym ograniczeniem odkształcenia próbki aż do momentu jej pęknięcia. Rejestrowane w trakcie badania naprężenie kriogeniczne i temperatura pozwalają na wyznaczenie naprężenia uszkodzenia $\sigma_{cry, failure}$ i temperatury w momencie uszkodzenia $T_{failure}$. Aparaturę testową wykorzystaną do badań odporności na naprężenia termiczne oraz przykładową próbkę poddaną badaniu przedstawiono na Rys. 4.17.



Rys. 4.17. Badanie odporności próbek na naprężenia termiczne metodą TSRST (aparatura testowa - z lewej, schemat obciążenia – z prawej)

5. WYBRANE NARZĘDZIA I METODY STATYSTYCZNE

Opracowanie niniejszej dysertacji wiązało się z wykorzystaniem różnych narzędzi i metod statystycznych. Metody te posłużyły do m.in. określenia minimalnej liczby próbek, opisu i oceny rozkładu danych. Analiza wariancji uzyskanych wyników badań pozwoliła ocenić występowanie różnic istotnych statystycznie pomiędzy różnymi rodzajami asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi. W pracy wykorzystano zarówno jedno- jak i wieloczynnikową analizę wariancji. Natomiast testy porównań wielokrotnych pozwoliły na identyfikację istotnych różnic pomiędzy poszczególnymi rodzajami asfaltów. Wykorzystane narzędzia i metody statystyczne umożliwiły szczegółową analizę wyników badań.

5.1. Minimalna ilość próbek

Precyzja szacowania wartości średniej z poddanej badaniu próby wzrasta wraz ze wzrostem liczby obserwacji. Zwiększenie liczby obserwacji skutkuje więc zwężeniem przedziału ufności średniej. Niemniej jednak każda dodatkowa obserwacja zwiększa czaso- i pracochłonność wykonywanych badań, dlatego należy znaleźć kompromis pomiędzy dokładnością wykonywanych pomiarów a liczbą przeprowadzonych obserwacji. Obliczenie minimalnej ilości prób pozwala na wyznaczenie takiej ilości obserwacji, aby maksymalny błąd oszacowania (na poziomie ufności $1-\alpha$) nie przekroczył wielkości akceptowalnej przez eksperymentatora. Minimalną liczebność prób wyznaczono według wzoru:

$$n = \frac{u_{1-\frac{\alpha}{2}}^2 \cdot \sigma^2}{d^2} \quad (5.1)$$

gdzie:

n – minimalna liczebność próby;

$u_{1-\frac{\alpha}{2}}$ – odwrotna dystrybuanta rozkładu normalnego dla poziomu ufności $1-\alpha/2$ (jest to

punkt dla którego dystrybuanta rozkładu normalnego wynosi $1-\alpha/2$);

σ^2 – wariancja rozkładu;

d – maksymalny błąd pomiaru.

5.2. Metody planowania doświadczeń

Planowanie doświadczeń nie jest zadaniem prostym, a uzyskane rezultaty nie zawsze spełniają oczekiwania eksperymentatora. Niemniej jednak dobrze opracowany plan eksperymentu umożliwia uzyskanie wartościowych odpowiedzi na wcześniej sformułowane pytania i problemy. Najczęściej planowanie doświadczeń stosowane jest do rozwiązywania trzech problemów [175]:

- Selekcja zmiennych
- Identyfikacja modelu matematycznego
- Optymalizacja

Podstawowym problemem badawczym było określenie sposobu modyfikacji mieszanki mineralno-asfaltowej za pomocą polimerowego materiału odpadowego. Celem badań było przeprowadzenie optymalizacji procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym, co końcowo miało pozwolić na uzyskanie zadowalających rezultatów modyfikacji w aspekcie właściwości mieszanki mineralno-asfaltowej. Duża ilość zmiennych niezależnych procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym implikowałaby dużą liczbę kombinacji planu eksperymentu. Postanowiono zatem dokonać podziału części eksperymentalnej na dwa mniejsze plany eksperymentu:

- Plan selekcyjny Placketta-Burmana
- Plan czynnikowy

Pierwszy z nich, plan eksperymentu Placketta-Burmana, wykorzystany został do efektywniejszego modelowania w drugim, bardziej rozbudowanym planie eksperymentu. Celem drugiego planu eksperymentu było wykonanie optymalizacji wielokryterialnej, dzięki której określono optymalne parametry procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym.

5.2.1. Pierwszy plan eksperymentu – plan eksperymentu Placketta-Burmana

Wyznaczenie optymalnych parametrów zwykle wykonuje się wykorzystując plany czynnikowe, które umożliwiają jednoczesne określenie oddziaływań wielu zmiennych niezależnych. Pozwalają one na określenie wielkości oddziaływania zarówno zmiennych, jak i interakcji zachodzących pomiędzy tymi zmiennymi. Wykorzystanie ich w przypadku większej liczby zmiennych niesie jednak konieczność wykonania dużej liczby doświadczeń. W związku z tym postanowiono wykorzystać szczególny przypadek frakcyjnego planu czynnikowego jakim jest plan Placketta-Burmana. Plan ten umożliwił

ograniczenie liczby zmiennych niezależnych planu eksperymentu oraz wstępną optymalizację parametrów procesu modyfikacji asfaltu polimerami odpadowymi. Plan eksperymentu Placketta-Burmana nie uwzględnia występowania interakcji pomiędzy zmiennymi niezależnymi, jednak znacznie ogranicza liczbę koniecznych do przeprowadzenia doświadczeń.

Plan eksperymentu Placketta-Burmana należy do grupy planów nasyconych ortogonalnych [176]. Planem nasyconym nazywany jest plan eksperymentu, w którym ilość kombinacji N równa jest liczbie zmiennych niezależnych k powiększonej o jeden. Wyznaczenie parametrów modelu dla planów nasyconych odbywa się przy wykorzystaniu wszystkich informacji dostarczanych przez plan eksperymentu, w wyniku czego nie istnieją stopnie swobody, które można byłoby wykorzystać do estymacji niedokładności w analizie wariancji ANOVA.

Plany eksperymentu Placketta-Burmana zostały opracowane w celu minimalizacji wariancji wyznaczonych współczynników regresji przy możliwie jak najmniejszej liczbie doświadczeń [177]. Ponadto umożliwiają one eliminację zmiennych nieistotnych statystycznie. Planowanie doświadczeń z wykorzystaniem planu eksperymentu Placketta-Burmana rekomendowane jest w przypadku, gdy badacz chce przeanalizować jednoczesny wpływ kilku zmiennych niezależnych na obiekt testowy skupiając się tylko na efektach głównych [178]. Efektywność wynikająca z zastosowania planu eksperymentu Placketta-Burmana jest szczególnie widoczna przy dużej liczbie czynników wejściowych. Wykonanie doświadczeń z wykorzystaniem planu eksperymentu Placketta-Burmana pozwala na wyznaczenie parametrów równania regresji wielokrotnej. Równanie regresji wielokrotnej dla planu eksperymentu Placketta-Burmana można opisać za pomocą wzoru:

$$y = b_0x_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_kx_k \quad (5.2)$$

gdzie:

y – funkcja regresji wielokrotnej dla planu eksperymentu Placketta-Burmana;

b_0, b_1, b_2, b_k – współczynniki regresji wielokrotnej;

x_0, x_1, x_2, x_k – zmienne niezależne.

Plany eksperymentu Placketta-Burmana wykorzystują dwa poziomy zmiennych niezależnych. Poziomy zmiennych niezależnych przyjmują wartości kodowane -1 i 1. Ilość kombinacji N jest krotnością liczby 4 ($N = 8, 12, \dots, 96, 100$) [179]. Ilość

doświadczeń w planie eksperymentu Placketta-Burmana może być zatem znacznie mniejsza w porównaniu do „klasycznych” planów czynnikowych, w których ilość kombinacji jest potęgą liczby poziomów zmiennych niezależnych [176]. Prosty sposób „ręcznego” tworzenia planów eksperymentu Placketta-Burmana umożliwia metoda wykorzystująca tzw. generatory [180]. Generatory to pierwsze wiersze (kolumny) macierzy planu eksperymentu o liczbie kombinacji N. Przykładowe generatory dla planów eksperymentu Placketta-Burmana o liczbie kombinacji N = 8, 12, 16, 20, 24 przedstawiono w Tab. 5.1.

Tab. 5.1. Przykładowe generatory planów Placketta-Burmana [179, 180]

Liczba kombinacji N	Liczba zmiennych niezależnych k	Generator pierwszego wiersza
8	7	+ + + - + - -
12	11	+ + - + + + - - - + -
16	15	+ + + + - + - + + - - - + - - - -
20	19	+ + - - + + + + - + - + - - - - + + -
24	23	+ + + + + - + - + + - - + + - - + - + - - - -

Macierz planu eksperymentu Placketta-Burmana, przy wykorzystaniu generatorów, tworzona jest w następujący sposób:

- Odpowiedni generator tworzy pierwszy wiersz (kolumnę) macierzy;
- Kolejne wiersze (kolumny) tworzy się przesuwając elementy poprzedniego wiersza (kolumny) w prawo lub w lewo (w górę lub w dół) i przesuwając ostatni (pierwszy) element na pierwszą (ostatnią) pozycję. Operację tą powtarza się N-2 (liczba kombinacji planu eksperymentu odjąć dwa) razy;
- Ostatni wiersz (kolumna) macierzy wypełnia się zmiennymi kodowymi o takim samym znaku (znaku „-”).

Powstała zgodnie z opisanym powyżej sposobem macierz planu eksperymentu Placketta-Burmana będzie posiadać wymiar $N \times (N-1)$. Maksymalna liczba zmiennych niezależnych poddanych selekcji na podstawie przeprowadzonego planu eksperymentu Placketta-Burmana może wynosić nie więcej niż N-1 i nie mniej niż dwa (macierz planu eksperymentu może zawierać zmienne fikcyjne). Macierz planu eksperymentu Placketta-Burmana może być jednak wygenerowana również za pomocą innych algorytmów niż opisany „ręczny” sposób. Selekcję zmiennych w niniejszej pracy

wykonano korzystając z macierzy planu eksperymentu Placketta-Burmana, która została wygenerowana przez program komputerowy (Statistica) i została przedstawiona w Tab. 5.2. Siedem zmiennych niezależnych ujętych w planie eksperymentu opisano oznaczeniami od A do G. Wszystkie zmienne objaśniające testowane były na dwóch poziomach (-1 i 1).

Tab. 5.2. Macierz planu eksperymentu Placketta-Burmana

Nr kombinacji	Zmienne niezależne – wartości kodowe						
	A	B	C	D	E	F	G
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1
8	1	1	1	1	1	1	1

5.2.2. Drugi plan eksperymentu – plan centralny kompozycyjny zmodyfikowany za pomocą algorytmu „G-optymalne”

Wykorzystując pierwszy plan eksperymentu (plan Placketta-Burmana) dokonano selekcji zmiennych niezależnych. Wykonana selekcja zmiennych ograniczyła budżet zmiennych niezależnych z siedmiu do trzech. Dla pozostałych czterech zmiennych niezależnych ujętych w planie eksperymentu Placketta-Burmana określono wartości optymalne, które przyjęto jako stałe parametry procesu modyfikacji asfaltu w drugim planie eksperymentu. Dodatkowo w drugim planie eksperymentu uwzględniono wpływ nowego czynnika (zawartość kompatybilizatora). Decyzję o uwzględnieniu nowego czynnika podjęto na podstawie wyników badań pierwszego eksperymentu (z uwagi na dążenie do zwiększenia kompatybilności układu asfalt-polimer), co miało przyczynić się do uzyskania korzystniejszych właściwości asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym.

Drugi plan eksperymentu miał na celu określenie optymalnych parametrów procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym. Założono wykorzystanie w procesie optymalizacji modeli opisanych za pomocą wielomianu, co miało pozwolić na lepsze dopasowanie funkcji odpowiedzi. Dla całkowitego (kompletnego) planu eksperymentu ilość wszystkich kombinacji wartości zmiennych wejściowych obliczyć można według wzoru:

$$N = n^k \quad (5.3)$$

gdzie:

N – ilość doświadczeń dla planów całkowitych (ilość kombinacji zmiennych niezależnych);

n – ilość poziomów dla każdej zmiennej niezależnej;

k – ilość zmiennych niezależnych.

Zakładając trzy poziomy dla każdej z czterech zmiennych niezależnych uwzględnionych w drugim planie eksperymentu łączna liczba kombinacji zmiennych niezależnych dla planu całkowitego wynosi 81. Wykonanie doświadczeń zgodnie z całkowitym planem eksperymentu byłoby zatem czasochłonne. Proces optymalizacji z wykorzystaniem modeli drugiego rzędu można wykonać wykorzystując inne plany eksperymentu niż plany całkowite. Przykładem planów eksperymentu wykorzystywanych powszechnie w celu wykonania optymalizacji są plany centralne kompozycyjne [181]. Poglądowy plan centralny kompozycyjny pozwalający na optymalizację parametrów procesu uwzględniający wpływ czterech zmiennych niezależnych przedstawiono w Tab. 5.3. Wartości zmiennych niezależnych planu centralnego kompozycyjnego przedstawiono w postaci wartości kodowych.

Tab. 5.3. Plan centralny kompozycyjny

Nr kombinacji	Czynnik nr 1	Czynnik nr 2	Czynnik nr 3	Czynnik nr 4
1	-1	-1	-1	-1
2	-1	-1	-1	1
3	-1	-1	1	-1
4	-1	-1	1	1
5	-1	1	-1	-1
6	-1	1	-1	1
7	-1	1	1	-1
8	-1	1	1	1

Nr kombinacji	Czynnik nr 1	Czynnik nr 2	Czynnik nr 3	Czynnik nr 4
9	1	-1	-1	-1
10	1	-1	-1	1
11	1	-1	1	-1
12	1	-1	1	1
13	1	1	-1	-1
14	1	1	-1	1
15	1	1	1	-1
16	1	1	1	1
17	-2	0	0	0
18	2	0	0	0
19	0	-2	0	0
20	0	2	0	0
21	0	0	-2	0
22	0	0	2	0
23	0	0	0	-2
24	0	0	0	2
25 (C)	0	0	0	0
26 (C)	0	0	0	0

Wykorzystany w niniejszej pracy plan centralny kompozycyjny, wygenerowany przy użyciu programu Statistica, został dodatkowo zoptymalizowany przy wykorzystaniu algorytmu „G-optymalne”. Algorytm „G-optymalne” minimalizuje maksymalną wariancję predykcji w przestrzeni projektowej [182, 183]. Zastosowanie algorytmu „G-optymalne” umożliwia tworzenie wydajnych planów eksperymentów, które charakteryzują się ograniczonym budżetem kombinacji zmiennych niezależnych przy zachowaniu wysokiej precyzji predykcji funkcji odpowiedzi [184, 185]. Kryterium optymalizacji dla algorytmu „G-optymalne” opisać można za pomocą wzoru [183]:

$$\xi^* \in \operatorname{argmin}_{\xi \in \mathcal{E}} \max_{x \in X} f^T(x) F^{-1}(\xi) f(x) \quad (5.4)$$

gdzie:

ξ^* – optymalny projekt planu eksperymentu spełniający kryterium G-optymalności;

ξ – projekt planu eksperymentu;

\mathcal{E} – zbiór wszystkich możliwych planów eksperymentu;

x – dowolny punkt w dziedzinie planu eksperymentu;

X – dziedzina planu eksperymentu;

$f(x)$ – wektor cech;

$f^T(x)$ – transpozycja wektora cech;

$F^{-1}(\xi)$ – odwrotność macierzy informacyjnej Fishera projektu planu eksperymentu ξ .

Plan centralny kompozycyjny zmodyfikowany za pomocą algorytmu „G-optymalne” został opisany w dalszej części pracy jako „drugi plan eksperymentu”. Dzięki modyfikacji planu eksperymentu za pomocą algorytmu „G-optymalne” ograniczono budżet planu eksperymentu do 15 kombinacji zmiennych niezależnych przy minimalizacji maksymalnej wariancji w przestrzeni projektowej. Drugi plan eksperymentu przedstawiono w Tab. 5.4. Wartości zmiennych niezależnych drugiego planu eksperymentu przyjętych w planie eksperymentu przedstawiono w postaci wartości rzeczywistych.

Tab. 5.4. Drugi plan eksperymentu – plan centralny kompozycyjny zmodyfikowany za pomocą algorytmu „G-optymalne”

Typ asfaltu	Prędkość mieszania [obr/min]	Temperatura mieszania [°C]	Zawartość kompatybilizatora [%]	Zawartość polimeru [%]
1	6750	175	1,0	3,5
2	6750	175	1,0	3,5
3	6750	145	1,0	3,5
4	6750	175	2,0	3,5
5	9500	160	1,5	5,0
6	9500	160	0,5	5,0
7	9500	160	1,5	2,0
8	9500	160	0,5	2,0
9	4000	160	1,5	5,0
10	4000	160	0,5	5,0
11	6750	175	0,0	3,5
12	4000	160	0,5	2,0
13	6750	175	1,0	6,5
14	4000	160	1,5	2,0
15	9500	190	1,5	5,0

Wykonanie doświadczeń zgodnie z drugim planem eksperymentu umożliwiło wyznaczenie parametrów funkcji wielomianu drugiego stopnia. Uwzględnienie efektów liniowych, nieliniowych oraz interakcji dwuczynnikowych umożliwiło skuteczne dopasowanie modeli do danych eksperymentalnych. Równanie regresji wielomianowej stosowane do opisu poszczególnych obiektów doświadczalnych zapisać można za pomocą wzoru:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} x_i x_j \quad (5.5)$$

gdzie:

y – funkcja regresji wielomianowej;

b_0 – wyraz wolny;

b_i, b_{ii}, b_{ij} – współczynniki regresji dla efektów liniowych, nieliniowych oraz interakcji dwuczynnikowych;

k – ilość zmiennych niezależnych;

x_i, x_j – zmienne niezależne.

5.3. Miary tendencji centralnej i rozproszenia danych

Prezentacja wyników badań w niniejszej pracy została wykonana przy wykorzystaniu miar statystycznych takich jak średnia (miara tendencji centralnej), błąd standardowy i przedział ufności średniej (miary precyzji oszacowania średniej). Średnia arytmetyczna wskazuje centralne wartości cechy w rozkładzie normalnym i obliczona została według wzoru:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (5.6)$$

gdzie:

\bar{x} – średnia arytmetyczna;

n – ilość obserwacji;

x_i – wartość i -tej obserwacji.

Odchylenie standardowe jest parametrem charakteryzującym rozrzut wielkości mierzonej wokół wartości średniej. Odchylenie standardowe, podobnie jak średnia, należy do statystyk opisowych. Estymację odchylenia standardowego wykonano według wzoru:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (5.7)$$

gdzie:

s – odchylenie standardowe;
 n – ilość obserwacji;
 x_i – kolejne wartości danej zmiennej losowej w próbie;
 \bar{x} – średnia arytmetyczna z próby.

Błąd standardowy średniej arytmetycznej jest miarą precyzji oszacowania średniej na podstawie próby oraz odchyleniem standardowym teoretycznego rozkładu z próby. Błąd standardowy średniej wykorzystano również do wyznaczenia przedziałów ufności średniej. Wartość błędu standardowego oszacowano według wzoru:

$$SEM = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (5.8)$$

gdzie:

SEM – błąd standardowy średniej (ang. Standard Error of Mean);
 s – odchylenie standardowe;
 n – ilość obserwacji.

Przedział ufności średniej określa zakres, który z określonym prawdopodobieństwem zawiera nieznaną wartość średniej populacji. Przedziały ufności wyznaczono korzystając ze wzoru:

$$CI = \bar{x} \pm t_{1-\alpha/2, n-1} \cdot SEM \quad (5.9)$$

gdzie:

CI – przedział ufności (ang. Confidence Interval);
 \bar{x} – średnia;
 $t_{1-\alpha/2, n-1}$ – kwantyl rzędu $1-\alpha/2$ rozkładu t-Studenta z $n-1$ stopniami swobody;
 SEM – błąd standardowy średniej.

5.4. Analiza wariancji

Analiza wariancji, określana jako ANOVA (ang. **A**nalysis of **V**ariance), to zespół metod statystycznych pozwalających na porównanie średnich dla co najmniej trzech porównywanych grup. Głównym celem analizy wariancji jest ocena istotności statystycznej różnic pomiędzy wartościami średnimi porównywanych grup. Dzięki analizie wariancji możliwe jest określenie istotności wpływu zmiennych niezależnych na badany parametr (zmienną zależną). Najprostszy podział metody ANOVA wynika

z ilości zmiennych niezależnych poddanych analizie. W związku z tym, analizę wariancji podzielić można na:

- Jednoczynnikowa analiza wariancji (One-way ANOVA);
- Wieloczynnikowa analiza wariancji (Multi-way ANOVA).

Ze względów obliczeniowych konieczne jest również określenie charakteru pomiarów poddanych analizie wariancji. Przyjęcie niewłaściwego toku obliczeniowego dla analizy wariancji, wynikającego z nieodpowiedniego charakteru wykonanych pomiarów, skutkować może przyjęciem błędnych wniosków dotyczących różnic pomiędzy średnimi. Podział analizy wariancji ze względu na charakter wykonanych pomiarów to:

- ANOVA dla grup niezależnych;
- ANOVA dla grup zależnych (z powtarzanymi pomiarami);
- ANOVA mieszana (łącząca grupy niezależne i zależne).

Niniejsza praca przedstawia wyniki badań dla grup niezależnych. Natomiast ze względu na ilość zmiennych niezależnych, stosowano zarówno jedno- jak i wieloczynnikową analizę wariancji. Jednoczynnikowa analiza wariancji pozwoliła na ocenę występowania istotnych różnic pomiędzy poszczególnymi typami asfaltu (kombinacjami zmiennych niezależnych). Wieloczynnikowa analiza wariancji ujawniła istotność wpływu poszczególnych parametrów procesu modyfikacji asfaltu na dany obiekt testowy.

Przeprowadzenie analizy wariancji dla zbioru danych wymaga spełnienia założeń, które można sformułować następująco:

- Analizowana zmienna zależna jest zmienną ilościową (lub przynajmniej wyrażona jest na skali interwałowej);
- Analizowany zbiór danych charakteryzuje się rozkładem normalnym w obrębie grup;
- Rozkłady normalne charakteryzują się homogenicznością wariancji.

Po spełnieniu wyżej wymienionych założeń przystępuje się do weryfikacji hipotezy zerowej, która mówi o równości średnich pomiędzy grupami. Hipotezę zerową zdefiniować można wzorem [186]:

$$H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k = \mu \quad (5.10)$$

gdzie:

H_0 – hipoteza zerowa;

μ_i – średnia dla zmiennej zależnej w i-tej grupie ($i = 1, 2, \dots, k$);

μ – średnia ogólna.

Hipoteza alternatywna stwierdza natomiast, że średnie co najmniej dwóch z porównywanych grup są różne. Przyjęcie hipotezy zerowej, a także odrzucenie hipotezy zerowej na rzecz hipotezy alternatywnej, dokonywane jest na podstawie wartości statystyki F (Fischera-Snedecora). Poziom wartości statystyki F pozwalający na przyjęcie bądź odrzucenie hipotezy zerowej zależy jest od przyjętego poziomu istotności oraz liczby stopni swobody. Wartość statystyki F obliczana jest zgodnie z wzorem [187]:

$$F = \frac{MS_{międzygr.}}{MS_{wewnątrzgr.}} = \frac{\frac{SS_{międzygr.}}{df_1}}{\frac{SS_{wewnątrzgr.}}{df_2}} = \frac{\frac{n_1(\bar{y}_1 - \bar{y})^2 + \dots + n_k(\bar{y}_k - \bar{y})^2}{k - 1}}{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + \dots + (n_k - 1)s_k^2}{n - k}} \quad (5.11)$$

gdzie:

F – wartość statystyki F;

$MS_{międzygr.}$ – średni kwadrat odchyłeń od średniej między grupami;

$MS_{wewnątrzgr.}$ – średni kwadrat odchyłeń od średniej wewnątrz grup;

$SS_{międzygr.}$ – suma kwadratów odchyłeń od średniej między grupami;

$SS_{wewnątrzgr.}$ – suma kwadratów odchyłeń od średniej wewnątrz grup;

df_1, df_2 – liczba stopni swobody ;

n – całkowita liczebność próby;

k – liczba grup;

\bar{y}_i – wartość średnia zmiennej zależnej w i-tej grupie ($i = 1, 2, \dots, k$);

\bar{y} – wartość średnia zmiennej zależnej dla wszystkich grup;

n_i – liczebność próby dla zmiennej zależnej w i-tej grupie ($i = 1, 2, \dots, k$);

s_i^2 – wartość wariancji w i-tej grupie ($i = 1, 2, \dots, k$).

Wartość wariancji w i-tej grupie oblicza się zgodnie ze wzorem:

$$s_i^2 = \frac{\sum(y - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad (5.12)$$

gdzie:

s_i^2 – wartość wariancji w i-tej grupie ($i=1,2,\dots,k$);

y – wartość obserwacji w i -tej grupie ($i = 1, 2, \dots, k$);
 \bar{y}_i – wartość średnia zmiennej zależnej w i -tej grupie ($i = 1, 2, \dots, k$);
 n_i – liczebność próby dla zmiennej zależnej w i -tej grupie ($i = 1, 2, \dots, k$).

Uogólniony model liniowy dla jednoczynnikowej analizy wariancji opisać można za pomocą wzoru [188]:

$$Y_{ij} = \mu + A_i + S(A)_{ij} \quad (5.13)$$

gdzie:

Y_{ij} – wynik dla czynnika eksperymentalnego A na i -tym poziomie dla j -tego pomiaru (w i -tej grupie);

μ – wartość średnia;

A_i – efekt czynnika eksperymentalnego dla i -tego poziomu tego czynnika;

$S(A)_{ij}$ – wyraz błędu losowego dla czynnika eksperymentalnego A na i -tym poziomie dla j -tego pomiaru (w i -tej grupie).

W przypadku większej ilości czynników model rozbudowywany jest o efekty pochodzące od poszczególnych zmiennych niezależnych oraz interakcje. W związku z tym, uogólniony model liniowy dla wieloczynnikowej analizy wariancji można przedstawić w uproszczeniu przy użyciu wzoru:

$$Y = \mu + \text{efekty} + \text{interakcje} + S \quad (5.14)$$

gdzie:

Y – wynik dla modelu wieloczynnikowej analizy wariancji;

μ – wartość średnia;

efekty – wszystkie efekty główne pochodzące od czynników eksperymentalnych;

interakcje – wszystkie interakcje pomiędzy czynnikami eksperymentalnymi;

S – wyraz błędu losowego.

Zgodnie z przedstawionym wzorem (5.14) możliwe jest konstruowanie modelu dla analizy wariancji niezależnie od liczby predyktorów. Przykładowo, dla dwuczynnikowej analizy wariancji uogólniony model liniowy opisać można za pomocą wzoru:

$$Y_{ijk} = \mu + A_i + B_j + AB_{ij} + S(AB)_{ijk} \quad (5.15)$$

gdzie:

Y_{ijk} – wynik dla modelu dwuczynnikowej analizy wariancji dla czynnika eksperymentalnego A na i-tym poziomie przy czynniku B na j-tym poziomie dla k-tego pomiaru;

μ – wartość średnia;

A_i – efekt czynnika eksperymentalnego A dla i-tego poziomu tego czynnika;

B_j – efekt czynnika eksperymentalnego B dla j-tego poziomu tego czynnika;

AB_{ij} – interakcja pomiędzy czynnikami eksperymentalnymi A (na i-tym poziomie) oraz B (na j-tym poziomie);

$S(AB)_{ijk}$ – wyraz błędu losowego dla k-tego pomiaru przy czynniku A na poziomie i-tym oraz przy czynniku B na poziomie j-tym.

Uzupełnieniem analizy wariancji jest wartość p-value, nazywana także prawdopodobieństwem testowym. Reprezentuje ona prawdopodobieństwo błędu związanego z przyjęciem hipotezy alternatywnej (w tym przypadku hipotezy o istnieniu różnic między średnimi). Wartość p-value wyrażana jest poprzez wartości liczbowe z zakresu od 0 do 1. Dla prawostronnego testu F może zostać wyznaczona przy użyciu wzoru:

$$p\text{-value} = 1 - cdf_{F_{k-1, n-k}} \quad (5.16)$$

gdzie:

$p\text{-value}$ – wartość prawdopodobieństwa testowego;

$cdf_{F_{k-1, n-k}}$ – dystrybuanta rozkładu F o odpowiednio $k - 1$, $n - k$ stopniach swobody;

k – liczba grup;

n – całkowita wielkość próby (we wszystkich grupach razem).

Wykorzystanie wartości prawdopodobieństwa testowego ułatwia weryfikację hipotezy zerowej. Wynika to z braku konieczności odczytywania z tablic wartości krytycznej statystyki F (dla $k-1$ i $n-k$ stopni swobody oraz założonego poziomu istotności α). Uzyskana podczas analizy wartość p-value pozwala na odrzucenie hipotezy zerowej (przyjęcie hipotezy alternatywnej), jeżeli wartość p-value jest niższa niż zakładany poziom istotności α . Najczęściej przyjmuje się wartość poziomu istotności

$\alpha = 0,05$ [189]. W niniejszej pracy ustalono poziom istotności $\alpha = 0,05$ jako kryterium potwierdzenia istotności statystycznej przeprowadzonych testów.

5.5. Ocena efektów przy użyciu wykresów Pareto efektów standaryzowanych

Ocenę efektów głównych oraz interakcji przedstawiono w niniejszej pracy w sposób graficzny przy użyciu wykresów Pareto efektów standaryzowanych. Wykresy Pareto efektów standaryzowanych, będące wykresami słupkowymi, zostały utworzone przy użyciu programu Statistica. Program ten tworzy wykresy Pareto używając statystyki t , która jest stosunkiem efektu do jego błędu standardowego. Algorytm ten jest uniwersalny zarówno dla analizy wariancji ANOVA, jak i planów czynnikowych czy regresji liniowej, a zapisać go można następującym wzorem:

$$t = \frac{\Delta}{SE} \quad (5.17)$$

gdzie:

t – statystyka t (wartość standaryzowana efektu);

Δ – efekt (różnica między średnimi odpowiedziami na wysokim i niskim poziomie danego czynnika);

SE – błąd standardowy.

Otrzymana zgodnie z wzorem (5.17) wartość statystyki t oznacza wielkość siły oddziaływania zmiennej niezależnej na obiekt testowy. Wielkość słupków na wykresach Pareto efektów standaryzowanych wyznaczana jest na podstawie wartości bezwzględnej statystyki t . Dzięki temu w prosty sposób można porównać wielkość oddziaływania poszczególnych efektów o różnych kierunkach oddziaływania. Natomiast wartość statystyki t (wartość standaryzowana efektu) umieszczana na wykresach Pareto umożliwia, oprócz zapoznania się z wielkością danego efektu w skali liczbowej, rozpoznanie kierunku oddziaływania efektu (kierunek spadkowy gdy wartość statystyki t jest mniejsza od zera, kierunek wzrostowy gdy wartość statystyki t jest większa od zera).

5.6. Testy porównań wielokrotnych

Analiza wariancji pozwala ustalić istnienie statystycznie istotnej różnicy pomiędzy przynajmniej jedną parą średnich wartości w grupach, jednak nie wskazuje, które pary grup wykazują takie różnice. Identyfikacja par różniących się istotnie wymaga

zastosowania testów porównań wielokrotnych (testy post-hoc). Istnieje wiele testów porównań wielokrotnych, które różnią się m.in. ich czułością czy zakresem wymaganych do spełnienia założeń (np. założenie homogeniczności wariancji, równoliczności grup) [187]. Określenie grup o różnicach istotnych statystycznie wykonano w niniejszej pracy przy użyciu następujących testów post-hoc:

- Test Tukeya;
- Test Gamesa-Howella.

5.6.1. Test Tukeya

Test Tukeya HSD (test Uczciwie Istotnej Różnicy, ang. Honestly Significant Difference) należy do grupy testów porównań wielokrotnych. Test Tukeya jest bardziej konserwatywny od testu Fishera (LSD) ale mniej konserwatywny od testu Scheffego [190]. Zaletą testu Tukeya jest kontrola poziomu błędu I rodzaju, dzięki czemu minimalizuje się prawdopodobieństwo błędnego odrzucenia hipotezy zerowej. Założenia testu Tukeya są zgodne z założeniami analizy wariancji ANOVA (normalność w grupach, jednorodność wariancji, pomiar na skali interwałowej). Porównywane za pomocą testu Tukeya grupy powinny charakteryzować się także równolicznością i niezależnością grup. Test Tukeya do wyznaczenia grup o różnicach istotnych statystycznie wykorzystuje statystykę studentyzowanego rozstępu, którą określić można wzorem:

$$q = \frac{\bar{x}_{max} - \bar{x}_{min}}{\sqrt{\frac{MS_{bład}}{n}}} \quad (5.18)$$

gdzie:

q – statystyka studentyzowanego rozstępu;

\bar{x}_{max} – największa średnia z grup poddanych analizie;

\bar{x}_{min} – najmniejsza średnia z grup poddanych analizie;

$MS_{bład}$ – średni kwadrat błędu (średni kwadrat odchyleń od średniej wewnątrz grup);

n – liczebność całkowita.

Zgodnie z procedurą testu Tukeya wyznaczenie grup istotnych statystycznie wymaga obliczenia wartości najmniejszej istotnej różnicy (NIR) dla porównywanych grup. Wartość NIR wyznacza się zgodnie ze wzorem:

$$NIR = q_{k,n-k,1-\alpha} \sqrt{\frac{MS_{bład}}{N}} \quad (5.19)$$

gdzie:

NIR – najmniejsza istotna różnica;

$q_{k,n-k,1-\alpha}$ – kwantyl rozkładu studentyzowanego rozstępu;

$k, n-k$ – stopnie swobody studentyzowanego rozstępu;

$MS_{bład}$ – średni kwadrat błędu (średni kwadrat odchyień od średniej wewnątrz grup);

N – liczebność porównywanych grup.

Wartość bezwzględna różnicy średnich porównywanych grup większa niż wartość NIR pozwala na stwierdzenie istotnych różnic pomiędzy średnimi porównywanych grup. Programy obliczeniowe, podobnie jak w przypadku analizy wariancji ANOVA, wyznaczają dla testu Tukeya wartość p-value. Wartość p-value niższa niż przyjęty poziom istotności α pozwala na stwierdzenie istotnych różnic pomiędzy porównywanymi grupami.

5.6.2. Test Gamesa-Howella

Test Gamesa-Howella (test G-H) jest rozszerzeniem testu Tukeya-Kramera i należy do grupy testów post-hoc. Test G-H, podobnie jak test Tukeya, kontroluje błąd I rodzaju. Ponadto wykorzystuje poprawkę Welcha, dzięki czemu może być stosowany w przypadku heterogeniczności wariancji [191]. Ze względu na większą tolerancję błędu pierwszego rodzaju przy niskiej liczebności obserwacji w grupach zaleca się stosowanie testu G-H dla zbiorów danych, w których liczba obserwacji w grupach jest nie mniejsza niż sześć [192]. Test G-H do określenia grup o różnicach istotnych statystycznie wykorzystuje krytyczną różnicę pomiędzy średnimi (W_r), którą oblicza się osobno dla wszystkich porównywanych par średnich zgodnie ze wzorem [193]:

$$W_r = \bar{X}_i - \bar{X}_j = q_\alpha(r, df') \sqrt{\frac{\frac{s_i^2}{n_i} + \frac{s_j^2}{n_j}}{2}} \quad (5.20)$$

gdzie:

W_r – krytyczna różnica pomiędzy średnimi;

\bar{X}_i, \bar{X}_j – średnie porównywanych grup i, j ;

s_i^2, s_j^2 – wariancje porównywanych grup i, j;

n_i, n_j – liczebności grup i, j;

$q_\alpha(r, df')$ – statystyka q odczytywana dla r prób i df' stopni swobody.

Statystyka $q_\alpha(r, df')$ wykorzystywana w teście G-H odczytywana jest z tablic rozkładu studentyzowanego. Liczba stopni swobody określana jest przy użyciu poprawki Welcha. Skorygowaną liczbę stopni swobody oblicza się zgodnie z wzorem:

$$df' = \frac{\left(\frac{s_i^2}{n_i} + \frac{s_j^2}{n_j}\right)^2}{\frac{\left(\frac{s_i^2}{n_i}\right)^2}{n_i - 1} + \frac{\left(\frac{s_j^2}{n_j}\right)^2}{n_j - 1}} \quad (5.21)$$

gdzie:

df' – liczba stopni swobody;

s_i^2, s_j^2 – wariancje porównywanych grup i, j;

n_i, n_j – liczebności grup i, j.

6. SELEKCJA PARAMETRÓW WEJŚCIOWYCH PROCESU MODYFIKACJI ASFALTU POLIMEREM ODPADOWYM

6.1. Charakterystyka stosowanych materiałów

6.1.1. Polimery odpadowe

Proces modyfikacji asfaltu zgodnie z pierwszym planem eksperymentu wykonano przy użyciu dwóch powszechnie dostępnych polimerów odpadowych polipropylenu i poli(tereftalanu etyleny). Polimery odpadowe pozyskano od przedsiębiorstwa zajmującego się recyklingiem tworzyw sztucznych. Posortowane odpady z tworzyw sztucznych zostały rozdrobnione do postaci płatków w młynach przystosowanych do recyklingu polimerów. Następnie płatki polimerów zostały oczyszczone z zanieczyszczeń. Końcowym etapem recyklingu było wysuszenie rozdrobnionego i oczyszczonego polimeru odpadowego. Proces recyklingu obejmuje również przetwórstwo polimerów [73], niemniej jednak w niniejszej pracy wykorzystano materiał odpadowy nie poddany dodatkowemu przetwarzaniu jakim jest np. regranulowanie. Materiał polimerowy pochodzący z recyklingu (płatki PP, płatki PET) nadaje się do dalszego przetwórstwa, jednak zazwyczaj nie posiada takich samych właściwości jak polimery pierwotne tj. pochodzące z przetwórstwa surowców przemysłu petrochemicznego [73]. W związku z tym recyklowane polimery są w większości przetwarzane do postaci regranulatu, a następnie dodawane do polimerów pierwotnych podczas produkcji elementów z tworzyw sztucznych. Recyklaty w postaci płatków PET i PP, wykorzystane do modyfikacji asfaltów zgodnie z przyjętym planem eksperymentu, przedstawiono na Rys. 6.1.



a)

b)

Rys. 6.1. Wykorzystany w pracy polimer z recyklingu a) płatki PET b) płatki PP

Zastosowane w badaniach polimery klasyfikowane są jako plastomery termoplastyczne o strukturze częściowo krystalicznej. PET charakteryzuje się stosunkowo wysoką temperaturą topnienia i zeszklenia w porównaniu do PP, co znacząco różnicuje te polimery w kontekście ich właściwości (Tab. 6.1). W związku z tym należało spodziewać się zróżnicowanego oddziaływania wykorzystanych w niniejszej pracy polimerów odpadowych PET i PP na właściwości asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi.

Tab. 6.1. Podstawowa charakterystyka polimerów PET i PP (na podstawie [194, 195, 56])

Typ polimeru	PET	PP
Temperatura zeszklenia [°C]	67-80 (amorficzny PET) 125 (krystaliczny PET)	-18 (ataktyczny PP) -10 (izotaktyczny PP)
Temperatura topnienia [°C]	255-265	145-176
Wzór powtarzającej się jednostki struktury łańcucha polimerowego		

Polimery PET i PP stanowią znaczną część wszystkich tworzyw sztucznych poddawanych recyklingowi, będąc na drugim i trzecim miejscu najczęściej wytwarzanych odpadów pokonsumenckich w Polsce w 2022 roku. Wykorzystanie przemysłowe tych polimerów odpadowych jako modyfikator asfaltu nie powinno być zatem problematyczne pod względem możliwości pozyskania materiału. Ponadto w przypadku wprowadzenia technologii modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym do

budowy nawierzchni drogowych ilość możliwych do pozyskania polimerów odpadowych nie stanowiłaby również ograniczenia dla takiej technologii.

6.1.2. Asfalty

W pierwszej części badawczej wykorzystano dwa rodzaje asfaltów drogowych, co pozwoliło uwzględnić ich zróżnicowane właściwości reologiczne. W tym celu wykorzystano asfalt o budowie koloidalnej typu „żel” o zakresie penetracji 20/30 oraz asfalt typu „zol-żel” o zakresie penetracji 70/100. Pierwszy z nich, asfalt drogowy 20/30, jest najtwardszym produkowanym obecnie asfaltem drogowym przez Grupę ORLEN [64]. Zaleca się jego stosowanie w warstwach wiążących i podbudowach z betonu asfaltowego o wysokim module sztywności w regionach o sprzyjającym klimacie (dla Polski I i II strefa klimatyczna według [170]). Ze względu na ryzyko powstania spękań nie powinno się pozostawiać warstw z asfaltem 20/30 nie przykrytych innymi warstwami konstrukcji nawierzchni drogowej.

Drugim rodzajem asfaltu wykorzystanym w pracy był asfalt drogowy 70/100 produkcji Grupy ORLEN. Lepsze to znajduje głównie zastosowanie do wytwarzania emulsji asfaltowych, mas impregnacyjnych i hydroizolacyjnych oraz asfaltów upłynnionych [196]. Ponadto może być stosowane do betonów asfaltowych i mieszanek mastykowo-grysowych w warstwach ścieralnych kategorii ruchu KR1-KR2 pod warunkiem zapewnienia odporności mieszanki na koleinowanie [64]. Wykorzystuje się je także w postaci asfaltu spienionego do produkcji recyklowanych mieszanek mineralno-asfaltowych [197]. Wybrane właściwości zastosowanych w pracy asfaltów podano poniżej (Tab. 6.2).

Tab. 6.2. Wybrane właściwości zastosowanych w pracy asfaltów drogowych

Właściwość	Norma badawcza	Jednostka	Asfalt	
			20/30	70/100
Penetracja	PN-EN 1426:2015-08 [140]	0,1mm	27,4 ± 2,1	91,5 ± 3,1
Temperatura mięknięcia	PN-EN 1427:2015-08 [139]	°C	61,3 ± 1,2	44,7 ± 0,7
Temperatura łamliwości wg Fraassa	PN-EN 12593:2015-08 [141]	°C	-10,4 ± 2,2	-16,3 ± 2,0
Lepkość dynamiczna w 135°C	PN-EN 13302:2018-06 [144]	Pa·s	1,43 ± 0,01	0,32 ± 0,01

Właściwość	Norma badawcza	Jednostka	Asfalt	
			20/30	70/100
Indeks Penetracji	PN-EN 12591:2010 [142]	-	-0,1	-1,2

6.2. Plan eksperymentu Placketta-Burmana

Początkowy etap planowania eksperymentu obejmował działania mające na celu kompleksową ocenę oraz wybór asfaltów, których właściwości miały zostać zmodyfikowane wybranymi polimerami odpadowymi. Wykonano identyfikację kluczowych parametrów technologicznych procesu modyfikacji asfaltu polimerami odpadowymi, mogących determinować właściwości użytkowe otrzymywanych lepiszczy. Następnie zdefiniowano wartości rzeczywiste poszczególnych zmiennych niezależnych dla dwóch poziomów testowania, które zostały przedstawione w Tab. 6.3. Zmienne ilościowe określono jako typ „I” natomiast zmienne jakościowe jako „J”. Dodatkowo w celu szybkiej identyfikacji nadano zmiennym niezależnym oznaczenia literowe od „A” do „G”.

Tab. 6.3. Zmienne niezależne planu eksperymentu Placketta-Burmana

Zmienna	Typ	Jednostka	Oznaczenie	Wartość niska/ Poziom 1	Wartość wysoka/ Poziom 2
Prędkość mieszania	I	rpm/min ⁻¹	A	4000	9500
Temperatura mieszania	I	°C	B	160	180
Czas mieszania	I	min	C	30	180
Zawartość polimeru	I	%	D	2	5
Rodzaj asfaltu	J	-	E	20/30	70/100
Rodzaj polimeru	J	-	F	PET	PP
Wielkość cząstek polimeru	J	-	G	<5.6mm	>5.6mm

Plan eksperymentu narzucił dwa poziomy zmiennych jakościowych i ilościowych. Ustalenie wartości niskich i wysokich (poziom 1 i poziom 2) dla zmiennych ilościowych wymagało uwzględnienia zdolności aplikacyjnych polimerów. Zróznicowano wielkość cząstek dozowanego polimeru w celu ewaluacji możliwości wykorzystania polimeru w formie dostępnej powszechnie na rynku bez dodatkowego przemiału oraz rozpoznania istotności wpływu wielkości cząstek na właściwości

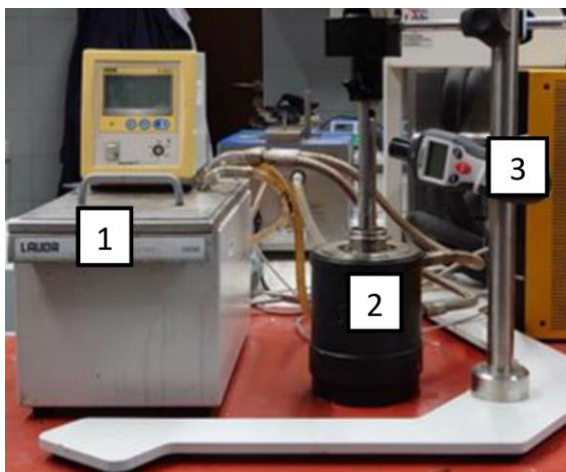
modyfikowanego asfaltu, przy czym maksymalna wielkość cząstek polimeru nie przekraczała 11,2 mm. Ostateczna selekcja zmiennych niezależnych mogących wpływać na właściwości asfaltów wyjściowych pozwoliła na opracowanie planu eksperymentu (Tab. 6.4).

Tab. 6.4. Plan eksperymentu Placketta-Burmana

Nr kombinacji	Zmienne niezależne – wartości kodowe							Zmienne niezależne – wartości rzeczywiste						
	A	B	C	D	E	F	G	A	B	C	D	E	F	G
	rpm/min ⁻¹	°C	min	%	-	-	-	rpm/min ⁻¹	°C	min	%	-	-	-
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	4000	160	30	5	70/100	PP	<5,6
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	9500	160	30	2	20/30	PP	>5,6
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	4000	180	30	2	70/100	PET	>5,6
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	9500	180	30	5	20/30	PET	<5,6
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	4000	160	180	5	20/30	PET	>5,6
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	9500	160	180	2	70/100	PET	<5,6
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	4000	180	180	2	20/30	PP	<5,6
8	1	1	1	1	1	1	1	9500	180	180	5	70/100	PP	>5,6

6.3. Proces modyfikacji asfaltu

Zgodnie z planem eksperymentu Placketta-Burmana proces modyfikacji asfaltu przewidywał kontrolę siedmiu zmiennych niezależnych. Przygotowanie próbek asfaltów modyfikowanych wymagało utworzenia dedykowanego stanowiska (Rys. 6.2). Umożliwiło ono minimalizację rozrzutu właściwości modyfikowanych asfaltów poprzez uzyskanie stabilnych warunków procesu modyfikacji.



Rys. 6.2. Stanowisko do modyfikacji asfaltu (1 – urządzenie termostatujące, 2 – zbiornik z cyrkulacją czynnika termostatującego, 3 – tachometr)

Stanowisko do modyfikacji asfaltów zapewniało utrzymanie stałej temperatury podczas procesu modyfikacji dzięki urządzeniu termostatującemu LAUDA 300. Czynniki grzewczo-chłodzący przepływały przez ścianki zbiornika, w którym umieszczano pojemnik z asfaltem. Do pojemnika z asfaltem dozowano odpowiednią dla danej kombinacji ilość modyfikatora polimerowego. Następnym krokiem był proces homogenizacji asfaltu z polimerem przy zadanej prędkości obrotowej mieszadła przez określony w planie eksperymentu czas. Należy zaznaczyć, że dokonano również kalibracji prędkości mieszalnika przy użyciu zewnętrznego tachometru.

6.4. Badania właściwości asfaltu

Proces badawczy uwzględniał określenie właściwości podstawowych i reologicznych asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi PET i PP. Zrealizowane badania pozwoliły na określenie następujących właściwości:

- Temperatura mięknięcia według PN-EN 1427:2015-08 [139];
- Penetracja według PN-EN 1426:2015-08 [140];
- Temperatura łamliwości wg Fraassa według PN-EN 12593:2015-08 [141];
- Indeks Penetracji według PN-EN 12591:2010 [142];
- Kohezja według PN-EN 13589:2018-08 [143];
- Lepkość dynamiczna w czterech temperaturach (70°C, 90°C, 135°C, 150°C) według PN-EN 13302:2018-06 [144];

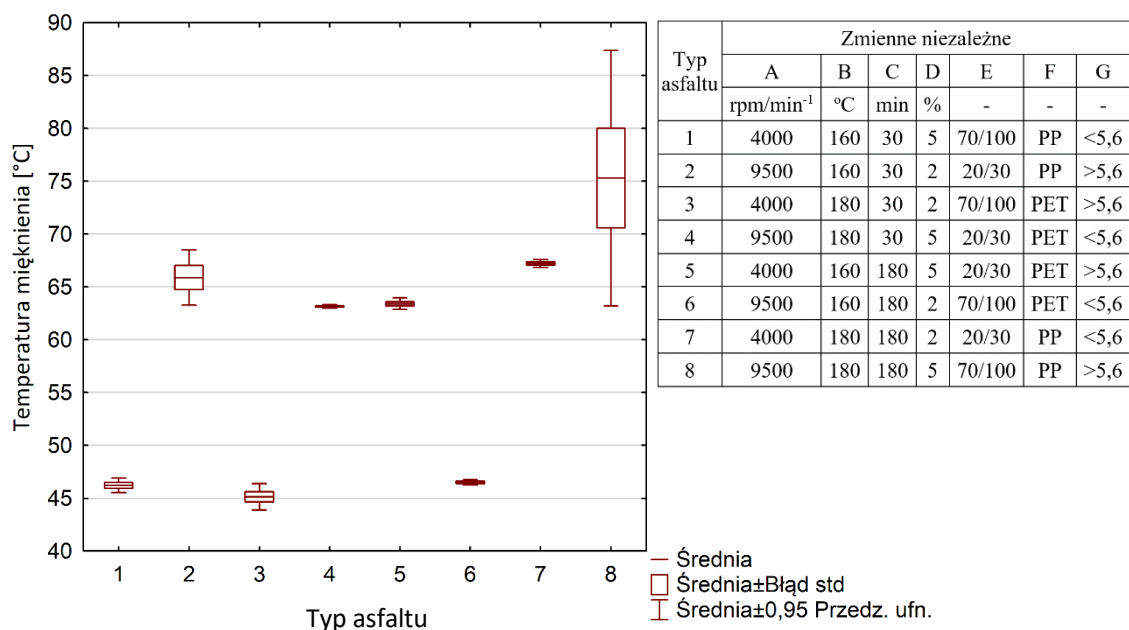
- Nieodwracalna część modułu podatności i procentowy nawrót w badaniu MSCR w czterech temperaturach (50°C, 60°C, 70°C, 80°C) według AASHTO T 350 [145];
- Ocena mikrostruktury asfaltu zgodnie z PN-EN 13632:2012 [146].

Przeprowadzone badania pozwoliły na ocenę lepkości modyfikowanych polimerami oraz istotności zmiennych niezależnych planu eksperymentu. Dodatkowo przeprowadzono badania wybranych właściwości dla niektórych dostępnych komercyjnie asfaltów modyfikowanych polimerami. Celem było określenie podobieństw pomiędzy asfaltami modyfikowanymi polimerami odpadowymi w laboratorium oraz wybranymi asfaltami dostępnymi w Polsce.

6.5. Wyniki badań

6.5.1. Temperatura mięknięcia

Temperatura mięknięcia jest jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących właściwości asfaltów. Badanie temperatury mięknięcia wykonano zgodnie z PN-EN 1427:2015-08 [139]. Przyjęto numeryczne nazewnictwo asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi wytworzonych na podstawie planu eksperymentu Placketta-Burmana. Poszczególne numery asfaltów zostały przyporządkowane odpowiadającym im kolejnym numerom kombinacji zmiennych niezależnych planu eksperymentu. Wyniki badań temperatury mięknięcia asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi przedstawiono na Rys. 6.3.



Rys. 6.3. Temperatura mięknienia asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi

Uzyskane wyniki temperatury mięknienia przedstawiono w formie wykresu ramka-wąsy. Umożliwiło to zaprezentowanie średniej arytmetycznej, błędu standardowego oraz przedziału ufności uzyskanych wyników przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Taki sposób prezentacji danych został zaproponowany w 1977 roku przez Johna Tukeya [198]. Jego praca dotycząca technik analizy danych statystycznych została dobrze przyjęta przez środowisko statystyczne, a wykres ramka-wąsy zaczął być szeroko wykorzystywany. Przedstawienie najważniejszych właściwości rozkładu za pomocą wykresów pudełkowych w wielu przypadkach jest korzystniejsze niż przy użyciu histogramów [199]. Rozważane wyniki badań temperatury mięknienia asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi charakteryzowały się rozkładem normalnym, co pozwoliło na wykorzystanie tego rodzaju techniki prezentacji danych. Analiza wyników uwzględniała zaznaczenie wyników uznanych za odstające (zgodnie z regułą trzech sigm). Analogiczny sposób prezentacji danych zastosowano w kolejnych częściach pracy opisujących wyniki badań asfaltów.

Przedziały ufności średniej temperatury mięknienia uzyskane dla poszczególnych typów asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi wskazują na zależność temperatury mięknienia od wartości przyjętych parametrów procesu modyfikacji asfaltu. Najbardziej jest to widoczne podczas porównania wyników temperatury mięknienia asfaltów nr 1 i 8. Asfalty te powstały w wyniku modyfikacji asfaltu drogowego 70/100 plastomerem PP w ilości 5 %. Różnice występujące w procesie modyfikacji asfaltów nr

1 i 8, wynikające z odmiennych wartości części zmiennych niezależnych przyjętych zgodnie z planem eksperymentu, spowodowały istotny wpływ na średnią temperaturę mięknięcia. Różnica pomiędzy średnią temperaturą mięknięcia asfaltów nr 1 i 8 wyniosła aż 29,1°C. Dla asfaltu nr 8 oznacza to wzrost parametru temperatury mięknięcia o ponad 50 % względem wartości uzyskanych dla asfaltu nr 1. Przyrost ten był następstwem zastosowania wyższej temperatury homogenizacji, prędkości obrotowej mieszalnika, mniejszego rozdrobnienia cząstek polimeru oraz dłuższego czasu modyfikacji. Należy jednak zauważyć, że oprócz wyższej średniej temperatury mięknięcia, w analizowanym przypadku odnotowano również znacznie szerszy przedział ufności, co świadczy o zdecydowanie większej zmienności wyników. Co ciekawe, asfalty nr 2, 4, 5 i 7 czyli powstałe na bazie asfaltu drogowego 20/30 cechują się mniejszymi różnicami pomiędzy średnią temperaturą mięknięcia w porównaniu do pozostałych asfaltów (bazujących na asfalcie drogowym 70/100). Sugeruje to, że większy wpływ na wyniki temperatury mięknięcia miały czynniki procesowe w przypadku modyfikacji asfaltu drogowego 70/100 niż 20/30.

Występowanie zróżnicowania pomiędzy wartościami średnimi temperatury mięknięcia uzyskanymi dla różnych typów asfaltu potwierdzić można przy wykorzystaniu w tym celu odpowiednich narzędzi statystycznych. Wyniki badań temperatury mięknięcia charakteryzowały się rozkładem normalnym, co umożliwiło wykorzystanie parametrycznej metody statystycznej ANOVA. Analiza wariancji potwierdziła występowanie istotnych różnic pomiędzy średnimi co najmniej dwóch typów asfaltu (Tab. 6.5).

Tab. 6.5. Analiza ANOVA temperatury mięknięcia asfaltów

Parametr	SS (Efekt)	df (Efekt)	MS (Efekt)	SS (Błąd)	df (Błąd)	MS (Błąd)	F	p-value
Wartość	5701,2	7	814,5	738,7	40	18,5	44,1	<0,01

Celem potwierdzenia metodami statystycznymi występowania istotnych statystycznie różnic pomiędzy średnią temperaturą mięknięcia asfaltów nr 1 i 8 (co zostało zauważone wcześniej) posłużono się testem post-hoc. Test Gamesa-Howella (test G-H) wybrano ponieważ jest on bardziej wszechstronny względem popularnych metod porównań wielokrotnych takich jak test NIR (Najmniejszych Istotnych Różnic) zaproponowany przez Ronalda Fischera w 1949 roku, test Tukeya czy test Scheffego. Test G-H opiera się na korekcji stopni swobody Welcha oraz wykorzystuje rozkład

rozstępu studentyzowanego Tukeya do wyznaczania wartości prawdopodobieństwa testowego. Porównywanie par średnich jest zatem wykonywane z odpowiednią dla testów wielokrotnych korektą umożliwiającą komparację grup równo- i różnolicznych o homo- i heterogenicznych wariancjach. Strategia kontroli błędu I rodzaju dla całego porównania jest dodatkowym atutem testu G-H. Estymowane wartości testu G-H przedstawiono w Tab. 6.6. Czcionką koloru czerwonego zaznaczono wartości prawdopodobieństwa niższe od przyjętego poziomu istotności ($\alpha = 0,05$).

Tab. 6.6. Wartości p-value dla testu G-H wyników badania temperatury mięknięcia

Typ asfaltu	1	2	3	4	5	6	7	8
1		<0,01	0,55	<0,01	<0,01	1,00	<0,01	0,02
2	<0,01		<0,01	0,25	0,33	<0,01	1,00	0,72
3	0,55	<0,01		<0,01	<0,01	0,35	<0,01	0,01
4	<0,01	0,25	<0,01		0,72	<0,01	<0,01	0,32
5	<0,01	0,33	<0,01	0,72		<0,01	<0,01	0,35
6	1,00	<0,01	0,35	<0,01	<0,01		<0,01	0,02
7	<0,01	1,00	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01		0,69
8	0,02	0,72	0,01	0,32	0,35	0,02	0,69	

Test porównań wielokrotnych G-H potwierdził występowanie istotnych statystycznie różnic pomiędzy średnimi wartościami temperatury mięknięcia dla m.in. asfaltów nr 1 i 8. Wyniki testu umożliwiły utworzenie tzw. grup jednorodnych (Tab. 6.7). Grupy jednorodne przedstawiają podział typów asfaltów poddanych analizie post-hoc na zbiory, w obrębie których średnie temperatury mięknięcia nie wykazują istotnych statystycznie różnic.

Tab. 6.7. Podział na grupy jednorodne na podstawie testu G-H dla temperatury mięknięcia

Nr grupy	Typ asfaltu							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	****		****			****		
2		****		****	****		****	****

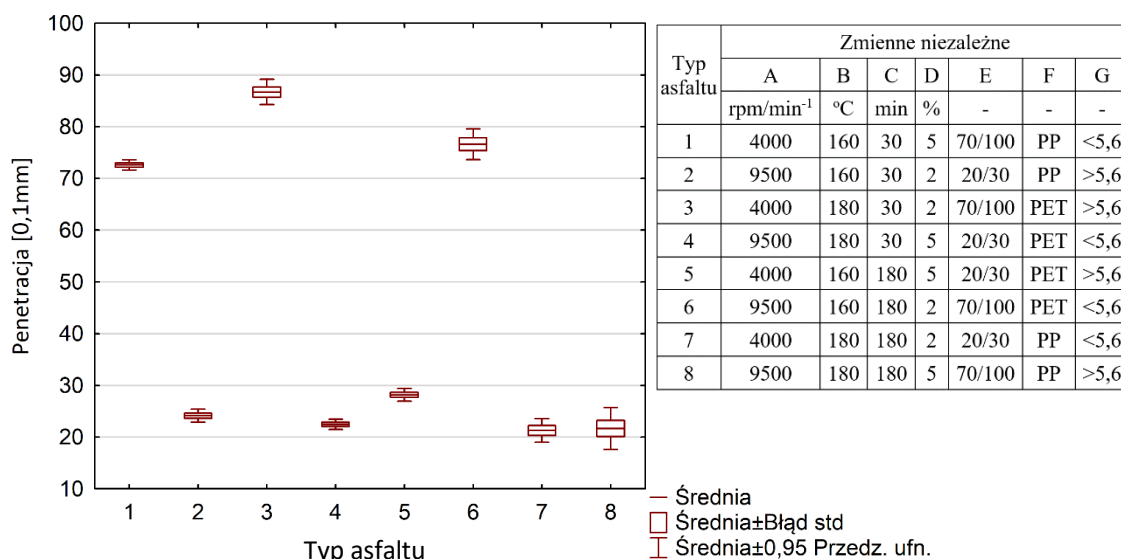
**** - oznaczenie przynależności typu asfaltu do danej grupy jednorodnej

Wykonana analiza pozwoliła na podzielenie asfaltów na dwie grupy jednorodne. Typy asfaltów w obrębie danej grupy jednorodnej nie różnią się istotnie statystycznie,

zatem średnie temperatury mięknięcia asfaltów takich jak nr 1, 3 i 6 należących do grupy pierwszej nie różniły się istotnie. Analogiczny wniosek sformułować można dla asfaltów należących do grupy drugiej (asfalty nr 2, 4, 5, 7, 8). Natomiast asfalty należące do grupy pierwszej (1, 3, 6) charakteryzują się średnimi temperaturami mięknięcia istotnie różnymi statystycznie w porównaniu do asfaltów należących do grupy drugiej (2, 4, 5, 7, 8). Wszystkie asfalty należące do pierwszej grupy jednorodnej, w przeciwieństwie do grupy drugiej, powstały w wyniku modyfikacji asfaltu drogowego 70/100. Uzyskane wyniki wskazują, że modyfikacja asfaltu drogowego 70/100 polimerami odpadowymi, której efekt jest uwarunkowany parametrami procesu modyfikacji, może prowadzić do uzyskania lepiscza o temperaturze mięknięcia zbliżonej do wartości obserwowanej dla asfaltu modyfikowanego tymi polimerami powstałego na bazie asfaltu drogowego 20/30.

6.5.2. Penetracja

W niniejszym podrozdziale przedstawiono rezultaty badań penetracji wykonanych według PN-EN 1426:2015-08 [140] dla asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi zgodnie z planem eksperymentu Placketta-Burmana. Wyniki badań penetracji asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi w temperaturze 25°C przedstawiono na Rys. 6.4.



Rys. 6.4. Penetracja asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi

Większość z asfaltów (2, 4, 5, 7, 8) charakteryzowała się stosunkowo niską wartością średniej penetracji (poniżej 30 x 0,1 mm i powyżej 20 x 0,1 mm). Natomiast asfalty nr 1, 3 i 6 uzyskały średnią wartość penetracji z zakresu od 70 x 0,1 mm do

90 x 0,1 mm. Oznacza to, że gdyby klasyfikować te asfalty wyłącznie na podstawie penetracji to ich oznaczenia moglibyśmy zapisać jako 20/30 i 70/100, tak samo jak dla asfaltów bazowych, które zostały poddane modyfikacji. Nie byłoby jednak prawdziwym stwierdzenie, że modyfikacja polimerami odpadowymi nie miała wpływu na uzyskane wartości penetracji. Co prawda asfalty nr 2, 4, 5, 7 powstały w wyniku modyfikacji asfaltu drogowego 20/30 i przyjmują wartości penetracji z odpowiedniego zakresu penetracji dla asfaltu bazowego. Jednak asfalt nr 8, pomimo iż powstał poprzez modyfikację asfaltu drogowego 70/100, cechował się średnią wartością penetracji jak dla asfaltu drogowego 20/30 i to bliższą dolnej granicy zakresu dla tego asfaltu drogowego. Co więcej, przedziały ufności średniej penetracji asfaltów nr 7 i 8 wskazują na możliwość uzyskania asfaltów o jeszcze niższej konsystencji (penetracji). Pozwala to sądzić, że asfalt 70/100 można skutecznie zmodyfikować przy użyciu odpadowych materiałów polimerowych tak, aby uzyskać pod względem konsystencji zarówno asfalty nazywane jako „miękkie” jak i „twarde”.

6.5.3. Indeks Penetracji

Wyniki uzyskane w badaniach temperatury mięknięcia i penetracji posłużyły do obliczenia wartości średniej indeksu penetracji zgodnie z PN-EN 12591:2010 [142]. Warto zaznaczyć, iż indeks penetracji klasyfikuje się jako pomiar pośredni nieskorelowany. Oznacza to, że szacowanie niepewności standardowej należało wykonać zgodnie z poniższym, uogólnionym wzorem:

$$u_c(Y) = \sqrt{\sum_{j=1}^k \left[\frac{\partial f}{\partial X_j} (\bar{X}_1, \bar{X}_2, \dots, \bar{X}_k) \right]^2 u^2(X_j)} \quad (6.1)$$

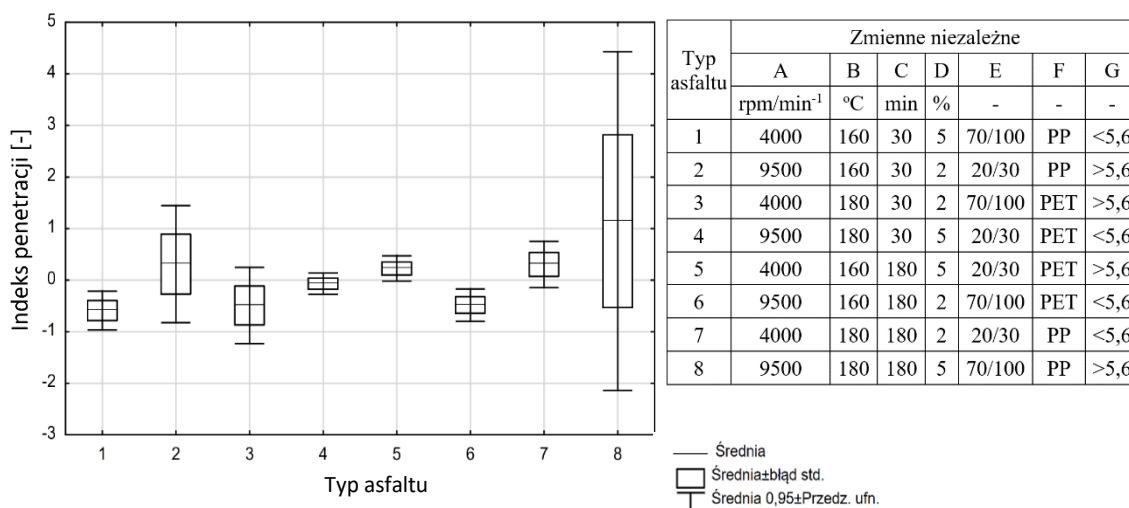
gdzie:

$u_c(Y)$ – niepewność standardowa złożona pomiaru;

$\bar{X}_1, \bar{X}_2, \dots, \bar{X}_k$ – średnie arytmetyczne serii pomiarów wielkości X_1, X_2, \dots, X_k
będących wielkościami fizycznymi mierzonymi bezpośrednio

$u(X_j)$ – niepewność standardowa pomiaru bezpośredniego wielkości X_j .

Zatem dopiero po odpowiednim przekształceniu wzoru (6.1) dokonano szacowania błędu standardowego indeksu penetracji, a następnie określono przedziały ufności. Rezultaty przeprowadzonych obliczeń przedstawiono na Rys. 6.5.

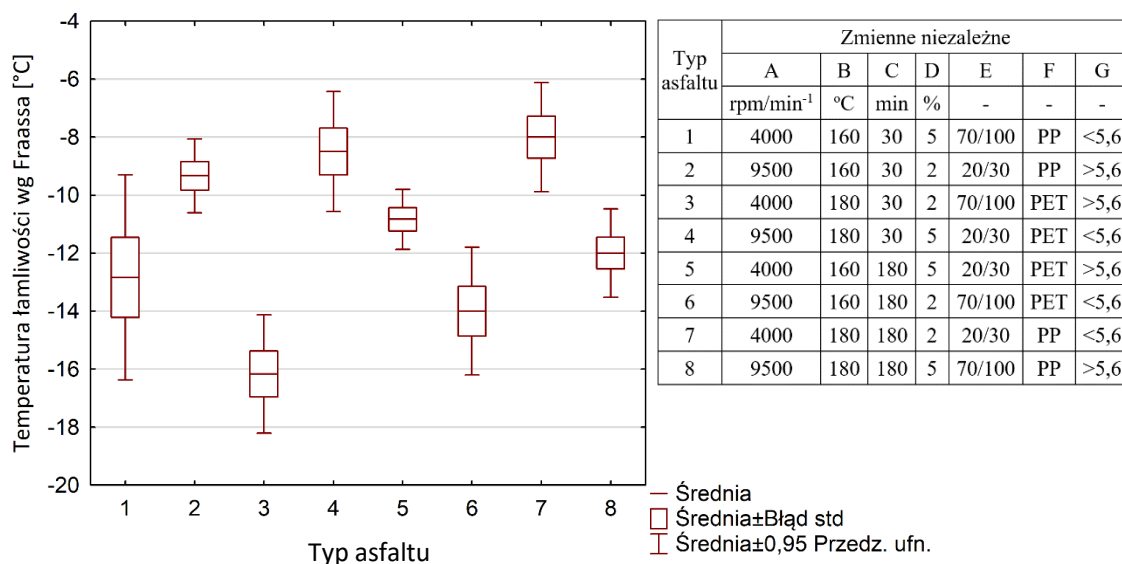


Rys. 6.5. Indeks penetracji asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi

Średnia wartość bezwzględna indeksu penetracji dla siedmiu z ośmiu asfaltów nie przekroczyła jedności, a dla asfaltu nr 8 wyniosła 1,1. Wartości przedziałów ufności indeksu penetracji asfaltów nr 1, 4, 5, 6 i 7 mieściły się w przedziale od -1 do 1, zatem odpowiadają wartościom indeksu penetracji asfaltów najczęściej wykorzystywanych do budowy konstrukcji nawierzchni drogowych. Przedział ufności indeksu penetracji asfaltu nr 2 wykracza poza wartość +1, jednak jest to korzystne ze względu na niższą wrażliwość termiczną takiego asfaltu. Wyniki uzyskane dla asfaltu nr 8 nie pozwalają na jednoznaczną ocenę jego wrażliwości termicznej. Przedziały ufności indeksu penetracji dla tego asfaltu wykazują znaczny rozrzut wartości wokół średniej, co jest następstwem większej zmienności temperatury mięknięcia (w porównaniu z pozostałymi asfaltami modyfikowanymi polimerami odpadowymi). Możliwym wyjaśnieniem tego zjawiska jest niepełna homogeniczność badanego asfaltu, co wskazuje na potrzebę zastosowania kompatybilizatora w procesie modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym.

6.5.4. Temperatura łamliwości wg Fraassa

Temperatura łamliwości wg Fraassa opisuje właściwości niskotemperaturowe asfaltów i jest jednym z podstawowych parametrów umożliwiających ich klasyfikację. Badania temperatury łamliwości wg Fraassa wykonano zgodnie z PN-EN 12593:2015-08 [141]. Wyniki badań temperatury łamliwości według Fraassa przedstawiono na Rys. 6.6.



Rys. 6.6. Temperatura łamliwości wg Fraassa asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi

Asfalt nr 3 charakteryzował się najniższą średnią temperaturą łamliwości spośród wszystkich asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi. Oznacza to, że asfalt nr 3 był lepszem o najkorzystniejszych właściwościach niskotemperaturowych. Należy podkreślić, że był to jedyny asfalt, którego średnia temperatura łamliwości była niższa niż -15°C . Zgodnie z normą PN-EN 14023:2011 [158] wartość ta stanowi górną granicę wymaganego przedziału temperatury łamliwości dla asfaltu PMB 45/80-55 przeznaczonego do warstwy ścieralnej. Natomiast asfalt nr 7 osiągnął najwyższą (najmniej korzystną) średnią temperaturę łamliwości wynoszącą -8°C , co odpowiada dopuszczalnej maksymalnej wartości tego parametru dla asfaltu 50/70 stosowanego w warstwie ścieralnej. Wyniki badań temperatury łamliwości wg Fraassa sugerują zatem, że wszystkie analizowane asfalty modyfikowane polimerami odpadowymi spełniają wymagania w zakresie właściwości niskotemperaturowych i mogą być z powodzeniem zastosowane w warstwie ścieralnej nawierzchni drogowej.

Wyniki badań wskazują, że asfalty powstałe w wyniku modyfikacji asfaltu drogowego 70/100 (1, 3, 6, 8) osiągnęły niższe średnie temperatury łamliwości w porównaniu do asfaltów powstałych w wyniku modyfikacji asfaltu drogowego 20/30 (2, 4, 5, 7). Niemniej jednak wyznaczone przedziały ufności średniej pozwalają wysunąć hipotezę, że dla niektórych kombinacji zmiennych niezależnych, pomimo zastosowania różnych asfaltów bazowych, nie występują istotne różnice pomiędzy średnimi temperaturami łamliwości wg Fraassa. Celem jej potwierdzenia wykonano analizę post-hoc poprzedzoną testem jednoczynnikowej wariancji (Tab. 6.8).

Tab. 6.8. Analiza ANOVA temperatury łamliwości asfaltów

Parametr	SS (Efekt)	df (Efekt)	MS (Efekt)	SS (Błąd)	df (Błąd)	MS (Błąd)	F	p-value
Wartość	338,6	7	48,4	151,3	40	3,78	12,8	<0,01

Należy zaznaczyć, że wyniki badań temperatury łamliwości posiadały rozkład normalny, co pozwoliło na wykorzystanie jednoczynnikowej analizy wariancji. Przeprowadzona analiza potwierdziła występowanie istotnych różnic pomiędzy wartościami średnimi dla co najmniej dwóch różnych typów asfaltów. Analogicznie do analizy wyników badań temperatury mięknięcia wykorzystano test G-H w celu określenia par typów asfaltów dla których występują różnice istotne statystycznie. Wyniki wykonanego testu porównań wielokrotnych przedstawiono w Tab. 6.9. Na podstawie wyników testu G-H dokonano także podziału asfaltów na grupy jednorodne (Tab. 6.10).

Tab. 6.9. Wartości p-value dla testu G-H wyników badania temperatury łamliwości

Typ asfaltu	1	2	3	4	5	6	7	8
1		0,06	0,09	0,01	0,64	0,97	<0,01	1,00
2	0,06		<0,01	1,00	0,88	<0,01	0,93	0,28
3	0,09	<0,01		<0,01	<0,01	0,54	<0,01	0,01
4	0,01	1,00	<0,01		0,45	<0,01	1,00	0,06
5	0,64	0,88	<0,01	0,45		0,12	0,22	0,97
6	0,97	<0,01	0,54	<0,01	0,12		<0,01	0,64
7	<0,01	0,93	<0,01	1,00	0,22	<0,01		0,02
8	1,00	0,28	0,01	0,06	0,97	0,64	0,02	

Tab. 6.10. Podział na grupy jednorodne na podstawie testu G-H dla temperatury łamliwości wg Fraassa

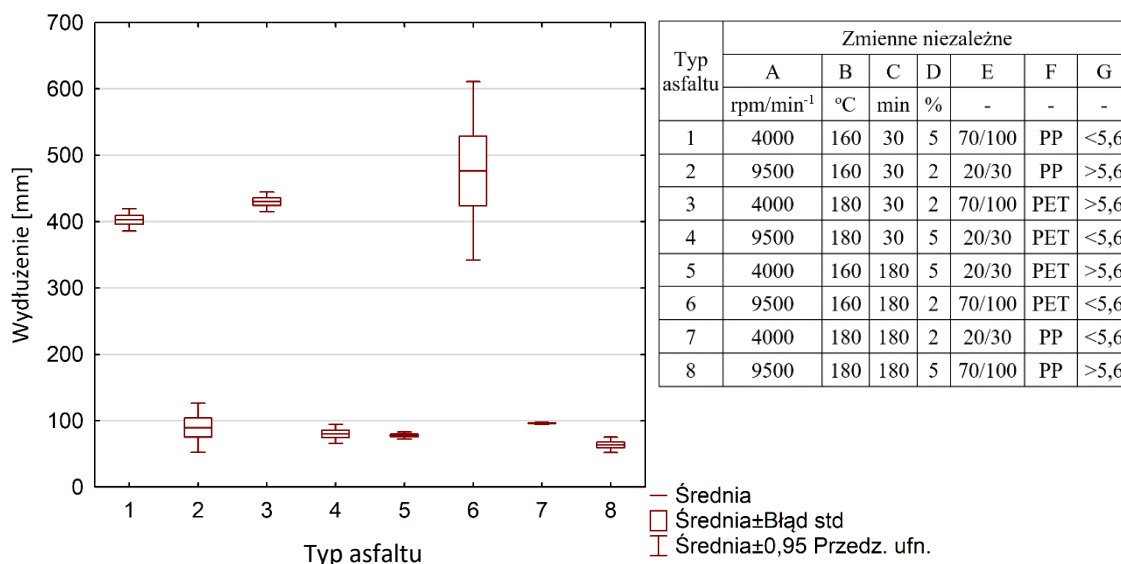
Nr grupy	Typ asfaltu							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	****				****	****		****
2	****	****			****			****
3		****		****	****			****
4		****		****	****		****	
5	****		****			****		

**** - oznaczenie przynależności typu asfaltu do danej grupy jednorodnej

Grupy jednorodne obiektu testowego temperatury łamliwości wg Fraassa, w przeciwieństwie do temperatury mięknięcia, nie były grupami rozłącznymi. Przeprowadzony test porównań wielokrotnych oraz dokonany na jego podstawie podział na grupy jednorodne wskazują, że asfalty modyfikowane polimerami odpadowymi, powstałe w wyniku modyfikacji różnych asfaltów bazowych, mogą charakteryzować się brakiem istotnych różnic pomiędzy średnimi temperaturami łamliwości wg Fraassa. Przykładową parą lepszych spełniającą przedstawioną zależność są asfalty nr 5 i 8. Niemniej jednak, brak istotnych różnic dla asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi, powstałymi na bazie różnych asfaltów drogowych, jest możliwy przy odpowiednim doborze pozostałych parametrów procesu modyfikacji asfaltu.

6.5.5. Kohezja

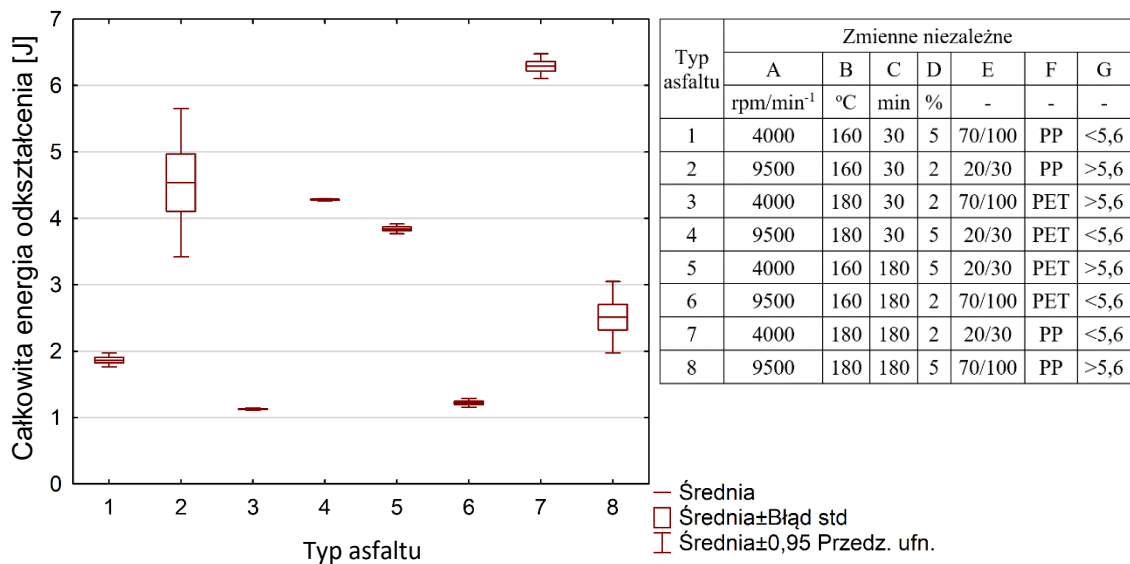
Badanie kohezji polega na rozciągnięciu próbek asfaltu w duktylometrze w określonej temperaturze przy stałej prędkości rozciągania równej 50 mm/min. Norma PN-EN 13589:2018-08 [143] opisująca zasady wykonania badania nie określa jednak jednej temperatury badania. Jednocześnie należy zaznaczyć, że norma PN-EN 14023:2011 [158] przedstawiająca zasady klasyfikacji asfaltów modyfikowanych polimerami również nie określa jednej temperatury badania kohezji. W zależności od rodzaju asfaltu jest to temperatura 5 lub 10°C. Temperatura wykonywania pomiaru jest istotna z punktu widzenia badacza, ponieważ przy różnych temperaturach uzyskuje się różne długości maksymalnego rozciągnięcia do punktu zerwania próbek oraz różne wartości energii potrzebnej do rozciągnięcia próbek o tą samą długość. W związku z tym ustalenie jednej temperatury pomiarów dla wszystkich badanych asfaltów było konieczne, aby możliwe było poprawne porównanie właściwości różnych asfaltów. Zwrócono również uwagę na fakt, że klasyfikacji asfaltów modyfikowanych polimerami dokonuje się na podstawie energii kohezji, do obliczenia której konieczne jest wydłużenie próbki o co najmniej 400 mm. Zdecydowano zatem, że temperatura badania będzie wynosić 10°C, co będzie bardziej korzystne ze względu na wyższe prawdopodobieństwo uzyskania wartości wydłużenia próbek większych niż 400 mm. Wyniki uzyskane na podstawie badań kohezji przedstawiono na Rys. 6.7 - Rys. 6.9.



Rys. 6.7. Wydluzenie maksymalne asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi w badaniu kohezji w temperaturze 10°C

Pierwszym z parametrów wyznaczonych na podstawie badań kohezji było wydłużenie maksymalne (Rys. 6.7). Wyniki przeprowadzonych badań energii kohezji w temperaturze 10°C wskazują, że odpowiednie wydłużenie próbek potrzebne do obliczenia energii kohezji uzyskały asfalty nr 1, 3 i 6. Są to asfalty powstałe w wyniku modyfikacji asfaltu drogowego 70/100. Natomiast średnie wartości wydłużenia asfaltów powstałych w procesie modyfikacji asfaltu drogowego 20/30 (asfalty nr 2, 4, 5, 7) nie przekraczały 100 mm. Należy zaznaczyć, że wykorzystanie asfaltu drogowego 70/100 nie gwarantowało uzyskania wartości średniego wydłużenia próbek równego co najmniej 400 mm. Asfalt nr 8 uzyskał najniższą wartość średniego wydłużenia spośród wszystkich badanych asfaltów. Sugeruje to, że zastosowanie kombinacji wysokich poziomów zmiennych niezależnych procesu modyfikacji asfaltu, takich jak temperatura mieszania, czas mieszania, prędkość mieszania oraz zawartość polimeru, może powodować znaczne usztywnienie asfaltu. Efektem tego jest uzyskanie niskich wartości wydłużenia maksymalnego w badaniu kohezji.

Drugim parametrem uzyskanym na podstawie badania kohezji była całkowita energia odkształcenia. Określa ona wartość energii wymaganą do rozciągnięcia próbki do momentu jej zerwania. Całkowitą energię odkształcenia asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi przedstawiono na Rys. 6.8.



Rys. 6.8. Całkowita energia odkształcenia asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi w badaniu kohezji w temperaturze 10°C

Spośród wszystkich badanych asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym asfalt nr 7 charakteryzował się największą zdolnością pochłaniania energii, co świadczy o jego najwyższej odporności na pękanie. Drugie i trzecie najwyższe średnie wartości całkowitej energii odkształcenia odnotowano odpowiednio dla asfaltów nr 2 i 4. Wszystkie z nich powstały w wyniku modyfikacji asfaltu drogowego 20/30. Natomiast wszystkie asfalty powstałe w wyniku modyfikacji asfaltu drogowego 70/100 charakteryzowały się niższymi wartościami średniej energii odkształcenia w porównaniu z asfaltami powstałymi w wyniku modyfikacji asfaltu drogowego 20/30.

Trzeci parametr uzyskany na podstawie badania kohezji to energia kohezji. Jest to iloraz energii odkształcenia do pola powierzchni początkowego przekroju próbki. Zgodnie z normą PN-EN 13589:2018-08 [143] do klasyfikacji asfaltów wykorzystuje się energię, która jest różnicą energii odkształcenia odpowiadającej dwóm punktom wydłużenia (200 mm i 400 mm) i obliczana jest według wzoru:

$$E'_s = E'_{0,4} - E'_{0,2} \quad (6.2)$$

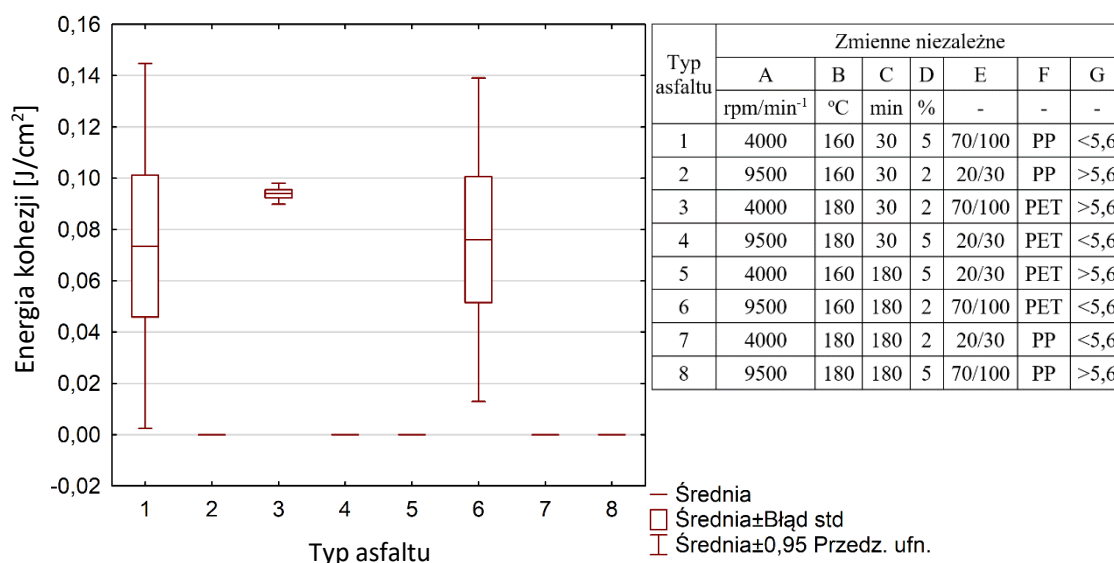
gdzie:

E'_s – wartość energii kohezji badanego asfaltu $\left[\frac{\text{J}}{\text{cm}^2}\right]$;

$E'_{0,4}$ – energia kohezji odpowiadająca wydłużeniu 0,4 m $\left[\frac{\text{J}}{\text{cm}^2}\right]$;

$E'_{0,2}$ – energia kohezji odpowiadająca wydłużeniu 0,2 m $\left[\frac{\text{J}}{\text{cm}^2}\right]$.

Energję kohezji E'_S asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi zgodnie z planem eksperymentu Placketta-Burmana przedstawiono na Rys. 6.9.



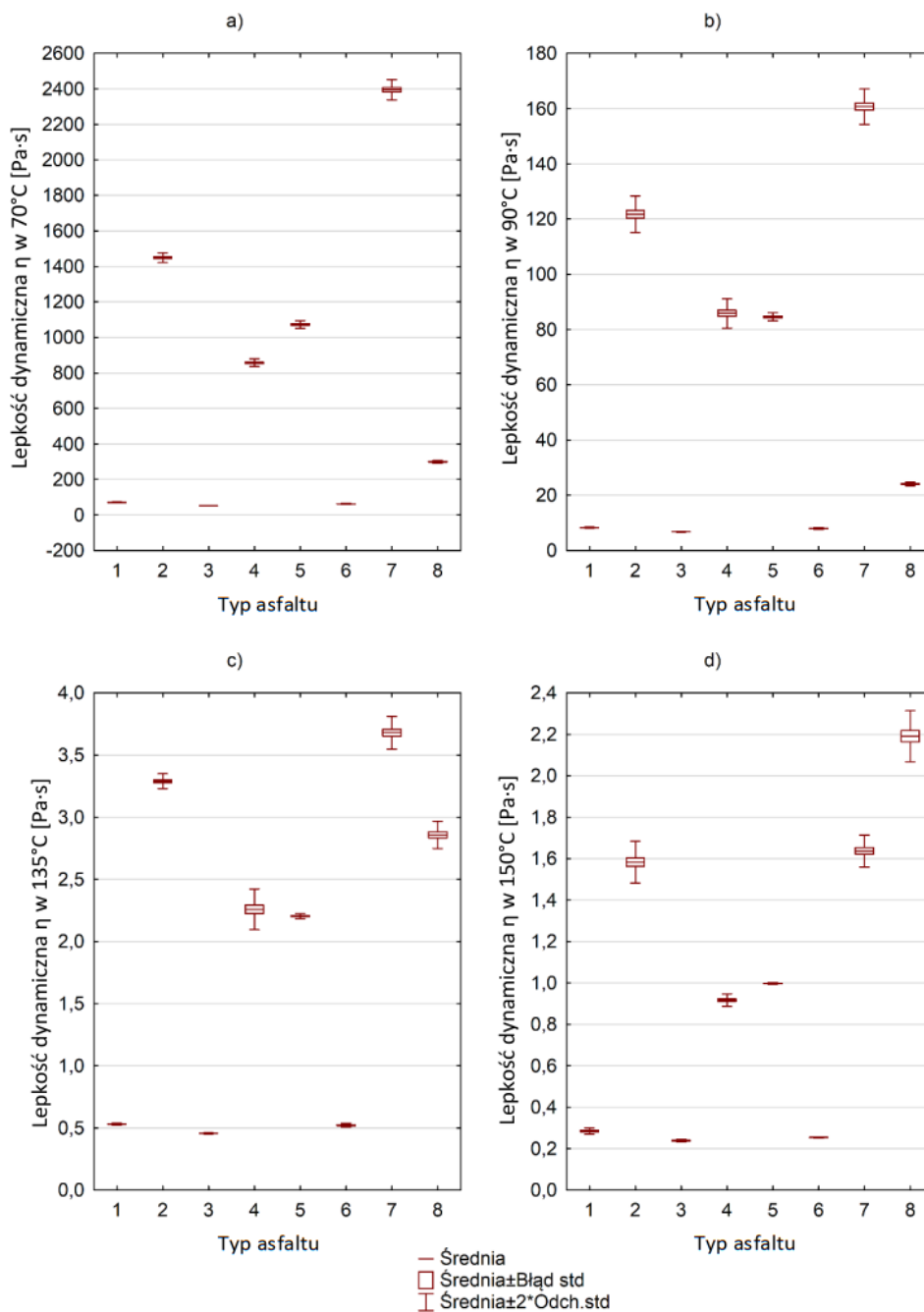
Rys. 6.9. Energia kohezji asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi w temperaturze 10°C

Obliczenia wartości energii kohezji E'_S zostały wykonane dla asfaltów nr 1, 3 i 6. Pozostałe asfalty nie uzyskały wymaganej do obliczeń wartości wydłużenia równej 400 mm, w związku z czym przyjęto, że ich energia kohezji E'_S jest równa zero. Asfalty nr 1 i 6 uzyskały znacznie szersze przedziały ufności energii kohezji E'_S w porównaniu z asfaltem nr 3, niemniej jednak uzyskane w wyniku wykonanych badań wartości energii kohezji E'_S dla tych trzech asfaltów były skrajnie niskie i bliskie granicy oznaczalności urządzenia. Przedziały ufności średniej energii kohezji E'_S asfaltów nr 1 i 6 są porównywalne, a przedział ufności średniej energii kohezji E'_S asfaltu nr 3 zawiera się w obu tych przedziałach. Asfalty modyfikowane polimerami odpadowymi można podzielić na dwie grupy. Grupa pierwsza zawierałaby asfalty, które nie uzyskały wystarczającego wydłużenia w badaniu kohezji, co uniemożliwiło obliczenie energii kohezji. Natomiast do drugiej grupy zaliczone zostałyby pozostałe asfalty. Wszystkie asfalty należące do grupy drugiej powstały poprzez modyfikację asfaltu bazowego 70/100. Można zatem uznać, że wyniki energii kohezji promują wykorzystanie asfaltów o wyższej penetracji do modyfikacji polimerami odpadowymi PP i PET. Niemniej jednak, asfalty powstałe w procesie modyfikacji asfaltu drogowego 70/100

charakteryzowały się niższą całkowitą energią odkształcenia w porównaniu z asfaltami powstałymi na bazie asfaltu drogowego 20/30.

6.5.6. Lepkość dynamiczna

Lepkość dynamiczna jest jednym z najważniejszych parametrów asfaltu, ponieważ charakteryzuje jego właściwości użytkowe i technologiczne. Lepkość dynamiczna asfaltów jest zależna od temperatury. Wysoka lepkość dynamiczna w temperaturach eksploatacyjnych nawierzchni drogowej jest korzystna, ponieważ wpływa pozytywnie na właściwości mechaniczne mieszanek mineralno-asfaltowych poprzez zmniejszenie powstających pod wpływem obciążeń deformacji trwałych. Natomiast wysoka lepkość dynamiczna asfaltu w temperaturach technologicznych jest niekorzystna ze względu na trudniejsze otaczanie asfaltem ziaren kruszywa, co w konsekwencji prowadzi do konieczności podwyższenia temperatury produkcji MMA. Wzrost lepkości dynamicznej asfaltu w temperaturze zagęszczania obniża zagęszczalność MMA, co skutkować może nadmiernym wzrostem zawartości wolnych przestrzeni w mieszance mineralno-asfaltowej. W takim przypadku konieczne byłoby podwyższenie temperatury zagęszczania celem uzyskania zawartości wolnych przestrzeni zgodnej z wymaganiami WT-2 2014, co jest niekorzystne ze względu na wyższe koszty produkcji MMA (większa energochłonność). Nie można zatem wskazać jednego, pożądanego kierunku zmian lepkości dynamicznej (wzrostu lub spadku) w wyniku modyfikacji asfaltu, ponieważ kierunek ten zależy od temperatury, dla której analizowane są wartości lepkości dynamicznej. Badania lepkości dynamicznej wykonano przy użyciu lepkościomierza obrotowego Brookfielda zgodnie z PN-EN 13302:2018-06 [144] w czterech temperaturach (70°C, 90°C, 135°C, 150°C). Wyniki badań lepkości dynamicznej przedstawiono na Rys. 6.10.



Typ asfaltu	Zmienne niezależne						
	A	B	C	D	E	F	G
	rpm/min ⁻¹	°C	min	%	-	-	-
1	4000	160	30	5	70/100	PP	<5,6
2	9500	160	30	2	20/30	PP	>5,6
3	4000	180	30	2	70/100	PET	>5,6
4	9500	180	30	5	20/30	PET	<5,6
5	4000	160	180	5	20/30	PET	>5,6
6	9500	160	180	2	70/100	PET	<5,6
7	4000	180	180	2	20/30	PP	<5,6
8	9500	180	180	5	70/100	PP	>5,6

Rys. 6.10. Lepkość dynamiczna asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi w temperaturze a) 70°C, b) 90°C, c) 135°C, d) 150°C

Analiza wyników lepkości dynamicznej asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi wskazuje, że spośród zmiennych niezależnych rodzaj asfaltu bazowego miał dominujący wpływ na wartość lepkości dynamicznej w temperaturach 70°C i 90°C. Asfalty powstałe w wyniku modyfikacji asfaltu drogowego 20/30 (asfalty nr 2, 4, 5, 7) w temperaturach 70°C i 90°C charakteryzowały się wyższymi wartościami średniej lepkości dynamicznej w porównaniu z asfaltami powstałymi w wyniku modyfikacji asfaltu 70/100 (asfalty nr 1, 3, 6, 8). Natomiast w temperaturach 135°C i 150°C odnotowano, że średnia lepkość dynamiczna asfaltu nr 8 była bardziej zbliżona do wartości uzyskanych przez asfalty powstałe w wyniku modyfikacji asfaltu 20/30. Sugeruje to możliwość uzyskania asfaltu o wysokiej lepkości dynamicznej w temperaturach 135°C i 150°C niezależnie od wykorzystanego do modyfikacji asfaltu bazowego. Lepkość dynamiczna asfaltu nr 8 w temperaturze 150°C była najwyższa spośród wszystkich badanych asfaltów. Wskazuje to, że w przeciwieństwie do lepkości dynamicznej w temperaturze 70°C i 90°C, w temperaturze 150°C dominujący wpływ na lepkość dynamiczną mógł mieć inny parametr niż rodzaj asfaltu bazowego.

Stwierdzono, że we wszystkich czterech temperaturach badania asfalt nr 8 charakteryzował się wyższą średnią lepkością dynamiczną niż pozostałe asfalty otrzymane w wyniku modyfikacji asfaltu drogowego 70/100. Sugeruje to, że poza rodzajem asfaltu bazowego istotny wpływ na lepkość dynamiczną miały również inne czynniki procesu modyfikacji. Natomiast wartości średnie lepkości dynamicznej asfaltów nr 1, 3 i 6 były zbliżone. Wskazuje to, że mimo znacznych różnic w wartościach zmiennych procesowych, można uzyskać asfalty o zbliżonej lepkości dynamicznej. Obserwację tę potwierdzono za pomocą testów G–H, poprzedzonych jednoczynnikową analizą wariancji (Tab. 6.11).

Tab. 6.11. Analiza ANOVA lepkości dynamicznej asfaltów

Parametr	SS (Efekt)	df (Efekt)	MS (Efekt)	SS (Błąd)	df (Błąd)	MS (Błąd)	F	p- value
Lepkość dynamiczna w 70°C	295808 99	7	4225843	6394	40	159,8	26438	<0,01
Lepkość dynamiczna w 90°C	148139	7	21163	144,46	40	3,61	5860	<0,01
Lepkość dynamiczna w 135°C	72,12	7	10,30	0,08	40	<0,01	5314	<0,01
Lepkość dynamiczna w 150°C	22,93	7	3,28	0,04	40	<0,01	3545	<0,01

Analiza wariancji potwierdziła występowanie istotnych różnic pomiędzy wartościami średnimi lepkości dynamicznej dla co najmniej dwóch różnych typów asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi w każdej z czterech temperatur badania. Zasadne zatem było wykonanie testów porównań wielokrotnych, które umożliwiły podział asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi na grupy jednorodne (Tab. 6.12-Tab. 6.15).

Tab. 6.12. Podział na grupy jednorodne obiektu testowego lepkość dynamiczna w 70°C

Nr grupy	Typ asfaltu							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	****		****			****		
2								****
3				****				
4					****			
5		****						
6							****	

Tab. 6.13. Podział na grupy jednorodne obiektu testowego lepkość dynamiczna w 90°C

Nr grupy	Typ asfaltu							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	****		****			****		
2				****	****			
3								****
4		****						
5							****	

Tab. 6.14. Podział na grupy jednorodne obiektu testowego lepkość dynamiczna w 135°C

Nr grupy	Typ asfaltu							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	****		****			****		
2				****	****			
3								****
4		****						
5							****	

Tab. 6.15. Podział na grupy jednorodne obiektu testowego lepkość dynamiczna w 150°C

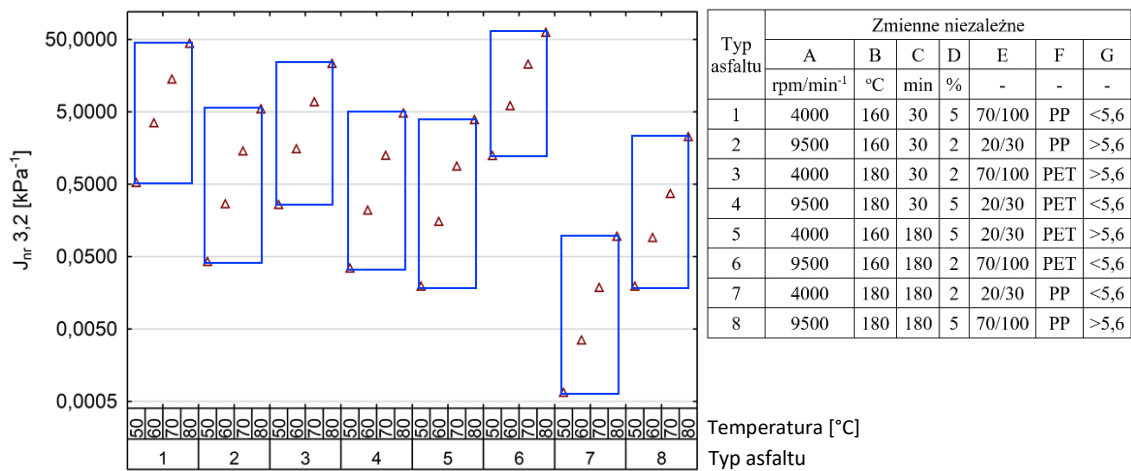
Nr grupy	Typ asfaltu							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	****		****			****		
2		****					****	
3				****				
4					****			
5								****

Wykonane testy post-hoc potwierdziły brak występowania istotnych różnic pomiędzy średnimi wartościami lepkości dynamicznej asfaltów nr 1, 3 i 6 dla wszystkich temperatur badania. Wskazuje to, że mimo znacznego zróżnicowania wartości zmiennych procesowych, można uzyskać asfalty o zbliżonej lepkości dynamicznej. Asfalty nr 4 i 5, powstałe w wyniku modyfikacji tego asfaltu drogowego 20/30, w temperaturach badania 90°C i 135°C uzyskały średnie wartości lepkości dynamicznej nie różniące się istotnie. Analiza podziału na grupy jednorodne obiektu testowego lepkość dynamiczna w 150°C ujawniła brak występowania istotnych różnic dla średnich wartości lepkości dynamicznej asfaltów nr 2 i 7. Wyniki uzyskane dla par asfaltów nr 2 i 7 oraz nr 4 i 5 dodatkowo potwierdzają wcześniejszą obserwację dotyczącą możliwości uzyskania asfaltów o zbliżonej lepkości dynamicznej, mimo znacznych różnic w wartościach zmiennych procesowych. Wszystkie grupy jednorodne, niezależnie od temperatury badania lepkości dynamicznej, były grupami rozłącznymi. Stosunkowo duża ilość grup jednorodnych dla każdej z temperatur badania lepkości dynamicznej (5 lub 6 grup dla każdej temperatury badania) wskazuje na znaczną heterogeniczność analizowanych zbiorów danych. Analiza podziałów na grupy jednorodne sugeruje złożoność procesu modyfikacji asfaltu oraz wpływ więcej niż jednej zmiennej niezależnej na lepkość dynamiczną w temperaturach 70°C, 90°C, 135°C oraz 150°C.

6.5.7. MSCR

Badanie MSCR wykonano zgodnie z metodyką opisaną w normie AASHTO T 350 [145] na próbkach asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi niepoddanych procesowi starzenia. Badanie przeprowadzono w czterech temperaturach (50°C, 60°C, 70°C, 80°C) co umożliwiło ocenę właściwości asfaltów w szerokim zakresie temperatur. Wyznaczono parametry określające właściwości asfaltów,

a najważniejsze z nich (J_{nr} 3,2 i R 3,2) przedstawiono w formie graficznej (Rys. 6.11 i Rys. 6.12).

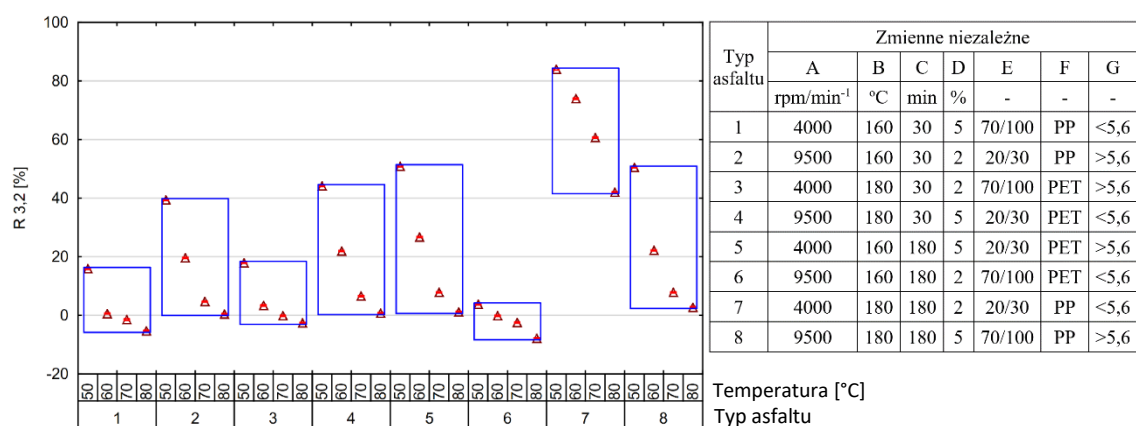


Rys. 6.11. Nieodwracalna część modułu podatności w badaniu MSCR w czterech temperaturach (50°C, 60°C, 70°C, 80°C)

Wykres (Rys. 6.11) przedstawia wartości średnie nieodwracalnej części modułu podatności przy naprężeniu ścinającym 3,2 kPa w czterech temperaturach badania. Zastosowanie skali logarymicznej dla osi rzędnych pozwoliło na wyraźne uwidocznienie trendu wzrostowego parametru J_{nr} 3,2 wraz ze wzrostem temperatury badania. Zależność ta dotyczyła wszystkich asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi. Asfalt nr 7 uzyskał najniższe wartości parametru J_{nr} 3,2 spośród wszystkich badanych asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi dla każdej temperatury badania (50°C, 60°C, 70°C, 80°C). Warto podkreślić, że asfalty powstałe w wyniku modyfikacji asfaltu drogowego 20/30 (nr 2, 4, 5, 7) uzyskały stosunkowo niskie wartości parametru J_{nr} 3,2. Obserwacja ta mogłaby sugerować, że rodzaj asfaltu będzie determinował o wartości nieodwracalnej części modułu podatności. Niemniej jednak wyniki badań uzyskane dla asfaltu nr 8 nie potwierdzają takiej zależności. Asfalt nr 8 uzyskał niższe wartości parametru J_{nr} 3,2 niż asfalty nr 2, 4, 5 mimo, iż powstał w procesie modyfikacji asfaltu drogowego 70/100. Istnieje zatem szansa na uzyskanie porównywalnych, niskich wartości parametru J_{nr} 3,2 wykorzystując do tego celu różne asfalty bazowe, ponieważ kluczem do uzyskania asfaltu charakteryzującego się niską wartością tego parametru jest odpowiedni dobór nie tylko rodzaju asfaltu, lecz również pozostałych parametrów procesu modyfikacji asfaltu.

Drugim parametrem wyznaczonym na podstawie badania MSCR był procentowy nawrót przy wartości naprężenia ścinającego 3,2 kPa. Rozkład wartości średnich tego

parametru dla poszczególnych asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi w czterech temperaturach badania przedstawiono na Rys. 6.12.

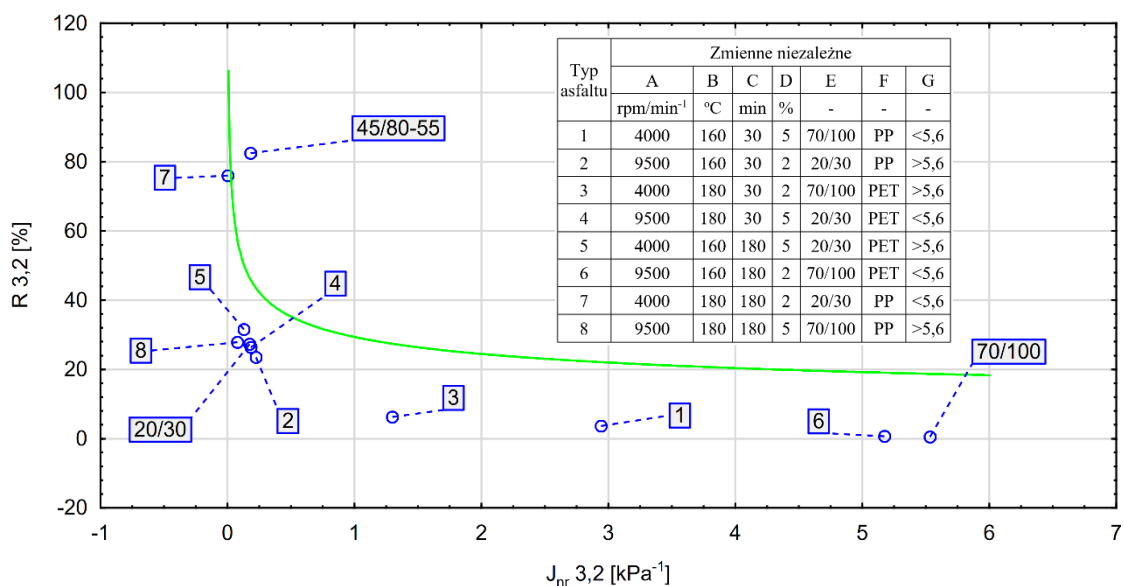


Rys. 6.12. Procentowy nawrót w badaniu MSCR w czterech temperaturach (50°C, 60°C, 70°C, 80°C)

Analiza uzyskanych wartości procentowego nawrotu wskazuje na wysoką zależność pomiędzy tym parametrem a temperaturą badania. Dla części spośród wszystkich badanych asfaltów uzyskano ujemne wartości parametru R 3,2. W rzeczywistości parametr R 3,2 nie powinien przyjmować wartości mniejszych od zera. Zgodnie z pracą De i in. [200] w przypadku ujemnych wartości parametru R 3,2 można przyjmować wartość tego parametru jako równą zero. Uzyskiwane na podstawie badań MSCR ujemne wartości parametru R 3,2 wyjaśniono w literaturze trudnością z wystarczająco szybkim przejściem ze stanu o wysokim naprężeniu (3,2 kPa) do stanu o zerowym naprężeniu [201]. Dla wszystkich asfaltów widoczny jest wyraźny spadek wartości parametru R 3,2 wraz z podwyższeniem temperatury badania. Najkorzystniejsze, a zatem najwyższe wartości średnie R 3,2 we wszystkich temperaturach badania uzyskał asfalt nr 7. Świadczy to o najwyższej elastyczności spośród wszystkich badanych asfaltów. Asfalty nr 5 i 8 osiągnęły zbliżone wartości średniego procentowego nawrotu, niemniej jednak były one znacząco niższe od wartości uzyskanych dla asfaltu nr 7 w tożsamyh temperaturach. Analogiczne rezultaty odnotowano dla asfaltów nr 2 i 4. Najniższe i zarazem najmniej korzystne wartości parametru R 3,2 uzyskały asfalty nr 1 i 6, dla których w temperaturze 60°C uzyskane wyniki znajdowały się w pobliżu zera procent. Oznacza to zanik elastyczności tych asfaltów w temperaturze 60°C, a więc standardowej temperaturze w jakiej wykonuje się badanie odporności na koleinowanie w Polsce zgodnie z krajowym dokumentem

określającym wymagania odnośnie mieszanek mineralno-asfaltowych „WT-2 2014 – część I - Mieszanki mineralno-asfaltowe” [170].

Zestawienie parametrów J_{nr} 3,2 i R 3,2 na jednym wykresie, w odniesieniu do asfaltów modyfikowanych elastomerami, umożliwia ocenę skuteczności modyfikacji asfaltów. Ocena ta opiera się na wartościach parametrów J_{nr} 3,2 i R 3,2 określonych dla górnej temperatury pracy nawierzchni. Temperatura ta jest określana indywidualnie dla danego regionu geograficznego. Prowadzone przez Instytut Badawczy Dróg i Mostów badania pozwoliły określić temperaturę 58°C jako górną temperaturę pracy warstwy ścieralnej w Polsce [202]. Asfalt modyfikowany polimerami odpadowymi, zgodnie z tematem niniejszej dysertacji, ma zostać wykorzystany jako lepiszcze w mieszance mastyksowo-grysowej, którą wbudowuje się w nawierzchnię jako warstwę ścieralną. Dokonano zatem interpolacji wyników uzyskanych w badaniu MSCR w celu ustalenia wartości parametrów J_{nr} 3,2 i R 3,2 w temperaturze 58°C, czyli górnej temperaturze pracy warstwy ścieralnej w Polsce. Rezultaty przedstawiono na Rys. 6.13. Na wykresie zamieszczono dodatkowo wyniki dla czystych asfaltów drogowych poddanych późniejszej modyfikacji polimerami odpadowymi zgodnie z planem eksperymentu Placketta-Burmana oraz asfaltu modyfikowanego PMB 45/80-55.



Rys. 6.13. Procentowy nawrót w funkcji nieodwracalnej części modułu podatności przy wartości naprężenia 3,2 kPa w temperaturze 58°C

Analiza wyników badań przedstawionych na Rys. 6.13 wskazuje na znaczną poprawę nieodwracalnej części modułu podatności asfaltów modyfikowanych

polimerami odpadowymi powstałych w wyniku modyfikacji asfaltu drogowego 70/100 (asfalty nr 1, 3, 6, 8) w porównaniu z asfaltem bazowym. Z kolei w przypadku asfaltów powstałych w procesie modyfikacji asfaltu drogowego 20/30 (2, 4, 5, 7) nie zaobserwowano takiej zależności. Sugeruje to, że modyfikacja polimerami odpadowymi asfaltu drogowego 20/30 może nie wpływać znacząco na wartość parametru $J_{nr\ 3,2}$ wyznaczonego dla górnej temperatury eksploatacji warstwy ścieralnej w Polsce. Natomiast odwrotny wniosek należałoby sformułować dla asfaltu drogowego 70/100, tj. modyfikacja tego asfaltu polimerami odpadowymi może znacząco wpływać na wartość parametru $J_{nr\ 3,2}$ w górnej temperaturze eksploatacji warstwy ścieralnej w Polsce.

Wartości procentowego nawrotu wskazują, iż w większości przypadków zarówno dla asfaltów powstałych w wyniku modyfikacji asfaltu drogowego 70/100 (1, 3, 6) jak i 20/30 (2, 4, 5) nie zaobserwowano znacznej zmiany tego parametru względem asfaltu bazowego. Jedynie asfalty nr 7 i 8 uzyskały wyraźnie korzystniejszą wartość tego parametru w stosunku do ich asfaltów bazowych (odpowiednio 20/30 dla asfaltu nr 7 i 70/100 dla asfaltu nr 8). Wskazuje to, że w przypadku modyfikacji asfaltu polimerami odpadowymi jedynie odpowiednio dobrane czynniki procesowe mogą zapewnić wyraźny wzrost elastyczności w porównaniu z asfaltem bazowym.

Analiza jednocześnie obu parametrów $J_{nr\ 3,2}$ i $R\ 3,2$ poprzez uwzględnienie ich położenia na wykresie pozwala ocenić skuteczność procesu modyfikacji. Aby tego dokonać konieczne było uzupełnienie wykresu (Rys. 6.13) o krzywą wyznaczoną doświadczalnie przez amerykańskich badaczy [203]. Krzywa ta, w dalszej części opisywana jako „krzywa skutecznej modyfikacji”, określona jest wzorem:

$$R\ 3,2 = 29,371 \times J_{nr\ 3,2}^{-0.2633} \quad (6.3)$$

gdzie:

$R\ 3,2$ - procentowy nawrót przy naprężeniu 3,2 kPa [%];

$J_{nr\ 3,2}$ - nieodwracalna część modułu podatności przy naprężeniu 3,2 kPa [kPa⁻¹].

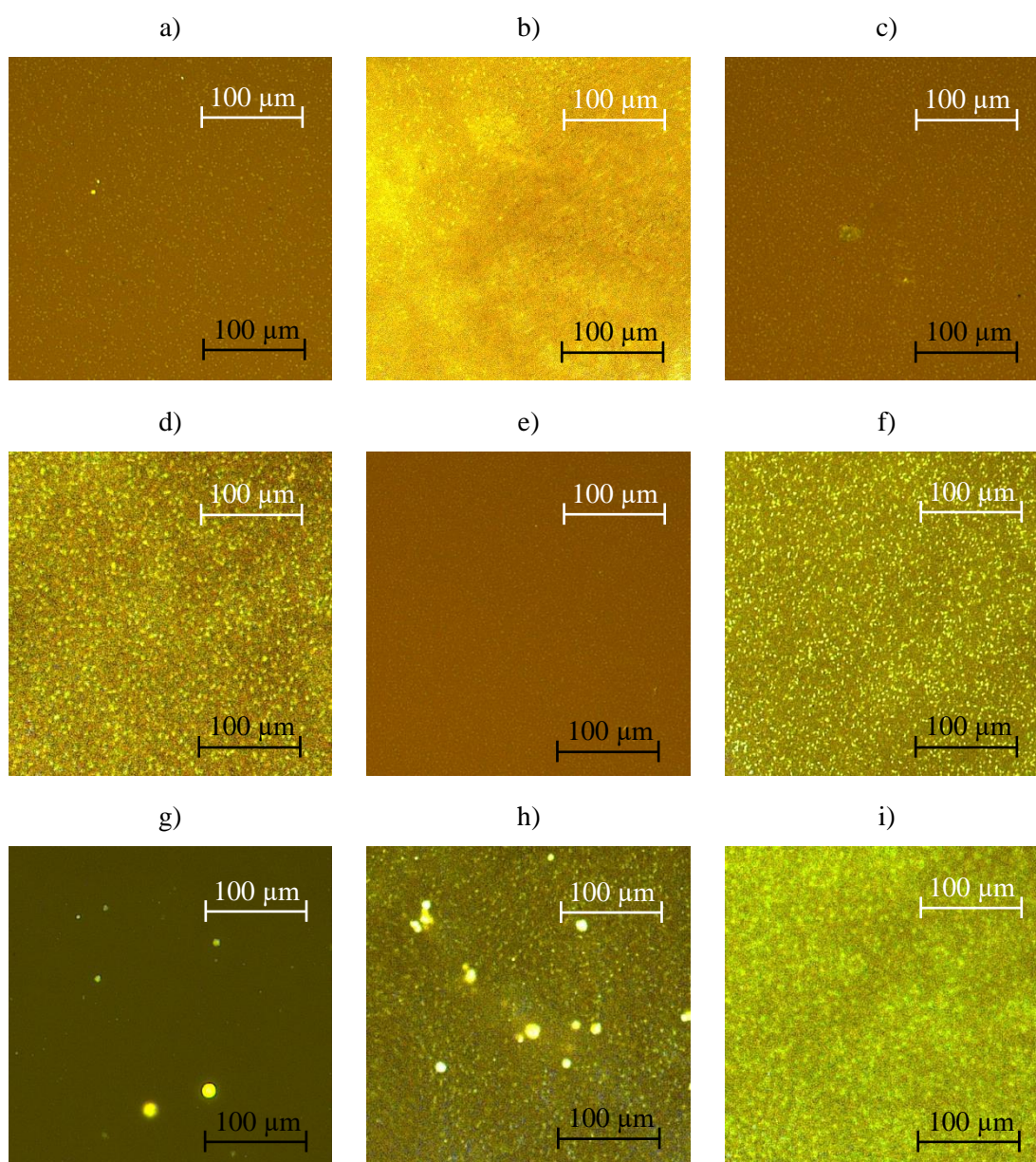
Dzięki zastosowaniu omawianej krzywej interpretacja wykresu jest stosunkowo prosta. Asfalty, które znajdują się nad krzywą uznawane są za asfalty skutecznie zmodyfikowane. Natomiast asfalty znajdujące się poniżej krzywej to asfalty niemodyfikowane lub modyfikowane, lecz o niskiej skuteczności tej modyfikacji. Niska skuteczność modyfikacji oznacza, że mimo obecności cech typowych dla asfaltów

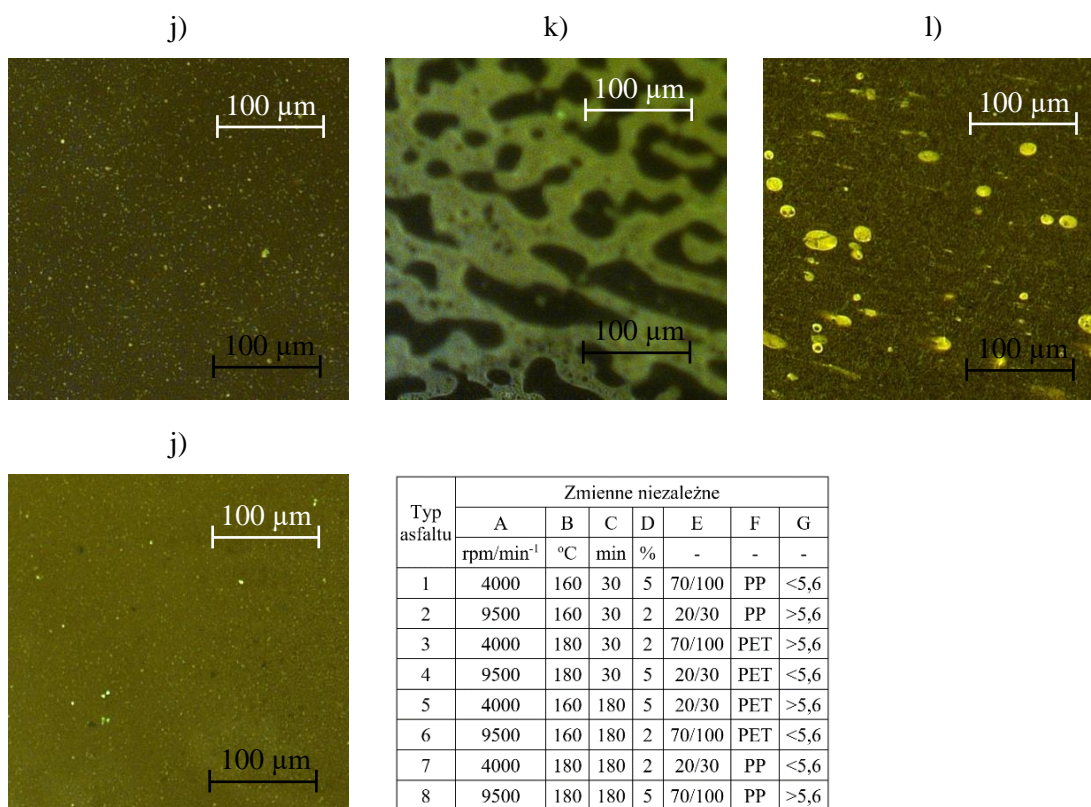
modyfikowanych elastomerami, właściwości elastyczne danego asfaltu są niższe w porównaniu do typowych asfaltów PMB stosowanych w praktyce drogowej.

Przedstawione na Rys. 6.13 właściwości asfaltów wskazują, iż żaden z asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi nie znalazł się powyżej krzywej skutecznej modyfikacji, którą zaznaczono na wykresie kolorem zielonym. Należy jednak zaznaczyć, że asfalt nr 7 położony był bardzo blisko krzywej, jak również znajdował się on najbliżej asfaltu PMB 45/80-55, który określić należy jako skutecznie zmodyfikowany. Asfalt nr 7 charakteryzował się niewiele niższym procentowym nawrotem od asfaltu PMB 45/80-55. Natomiast w przypadku nieodwracalnej części modułu podatności to asfalt nr 7 uzyskał korzystniejszą wartość tego parametru w porównaniu z asfaltem PMB 45/80-55. Asfalt nr 7 powstał poprzez modyfikację asfaltu drogowego 20/30 przy użyciu polipropylenu o wielkości cząstek poniżej 5,6 mm w ilości 2 % w temperaturze 180°C przy prędkości obrotowej 4000 obr/min i czasie homogenizacji 180 minut. Zastosowana do produkcji asfaltu nr 7 kombinacja czynników procesowych wskazuje, że pożądane właściwości w zakresie parametrów $J_{nr\ 3,2}$ i $R\ 3,2$ uzyskać można przy stosunkowo niskiej zawartości PP, co jest korzystne pod względem ekonomicznym. Pozostałe asfalty modyfikowane polimerami odpadowymi o podobnej wartości parametru $J_{nr\ 3,2}$ (2, 4, 5, 8) charakteryzowały się zdecydowanie zbyt niskimi wartościami parametru $R\ 3,2$ (o około 50%), aby mogły znaleźć się powyżej krzywej skutecznej modyfikacji. Asfalty nr 1, 3 i 6 znalazły się najdalej od krzywej skutecznej modyfikacji. Oba parametry $J_{nr\ 3,2}$ i $R\ 3,2$ dla tych asfaltów były znacznie mniej korzystne od uzyskanych dla asfaltu PMB 45/80-55. Warto również zaznaczyć, że krzywa skutecznej modyfikacji określona została na podstawie badań asfaltów modyfikowanych elastomerami. W związku z tym interpretacja wyników jest utrudniona. Niemniej jednak niższa elastyczność asfaltów modyfikowanych polimerami PET i PP w stosunku do asfaltu PMB 45/80-55 nie może być w tym przypadku podstawą do odrzucenia tych polimerów jako nieprzydatnych do modyfikacji asfaltu. Asfalty modyfikowane polimerami odpadowymi nr 2, 4, 5, 7 i 8 uzyskały zbliżone wartości parametru $J_{nr\ 3,2}$ w porównaniu do asfaltu PMB 45/80-55. Sugeruje to możliwość uzyskania korzystnych właściwości w zakresie odporności na powstawanie deformacji trwałych przy zastosowaniu do produkcji MMA asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi PET i PP. Wyniki badań wskazują również, że pozostałe asfalty modyfikowane polimerami odpadowymi, tj. 1, 3 i 6, w porównaniu z asfaltem bazowym wykorzystanym do ich produkcji (70/100), mogą pozwolić na produkcję MMA o wyższej odporności na koleinowanie.

6.5.8. Ocena mikrostruktury asfaltów

Obserwacja mikrostruktury lepiszczy asfaltowych zgodnie z PN-EN 13632 [146] pozwala na ocenę zdyspergowania polimerów w asfaltach modyfikowanych polimerami. Przy użyciu mikroskopu fluorescencyjnego oraz dedykowanego oprogramowania komputerowego zarejestrowano obrazy mikrostruktury poddane następnie ocenie wzrokowej. Przykłady zarejestrowanych obrazów przedstawiono na Rys. 6.14.





Rys. 6.14. Wybrane przykłady mikrostruktury asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi nr a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 6, g) 7, h) 8, asfaltów modyfikowanych polimerami PMB i) 45/80-55, j) 25/55-60, k) 25/55-80, l) 45/80-65, oraz asfaltu modyfikowanego polimerami z dodatkiem gumy j) 45/80-55 CR

Oprócz asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi ocenie poddano również wybrane asfalty modyfikowane polimerami dostępne w komercyjnej sprzedaży w Polsce, w tym jeden asfalt modyfikowany polimerami z dodatkiem gumy (PMB 45/80-55 CR). Ocena wzrokowa polegała na przypisaniu odpowiednich cech zarejestrowanym obrazom, które zostały zapisane w postaci następujących kombinacji oznaczeń literowych [146]:

1. Dla opisu ciągłości fazy
 - a) Ciągła faza polimerowa – „P”,
 - b) Ciągła faza asfaltowa – „B”,
 - c) Ciągłość obu faz – „X”,
2. Dla opisu homogeniczności fazy
 - a) Homogeniczna – „H”,
 - b) Heterogeniczna – „I”,
3. Dla opisu rozmiaru cząstek polimeru

- a) Małe (<10 μm) – „S”,
 - b) Średnie (od 10 μm do 100 μm) – „M”,
 - c) Duże (>100 μm) – „L”,
4. Dla opisu kształtu rozproszonych cząstek
- a) Okrągłe – „r”,
 - b) Podłużne – „s”,
 - c) Inne – „o”.

Wyniki oceny wzrokowej mikrostruktury asfaltów zaprezentowano w Tab. 6.16.

Tab. 6.16. Wyniki oceny zdyspergowania polimerów w asfaltach modyfikowanych polimerami

Cecha Asfalt	Ciągłość fazy	Opis fazy	Opis rozmiaru	Opis kształtu
1	B	H	S	r
2	B	H/I	S	r/s
3	B	H	S/M	r
4	B	H	S	r
5	B	H/I	S	r
6	B	H	S	r
7	B	I	S/M	r
8	B	H/I	S/M	r/o
PMB 45/80-55	B	H	S	r
PMB 25/55-60	B	H	S	r
PMB 25/55-80	P	H	S/M/L	r/s/o
PMB 45/80-65	B	H	S/M	r/s
PMB 45/80-55 CR	B	H	S	r

W przypadku części z asfaltów poddanych ocenie wzrokowej zastosowano oznaczenia mieszane. Oznaczenia mieszane umożliwiły opis cech poddanych badaniu próbek asfaltów, które charakteryzowały się więcej niż jednym rozmiarem, rodzajem kształtu rozproszonych cząstek bądź występowaniem i brakiem homogeniczności w zależności od obserwowanej próbki. Oprócz asfaltu modyfikowanego PMB 25/55-80 charakteryzującego się ciągłą fazą polimerową, każdy rodzaj poddanego ocenie asfaltu cechował się ciągłą fazą asfaltową na wszystkich badanych próbkach. Należy zaznaczyć, że wszystkie asfalty modyfikowane dostępne komercyjnie zostały sklasyfikowane przy użyciu litery „H”, podczas gdy asfalty modyfikowane polimerami odpadowymi wykazały trudności z uzyskaniem takiej klasyfikacji. Asfalt nr 7 okazał się nie posiadać homogenicznej struktury na wszystkich badanych próbkach, natomiast asfalty nr 2, 5 i 8 w zależności od obserwowanej próbki cechowały się strukturą homo- lub heterogeniczną.

Cechą wspólną dla wszystkich asfaltów było posiadanie w swej strukturze rozproszonych cząstek polimeru o wielkości poniżej 10 μm oraz cząstek o okrągłym kształcie. Cząstki podłużne zaobserwowano w trzech asfaltach, a cząstki o innym kształcie w dwóch asfaltach spośród wszystkich przebadanych. O ile cząstki o najmniejszych rozmiarach występowały w każdym asfalcie, to cząstki największe (o wielkości powyżej 100 μm) zaobserwowano tylko w jednym z nich (PMB 25/55-80). Średniej wielkości cząstki (o wielkości od 10 μm do 100 μm) odnotowano w części asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi (3, 7 i 8) oraz w dwóch asfaltach modyfikowanych polimerami dostępnymi komercyjnie (PMB 45/80-65 i PMB 25/55-80). Należy podkreślić, że pomimo zastosowania w procesie modyfikacji asfaltów nr 2, 3, 5 i 8 polimerów odpadowych o wielkości cząstek powyżej 5,6 mm, w obrazie mikroskopowym tych lepiszczy stwierdzono obecność cząstek polimerów o rozmiarach poniżej 10 μm . Wskazuje to, że proces homogenizacji składników asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi przebiegł na poziomie umożliwiającym jego ocenę jako dobry bądź co najmniej akceptowalny.

6.6. Statystyczna ocena efektów głównych

Wieloczynnikowa analiza wariancji ANOVA umożliwiła ocenę istotności wpływu poszczególnych zmiennych niezależnych na zmienne endogeniczne. Fakt ten jest szczególnie ważny ze względu na ilość zmiennych niezależnych. Realizacja tradycyjnego planu kompletnego dla trzech poziomów każdej z siedmiu zmiennych niezależnych wiązałaby się ze znaczną czasochłonnością, ponieważ plan eksperymentu obejmowałby $3^7 = 2187$ kombinacji. Dzięki zastosowaniu planu eksperymentu Placketta-Burmana możliwa jest eliminacja tych zmiennych, które uznane zostaną za nieistotne, co znacząco przyspiesza czas realizacji badań i budowy modeli parametrycznych. Do oceny istotności poszczególnych zmiennych niezależnych zastosowano wieloczynnikową analizę wariancji ANOVA. Ocenę poprzedziła analiza rozkładów zmiennych endogenicznych w poszczególnych grupach, co pozwoliło na potwierdzenie spełnienia założeń dotyczących analizy wariancji. Należy zaznaczyć, że nie wszystkie obiekty testowe charakteryzowały się jednorodnością wariancji. Niemniej jednak test F jest dość odporny na brak homogeniczności wariancji. Wieloczynnikową analizę wariancji zastosowano do zmiennych zależnych ilościowych zaliczanych do parametrów pierwotnych. Wybrane

rezultaty analizy ANOVA przedstawiono w Tab. 6.17. Dodatkowo zielonym kolorem wyróżniono wartości nieistotne statystycznie tj. p-value > 0,05.

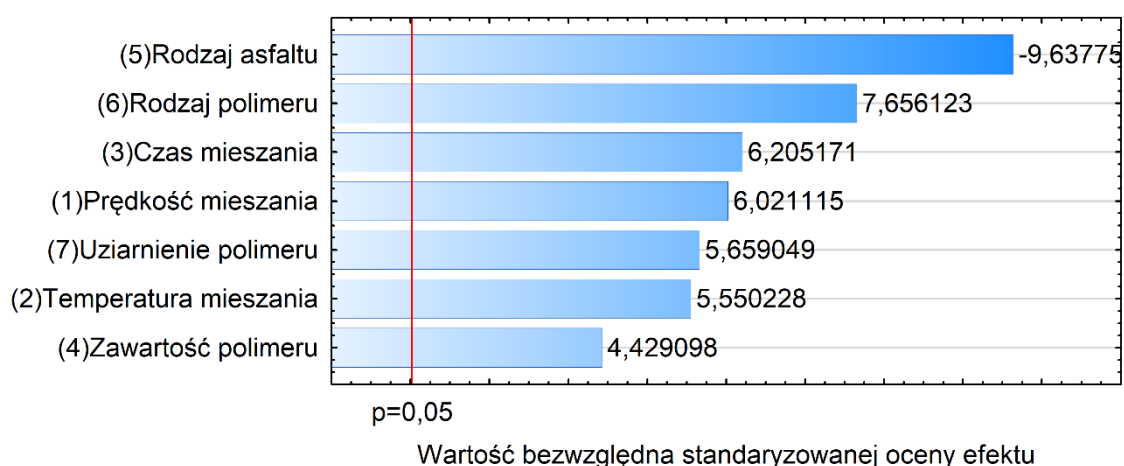
Tab. 6.17. Parametr p-value dla wieloczynnikowej analizy wariancji

Obiekt testowy	Temperatura mięknięcia [°C]	Penetracja [0,1mm]	Lepkość dynamiczna w 70°C [Pa·s]	Lepkość dynamiczna w 90°C [Pa·s]
Statystyka	p-value	p-value	p-value	p-value
Prędkość mieszania	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Temperatura mieszania	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Czas mieszania	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zawartość polimeru	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Rodzaj asfaltu	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Rodzaj polimeru	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Uziarnienie polimeru	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Obiekt testowy	Lepkość dynamiczna w 135°C [Pa·s]	Lepkość dynamiczna w 150°C [Pa·s]	R 3,2 w 60°C [%]	J _{nr} 3,2 w 60°C [kPa ⁻¹]
Statystyka	p-value	p-value	p-value	p-value
Prędkość mieszania	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Temperatura mieszania	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Czas mieszania	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zawartość polimeru	0,04	<0,01	<0,01	<0,01
Rodzaj asfaltu	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Rodzaj polimeru	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Uziarnienie polimeru	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Obiekt testowy	Wydłużenie [mm]	Energia całkowita [J]	Energia kohezji [J/cm ²]	Temperatura łamliwości wg Fraassa [°C]
Statystyka	p-value	p-value	p-value	p-value
Prędkość mieszania	<0,01	0,21	0,02	0,08
Temperatura mieszania	<0,01	<0,01	0,14	0,31
Czas mieszania	<0,01	<0,01	0,02	0,38
Zawartość polimeru	<0,01	0,14	0,01	0,15
Rodzaj asfaltu	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Rodzaj polimeru	<0,01	<0,01	0,01	<0,01
Uziarnienie polimeru	<0,01	<0,01	0,14	0,03

Wyniki wieloczynnikowej analizy wariancji wykazały, że co najmniej jedna zmienna niezależna miała istotny statystycznie wpływ na każdy analizowany obiekt testowy. Uzasadnia to budowę modeli funkcji odpowiedzi dla wszystkich badanych zmiennych zależnych. Warto zaznaczyć, że do zmiennych niezależnych istotnie wpływających na każdy z analizowanych obiektów testowych należały rodzaj asfaltu i rodzaj polimeru. W przypadku obiektów testowych takich jak temperatura mięknięcia,

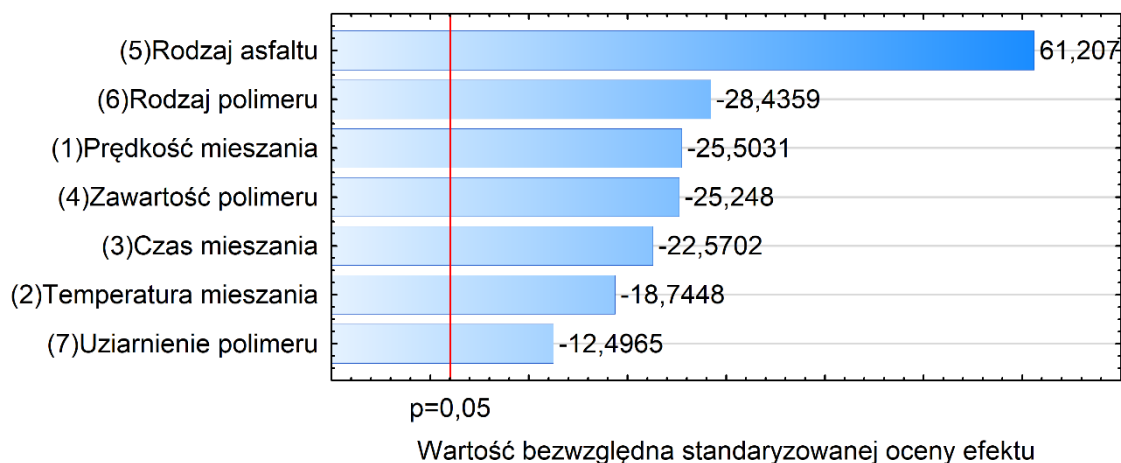
penetracja, lepkość dynamiczna (w 70°C, 90°C, 135°C, 150°C), R 3,2 w 60°C, J_{nr} 3,2 w 60°C oraz wydłużenie (w badaniu kohezji) wszystkie zmienne niezależne miały statystycznie istotny wpływ. Najmniejsza ilość zmiennych niezależnych miała istotny statystycznie wpływ na obiekt testowy temperatura łamliwości wg Fraassa, dla którego tylko trzy czynniki takie jak rodzaj asfaltu, rodzaj polimeru i uziarnienie polimeru uzyskały wartość p-value < 0,05. Natomiast dla zmiennych zależnych energia całkowita i energia kohezji dwie zmienne niezależne nie wykazały istotnego statystycznie wpływu. Czynniki, które uzyskały p-value > 0,05 były prędkość mieszania i zawartość polimeru dla obiektu testowego energia całkowita oraz temperatura mieszania i uziarnienie polimeru dla obiektu testowego energia kohezji.

Dokonano również oceny siły wpływu zmiennych niezależnych na funkcje obiektów testowych. Wyniki analizy przedstawiono w postaci wykresów Pareto efektów standaryzowanych. Efekty uwzględnione w modelach statystycznych zaprezentowano graficznie w postaci słupków, których wielkość jest proporcjonalna do bezwzględnej wartości standaryzowanej siły oddziaływania tych efektów. Tym samym, wielkość słupka obrazująca siłę danego efektu nie jest zależna od kierunku oddziaływania tego efektu, a sam kierunek określony został poprzez odpowiednio znak ujemny lub dodatni przy wartości tego efektu. Natomiast przyjęty poziom istotności został zilustrowany poprzez pionową linię i jest on determinantą istotności statystycznej efektów głównych. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu temperatury mięknięcia przedstawiono na Rys. 6.15.



Rys. 6.15. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu temperatury mięknięcia asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi

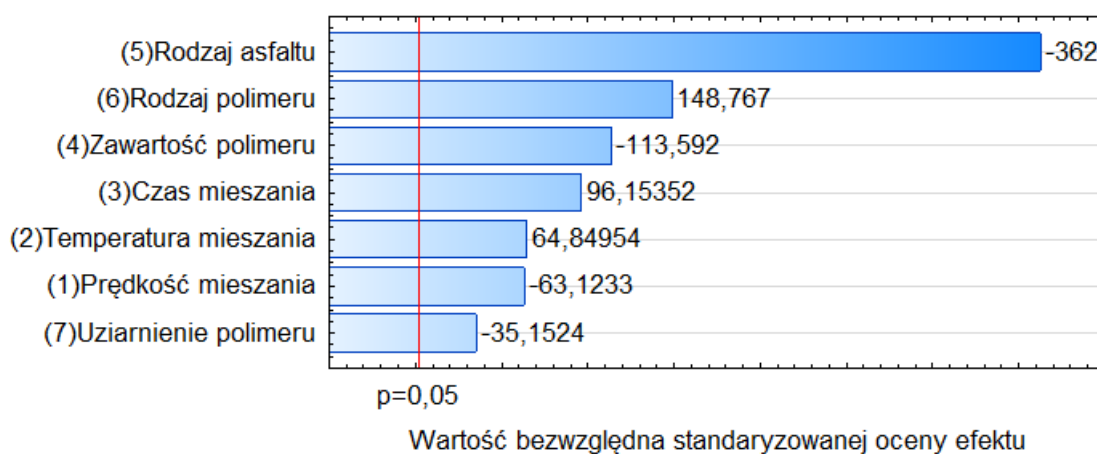
Wartości bezwzględne standaryzowanej oceny efektów głównych przy przyjętym poziomie istotności równym 0,05 wskazują na silne oddziaływanie wszystkich zmiennych niezależnych na aproksymowane na podstawie przyjętego modelu wartości temperatury mięknięcia. Największą siłą oddziaływania na modelowaną zmienną charakteryzował się rodzaj asfaltu. Drugim, najsilniejszym efektem okazał się być rodzaj polimeru, a trzecim czas mieszania. Zawartość polimeru w najmniejszym stopniu determinuje wartość zmiennej odpowiedzi, w przybliżeniu dwukrotnie słabiej niż rodzaj asfaltu. Zróznicowanie wielkości bezwzględnych standaryzowanej oceny efektów istotnych statystycznie było najmniejsze spośród wszystkich analizowanych obiektów testowych. Wzrost wartości takich czynników jak zawartość polimeru, temperatura mieszania, wielkość cząstek, prędkość mieszania, czas mieszania powodował wzrost temperatury mięknięcia asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi. Modyfikacja asfaltu przy zastosowaniu odpadowego PP prowadziła do uzyskania wyższej temperatury mięknięcia niż modyfikacja z użyciem polimeru PET. Ujemna wartość standaryzowanej oceny efektu rodzaj asfaltu sugeruje, że im „twardszy” asfalt bazowy, tym wyższa temperatura mięknięcia asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi.



Rys. 6.16. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu penetracji asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi

Na Rys. 6.16 przedstawiono w postaci graficznej wyniki analizy efektów głównych modelu penetracji. Podobnie jak w przypadku temperatury mięknięcia, dla modelu penetracji asfaltu największą siłą oddziaływania charakteryzował się rodzaj asfaltu, a na drugim miejscu znalazł się rodzaj polimeru. Jednak dla modelu penetracji asfaltu różnice pomiędzy siłą oddziaływania tych dwóch efektów okazały się być

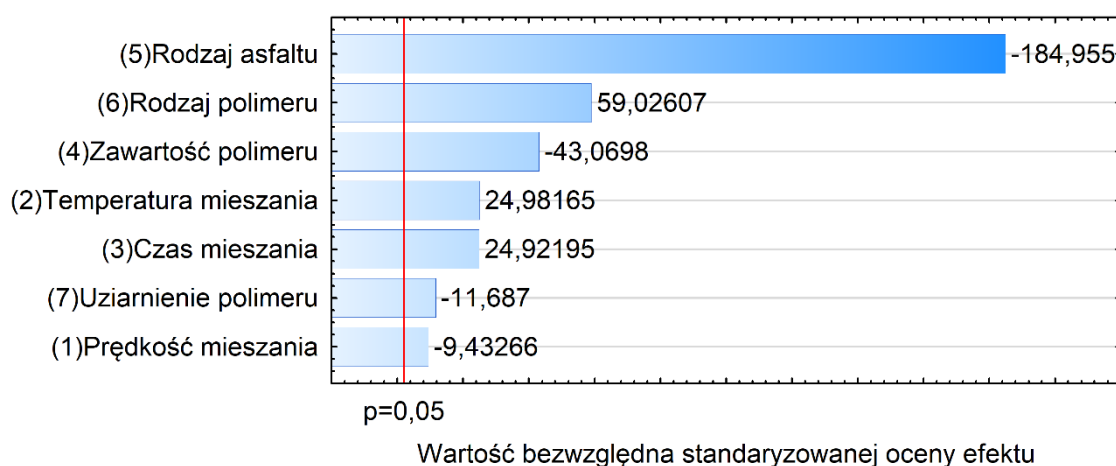
znacznie większe, bowiem wartość bezwzględna standaryzowanej oceny efektu rodzaj asfaltu była w przybliżeniu aż dwukrotnie wyższa w porównaniu do analogicznej wartości efektu rodzaj polimeru. Trzecim spośród najsilniejszych efektów głównych była prędkość mieszania, osiągając zbliżoną wartość oceny efektu jak zawartość polimeru. Uziarnienie polimeru w najmniejszym stopniu determinowało wartość zmiennej odpowiedzi. Pomimo, że był to efekt istotny statystycznie, to wartość bezwzględnej standaryzowanej oceny efektu uziarnienie polimeru była niespełna pięciokrotnie niższa niż wartość standaryzowanej oceny efektu rodzaj asfaltu. Dodatnia wartość standaryzowanej oceny efektu rodzaj asfaltu sugeruje, że im bardziej „miękki” asfalt bazowy, tym wyższa penetracja asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi. Natomiast wzrost wielkości cząstek polimeru, temperatury mieszania, czasu mieszania, zawartości polimeru oraz prędkości mieszania skutkował spadkiem penetracji asfaltu, co sugeruje usztywnienie lepiscza wraz ze wzrostem wartości wymienionych czynników procesowych. Modyfikacja asfaltu przy zastosowaniu odpadowego PP prowadziła do uzyskania niższej penetracji niż modyfikacja z użyciem polimeru PET.



Rys. 6.17. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu lepkości dynamicznej w temperaturze 70°C asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi

Przedstawiony na Rys. 6.17 wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu lepkości dynamicznej w temperaturze 70°C wskazuje na znaczące zróżnicowanie siły oddziaływania poszczególnych efektów głównych. Efektami o największej sile oddziaływania, podobnie jak w przypadku temperatury mięknięcia i penetracji, były rodzaj asfaltu i rodzaj polimeru. Kolejnymi efektami pod względem wielkości siły oddziaływania były zawartość polimeru, czas mieszania, temperatura mieszania i prędkość mieszania. Uziarnienie polimeru w najmniejszym stopniu wpływało na

przyjęty model lepkości dynamicznej w 70°C. Wartość bezwzględna standaryzowanej oceny tego efektu była ponad dziesięć razy niższa w porównaniu z najsilniejszym z efektów głównych, jakim był rodzaj asfaltu. Wzrost temperatury mieszania oraz wydłużenie czasu mieszania powodowały zwiększenie lepkości dynamicznej w temperaturze 70°C. Analogiczny rezultat uzyskano wraz ze spadkiem zawartości polimeru odpadowego, wielkości jego cząstek oraz prędkości mieszania. Sugeruje to, że w procesie modyfikacji asfaltu polimerami odpadowymi mogło dochodzić do koagulacji cząstek polimeru i segregacji mieszaniny przy wysokich poziomach czynników zawartość polimeru i prędkość mieszania. Skłania to do uwzględnienia kompatybilizatora w kolejnym planie eksperymentu. Modyfikacja asfaltu przy zastosowaniu odpadowego PP prowadziła do uzyskania wyższej lepkości dynamicznej w temperaturze 70°C niż modyfikacja z użyciem polimeru PET. Ujemna wartość standaryzowanej oceny efektu rodzaj asfaltu sugeruje, że im bardziej „miękki” asfalt bazowy, tym niższa lepkość asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi.

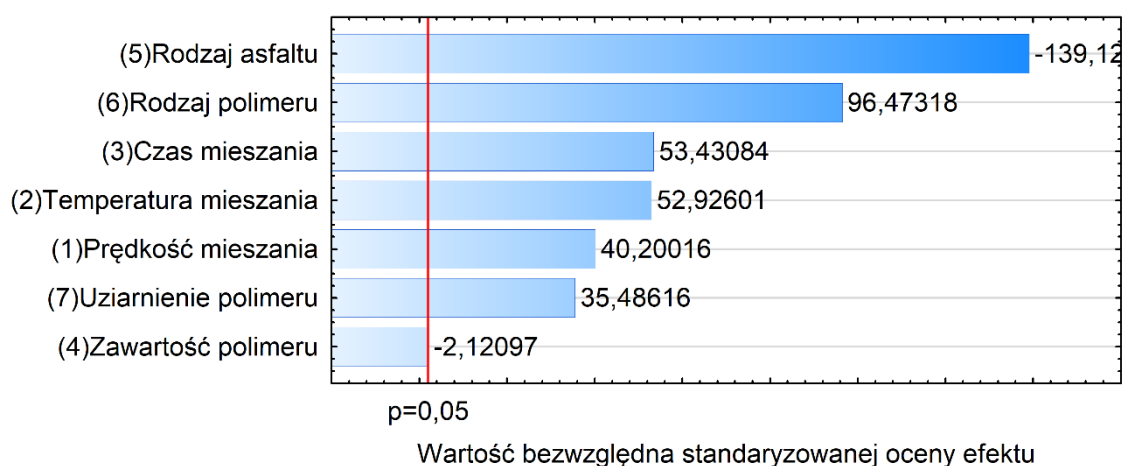


Rys. 6.18. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu lepkości dynamicznej w temperaturze 90°C asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi

Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu lepkości dynamicznej w temperaturze 90°C (Rys. 6.18) wskazuje na znaczące zróżnicowanie siły oddziaływania poszczególnych efektów głównych. Podobnie jak w przypadku modelu lepkości dynamicznej w 70°C, największą siłą wpływu na analizowany obiekt testowy charakteryzowały się rodzaj asfaltu, rodzaj polimeru i zawartość polimeru. Następnymi efektami pod względem wielkości siły oddziaływania były kolejno temperatura mieszania, czas mieszania i uziarnienie polimeru. Prędkość mieszania okazała się mieć najmniejszy wpływ na model lepkości dynamicznej w 90°C asfaltu modyfikowanego

polimerami odpadowymi. Efekt główny prędkość mieszania charakteryzował się niemal dwudziestokrotnie mniejszą siłą oddziaływania w porównaniu z efektem o największej sile oddziaływania (rodzaj asfaltu).

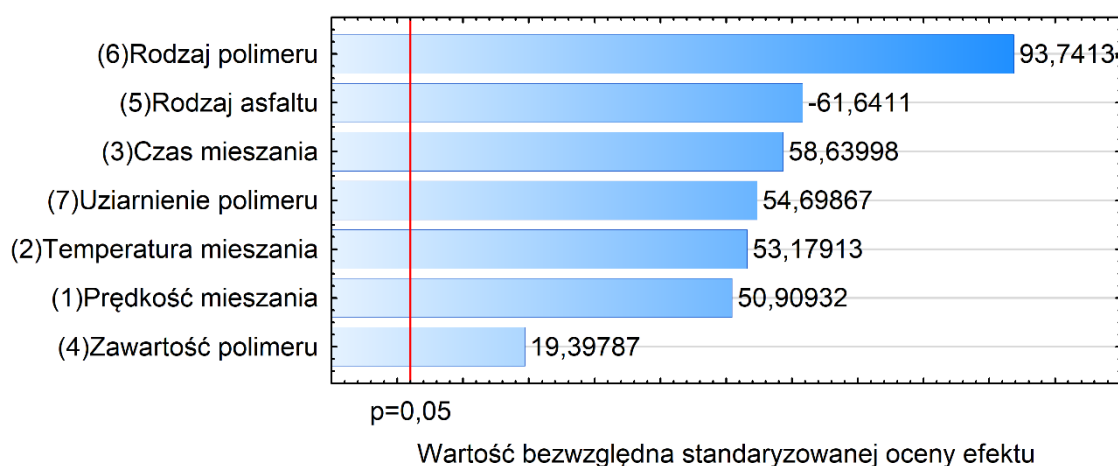
Analiza wartości standaryzowanych ocen efektów wskazuje na występowanie analogicznych tendencji dla lepkości dynamicznej badanej w 90°C i 70°C. Lepkość dynamiczna zarówno w 90°C, jak i w 70°C, wzrastała wraz ze zwiększaniem temperatury mieszania i wydłużeniem czasu mieszania. Dla obu temperatur spadek zawartości polimeru odpadowego, wielkości jego cząstek oraz prędkości mieszania skutkowało wzrostem lepkości dynamicznej. Ponadto modyfikacja asfaltu przy zastosowaniu odpadowego PP prowadziła do uzyskania wyższej lepkości dynamicznej niż modyfikacja z użyciem polimeru PET. Wartość standaryzowanej oceny efektu rodzaj asfaltu sugeruje, że im bardziej „miękki” asfalt bazowy, tym niższa lepkość asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi.



Rys. 6.19. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu lepkości dynamicznej w temperaturze 135°C asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi

Przedstawiony na Rys. 6.19 wykres efektów standaryzowanych modelu lepkości dynamicznej w temperaturze 135°C wskazuje na znaczące zróżnicowanie siły oddziaływania poszczególnych efektów głównych. Efekt zawartość polimeru charakteryzował się najniższą siłą wpływu na analizowany obiekt testowy, niemniej jednak wpływ ten był istotny statystycznie. Natomiast największy wpływ na zmienną odpowiedzi ponownie okazał się mieć efekt rodzaj asfaltu. Na drugim miejscu pod względem wartości bezwzględnej standaryzowanej oceny efektu znalazł się rodzaj polimeru. Następnymi efektami o największej sile oddziaływania okazały się być kolejno czas mieszania, temperatura mieszania, prędkość mieszania i uziarnienie polimeru.

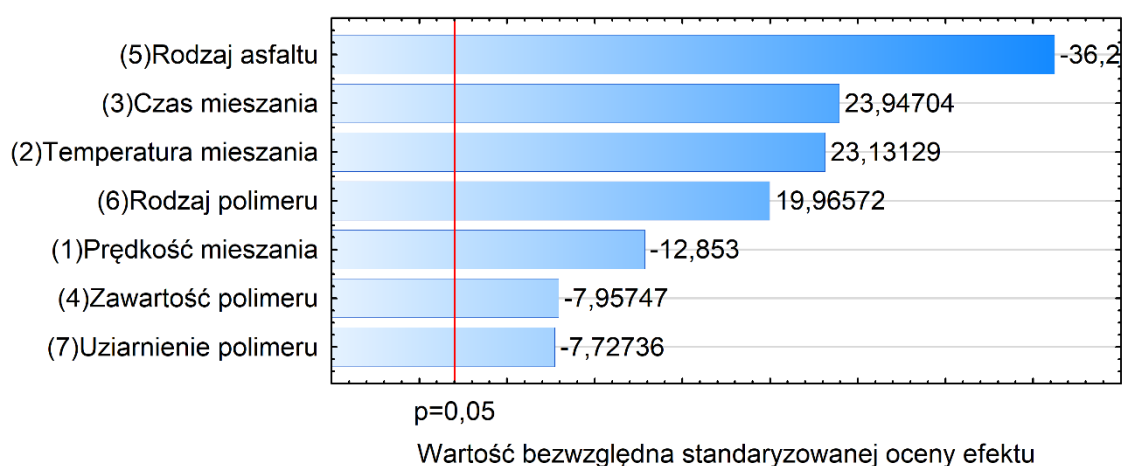
Analiza wartości standaryzowanych ocen efektów modelu lepkości dynamicznej w temperaturze 135°C wskazuje, że w większości występują podobne tendencje jak w przypadku lepkości dynamicznej w 70°C i 90°C. Wyniki sugerują, że im bardziej „miękki” asfalt bazowy, tym niższa lepkość dynamiczna asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi. Modyfikacja asfaltu przy użyciu odpadowego PP skutkowała wyższą lepkością dynamiczną w temperaturze 135°C niż modyfikacja z zastosowaniem polimeru PET. Wydłużenie czasu mieszania oraz wzrost temperatury mieszania, a także spadek zawartości polimeru powodowały podwyższenie lepkości dynamicznej. Natomiast, w odróżnieniu od zależności zaobserwowanych w temperaturach 70°C i 90°C, w 135°C lepkość dynamiczna asfaltów zwiększała się wraz ze wzrostem prędkości mieszania oraz wielkości cząstek polimeru.



Rys. 6.20. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu lepkości dynamicznej w temperaturze 150°C asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi

Przedstawiony na Rys. 6.20 wykres efektów standaryzowanych modelu lepkości dynamicznej w temperaturze 150°C wskazuje, że efekty główne charakteryzowały się mniejszym zróżnicowaniem sił oddziaływania niż w przypadku lepkości dynamicznej w 70°C, 90°C i 135°C. Największą siłą oddziaływania, analogicznie jak we wcześniej analizowanych modelach, okazały się mieć efekty rodzaj asfaltu i rodzaj polimeru, jednak w odwróconej kolejności, tj. efekt rodzaj polimeru miał największy wpływ na zmienną odpowiedzi. Następnymi efektami o największej sile oddziaływania były kolejno czas mieszania, uziarnienie polimeru, temperatura mieszania i prędkość mieszania. Ostatnim istotnym statystycznie efektem była zawartość polimeru, którego siła oddziaływania na zmienną odpowiedzi była prawie pięciokrotnie niższa niż siła oddziaływania efektu rodzaj polimeru. Analiza wartości standaryzowanych ocen efektów wskazuje, że

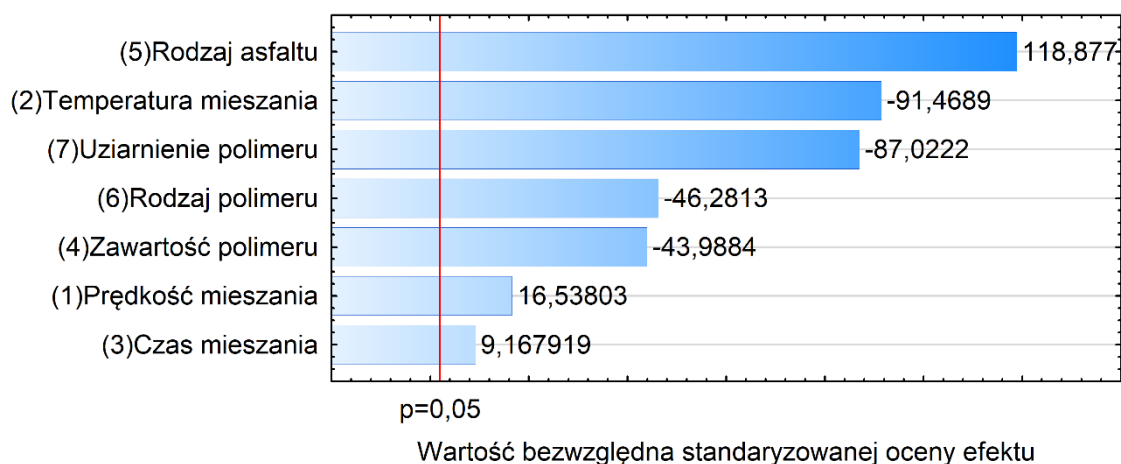
występujące tendencje były w większości przypadków podobne dla lepkości dynamicznej w 150°C i 135°C. Lepkość dynamiczna zarówno w 150°C, jak i w 135°C, zwiększała się wraz ze wzrostem temperatury mieszania, prędkości mieszania, wielkości cząstek polimeru i wydłużeniem czasu mieszania. Modyfikacja asfaltu przy użyciu odpadowego PP skutkowała wyższą lepkością dynamiczną niż modyfikacja z zastosowaniem polimeru PET. Wyniki sugerują również, że im bardziej „miękki” asfalt bazowy, tym niższa lepkość dynamiczna asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi. Natomiast, w odróżnieniu od zależności zaobserwowanych w temperaturze 135°C, lepkość dynamiczna w 150°C zwiększała się wraz ze wzrostem zawartości polimeru. Potwierdza to usztywniający charakter zastosowanych plastomerów.



Rys. 6.21. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu procentowego nawrotu przy naprężeniu 3,2 kPa w temperaturze 60°C asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi

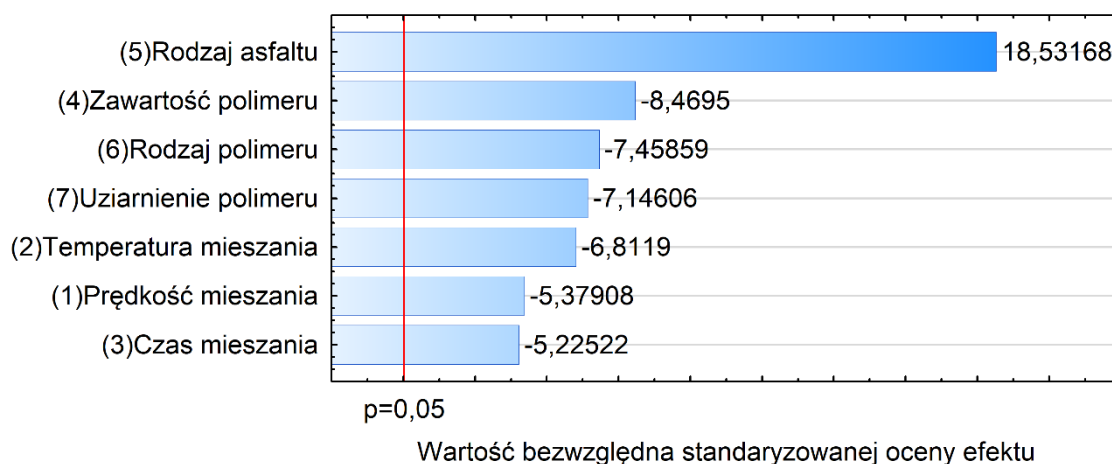
Ocenę efektów głównych dla procentowego nawrotu przy naprężeniu 3,2 kPa w temperaturze 60°C przedstawiono w postaci graficznej na Rys. 6.21. Największą siłą oddziaływania na obiekt testowy charakteryzował się efekt rodzaj asfaltu, podobnie jak dla większości opisanych wcześniej obiektów testowych. Na kolejnych miejscach pod względem wielkości siły oddziaływania znalazły się kolejno efekty czas mieszania, temperatura mieszania, rodzaj polimeru. Efektami o najmniejszej sile oddziaływania na obiekt testowy były zawartość polimeru i uziarnienie polimeru. Wyniki sugerują, że im bardziej „miękki” asfalt bazowy, tym niższy procentowy nawrót asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi. Modyfikacja asfaltu z zastosowaniem odpadowego PP skutkowała wyższym procentowym nawrotem niż modyfikacja przy użyciu polimeru PET. Wzrost temperatury mieszania oraz wydłużenie czasu mieszania powodowały zwiększenie wartości parametru R 3,2 w temperaturze 60°C. Natomiast dla czynników

takich jak prędkość mieszania, zawartość polimeru oraz wielkość jego cząstek, zaobserwowano odwrotną tendencję. Zwiększanie ich wartości prowadziło do obniżenia procentowego nawrotu.



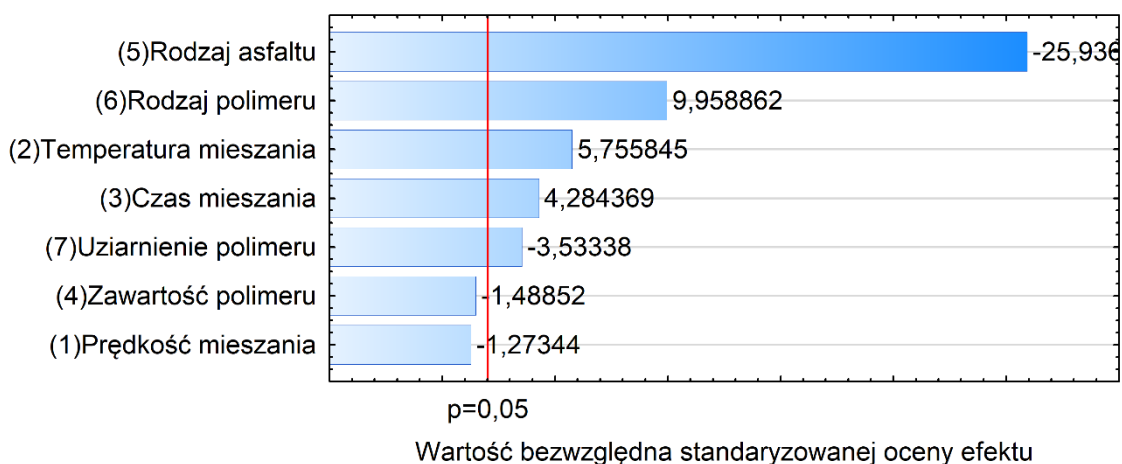
Rys. 6.22. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu nieodwracalnej części modułu podatności przy naprężeniu 3,2 kPa w temperaturze 60°C asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi

Ocena efektów głównych dla nieodwracalnej części modułu podatności przy naprężeniu 3,2 kPa w temperaturze 60°C została przedstawiona na Rys. 6.22 w postaci wykresu Pareto efektów standaryzowanych. Podobnie jak w przypadku procentowego nawrotu, rodzaj asfaltu był najsilniej oddziaływającym efektem głównym. Na kolejnych miejscach pod względem siły oddziaływania znalazły się temperatura mieszania, uziarnienie polimeru, rodzaj polimeru, zawartość polimeru, prędkość mieszania. Efektem o najslabszym oddziaływaniu na obiekt testowy był czas mieszania z niemal trzynastokrotnie mniejszą siłą wpływu niż rodzaj asfaltu. Modyfikacja asfaltu z zastosowaniem odpadowego PP skutkowała niższą wartością nieodwracalnej części modułu podatności niż modyfikacja przy użyciu polimeru PET. Wyniki sugerują, że im bardziej „miękki” asfalt bazowy, tym wyższa nieodwracalna część modułu podatności asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi. Zwiększenie temperatury mieszania, wielkości cząstek polimeru oraz zawartości polimeru powodowało spadek parametru $J_{nr 3,2}$ w temperaturze 60°C. Natomiast podwyższenie prędkości mieszania oraz wydłużenie czasu mieszania skutkowało wzrostem nieodwracalnej części modułu podatności.



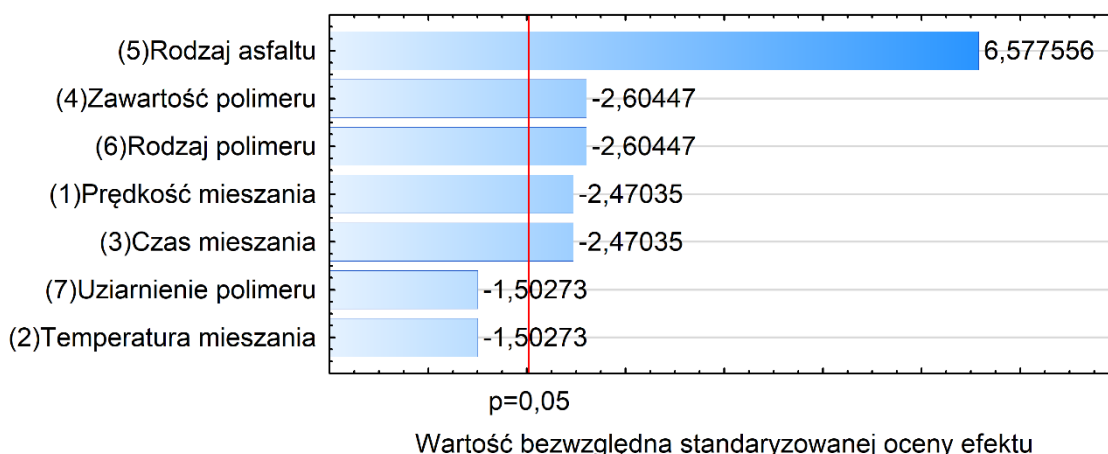
Rys. 6.23. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu wydłużenia maksymalnego w badaniu kohezji asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi

Uzyskane w badaniu kohezji wyniki maksymalnego wydłużenia próbek asfaltu pozwoliły na wyznaczenie przedstawionych na Rys. 6.23 standaryzowanych ocen efektów głównych. Najsilniejszym efektem głównym był rodzaj asfaltu. Na drugim miejscu pod względem siły oddziaływania znalazł się efekt zawartość polimeru z ponad dwukrotnie mniejszą wartością bezwzględną standaryzowanej oceny efektu. Kolejne miejsca zajęły odpowiednio rodzaj polimeru, uziarnienie polimeru, temperatura mieszania. Efektami o najmniejszej sile oddziaływania były prędkość i czas mieszania. Wyniki sugerują, że im bardziej „miękki” asfalt bazowy, tym większe maksymalne wydłużenie próbek lepszycza w badaniu kohezji. Modyfikacja asfaltu z zastosowaniem odpadowego PET skutkowała większym wydłużeniem niż modyfikacja przy użyciu polimeru PP. Wyższe poziomy czynników procesowych takich jak zawartość polimeru, wielkość cząstek polimeru, temperatura mieszania, prędkość mieszania i czas mieszania powodowały spadek wydłużenia maksymalnego.



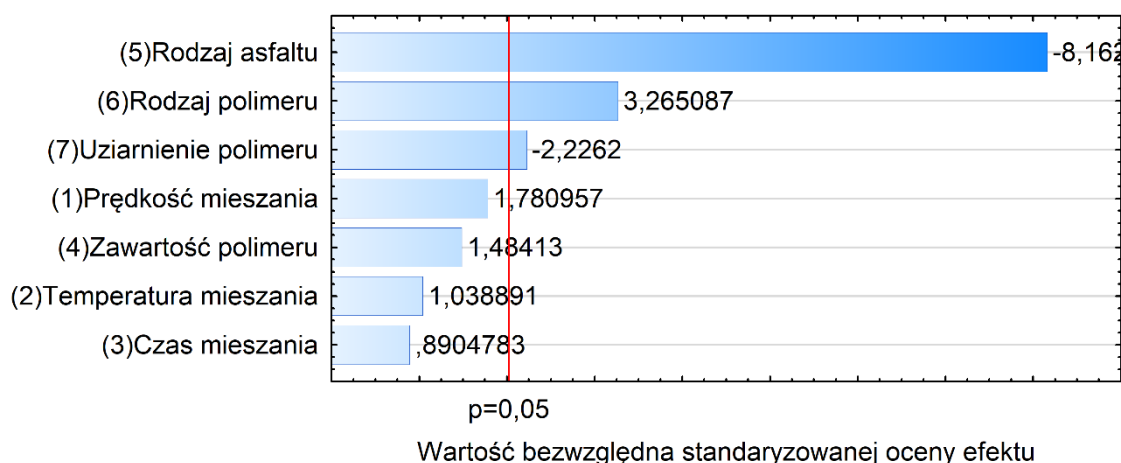
Rys. 6.24. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu energii całkowitej w badaniu kohezji asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi

Ocenę efektów głównych dla energii całkowitej wyznaczonej w badaniu kohezji przedstawiono w postaci graficznej na Rys. 6.24. Dwa z siedmiu efektów głównych były nieistotne statystycznie. Były to efekty zawartość polimeru i prędkość mieszania. Czynnikiem o największej sile oddziaływania był rodzaj asfaltu. Na drugim miejscu pod względem siły oddziaływania był rodzaj polimeru z około dwa i pół razy mniejszą siłą wpływu na obiekt testowy. Na kolejnych miejscach pod względem wpływu na zmienną odpowiedzi znalazły się temperatura mieszania, czas mieszania, uziarnienie polimeru. Wyniki sugerują, że im bardziej „miękki” asfalt bazowy, tym mniejsza energia całkowita uzyskana w badaniu kohezji. Modyfikacja asfaltu z zastosowaniem odpadowego PP skutkowałą większą energią całkowitą niż modyfikacja przy użyciu polimeru PET. Wyższe poziomy czynniki procesowych takich jak temperatura mieszania i czas mieszania powodowały wzrost energii całkowitej. Natomiast zwiększenie wielkości cząstek polimeru skutkowało spadkiem energii całkowitej asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi.



Rys. 6.25. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu energii kohezji asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi

Ocena efektów głównych dla energii kohezji została przedstawiona na Rys. 6.25 w postaci wykresu Pareto efektów standaryzowanych. Efektami, które nie miały istotnego wpływu na energię kohezji asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi były uziarnienie polimeru i temperatura mieszania. Natomiast efektem o największej sile oddziaływania, podobnie jak dla większości analizowanych obiektów testowych był rodzaj asfaltu. Kolejnymi efektami pod względem wielkości siły oddziaływania były zawartość polimeru, rodzaj polimeru, prędkość mieszania i czas mieszania. Efekty te były istotne statystycznie, a wartości standaryzowanej oceny efektu wskazują na podobną siłę oddziaływania tych efektów na obiekt testowy. Siła oddziaływania tych efektów była około dwa i pół razy niższa od siły oddziaływania najsilniejszego efektu rodzaj asfaltu. Wyniki sugerują, że im bardziej „miękki” asfalt bazowy, tym większa energia kohezji asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi. Modyfikacja asfaltu przy użyciu odpadowego PET skutkowała większą energią kohezji niż modyfikacja z zastosowaniem polimeru PP. Wyższe poziomy czynniki procesowych takich jak prędkość mieszania, czas mieszania i zawartość polimeru powodowały wzrost energii kohezji.



Rys. 6.26. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu temperatury łamliwości wg Fraassa asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi

Ocenę efektów głównych dla temperatury łamliwości wg Fraassa asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi przedstawiono w postaci graficznej na Rys. 6.26. Największą siłą oddziaływania na obiekt testowy miał rodzaj asfaltu. Wyniki sugerują, że im bardziej „miękki” asfalt bazowy, tym niższa temperatura łamliwości wg Fraassa asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi. Drugim pod względem siły wpływu efektem głównym był rodzaj polimeru. Modyfikacja z zastosowaniem odpadowego PET skutkowała niższą temperaturą łamliwości niż modyfikacja przy użyciu polimeru PP. Efektem o najmniejszym, choć nadal istotnym wpływie na obiekt testowy było uziarnienie polimeru. Wzrost wielkości cząstek polimeru powodował spadek temperatury łamliwości wg Fraassa. Pozostałe efekty główne takie jak prędkość mieszania, zawartość polimeru, temperatura mieszania i czas mieszania nie miały istotnego wpływu na wartość zmiennej odpowiedzi.

6.7. Selekcja zmiennych procesu modyfikacji asfaltu polimerami odpadowymi

Na podstawie przeprowadzonej oceny efektów głównych nie jest możliwe proste i jednoznaczne wskazanie czynników nieistotnych statystycznie, których zmienność można byłoby pominąć w drugim etapie badań opartym na bardziej złożonym planie eksperymentu. Dla większości analizowanych obiektów testowych istotne statystycznie okazały się wszystkie efekty główne. Dla większości z obiektów testowych nie można byłoby również podzielić efektów głównych na takie o bardzo silnym oddziaływaniu i o marginalnym oddziaływaniu, co mogłoby umożliwić przyjęcie pewnych uproszczeń. Dodatkowo ocena mikrostruktury asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi

skłania do zastosowania kompatybilizatora, którego dozowana ilość byłaby kolejnym czynnikiem zwiększającym złożoność planu eksperymentu. Biorąc pod uwagę powyższe, zdecydowano się wykorzystać niestandardowe podejście, którego celem była optymalizacja ilości zmiennych niezależnych, a zatem wielkości drugiego, bardziej złożonego planu eksperymentu, przy zachowaniu jak najbardziej korzystnych właściwości asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi z uwzględnieniem zwiększenia jego homogeniczności. W związku z tym, zdecydowano o zastosowaniu mniejszego rozmiaru cząstek polimeru, co powinno ułatwić proces homogenizacji i korzystnie wpłynąć na jednorodność asfaltu. Wniosek ten poparty jest wynikami optymalizacji parametrów procesu modyfikacji asfaltu w pracy [40], w której cząstki polimerów o mniejszym rozmiarze uzyskały wyższe wartości użyteczności dla zidentyfikowanych modeli. Tym samym zmienna niezależna opisująca wielkość cząstek polimeru nie została uwzględniona w drugim planie eksperymentu. Natomiast drugim działaniem mającym na celu poprawę homogeniczności było zastosowanie kompatybilizatora. Zawartość kompatybilizatora to jedna z przyjętych zmiennych niezależnych drugiego planu eksperymentu. Kolejnym krokiem w celu optymalizacji ilości zmiennych niezależnych w drugim planie eksperymentu była eliminacja trzech czynników wpływających w największym stopniu na wybrane zmienne zależne. Zamiast trzech wyeliminowanych zmiennych niezależnych w drugim planie eksperymentu zostały przyjęte optymalne wartości tych zmiennych, co pozwoliło na uzyskanie możliwie najlepszych właściwości asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi. Dokonano również identyfikacji zmiennych zależnych, których właściwości uznano za najbardziej istotne w aspekcie późniejszego zastosowania asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi w mieszance mineralno-asfaltowej. Wybrane zmienne zależne wraz z uzasadnieniem wyboru przedstawiono w Tab. 6.18.

Tab. 6.18. Wybrane zmienne zależne najbardziej istotne w aspekcie zastosowania asfaltu w mieszance mineralno-asfaltowej wraz z uzasadnieniem wyboru

Zmienna zależna	Uzasadnienie wyboru
Temperatura mięknięcia	Podstawowy parametr opisujący właściwości asfaltu; zbyt niska górna granica stanu lepko-sprężystego asfaltu może być niekorzystna w warunkach pracy nawierzchni drogowej w wysokich temperaturach eksploatacyjnych; parametr niezbędny do klasyfikacji asfaltu zgodnie z obowiązującymi normami

Zmienna zależna	Uzasadnienie wyboru
Penetracja	Podstawowy parametr opisujący właściwości asfaltu; umożliwia ocenę konsystencji asfaltu; parametr niezbędny do klasyfikacji asfaltu zgodnie z obowiązującymi normami
Temperatura łamliwości wg Fraassa	Podstawowy parametr opisujący właściwości asfaltu; zbyt wysoka temperatura łamliwości może wpływać negatywnie na trwałość nawierzchni w niskich temperaturach eksploatacyjnych; parametr niezbędny do klasyfikacji asfaltu zgodnie z obowiązującymi normami
Lepkość dynamiczna w 135°C	Parametr reologiczny pozwalający na ocenę możliwości prawidłowego zagęszczenia mieszanki mineralno-asfaltowej
Nieodwracalna część modułu podatności	Parametr skorelowany z odpornością na deformacje trwałe mieszanek mineralno-asfaltowych
Procentowy nawrót	Parametr opisujący elastyczność asfaltu modyfikowanego; jeden z czynników umożliwiających ocenę skuteczności modyfikacji asfaltu

Na podstawie wybranych zmiennych zależnych oraz wyników oceny wpływu efektów głównych na wybrane zmienne dokonano identyfikacji czynników wpływających w największym stopniu na właściwości asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi. Identyfikację wykonano przy użyciu analizy licznosci występowania poszczególnych efektów głównych jako jednych z najsilniej wpływających na wybrane zmienne zależne. W tym celu stworzono tabelę (Tab. 6.19), w której pierwsza kolumna zawiera wybrane zmienne zależne, a w kolejnych kolumnach przedstawiono efekty główne o istotnym statystycznie wpływie na wybraną zmienną. Efekty główne zostały uszeregowane w wierszach tabeli zgodnie z wielkością siły wpływu na obiekt testowy tak, aby efekty znajdujące się najbliżej nazwy obiektu testowego odpowiadały efektom o największej sile oddziaływania, a efekty znajdujące się najdalej efektom o najmniejszej sile oddziaływania.

Tab. 6.19. Efekty główne istotne statystycznie dla wybranych zmiennych zależnych

Zmienna zależna	Efekty główne istotne statystycznie uszeregowane według malejącej siły oddziaływania na obiekt testowy (od lewej: największa siła, od prawej: najmniejsza)						
Temperatura mięknięcia	Rodzaj asfaltu	Rodzaj polimeru	Czas mieszania	Prędkość mieszania	Uziarnienie polimeru	Temperatura mieszania	Zawartość polimeru
Penetracja	Rodzaj asfaltu	Rodzaj polimeru	Prędkość mieszania	Zawartość polimeru	Czas mieszania	Temperatura mieszania	Uziarnienie polimeru
Temperatura łamliwości wg Fraassa	Rodzaj asfaltu	Rodzaj polimeru	Uziarnienie polimeru	-	-	-	-

Zmienna zależna	Efekty główne istotne statystycznie uszeregowane według malejącej siły oddziaływania na obiekt testowy (od lewej: największa siła, od prawej: najmniejsza)						
Lepkość dynamiczna w 135°C	Rodzaj asfaltu	Rodzaj polimeru	Czas mieszania	Temperatura mieszania	Prędkość mieszania	Uziarnienie polimeru	Zawartość polimeru
Nieodwracalna część modułu podatności	Rodzaj asfaltu	Temperatura mieszania	Uziarnienie polimeru	Rodzaj polimeru	Zawartość polimeru	Prędkość mieszania	Czas mieszania
Procentowy nawrót	Rodzaj asfaltu	Czas mieszania	Temperatura mieszania	Rodzaj polimeru	Prędkość mieszania	Zawartość polimeru	Uziarnienie polimeru

Następnym krokiem było obliczenie licznosci występowania poszczególnych efektów głównych występujących w kolumnach od drugiej do czwartej włącznie. Zabieg ten pozwolił określić, które z czynników najczęściej miały dominujący wpływ na wybrane zmienne zależne (występowały jako jedne z trzech najsilniej oddziałujących czynników na daną zmienną). Wyznaczone w ten sposób licznosci dla poszczególnych efektów głównych przedstawiono w Tab. 6.20.

Tab. 6.20. Licznosc efektów głównych zajmujących trzy pierwsze miejsca pod względem siły oddziaływania

Efekt główny	Prędkość mieszania	Temperatura mieszania	Czas mieszania	Zawartość polimeru	Rodzaj asfaltu	Rodzaj polimeru	Uziarnienie polimeru
Licznosc	1	2	3	0	6	4	2

Wyznaczone licznosci efektów głównych wskazują, że rodzaj asfaltu był czynnikiem najczęściej wywierającym duży wpływ na wybrane zmienne zależne. Czynnikiem ten miał największą siłę wpływu na wszystkie wybrane zmienne zależne. Drugim czynnikiem najczęściej wywierającym duży wpływ na zmienne zależne był rodzaj polimeru. Łącznie wystąpił on cztery razy jako jeden z trzech efektów o największej sile wpływu dla wybranych zmiennych zależnych. Trzecim czynnikiem najczęściej wywierającym duży wpływ na zmienne zależne był czas mieszania. Wystąpił on łącznie trzy razy jako jeden z trzech efektów o największej sile wpływu dla wybranych zmiennych zależnych, z czego raz jako drugi czynnik o największej sile wpływu na zmienną zależną i dwa razy jako trzeci czynnik o największej sile wpływu na zmienną zależną. Zatem trzy efekty główne najczęściej wywierające największy wpływ na zmienne zależne to rodzaj asfaltu, rodzaj polimeru i czas mieszania.

W celu efektywniejszego modelowania w drugim planie eksperymentu dokonano redukcji liczby zmiennych niezależnych ujętych w planie eksperymentu Placketta-Burmana. Ograniczenie liczby zmiennych niezależnych ujętych w drugim

planie eksperymentu uzyskano poprzez wyznaczenie optymalnych wartości trzech czynników najczęściej wywierających największy wpływ na wybrane zmienne zależne najbardziej istotne w aspekcie zastosowania asfaltu w mieszance mineralno-asfaltowej (Tab. 6.18). Dzięki temu trzy z siedmiu zmiennych niezależnych przyjęły stałe wartości, co implikowało minimalizację zakresu dziedziny drugiego planu eksperymentu i liczby badań niezbędnych do jego realizacji. Wartości optymalne zmiennych rodzaj asfaltu, rodzaj polimeru i czas mieszania ustalono przy użyciu profili użyteczności. Proces ten wiązał się z utworzeniem modeli predykcyjnych dla zmiennych zależnych, a następnie z określeniem wartości użyteczności dla konfiguracji parametrów wejściowych procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym względem poszczególnych zmiennych zależnych. Kończącym etapem było określenie użyteczności całkowitej dla konfiguracji parametrów wejściowych procesu modyfikacji asfaltu względem wszystkich zmiennych zależnych. Wyniki identyfikacji modeli regresji liniowej dla parametrów uznanych za najbardziej istotne w aspekcie zastosowania asfaltu w mieszance mineralno-asfaltowej przedstawiono w Tab. 6.21.

Tab. 6.21. Współczynniki regresji obiektów testowych uznanych za najbardziej istotne w aspekcie zastosowania asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi w mieszance mineralno-asfaltowej

Obiekt testowy	Temperatura mięknięcia [°C]	Penetracja [0,1 mm]	Temperatura łamliwości wg Fraassa [°C]	Lepkość dynamiczna w 135°C [kPa ⁻¹]	R 3,2 w 60°C [%]	J _{nr 3,2} w 60°C [kPa ⁻¹]
Skorygowany R ²	0,87	0,99	0,64	0,99	0,99	0,99
Stała	59,240	44,125	-11,458	1,973	21,010	1,501
Prędkość mieszania	3,735	-8,333	0,500	0,255	-5,167	0,186
Temperatura mieszania	3,443	-6,125	0,292	0,336	9,298	-1,030
Czas mieszania	3,849	-7,375	0,250	0,340	9,626	0,103
Zawartość polimeru	2,747	-8,250	0,417	-0,013	-3,199	-0,495
Rodzaj asfaltu	-5,978	20,000	-2,292	-0,884	-14,562	1,339
Rodzaj polimeru	4,749	-9,292	0,917	0,613	8,026	-0,521
Uziarnienie polimeru	3,510	-4,083	-0,625	0,226	-3,106	-0,980

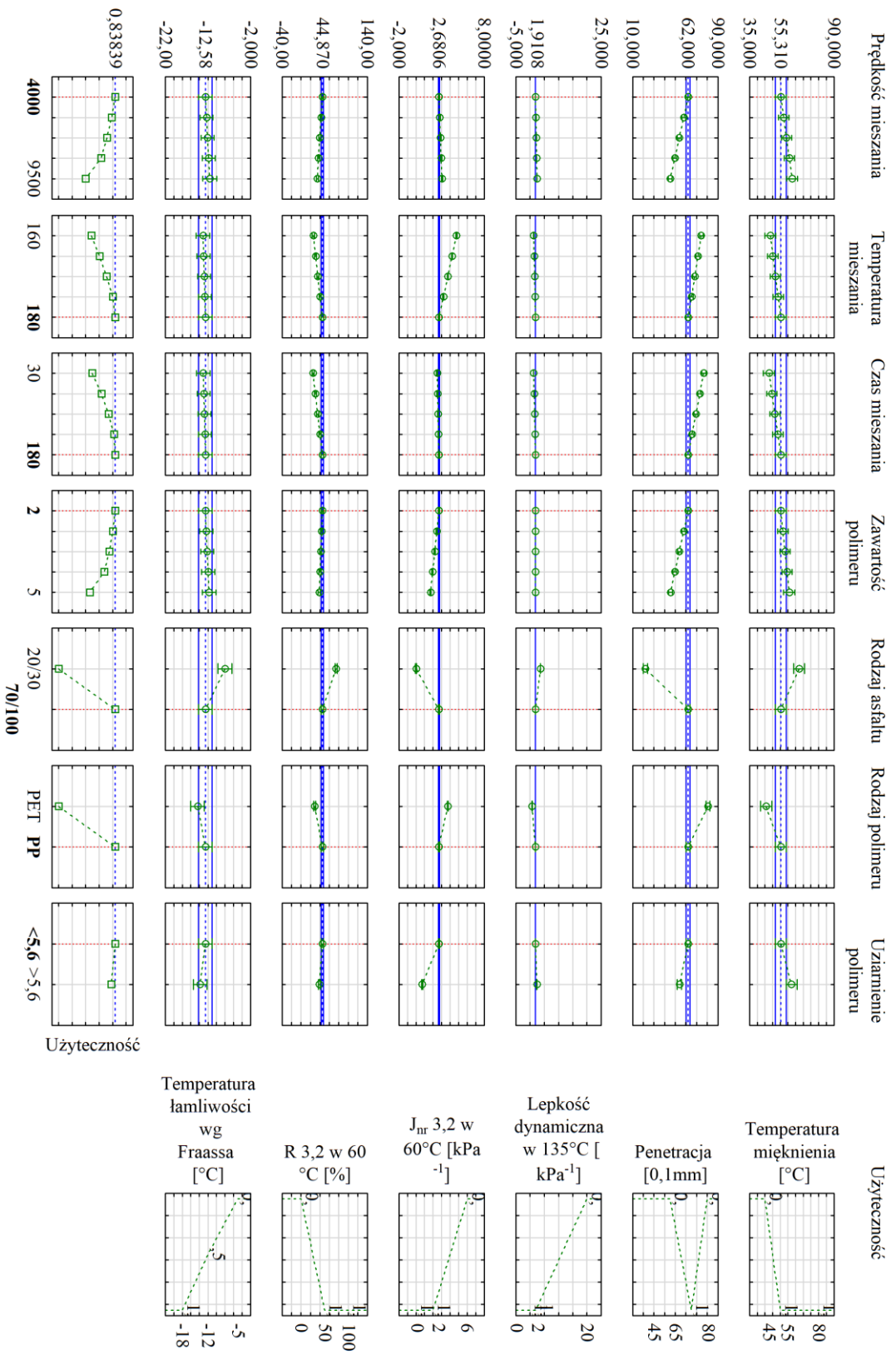
Wyznaczenie wartości użyteczności dla poszczególnych zmiennych zależnych wymagało zdefiniowania kryteriów określających pożądane cechy asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi. Kryteria te przedstawiono w Tab. 6.22.

Tab. 6.22. Kryteria wykorzystane w celu wyznaczenia wartości funkcji użyteczności

Obiekt testowy	Temperatura mięknięcia [°C]	Penetracja [0,1 mm]	Temperatura łamliwości wg Fraassa [°C]	Lepkość dynamiczna w 135°C [kPa ⁻¹]	R 3,2 w 60°C [%]	J _{nr} 3,2 w 60°C [kPa ⁻¹]
Poziom niski (wartość 0)	< 45	> 80 < 45	> -5	> 20	< 0	≥ 6
Poziom wysoki (wartość 1)	≥ 55	65	≤ -18	≤ 2	≥ 50	≤ 2

Celem optymalizacji było określenie takiej konfiguracji zmiennych wejściowych, która pozwoli uzyskać asfalt modyfikowany polimerami odpadowymi o satysfakcjonujących właściwościach. Ustalono, że asfalt powinien charakteryzować się temperaturą mięknięcia zbliżoną do temperatury mięknięcia dostępnego komercyjnie asfaltu modyfikowanego polimerami PMB 45/80-55, który zgodnie z wytycznymi WT-2 2014 [170] może być stosowany do mieszanek SMA bez ograniczeń ze względu na kategorię ruchu. Kryterium dotyczące penetracji, podobnie jak w przypadku temperatury mięknięcia, ustalono bazując na właściwościach asfaltu PMB 45/80-55. Ponadto lepkość dynamiczna asfaltu w 135°C powinna umożliwiać odpowiednie zagęszczenie mieszanki mineralno-asfaltowej, w związku z czym przyjęto odpowiedni zakres tego parametru zgodnie z pracą Hunter i in. [30]. Korzystne w aspekcie właściwości niskotemperaturowych są niskie wartości temperatury łamliwości wg Fraassa. Dla asfaltu PMB 45/80-55 przeprowadzono badania własne, które pozwoliły określić jego średnią temperaturę łamliwości wg Fraassa na poziomie -18°C. Temperatura ta została uwzględniona jako jedno z kryteriów procesu optymalizacji. Pożądane wartości nieodwracalnej części modułu podatności określono na podstawie normy AASHTO M 332 [161], zgodnie z którą dla ruchu ciężkiego wymagana wartość parametru $J_{nr} 3,2 \leq 2 \text{ kPa}^{-1}$. Natomiast dla nawrotu procentowego przyjęto docelowy poziom jakości asfaltu $R 3,2 \geq 50 \%$ (podejście subiektywne).

Profile użyteczności funkcji odpowiedzi wykorzystane w celu ustalenia optymalnych wartości parametrów procesu modyfikacji asfaltu przedstawiono na Rys. 6.27. Dodatkowo na Rys. 6.27 przedstawiono w formie graficznej kryteria wykorzystane do wyznaczenia wartości funkcji użyteczności.



Rys. 6.27. Rezultaty poszukiwania optymalnych parametrów procesu modyfikacji asfaltu polimerami odpadowymi

Wyznaczone przy użyciu profili funkcji użyteczności cząstkowych wartości optymalne zmiennych niezależnych przedstawiono w Tab. 6.23. Pogrubioną czcionką zaznaczono optymalne wartości trzech zmiennych niezależnych wywierających, zgodnie z przeprowadzoną analizą liczości (Tab. 6.20), największy wpływ na właściwości uznane za najbardziej istotne w aspekcie zastosowania asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi w mieszance mineralno-asfaltowej.

Tab. 6.23. Wartości optymalne zmiennych niezależnych procesu modyfikacji asfaltu polimerami odpadowymi

Zmienna niezależna	Prędkość mieszania	Temperatura mieszania	Czas mieszania	Zawartość polimeru	Rodzaj asfaltu	Rodzaj polimeru	Uziarnienie polimeru
Wartość optymalna	4000	180	180	2	70/100	PP	<5,6
Jednostka	obr/min	°C	min	%	-	-	mm

Wyznaczone wartości optymalne zmiennych czas mieszania, rodzaj asfaltu i rodzaj polimeru jako najbardziej korzystne wartości czynników o największym wpływie na wybrane zmienne zależne zostały zaaplikowane do drugiego planu eksperymentu jako stałe parametry procesu modyfikacji asfaltu polimerami odpadowymi. Dzięki temu znacząco obniżona została liczba zmiennych niezależnych rozpatrywanych w drugim planie eksperymentu. Optymalizacja parametrów procesu modyfikacji asfaltu polimerami odpadowymi potwierdziła wnioski przedstawione w pracy [40] wskazujące na większą efektywność wykorzystania cząstek polimeru o mniejszych rozmiarach. Pozostałe czynniki o istotnym wpływie na zmienne zależne (prędkość mieszania, temperatura mieszania, zawartość polimeru) wraz z ilością dozowanego kompatybilizatora uwzględnione zostały w drugim planie eksperymentu jako zmienne niezależne. Optymalny poziom tych zmiennych został określony w procesie optymalizacji wielokryterialnej na podstawie wyników badań drugiego, bardziej złożonego planu eksperymentu.

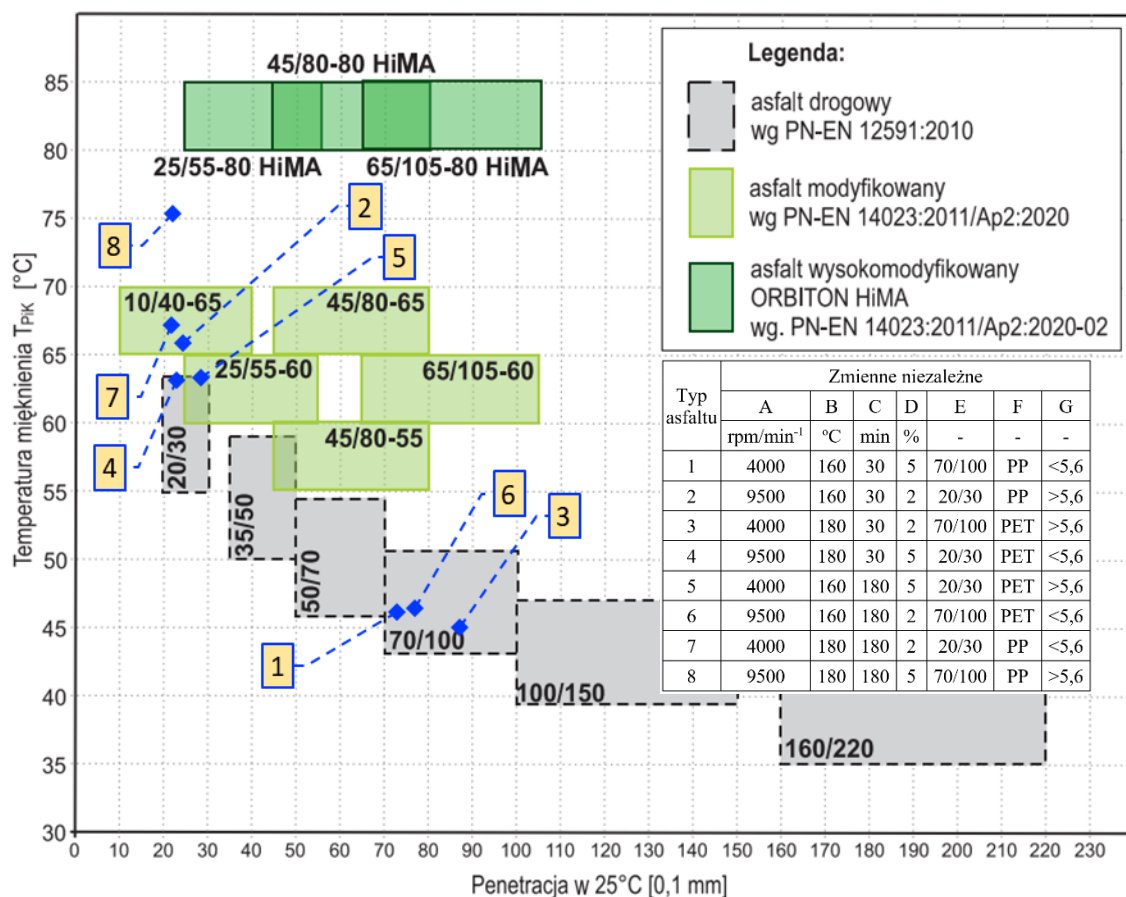
6.8. Podsumowanie

Badania wykonane zgodnie z planem eksperymentu Placketta-Burmana pozwoliły określić właściwości asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi w zakresie zarówno właściwości podstawowych (np. temperatura mięknięcia) jak i reologicznych (np. lepkość dynamiczna). Zgodnie z normą PN-EN 12591:2010 [17] oraz PN-EN 14023:2011 [26] klasyfikacja asfaltów drogowych i modyfikowanych

odbywa się poprzez ocenę szeregu ich właściwości fizycznych i reologicznych. Niniejsza rozprawa nie zawiera jednak pełnego zakresu badań wymaganych do kompleksowej klasyfikacji asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi zgodnie z normami PN-EN 12591:2010 oraz PN-EN 14023:2011. Pomimo to, wykorzystując wyniki badań temperatury mięknięcia i penetracji w 25°C, porównano te dwie podstawowe właściwości uzyskane dla asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi z wymaganymi wobec stosowanych asfaltów drogowych i modyfikowanych polimerami. Porównanie właściwości asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi z wymaganiami norm PN-EN 12591:2010 oraz PN-EN 14023:2011 w zakresie temperatury mięknięcia i penetracji w 25°C przedstawiono w formie graficznej na Rys. 6.28. Dodatkowo wyniki badań temperatury mięknięcia i penetracji asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi przedstawiono w Tab. 6.24.

Tab. 6.24. Temperatura mięknięcia i penetracja w 25°C asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi

Typ asfaltu	Zmienne niezależne							Właściwości	
	Prędkość mieszania	Temperatura mieszania	Czas mieszania	Zawartość polimeru	Rodzaj asfaltu	Rodzaj polimeru	Wielkość cząstek polimeru	Temperatura mięknięcia	Penetracja
	rpm/min ⁻¹	°C	min	%	-	-	-	°C	0,1 mm
1	4000	160	30	5	70/100	PP	<5,6	46,2 ± 0,7	72,6 ± 1,0
2	9500	160	30	2	20/30	PP	>5,6	65,9 ± 2,6	24,1 ± 1,2
3	4000	180	30	2	70/100	PET	>5,6	45,1 ± 1,2	86,7 ± 2,4
4	9500	180	30	5	20/30	PET	<5,6	63,2 ± 0,2	22,5 ± 1
5	4000	160	180	5	20/30	PET	>5,6	63,4 ± 0,5	28,2 ± 1,2
6	9500	160	180	2	70/100	PET	<5,6	46,5 ± 0,2	76,6 ± 3
7	4000	180	180	2	20/30	PP	<5,6	67,2 ± 0,4	21,3 ± 2,3
8	9500	180	180	5	70/100	PP	>5,6	75,3 ± 12,1	21,7 ± 3,3



Rys. 6.28. Porównanie właściwości asfaltów w zakresie temperatury mięknienia i penetracji w 25°C

Warto zauważyć, że większość (5 z 8) asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi charakteryzowała się właściwościami penetracji w 25°C i temperatury mięknienia odpowiadającymi asfaltom drogowym 20/30 i 70/100. Oznacza to, że gdyby klasyfikację asfaltów oprócz jedynie o temperaturę mięknienia i penetrację w 25°C, to asfalty nr 1, 3, 4, 5 i 6 należałoby nazwać zgodnie z nazewnictwem asfaltów bazowych wykorzystanych do modyfikacji (20/30 dla asfaltów nr 4 i 5 oraz 70/100 dla asfaltów 1, 3 i 6). W takim przypadku asfalt nr 5 mógłby zostać również opisany jako asfalt PMB 25/55-60, a asfalty nr 2 i 7 jako PMB 10/40-65. Jedynym asfaltem, którego nie można byłoby sklasyfikować to asfalt nr 8. Pomimo, że powstał on w procesie modyfikacji asfaltu drogowego 70/100, to jego konsystencja mierzona za pomocą penetracji odpowiadała asfaltowi drogowemu 20/30. Wskazuje to jednoznacznie, iż można dokonać efektywnej modyfikacji asfaltu drogowego „miękkiego” tak, aby uzyskać konsystencję asfaltu drogowego „twardego”. Niemniej jednak należy podkreślić, że klasyfikacja asfaltów w Polsce nie opiera się wyłącznie na podstawie temperatury mięknienia i penetracji w 25°C.

Dostępny komercyjnie asfalt PMB 25/55-60, który został poddany wzrokowej ocenie zdyspersjonowania polimeru, charakteryzował się ciągłą fazą asfaltową i występowaniem okrągłych cząstek polimeru o wielkości poniżej 10 μm . Takie same cechy mikrostruktury można było zaobserwować u połowy z asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi, ale również w dostępnym komercyjnie asfalcie PMB 45/80-55. Świadczy to o możliwości uzyskania zbliżonych cech asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi w porównaniu z komercyjnie dostępnymi asfaltami PMB w aspekcie ich mikrostruktury. Ponadto analiza wyników badań MSCR przedstawiona w rozdziale 6.5.7 wykazała, że jeden z asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi, choć nie znajdował się powyżej krzywej skutecznej modyfikacji, to charakteryzował się w górnej temperaturze pracy warstwy ścieralnej w Polsce zbliżonymi właściwościami w porównaniu z asfaltem PMB 45/80-55. Większość (5 z 8) asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi charakteryzowała się niskimi wartościami nieodwracalnej części modułu podatności w temperaturze 58°C, co pozwoliło im spełnić wymaganie dla asfaltów wykorzystywanych do budowy dróg o ruchu ekstremalnie ciężkim ($J_{nr} 3,2 < 0,5 \text{ kPa}^{-1}$) według normy AASHTO M 332 [161]. Dowodzi to, że zastosowanie odpowiednich parametrów procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym może pozwolić na uzyskanie asfaltu umożliwiającego wyprodukowanie MMA o wysokiej odporności na deformacje trwałe, prawdopodobnie porównywalnej z MMA zawierającą asfalt PMB 45/80-55. Obserwacja mikrostruktury asfaltów dostarczyła także informację dotyczącą zmniejszonej kompatybilności pomiędzy asfaltami poddanymi modyfikacji a polimerami odpadowymi PET i PP. Zwiększona zmienność wyników badań temperatury mięknięcia asfaltu nr 8 również mogła wynikać ze zmniejszonej kompatybilności układu asfalt-polimer. Z tego powodu za właściwe można uznać dodanie do asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi środka pełniącego funkcję kompatybilizatora. Korzystny wpływ stosowania takich dodatków rozpoznano zarówno dla asfaltów modyfikowanych SBS jak i innymi polimerami, w tym polimerami odpadowymi.

Wyniki wieloczynnikowej analizy wariancji, przedstawione w rozdziale 6.6, pozwoliły na ocenę istotności wpływu poszczególnych czynników procesowych, uwzględnionych w planie eksperymentu Placketta-Burmana, na właściwości asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi. Niemal wszystkie zmienne niezależne miały statystycznie istotny wpływ na funkcje odpowiedzi zmiennych endogenicznych uznanych za najbardziej istotne w aspekcie zastosowania asfaltu modyfikowanego

polimerem odpadowym w mieszance mineralno-asfaltowej. Spośród zmiennych uznanych za najbardziej istotne, jedynie dla temperatury łamliwości wg Fraassa odnotowano istotny statystycznie wpływ tylko niektórych parametrów wejściowych procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym. Do parametrów tych należały: rodzaj asfaltu, rodzaj polimeru, uziarnienie polimeru. Selekcja zmiennych, wykonana na podstawie eliminacyjnego planu eksperymentu Placketta-Burmana, pozwoliła na efektywniejsze modelowanie w drugim planie eksperymentu. Dzięki wykorzystaniu profili użyteczności ustalono optymalne wartości parametrów procesu modyfikacji, umożliwiające uzyskanie pożądaných właściwości asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym. Optymalne wartości czynników wpływających w największym stopniu na funkcje odpowiedzi zmiennych uznanych za najbardziej istotne w aspekcie zastosowania asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym w MMA przedstawiono w Tab. 6.25.

Tab. 6.25. Wartości optymalne czynników o największej sile wpływu na wybrane obiekty testowe w planie eksperymentu Placketta-Burmana

Zmienna niezależna	Czas mieszania	Rodzaj asfaltu	Rodzaj polimeru
Wartość optymalna	180	70/100	PP
Jednostka	min	-	-

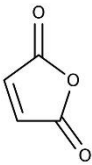
Optymalne wartości zmiennych przedstawione w Tab. 6.25 wykorzystano w drugim, bardziej złożonym planie eksperymentu jako stałe parametry procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym. Parametry procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym takie jak prędkość mieszania, temperatura mieszania i zawartość polimeru zostały uwzględnione jako zmienne niezależne w drugim planie eksperymentu, w którym przewidziano również wykorzystanie kompatybilizatora. Wykorzystanie profili użyteczności w celu wyznaczenia optymalnych wartości parametrów procesu modyfikacji asfaltu ujawniło większą efektywność cząstek polimeru o mniejszych rozmiarach, co potwierdza wyniki opublikowane w pracy [40]. Ponadto użycie polimeru o mniejszej wielkości cząstek powinno ułatwić proces homogenizacji i korzystnie wpłynąć na jednorodność asfaltu, w związku z czym podjęto decyzję eliminacji większych cząstek polimeru z procesu modyfikacji asfaltu w drugim planie eksperymentu.

7. OPTIMALIZACJA PROCESU MODYFIKACJI ASFALTU POLIMEREM ODPADOWYM

7.1. Zastosowane materiały

Pierwszy plan eksperymentu wykorzystany w niniejszej rozprawie (plan eksperymentu Placketta-Burmana) umożliwił wykonanie selekcji zmiennych niezależnych procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym. Zgodnie z wykonaną selekcją, w drugim planie eksperymentu, którego celem była optymalizacja parametrów procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym, wykorzystano asfalt drogowy 70/100 jako asfalt bazowy do modyfikacji. Modyfikację asfaltu bazowego wykonano przy użyciu polimeru odpadowego PP (polipropylen). Celem zwiększenia homogenizacji przygotowywanych próbek, jak również na podstawie wykonanej optymalizacji i wyników pracy [40], stwierdzono większą użyteczność mniejszej wielkości cząstek polimeru odpadowego w procesie modyfikacji asfaltu. Dla zmaksymalizowania tego efektu rozdrobniono wykorzystany polimer tak, aby maksymalny wymiar cząstek nie przekraczał 1 mm. Ponadto zaplanowano wykorzystanie kompatybilizatora w postaci 2,5-dihydrofuran-2,5-dion, którego podstawowe właściwości przedstawiono w Tab. 7.1. Intencją jego wykorzystania było zwiększenie kompatybilności układu asfalt – polimer, co powinno implikować poprawę efektywności modyfikacji i homogeniczności asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym. Dzięki użyciu 2,5-dihydrofuran-2,5-dion jako kompatybilizatora odnotowano poprawę właściwości asfaltów modyfikowanych takimi polimerami jak kopolimer SBS [204], SEBS [205], czy odpadowy polietylen [101], co skłoniło do wykorzystania go w części eksperymentalnej.

Tab. 7.1. Podstawowa charakterystyka kompatybilizatora [206]

Nazwa	2,5-dihydrofuran-2,5-dion
Postać	Granulat barwy białej
Masa molowa [g/mol]	98,06
Wzór strukturalny	
Temperatura topnienia [°C]	52,6
Temperatura wrzenia [°C]	202

7.2. Drugi plan eksperymentu – plan centralny kompozycyjny zmodyfikowany za pomocą algorytmu „G-optymalne”

Redukcja liczby zmiennych niezależnych, wykonana na podstawie planu eksperymentu Placketta-Burmana, pozwoliła na efektywniejsze modelowanie w kolejnym (drugim) planie eksperymentu. Finalna optymalizacja parametrów procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym została wykonana przy wykorzystaniu wyników badań drugiego planu eksperymentu, który skategoryzowano jako plan centralny kompozycyjny zmodyfikowany za pomocą algorytmu „G-optymalne”. Zastosowanie metody próbkowania „G-optymalne” pozwoliło zminimalizować maksymalną wartość wariancji możliwej do wyznaczenia w każdym punkcie funkcji odpowiedzi przy jednoczesnym ograniczeniu liczby obiektów doświadczalnych. Plan eksperymentu zakładał analizę wpływu czterech zmiennych - temperatura mieszania, prędkość mieszania, zawartość polimeru oraz zawartość kompatybilizatora - na zmienne odpowiedzi obiektów testowych. Drugi plan eksperymentu zawierał piętnaście kombinacji zmiennych, gdzie jedna z kombinacji jest powtórzeniem dla punktu quasi-centralnego. Plan eksperymentu zawierający zmienne niezależne w postaci rzeczywistej przedstawiono w Tab. 7.2. W przeciwieństwie do planu eksperymentu Placketta-Burmana nie została zastosowana skala dychotomiczna, co umożliwiło wykorzystanie modeli wyższego rzędu w celu uzyskania funkcji odpowiedzi.

Tab. 7.2. Plan centralny kompozycyjny zmodyfikowany za pomocą algorytmu „G-optymalne”

Typ asfaltu	Prędkość mieszania [obr/min]	Temperatura mieszania [°C]	Zawartość kompatybilizatora [%]	Zawartość polimeru [%]
1	6750	175	1,0	3,5
2	6750	175	1,0	3,5
3	6750	145	1,0	3,5
4	6750	175	2,0	3,5
5	9500	160	1,5	5,0
6	9500	160	0,5	5,0
7	9500	160	1,5	2,0
8	9500	160	0,5	2,0
9	4000	160	1,5	5,0
10	4000	160	0,5	5,0
11	6750	175	0,0	3,5
12	4000	160	0,5	2,0
13	6750	175	1,0	6,5
14	4000	160	1,5	2,0
15	9500	190	1,5	5,0

7.3. Badania właściwości asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym

Przygotowane zgodnie z drugim planem eksperymentu próbki asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym zostały wykorzystane do określenia następujących właściwości:

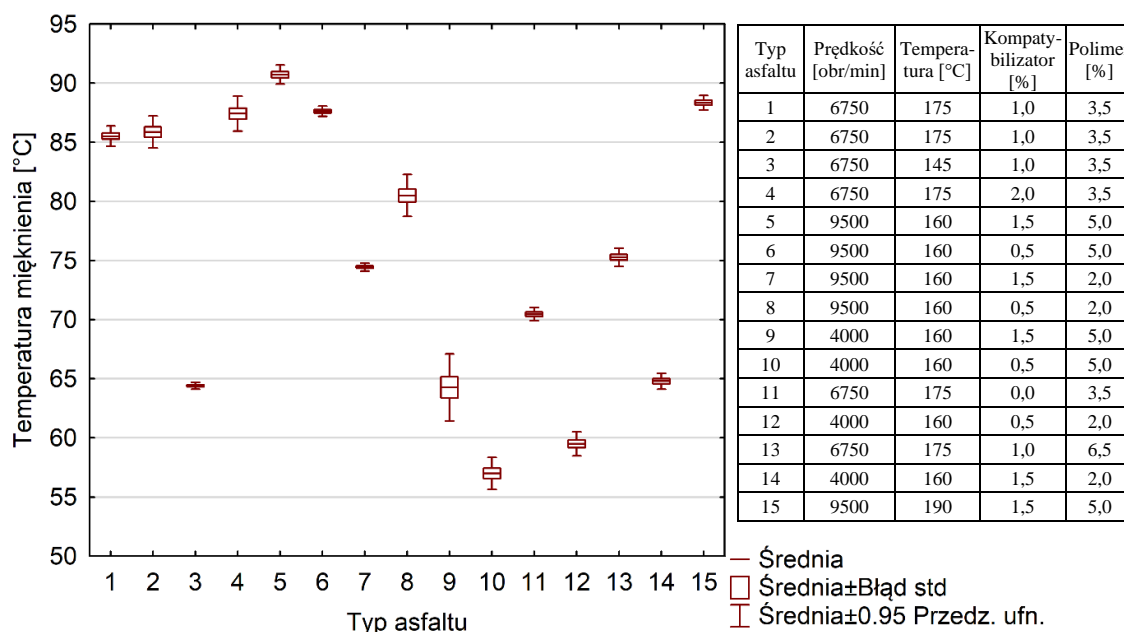
- Temperatura mięknięcia według PN-EN 1427:2015-08 [139];
- Penetracja według PN-EN 1426:2015-08 [140];
- Temperatura łamliwości wg Fraassa według PN-EN 12593:2015-08 [141]
- Nawrót sprężysty według PN-EN 13398:2017-12 [147];
- Nieodwracalna część modułu podatności i procentowy nawrót w badaniu MSCR w czterech temperaturach (50°C, 60°C, 70°C, 80°C) według AASHTO T 350 [145];
- Sztywność pełzania przy zginaniu przy użyciu reometru zginanej belki BBR według PN-EN 14771:2024-01 [148].

Wykonane badania pozwoliły na ocenę właściwości lepiszczy modyfikowanych polimerami odpadowymi z uwzględnieniem istotności efektów liniowych, nieliniowych i efektów interakcji. Na podstawie uzyskanych wyników przeprowadzono optymalizację procesu modyfikacji asfaltu, której celem było określenie dokładnych parametrów umożliwiających efektywną modyfikację i późniejsze wykorzystanie asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym do produkcji mieszanki mineralno-asfaltowej.

7.4. Wyniki badań

7.4.1. Temperatura mięknięcia

Wykonane badania temperatury mięknięcia pozwoliły określić górną, umowną granicę stanu lepkosprężystego badanych asfaltów. Badania przeprowadzono zgodnie z PN-EN 1427:2015-08 [139]. Uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 7.1.



Rys. 7.1. Temperatura mięknięcia asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Wyniki badań wskazują, że średnia temperatura mięknięcia w zależności od typu asfaltu osiągnęła wartość od 57,1°C aż do 90,8°C. Tak duże różnice pomiędzy średnimi wartościami zmiennej zależnej skłoniły do przeprowadzenia wieloczynnikowej analizy wariancji. W obrębie grup rozkład wyników obiektu doświadczalnego był zgodny z rozkładem normalnym. Niemniej jednak w celu potwierdzenia występowania różnic istotnych statystycznie pomiędzy średnią temperaturą mięknięcia różnych typów asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym wykonano najpierw klasyczną, jednoczynnikową analizę wariancji, której wyniki przedstawiono w Tab. 7.3.

Tab. 7.3. Jednoczynnikowa ANOVA dla temperatury mięknięcia asfaltów

Parametr	SS (Efekt)	df (Efekt)	MS (Efekt)	SS (Błąd)	df (Błąd)	MS (Błąd)	F	p-value
Wartość	7626,9	14	544,8	25,54	45	0,57	959,87	<0,01

Analiza wariancji potwierdziła występowanie różnic istotnych statystycznie pomiędzy średnimi wartościami temperatury mięknięcia dla co najmniej dwóch typów asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym. Zmienność pomiędzy grupami była wielokrotnie większa niż zmienność wewnątrz grup. Niska wartość średniej kwadratów dla błędu przyczyniła się do wzmocnienia znaczenia różnic pomiędzy grupami. Ponadto pozytywnie ocenia zmienność wewnątrzgrupową, wynikającą z naturalnej zmienności

danych. Mała zmienność wewnątrzgrupowa popiera tezę o wysokiej precyzji badań i wysokiego stopnia wyjaśnienia zmienności przez model.

Kolejnym krokiem było wykonanie wieloczynnikowej analizy wariancji uwzględniającej zmienność parametrów procesu modyfikacji asfaltu, do których należały następujące czynniki: prędkość mieszania, temperatura mieszania, zawartość kompatybilizatora, zawartość polimeru. Liczba poziomów poszczególnych czynników ujętych w planie eksperymentu pozwoliła na uwzględnienie występowania efektów liniowych, nieliniowych oraz interakcji dwuczynnikowych. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji obiektu testowego temperatury mięknięcia przedstawiono w Tab. 7.4.

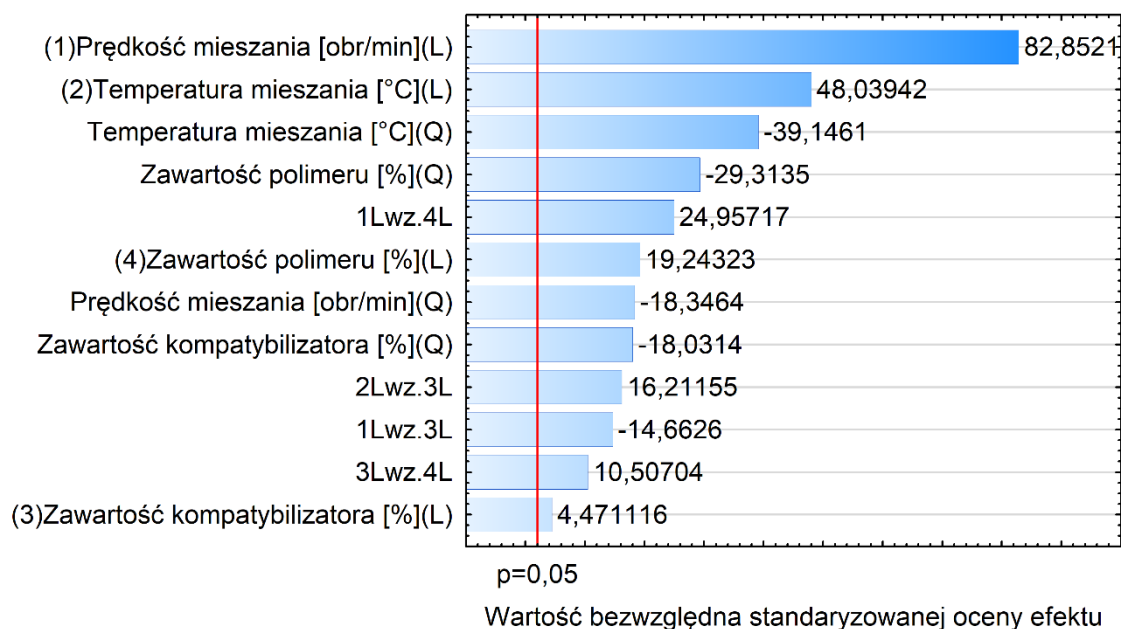
Tab. 7.4. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji temperatury mięknięcia asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym

Zmienna wejściowa	Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji temperatury mięknięcia		
	MS	F	p-value
(1)Prędkość mieszania [obr/min](L)	3847,84	6864,48	<0,01
Prędkość mieszania [obr/min](Q)	188,67	336,59	<0,01
(2)Temperatura mieszania [°C](L)	1293,61	2307,79	<0,01
Temperatura mieszania [°C](Q)	858,99	1532,42	<0,01
(3)Zawartość kompatybilizatora [%](L)	11,21	19,99	<0,01
Zawartość kompatybilizatora [%](Q)	182,25	325,13	<0,01
(4)Zawartość polimeru [%](L)	207,57	370,30	<0,01
Zawartość polimeru [%](Q)	481,66	859,28	<0,01
1L wz.3L	120,51	214,99	<0,01
1L wz.4L	349,14	622,86	<0,01
2L wz.3L	147,32	262,81	<0,01
3L wz.4L	61,88	110,40	<0,01
Czysty bł.	0,56		

Należy zaznaczyć, że wieloczynnikowa analiza wariancji nie uwzględnia efektów interakcji prędkości mieszania i temperatury mieszania oraz temperatury mieszania i zawartości polimeru. Wynika to z faktu, że były one liniową kombinacją innych efektów i tym samym nie mogły zostać oszacowane. Niemniej jednak model bardzo dobrze objaśnia zmienność danych - skorygowany współczynnik determinacji dla przyjętego modelu uzyskał wartość 0,99. Wewnątrzgrupowa zmienność była na niskim poziomie, co sprzyjało wykrywaniu istotnych różnic. Co ciekawe, wszystkie efekty ujęte w modelu

były istotne statystycznie, w tym również efekty interakcji. Największa część zmienności była wyjaśniana przez efekty prędkości mieszania i temperatury mieszania. Pozostałe efekty, zarówno liniowe jak i nieliniowe, w zdecydowanie mniejszym stopniu wyjaśniały przyjęty model. Natomiast najmniejszym wpływem na zmienną odpowiedzi charakteryzował się efekt liniowy zawartość kompatybilizatora.

Wieloczynnikowa analiza wariancji umożliwia ocenę istotności oraz porównanie siły wpływu poszczególnych efektów na analizowany obiekt testowy. Niemniej jednak, złożoność modelu obejmującego efekty liniowe, nieliniowe i interakcyjne była powodem zaprezentowania wykresów Pareto efektów standaryzowanych. Pozwalają one na uzyskanie większej przejrzystości wyników, dzięki czemu ułatwiają szybką identyfikację najważniejszych efektów wpływających na obiekt testowy. Ponadto wieloczynnikowa analiza wariancji i wykresy Pareto efektów standaryzowanych w kontekście oceny efektów stanowią odmienne podejścia (bazują na różnych statystykach, F oraz t). Wykorzystanie wykresów Pareto wzbogaca zatem dodatkowo analizę, umożliwiając precyzyjniejszą identyfikację istotnych elementów modelu, co zmniejsza niepewność oceny i zwiększa trafność interpretacji. Ocenę siły wpływu poszczególnych efektów na analizowany obiekt testowy przedstawiono na Rys. 7.2 w postaci wykresu Pareto efektów standaryzowanych.

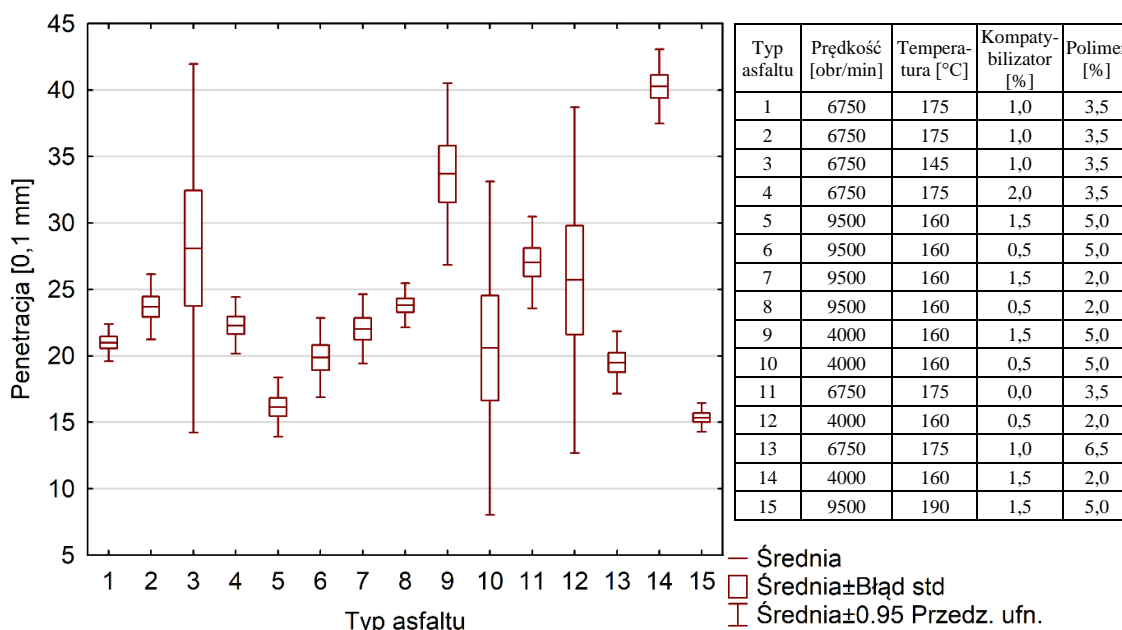


Rys. 7.2. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu temperatury mięknięcia asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Wykres Pareto efektów standaryzowanych dla temperatury mięknięcia asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym wskazuje na istotne oddziaływanie na obiekt testowy wszystkich efektów uwzględnionych w modelu. Kierunek oddziaływania nie jest jednakowy dla wszystkich zmiennych. Największą siłą oddziaływania charakteryzowały się składniki liniowe prędkości mieszania i temperatury mieszania. Co ciekawe, efekt interakcji prędkości mieszania i zawartości polimeru miał dość znaczny wpływ względem pozostałych efektów interakcji, będąc piątym najsilniej oddziałującym z efektów. Pozostałe efekty interakcyjne miały stosunkowo niski wpływ na obiekt testowy i znalazły się pomiędzy efektami liniowym i nieliniowym zawartości kompatybilizatora, przy czym efekt liniowy zawartość kompatybilizatora w najmniejszym stopniu oddziaływał na analizowany obiekt testowy. Ocena siły wpływu poszczególnych efektów przy użyciu wykresu Pareto efektów standaryzowanych potwierdza wnioski wyciągnięte na podstawie wyników wieloczynnikowej analizy wariancji temperatury mięknięcia asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym.

7.4.2. Penetracja

Badanie penetracji przeprowadzono zgodnie z PN-EN 1426:2015-08 [140]. Pozwoliło ono na określenie jednego z podstawowych parametrów opisujących właściwości asfaltu. Wyniki badań penetracji asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym zgodnie z drugim planem eksperymentu przedstawiono na Rys. 7.3.



Rys. 7.3. Penetracja asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Obiekt badawczy charakteryzował się wewnątrzgrupowym rozkładem normalnym. Co ciekawe, wszystkie typy asfaltu charakteryzowały się mniejszą wartością średniej penetracji względem asfaltu bazowego (asfaltu drogowego 70/100). Zauważyć można, że zdecydowanie szersze przedziały ufności i błędu standardowego uzyskano dla asfaltów nr 3, 9, 10, 12 (w porównaniu z pozostałymi asfaltami poddanymi badaniu penetracji). Zwiększona zmienność wyników penetracji dla asfaltu nr 3 mogła wynikać ze zbyt niskiej temperatury modyfikacji asfaltu (145°C), natomiast w przypadku asfaltów nr 9, 10 oraz 12 ze zbyt niskiej prędkości mieszania (4000 obr/min) lub/i ze zbyt niskiej zawartości kompatybilizatora w stosunku do zawartości polimeru odpadowego. Występowanie różnic istotnych statystycznie pomiędzy średnimi wartościami penetracji różnych typów asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym zostało zweryfikowane przy użyciu jednoczynnikowej analizy wariancji, której wyniki przedstawiono w Tab. 7.5.

Tab. 7.5. Jednoczynnikowa ANOVA dla penetracji asfaltów

Parametr	SS (Efekt)	df (Efekt)	MS (Efekt)	SS (Błąd)	df (Błąd)	MS (Błąd)	F	p-value
Wartość	2354,5	14	168,2	743,99	45	16,53	10,17	<0,01

Analiza wariancji potwierdziła występowanie istotnych statystycznie różnic pomiędzy średnimi wartościami penetracji asfaltu w co najmniej dwóch grupach.

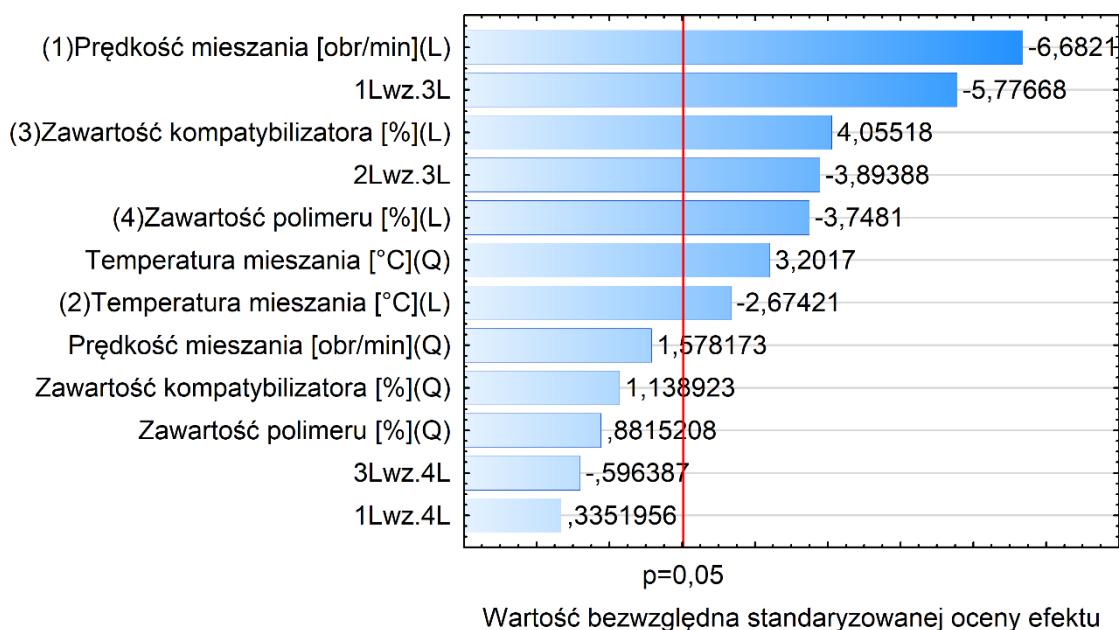
Zmienność międzygrupowa była wyższa od zmienności wewnątrzgrupowej. Analiza wykazała wysoką wariancję wewnątrzgrupową nie wyjaśnioną przez efekt. Wysoka wartość średniej kwadratów dla błędu wynika prawdopodobnie ze stosunkowo dużego rozrzutu wyników wokół średniej dla asfaltów nr 3, 9, 10 i 12. Występowanie różnic istotnych statystycznie pomiędzy średnimi wartościami penetracji dla różnych typów asfaltu (co najmniej dwóch) potwierdziło zasadność wykorzystania wieloczynnikowej analizy wariancji. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji obiektu testowego penetracji asfaltu przedstawiono w Tab. 7.6.

Tab. 7.6. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji penetracji asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym

Zmienna wejściowa	Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji penetracji		
	MS	F	p-value
(1)Prędkość mieszania [obr/min](L)	736,32	44,65	<0,01
Prędkość mieszania [obr/min](Q)	41,07	2,49	0,12
(2)Temperatura mieszania [°C](L)	117,93	7,15	0,01
Temperatura mieszania [°C](Q)	169,04	10,25	<0,01
(3)Zawartość kompatybilizatora [%](L)	271,18	16,44	<0,01
Zawartość kompatybilizatora [%](Q)	21,39	1,30	0,26
(4)Zawartość polimeru [%](L)	231,66	14,05	<0,01
Zawartość polimeru [%](Q)	12,81	0,78	0,38
1L wz.3L	550,29	33,37	<0,01
1L wz.4L	1,85	0,11	0,74
2L wz.3L	250,04	15,16	<0,01
3L wz.4L	5,87	0,36	0,55
Czysty bł.	16,49		

Wieloczynnikowa analiza wariancji dla penetracji asfaltu, podobnie jak w przypadku temperatury mięknięcia, nie uwzględnia efektów interakcji prędkości mieszania i temperatury mieszania oraz temperatury mieszania i zawartości polimeru. Interakcje te były liniową kombinacją innych efektów i nie mogły zostać oszacowane. Skorygowany współczynnik determinacji dla modelu wieloczynnikowej analizy wariancji penetracji wyniósł 0,69, co sugeruje, że model dobrze wyjaśnia zmienność tej cechy w badanej próbie. Wewnątrzgrupowa zmienność była na wysokim poziomie ze względu na dużą wariancję wyników badań dla niektórych typów asfaltów (3, 9, 10 i 12). Wyniki wieloczynnikowej analizy wariancji penetracji wskazują, że – w przeciwieństwie do temperatury mięknięcia – nie wszystkie uwzględnione w modelu efekty były istotne statystycznie. Graficzną ocenę siły wpływu poszczególnych efektów na analizowany

obiekt testowy przedstawiono za pomocą wykresu Pareto efektów standaryzowanych na Rys. 7.4.

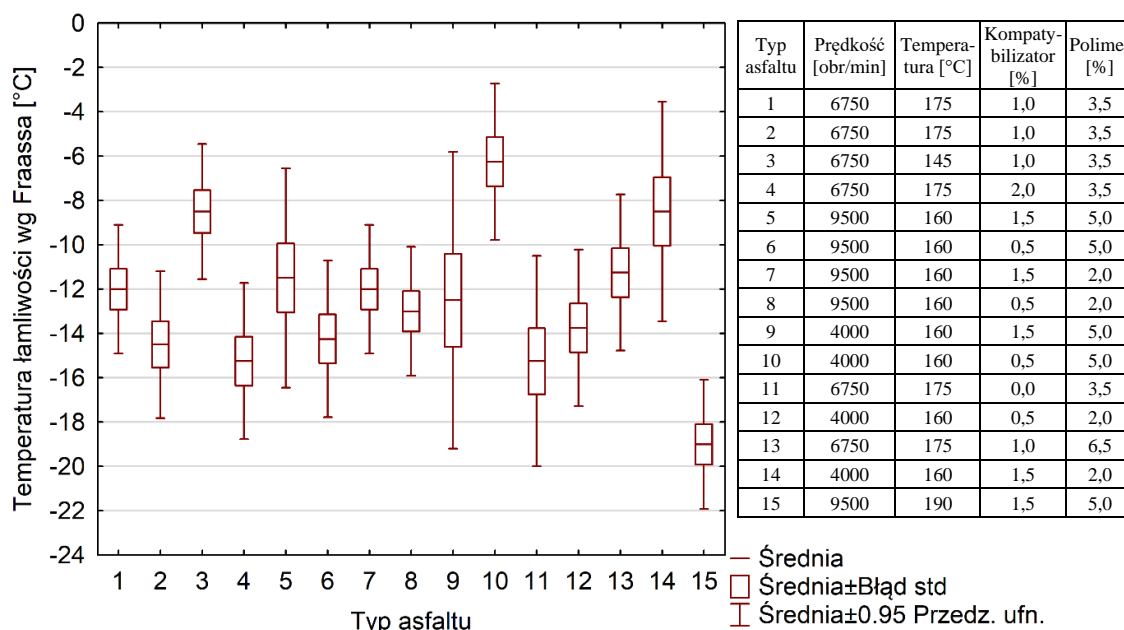


Rys. 7.4. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu penetracji asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Czynnikiem o największej sile oddziaływania na obiekt testowy penetracji asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym, podobnie jak w przypadku obiektu testowego temperatury mięknięcia, był efekt liniowy prędkość mieszania. Na drugim miejscu pod względem wartości bezwzględnej standaryzowanej oceny efektu znalazł się efekt interakcji prędkości mieszania i zawartości kompatybilizatora. Kolejne czynniki mające istotny wpływ na obiekt testowy to efekt liniowy zawartość kompatybilizatora, efekt interakcji prędkości mieszania i zawartości kompatybilizatora, efekt liniowy zawartość polimeru, efekt nieliniowy i liniowy temperatury mieszania. Pozostałe efekty uwzględnione w modelu nie wpływały w sposób istotny statystycznie na omawiany obiekt testowy (efekty nieliniowe prędkość mieszania, zawartość kompatybilizatora, zawartość polimeru, oraz interakcje zawartości kompatybilizatora z zawartością polimeru i prędkości mieszania z zawartością polimeru). Ponadto wyniki wskazują, że wraz ze wzrostem takich parametrów jak prędkość mieszania i zawartość polimeru spada penetracja asfaltu modyfikowanego odpadowym polipropylenem. Natomiast zwiększenie zawartości kompatybilizatora powoduje wzrost penetracji.

7.4.3. Temperatura łamliwości wg Fraassa

Wyniki badań temperatury łamliwości wg Fraassa asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym zgodnie z drugim planem eksperymentu przedstawiono na Rys. 7.5. Przedstawione wartości temperatury łamliwości opisują właściwości niskotemperaturowe asfaltów. Badania temperatury łamliwości wg Fraassa wykonano zgodnie z PN-EN 12593:2015-08 [141].



Rys. 7.5. Temperatura łamliwości wg Fraassa asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Wyniki pomiarów charakteryzowały się rozkładem normalnym w grupach. Przeprowadzony test Levene'a potwierdził jednorodność wariancji, ponieważ p-value > 0,05 (Tab. 7.7). Sugeruje to, że czynniki wejściowe procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym nie miały istotnego wpływu na wariancję wewnątrzgrupową wyników temperatury łamliwości wg Fraassa.

Tab. 7.7. Wyniki testu Levene'a dla temperatury łamliwości wg Fraassa

Parametr	SS (Efekt)	df (Efekt)	MS (Efekt)	SS (Błąd)	df (Błąd)	MS (Błąd)	F	p-value
Wartość	12,43	14	0,89	54,00	45	1,20	0,74	0,72

W kolejnym kroku wykonano jednoczynnikową analizę wariancji temperatury łamliwości wg Fraassa. Wyniki przedstawiono w Tab. 7.8. Analiza wykazała

występowanie istotnych różnic pomiędzy średnimi wartościami temperatury łamliwości wg Fraassa dla przynajmniej dwóch różnych typów asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym.

Tab. 7.8. Jednoczynnikowa ANOVA dla temperatury łamliwości wg Fraassa

Parametr	SS (Efekt)	df (Efekt)	MS (Efekt)	SS (Błąd)	df (Błąd)	MS (Błąd)	F	p-value
Wartość	561,5	14	40,1	275,50	45	6,12	6,55	<0,01

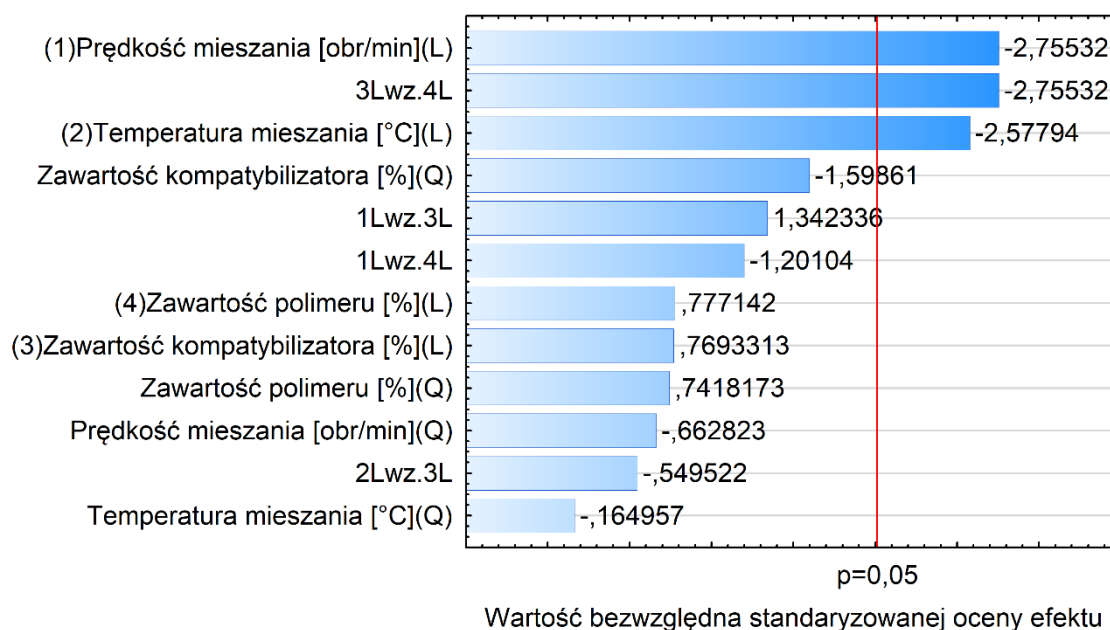
Występowanie istotnych statystycznie różnic pomiędzy wartościami średniej temperatury łamliwości wg Fraassa dla co najmniej dwóch typów asfaltu ($p\text{-value} < 0,05$) wskazuje, że przynajmniej jeden z czynników występujących w modelu miał istotny wpływ na obiekt testowy. Wpływ poszczególnych efektów na temperaturę łamliwości wg Fraassa określono wykorzystując wieloczynnikową analizę wariancji. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji obiektu testowego temperatury łamliwości wg Fraassa przedstawiono w Tab. 7.9.

Tab. 7.9. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji temperatury łamliwości wg Fraassa asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym

Zmienna wejściowa	Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji temperatury łamliwości wg Fraassa		
	MS	F	p-value
(1)Prędkość mieszania [obr/min](L)	47,53	7,59	0,01
Prędkość mieszania [obr/min](Q)	2,75	0,44	0,51
(2)Temperatura mieszania [°C](L)	41,61	6,65	0,01
Temperatura mieszania [°C](Q)	0,17	0,03	0,87
(3)Zawartość kompatybilizatora [%](L)	3,71	0,59	0,45
Zawartość kompatybilizatora [%](Q)	16,00	2,56	0,12
(4)Zawartość polimeru [%](L)	3,78	0,60	0,44
Zawartość polimeru [%](Q)	3,45	0,55	0,46
1L wz.3L	11,28	1,80	0,19
1L wz.4L	9,03	1,44	0,24
2L wz.3L	1,89	0,30	0,59
3L wz.4L	47,53	7,59	0,01
Czysty bł.	6,26		

Podobnie jak w przypadku temperatury mięknięcia i penetracji, efekty interakcji prędkości mieszania i temperatury mieszania oraz temperatury mieszania i zawartości polimeru nie zostały uwzględnione w wieloczynnikowej analizie wariancji. Były one liniową kombinacją innych efektów i nie mogły zostać oszacowane. Wartość

skorygowanego współczynnika determinacji dla modelu wieloczynnikowej analizy wariacji temperatury łamliwości wg Fraassa wyniosła 0,44. Tylko niektóre efekty okazały się być istotne statystycznie. Wśród czynników mających istotny wpływ na obiekt testowy znalazły się: efekt liniowy prędkości mieszania, efekt liniowy temperatury mieszania, efekt interakcji zawartości kompatybilizatora i zawartości polimeru. Ocena siły wpływu i kierunku trendu poszczególnych efektów na analizowany obiekt testowy przedstawiono w postaci wykresu Pareto efektów standaryzowanych na Rys. 7.6.

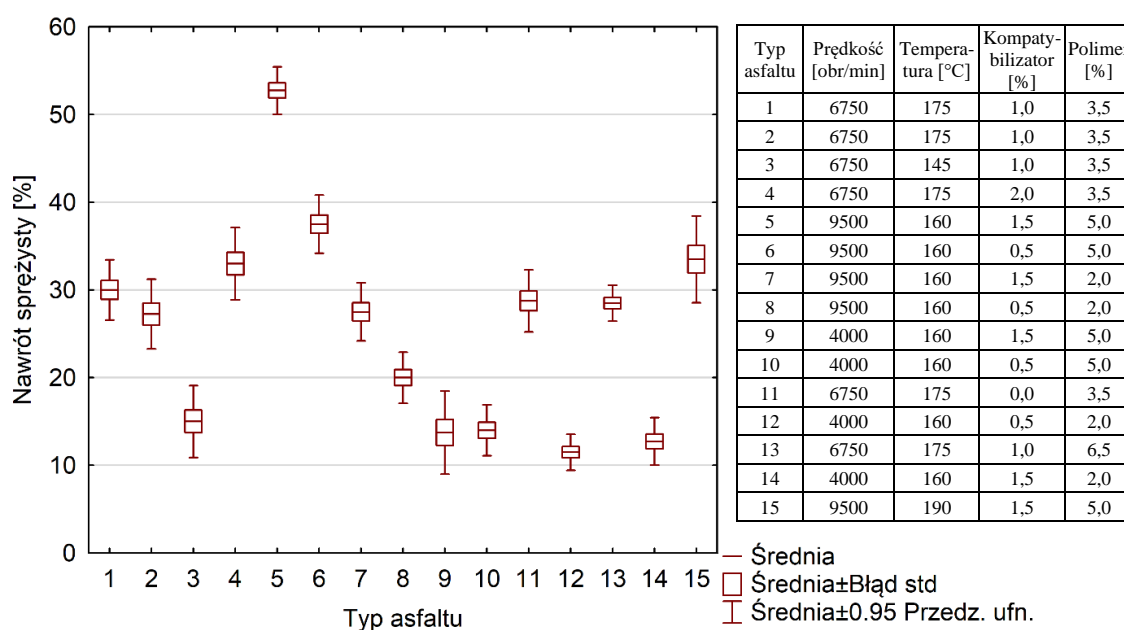


Rys. 7.6. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu temperatury łamliwości wg Fraassa asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Efekty istotne statystycznie (liniowy efekt prędkości mieszania, efekt interakcji zawartości kompatybilizatora i zawartości polimeru, efekt liniowy temperatury mieszania) uzyskały podobną wartość bezwzględnie standaryzowanej oceny efektu. Efekty te charakteryzowały się ujemną korelacją z obiektem testowym. Wskazuje to, że wzrost prędkości mieszania i temperatury mieszania powoduje spadek temperatury łamliwości wg Fraassa. Natomiast czynniki takie jak zawartość kompatybilizatora i zawartość polimeru oddzielnie nie miały istotnego wpływu na obiekt testowy. Niemniej jednak ich interakcja wywołuje istotne obniżenie temperatury łamliwości wg Fraassa, co wskazuje na pozytywny wpływ wynikający z zastosowania kompatybilizatora w procesie modyfikacji asfaltu odpadowym polipropylenem.

7.4.4. Nawrót sprężysty

Badania nawrotu sprężystego asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym zgodnie z drugim planem eksperymentu wykonano według PN-EN 13398:2017-12 [147]. Temperatura badania wynosiła 25°C. Wyniki badań nawrotu sprężystego przedstawiono na Rys. 7.7.



Rys. 7.7. Nawrót sprężysty asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Tradycyjnie stosowane asfalty drogowe charakteryzują się nawrotem sprężystym nie wyższym niż 20 % [207]. Oznacza to, że większość (9 z 15) asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym uzyskała korzystniejsze właściwości sprężyste w porównaniu z asfaltami drogowymi. Na uwagę zasługuje fakt, że pięć spośród piętnastu typów asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym charakteryzowało się średnim nawrotem sprężystym nie niższym niż 30 %, przy czym najwyższą wartość nawrotu sprężystego równą 53 % uzyskał asfalt nr 5. Sugeruje to, że odpowiedni dobór czynników procesowych pozwala na istotną poprawę właściwości sprężystych asfaltu. Porównanie uzyskanych wyników badań dla asfaltów nr 5 i 6 (a także 7 i 8), które różniły się jedynie ilością dozowanego w procesie modyfikacji kompatybilizatora, wskazuje na korzystny wpływ kompatybilizatora na analizowany obiekt testowy. Wyniki pomiarów charakteryzowały się rozkładem normalnym w grupach. Przeprowadzono test Levene'a,

który potwierdził jednorodność wariancji ($p\text{-value} > 0,05$). Wyniki testu przedstawiono w Tab. 7.10.

Tab. 7.10. Wyniki testu Levene'a dla nawrotu sprężystego

Parametr	SS (Efekt)	df (Efekt)	MS (Efekt)	SS (Błąd)	df (Błąd)	MS (Błąd)	F	p-value
Wartość	10,43	14	0,75	49,50	45	1,10	0,68	0,78

Następnie przeprowadzono jednoczynnikową analizę wariancji nawrotu sprężystego. Wyniki przedstawiono w Tab. 7.11. Wyniki analizy potwierdziły występowanie istotnych różnic pomiędzy średnimi wartościami nawrotu sprężystego dla przynajmniej dwóch różnych typów asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym ($p\text{-value} < 0,05$).

Tab. 7.11. Jednoczynnikowa ANOVA dla nawrotu sprężystego

Parametr	SS (Efekt)	df (Efekt)	MS (Efekt)	SS (Błąd)	df (Błąd)	MS (Błąd)	F	p-value
Wartość	7289,4	14	520,7	216,75	45	4,82	108,10	<0,01

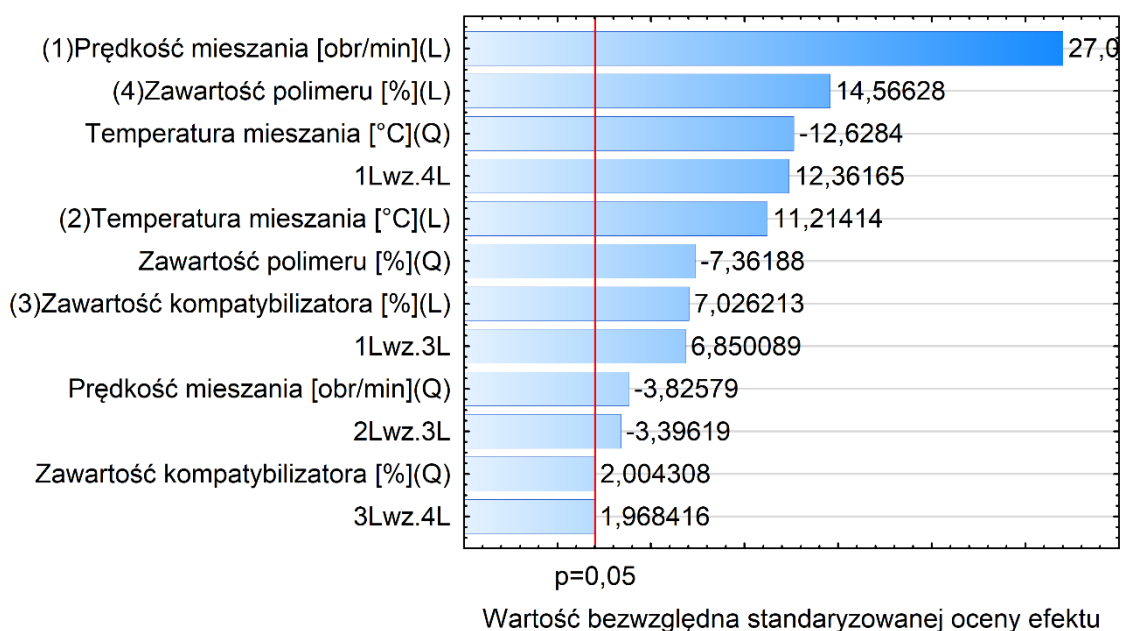
Występowanie różnic istotnych statystycznie pomiędzy wartościami średniego nawrotu sprężystego dla co najmniej dwóch różnych typów asfaltu potwierdziło zasadność wykonania wieloczynnikowej analizy wariancji. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji obiektu testowego nawrotu sprężystego przedstawiono w Tab. 7.12.

Tab. 7.12. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji nawrotu sprężystego asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym

Zmienna wejściowa	Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji nawrotu sprężystego		
	MS	F	p-value
(1)Prędkość mieszania [obr/min](L)	3676,53	729,36	<0,01
Prędkość mieszania [obr/min](Q)	73,78	14,64	<0,01
(2)Temperatura mieszania [°C](L)	633,91	125,76	<0,01
Temperatura mieszania [°C](Q)	803,88	159,48	<0,01
(3)Zawartość kompatybilizatora [%](L)	248,85	49,37	<0,01
Zawartość kompatybilizatora [%](Q)	20,25	4,02	0,051
(4)Zawartość polimeru [%](L)	1069,53	212,18	<0,01
Zawartość polimeru [%](Q)	273,20	54,20	<0,01
1L wz.3L	236,53	46,92	<0,01
1L wz.4L	770,28	152,81	<0,01
2L wz.3L	58,14	11,53	<0,01

Zmienna wejściowa	Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji nawrotu sprężystego		
	MS	F	p-value
3L wz.4L	19,53	3,87	0,06
Czysty bł.	5,04		

Wieloczynnikowa analiza wariancji nie uwzględnia efektów interakcji, które były liniową kombinacją innych efektów i tym samym nie mogły zostać oszacowane. Niemniej jednak model bardzo dobrze objaśnia zmienność danych. Potwierdza to skorygowany współczynnik determinacji, który dla modelu wieloczynnikowej analizy wariancji nawrotu sprężystego uzyskał wartość 0,95. Istotnie statystycznie okazały się niemal wszystkie uwzględnione efekty. Efektami nieistotnymi statystycznie były efekt interakcji zawartości kompatybilizatora i zawartości polimeru oraz efekt nieliniowy zawartości kompatybilizatora. Wyniki wieloczynnikowej analizy wariancji wskazują, że największy wpływ na zmienną odpowiedzi miały efekty liniowe prędkości mieszania i zawartości polimeru. Ocenę siły wpływu i kierunku trendu poszczególnych efektów na analizowany obiekt testowy zaprezentowano w postaci graficznej za pomocą wykresu Pareto efektów standaryzowanych na Rys. 7.8.



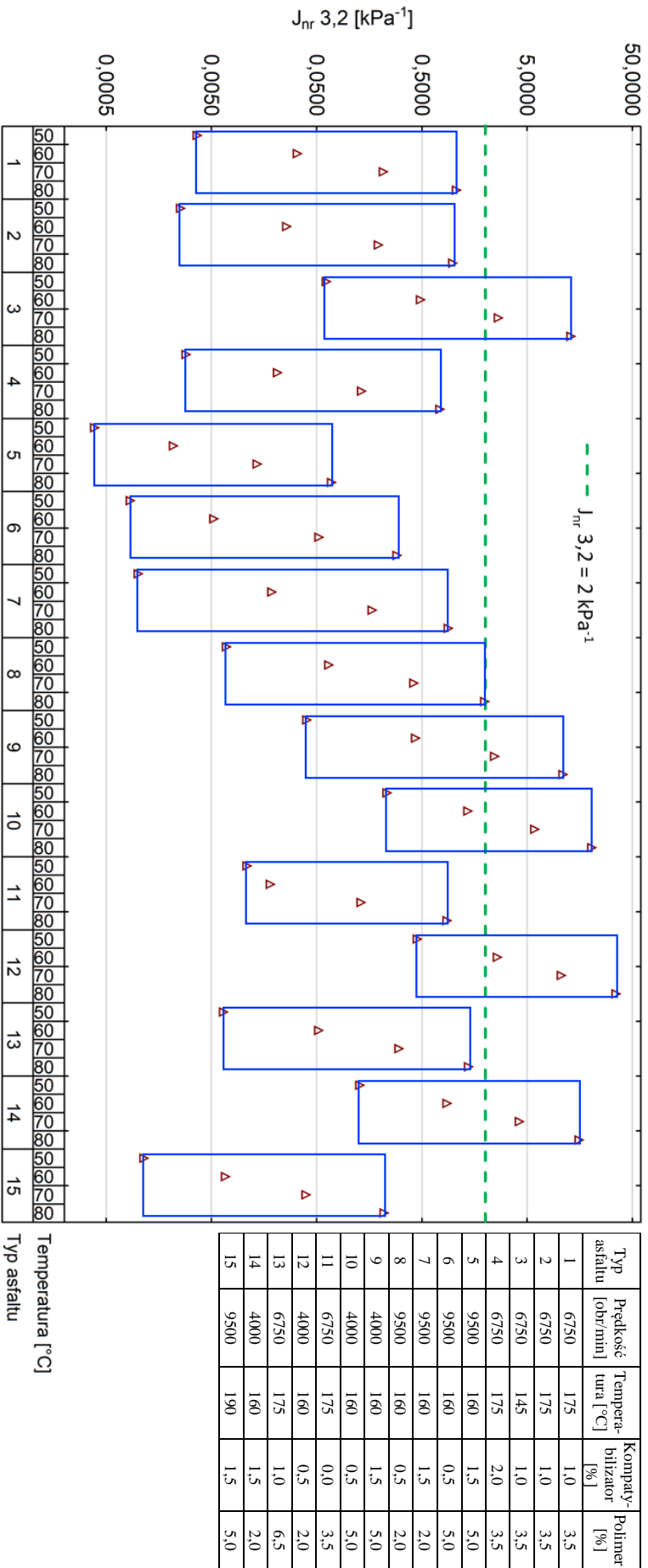
Rys. 7.8. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu nawrotu sprężystego asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Analiza wykresu Pareto standaryzowanych efektów modelu nawrotu sprężystego wskazuje na znaczne różnice w sile oddziaływania poszczególnych czynników. Ponadto

sygnalizuje on, że podobnie jak w przypadku wieloczynnikowej analizy wariancji, efektami o największej sile oddziaływania były efekty liniowe prędkości mieszania i zawartości polimeru. Natomiast efekt nieliniowy prędkości mieszania oraz efekt interakcji temperatury mieszania i zawartości kompatybilizatora były efektami o najniższej sile oddziaływania na obiekt testowy spośród efektów istotnych statystycznie. Charakteryzowały się ponad siedmiokrotnie niższą siłą oddziaływania niż efekt o największej sile wpływu. Efekt interakcji zawartości kompatybilizatora i zawartości polimeru oraz efekt nieliniowy zawartości kompatybilizatora były efektami o najmniejszej sile oddziaływania na obiekt testowy. Stwierdzenie to jest spójne z wnioskami wieloczynnikowej analizy wariancji, zgodnie z którą efekty te były jedynymi nieistotnymi statystycznie ($p\text{-value} > 0,05$). Warto zauważyć, że efekt liniowy zawartość kompatybilizatora oraz efekt interakcji prędkości mieszania i zawartości kompatybilizatora były istotne statystycznie, a standaryzowana ocena tych efektów była dodatnia. Sugeruje to, że wykorzystanie kompatybilizatora sprzyjało intensywniejszemu sieciowaniu polimeru w matrycy asfaltowej oraz wymagało wzrostu prędkości mieszania w celu zmaksymalizowania tego efektu.

7.4.5. MSCR

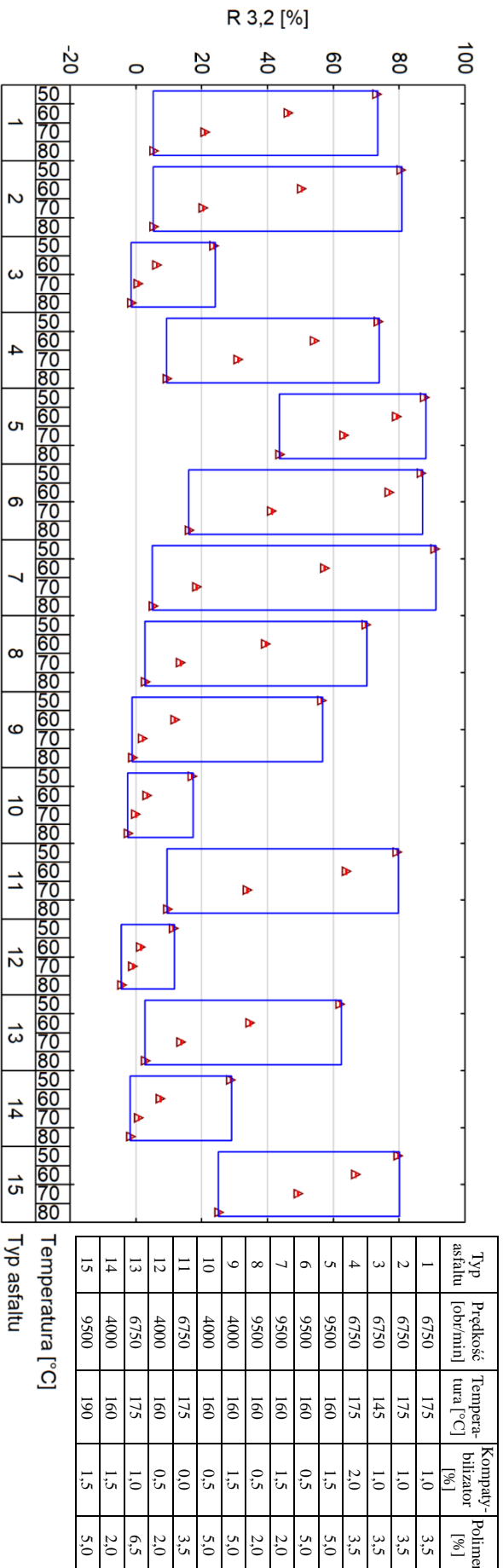
Badanie MSCR (Multiple Stress Creep Recovery) zostało wykonane zgodnie z metodyką opisaną w normie AASHTO T 350 [145] na próbkach asfaltów niepoddanych starzeniu. Pomiary przeprowadzono w czterech temperaturach (50°C, 60°C, 70°C i 80°C), co umożliwiło ocenę właściwości asfaltów w szerokim przedziale temperaturowym. Na podstawie wykonanych badań wyznaczono wartości parametrów nieodwracalnej części modułu podatności (J_{nr} 3,2) i procentowego nawrotu (R 3,2), które zostały przedstawione na Rys. 7.9 i Rys. 7.10.



Rys. 7.9. Nieodwracalna część modułu podatności przy naprężeniu ścinającym 3,2 kPa w czterech temperaturach badania (50°C, 60°C, 70°C, 80°C) asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Wykres (Rys. 7.9) przedstawia średnie arytmetyczne uzyskanych wartości nieodwracalnej części modułu podatności przy naprężeniu 3,2 kPa ($J_{nr\ 3,2}$) w czterech temperaturach (50°C, 60°C, 70°C, 80°C). Dla wszystkich asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym odnotowano logarytmiczny wzrost $J_{nr\ 3,2}$ wraz ze wzrostem temperatury badania. Warto podkreślić, że większość z asfaltów uzyskała korzystnie niskie wartości nieodwracalnej części modułu podatności, nie wyższe niż 2 kPa⁻¹, we wszystkich temperaturach badania. Zgodnie z normą AASHTO M 332 [161] dla ruchu ciężkiego (kod literowy H) wymagana jest wartość parametru $J_{nr\ 3,2} \leq 2$ kPa⁻¹. Wyniki wskazują zatem, że większość asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym, przygotowanych zgodnie z drugim planem eksperymentu, spełnia to kryterium nawet w temperaturach sięgających 80°C. Oznacza to, że większość przygotowanych asfaltów mogłaby być potencjalnie zastosowana w nawierzchniach narażonych na intensywny ruch ciężki, także w warunkach ekstremalnie wysokich temperatur eksploatacyjnych nawierzchni drogowych. Wyraźnie wyższymi wartościami parametru $J_{nr\ 3,2}$ (szczególnie w najwyższej temperaturze badania MSCR) charakteryzowały się asfalty nr 3, 9, 10, 12 oraz 14. Są to asfalty, które powstały w wyniku modyfikacji asfaltu bazowego 70/100 w temperaturze 145°C (asfalt nr 3) lub przy prędkości mieszania 4000 obr/min (asfalty nr 9, 10, 12, 14). Zatem odpowiedni dobór parametrów procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym ma kluczowe znaczenie, ponieważ decyduje o uzyskaniu pożądaných właściwości asfaltu, które bezpośrednio przekładają się na parametry fizyko-mechaniczne mieszanek mineralno-asfaltowych.

Drugim parametrem wyznaczonym na podstawie badania MSCR był procentowy nawrót przy wartości naprężenia ścinającego 3,2 kPa. Wartości średnie tego parametru dla poszczególnych asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym w czterech temperaturach badania (50°C, 60°C, 70°C, 80°C) przedstawiono na Rys. 7.10.

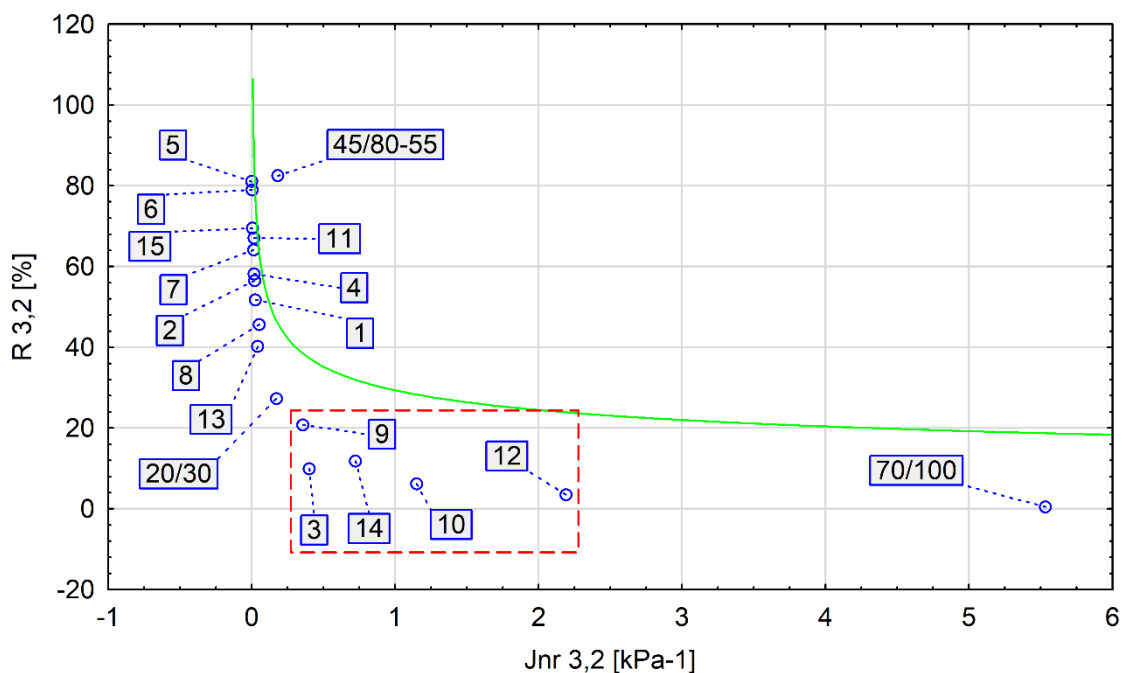


Rys. 7.10. Procentowy nawrót przy naprężeniu ścinającym 3,2 kPa w czterech temperaturach badania (50°C, 60°C, 70°C, 80°C) asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Średnie wartości procentowego nawrotu (Rys. 7.10) asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym charakteryzują się spadkiem wraz ze wzrostem temperatury pomiaru. Zauważyć można, że asfalty nr 3, 10, 12, 14 charakteryzują się znacznie niższymi wartościami średniego procentowego nawrotu ($R_{3,2}$) we wszystkich temperaturach badania w porównaniu do pozostałych asfaltów. Są to asfalty o stosunkowo wysokich wartościach parametru $J_{nr 3,2}$ co wskazuje na ich mniejszą odporność na deformacje trwałe. Podobną tendencję odnotowano dla asfaltu nr 9, który również odznaczał się wyższymi wartościami parametru $J_{nr 3,2}$ niż większość asfaltów poddanych badaniu MSCR. Asfalt nr 9 charakteryzował się znacząco niższą elastycznością w temperaturach 60°C, 70°C oraz 80°C w porównaniu z większością asfaltów poddanych badaniu MSCR. Natomiast w temperaturze pomiaru 50°C średnia wartość parametru $R_{3,2}$ dla asfaltu nr 9 była zbliżona do wartości uzyskanej dla asfaltu nr 13. Spośród wszystkich przebadanych asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym najwyższe wartości średniego procentowego nawrotu w temperaturach 60°C, 70°C i 80°C uzyskał asfalt nr 5. Natomiast w temperaturze 50°C wyższą średnią wartością $R_{3,2}$ charakteryzował się asfalt nr 7, przewyższając w tym aspekcie asfalt nr 5 o trzy punkty procentowe.

Podobnie jak w przypadku asfaltów modyfikowanych według pierwszego planu eksperymentu (planu eksperymentu Placketta-Burmana), również w przypadku drugiego planu eksperymentu zdecydowano się na zestawienie parametrów $J_{nr 3,2}$ i $R_{3,2}$ na jednym wykresie. Taki sposób prezentacji danych miał na celu umożliwić ocenę skuteczności modyfikacji asfaltu przy użyciu krzywej wyznaczonej doświadczalnie przez amerykańskich badaczy. Ponadto ułatwia porównanie określonych w badaniu MSCR właściwości różnych asfaltów.

Wykorzystując technikę interpolacji liniowej wyznaczono parametry $R_{3,2}$ oraz $J_{nr 3,2}$ asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym dla temperatury 58°C, odpowiadającej górnej temperaturze pracy warstwy ścieralnej w Polsce [202]. Przy użyciu tej samej metody dodatkowo zostały wyznaczone analogiczne parametry dla asfaltu bazowego 70/100, który został wykorzystany do modyfikacji, asfaltu modyfikowanego dostępnego komercyjnie PMB 45/80-55 oraz asfaltu drogowego 20/30 wykorzystanego w planie eksperymentu Placketta-Burmana. Zebrane w ten sposób dane reprezentujące właściwości asfaltów w temperaturze 58°C przedstawiono na Rys. 7.11.



Rys. 7.11. Procentowy nawrót w funkcji nieodwracalnej części modułu podatności przy naprężeniu ścinającym 3,2 kPa w temperaturze 58°C dla asfaltów modyfikowanych polimerem według drugiego planu eksperymentu oraz asfaltów PMB 45/80-55, 20/30 i 70/100

Analiza danych przedstawionych na Rys. 7.11 wskazuje na poprawę nieodwracalnej części modułu podatności ($J_{nr\ 3,2}$) w temperaturze 58°C, uzyskaną w wyniku modyfikacji asfaltu drogowego 70/100 polimerem odpadowym. Korzystny spadek wartości $J_{nr\ 3,2}$ zaobserwowano dla wszystkich typów asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym, przygotowanych zgodnie z drugim planem eksperymentu. Większość asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym charakteryzuje się korzystnie niskimi wartościami nieodwracalnej części modułu podatności, niższymi niż dla asfaltu drogowego 20/30 i modyfikowanego polimerem PMB 45/80-55. Natomiast asfalty o wyższej nieodwracalnej części modułu podatności w porównaniu z PMB 45/80-55 i 20/30 to asfalty nr 3, 9, 10, 12 i 14. Zostały one zaznaczone na wykresie (Rys. 7.11) czerwonym prostokątem o linii przerywanej. Są to asfalty, które powstały przy niskiej temperaturze mieszania (145°C - asfalt nr 3) lub przy prędkości mieszania 4000 obr/min (asfalty nr 9, 10, 12 i 14). Asfalty te cechowały się również niższymi wartościami procentowego nawrotu niż asfalt drogowy 20/30. Oznacza to, że modyfikacja odpadowym polipropylenem poprawia właściwości asfaltu, jednak niezbędny jest odpowiedni dobór czynników procesowych w celu uzyskania asfaltu o wysokiej odporności na deformacje trwałe. Natomiast pozostałe asfalty modyfikowane polimerem odpadowym (nr 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 13, 15), oprócz niższych wartości

nieodwracalnej części modułu podatności, charakteryzowały się również znacznie wyższymi wartościami $R_{3,2}$ w porównaniu z asfaltem drogowym 20/30. Uzyskały one wartości procentowego nawrotu w temperaturze 58°C w zakresie od 40 % do 81 %. Co więcej, niektóre z asfaltów (nr 5 i 6) uzyskały wartości $R_{3,2}$ zbliżone do wartości uzyskiwanych przez asfalt PMB 45/80-55. Pomimo to żaden z asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym nie znalazł się powyżej krzywej skutecznej modyfikacji. Niemniej jednak, po porównaniu z właściwościami asfaltu PMB 45/80-55, parametry uzyskane w badaniu MSCR dla części spośród badanych asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi można ocenić jako obiecujące. Należy zaznaczyć, że istniejące dokumenty branżowe [208, 209] wskazują, iż wymagana minimalna wartość parametru $R_{3,2}$ dla asfaltów modyfikowanych polimerami, dla których $J_{nr\ 3,2} < 0,1\ \text{kPa}^{-1}$, wynosi 55 %. Asfalty modyfikowane polimerami odpadowymi nr 2, 4, 5, 6, 7, 11 oraz 15 w temperaturze 58°C spełniły powyższe wymaganie ($R_{3,2} > 55\ %$; $J_{nr\ 3,2} < 0,1\ \text{kPa}^{-1}$). Wskazuje to, że niemal połowa spośród wszystkich przygotowanych zgodnie z drugim planem eksperymentu asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi została skutecznie zmodyfikowana. Ponadto asfalty te (nr 2, 4, 5, 6, 7, 11 i 15) spełniają wymaganie AASHTO M 332 [161] stawiane dla asfaltów ($J_{nr\ 3,2} < 0,5\ \text{kPa}^{-1}$) wykorzystywanych do budowy dróg o ruchu ekstremalnie ciężkim (kod literowy E). Sugeruje to, że **zastosowanie odpadowych tworzyw sztucznych pozwala na uzyskanie ekwiwalentnego lepiszcza w stosunku do tradycyjnie stosowanych asfaltów modyfikowanych polimerem**, co stanowi potwierdzenie tezy nr 1 niniejszej rozprawy.

Badanie MSCR asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym przeprowadzono w czterech temperaturach 50°C , 60°C , 70°C i 80°C . Spośród tych czterech temperatur to temperatura 60°C wydaje się być najbardziej istotna, ponieważ w tej temperaturze wykonywane jest badanie odporności na deformacje trwałe mieszanek mineralno-asfaltowych, jak również jest to temperatura bliska najwyższej temperaturze pracy warstwy ścieralnej w Polsce. W związku z powyższym analizie wariancji poddano jedynie wyniki otrzymane w temperaturze 60°C . Wyniki jednoczynnikowej analizy wariancji nieodwracalnej części modułu podatności przedstawiono w Tab. 7.13.

Tab. 7.13. Jednoczynnikowa ANOVA dla nieodwracalnej części modułu podatności w temperaturze 60°C przy naprężeniu ścinającym 3,2 kPa asfaltów modyfikowanym polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

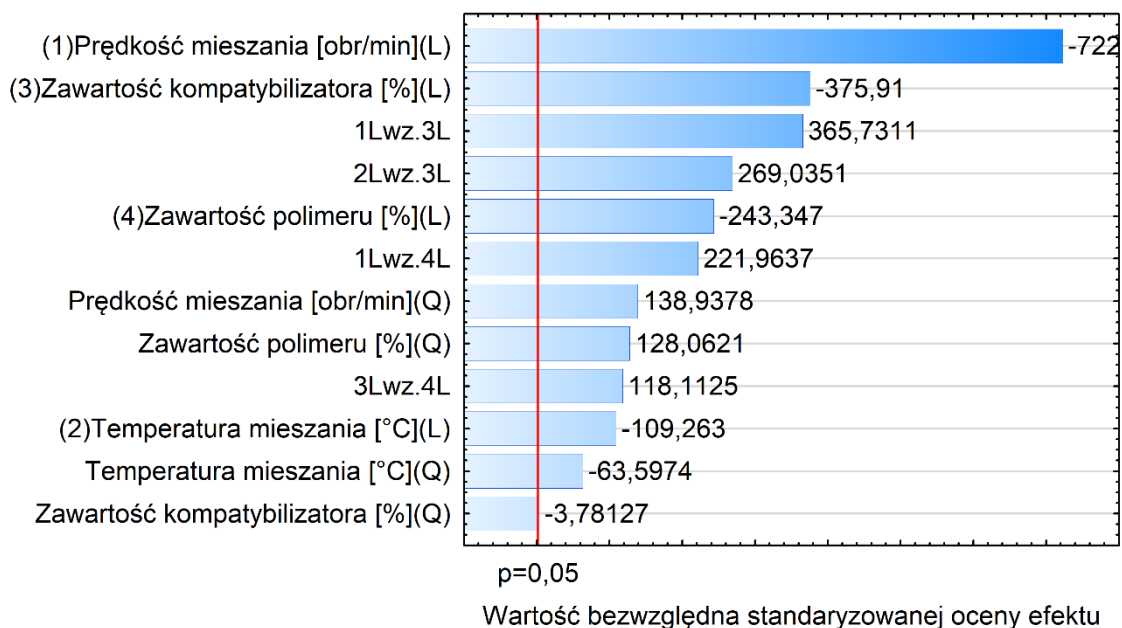
Parametr	SS (Efekt)	df (Efekt)	MS (Efekt)	SS (Błąd)	df (Błąd)	MS (Błąd)	F	p-value
Wartość	30,23	14	2,16	<0,01	45	<0,01	87558,1	<0,01

Wyniki badań charakteryzowały się rozkładem normalnym. Analiza wariancji wykazała istotne statystycznie różnice pomiędzy średnimi wartościami nieodwracalnej części modułu podatności co najmniej dwóch typów asfaltu. Występowanie różnic istotnych statystycznie potwierdziło zasadność wykorzystania wieloczynnikowej analizy wariancji. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji przedstawiono w Tab. 7.14.

Tab. 7.14. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji nieodwracalnej części modułu podatności w temperaturze 60°C przy naprężeniu ścinającym 3,2 kPa asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Zmienna wejściowa	Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji J_{nr} 3,2 w 60°C		
	MS	F	p-value
(1)Prędkość mieszania [obr/min](L)	13,65	522696	<0,01
Prędkość mieszania [obr/min](Q)	0,50	19304	<0,01
(2)Temperatura mieszania [°C](L)	0,31	11938	<0,01
Temperatura mieszania [°C](Q)	0,11	4045	<0,01
(3)Zawartość kompatybilizatora [%](L)	3,69	141308	<0,01
Zawartość kompatybilizatora [%](Q)	<0,01	14,30	<0,01
(4)Zawartość polimeru [%](L)	1,55	59218	<0,01
Zawartość polimeru [%](Q)	0,43	16400	<0,01
1L wz.3L	3,49	133759	<0,01
1L wz.4L	1,29	49268	<0,01
2L wz.3L	1,89	72380	<0,01
3L wz.4L	0,36	13951	<0,01
Czysty bł.	<0,01		

Wieloczynnikowa analiza wariancji w wysokim stopniu objaśnia zmienność danych. Potwierdza to skorygowany współczynnik determinacji, którego wartość wyniosła 0,99. Wszystkie uwzględnione w modelu efekty były istotne statystycznie. Ocenę siły wpływu poszczególnych efektów na analizowany obiekt testowy przedstawiono w postaci graficznej na Rys. 7.12 przy użyciu wykresu Pareto efektów standaryzowanych.



Rys. 7.12. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu nieodwracalnej części modułu podatności w temperaturze 60°C przy naprężeniu ścinającym 3,2 kPa asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Analiza wykresu Pareto efektów standaryzowanych modelu nieodwracalnej części modułu podatności wskazuje na znaczne zróżnicowanie efektów pod względem siły oddziaływania. Efektem o największej sile oddziaływania był efekt liniowy prędkość mieszania. Niemal dwukrotnie niższą siłą oddziaływania charakteryzowały się efekty liniowy zawartości kompatybilizatora oraz interakcji prędkości mieszania i zawartości kompatybilizatora. Natomiast efektem o najmniejszej sile oddziaływania na przyjęty model był efekt nieliniowy zawartości kompatybilizatora, dla którego wartość bezwzględna standaryzowanej oceny efektu była ponad 190 razy niższa w porównaniu z najsilniejszym z efektów (efektem liniowym prędkości mieszania). Wartości standaryzowanej oceny efektu wskazują, że wzrost zawartości kompatybilizatora powodował spadek nieodwracalnej części modułu podatności, co prawdopodobnie było skutkiem efektywniejszego sieciowania.

Kolejnym etapem analizy była jednoczynnikowa ANOVA procentowego nawrotu asfaltów modyfikowanych odpadowym polipropylenem przy naprężeniu ścinającym 3,2 kPa w temperaturze 60°C. Wyniki wykonanej analizy przedstawiono w Tab. 7.15.

Tab. 7.15. Jednoczynnikowa analiza wariancji dla procentowego nawrotu przy naprężeniu 3,2 kPa w temperaturze 60°C asfaltów modyfikowanym polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

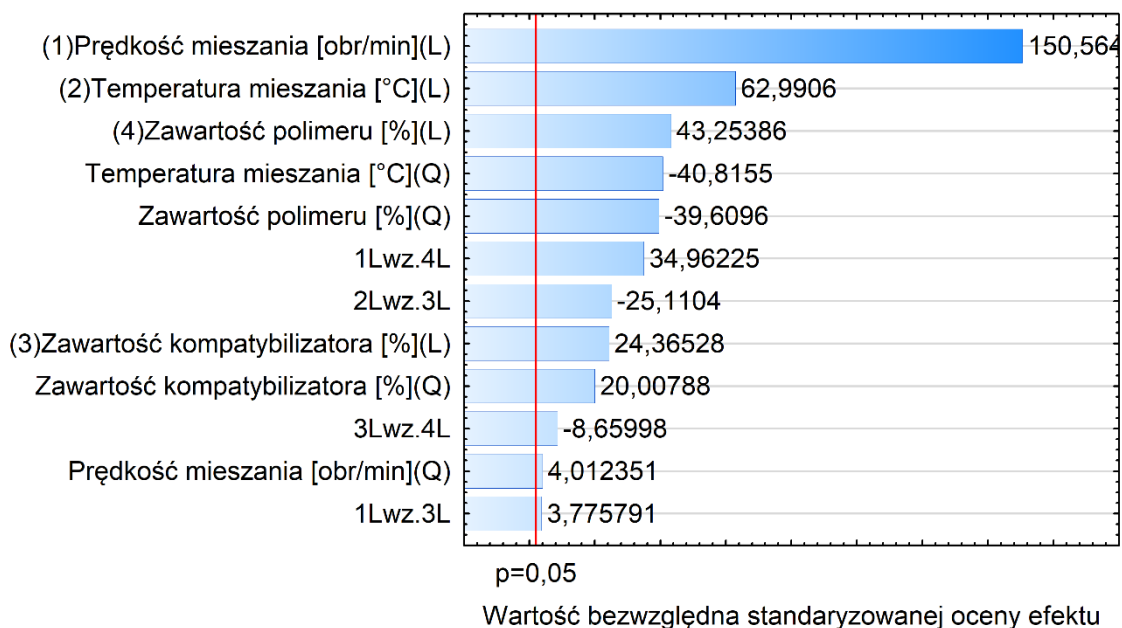
Parametr	SS (Efekt)	df (Efekt)	MS (Efekt)	SS (Błąd)	df (Błąd)	MS (Błąd)	F	p-value
Wartość	42745	14	3053,2	19,49	45	0,43	7048,45	<0,01

Wyniki badań procentowego nawrotu w temperaturze 60°C charakteryzowały się rozkładem normalnym. Jednoczynnikowa analiza wariancji potwierdziła występowanie istotnych statystycznie różnic pomiędzy średnimi wartościami procentowego nawrotu dla co najmniej dwóch typów asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym. W związku z tym uzasadnionym było wykonanie wieloczynnikowej analizy wariancji. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji obiektu testowego procentowego nawrotu przedstawiono w Tab. 7.16.

Tab. 7.16. Wybrane parametry analizy wieloczynnikowej analizy wariancji procentowego nawrotu w temperaturze 60°C przy naprężeniu 3,2 kPa asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Zmienna wejściowa	Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji R 3,2 w 60°C		
	MS	F	p-value
(1)Prędkość mieszania [obr/min](L)	26195	22670	<0,01
Prędkość mieszania [obr/min](Q)	18,60	16,10	<0,01
(2)Temperatura mieszania [°C](L)	4584,89	3967,82	<0,01
Temperatura mieszania [°C](Q)	1924,99	1665,91	<0,01
(3)Zawartość kompatybilizatora [%](L)	685,99	593,67	<0,01
Zawartość kompatybilizatora [%](Q)	462,57	400,32	<0,01
(4)Zawartość polimeru [%](L)	2161,86	1870,90	<0,01
Zawartość polimeru [%](Q)	1812,92	1568,92	<0,01
1L wz.3L	16,47	14,26	<0,01
1L wz.4L	1412,46	1222,36	<0,01
2L wz.3L	728,60	630,53	<0,01
3L wz.4L	86,66	75,00	<0,01
Czysty bł.	1,16		

Wieloczynnikowa analiza wariancji w wysokim stopniu objaśnia zmienność danych. Potwierdza to skorygowany współczynnik determinacji, którego wartość wyniosła 0,99. Wszystkie uwzględnione efekty były istotne statystycznie. Wizualizację siły oddziaływania poszczególnych efektów na obiekt testowy przedstawiono na Rys. 7.13 przy użyciu wykresu Pareto efektów standaryzowanych.



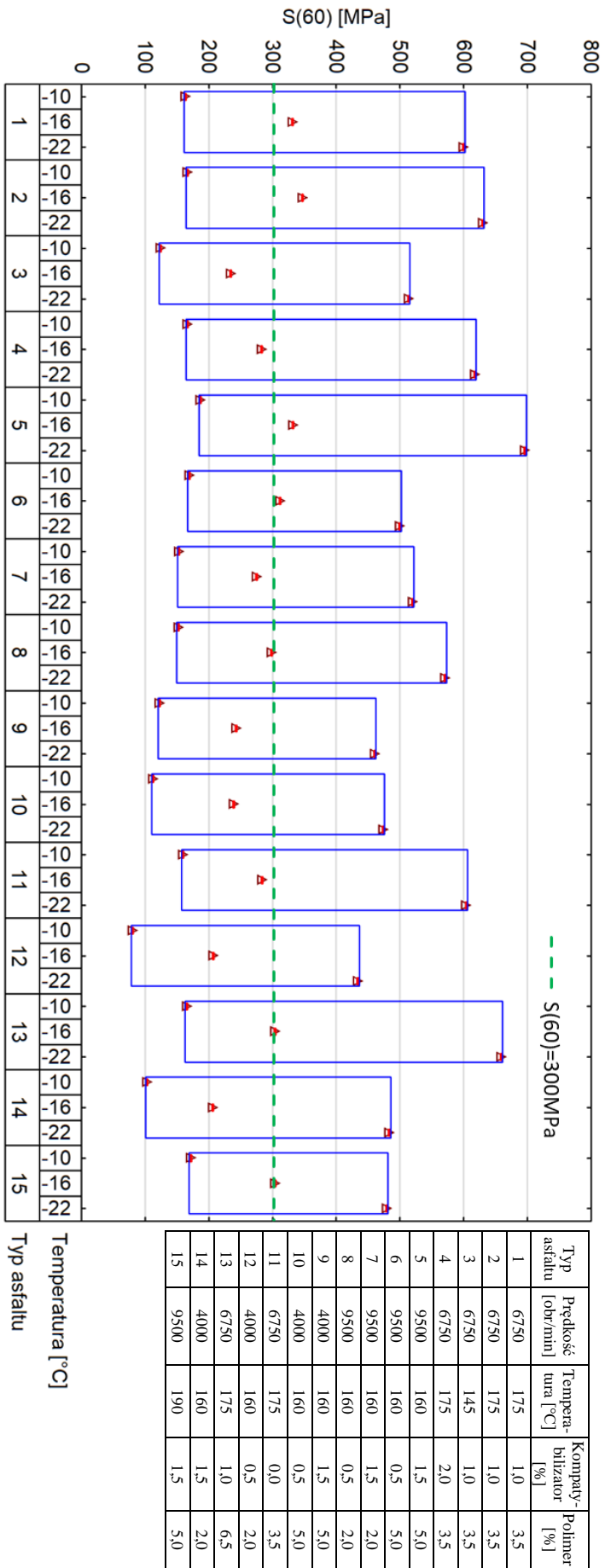
Rys. 7.13. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu procentowego nawrotu w temperaturze 60°C przy naprężeniu ścinającym 3,2 kPa asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu procentowego nawrotu wskazuje na znaczne zróżnicowanie efektów pod względem siły oddziaływania. Efektem o największej sile oddziaływania był efekt liniowy prędkość mieszania. Ponad dwukrotnie mniejszą siłą oddziaływania charakteryzował się efekt liniowy temperatury mieszania. Na trzecim i czwartym miejscu pod względem wielkości siły oddziaływania znalazły się efekty liniowy zawartości polimeru i nieliniowy temperatury mieszania, osiągając wartości bezwzględne standaryzowanej oceny efektu ponad trzykrotnie niższe niż efekt najsilniej oddziałujący na obiekt testowy. Natomiast efektem o najmniejszej sile oddziaływania był efekt interakcji prędkości mieszania i zawartości kompatybilizatora. Jego siła oddziaływania była niemal czterdziestokrotnie mniejsza niż efektu o największej sile oddziaływania. Wzrost dozowania kompatybilizatora powodował wzrost procentowego nawrotu, co prawdopodobnie wynika z efektywniejszego tworzenia sieci polimerowej wskutek jego działania.

7.4.6. BBR

Określenie właściwości niskotemperaturowych asfaltów przy użyciu reometru zginanej belki (BBR) wykonano zgodnie z normą PN-EN 14771:2024-01 [148]. Pomiaru zrealizowano w trzech temperaturach (-10°C, -16°C, -22°C) na próbkach asfaltów nie

poddanych starzeniu. Wyznaczone wartości średniej sztywności pełzania przy czasie obciążenia równym 60 s, oznaczone jako $S(60)$, przedstawiono na Rys. 7.14.



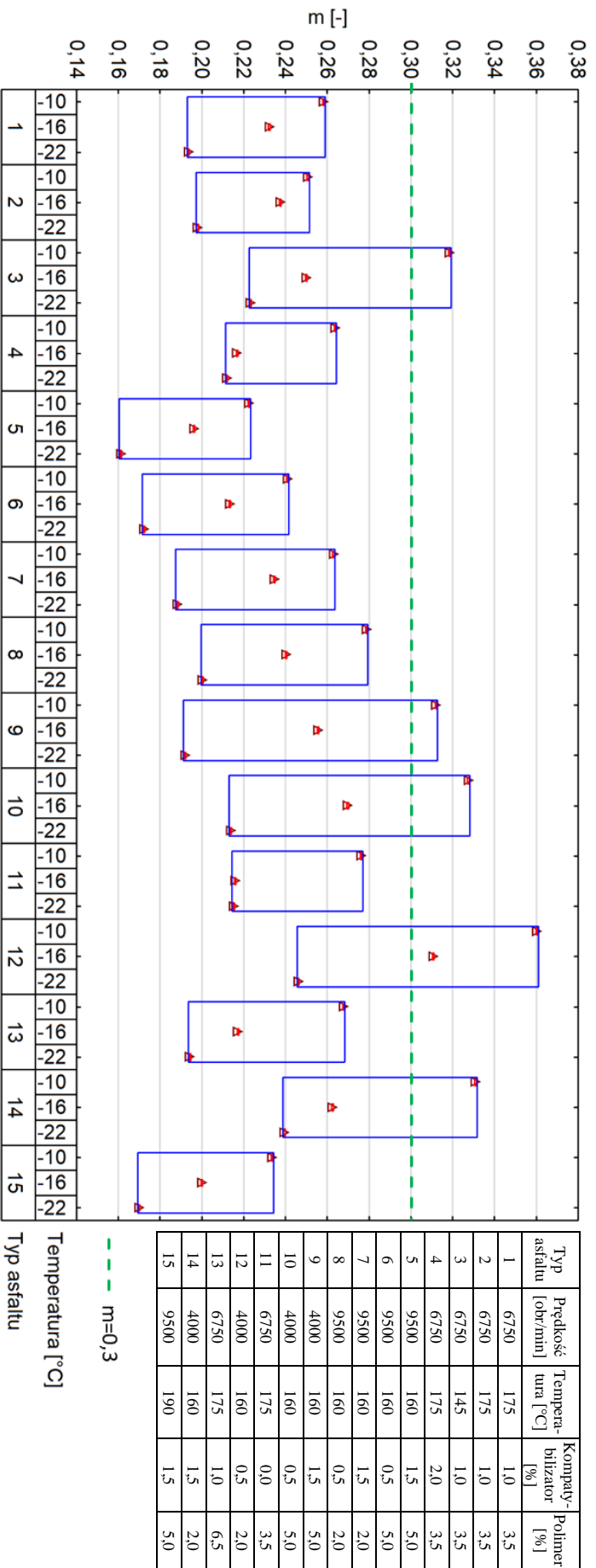
Rys. 7.14. Sztywność pełzania $S(60)$ w trzech temperaturach (-10°C, -16°C, 22°C) asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Przedstawione na Rys. 7.14 wyniki badań wskazują na wzrost średniej sztywności pełzania wraz ze spadkiem temperatury dla wszystkich analizowanych typów asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym. Należy również wspomnieć, że badanie BBR jest opisane nie tylko w normie europejskiej PN-EN 14771:2024-01, ale również w takich normach jak AASHTO T 313 [210] czy ASTM D6648-08(2016) [211]. W przeciwieństwie do europejskiej metodyki badawczej, amerykański system Superpave wskazuje jednoznacznie na sposób kondycjonowania próbek przed badaniem (starzenie RTFOT i PAV). Ponadto amerykański system oceny lepkości asfaltowych wymaga wyznaczenia temperatury, w której wartość sztywności pełzania $S(60)$ wynosi 300 MPa oraz wartość parametru m jest równa 0,3. W związku z powyższym, wykorzystując metody interpolacji danych, wyznaczono temperaturę, dla której sztywność pełzania wynosi 300 MPa dla każdego z poddanych badaniom asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi. Wyniki przedstawiono w Tab. 7.17.

Tab. 7.17. Temperatura dla sztywności pełzania $S(60)$ równej 300 MPa

Typ asfaltu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Temperatura [°C]	-14,2	-13,9	-16,3	-14,5	-13,5	-15,0	-15,5	-14,8	-16,9	-16,8	-14,7	-18,0	-14,2	-17,1	-15,3

Wszystkie asfalty charakteryzowały się temperaturą, dla której $S(60) = 300$ MPa, nie wyższą niż $-13,5^{\circ}\text{C}$. Natomiast najniższą temperaturę, w której $S(60) = 300$ MPa uzyskał asfalt nr 12 i była to temperatura -18°C . Wyniki te można uznać za akceptowalne i obiecujące. Drugim parametrem wyznaczonym na podstawie wykonanych badań BBR był parametr m . Średnie wartości parametru m w trzech temperaturach pomiaru przy czasie obciążenia równym 60 s dla asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym zgodnie z drugim planem eksperymentu przedstawiono na Rys. 7.15. Poziomą linią przerywaną koloru zielonego zaznaczono wartość referencyjną parametru $m = 0,3$.



Rys. 7.15. Parametr m po 60 s badania w trzech temperaturach (-10°C , -16°C , 22°C) asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Przedstawione na Rys. 7.15 średnie wartości parametru m wskazują na spadek wartości tego parametru wraz ze spadkiem temperatury badania. W przypadku asfaltów nr 11 oraz nr 4 zaobserwowano nietypowe zachowanie w porównaniu z pozostałymi badanymi asfaltami, polegające na znacznym zmniejszeniu tempa spadku parametru m w zakresie temperatur od -16°C do -22°C . Zjawisko to można uznać za korzystne, ponieważ wyższe wartości parametru m w temperaturach poniżej -16°C świadczą o skuteczniejszej relaksacji naprężeń termicznych, co w konsekwencji prowadzi do ograniczenia ryzyka powstawania spękań niskotemperaturowych.

System klasyfikacji asfaltu Superpave wymaga wyznaczenia m.in. temperatury w której wartość parametru m jest równa 0,3. W przypadku większości asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym w najwyższej temperaturze badania (-10°C) uzyskano jednak wartości parametru m poniżej wartości 0,3. Tym samym do wyznaczenia temperatury, dla której wartość parametru $m = 0,3$, wykorzystano zarówno interpolację, jak i ekstrapolację danych, w zależności od właściwości uzyskanych przez dany typ asfaltu. Wyznaczone dla poszczególnych typów asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym temperatury w których $m = 0,3$ przedstawiono w Tab. 7.18.

Tab. 7.18. Temperatura dla $m = 0,3$

Typ asfaltu	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	-2,6	0,2	-11,5	0,0	4,9	-0,1	-4,5	-6,8	-11,3	-12,9	-3,4	-16,6	-4,0	-13,1	2,7

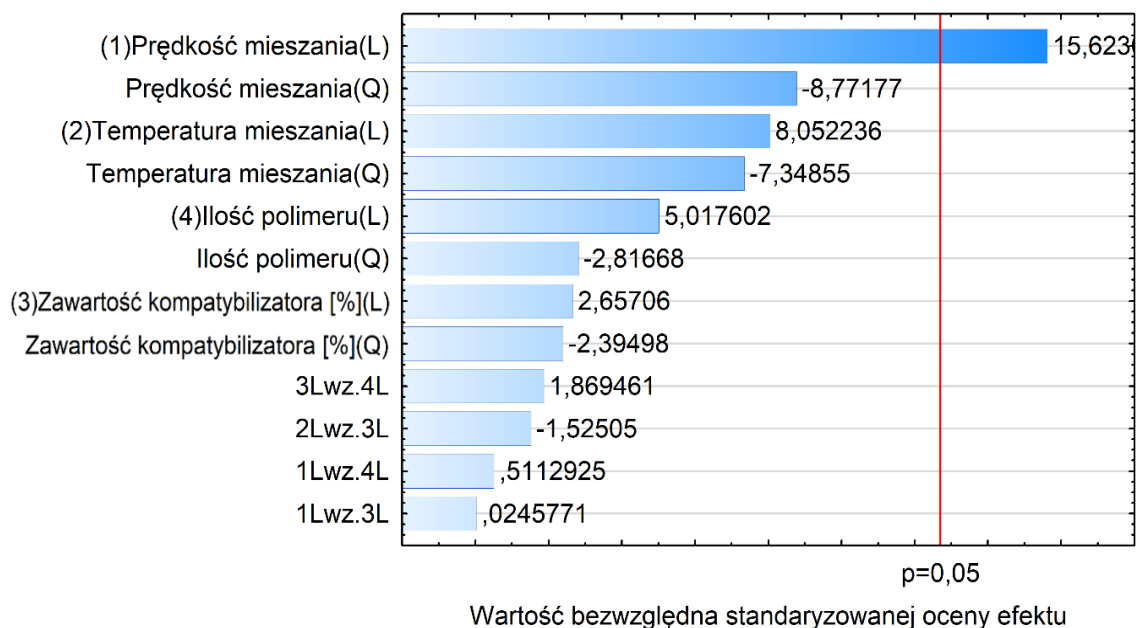
Analiza temperatur dla których $m = 0,3$ wskazuje na znaczną rozpiętość uzyskanych wyników, co świadczy o dużym zróżnicowaniu właściwości badanych asfaltów. Dla niektórych asfaltów parametr m uzyskał wartość równą 0,3 w temperaturze powyżej 0°C . Z drugiej strony, dla asfaltu nr 12 parametr m osiągnął wartość 0,3 przy temperaturze $-16,6^{\circ}\text{C}$, co można uznać za zadowalające. Warto zaznaczyć, że kryterium temperatury dla której $m = 0,3$ zostało ustanowione na podstawie badań asfaltów drogowych i modyfikowanych elastomerami. Oznacza to, że kryterium to może nie być w pełni adekwatne wobec asfaltów modyfikowanych plastomerami. Temperatury dla których wartość parametru $m = 0,3$ zostały częściowo wyznaczone przy użyciu ekstrapolacji. W przypadku danych wyznaczonych w ten sposób nie można oczekiwać dużej dokładności, ponieważ ekstrapolowane dane zawsze znajdują się poza dziedziną planu eksperymentu. W związku z tym zdecydowano nie wykonywać dalszej analizy danych (analizy wariancji) dla temperatury w której $m = 0,3$. Za bardziej wartościową

uznano analizę temperatury w której sztywność pełzania S(60) jest równa 300 MPa oraz sztywności pełzania S(60) w temperaturze -22°C. Poniżej (Tab. 7.19) przedstawiono wyniki wieloczynnikowej analizy wariancji obiektu testowego temperatury dla której S(60) = 300 MPa.

Tab. 7.19. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji temperatury odpowiadającej S(60) = 300 MPa asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Zmienna wejściowa	Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji dla temperatury odpowiadającej S(60) = 300 MPa		
	MS	F	p-value
(1)Prędkość mieszania [obr/min](L)	12,47	244,08	0,04
Prędkość mieszania [obr/min](Q)	3,93	76,94	0,07
(2)Temperatura mieszania [°C](L)	3,31	64,84	0,08
Temperatura mieszania [°C](Q)	2,76	54,00	0,09
(3)Zawartość kompatybilizatora [%](L)	0,36	7,06	0,23
Zawartość kompatybilizatora [%](Q)	0,29	5,74	0,25
(4)Zawartość polimeru [%](L)	1,29	25,18	0,13
Zawartość polimeru [%](Q)	0,41	7,93	0,22
1L wz.3L	<0,01	<0,01	0,98
1L wz.4L	0,01	0,26	0,70
2L wz.3L	0,12	2,33	0,37
3L wz.4L	0,18	3,49	0,31
Czysty bł.	0,05		

Wieloczynnikowa analiza wariancji dobrze objaśnia zmienność danych. Potwierdza to skorygowany współczynnik determinacji, którego wartość wyniosła 0,66. Tylko jeden spośród uwzględnionych efektów był istotny statystycznie (efekt liniowy prędkość mieszania). Ocenę siły wpływu poszczególnych efektów na analizowany obiekt testowy przedstawiono na Rys. 7.16 przy użyciu wykresu Pareto efektów standaryzowanych.



Rys. 7.16. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu temperatury odpowiadającej $S(60) = 300$ MPa dla asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Jedyny efekt istotny statystycznie (efekt liniowy prędkości mieszania) uzyskał wartość bezwzględną standaryzowanej oceny efektu 15,62, przy czym oddziaływanie to było skorelowane dodatnio z obiektem testowym. Oznacza to wzrost temperatury odpowiadającej $S(60) = 300$ MPa asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym wraz ze wzrostem prędkości mieszania.

Kolejnym krokiem była analiza sztywności pełzania w temperaturze -22°C . Jednoczynnikowa analiza wariancji wykazała występowanie różnic istotnych statystycznie pomiędzy co najmniej dwoma typami asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym. Wyniki analizy przedstawiono w Tab. 7.20.

Tab. 7.20. Jednoczynnikowa ANOVA dla sztywności pełzania $S(60)$ w temperaturze -22°C asfaltów modyfikowanym polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

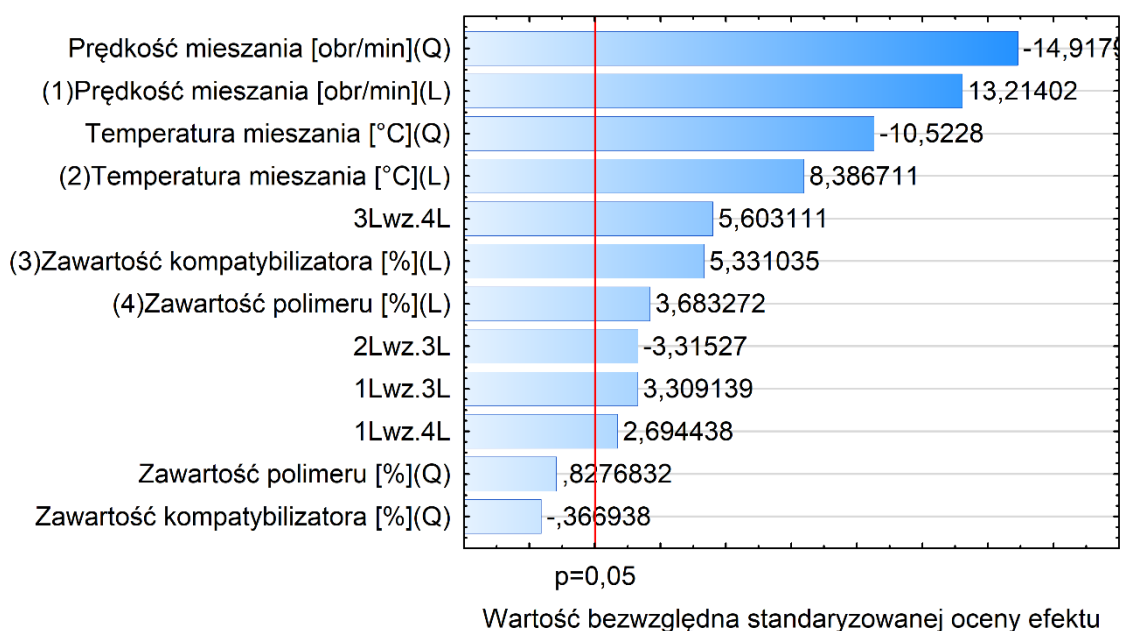
Parametr	SS (Efekt)	df (Efekt)	MS (Efekt)	SS (Błąd)	df (Błąd)	MS (Błąd)	F	p-value
Wartość	366675	14	26191,1	23132,0	45	514,04	50,95	<0,01

Występowanie różnic istotnych statystycznie ($p\text{-value} < 0,05$) potwierdziło zasadność wykonania wieloczynnikowej analizy wariancji. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji obiektu testowego sztywności pełzania $S(60)$ w temperaturze -22°C przedstawiono w Tab. 7.21.

Tab. 7.21. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji sztywności pełzania S(60) w temperaturze -22°C asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Zmienna wejściowa	Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji sztywności pełzania S(60) w temperaturze -22°C		
	MS	F	p-value
(1)Prędkość mieszania [obr/min](L)	94746,3	174,61	<0,01
Prędkość mieszania [obr/min](Q)	120755,9	222,54	<0,01
(2)Temperatura mieszania [°C](L)	38165,9	70,34	<0,01
Temperatura mieszania [°C](Q)	60083,2	110,73	<0,01
(3)Zawartość kompatybilizatora [%](L)	15421,1	28,42	<0,01
Zawartość kompatybilizatora [%](Q)	73,1	0,13	0,72
(4)Zawartość polimeru [%](L)	7361,4	13,57	<0,01
Zawartość polimeru [%](Q)	371,7	0,69	0,41
1L wz.3L	5941,9	10,95	<0,01
1L wz.4L	3939,4	7,26	0,01
2L wz.3L	5963,9	10,99	<0,01
3L wz.4L	17035,3	31,39	<0,01
Czysty bł.	542,6		

Wieloczynnikowa analiza wariancji sztywności pełzania w temperaturze -22°C w znacznym stopniu objaśnia zmienność danych. Potwierdza to skorygowany współczynnik determinacji, który uzyskał wartość 0,76. Tylko dwa spośród uwzględnionych efektów okazały się być nieistotne statystycznie. Były to efekty nieliniowe zawartość kompatybilizatora i zawartość polimeru. Największą część zmienności wyjaśniały efekty liniowy i nieliniowy prędkości mieszania. Ocenę siły wpływu i kierunku trendu poszczególnych efektów na analizowany obiekt testowy przedstawiono w formie graficznej na Rys. 7.17 za pomocą wykresu Pareto efektów standaryzowanych.



Rys. 7.17. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu sztywności pełzania S(60) w temperaturze -22°C asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)

Przedstawiony na Rys. 7.17 wykres Pareto efektów standaryzowanych wskazuje, że wpływ efektów nieliniowych zawartości polimeru i zawartości kompatybilizatora na przyjęty model był nieistotny statystycznie, co jest spójne z wynikami wieloczynnikowej analizy wariancji ($p\text{-value} > 0,05$). Efektami o największej sile oddziaływania były efekty nieliniowy prędkości mieszania i liniowy prędkości mieszania. Kierunki oddziaływania tych efektów na obiekt testowy były przeciwne, co utrudnia interpretację kierunku zmian sztywności pełzania w temperaturze -22°C przy wzroście prędkości mieszania. Co ciekawe, efekt interakcji zawartości kompatybilizatora i zawartości polimeru charakteryzował się większą wartością bezwzględną standaryzowanej oceny efektu niż efekty liniowe i nieliniowe zawartości kompatybilizatora oraz zawartości polimeru. Sugeruje to, że zachodząca pomiędzy polimerem a kompatybilizatorem interakcja powodowała efektywniejsze sieciowanie. Natomiast efektami o najniższej istotnej statystycznie sile oddziaływania były efekty interakcji: prędkości mieszania i zawartości polimeru, prędkości mieszania i zawartości kompatybilizatora, temperatury mieszania i zawartości kompatybilizatora.

7.5. Optymalizacja procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym

Celem badań przeprowadzonych zgodnie z drugim planem eksperymentu było wykonanie wielokryterialnej optymalizacji składu asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym. Wybrane właściwości podstawowe i reologiczne asfaltów posłużyły budowie modeli, dla których w rozdziale 7.4. *Wyniki badań* przedstawiono rezultaty wieloczynnikowej analizy wariancji oraz ocenę wpływu poszczególnych efektów na obiekty testowe. Poniżej (Tab. 7.22) przedstawiono współczynniki regresji wykorzystane do budowy modeli drugiego rzędu, które zostały użyte w procesie optymalizacji wielokryterialnej, a także dopasowanie modeli do danych eksperymentalnych wyrażone za pomocą skorygowanego współczynnika determinacji R^2 oraz pierwiastka błędu średniokwadratowego RMSE.

Tab. 7.22. Współczynniki regresji obiektów testowych wykorzystanych w procesie optymalizacji oraz skorygowane współczynniki determinacji dla przyjętych modeli

Obiekt testowy	Temperatura mięknięcia [°C]	Penetracja [0,1 mm]	Temperatura łamliwości wg Fraassa [°C]	Nawrót sprężysty [%]	R 3,2 w 60°C [%]	J _{nr 3,2} w 60°C [kPa ⁻¹]	Temperatura w której sztywność pełzania S(60) = 300 MPa [°C]	Sztywność pełzania S(60) w -22°C [MPa]
RMSE	0,75	4,06	2,50	2,25	1,07	0,01	0,23	23,29
Skorygowany R ²	0,99	0,69	0,44	0,95	0,99	0,99	0,66	0,76
Stała	-860,64	272,20	1,37	-1001,53	-1642,7	9,07	-136,85	-7584,02
Prędkość mieszania(L)	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20
Prędkość mieszania(Q)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Temperatura mieszania(L)	10,57	-3,30	-0,10	11,88	17,63	0,05	1,27	89,49
Temperatura mieszania(Q)	-0,03	0,01	0,00	-0,04	-0,05	0,00	0,00	-0,26
Zawartość kompatybilizatora(L)	-46,53	79,89	11,24	28,70	135,45	-10,12	2,89	233,19
Zawartość kompatybilizatora(Q)	-6,72	2,61	-1,90	0,23	10,73	-0,01	-1,54	-1,45
Zawartość polimeru(L)	6,48	-1,36	1,07	4,05	20,26	-0,98	1,57	-52,11
Zawartość polimeru(Q)	-1,72	0,12	0,22	-1,34	-3,35	0,05	-0,21	1,40
1L wz.3L	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
1L wz.4L	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2L wz.3L	0,41	-0,40	-0,03	-0,23	-0,90	0,05	0,00	-2,25
3L wz.4L	1,80	0,01	-1,61	-0,02	-2,18	0,14	0,13	34,63

Wyznaczone współczynniki regresji dla przyjętych modeli wybranych obiektów testowych pozwoliły na predykcję zmiennych zależnych. W procesie optymalizacji kombinacjom predyktorów przypisywano odpowiednią wartość użyteczności całkowitej (U). Określenie użyteczności całkowitej wymagało wyznaczenia dla każdej zmiennej endogenicznej odpowiedniej wartości użyteczności (u_i). Użyteczność u_i odzwierciedlała jak korzystną wartość uzyskuje dana zmienna. Wartości użyteczności przypisywano korzystając ze wzoru [212]:

$$u_i = \begin{cases} \left(\frac{y-d}{n-d}\right)^\alpha & d < y \leq n \\ \left(\frac{y-g}{n-g}\right)^\beta & n < y < g \\ 0 & y \leq d \vee y \geq g \end{cases} \quad (7.1)$$

gdzie:

u_i – użyteczność i-tej zmiennej;

y – wartość zmiennej dla której obliczana jest wartość użyteczności;

d – dolna granica specyfikacji;

g – górna granica specyfikacji;

n – wartość nominalna.

α, β – wagi.

Kolejnym krokiem było obliczenie użyteczności całkowitej, która określała przydatność danej kombinacji predyktorów w kontekście rozwiązania problemu optymalizacji. Użyto w tym celu następującego wzoru [212]:

$$U = \left(\sum_{i=1}^n w_i \cdot u_i \right)^{\frac{1}{n}} \quad (7.2)$$

gdzie:

u_i – użyteczność i-tej zmiennej;

w_i – waga i-tej zmiennej;

n – ilość zmiennych.

Przyjęto, że wszystkie właściwości asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym są równie istotne. Dodatkowo wykonano badania właściwości asfaltu

PMB 45/80-55 co pomogło w ustaleniu wartości, do których należało dążyć w procesie optymalizacji. Ustalono kryteria (optimum, minimum, maksimum) w taki sposób, aby uzyskać asfalt o możliwie jak najbardziej korzystnych właściwościach, lub co najmniej zbliżonych do właściwości dostępnego komercyjnie asfaltu PMB 45/80-55. Uwzględniono również realne możliwości procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym. Przykładowo, gdy maksymalna osiągalna w procesie optymalizacji wartość danej zmiennej wynosiła 54,4, to kryterium maksimum przyjmowano na poziomie 54,4, a optimum nie mogło przekraczać tej wartości. Takie podejście pozwala na realistyczne, dostosowane do ograniczeń procesu i specyfiki modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym wyznaczenie wartości optymalnych oraz granicznych, które nie zawsze pokrywają się z ekstremami możliwego zakresu zmian. Ograniczenia te wprowadzano selektywnie, zależnie od charakterystyki poszczególnych zmiennych. Wartości wejściowe wykorzystane do wykonania optymalizacji oraz właściwości asfaltu PMB 45/80-55 przedstawiono w Tab. 7.23.

Tab. 7.23. Wartości wejściowe procesu optymalizacji oraz właściwości asfaltu PMB 45/80-55

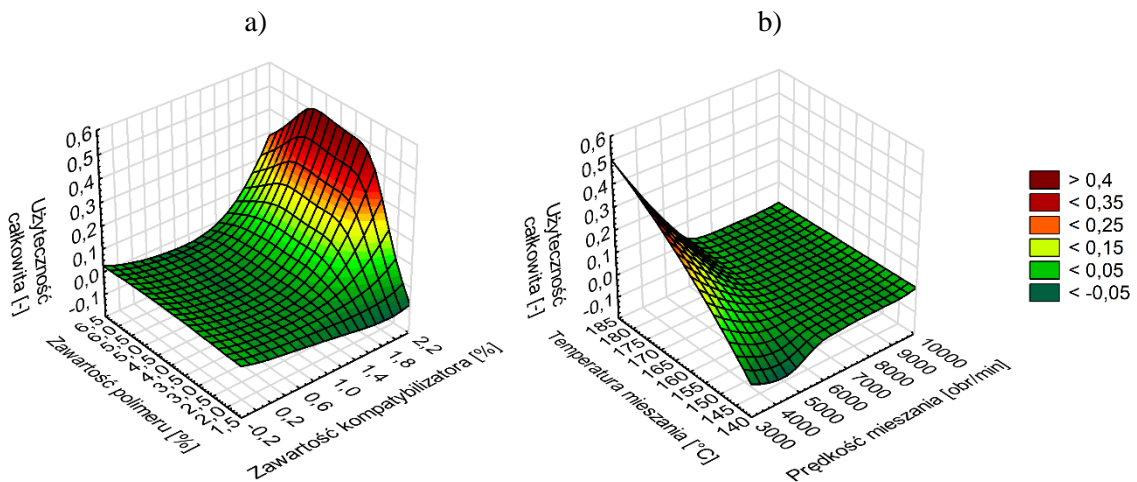
Zmienna	Temperatura mięknięcia	Penetracja	Temperatura łamliwości wg Fraassa	Nawrót sprężysty	R 3,2 w 60°C (MSCR)	J _{nr} 3,2 w 60°C (MSCR)	Temperatura przy S(60) = 300 MPa	Sztywność pelzania S(60) w -22°C
Jednostka	°C	0,1 mm	°C	%	%	kPa ⁻¹	°C	MPa
PMB 45/80-55	63,7	67	-17,7	85,9	72,6	0,2	-18,1	427
Optimum	67,0	54,4	-20,7	62,8	50	0,001	-22,3	300
Maksimum	75,0	54,4	-12,0	62,8	100	0,35	-14,3	600
Minimum	55,0	10,0	-20,7	5,0	5,0	0,00	-22,3	300
Waga	1	1	1	1	1	1	1	1

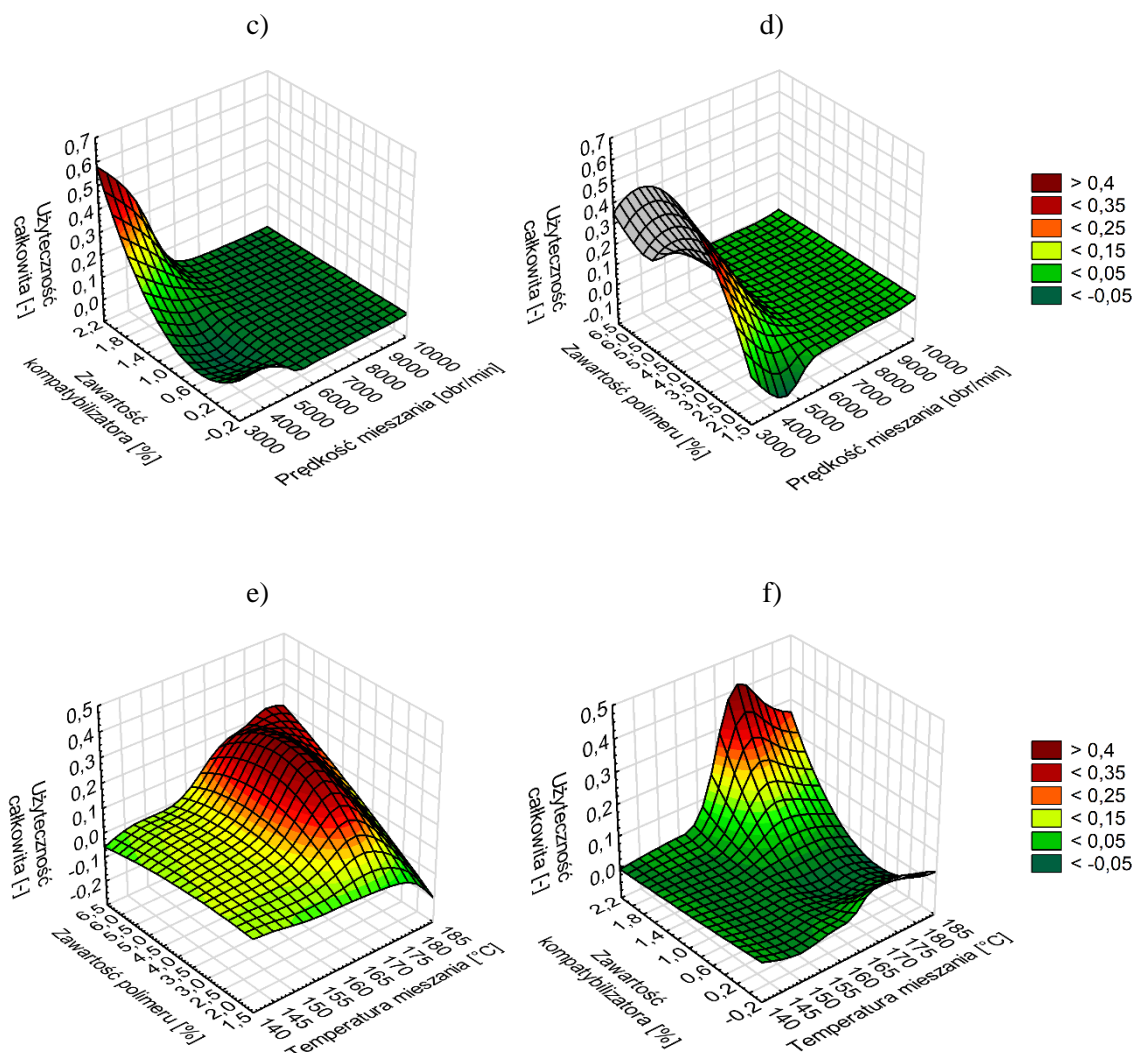
Po określeniu wartości wejściowych procesu optymalizacji wyznaczono wartości użyteczności i użyteczności całkowitej zgodnie z wcześniej przedstawionymi wzorami (7.1) i (7.2). Ustalono optymalne wartości czynników wejściowych procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym (Tab. 7.24).

Tab. 7.24. Wyniki optymalizacji procesu modyfikacji asfaltu 70/100 polimerem odpadowym PP

Czynnik wejściowy	Prędkość mieszania	Temperatura mieszania	Zawartość kompatybilizatora	Zawartość polimeru
Jednostka	[obr/min]	[°C]	[%]	[%]
Wartość optymalna	4000	170	2	5

Wyniki poszukiwań rozwiązań optymalnych przedstawiono w formie graficznej na Rys. 7.18. Ze względu na brak możliwości uwzględnienia na wykresie trójwymiarowym zmiany czterech zmiennych wejściowych i wartości użyteczności całkowitej, na każdym z wykresów zaprezentowano zmienność użyteczności całkowitej względem dwóch zmiennych niezależnych drugiego planu eksperymentu. Wartości pozostałych dwóch zmiennych przyjęto jako stałe, zgodnie z Tab. 7.24.





Rys. 7.18. Wizualizacja poszukiwań rozwiązań optymalnych

Kombinacja czynników procesu modyfikacji asfaltu przedstawiona w Tab. 7.24, będąca rezultatem wykonanej optymalizacji, wskazuje optymalne parametry umożliwiające uzyskanie pożądanych właściwości asfaltu zgodnie z przyjętymi kryteriami optymalizacyjnymi. W celu weryfikacji wyników optymalizacji, uzyskanych na podstawie badań wykonanych w ramach drugiego planu eksperymentu, przygotowano próbki asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym zgodnie z konfiguracją parametrów wejściowych przedstawioną w Tab. 7.24. Asfalt ten oznaczono symbolem OPT, a jego wybrane właściwości przedstawiono w Tab. 7.25. Wyniki oznaczone jako OPT^{REAL} odnoszą się do wartości uzyskanych z bezpośrednich pomiarów laboratoryjnych. Natomiast wartości wyznaczone na podstawie modeli matematycznych, opracowanych dla poszczególnych parametrów, oznaczono jako OPT^{MODEL}.

Tab. 7.25. Właściwości asfaltu 70/100 zmodyfikowanego polimerem odpadowym PP w optymalnych warunkach procesu modyfikacji wraz z walidacją wyników

Parametr	Temperatura mięknięcia	Penetracja	Temperatura łamliwości wg Fraassa	Nawrót sprężysty	R 3,2 w 60°C (MSCR)	J _{nr} 3,2 w 60°C (MSCR)	Temperatura przy S(60)=300	Sztywność pełzania S(60) w -22°C
Jednostka	°C	0,1 mm	°C	%	%	kPa ⁻¹	°C	MPa
OPT ^{MODEL}	72,3	36	-16,3	14,2	19,9	0,04	-18,1	523
OPT ^{REAL}	72,8	39	-16,7	18	23,8	0,04	-18,4	511

Porównanie właściwości asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym, uzyskanych na podstawie badań laboratoryjnych oraz wartości teoretycznych wyznaczonych w ramach przyjętych modeli, wskazuje na zgodność wyników eksperymentalnych z przewidywaniami uzyskanymi w drodze modelowania matematycznego. Świadczy to o przydatności i stabilności zastosowanych modeli do prognozowania właściwości asfaltu drogowego 70/100 modyfikowanego polimerem odpadowym PP oraz o możliwej odtwarzalności wyników.

7.6. Wnioski

Właściwości asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym przy zastosowaniu parametrów procesu modyfikacji podanych w Tab. 7.24 porównano z właściwościami asfaltu PMB 45/80-55 oraz asfaltu bazowego 70/100. Porównanie to pozwala stwierdzić, że modyfikacja asfaltu polimerem odpadowym może korzystnie wpływać na właściwości asfaltu bazowego 70/100. Wartości średnie porównywanych parametrów przedstawiono w Tab. 7.26. Asfalt modyfikowany polimerem odpadowym przy zastosowaniu optymalnych parametrów procesu modyfikacji oznaczono skrótem OPT.

Tab. 7.26. Porównanie właściwości asfaltów: PMB 45/80-55, 70/100, modyfikowanego polimerem odpadowym

Parametr	Temperatura mięknięcia	Penetracja	Temperatura łamliwości wg Fraassa	Nawrót sprężysty	R 3,2 w 60°C (MSCR)	J _{nr} 3,2 w 60°C (MSCR)	Temperatura przy S(60) = 300 MPa	Sztywność pełzania S(60) w -22°C
Jednostka	°C	0,1 mm	°C	%	%	kPa ⁻¹	°C	MPa
PMB 45/80-55	63,7	67	-17,7	85,9	72,6	0,2	-18,1	427
70/100	44,7	91,5	-16,3	7,5	-0,21	6,57	-19,3	406
OPT	72,8	39	-16,7	18	23,8	0,04	-18,4	511

Modyfikacja asfaltu 70/100 polimerem odpadowym wpłynęła korzystnie na zakres plastyczności. Asfalt modyfikowany polimerem odpadowym charakteryzował się znacząco wyższą średnią temperaturą mięknienia od asfaltu bazowego 70/100 oraz PMB 45/80-55, zachowując jednocześnie dobre właściwości niskotemperaturowe w badaniu łamliwości wg Fraassa. Asfalt modyfikowany polimerem odpadowym uzyskał również korzystniejsze wyniki w badaniach nawrotu sprężystego i MSCR w porównaniu z asfaltem drogowym 70/100. Sztywność pełzania określona w temperaturze -22°C była najwyższa dla asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym. Pomimo to, temperatura odpowiadająca sztywności pełzania $S(60) = 300 \text{ MPa}$ była na podobnym poziomie dla asfaltów 70/100, PMB 45/80-55 i OPT. Należy zaznaczyć, że porównywane asfalty znacznie różniły się konsystencją. Modyfikacja asfaltu drogowego 70/100 przy użyciu odpadowego polipropylenu implikowała znaczny spadek penetracji asfaltu. Właściwości asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym w aspekcie nawrotu sprężystego w 25°C i procentowego nawrotu R 3,2 w 60°C zdecydowanie odbiegały od właściwości asfaltu PMB 45/80-55. Prawdopodobnie wynika to z różnych charakterystyk polimerów (plastomer i elastomer) zastosowanych w tych asfaltach. Niemniej jednak asfalt OPT uzyskał korzystniejsze wartości nawrotu sprężystego w 25°C oraz R 3,2 w 60°C w porównaniu z asfaltem drogowym 70/100. Pomimo zmniejszonej odpowiedzi elastycznej asfalt OPT uzyskał korzystniejszą, znacznie niższą średnią wartość nieodwracalnej części modułu podatności w porównaniu z asfaltem PMB 45/80-55. Asfalt OPT spełnił wymaganie AASHTO M 332 [161] stawiane dla asfaltów wykorzystywanych do budowy dróg o ruchu ekstremalnie ciężkim E ($J_{\text{nr } 3,2} < 0,5 \text{ kPa}^{-1}$).

Wyniki wykonanych badań właściwości asfaltów wskazują, że asfalt 70/100 zmodyfikowany polimerem odpadowym PP może stanowić alternatywę dla tradycyjnie stosowanych asfaltów modyfikowanych polimerami (PMB). Ostateczne potwierdzenie efektywności modyfikacji asfaltu drogowego 70/100 przy użyciu odpadowego polipropylenu zostało wykonane przy wykorzystaniu mieszanki SMA 8 S KR3-4 w rozdziale 8.

8. WERYFIKACJA WPLYWU ASFALTU MODYFIKOWANEGO POLIMEREM ODPADOWYM NA WLAŚCIWOŚCI MIESZANKI MASTYKSOWO-GRYSOWEJ

8.1. Plan badań

Plan badań obejmował wykonanie mieszanek mastyksowo-grysowych (SMA) w wariantach różniących się od siebie rodzajem zastosowanego asfaltu. Jako mieszankę referencyjną przyjęto mieszankę zawierającą powszechnie stosowany w warstwie ścieralnej nawierzchni drogowej asfalt drogowy 50/70. Mieszanka ta została oznaczona symbolem R1. Druga mieszanka wykonana w ramach planu badań, oznaczona jako O1, zawierała asfalt drogowy 70/100 zmodyfikowany polimerem odpadowym PP zgodnie z optymalnymi parametrami procesu modyfikacji przedstawionymi w rozdziale 7.5 (Tab. 7.24). Dla celów porównawczych przygotowano również mieszankę z asfaltem modyfikowanym PMB 45/80-55 (oznaczoną jako R2), reprezentującą grupę asfaltów o podwyższonych właściwościach użytkowych, stosowanych w wymagających warunkach eksploatacyjnych. Analiza właściwości mieszanki O1 została wykonana w odniesieniu do mieszanki referencyjnej R1. Wyniki uzyskane dla mieszanki R2 z asfaltem PMB 45/80-55 posłużyły jako dodatkowy punkt odniesienia, umożliwiając ocenę potencjału zastosowania asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym na tle nowoczesnych asfaltów modyfikowanych. Badania mieszanek mineralno-asfaltowych, które pozwoliły określić właściwości mechaniczne, klimatyczne oraz reologiczne, zostały podzielone na badania bloku podstawowego i zaawansowanego. Wykonane próbki mieszanek mineralno-asfaltowych posłużyły do wyznaczenia następujących właściwości podstawowych:

- Zawartość wolnych przestrzeni wg PN-EN 12697-8:2019-01 [166];
- Odporność na koleinowanie wg PN-EN 12697-22+A1:2024-05 [169];
- Wrażliwość na działanie wody i mrozu wg Zał. nr 1 WT-2 2014 [170];
- Spływność lepiscza wg PN-EN 12697-18:2017-07 [171].

Badania bloku podstawowego wynikały z kryteriów stawianych mieszankom mineralno-asfaltowym według WT-2 2014 [170] dla mieszanek SMA 8 S obciążonych ruchem pojazdów KR3-4. W przypadku niespełnienia jednego z wymagań WT-2 2014 przez mieszankę O1 przewidziano wprowadzenie działań korygujących. Natomiast po

spełnieniu wymagań przez mieszankę z asfaltem modyfikowanym polimerami odpadowymi wykonane zostały badania bloku zaawansowanego:

- Odporność na spękania niskotemperaturowe wg normy PANK 4302 [149]
- Propagacja pęknięcia w badaniu zginania próbki półwałcowej wg PN-EN 12697-44:2019-03 [150];
- Dynamiczny moduł sztywności metodami IT-CY oraz 4PB-PR wg PN-EN 12697-26+A1:2023-03 [151];
- Badanie jednoosiowego ściskania ze skrepowaniem bocznym metodą A1 wg PN-EN 12697-25:2016-09 [152];
- Odporność na zmęczenie w schemacie 4PB-PR wg PN-EN 12697-24:2018-08 [153];
- Odporność na pękanie niskotemperaturowe metodą TSRST wg PN-EN 12697-46:2020-07 [174].

8.2. Projekt mieszanki mastyksowo-grysowej

Projekt mieszanki mineralno-asfaltowej został przygotowany zgodnie z wymaganiami WT-2 2014 [170] dotyczącymi uziarnienia mieszanki mineralnej, zawartości lepiszcza oraz środka stabilizującego mieszanki mastyksowo-grysowej SMA 8 S KR3-4. Kruszywa wykorzystane podczas projektowania mieszanki spełniały odpowiednie kryteria zgodne z wytycznymi technicznymi WT-1 2014 [213]. Materiały użyte do produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych przedstawiono w Tab. 8.1.

Tab. 8.1. Składniki mieszanek mineralno-asfaltowych

Lp.	Kruszywo	Pochodzenie	Gęstość ρ_a wg PN-EN 1097-6:2022-07 [214] [Mg/m ³]	Gęstość ρ_{rd} wg PN-EN 1097-6:2022-07 [Mg/m ³]
1	Amfibolit 4/8	Kopalnia Piława Górna, ul. Kościńska 1h, 58-240 Piława Górna	2,84	2,80
2	Amfibolit 2/5,6	Kopalnia Piława Górna, ul. Kościńska 1h, 58-240 Piława Górna	2,84	2,80
3	Wapień 0/2	Kopalnia Trzuskawica, Sitkówka 24, 26-052 Nowiny	2,70	2,61

	Wypełniacz	Pochodzenie	Gęstość ρ_f wg PN-EN 1097-7:2023-04 [215] [Mg/m³]	
4	Wypełniacz wapienny	Kopalnia Trzuskawica, Sitkówka 24, 26-052 Nowiny	2,70	
	Asfalt¹	Pochodzenie	Gęstość ρ_B wg PN-EN 15326+A1:2010 [216] [Mg/m³]	
5	50/70	ORLEN Asfalt sp. z o.o., ul. Chemików 7, 09-411 Płock	1,024	
6	ORBITON PMB 45/80-55	ORLEN Asfalt sp. z o.o., ul. Chemików 7, 09-411 Płock	1,021	
7	OPT	Asfalt modyfikowany przygotowany w laboratorium PŚk	-	
	Dodatki	Pochodzenie	Gęstość wg PN-C-81551:1982 [217] [Mg/m³]	Gęstość nasypowa wg EN ISO 60 [218] [kg/m³]
8	Środek adhezyjny Iterlene IN/400-L (Innofix)	Dostawca - Innowo Sp. z o.o., Al. Jerozolimskie 55/4, 00-697 Warszawa	0,95	-
9	Stabilizator VIATOP Premium	Rettenmaier Polska Sp. z o.o., ul. Bitwy Warszawskiej 1920 r. 7b, 02-366 Warszawa	-	440-510

¹ Zastosowano tylko jeden z przedstawionych w tabeli asfaltów do każdej z wytworzonych mieszanek SMA (kolejność asfaltów w tabeli odpowiada kolejno mieszankom R1, R2, O1)

Do produkcji mieszanek mineralno-asfaltowych wykorzystano dodatki w postaci płynnego środka adhezyjnego i stabilizatora (granulat włókien celulozowych). Wykorzystane kruszywa należały do grupy kruszyw zasadowych [219] co oznacza, że charakteryzowały się one dobrym powinowactwem do asfaltu. Niemniej jednak wykazano korzystny wpływ zastosowania środka adhezyjnego na właściwości mieszanek mineralno-asfaltowych zawierających amfibolity i wapienie [220], co było powodem użycia środka adhezyjnego w niniejszej pracy. Natomiast zastosowanie stabilizatora w mieszankach SMA miało na celu zapobieganie spływaniu lepiszcza z ziaren kruszywa podczas transportu oraz wynikało z wymagań WT-2 2014 [170]. Minimalna zawartość lepiszcza całkowitego w mieszankach (R1, R2, O1), zgodna z kryteriami WT-2 2014, została wyznaczona według następującego wzoru:

$$B = B_{min} \cdot \alpha = B_{min} \cdot \frac{2,650}{\rho_a} \quad (8.1)$$

gdzie:

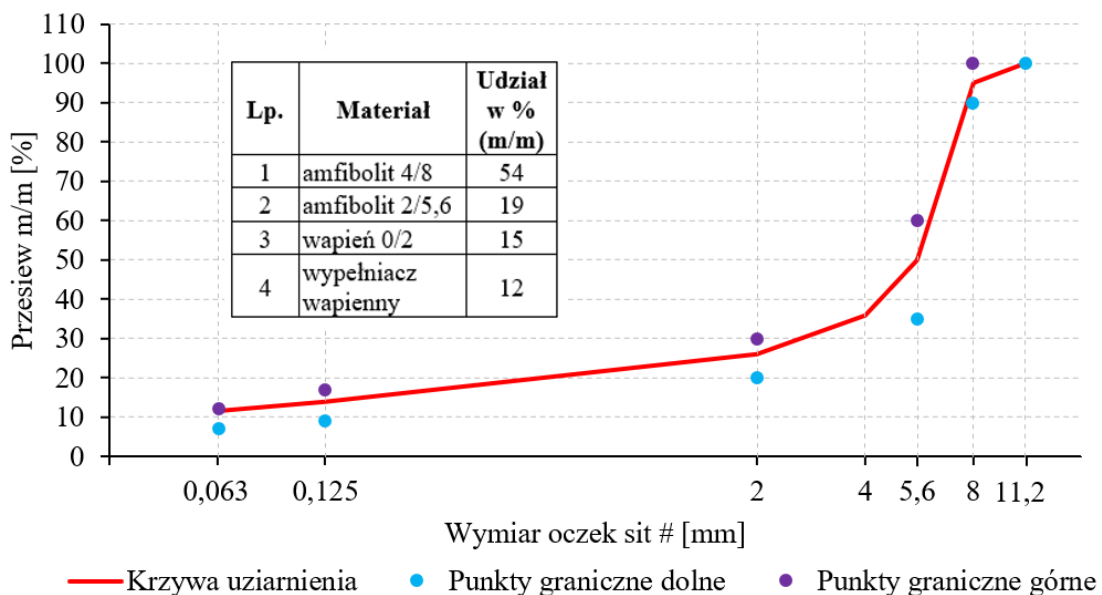
B – minimalna zawartość lepiszcza całkowitego skorygowana o gęstość mieszanki mineralnej;

B_{min} – minimalna zawartość lepiszcza całkowitego wg WT-2 2014 dla SMA 8 S KR1-7 przy założonej gęstości mieszanki mineralnej 2,650 Mg/m³;

α – współczynnik korekcyjny;

ρ_a – gęstość mieszanki mineralnej.

Zawartość poszczególnych składników mieszanki mineralnej określono na podstawie ich uziarnienia, w ramach kryteriów WT-2 2014. Skład ramowy mieszanki mineralnej oraz krzywą uziarnienia przedstawiono na Rys. 8.1.

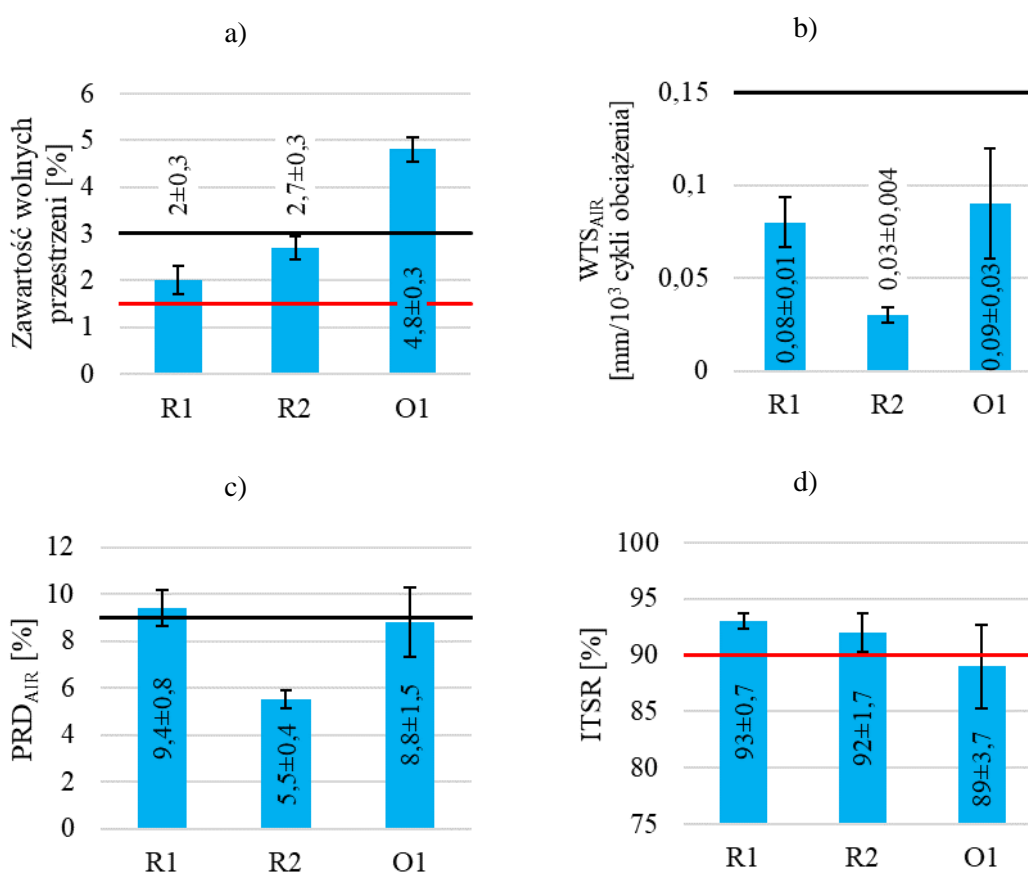


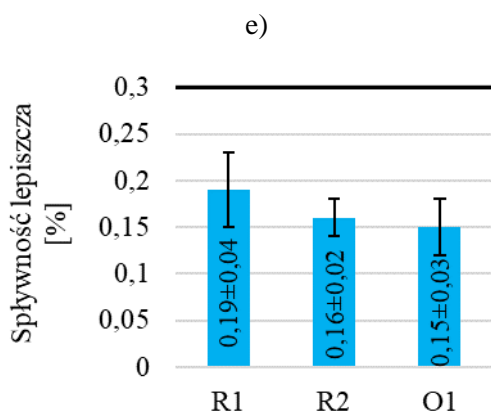
Rys. 8.1. Skład ramowy mieszanki mineralnej i krzywa uziarnienia

Do mieszanek mineralno-asfaltowych zastosowano asfalt w ilości minimalnej zawartości lepiszcza całkowitego zgodnej z WT-2 2014 po skorygowaniu o gęstość kruszywa mieszanki mineralnej. Dozowanie każdego typu asfaltu wyniosło 6,8 % w stosunku do masy mieszanki mineralno-asfaltowej. Jako środek stabilizujący wykorzystano włókna celulozowe w ilości 0,5 %. Zastosowano również środek adhezyjny w ilości 0,3 % do masy asfaltu. Dozowanie środka adhezyjnego i stabilizatora określono na podstawie własnych doświadczeń. Zastosowana ilość stabilizatora spełniała wymagania WT-2 2014 (od 0,3 % do 1,5 %).

8.3. Wyniki badań bloku podstawowego

Mieszanki mineralno-asfaltowe R1, R2 i O1 poddano badaniom bloku podstawowego, co pozwoliło na weryfikację spełnienia przez te mieszanki wymagań WT-2 2014 [170]. Próbki Marshalla do badań zawartości wolnych przestrzeni oraz wrażliwości na działanie wody i mrozu, a także płyty do badań odporności na deformacje trwałe, zagęszczano w temperaturze 135°C dla mieszanki R1 i 145°C dla mieszanki R2. Temperatury zagęszczania próbek do badań dla mieszanek mineralno-asfaltowych R1 i R2 ustalono według rodzaju zastosowanego asfaltu zgodnie z WT-2 2014. Natomiast w przypadku mieszanki O1, zawierającej asfalt zmodyfikowany polimerem odpadowym w optymalnych warunkach procesu modyfikacji, zastosowano temperaturę zagęszczania odpowiadającą temperaturze zagęszczania mieszanki SMA z asfaltem modyfikowanym polimerami (R2) tj. 145°C. Wyniki badań bloku podstawowego przedstawiono na Rys. 8.2. Wymagania WT-2 2014 dla mieszanek SMA 8 S obciążonych ruchem pojazdów KR3-4 przedstawiono na wykresach za pomocą poziomych linii w kolorze czarnym i czerwonym odpowiednio dla górnych i dolnych granicznych wymagań.





Rys. 8.2. Wyniki badań bloku podstawowego dla mieszanek R1, R2, O1 wraz z wymaganiami WT-2 2014 dla SMA 8 S KR3-4

Uzyskane wyniki badań podstawowych wskazują, że tylko mieszanka SMA 8 S zawierająca asfalt modyfikowany PMB 45/80-55 spełniła wszystkie wymagania stawiane przez WT-2 2014. Mieszanka z asfaltem drogowym 50/70 spełniła wymagania zawartości wolnych przestrzeni, prędkości przyrostu koleiny (WTS_{AIR}) i wrażliwości na działanie wody i mrozu (ITSR). Natomiast mieszanka z asfaltem modyfikowanym polimerami odpadowymi O1, pomimo znacznego przekroczenia maksymalnej dopuszczalnej zawartości wolnych przestrzeni, spełniła oba wymagania dotyczące odporności na deformacje trwałe (WTS_{AIR} i PRD_{AIR}). Niemniej jednak, mieszanka ta nie spełniła kryterium dotyczącego wrażliwości na działanie wody i mrozu. Stosunkowo wysoka zawartość wolnych przestrzeni w mieszance mineralno-asfaltowej O1 wynikała ze zbyt wysokiej lepkości asfaltu w temperaturze zagęszczania próbek. Warto zaznaczyć, że spływność lepiszcząca wszystkich badanych mieszanek była na niskim poziomie i nie przekraczała górnego wymagania WT-2 2014.

8.4. Wnioski

Niespełnienie dwóch kryteriów WT-2 2014 (zawartość wolnych przestrzeni, ITSr) przez mieszankę O1 skutkowało koniecznością wprowadzenia korekty w planie badań. Pierwszą, najprostszą do wprowadzenia możliwością było podniesienie temperatury zagęszczania próbek. Taki zabieg pozwoliłby uzyskać niższą zawartość wolnych przestrzeni, co mogłoby również korzystnie wpłynąć na właściwości mieszanki w aspekcie wrażliwości na działanie wody i mrozu [221]. Jednak zawartość wolnych przestrzeni dla mieszanki O1 wyniosła 4,8 % i była to wartość znacznie przekraczająca dopuszczalną granicę (3%). Z tego powodu zamiast przeprowadzania prób zagęszczania

mieszanki O1 w wyższych temperaturach wprowadzono działania niestandardowe. Działania te miały na celu wyznaczenie temperatury zagęszczania odpowiedniej dla mieszanki O1 bez zagęszczania próbek ubijakiem Marshalla w różnych temperaturach. W pierwszym kroku wykonano badania lepkości dynamicznej asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym wykorzystanego do produkcji mieszanki O1. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tab. 8.2.

Tab. 8.2. Lepkość dynamiczna asfaltu zastosowanego w mieszance O1

Temperatura [°C]	70	90	135	150
Lepkość dynamiczna [Pa·s]	418	25,9	4,59	2,12

Kolejnym krokiem było wyznaczenie lepkości dynamicznej uzyskiwanej przez różne (stosowane w Polsce) asfalty drogowe i PMB w temperaturach odpowiadających temperaturom zagęszczania mieszanek mineralno-asfaltowych zawierających dany asfalt według WT-2 2014. Wartości te wyznaczono przy użyciu funkcji aproksymującej na podstawie danych literaturowych [64]. Wyznaczone wartości lepkości dynamicznej oraz temperatury zagęszczania wg WT-2 2014 przedstawiono w Tab. 8.3.

Tab. 8.3. Lepkość dynamiczna asfaltów w temperaturze zagęszczania. Opracowanie własne na podstawie [64]

Typ asfaltu	Temperatura zagęszczania wg WT-2 2014 [°C]	Lepkość dynamiczna asfaltu w temperaturze zagęszczania MMA [Pa·s]
20/30	160	0,327
35/50	135	0,763
50/70	135	0,436
70/100	135	0,366
PMB 25/55-60	145	1,051
PMB 45/80-55	145	0,689
PMB 45/80-65	145	0,965
PMB 45/80-80	145	1,576
PMB 25/55-80	145	2,130

Warto zauważyć, że wyznaczone wartości lepkości dynamicznej w temperaturze zagęszczania MMA znacząco różnią się dla poszczególnych asfaltów. Zdecydowano zatem, że należy wybrać jeden rodzaj asfaltu i odpowiadającą mu wartość lepkości dynamicznej. Lepkość dynamiczna wybranego asfaltu będzie punktem odniesienia co do wartości lepkości dynamicznej, jaką powinien charakteryzować się asfalt modyfikowany

polimerem odpadowym w trakcie zagęszczania próbek. Spośród przedstawionych w Tab. 8.3 wybrano asfalt PMB 45/80-55. Powodem było spełnienie wszystkich kryteriów WT-2 2014 przez mieszankę R2, która zawierała w swym składzie asfalt PMB 45/80-55. Założono, że przy zbliżonej wartości lepkości dynamicznej asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym do lepkości dynamicznej asfaltu PMB 45/80-55 w temperaturze 145°C mieszanki R2 i O1 uzyskają podobne zawartości wolnych przestrzeni. Pozwoliłoby to na spełnienie kryterium zawartości wolnych przestrzeni wg WT-2 2014 przez mieszankę O1. Niższa zawartość wolnych przestrzeni mogłaby korzystnie wpłynąć na wrażliwość na działanie wody i mrozu, dzięki czemu mieszanka O1 spełniłaby wszystkie wymagania stawiane przez WT-2 2014 mieszankom SMA 8 S dla dróg obciążonych ruchem KR3-4. Kolejnym krokiem było więc wyznaczenie temperatury dla której asfalt modyfikowany polimerem odpadowym będzie cechował się zbliżoną wartością lepkości dynamicznej do lepkości dynamicznej asfaltu PMB 45/80-55 w 145°C. Lepkość dynamiczną asfaltu PMB 45/80-55 w 145°C oraz aproksymowane wartości lepkości dynamicznej asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym przedstawiono w Tab. 8.4.

Tab. 8.4. Porównanie lepkości dynamicznej asfaltów wykorzystywanych do produkcji mieszanek: R2 (PMB 45/80-55) i O1 (asfalt modyfikowany polimerem odpadowym)

Typ MMA	Asfalt wykorzystany do produkcji MMA	Temperatura [°C]	Lepkość dynamiczna asfaltu [Pa·s]
R2	PMB 45/80-55	145	0,689
O1	OPT	145	2,429
O1	OPT	160	1,287
O1	OPT	170	0,871
O1	OPT	180	0,602
O1	OPT	176	0,696

Przedstawione w Tab. 8.4 dane wskazują na duże różnice lepkości dynamicznej w temperaturze 145°C pomiędzy porównywanymi asfaltami. Zbliżoną wartość lepkości dynamicznej, co asfalt PMB 45/80-55 w temperaturze 145°C, asfalt modyfikowany polimerem odpadowym uzyska dopiero w temperaturze około 176°C. Tak wysoka temperatura zagęszczania MMA byłaby jednak niekorzystna ze względu na duże prawdopodobieństwo silnie wydzielających się oparów asfaltu oraz ryzyko znacznego pogorszenia właściwości zagęszczonych próbek mieszanki mineralno-asfaltowej. Powodem prawdopodobnego pogorszenia się właściwości mieszanki

mineralno-asfaltowej byłby w tym przypadku znacznie intensywniej przebiegający proces starzenia asfaltu. W związku z tym zdecydowano odrzucić koncepcję zagęszczania próbek mieszanki O1 w wyższej temperaturze (176°C). Zdecydowano, że dokonana zostanie korekta parametrów procesu modyfikacji asfaltu tak, aby możliwe stało się spełnienie założeń WT-2 2014 w aspekcie zawartości wolnych przestrzeni przez mieszanekę zawierającą asfalt zmodyfikowany polimerem odpadowym.

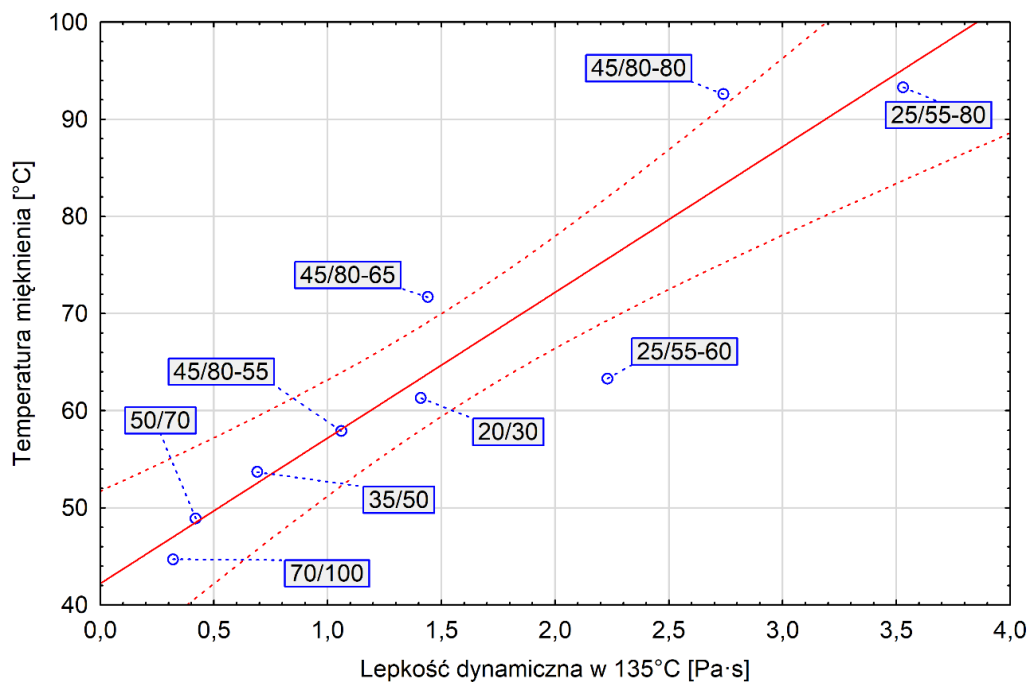
8.5. Korekta parametrów procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym

Celem korekty parametrów procesu modyfikacji asfaltu było obniżenie lepkości dynamicznej asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym. Działanie to miało spowodować zwiększenie zagęszczalności mieszanki mineralno-asfaltowej, a tym samym zmniejszenie zawartości wolnych przestrzeni w zagęszczonych próbkach. Zidentyfikowano dwa sposoby dzięki którym możliwe byłoby osiągnięcie założonego celu.

Pierwszy ze sposobów to sposób bezpośredni. Należałoby wykonać badania lepkości dynamicznej asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym zgodnie z drugim planem eksperymentu. Pomiary lepkości dynamicznej należałoby przeprowadzić w temperaturach, które byłyby możliwymi temperaturami zagęszczania mieszanek mineralno-asfaltowych (np. 135°C, 145°C, 155°C) i dla których generowane byłyby modele lepkości dynamicznej wykorzystane do optymalizacji. Modele te umożliwiłyby predykcję lepkości dynamicznej w oparciu o czynniki wejściowe procesu modyfikacji asfaltu (temperatura mieszania, prędkość mieszania, zawartość kompatybilizatora, zawartość polimeru). Kolejnym krokiem byłoby wybranie jednego z modeli np. modelu predykcyjnego lepkości dynamicznej w 145°C i włączenie go jako jeden z czynników do optymalizacji opisanej w rozdziale 7.5. Dzięki temu proces optymalizacji uwzględniałby zarówno lepkość dynamiczną, jak i pozostałe właściwości asfaltu, które zostały uznane jako istotne. Umożliwiłoby to uzyskanie asfaltu o korzystnych właściwościach fizycznych i reologicznych, w tym o pożądanej lepkości dynamicznej, co pozwoliłoby na spełnienie wymagań WT-2 2014 dotyczących m.in. zawartości wolnych przestrzeni.

Opisane powyżej podejście byłoby rozwiązaniem najbardziej słusznym, jednak również praco- i czasochłonnym. Oprócz czasu potrzebnego na wykonanie badań konieczne byłoby również wprowadzenie zmian w algorytmie obliczeniowym

optymalizacji, aby uwzględnił on dodatkową zmienną (lepkość dynamiczną). Inicjatywa badawcza była podyktowana potrzebą szybkiego zweryfikowania właściwości nowej mieszanki mineralno-asfaltowej zawierającej asfalt modyfikowany polimerem odpadowym. Skutkiem tego podjęto działania mające na celu sprawne i efektywne przeprowadzenie badań, unikając zbędnych opóźnień. Zidentyfikowano zatem inny sposób umożliwiający obniżenie zawartości wolnych przestrzeni w próbkach MMA, który pozwolił na szybsze rozpoczęcie prac nad nową mieszanką mineralno-asfaltową zawierającą asfalt modyfikowany polimerem odpadowym. Sposób ten określić można jako pośredni. Pośredni, bowiem nie wymaga on przeprowadzenia badań lepkości dynamicznej czy utworzenia nowych modeli lepkości dynamicznej, a bazuje na już wykonanych wynikach badań i modelach, a także na doświadczeniu badacza i ogólnodostępnej wiedzy. Z doświadczeń badacza wynika, że porównując dwa asfalty o różnych temperaturach mięknięcia, ten o wyższej temperaturze mięknięcia będzie charakteryzował się wyższą lepkością dynamiczną. Dla potwierdzenia tego stwierdzenia wprowadzono dane dotyczące temperatury mięknięcia i lepkości dynamicznej w 135°C do programu Statistica. Współczynnik korelacji dla tych zmiennych wyniósł 0,93. Na Rys. 8.3 przedstawiono zależność pomiędzy temperaturą mięknięcia a lepkością dynamiczną w 135°C dla asfaltów drogowych i PMB.



Rys. 8.3. Zależność pomiędzy temperaturą mięknięcia a lepkością dynamiczną w 135°C dla wybranych asfaltów drogowych i PMB

Wysoka wartość współczynnika korelacji ($R = 0,93$) oraz rozkład zmiennych wskazują na prawdziwość przedstawionej tezy dotyczącej istnienia zależności pomiędzy temperaturą mięknięcia a lepkością dynamiczną asfaltów. Zauważyć można, że asfalty modyfikowane nie zawsze będą podlegać tezie o wzroście lepkości przy wzroście temperatury mięknięcia. Niemniej jednak analiza zależności przedstawionej na Rys. 8.3 wskazuje, że ogólny trend wzrostu lepkości dynamicznej wraz ze wzrostem temperatury mięknięcia jest zachowany, a w zakresie temperatury mięknięcia poniżej 70°C współzależność pomiędzy zmiennymi jest bardzo wysoka. Na uwagę zasługuje również fakt, że wartości lepkości dynamicznej w 135°C i temperatury mięknięcia asfaltu PMB 45/80-55, który wybrano jako punkt odniesienia w procesie optymalizacji, są zgodne z opisywanym trendem. Można zatem założyć, że asfalt modyfikowany polimerem odpadowym o niższej temperaturze mięknięcia będzie charakteryzował się również niższą lepkością dynamiczną w 135°C . Zdecydowano więc, że zmiana parametrów procesu modyfikacji asfaltu odbędzie się w drodze zmian w założonych wartościach wejściowych przyjętych do optymalizacji. Kluczowym było obniżenie przyjętej wartości optymalnej dla temperatury mięknięcia, co miało pozwolić na uzyskanie niższej lepkości dynamicznej w 135°C asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym. Dodatkowo zmianie uległy dolna i górna wartość progowa temperatury mięknięcia, aby zwiększyć prawdopodobieństwo na uzyskanie temperatury mięknięcia asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym jak najbliższej zakładanemu optimum. Zmieniono również kryterium dotyczące wartości nieodwracalnej części modułu podatności tak, aby wartość optimum dla $J_{nr} 3,2$ w 60°C była bardziej zbliżona do wartości uzyskanej przez asfalt PMB 45/80-55 (poprzednie optimum uznano za zbyt rygorystyczne). Dodatkowo zwiększono dolną wartość progową nawrotu sprężystego oraz obniżono dolną wartość progową i optymalną sztywności pełzania $S(60)$ w -22°C , jednak nie zakłada się korelacji tych parametrów z lepkością dynamiczną. Zmiana wartości tych parametrów wynikała z chęci promowania asfaltów o większej elastyczności i odporności na działanie niskich temperatur. Porównanie nowo przyjętych wartości wejściowych procesu optymalizacji i przyjętych we wcześniej wykonanej optymalizacji (rozdział 7.5) przedstawiono w Tab. 8.5.

Tab. 8.5. Wartości wejściowe procesu optymalizacji (nowe i przyjęte w rozdziale 7.5)

Zmienna	Temperatura mięknięcia	Penetracja	Temperatura łamliwości wg Fraassa	Nawrót sprężysty	R 3,2 w 60°C (MSCR)	J _{nr} 3,2 w 60°C (MSCR)	Temperatura przy S(60) = 300 MPa	Sztywność pełzania S(60) w -22°C
Jednostka	°C	0,1 mm	°C	%	%	kPa ⁻¹	°C	MPa
Optimum	67	54,4	-20,7	62,8	50	0,001	-22,3	300
Maksimum	75,0	54,4	-12,0	62,8	100	0,35	-14,3	600
Minimum	55,0	10,0	-20,7	5,0	5,0	0,00	-22,3	300
Waga	1	1	1	1	1	1	1	1
Nowe optimum	64	54,4	-20,7	62,8	50	0,15	-22,3	228
Nowe maksimum	69,0	54,4	-12,0	62,8	100,00	0,35	-14,3	600
Nowe minimum	59,0	10,0	-20,7	10,0	5,0	0,00	-22,3	228

Nowo przyjęte wartości wejściowe procesu optymalizacji zaznaczono w Tab. 8.5 wytłuszczoną czcionką. Na podstawie przyjętych kryteriów dokonano optymalizacji parametrów procesu mieszania zgodnie z algorytmem przedstawionym w rozdziale 7.5. Wyznaczone w ten sposób optymalne wartości czynników wejściowych procesu modyfikacji asfaltu bazowego przedstawiono w Tab. 8.6.

Tab. 8.6. Wyniki optymalizacji procesu modyfikacji asfaltu (po korekcie wartości wejściowych)

Czynnik wejściowy	Prędkość mieszania	Temperatura mieszania	Zawartość kompatybilizatora	Zawartość polimeru
Jednostka	[obr/min]	[°C]	[%]	[%]
Wartość optymalna	5700	181	0,2	3,4

Następnie w celu sprawdzenia poprawności założeń wykonano badania lepkości dynamicznej asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym przy zachowaniu parametrów procesu modyfikacji przedstawionych w Tab. 8.6. Badania przeprowadzono w pięciu temperaturach, a wyniki przedstawiono w Tab. 8.7. Asfalt modyfikowany polimerem odpadowym po korekcie parametrów procesu modyfikacji oznaczono symbolem OPT2.

Tab. 8.7. Lepkość dynamiczna asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym po korekcie parametrów procesu modyfikacji (OPT2)

Temperatura [°C]	70	90	135	150	170
Lepkość dynamiczna [Pa·s]	182,8	18,5	2,28	0,86	0,48

Wyniki badań lepkości dynamicznej asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym (po korekcie parametrów procesu modyfikacji) można uznać za satysfakcjonujące. Wartości lepkości dynamicznej asfaltu OPT2 (Tab. 8.7) były znacząco niższe od wartości uzyskanych dla asfaltu zastosowanego w mieszance O1 (Tab. 8.2), co świadczy o poprawności przyjętych założeń oraz o istniejącej zależności pomiędzy lepkością dynamiczną a temperaturą mięknięcia asfaltu. Niemniej jednak wartości lepkości dynamicznej asfaltu OPT2 były wyższe niż w przypadku asfaltu PMB 45/80-55. Porównanie aproksymowanej wartości lepkości dynamicznej asfaltu PMB 45/80-55 w temperaturze zagęszczania mieszanki R2 (0,689 Pa·s) z wartościami lepkości dynamicznej asfaltu OPT2 w 150°C (0,86 Pa·s) i 170°C (0,48 Pa·s) wskazuje na korzystne rezultaty wykonanej korekty procesu optymalizacji. Lepkość dynamiczna asfaltu OPT2 przyjmuje bowiem na tyle niskie wartości, że prawdopodobnie przy temperaturze zagęszczania nie wyższej niż 160°C możliwe będzie spełnienie warunku zawartości wolnej przestrzeni dla mieszanki mineralno-asfaltowej zawierającej w składzie ten asfalt. Wyniki wykonanych badań dowodzą, że korekta parametrów procesu modyfikacji pozwoliła na obniżenie lepkości dynamicznej asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym. Zasadność wykonanej korekty ostatecznie potwierdzono w rozdziale 8.6 poprzez określenie zawartości wolnych przestrzeni dla MMA zawierającej w składzie asfalt OPT2.

8.6. Określenie temperatury zagęszczania MMA zawierającej asfalt modyfikowany polimerem odpadowym

Przy zachowaniu parametrów procesu modyfikacji przedstawionych w rozdziale 8.5 (Tab. 8.6) utworzono próbki asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym (OPT2). Asfalt ten posłużył do produkcji mieszanki mineralno-asfaltowej oznaczonej symbolem O2. Zagęszczono próbki mieszanki mineralno-asfaltowej O2 w trzech temperaturach (145°C, 155°C, 165°C) w celu wyznaczenia temperatury zagęszczania pozwalającej na uzyskanie odpowiedniej zawartości wolnych przestrzeni. Wartości

średnie zawartości wolnych przestrzeni w trzech temperaturach zagęszczania przedstawiono w Tab. 8.8.

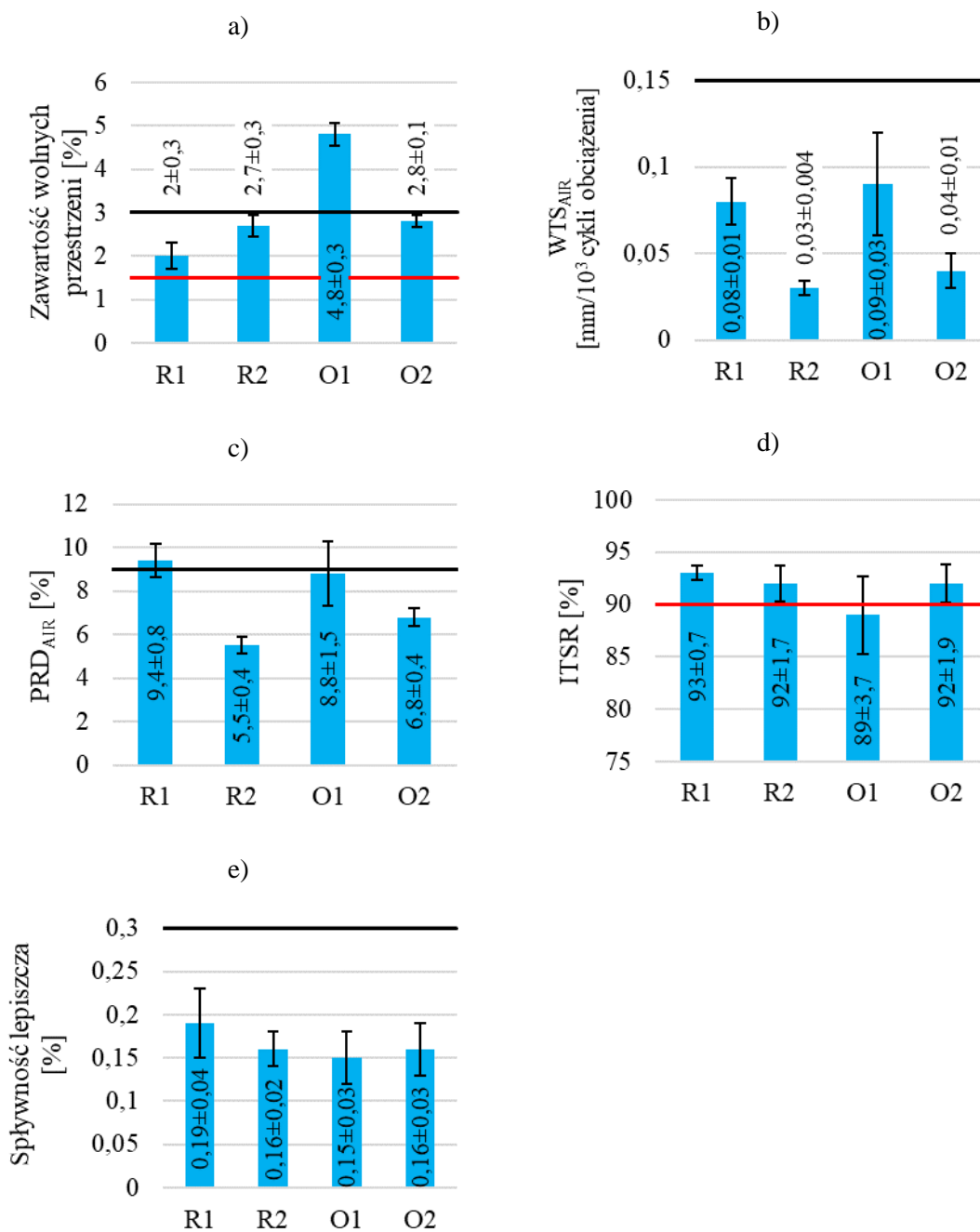
Tab. 8.8. Zawartość wolnych przestrzeni przy różnych temperaturach zagęszczania – mieszanka O2

Temperatura zagęszczania [°C]	145	155	165
Zawartość wolnych przestrzeni [%]	3,5	2,8	2,2

Wyniki zawartości wolnej przestrzeni dla mieszanki O2 wskazują na korzystny wpływ wykonanej korekty parametrów procesu modyfikacji asfaltu, dzięki czemu (zgodnie z przewidywaniami przedstawionymi w rozdziale 8.5) spełniony został warunek WT-2 2014 [170] dotyczący zawartości wolnej przestrzeni, przy temperaturze zagęszczania MMA poniżej 160°C. Próbkę mieszanki O2 zagęszczaną w temperaturze 155°C charakteryzowały się zawartością wolnych przestrzeni na poziomie 2,8 %, co jest wartością zbliżoną do uzyskanej dla mieszanki R2 (2,7 %). Niemniej jednak, mieszanka R2 zagęszczana była w niższej temperaturze (145°C), co wynika bezpośrednio z zastosowanego asfaltu i kryteriów WT-2 2014. Temperatura 145°C nie może być zastosowana do zagęszczenia mieszanki O2 ze względu na zbyt dużą zawartość wolnych przestrzeni (powyżej wartości granicznej 3 %). Natomiast zastosowanie wyższych temperatur zagęszczania mieszanki O2 (155°C i 165°C) implikowało spełnienie wymagań WT-2 2014 odnośnie zawartości wolnej przestrzeni, co pozwoliło na przystąpienie do dalszych badań. Przyjęto zatem temperaturę 155°C jako temperaturę zagęszczania mieszanki O2 w kolejnych etapach pracy.

8.7. Wyniki badań bloku podstawowego

Wyniki badań bloku podstawowego dla wszystkich wykonanych mieszanek (R1, R2, O1 i O2) oraz wymagania dla mieszanek SMA 8 S obciążonych ruchem KR3-4 według WT-2 2014 przedstawiono na Rys. 8.4. Poziomymi liniami oznaczono dolne i górne graniczne wymagania wg WT-2 2014 (o kolorach odpowiednio czerwonym i czarnym).



Rys. 8.4. Wyniki badań bloku podstawowego dla mieszanek R1, R2, O1, O2 oraz wymagania wg WT-2 2014 dla SMA 8 S KR3-4

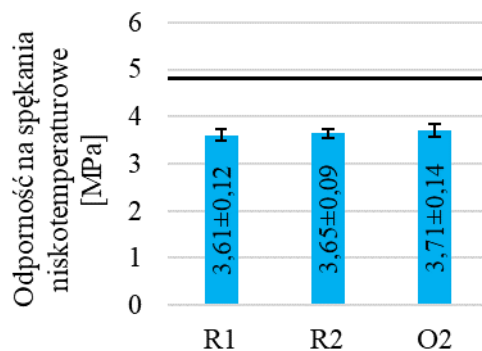
Wyniki badań bloku podstawowego dla mieszanki O2 potwierdzają możliwość wykorzystania jej do budowy warstwy ścieralnej konstrukcji nawierzchni drogowej obciążonej ruchem KR3-4. Mieszanka O2 spełniła wszystkie wymagania opisane w wytycznych WT-2 2014 dla mieszanek SMA 8 S KR3-4. Warto również zauważyć, że mieszanka O2 uzyskała korzystniejsze wartości proporcjonalnej głębokości koleiny (PRD_{AIR}) i prędkości przyrostu koleiny (WTS_{AIR}) względem mieszanki zawierającej asfalt drogowy 50/70. Satysfakcjonujące wyniki badań mieszanki O2 pozwoliły na

kontynuację badań właściwości tej mieszanki. Przystąpiono zatem do wykonania badań ujętych w ramach bloku zaawansowanego dla mieszanek O2, R1, R2.

8.8. Wyniki badań bloku zaawansowanego

8.8.1. Odporność na spękania niskotemperaturowe

Badanie odporności na spękania niskotemperaturowe wykonano zgodnie z fińską normą PANK 4302. W tym celu konieczne było zagęszczenie mieszanek O2, R1, R2 przy użyciu ubijaka Marshalla. Każda z mieszanek zagęszczana była w innej temperaturze, określonej na podstawie rodzaju asfaltu i wytycznych WT-2 2014 w przypadku mieszanek R1 i R2 (temperatura zagęszczania odpowiednio 135°C i 145°C) oraz na podstawie badań własnych dla mieszanki O2 (temperatura zagęszczania 155°C). Określone w ten sposób temperatury zagęszczania stosowano również do pozostałych badań bloku zaawansowanego. Rezultaty badań odporności na spękania niskotemperaturowe wykonanych zgodnie z normą PANK 4302 przedstawiono na Rys. 8.5. Poziomą linią koloru czarnego oznaczono górne graniczne wymaganie dotyczące odporności na spękania niskotemperaturowe.



Rys. 8.5. Odporność na spękania niskotemperaturowe mieszanek R1, R2, O2

Wyniki badań wskazują, że wszystkie mieszanki (R1, R2, O2) spełniły wymagania normy PANK 4302 (odporność na spękania niskotemperaturowe $\leq 4,8$ MPa). Tym samym stwierdzić należy, że badane mieszanki mineralno-asfaltowe charakteryzują się odpornością na spękania niskotemperaturowe zgodnie z normą PANK 4302, a modyfikacja asfaltu polimerem odpadowym nie wpłynęła negatywnie na ten parametr.

8.8.2. Propagacja pęknięcia w badaniu zginania próbki półwalcowej

Mieszanki R1, R2 i O2 zostały zagęszczane w prasie żyratorowej w celu oceny propagacji pęknięcia w badaniu zginania próbki półwalcowej. Kolejne kroki przygotowywania próbek do badań były zgodne z zapisami normy PN-EN 12697-44:2019-03 [172]. Dodatkowo przygotowano drugą partię próbek o zwiększonej głębokości nacięcia ($20 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$).

Zgodnie z normą PN-EN 12697-44:2019-03 oceny propagacji pęknięcia dokonuje się na podstawie wartości odporności na pękanie K_{Ic} . W celu jej wyznaczenia należy najpierw obliczyć wartość maksymalnego naprężenia w momencie uszkodzenia próbki posługując się wzorem:

$$\sigma_{max,i} = \frac{F_{max,i}}{D_i \cdot t_i} \quad (8.2)$$

gdzie:

$\sigma_{max,i}$ – maksymalne naprężenie w momencie uszkodzenia próbki [N/mm^2];

$F_{max,i}$ – maksymalna siła niszcząca próbkę [N];

D_i – średnica próbki [mm];

t_i – grubość próbki [mm].

Znormalizowany współczynnik intensywności naprężeń zależy od kształtu i rodzaju próbki [222]. Jego wartość może zostać wyznaczona przy użyciu metody elementów skończonych. Dla próbek półwalcowych o stosunku połowy odległości pomiędzy podporami do promienia wysokości próbki równym 0,8 znormalizowany współczynnik intensywności naprężeń przyjmuje wartość zgodnie ze wzorem:

$$Y_I = 4,782 - 1,219 \left(\frac{a}{r} \right) + 0,063 \exp \left(7,045 \left(\frac{a}{r} \right) \right) \quad (8.3)$$

gdzie:

Y_I – znormalizowany współczynnik intensywności naprężeń typu I [-];

a – głębokość nacięcia [mm];

r – promień próbki [mm].

Następnie wyznacza się odporność na pękanie dla każdej badanej próbki według wzoru:

$$K_I = \sigma_{max,i} \cdot Y_I \cdot \sqrt{\pi \cdot a} \quad (8.4)$$

gdzie:

K_I – odporność na pękanie pojedynczej próbki [N/mm^{3/2}];

$\sigma_{max,i}$ – maksymalne naprężenie podczas badania [N/mm²];

Y_I – znormalizowany współczynnik intensywności naprężeń typu I [-];

a – głębokość nacięcia próbki [mm].

Ostatnim krokiem obliczeń jest wyznaczenie średniej arytmetycznej serii próbek, która stanowi wynik końcowy odporności na pękanie K_{Ic} . Znaleźć można przykłady modyfikacji metody badawczej oceny propagacji pęknięcia [223–226]. Bazują one na zaproponowanej [227] metodzie oceny propagacji pęknięcia na podstawie krytycznej wartości całki J charakteryzującej prędkość uwalniania energii odkształcenia. Wykorzystano zatem doświadczenia innych badaczy i wyznaczono krytyczną wartość całki J korzystając ze wzoru:

$$J_c = - \left(\frac{1}{B} \right) \frac{dU}{da} \quad (8.5)$$

gdzie:

J_c – wartość krytyczna całki J [kJ/m²];

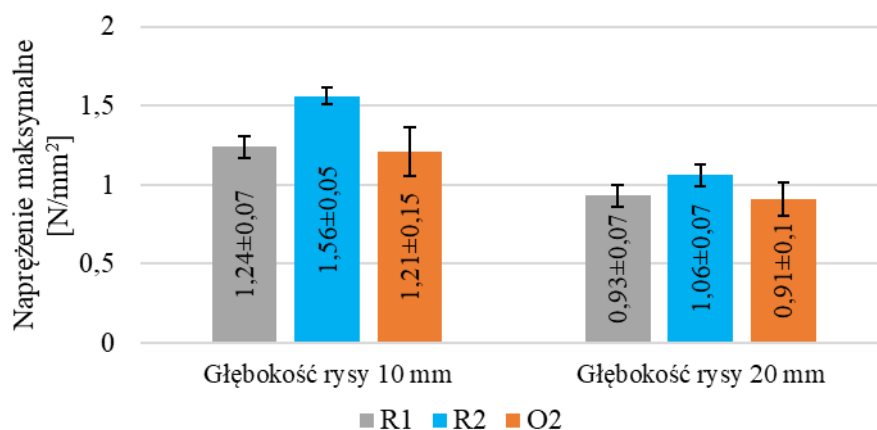
B – grubość próbki [mm];

U – energia odkształcenia do zniszczenia próbki [J];

a – głębokość nacięcia [mm];

$\frac{dU}{da}$ – zmiana energii odkształcenia ze zmianą głębokości nacięcia [mm].

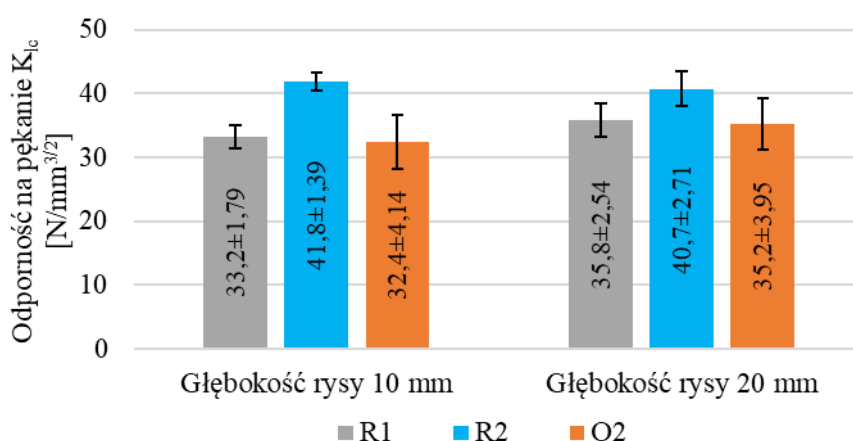
Wykonane obliczenia umożliwiły ocenę uzyskanych wyników badań zgodnie z PN-EN 12697-44:2019-03 oraz przy użyciu metody zmodyfikowanej. Uzyskane wartości naprężenia maksymalnego, odporności na pękanie, energii odkształcenia oraz wartość krytycznej całki J dla mieszanek mineralno-asfaltowych R1, R2, O2 przedstawiono na wykresach (Rys. 8.6 - Rys. 8.9).



Rys. 8.6. Napężenie maksymalne w badaniu zginania próbki półwalcowej mieszanek R1, R2, O2

Średnie wartości napężenia maksymalnego w badaniu zginania próbki półwalcowej (Rys. 8.6) wskazują na brak występowania istotnych różnic pomiędzy mieszankami R1 i O2 niezależnie od głębokości nacięcia próbek. Niemniej jednak uzyskały one znacząco niższe średnie napężenie maksymalne w porównaniu z mieszanką R2, w szczególności w przypadku próbek o głębokości rysy 10 mm. Niezależnie od rodzaju mieszanki wyższe wartości naprężeń uzyskano dla niższej głębokości rysy (10 mm).

Drugim parametrem wyznaczonym na podstawie wykonanych badań zginania próbki półwalcowej była odporność na pękanie K_{Ic} . Odporność na pękanie dla próbek o głębokości rysy 10 mm i 20 mm przedstawiono na Rys. 8.7.



Rys. 8.7. Odporność na pękanie w badaniu zginania próbki półwalcowej mieszanek R1, R2, O2

Ocena propagacji pęknięcia na podstawie wartości odporności na pękanie K_{Ic} prowadzi do wniosku, że mieszanka zawierająca asfalt PMB 45/80-55 uzyskała

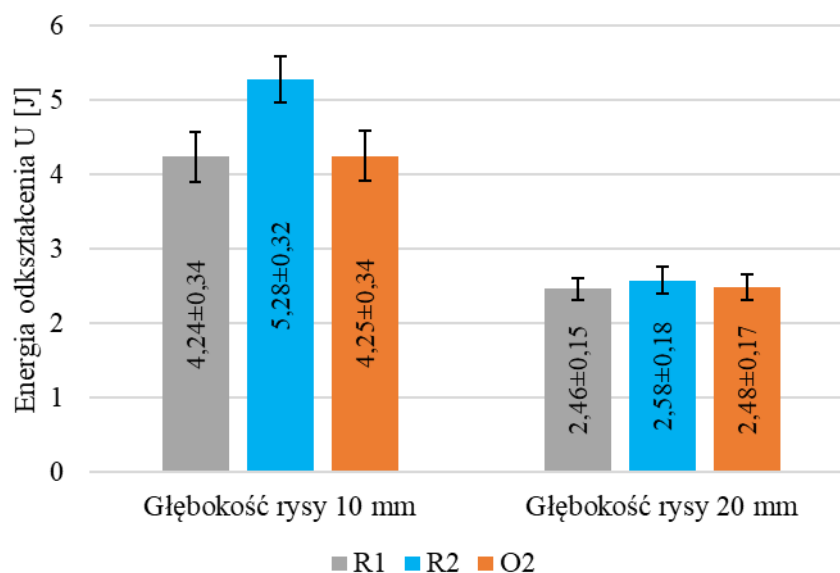
najwyższą średnią odporność na pękanie, niezależnie od głębokości nacięcia próbek. Natomiast mieszanka O2 uzyskała nieco niższe wartości średniej odporności na pękanie od mieszanki R1. Niemniej jednak są to różnice nieznaczne, a przedziały ufności średniej odporności na pękanie mieszanki O2 zawierają przedziały ufności tego parametru dla mieszanki R1. Tym samym nie można stwierdzić, że mieszanka O2 cechuje się niższą odpornością na pękanie od mieszanki R1. Wniosek ten jest tożsamy niezależnie od głębokości rysy (10 mm i 20 mm). Brak występowania różnic istotnych statystycznie pomiędzy wartościami średnimi odporności na pękanie mieszanek R1 i O2 potwierdzono wykorzystując w tym celu testy porównań wielokrotnych. Wyniki wykonanych testów Tukeya przedstawiono w Tab. 8.9.

Tab. 8.9. Parametr p-value dla testu Tukeya wyników odporności na pękanie: a) głębokość rysy 10 mm; b) głębokość rysy 20 mm

a)				b)			
Typ MMA	R1	R2	O2	Typ MMA	R1	R2	O2
R1	-	0,01	0,92	R1	-	0,16	0,96
R2	0,01	-	0,01	R2	0,16	-	0,11
O2	0,92	0,01	-	O2	0,96	0,11	-

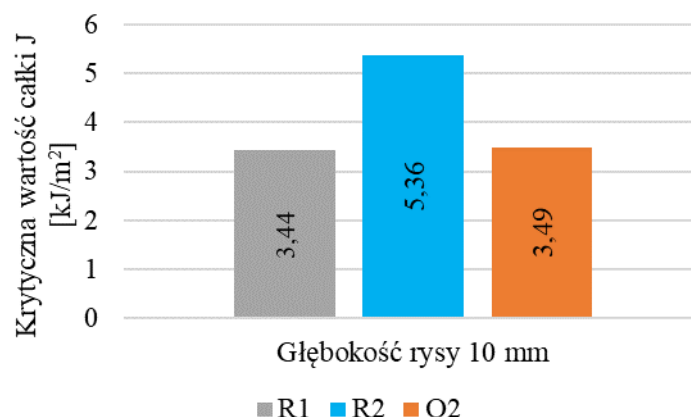
Wykonane testy porównań wielokrotnych potwierdziły brak występowania różnic istotnych statystycznie pomiędzy średnimi wartościami odporności na pękanie mieszanek R1 i O2, niezależnie od głębokości rysy. Różnice istotne statystycznie występowały pomiędzy wartościami średnimi parametru K_{Ic} dla mieszanek R2 i R1 oraz R2 i O2 przy głębokości rysy 10 mm. Natomiast dla głębokości rysy 20 mm testy porównań wielokrotnych wykazały brak występowania różnic istotnych statystycznie pomiędzy średnią odpornością na pękanie dla wszystkich porównywanych par mieszanek mineralno-asfaltowych. Wskazuje to na brak wpływu rodzaju zastosowanego asfaltu na odporność na pękanie badanych próbek MMA dla głębokości rysy 20 mm. Niemniej jednak rodzaj asfaltu miał wpływ na odporność na pękanie w przypadku głębokości rysy 10 mm, dla której mieszanka R2 zawierająca asfalt PMB 45/80-55 uzyskała istotnie wyższą średnią odporność na pękanie. Warto zauważyć, że zastosowanie w badanej mieszance SMA asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym nie spowodowało obniżenia odporności na pękanie w porównaniu z mieszanką zawierającą asfalt drogowy (50/70).

Metoda zmodyfikowana oceny propagacji pęknięcia, w celu wyznaczenia krytycznej wartości całki J, wymagała wyznaczenia energii odkształcenia (U) badanych próbek. Wyniki energii odkształcenia, uzyskane na podstawie wykonanych badań zginania próbek półwałcowych, przedstawiono na Rys. 8.8.



Rys. 8.8. Energia odkształcenia w badaniu zginania próbki półwałcowej mieszanek R1, R2, O2

Energię odkształcenia badanych mieszanek R1, R2 i O2 przy głębokościach rysy 10 mm i 20 mm wyznaczono na podstawie krzywej siły w funkcji ugięcia badanych próbek. Średnia energia odkształcenia mieszanek R1 i O2 nie różniła się istotnie niezależnie od głębokości nacięcia. Najwyższą średnią energią odkształcenia charakteryzowała się mieszanka R2, przy czym większe różnice pomiędzy średnią energią odkształcenia poszczególnych mieszanek odnotowano dla głębokości rysy 10 mm. Natomiast w przypadku głębokości rysy 20 mm różnice pomiędzy energią odkształcenia mieszanek R1, R2 i O2 można uznać za nieistotne statystycznie. Sugeruje to, że rodzaj zastosowanego asfaltu ma większy wpływ na propagację pęknięcia przy niższych głębokościach rysy. Na podstawie energii odkształcenia, zgodnie ze wzorem (8.5), wyznaczono krytyczną wartość całki J dla mieszanek R1, R2 i O2 (Rys. 8.9).

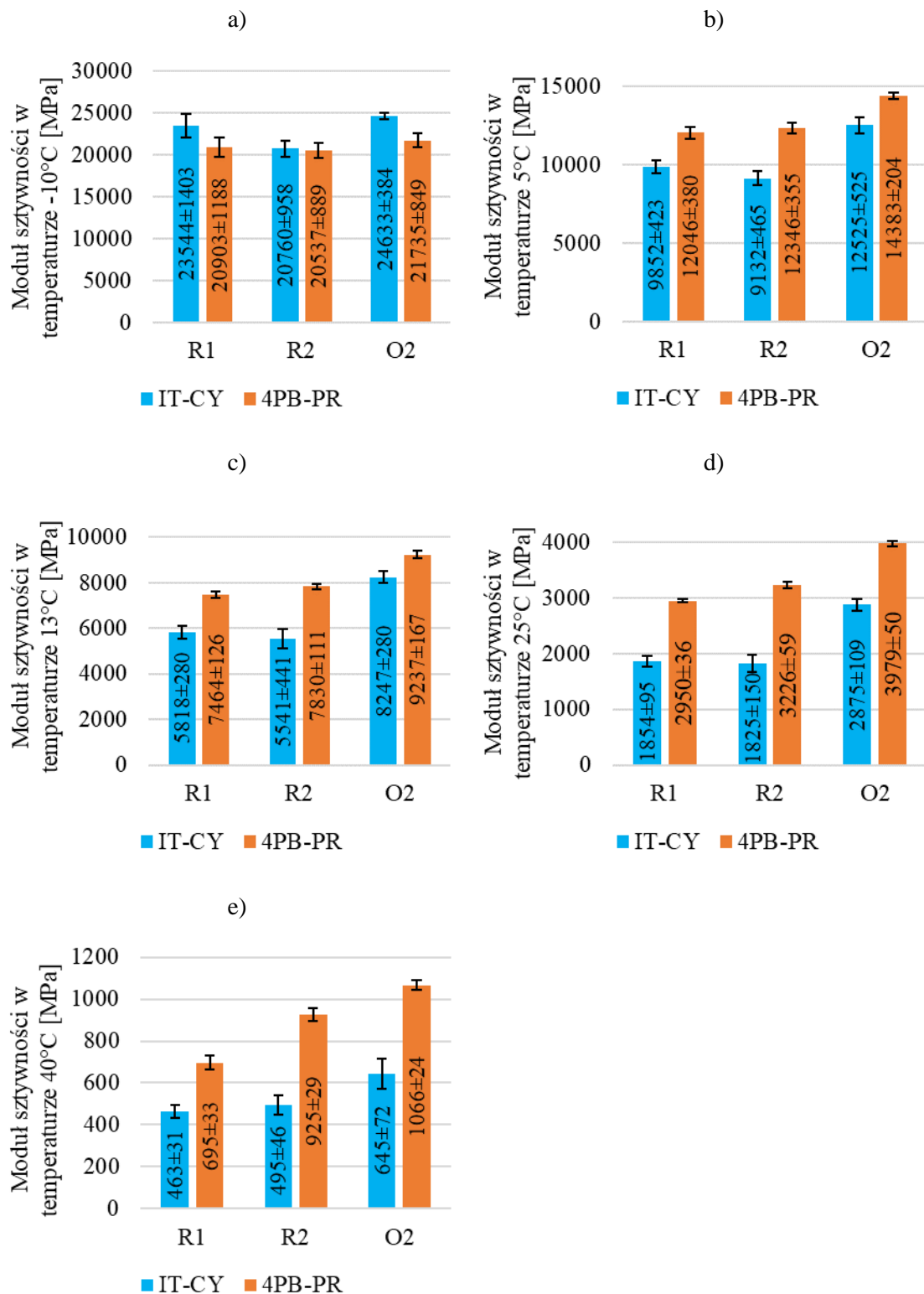


Rys. 8.9. Krytyczna wartość całki J mieszanek R1, R2, O2

Krytyczna wartość całki J potwierdza wnioski wyciągnięte na podstawie analizy odporności na pękanie K_{Ic} . Mieszanka R2 bazująca na asfalcie modyfikowanym PMB 45/80-55 charakteryzowała się najwyższą wartością krytycznej całki J, a więc była najbardziej odporna na propagację pęknięcia. Natomiast pomiędzy wynikami uzyskanymi dla mieszanek O2 i R1 odnotowano różnicę 1,5 % na korzyść mieszanki O2, co wskazuje na brak znaczącej różnicy w prędkości uwalniania energii odkształcenia tych mieszanek. Oznacza to, że zgodnie z metodą zmodyfikowaną oceny propagacji pęknięcia mieszanki O2 i R1 charakteryzują się zbliżoną odpornością na pękanie. Sugeruje to, że **zastosowanie asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym do mieszanki mastyksowo-grysowej nie obniżyło jej odporności na pękanie**, co potwierdza drugą część tezy nr 3 niniejszej rozprawy.

8.8.3. Dynamiczny moduł sztywności

Badania dynamicznego modułu sztywności mieszanek mineralno-asfaltowych R1, R2 i O2 wykonano zgodnie z normą PN-EN 12697-26+A1:2023-03 [151]. Wyniki pomiarów dynamicznego modułu sztywności, uzyskane przy zastosowaniu schematów obciążenia 4PB-PR oraz IT-CY, przedstawiono na Rys. 8.10. Wszystkie mieszanki przed zagęszczeniem próbek do badań były poddane kondycjonowaniu krótkoterminowemu zgodnie z Zał. nr 2 WT-2 2014 [170].



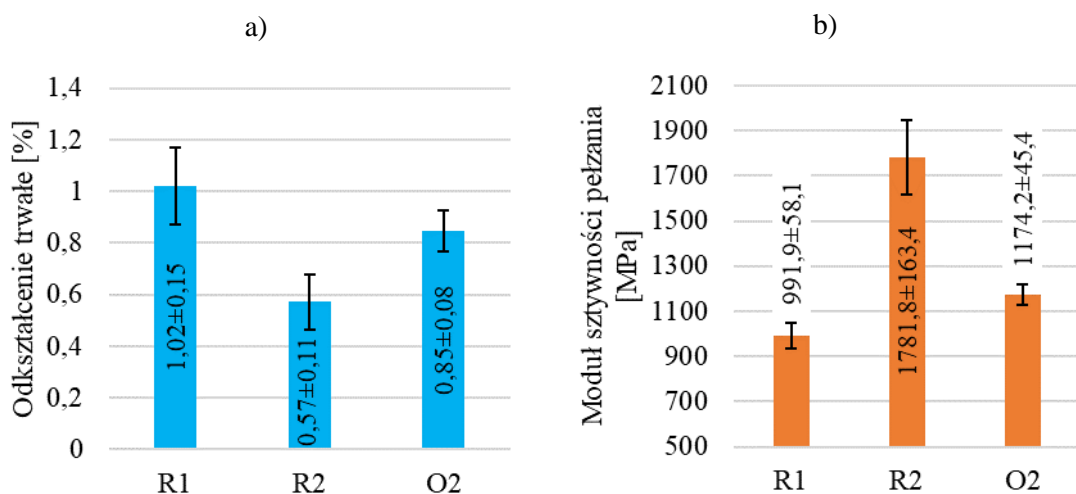
Rys. 8.10. Dynamiczny moduł sztywności mieszanek R1, R2, O2 w schematach obciążenia IT-CY oraz 4PB-PR w temperaturze: a) -10°C, b) 5°C, c) 13°C, d) 25°C, e) 40°C

Niezależnie od zastosowanego schematu obciążenia, dla każdej temperatury badania mieszanka O2 charakteryzowała się wyższą średnią wartością dynamicznego

modułu sztywności w porównaniu z mieszankami R1 i R2. Co ciekawe, w przypadku temperatury badania -10°C , w schemacie obciążenia 4PB-PR wszystkie mieszanki mineralno-asfaltowe charakteryzowały się niższą wartością dynamicznego modułu sztywności w porównaniu z wynikami uzyskanymi w schemacie obciążenia IT-CY. Natomiast dla wyższych temperatur badania uzyskano odwrotną zależność – w schemacie obciążenia 4PB-PR mieszanki charakteryzowały się wyższym dynamicznym modułem sztywności niż w schemacie obciążenia IT-CY. Uzyskanie najwyższych wartości dynamicznego modułu sztywności przez mieszankę O2 w całym zakresie temperaturowym należy uznać za korzystne, ponieważ może to pozytywnie wpływać na trwałość konstrukcji nawierzchni drogowej. Ponadto stanowi to dodatkowe potwierdzenie skuteczności i przydatności wprowadzonej korekty parametrów procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym.

8.8.4. Badanie jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym

Badania jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym zostały wykonane zgodnie z PN-EN 12697-25:2016-09 [152]. Próbkę do badań przygotowano przy użyciu prasy żyratorowej według PN-EN 12697-31:2019-03 [173]. Wyniki badań jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym przedstawiono w formie graficznej na Rys. 8.11.



Rys. 8.11. Wyniki badań jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym dla mieszanek R1, R2, O2: a) odkształcenie trwałe, b) moduł sztywności pelzania

Wyniki badań jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym wskazują, że najbardziej korzystnymi parametrami cechowała się mieszanka R2, która

charakteryzowała się najwyższą średnią wartością modułu sztywności pełzania oraz najniższą średnią wartością odkształcenia trwałego. Najmniej korzystne wyniki uzyskała natomiast mieszanka R1. Mieszanka O2, zawierająca asfalt modyfikowany odpadowym polipropylenem, charakteryzowała się korzystniejszymi parametrami w badaniu jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym w porównaniu z mieszanką R1, niemniej jednak nie tak dobrymi jak mieszanka R2. Zgodnie z normą PN-EN 12697-25:2016-09 wyniki badań jednoosiowego ściskania nie pozwalają na predykcję ilościową koleinowania, ale umożliwiają systematyzowanie i weryfikację akceptowalności stosowania różnych mieszanek. Wykonane badania potwierdziły zapisy normy – mieszanki R1, O2, R2 uzyskały identyczną kolejność pod względem wyników w badaniach jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym oraz odporności na koleinowanie.

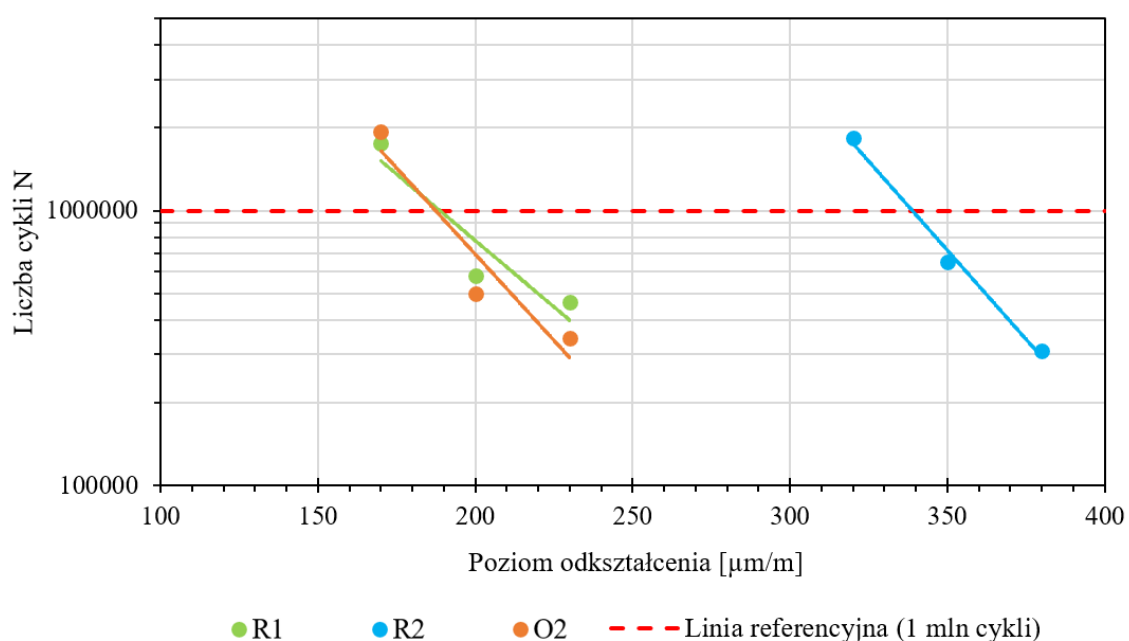
8.8.5. Odporność na zmęczenie

Mieszanki mineralno-asfaltowe przed zagęszczeniem płyt z których wycięto próbki do badań odporności na zmęczenie zostały poddane procesowi starzenia zgodnie z Zał. Nr 2 WT-2 2014 [170]. Badania odporności na zmęczenie wykonano zgodnie z normą PN-EN 12697-24:2018-08 [153] w schemacie obciążenia 4PB-PR. Poziomy odkształcenia dobrano doświadczalnie i indywidualnie dla każdej z badanych mieszanek (R1, R2, O2). Na podstawie wykonanych badań wyznaczono modele trwałości zmęczeniowej. Wzory opisujące trwałość zmęczeniową poszczególnych mieszanek mineralno-asfaltowych oraz poziom dopasowania modeli do danych empirycznych przedstawiono w Tab. 8.10.

Tab. 8.10. Modele trwałości zmęczeniowej mieszanek mineralno-asfaltowych

Typ mieszanki	Opis modelu	Współczynnik determinacji
R1	$N = 66\,742\,215,39843e^{-0,02226x}$	0,935
R2	$N = 24\,658\,814\,513,52490e^{-0,02984x}$	0,995
O2	$N = 224\,538\,929,30500e^{-0,02889x}$	0,959

Modele trwałości zmęczeniowej, zbudowane na podstawie wykonanych badań, mają przebieg wykładniczy. Co prawda norma PN-EN 12697-24:2018-08 przewiduje dopasowanie krzywych zmęczenia przy użyciu funkcji logarytmicznej, jednak użycie funkcji wykładniczych pozwoliło na uzyskanie wyższego współczynnika determinacji pomiędzy krzywymi zmęczenia a danymi wejściowymi. Wyznaczone w ten sposób charakterystyki zmęczeniowe badanych mieszanek mineralno-asfaltowych przedstawiono na Rys. 8.12. Dodatkowo poziomą, przerywaną linią koloru czerwonego zaznaczono trwałość zmęczeniową równą 1 milion cykli.



Rys. 8.12. Wykres charakterystyk trwałości zmęczeniowej mieszanek R1, R2, O2

Najwyższą trwałością zmęczeniową charakteryzowała się mieszanka R2, która uzyskała podobną liczbę cykli przy ponad 50 % wyższych wartościach odkształcenia w porównaniu do pozostałych mieszanek. Ciekawy przebieg krzywych trwałości zmęczeniowej prezentują natomiast mieszanki R1 i O2. Przy wysokich poziomach odkształcenia mieszanka R1 cechuje się wyższą trwałością zmęczeniową w porównaniu do mieszanki O2. Natomiast przy niższych poziomach odkształcenia mieszanka O2 przewyższa trwałością zmęczeniową mieszankę R1. Zatem gdyby należało wybrać spośród mieszanek R1 i O2 mieszankę o wyższej trwałości zmęczeniowej do budowy konstrukcji nawierzchni drogowej to należałoby uwzględnić wielkość odkształceń generowanych w trakcie eksploatacji nawierzchni przez ruch pojazdów. Niemniej jednak zgodnie z WT-2 2014 dla betonów asfaltowych o wysokim module sztywności trwałość

zmęczeniową określa się dla poziomu odkształcenia 130 $\mu\text{m}/\text{m}$. Zatem należy uznać, że według polskich standardów mieszanka O2 charakteryzuje się wyższą odpornością na zmęczenie w porównaniu z mieszanką R1. Oznacza to, że **zastosowanie asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym do mieszanki mastyksowo-grysowej nie spowodowało spadku trwałości zmęczeniowej**, co stanowi potwierdzenie pierwszej części tezy nr 3.

Na podstawie utworzonych modeli trwałości zmęczeniowej wyznaczono wartość odkształcenia dla której trwałość zmęczeniowa mieszanek R1 i O2 jest równa (z dokładnością do 1000 cykli obciążeniowych). Wyniki przedstawiono w Tab. 8.11.

Tab. 8.11. Poziom odkształcenia determinujący tożsame wartości trwałości zmęczeniowej mieszanek R1 i O2

Typ mieszanki	Poziom odkształcenia [$\mu\text{m}/\text{m}$]	Trwałość zmęczeniowa [ilość cykli]
R1	183	1 135 710
O2	183	1 135 620

Przy poziomie odkształceń niższym niż 183 $\mu\text{m}/\text{m}$ korzystniejsze w aspekcie trwałości zmęczeniowej byłoby zastosowanie mieszanki O2. Przy wyższych wartościach odkształcenia korzystniejszym wyborem byłaby mieszanka R1. Dodatkowo wyznaczono wielkość odkształcenia przy którym trwałość zmęczeniowa wszystkich badanych mieszanek wyniosła milion cykli obciążeniowych. Wyniki przedstawiono w Tab. 8.12.

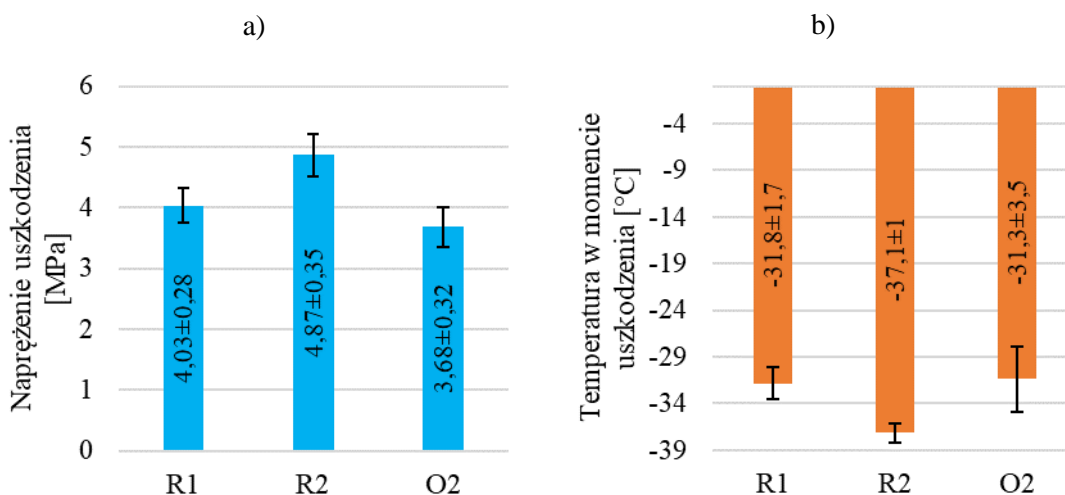
Tab. 8.12. Poziom odkształcenia mieszanek R1, R2, O2 dla trwałości zmęczeniowej równej 1 mln cykli

Typ mieszanki	R1	R2	O2
Poziom odkształcenia [$\mu\text{m}/\text{m}$]	188	338	187

Porównanie poziomu odkształcenia badanych mieszanek dla trwałości zmęczeniowej równej 1 mln cykli obciążeniowych wskazuje jednoznacznie, że mieszanka R2 zachowa trwałość zmęczeniową przy największej wielkości odkształceń spowodowanych obciążeniem ruchem pojazdów. Natomiast wyniki uzyskane dla mieszanek R1 i R2 są niemal identyczne (różnica 1 $\mu\text{m}/\text{m}$). Zatem mieszanki R1 i O2 będą w stanie zachować trwałość zmęczeniową w przybliżeniu przy takim samym poziomie odkształceń spowodowanych obciążeniem ruchem pojazdów, choć należy zaznaczyć że poziom tych odkształceń jest znacznie mniejszy niż dla mieszanki R2.

8.8.6. TSRST

Badania odporności na naprężenia termiczne mieszanek mineralno-asfaltowych, przy użyciu metody TSRST, wykonano zgodnie z PN-EN 12697-46:2020-07 [174]. Na podstawie wykonanych badań określono naprężenie uszkodzenia i temperaturę w momencie uszkodzenia. Wyniki badań odporności na naprężenia termiczne przedstawiono na Rys. 8.13.



Rys. 8.13. Odporność na naprężenia termiczne mieszanek R1, R2, O2: a) naprężenie uszkodzenia, b) temperatura w momencie uszkodzenia

Rezultaty badań wskazują, że najwyższą odpornością na naprężenia termiczne charakteryzowała się mieszanka R2. Mieszanki R1 i O2 cechowały się zbliżoną średnią temperaturą w momencie uszkodzenia próbki. Wartości średnie naprężenia uszkodzenia dla mieszanek R1 i O2 również były zbliżone. Wykonano zatem testy post-hoc w celu potwierdzenia braku występowania różnic istotnych statystycznie pomiędzy średnimi naprężeniami uszkodzenia oraz pomiędzy średnimi temperaturami w momencie uszkodzenia badanych mieszanek mineralno-asfaltowych. Wyniki testów Tukeya przedstawiono w Tab. 8.13. Czcionką koloru czerwonego zaznaczono wyniki istotne statystycznie.

Tab. 8.13. Parametr p-value dla testu Tukeya wyników badania TSRST: a) naprężenia uszkodzenia, b) temperatury w momencie uszkodzenia mieszanek R1, R2, O2

a)				b)			
Typ MMA	R1	R2	O2	Typ MMA	R1	R2	O2
R1	-	0,02	0,58	R1	-	0,06	0,66
R2	0,02	-	0,01	R2	0,06	-	0,02
O2	0,58	0,01	-	O2	0,66	0,02	-

Test porównań wielokrotnych przy poziomie błędów $\alpha = 0,05$ potwierdził brak występowania różnic istotnych statystycznie pomiędzy średnimi wartościami naprężenia uszkodzenia mieszanek R1 i O2. Nie odnotowano również różnic istotnych statystycznie pomiędzy średnimi wartościami temperatury w momencie uszkodzenia mieszanek R1 i O2. Wyniki wykonanych testów post-hoc wskazują zatem, że zastosowanie asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym nie spowodowało spadku odporności na naprężenia termiczne MMA w porównaniu z mieszanką zawierającą asfalt drogowy 50/70. Wykonane testy Tukeya potwierdziły występowanie różnic istotnych statystycznie pomiędzy średnimi wartościami temperatury w momencie uszkodzenia mieszanek R2 i O2. Ponadto różnice istotne statystycznie występowały pomiędzy średnimi wartościami naprężenia uszkodzenia mieszanek R2 i R1 oraz R2 i O2. Świadczy to o istotnym wpływie asfaltu zastosowanego w MMA na odporność na naprężenia termiczne.

8.9. Wnioski

Wykonane badania mieszanek mineralno-asfaltowych R1, R2 i O2 pozwoliły określić ich właściwości w aspekcie wymagań WT-2 2014 [170] oraz w zakresie zaawansowanych właściwości mechanicznych, klimatycznych i reologicznych. Uzyskane wyniki badań potwierdziły spełnienie przez mieszankę O2 kryteriów stawianych przez WT-2 2014 dla mieszanek SMA 8 S KR3-4. Natomiast mieszanka R1, zawierająca w składzie asfalt drogowy 50/70, nie spełniła wymagań WT-2 2014. Świadczy to o korzystnym wpływie modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym przy wybranej kombinacji czynników wejściowych na właściwości fizyko-mechaniczne wymagane przez WT-2 2014 dla SMA 8 S KR3-4. Mieszanka O2, podobnie jak mieszanki R1 i R2, spełniła wymagania normy PANK 4302 [149], dzięki czemu można uznać ją za odporną na spękania niskotemperaturowe. Badania dynamicznego modułu

sztywności wykonane zgodnie PN-EN 12697-26+A1:2023-03 [151] w schematach obciążenia IT-CY i 4PB-PR wykazały korzystnie wyższe wartości modułu sztywności mieszanki z asfaltem modyfikowanym polimerem odpadowym względem pozostałych badanych mieszanek. Odporność na naprężenia termiczne mieszanek R1 i O2 była na tym samym poziomie, co potwierdzono za pomocą testu Tukeya. Ocena propagacji pęknięcia wykonana zgodnie z normą PN-EN 12697-44:2019-03 [172] pozwoliła na stwierdzenie, że odporność na pękanie w temperaturze 0°C jest na tym samym poziomie dla mieszanek O2 i R1. Ocena odporności na pękanie za pomocą metody zmodyfikowanej pozwoliła na sformułowanie analogicznego wniosku. Badanie jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym wskazało mieszankę O2 jako mieszankę o korzystniejszych właściwościach w porównaniu z mieszanką zawierającą asfalt drogowy 50/70. Mieszanka zawierająca asfalt modyfikowany odpadowym polipropylenem charakteryzowała się również wyższą trwałością zmęczeniową w porównaniu z mieszanką R1 dla stosowanego w Polsce (wg WT-2 2014) poziomu odkształcenia 130 µm/m. Wyniki badań bloku zaawansowanego można więc uznać jako satysfakcjonujące w aspekcie właściwości uzyskanych przez mieszankę mineralno-asfaltową O2, zawierającą asfalt modyfikowany polimerem odpadowym.

8.10. Korekta składu asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym

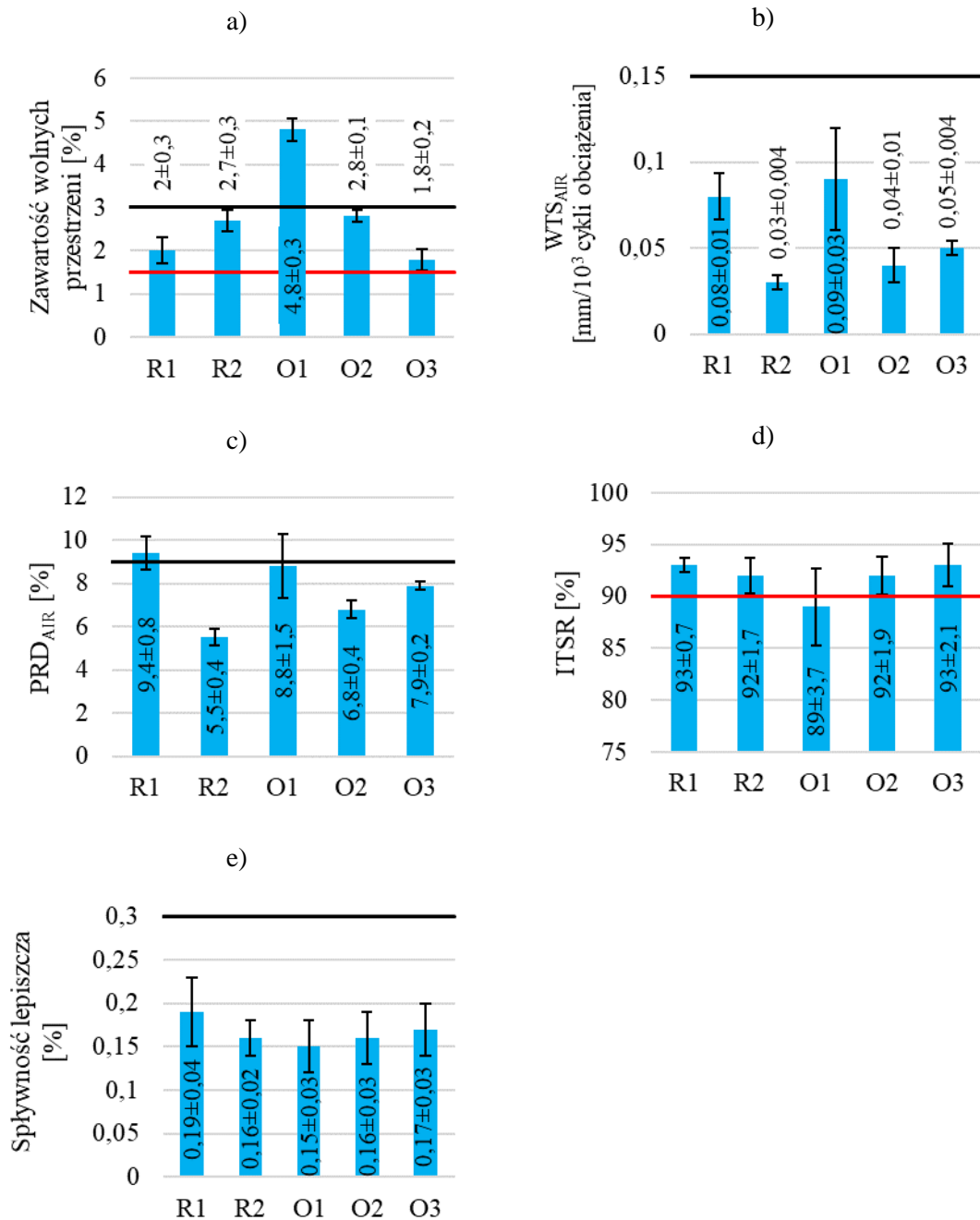
Wykonane badania MMA potwierdziły tezy nr 2 i 3 niniejszej rozprawy, co oznacza, że **zastosowanie asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym w mieszance mastyksowo-grysowej nie spowodowało obniżenia odporności na czynniki klimatyczne, trwałości zmęczeniowej oraz odporności na pękanie.** Niemniej jednak, jak wynika to z przebiegu krzywych zmęczenia, przy wartościach odkształcenia wyższych niż 183 $\mu\text{m/m}$ mieszanka R1 uzyskała wyższą odporność na zmęczenie w porównaniu z mieszanką O2. Wprowadza to niepewność co do odporności na zmęczenie mieszanki modyfikowanej odpadowym polipropylenem. W związku z tym zdecydowano się podjąć działania korygujące. W celu poprawy odporności na zmęczenie, a także dorównania właściwościom mieszance zawierającej asfalt PMB 45/80-55, postanowiono wprowadzić w procesie modyfikacji asfaltu odpadowym polipropylenem dodatkowy składnik wpływający na właściwości reologiczne asfaltu. Asfalt modyfikowany polimerem odpadowym wykorzystywany w mieszance O2 został zatem wzbogacony o niewielki dodatek kopolimeru styren-butadien-styren (dozowana ilość była mniejsza niż minimalna stosowana do produkcji asfaltów PMB). Dodatek kopolimeru w ilości 1,0 % miał w założeniu zwiększyć właściwości elastyczne asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym. Dodatek SBS może jednak podwyższyć m.in. temperaturę mięknięcia, dlatego zdecydowano na obniżenie zawartości kompatybilizatora do 0,05%, co nie powinno spowodować obniżenia kompatybilności układu asfalt-polimer ze względu na właściwości sieciujące SBS. W ten sposób powstał kolejny rodzaj asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym, któremu nadano oznaczenie kodowe OPT3. Asfalt OPT3 został wykorzystany do produkcji mieszanki mineralno-asfaltowej oznaczonej symbolem O3. Mieszanka O3 powstała w oparciu o ten sam skład co mieszanki R1, R2, O1 i O2, który został przedstawiony w rozdziale 8.2. Następnie zagęszczono próbki mieszanki O3 i poddano badaniom bloku podstawowego oraz zaawansowanego, tak jak to miało miejsce w przypadku mieszanek R1, R2 i O2.

8.11. Analiza wyników badań mieszanek mastyksowo-grysowych

8.11.1. Badania bloku podstawowego

Próbki mieszanki O3 przeznaczone do badania zawartości wolnych przestrzeni zagęszczono w temperaturze zagęszczania mieszanki O2 (155°C). Badania bloku

podstawowego pozwoliły na określenie zgodności mieszanki O3 z wymaganiami WT-2 2014 [170] dla mieszank SMA 8 S KR3-4. Wyniki badań podstawowych mieszanki O3 wraz z wymaganiami WT-2 2014 przedstawiono na Rys. 8.14. Dodatkowo w celach porównawczych zamieszczono wyniki badań mieszank R1, R2, O1, O2.



Rys. 8.14. Wyniki badań bloku podstawowego dla mieszank R1, R2, O1, O2 i O3 oraz wymagania wg WT-2 2014 dla SMA 8 S KR3-4

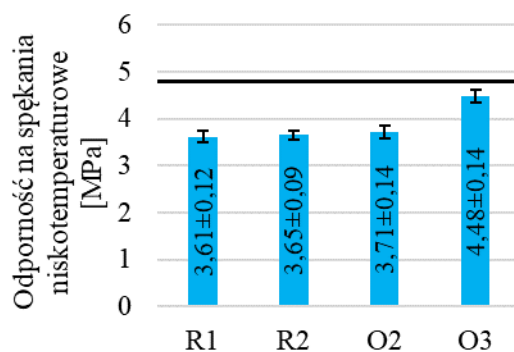
Mieszanka mineralno-asfaltowa O3 charakteryzowała się niższą zawartością wolnych przestrzeni w porównaniu do mieszanki O2. Ponadto mieszanka O3 spełniła

wymagania WT-2 2014 w aspekcie zawartości wolnych przestrzeni. Zapewne możliwe byłoby nawet obniżenie temperatury zagęszczania mieszanki O3, ponieważ podwyższona z tego powodu zawartość wolnych przestrzeni prawdopodobnie nadal znajdowałyby się w granicach określonych przez wytyczne (WT-2 2014). Zaobserwowano również wyższe wartości prędkości przyrostu koleiny (WTS_{AIR}) i proporcjonalnej głębokości koleiny (PRD_{AIR}) dla mieszanki O3 w porównaniu z mieszanką mineralno-asfaltową O2. Nie oznaczało to jednak niedopuszczenia mieszanki O3 do badań bloku zaawansowanego. Pomimo, że wprowadzona korekta składu asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym opisana w rozdziale 0 nie wpłynęła korzystnie na odporność na deformacje trwałe, to uzyskane wyniki dla mieszanki O3 mieściły się w zakresach wymaganych przez WT-2 2014. Natomiast w przypadku wrażliwości na działanie wody i mrozu mieszanka O3 uzyskała tożsamą wartość wskaźnika ITSR co mieszanka R1. Mieszanka O3 uzyskała o 1 % wyższą wartość wskaźnika ITSR niż mieszanki R2 i O2 oraz o 4 % wyższą niż mieszanka O1. Spływność lepiscza była na satysfakcjonującym poziomie dla wszystkich badanych mieszanek, niższym niż 0,3 %.

Wyniki badań potwierdzają spełnienie wymagań WT-2 2014 przez mieszankę O3. Ponadto mieszanka O3 uzyskała korzystniejsze wartości odporności na deformacje trwałe niż mieszanka zawierająca asfalt drogowy 50/70. Świadczy to o pozytywnym wpływie zastosowania asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym na właściwości mieszanki SMA 8 S KR3-4, w porównaniu z mieszanką zawierającą asfalt drogowy 50/70.

8.11.2. Badania bloku zaawansowanego

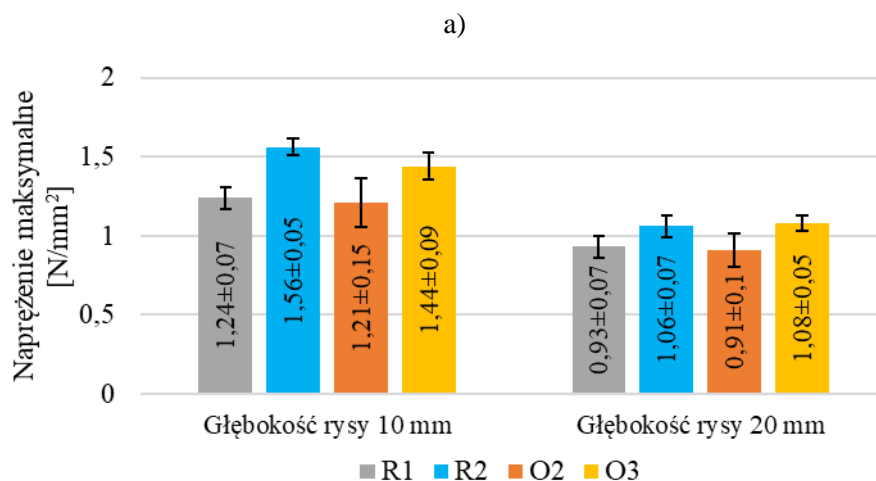
Spełnienie przez mieszankę mineralno-asfaltową O3 wymagań WT-2 2014 [170] dla mieszanek SMA 8 S KR3-4 pozwoliło na przystąpienie do badań bloku zaawansowanego. Pierwszym z wykonanych badań była odporność na spękania niskotemperaturowe wg normy PANK 4302 [149]. Wyniki badań mieszanki O3 oraz pozostałych mieszanek dla których przeprowadzono badanie odporności na spękania niskotemperaturowe przedstawiono w postaci graficznej na Rys. 8.15.

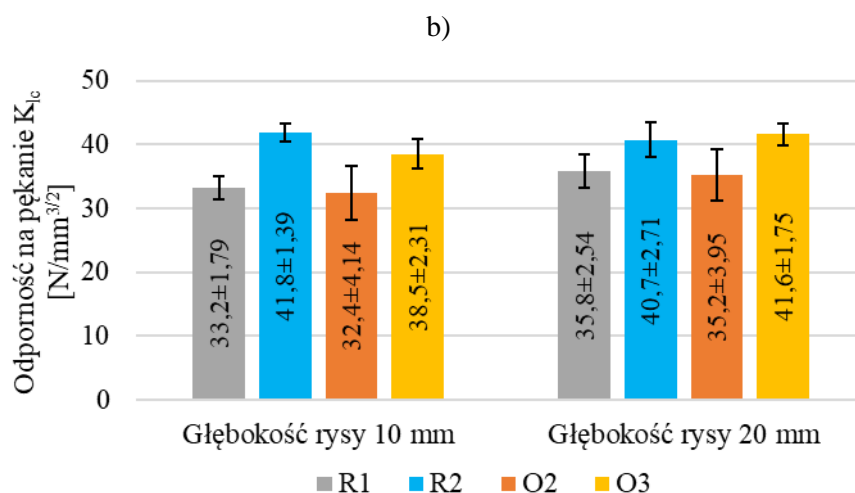


Rys. 8.15. Odporność na spękania niskotemperaturowe mieszanek R1, R2, O2 i O3

Wyniki badań wskazują, że wszystkie badane mieszanki spełniły wymagania normy PANK 4302. Tym samym mimo, że mieszanka O3 charakteryzowała się najwyższą wartością średniej wytrzymałości na pośrednie rozciąganie to można uznać ją za odporną na spękania niskotemperaturowe.

Kolejnym badaniem bloku zaawansowanego było badanie zginania próbki półwalcowej wykonane zgodnie z normą PN-EN 12697-44:2019-03 [172]. Pomiar wykonano w temperaturze 0°C przy dwóch głębokościach nacięcia (10 mm i 20 mm). Dodatkowo wykorzystanie metody zmodyfikowanej pozwoliło na wyznaczenie takich parametrów jak energia odkształcenia i wartość krytyczna całki J. Wyniki badań zginania próbki półwalcowej przedstawiono na Rys. 8.16 oraz Rys. 8.17.

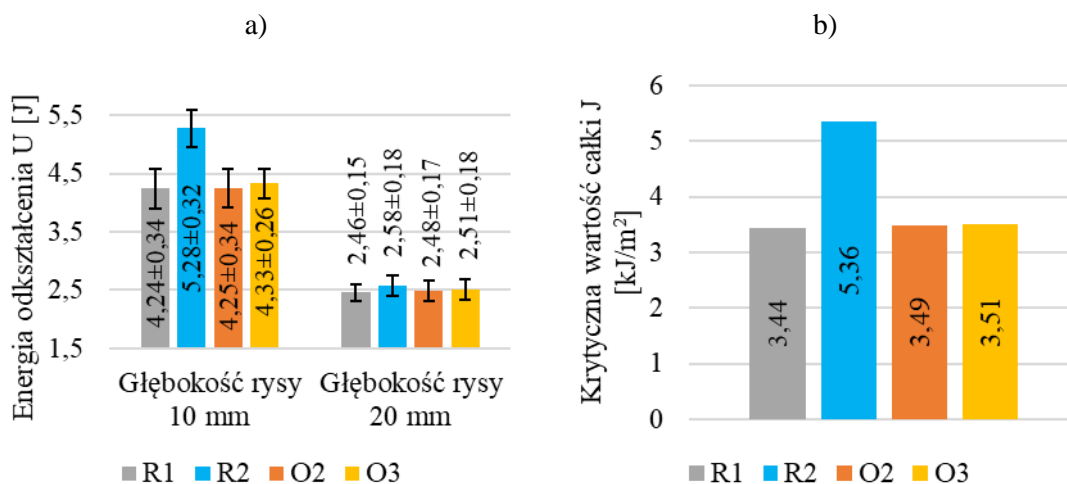




Rys. 8.16. Wyniki badań zginania próbki półwalcowej mieszanek R1, R2, O2 i O3:

a) napężenie maksymalne, b) odporność na pękanie

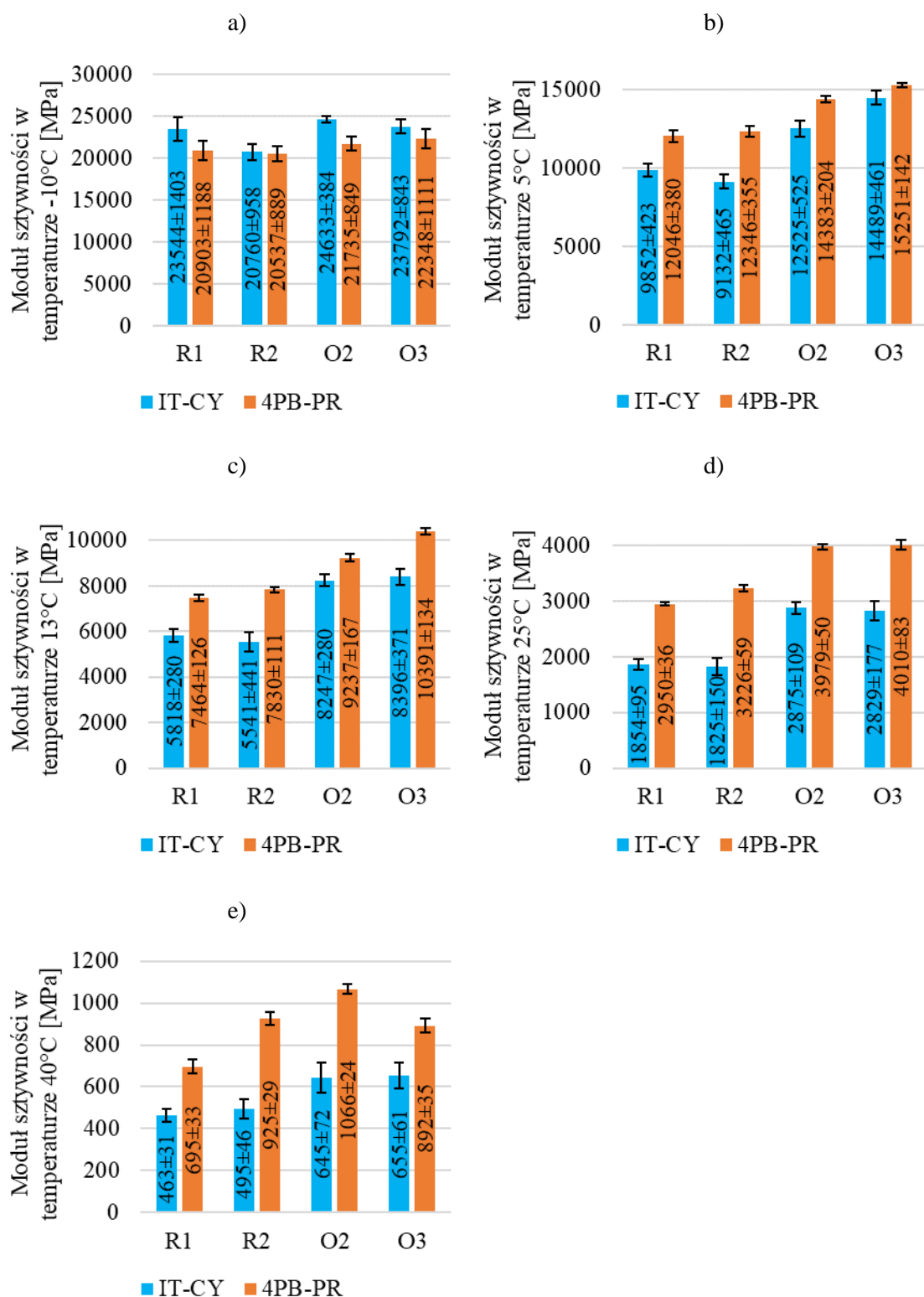
Mieszanka mineralno-asfaltowa O3 uzyskała najwyższe średnie napężenie maksymalne w badaniu zginania próbki półwalcowej przy głębokości rysy 20 mm. Natomiast dla głębokości rysy 10 mm najwyższą średnią wartością napężenia charakteryzowała się mieszanka R2. Mieszanka O3 przy obu zastosowanych w badaniu głębokościach rysy cechowała się wyższym napężeniem maksymalnym niż mieszanka R1 i O2. Zaobserwowano również korzystny wzrost odporności na pękanie wynikający z korekty składu asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym. Odporność na pękanie mieszanki O3 niezależnie od głębokości nacięcia próbek (10 mm i 20 mm) była wyższa niż dla mieszanki R1. Co ciekawe, odporność na pękanie mieszanki O3 była bardziej zbliżona do wartości uzyskiwanych dla mieszanki R2 niż R1 przy głębokości nacięcia 10 mm. Natomiast przy głębokości nacięcia 20 mm mieszanka O3 cechowała się najwyższą wartością średniej odporności na pękanie spośród wszystkich badanych mieszanek. Niemniej jednak przedziały ufności średnich wartości odporności na pękanie uzyskane dla mieszanek R2 i O3 wskazują, że dla głębokości rysy 20 mm mieszanki te nie różnią się istotnie w aspekcie analizowanej właściwości.



Rys. 8.17. Wyniki badań zginania próbki półwałcowej mieszanek R1, R2, O2 i O3: a) energia odkształcenia, b) krytyczna wartość całki J

Analiza wyników badań zginania próbki półwałcowej dla mieszanek R1, O2 i O3 dowodzi, że mieszanki te charakteryzowały się porównywalną energią odkształcenia, niezależnie od głębokości nacięcia próbek. Krytyczna wartość całki J wskazuje na podobną prędkość uwalniania energii mieszanek O3, O2 i R1. Oznacza to, że asfalty modyfikowane odpadowym polipropylenem zastosowane w mieszankach O2 i O3 spełniły część drugą tezy nr 3, zgodnie z którą **zastosowanie asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym do mieszanki mastykowo-grysowej nie obniży jej odporności na pęknięcie**. Natomiast najwyższą odpornością na pęknięcie, zgodnie z metodą zmodyfikowaną oceny propagacji pęknięcia, charakteryzowała się mieszanka R2.

Dokonano również pomiarów dynamicznego modułu sztywności dla próbek mieszanki O3. Badania wykonano w pięciu temperaturach (-10°C, 5°C, 13°C, 25°C, 40°C) w schematach obciążenia IT-CY oraz 4PB-PR, zgodnie z normą PN-EN 12697-26+A1:2023-03 [151]. Wyniki przedstawiono na Rys. 8.18, gdzie zestawiono je z wynikami pozostałych mieszanek poddanych badaniom dynamicznego modułu sztywności (R1, R2, O2).

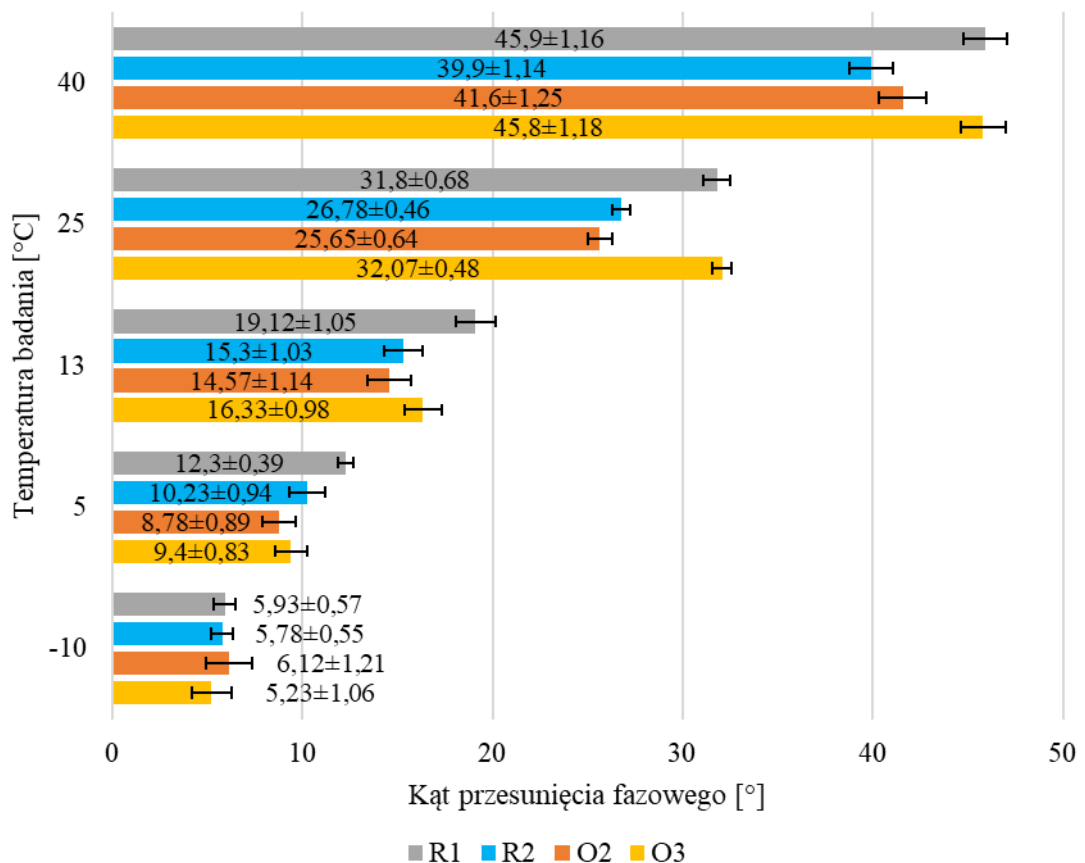


Rys. 8.18. Dynamiczny moduł sztywności mieszanek R1, R2, O2 i O3 w schematach obciążenia IT-CY oraz 4PB-PR w temperaturze a) -10°C, b) 5°C, c) 13°C, d) 25°C, e) 40°C

Średnia wartość dynamicznego modułu sztywności mieszanki O3 była wyższa niż dla mieszanki R1 niezależnie od temperatury badania i schematu obciążenia.

W porównaniu z wynikami uzyskanymi dla mieszanki R2, średni dynamiczny moduł sztywności mieszanki O3 był wyższy niezależnie od temperatury badania w przypadku zastosowania schematu obciążenia IT-CY. Natomiast dla schematu obciążenia 4PB-PR wartość średnia dynamicznego modułu sztywności mieszanki O3 była wyższa niż dla mieszanki R2 w temperaturach badania -10°C , 5°C , 13°C , 25°C . Porównując średnie wartości dynamicznego modułu sztywności mieszanek O3 i O2 można uznać, że korekta składu asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym nie wpłynęła negatywnie na dynamiczny moduł sztywności mieszanki mineralno-asfaltowej.

Na podstawie wykonanych badań dynamicznego modułu sztywności w schemacie obciążenia 4PB-PR wyznaczono także kąt przesunięcia fazowego dla mieszanek mineralno-asfaltowych R1, R2, O2, O3. Uzyskane wyniki przedstawiono w formie graficznej na Rys. 8.19.

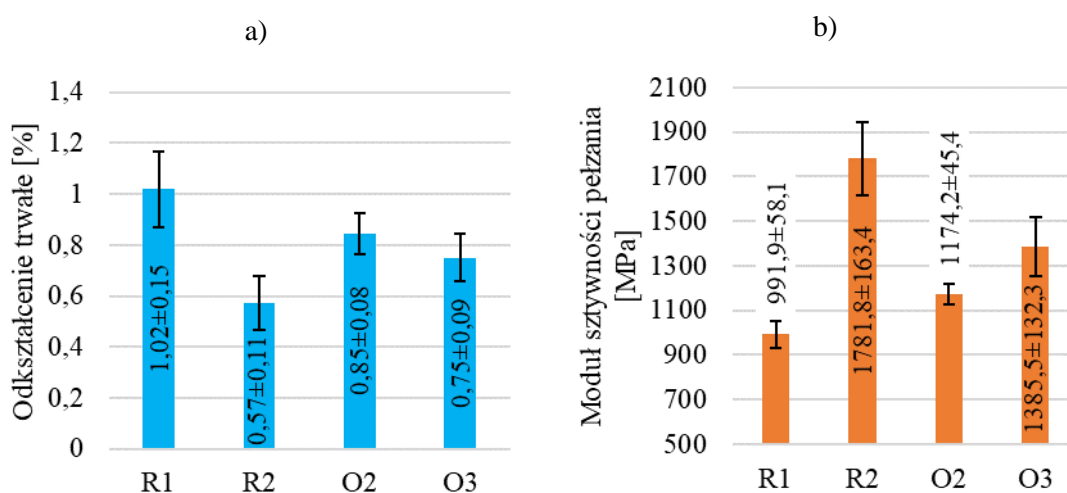


Rys. 8.19. Kąt przesunięcia fazowego na podstawie badań dynamicznego modułu sztywności w schemacie obciążenia 4PB-PR

Wartości kąta fazowego w temperaturze -10°C były zbliżone dla wszystkich mieszanek poddanych badaniu. Oznacza to, że mieszanki mineralno-asfaltowe

zawierające asfalt modyfikowany polimerem odpadowym nie wykazywały cech przeszywnienia w najniższej temperaturze badania w porównaniu z mieszankami R1 i R2. W związku z tym uznać można, że mieszanki O2 i O3 charakteryzowały się zbliżoną odpornością na pękanie w temperaturze -10°C . Kąt przesunięcia fazowego w temperaturach 5°C i 13°C dla mieszanek O2 i O3 był niższy względem wartości uzyskanych dla mieszanki R1, co świadczy o korzystnym wpływie modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym na właściwości MMA w tych temperaturach. Natomiast w temperaturach 25°C oraz 40°C kąt przesunięcia fazowego mieszanek R1 i O3 był na podobnym poziomie, a dla mieszanek R2 i O2 odnotowano najniższe wartości kąta przesunięcia fazowego.

Następnym badaniem bloku zaawansowanego było jednoosiowe ściskanie ze skrępowaniem bocznym wykonane metodą A1 wg PN-EN 12697-25:2016-09 [152]. Wyniki badań przedstawiono w formie graficznej na Rys. 8.20.



Rys. 8.20. Wyniki badań jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym mieszanek R1, R2, O2 i O3: a) odkształcenie trwałe, b) moduł sztywności pełzania

Wartości średnie odkształcenia trwałego i modułu sztywności pełzania wskazują na korzystny wpływ wprowadzonej korekty składu asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym (opisanej w rozdziale 0). Odkształcenie trwałe mieszanki O3 było niższe w porównaniu z mieszanką O2. Mieszanka O3 charakteryzowała się niższym odkształceniem trwałym także w porównaniu z mieszanką R1. Korekta składu asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym przyczyniła się do wzrostu modułu sztywności pełzania MMA. Moduł sztywności pełzania mieszanki O3 był wyższy w porównaniu

z mieszankami O2 i R1. Niemniej jednak najkorzystniejsze wyniki badań jednoosiowego ściskania ze skrepowaniem bocznym uzyskano dla mieszanki R2.

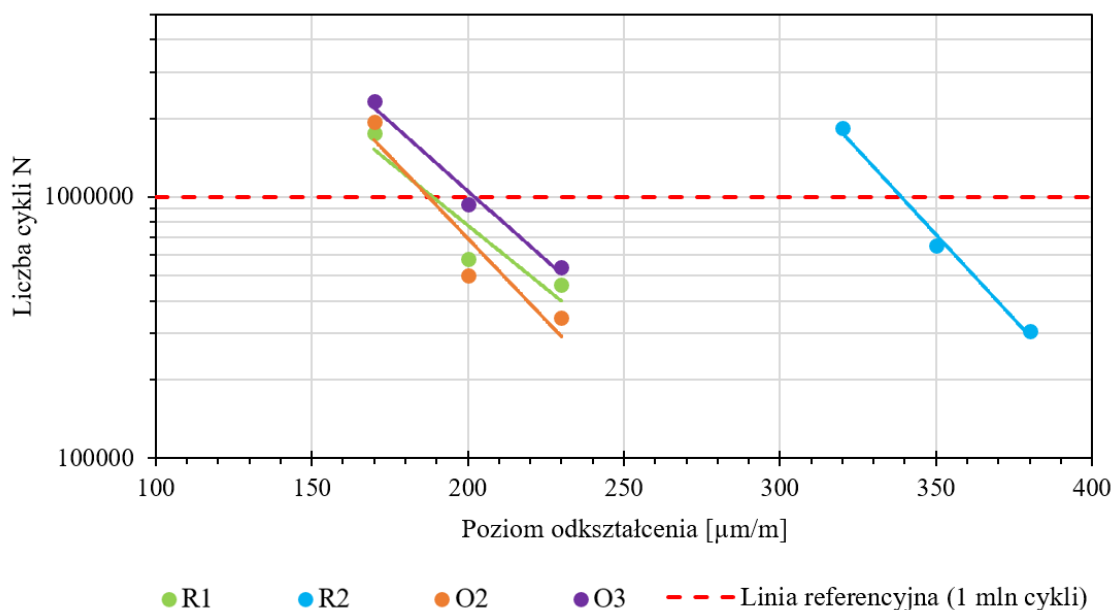
Niepewność co do trwałości zmęczeniowej przy wysokich wartościach odkształcenia ($> 183 \mu\text{m/m}$) była jednym z powodów wprowadzenia korekty składu asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym, w wyniku której powstał asfalt OPT3. Mieszanka O3, zawierająca asfalt OPT3, została poddana badaniom odporności na zmęczenie zgodnie z PN-EN 12697-24:2018-08 [153]. Uzyskane rezultaty badań pozwoliły na wyznaczenie modelu trwałości zmęczeniowej mieszanki O3. Został on opisany za pomocą wzoru:

$$N = 139\,364\,968,56052 \cdot e^{-0,02442x} \quad (8.6)$$

gdzie:

N – trwałość zmęczeniowa.

Wyniki badań odporności na zmęczenie dla mieszanki O3 oraz pozostałych, wcześniej przebadanych mieszanek przedstawiono w formie graficznej na Rys. 8.21.



Rys. 8.21. Wykres charakterystyk trwałości zmęczeniowej mieszanek R1, R2, O2 i O3

Zastosowany model trwałości zmęczeniowej dla mieszanki O3 charakteryzował się przebiegiem wykładniczym, podobnie jak modele mieszanek R1, R2, O2. Dopasowanie modelu trwałości zmęczeniowej oszacowano przy użyciu współczynnika determinacji, który dla mieszanki O3 wyniósł 0,988. Mieszanka O3 charakteryzowała się

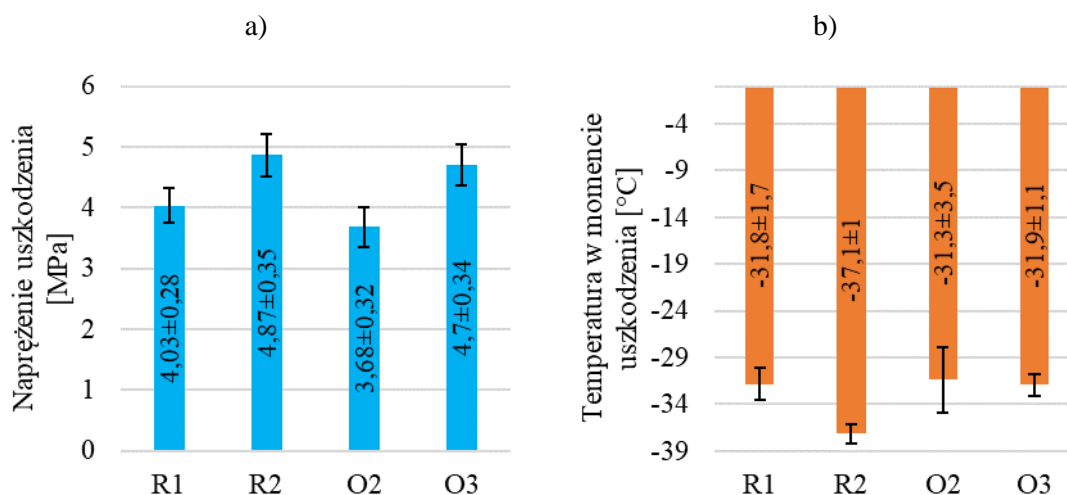
wyższą trwałością zmęczeniową względem mieszanek R1 oraz O2 przy zastosowaniu tych samych wartości kontrolowanego odkształcenia. Należy więc uznać, że korekta składu asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym przyczyniła się do poprawy odporności na zmęczenie mieszanki mineralno-asfaltowej. Niemniej jednak w aspekcie odporności na zmęczenie najkorzystniejszymi właściwościami charakteryzowała się mieszanka R2. Dodatkowo wyznaczono wartości odkształcenia dla których trwałość zmęczeniowa mieszanek mineralno-asfaltowych, poddanych badaniu odporności na zmęczenie, wynosi 1 mln cykli obciążeniowych (Tab. 8.14).

Tab. 8.14. Poziom odkształcenia mieszanek R1, R2, O2, O3 dla trwałości zmęczeniowej równej 1 mln cykli

Typ mieszanki	R1	R2	O2	O3
Poziom odkształcenia [$\mu\text{m}/\text{m}$]	188	338	187	202

Mieszanka R2 cechowała się najwyższym poziomem odkształcenia przy zachowaniu trwałości zmęczeniowej równej 1 mln cykli obciążeniowych. Korekta składu asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym miała korzystny wpływ na właściwości MMA. Mieszanka O3 uzyskała wyższą (o 8 %) wielkość odkształcenia przy tej samej trwałości zmęczeniowej w porównaniu z mieszanką O2. Ponadto mieszanka O3 charakteryzowała się o 7,4 % wyższym poziomem odkształcenia przy tej samej trwałości zmęczeniowej w porównaniu z mieszanką R1. Porównanie właściwości mieszanek O3 i R1 w aspekcie odporności na zmęczenie wskazuje, że **zastosowanie asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym do mieszanki mastyksowo-grysowej nie spowodowało spadku trwałości zmęczeniowej**, co oznacza spełnienie przez asfalt OPT3 pierwszej części tezy nr 3.

Kolejnym analizowanym parametrem była odporność na naprężenia termiczne. Badania MMA wykonano zgodnie z PN-EN 12697-46:2020-07 [174] przy użyciu metody TSRST. Wyniki badań odporności na naprężenia termiczne (naprężenie uszkodzenia i temperatura w momencie uszkodzenia) przedstawiono w formie graficznej na Rys. 8.22.



Rys. 8.22. Wyniki badań odporności na naprężenia termiczne mieszanek R1, R2, O2 i O3:
a) naprężenie uszkodzenia, b) temperatura w momencie uszkodzenia

Rezultaty badań odporności na naprężenia termiczne wskazują, że mieszanka R2 cechowała się najwyższym średnim naprężeniem uszkodzenia i najniższą średnią temperaturą w momencie uszkodzenia. Niemniej jednak mieszanka O3 uzyskała zbliżoną wartość średniego naprężenia uszkodzenia w porównaniu z mieszanką R2. Natomiast w przypadku temperatury w momencie uszkodzenia mieszanka O3 uzyskała zbliżone wyniki do mieszanek R1 i O2. W związku z tym wykorzystano testy post-hoc w celu określenia typów mieszanek dla których występowały różnice istotne statystycznie pomiędzy średnimi naprężeniami uszkodzenia oraz pomiędzy średnimi temperaturami w momencie uszkodzenia. Wyniki wykonanych testów Tukeya przedstawiono w Tab. 8.15. Wartości istotne statystycznie oznaczono czerwonym kolorem czcionki.

Tab. 8.15. Parametr p-value dla testu Tukeya wyników badania odporności na naprężenia termiczne: a) naprężenia uszkodzenia, b) temperatury w momencie uszkodzenia

a)					b)				
Typ MMA	R1	R2	O2	O3	Typ MMA	R1	R2	O2	O3
R1	-	0,03	0,75	0,08	R1	-	0,04	0,75	1,00
R2	0,03	-	0,01	0,88	R2	0,04	-	0,01	0,05
O2	0,75	0,01	-	0,02	O2	0,75	0,01	-	0,71
O3	0,08	0,88	0,02	-	O3	1,00	0,05	0,71	-

Test porównań wielokrotnych potwierdził występowanie różnic istotnych statystycznie pomiędzy średnimi naprężeniami uszkodzenia mieszanek R1 i R2, R2 i O2

oraz O2 i O3. Nie odnotowano występowania różnic istotnych statystycznie przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$ pomiędzy średnimi naprężeniami uszkodzenia mieszanki O3 i R1, O3 i R2 oraz O2 i R1. Sugeruje to, że zastosowany w MMA asfalt miał istotny wpływ na średnie naprężenie uszkodzenia w badaniu odporności na naprężenia termiczne, a wprowadzona korekta składu asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym spowodowała istotny wzrost naprężenia uszkodzenia. Test Tukeya potwierdził występowanie różnic istotnych statystycznie pomiędzy średnimi wartościami temperatury w momencie uszkodzenia mieszanki R1 i R2, R2 i O2 oraz R2 i O3. Wskazuje to, że rodzaj asfaltu w badanych mieszankach miał istotny wpływ na temperaturę w momencie uszkodzenia. Niemniej jednak korekta składu asfaltu modyfikowanego odpadowym polimerem nie spowodowała istotnej zmiany temperatury w momencie uszkodzenia. Nie odnotowano również obniżenia odporności na naprężenia termiczne mieszanki mastyksowo-grysowej przy zastosowaniu asfaltów modyfikowanych odpadowym polipropylenem OPT2 i OPT3. Rezultaty uzyskane na podstawie badania TSRST, wraz z wynikami badań odporności na działanie wody i mrozu, potwierdziły spełnienie przez mieszanki O2 i O3 tezy nr 2 niniejszej rozprawy, zgodnie z którą **asfalty modyfikowane polimerem odpadowym nie spowodowały spadku odporności na czynniki klimatyczne w mieszance mastyksowo-grysowej.**

8.12. Podsumowanie wyników badań mieszanki mineralno-asfaltowych

Wykonane badania bloku podstawowego wskazują, że możliwe jest spełnienie wymagań stawianych przez WT-2 2014 [170] dla mieszanki SMA 8 S KR3-4 przez MMA zawierające w składzie asfalt modyfikowany polimerem odpadowym. Modyfikacja asfaltu polimerem odpadowym może jednak zwiększać lepkość dynamiczną asfaltu. W związku z tym konieczne może być zagęszczanie mieszanki mineralno-asfaltowej zawierającej asfalt modyfikowany polimerem odpadowym w wyższej temperaturze niż temperatury stosowane do zagęszczania mieszanki mineralno-asfaltowych z asfaltami drogowymi i PMB. Niemniej jednak istnieje możliwość takiego doboru parametrów modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym, aby temperatura zagęszczania nie była znacznie wyższa od temperatur zagęszczania przedstawionych w WT-2 2014, co mogłoby niekorzystnie wpływać na właściwości MMA. Przy zastosowaniu odpowiedniej temperatury zagęszczania, pozwalającej na uzyskanie zawartości wolnych przestrzeni zgodnej z wymogami WT-2 2014, możliwe

jest spełnienie pozostałych wymagań WT-2 2014 dla SMA 8 S KR3-4 przez mieszankę mineralno-asfaltową zawierającą asfalt modyfikowany polimerem odpadowym. Ponadto wprowadzone korekty procesu modyfikacji jak i składu asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym przyczyniły się do uzyskania pożądanych właściwości mieszanki mineralno-asfaltowej, nie mniej korzystnych niż dla mieszanki referencyjnej zawierającej asfalt drogowy 50/70, co potwierdziły wyniki badań bloku podstawowego i zaawansowanego.

9. WNIOSKI

Wykonane badania i analizy pozwoliły na określenie przedstawionych poniżej wniosków dotyczących zastosowania odpadowych polimerów do modyfikacji właściwości asfaltów i mieszanek mineralno-asfaltowych.

WNIOSKI OGÓLNE

- Parametry procesu modyfikacji mają istotny wpływ na właściwości asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym. Optymalizacja parametrów procesu modyfikacji asfaltu polimerem odpadowym umożliwia uzyskanie lepizcza o korzystniejszych właściwościach od asfaltu bazowego, a także lepizcza ekwiwalentnego w stosunku do tradycyjnie stosowanych asfaltów modyfikowanych polimerami;
- Odpowiednio dobrany skład i parametry procesu modyfikacji asfaltu umożliwiają uzyskanie właściwości klimatycznych i reologicznych mieszanki mineralno-asfaltowej modyfikowanej polimerem odpadowym nie mniej korzystnych niż dla mieszanki mineralno-asfaltowej referencyjnej zawierającej asfalt drogowy;
- Odpowiednio dobrany skład i parametry procesu modyfikacji asfaltu umożliwiają uzyskanie korzystniejszych właściwości mechanicznych mieszanki mineralno-asfaltowej modyfikowanej polimerem odpadowym w porównaniu z mieszanką mineralno-asfaltową referencyjną zawierającą asfalt drogowy;
- Mieszanka mineralno-asfaltowa zawierająca w składzie asfalt modyfikowany polimerem odpadowym może wykazywać zwiększoną zawartość wolnych przestrzeni w porównaniu z mieszanką referencyjną zawierającą asfalt drogowy, co wynika z możliwego wzrostu lepkości dynamicznej asfaltu po modyfikacji polimerem odpadowym;
- Mieszanka mineralno-asfaltowa zawierająca w składzie asfalt modyfikowany polimerem odpadowym może spełniać wymagania WT-2 2014 dotyczące odporności na deformacje trwałe pomimo niespełnienia warunku dotyczącego maksymalnej zawartości wolnych przestrzeni;

- Spełnienie wymagań WT-2 2014 przez mieszanki O2 i O3, zawierające w składzie asfalty modyfikowane polimerami odpadowymi, potwierdza efektywność modyfikacji asfaltu drogowego 70/100 polimerem odpadowym PP.

WNIOSKI SZCZEGÓŁOWE

- Odpowiednio dobrane parametry procesu modyfikacji polimerem odpadowym są kluczowe dla uzyskania korzystnych właściwości asfaltu. Czynniki procesowe takie jak czas, temperatura i prędkość mieszania, zawartość, uziarnienie i rodzaj polimeru odpadowego, a także rodzaj asfaltu użytego do modyfikacji miały istotny wpływ na właściwości asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi takie jak temperatura mięknięcia, penetracja, lepkość dynamiczna (w temperaturze 70°C, 90°C, 135°C, 150°C), wydłużenie maksymalne w badaniu kohezji, nieodwracalna część modułu podatności w temperaturze 60°C i procentowy nawrót w temperaturze 60°C;
- Istotny statystycznie wpływ na temperaturę łamliwości wg Fraassa asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi PET i PP miały czynniki rodzaj asfaltu, rodzaj polimeru, uziarnienie polimeru. Natomiast na całkowitą energię w badaniu kohezji istotny wpływ miały temperatura i czas mieszania, rodzaj asfaltu, rodzaj i uziarnienie polimeru;
- Modyfikacja asfaltu polimerem odpadowym ze względu na brak pełnej homogeniczności wymagała użycia kompatybilizatora;
- Zawartość kompatybilizatora w asfalcie modyfikowanym odpadowym PP miała wpływ istotny statystycznie na temperaturę mięknięcia, penetrację, nawrót sprężysty, procentowy nawrót, nieodwracalną część modułu podatności w 60°C, procentowy nawrót w 60°C, sztywność pełzania w -22°C;
- Zastosowanie odpadowego PP do modyfikacji asfaltu implikowało zwiększenie zakresu plastyczności, wzrost temperatury mięknięcia, spadek penetracji, wzrost nawrotu sprężystego i procentowego nawrotu w 60°C oraz spadek nieodwracalnej części modułu podatności przy zachowaniu dobrych właściwości niskotemperaturowych;

- Modyfikacja asfaltu drogowego 70/100 polimerem odpadowym PP umożliwia uzyskanie właściwości takich jak temperatura mięknienia, penetracja, procentowy nawrót, nieodwracalna część modułu podatności, temperatura łamliwości wg Fraassa oraz sztywność pełzania zbliżonych do właściwości asfaltu PMB 45/80-55. Uzyskanie takich właściwości może nie być jednak możliwe kompleksowo dla wszystkich wymienionych właściwości jednocześnie;
- Mieszanki SMA 8 S KR3-4 modyfikowane polimerem odpadowym PP metodą „na mokro”, oznaczone symbolami O2 i O3, spełniły wszystkie wymagania stawiane przez Wytyczne Techniczne WT-2 2014, co potwierdza możliwość wykorzystania odpadowego PP do budowy dróg. Świadczy to o możliwości uzyskania ekwiwalentnego lepiszcza w stosunku do tradycyjnie stosowanych asfaltów modyfikowanych polimerami;
- Zastosowanie asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym, oznaczonych symbolem OPT2 i OPT3, nie obniżyło odporności na pękanie, odporności na czynniki klimatyczne oraz nie spowodowało spadku trwałości zmęczeniowej mieszanki mineralno-asfaltowej w porównaniu z mieszanką zawierającą asfalt drogowy 50/70;
- Odporność na pękanie K_{Ic} dla mieszanki mineralno-asfaltowej O3 była wyższa niż dla mieszanki referencyjnej R1 zawierającej asfalt drogowy niezależnie od głębokości nacięcia. Dla głębokości nacięcia równej 20 mm średnia odporność na pękanie K_{Ic} mieszanki O3 modyfikowanej odpadowym PP była porównywalna z wartościami uzyskanymi dla mieszanki R2 zawierającej asfalt PMB 45/80-55. Zastosowanie asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym OPT2 i OPT3 nie spowodowało obniżenia odporności na pękanie mieszanki mineralno-asfaltowej także według zmodyfikowanej metody oceny tej właściwości;
- Mieszanki mineralno-asfaltowe modyfikowane metodą „na mokro” przy użyciu polimeru odpadowego PP, oznaczone jako O2 i O3, charakteryzowały się wyższymi wartościami modułów sztywności w schemacie obciążenia IT-CY niż mieszanki zawierające asfalt drogowy 50/70 i PMB 45/80-55. Wykonane badania w schemacie

obciążenia 4PB-PR wykazały występowanie analogicznej zależności dla temperatur -10°C , 5°C , 13°C i 25°C . Natomiast w temperaturze 40°C najwyższe średnie wartości modułu sztywności uzyskały kolejno mieszanka O2, R2, O3, R1;

- Mieszanki mineralno-asfaltowe O2 i O3 charakteryzowały się wyższą odpornością na pełzanie w porównaniu z mieszanką referencyjną zawierającą asfalt drogowy 50/70;
- Zastosowanie asfaltów modyfikowanych odpadowym polipropylenem OPT2 i OPT3 nie spowodowało spadku odporności na naprężenia termiczne w porównaniu z mieszanką referencyjną zawierającą asfalt drogowy 50/70;
- Mieszanka modyfikowana polimerem odpadowym oznaczona symbolem O3 charakteryzowała się korzystniejszymi lub co najmniej równie korzystnymi właściwościami w porównaniu z mieszanką zawierającą asfalt drogowy 50/70, jednak dla znacznej części wykonanych badań nie była w stanie przewyższyć korzyści wynikających z zastosowania asfaltu PMB 45/80-55.

KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ

- Określenie wpływu innych polimerów odpadowych i/lub metod modyfikacji na właściwości mieszanek mineralno-asfaltowych;
- Ocena właściwości konstrukcji nawierzchni drogowej zawierającej w pakiecie warstw asfaltowych mieszankę mineralno-asfaltową z asfaltem modyfikowanym polimerami odpadowymi;
- Określenie sposobu wstępnej obróbki fizycznej i chemicznej polipropylenu w celu poprawy kompatybilności układu asfalt-polimer.

BIBLIOGRAFIA

1. Mazurek, G.: Ocena reologicznych zmian w strukturze asfaltu spowodowanych dodatkiem wosku syntetycznego F-T. *Drogownictwo*. nr 6, (2015).
2. Pakholak, R., Plewa, A., Hatalski, R.: Evaluation of selected technical properties of bitumen binders modified with SBS copolymer and crumb rubber. *Struct. Environ.* Vol. 12, (2020).
3. Pundir, A., Thakur, M.S., Mehta, V., Kumar, B., Radha: Studies on Use of Waste Plastic: A Review. *Int. J. Theor. Appl. Sci.* (2019).
4. Prasad, A.R., J, D.S.N.: Bitumen Modification with Waste Plastic and Crumb Rubber. *Int. J. Eng. Res. Technol.* 4, (2015).
5. Król, J., Radziszewski, P., Kowalski, K., Sarnowski, M., Czajkowski, P.: Laboratory and Field Investigations of Polymer and Crumb Rubber Modified Bitumen. *J. Civ. Eng. Archit.* 8, 1327–1334 (2014).
6. Iwański, M., Cholewińska, M., Mazurek, G.: Właściwości asfaltu z dodatkami modyfikującymi po procesie starzenia krótkoterminowego. *Bud. Architekt.* Vol. 13, (2014).
7. Nowakowski, K.: Wpływ dodatku THPP na wybrane właściwości fizyko-mechaniczne mieszanki SMA8. *Drogownictwo*. nr 7-8, (2018).
8. Iwański, M.: Wapno hydratyzowane wielofunkcyjnym dodatkiem zwiększającym trwałość nawierzchni SMA. *Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce* (2014).
9. Iwanski, M., Mazurek, G.: Hydrated Lime Effect on Rutting Resistance of Sma Pavements. *Roads Bridg.-Drogi Mosty*. 12, 361–383 (2013).
10. Kalantar, Z.N., Karim, M.R., Mahrez, A.: A review of using waste and virgin polymer in pavement. *Constr. Build. Mater.* 33, 55–62 (2012).
11. Swami, V., Jirge, A.: Use of waste plastic in construction of bituminous road. *Int. J. Eng. Sci. Technol. IJEST.* (2012).
12. Rajput, P.S., Yadav, R.K.: Use of Plastic Waste in Bituminous Road Construction. *Int. J. Sci. Technol. Eng.* (2016).
13. Ahmadinia, E., Zargar, M., Karim, M.R., Abdelaziz, M., Ahmadinia, E.: Performance evaluation of utilization of waste Polyethylene Terephthalate (PET) in stone mastic asphalt. *Constr. Build. Mater.* 36, 984–989 (2012).
14. Becker, Y., Méndez, M.P., Rodríguez, Y.: Polymer modified asphalt. *Vis. Tecnol.* 39–50 (2001).
15. Appiah, J.K., Berko-Boateng, V.N., Tagbor, T.A.: Use of waste plastic materials for road construction in Ghana. *Case Stud. Constr. Mater.* 6, 1–7 (2017).
16. Hınıslioğlu, S., Ağar, E.: Use of waste high density polyethylene as bitumen modifier in asphalt concrete mix. *Mater. Lett.* 58, 267–271 (2004).
17. Jooari, I.B., Giustozzi, F.: Chemical and high-temperature rheological properties of recycled plastics-polymer modified hybrid bitumen. *J. Clean. Prod.* 276, 123064 (2020).
18. Karahrodi, M.H., Jazani, O.M., Paran, S.M.R., Formela, K., Saeb, M.R.: Modification of thermal and rheological characteristics of bitumen by waste PET/GTR blends. *Constr. Build. Mater.* 134, 157–166 (2017).
19. Chavan, A.J.: Use of plastic waste in flexible pavements. *IJAIEEM* (2013).
20. Anand, R.M., S, S.: Use of Plastic Waste in Bituminous Pavement. *Int. J. ChemTech Res.* 10, 804–811 (2017).
21. Domínguez, F.J.N., García-Morales, M.: The use of waste polymers to modify bitumen. In: *Polymer Modified Bitumen*. pp. 98–135. Elsevier (2011).
22. Zieliński, K.: Wybrane sposoby modyfikacji własności reologicznych asfaltu w ujęciu historycznym. *Przegląd Bud.* R. 91, nr 11, (2020).
23. Piłat, J., Radziszewski, P.: *Nawierzchnie asfaltowe: podręcznik akademicki*. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa (2010).
24. Trzaska, E.: Dodatki i modyfikatory do asfaltów drogowych. *Nafta-Gaz*. R. 71, nr 3, (2015).
25. Gogoi, R., Biligiri, K.P. & Das, N.C.: Performance prediction analyses of styrene-butadiene rubber and crumb rubber materials in asphalt road applications | *Materials and Structures*.

26. Behnood, A., Modiri Gharehveran, M.: Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders. *Eur. Polym. J.* 112, 766–791 (2019).
27. Levulyte, L., Žuraulis, V., Sokolovskij, E.: The Research of Dynamic Characteristics of a Vehicle Driving over Road Roughness. *Eksploat. Niezawodn. - Maint. Reliab.* Levulytė L, Žuraulis V, Sokolovskij E. The research of dynamic characteristics of a vehicle driving over road roughness. *Eksploatacja*, 518-525. (2014).
28. Zhu, C., Zhang, H., Tan, B., Li, Q., Xu, F.: Evaluation on recycling effect of a novel rejuvenator combined with fresh asphalt on field-aged SBS modified asphalt by rheological and micro characteristics. *Constr. Build. Mater.* 392, 131875 (2023).
29. Wong, T.L.X., Mohd Hasan, M.R., Peng, L.C.: Recent development, utilization, treatment and performance of solid wastes additives in asphaltic concrete worldwide: A review. *J. Traffic Transp. Eng. Engl. Ed.* 9, 693–724 (2022).
30. Hunter, R.N. ed: *The Shell Bitumen Handbook*, 6th edition. Presented at the January 28 (2015).
31. Zhu, J., Birgisson, B., Kringos, N.: Polymer modification of bitumen: Advances and challenges. *Eur. Polym. J.* 54, 18–38 (2014).
32. Blazejowski, K., Wójcik-Wisniewska, M.: Nowe rozwiązania materiałowe i strukturalne podnoszące trwałość nawierzchni asfaltowych. (New material and structural solutions increasing the durability of asphalt pavements). *Drog. Road Eng.* 3, 83 (2016).
33. Robinson, H.L.: *Polymers in asphalt*. Rapra Technology Ltd., Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U.K. (2004).
34. Airey, G.D.: Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens. *Constr. Build. Mater.* 16, 473–487 (2002).
35. Khattak, M.J., Baladi, G.Y.: Fatigue and Permanent Deformation Models for Polymer-Modified Asphalt Mixtures. *Transp. Res. Rec.* 1767, 135–145 (2001).
36. Su, M.; Ding, Q.; Zhang, G.; Zhao, Q.: Study on the Properties and Morphology of Nano-ZnO Modified Asphalt Based on Molecular Dynamics and Experiments.
37. Kleiziene, R., Paliukaitė, M., Vaitkus, A.: Effect of Nano SiO₂, TiO₂ and ZnO Modification to Rheological Properties of Neat and Polymer Modified Bitumen.(2020).
38. Mazurek, G., Podsiadło, M.: Optimisation of Polymer Addition Using the Plackett-Burman Experiment Plan. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 1203, 022003 (2021).
39. Mazurek, G., Podsiadło, M., Bąk-Patyna, P.: Influence of polymer particles dispersion on selected bitumen properties. *AIP Conf. Proc.* 2928, 190001 (2023).
40. Mazurek, G., Šrámek, J., Buczyński, P.: Composition Optimisation of Selected Waste Polymer-Modified Bitumen. *Materials.* 15, 8714 (2022).
41. Majka, T.M., Ostrowski, K.A., Piechaczek, M.: Research on the Development of a Way to Modify Asphalt Mixtures with PET Recyclates. *Materials.* 16, 6258 (2023).
42. Xu, X., Chu, Y., Luo, Y., Wu, Q., Chen, X., Shu, S.: Value-Added Use of Waste PET in Rubberized Asphalt Materials for Sustainable Pavement. *Appl. Sci.* 12, 871 (2022).
43. Mazurek, G., Buczyński, P., Iwański, M., Podsiadło, M., Pypec, P., Kowalczyk, A.: Effects of the Mixing Process on the Rheological Properties of Waste PET-Modified Bitumen. *Materials.* 16, 7271 (2023).
44. Tušar, M., Kakar, M.R., Poulidakos, L.D., Pasquini, E., Baliello, A., Pasetto, M., Porot, L., Wang, D., Cannone Falchetto, A., Dalmazzo, D., Lo Presti, D., Giancontieri, G., Varveri, A., Veropalumbo, R., Viscione, N., Vasconcelos, K., Carter, A.: RILEM TC 279 WMR round robin study on waste polyethylene modified bituminous binders: advantages and challenges. *Road Mater. Pavement Des.* 24, 311–339 (2023).
45. Wang, D., Baliello, A., Poulidakos, L., Vasconcelos, K., Kakar, M.R., Giancontieri, G., Pasquini, E., Porot, L., Tušar, M., Riccardi, C., Pasetto, M., Lo Presti, D., Cannone Falchetto, A.: Rheological properties of asphalt binder modified with waste polyethylene: An interlaboratory research from the RILEM TC WMR. *Resour. Conserv. Recycl.* 186, 106564 (2022).
46. Fuqiang, D., Yunzhe, H., Xin, Y., Jingtao, S., Bei, C., Chenglin, Q.: Influence of adding compatibilizer to SBS polymer-modified asphalt on compatibility and rheological behavior. *China Pet. Process. Petrochem. Technol.* 23, 37 (2021).

47. Qian, C., Fan, W., Liang, M., Nan, G., Luo, H.: Influence of compatibilizer composition on performance of SBS modified asphalt. *AIP Conf. Proc.* 1971, 050011 (2018).
48. Aldagari, S., Kabir, S.F., Fini, E.H.: Investigating aging properties of bitumen modified with polyethylene-terephthalate waste plastic. *Resour. Conserv. Recycl.* 173, 105687 (2021).
49. Ouyang, C., Gao, Q., Shi, Y., Shan, X.: Compatibilizer in waste tire powder and low-density polyethylene blends and the blends modified asphalt. *J. Appl. Polym. Sci.* 123, 485–492 (2012).
50. Ren, S., Liu, X., Li, M., Fan, W., Xu, J., Erkens, S.: Experimental characterization of viscoelastic behaviors, microstructure and thermal stability of CR/SBS modified asphalt with TOR. *Constr. Build. Mater.* 261, 120524 (2020).
51. Lastra-González, P., Calzada-Pérez, M.A., Castro-Fresno, D., Vega-Zamanillo, Á., Indacoechea-Vega, I.: Comparative analysis of the performance of asphalt concretes modified by dry way with polymeric waste. *Constr. Build. Mater.* 112, 1133–1140 (2016).
52. Cao, W.: Study on properties of recycled tire rubber modified asphalt mixtures using dry process. *Constr. Build. Mater.* 21, 1011–1015 (2007).
53. Othman, A.M.: Impact of Polypropylene Application Method on Long-Term Aging of Polypropylene-Modified HMA. *J. Mater. Civ. Eng.* 22, 1012–1018 (2010).
54. Morawetz, H.: History of Polymer Science. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. pp. 1–30. John Wiley & Sons, Ltd (2014).
55. Jones, R.G., Wilks, E.S., Metanomski, W.V., Kahovec, J., Hess, M., Stepto, R., Kitayama, T. eds: *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature: IUPAC Recommendations 2008*. Presented at the , Cambridge (2009).
56. Ozimina, D., Madej, M.: *Tworzywa sztuczne i materiały kompozytowe*, (2010).
57. Fierascu, R.C., Fierascu, I., Matei (Brazdis), R.I., Manaila-Maximean, D.: Natural and Natural-Based Polymers: Recent Developments in Management of Emerging Pollutants. *Polymers.* 15, 2063 (2023).
58. Parisi, O.I., Curcio, M., Puoci, F.: Polymer Chemistry and Synthetic Polymers. In: Puoci, F. (ed.) *Advanced Polymers in Medicine*. pp. 1–31. Springer International Publishing, Cham (2015).
59. Nicholson, J.W., Brzeziński, J.: *Chemia polimerów*. WN-T (1996).
60. Young, R.J., Lovell, P.A.: *Introduction to Polymers*. CRC Press, Boca Raton (2013).
61. Identyfikacja tworzyw, <https://www.tworzywa.pwr.wroc.pl/pl/dydaktyka/identyfikacja-tworzyw>, dostęp: 2025/02/12.
62. Saldívar-Guerra, E., Vivaldo-Lima, E.: Introduction to Polymers and Polymer Types. In: *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. pp. 1–14. John Wiley & Sons, Ltd (2013).
63. *Principles of polymerization*. Wiley, Hoboken, N.J (2010).
64. *Poradnik Asfaltowy 2023*.
65. MODBIT HiMA 45/80-80, https://www.lotos.pl/321/p,987,c,1958/produkty/asfalty_modyfikowane_modbit/asfalty_wysokomodyfikowane, dostęp: 2024/11/08.
66. Dwivedi, P., Mishra, P.K., Mondal, M.K., Srivastava, N.: Non-biodegradable polymeric waste pyrolysis for energy recovery. *Heliyon.* 5, e02198 (2019).
67. Datta, J., Kopczyńska, P.: From polymer waste to potential main industrial products: Actual state of recycling and recovering. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 46, 905–946 (2016).
68. GUS: *Produkcja wyrobów przemysłowych w latach 2018–2022*, <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/przemysl-budownictwo-srodki-trwale/przemysl/produkcja-wyrobow-przemyslowych-w-latach-20182022,14,5.html>.
69. *Publikacje Archives - Plastics Europe PL*, <https://plasticseurope.org/pl/resources/publications/>, dostęp: 2024/11/11.
70. *Dyrektywa 94/62/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 20 grudnia 1994 r. w sprawie opakowań i odpadów opakowaniowych*. (2018).
71. *Revision of the Packaging and Packaging Waste Directive*, dostęp: 2024/12/05.

72. Recykling odpadów z tworzyw sztucznych w UE: fakty i liczby, <https://www.europarl.europa.eu/topics/pl/article/20181212STO21610/recykling-odpadow-z-tworzyw-sztucznych-w-ue-fakty-i-liczby>, dostęp: 2024/11/09.
73. Kijęński, J.A., Błędzki, A.K., Jeziórska, R., Wydawnictwo Naukowe PWN: Odzysk i recykling materiałów polimerowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa (2020).
74. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 3 września 2014 r. w sprawie wzorów oznakowania opakowań
75. Gogoi, R., Biligiri, K.P., Das, N.C.: Performance prediction analyses of styrene-butadiene rubber and crumb rubber materials in asphalt road applications. *Mater. Struct.* 49, 3479–3493 (2016).
76. Tahmoorian, F., Samali, B., Yeaman, J.: Evaluation of Structural and Thermal Properties of Rubber and HDPE for Utilization as Binder Modifier. (2018).
77. Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D., Zanzotto, L.: Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 11, 230–245 (2006).
78. Carreau, P.J., Bousmina, M., Bonniot, F.: The viscoelastic properties of polymer-modified asphalts. *Can. J. Chem. Eng.* 78, 495–503 (2000).
79. Mashaan, N.S., Rezagholilou, A.L.I., Nikraz, H., Cheqenizadeh, A.: A review on using waste polymer as additive in asphalt mixture. *Int. J. Adv. Sci. Eng. Technol. IJASEAT.* 7, (2019).
80. Attaelmanan, M., Feng, C.P., Ai, A.-H.: Laboratory evaluation of HMA with high density polyethylene as a modifier. *Constr. Build. Mater.* 25, 2764–2770 (2011).
81. Yildirim, Y.: Polymer modified asphalt binders. *Constr. Build. Mater.* 21, 66–72 (2007).
82. Australian Asphalt Pavement Association: National Asphalt Specification: Second Edition. (2004).
83. Airey, G.D.: Styrene butadiene styrene polymer modification of road bitumens. *J. Mater. Sci.* 39, 951–959 (2004).
84. Li, P., Jiang, K., Li, H.: High-Temperature Stability of Asphalt Mixture with the Influence of Styrene Butadiene Styrene. *Procedia - Soc. Behav. Sci.* 43, 842–848 (2012).
85. Kim, T.W., Baek, J., Lee, H.J., Choi, J.Y.: Fatigue performance evaluation of SBS modified mastic asphalt mixtures. *Constr. Build. Mater.* 48, 908–916 (2013).
86. Zhuang, C., Li, N., Zhao, W., Cai, C.: Effects of SBS Content on the Performance of Modified Asphalt. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 216, 012028 (2017).
87. Zhang, C., Wang, H., You, Z., Gao, J., Irfan, M.: Performance Test on Styrene-Butadiene-Styrene (SBS) Modified Asphalt Based on the Different Evaluation Methods. *Appl. Sci.* 9, 467 (2019).
88. Fuqiang Dong, Weiyu Fan, Guoming Yang, Jianming Wei, Hui Luo, Mengmeng Wu, Yuzhen Zhang: Dispersion of SBS and its Influence on the Performance of SBS Modified Asphalt. *J. Test. Eval.* 42, 1073–1080 (2014).
89. Wang, Y., Yi, H., Liang, P., Chai, C., Yan, C., Zhou, S.: Investigation on Preparation Method of SBS-Modified Asphalt Based on MSCR, LAS, and Fluorescence Microscopy. *Appl. Sci.* 12, 7304 (2022).
90. Zhang, D., Zhang, H., Shi, C.: Investigation of aging performance of SBS modified asphalt with various aging methods. *Constr. Build. Mater.* 145, 445–451 (2017).
91. Yan, C., Huang, W., Lin, P., Zhang, Y., Lv, Q.: Chemical and rheological evaluation of aging properties of high content SBS polymer modified asphalt. *Fuel.* 252, 417–426 (2019).
92. Bai, M.: Investigation of low-temperature properties of recycling of aged SBS modified asphalt binder. *Constr. Build. Mater.* 150, 766–773 (2017).
93. Hesami, S., Salmani, E.: Laboratory study of sbs polymer impact on porous asphalt fatigue. *Indian J. Fundam. Appl. Life Sci.* (2015).
94. Airey, G.: Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens*. *Fuel.* 82, 1709–1719 (2003).
95. Lu, X., Isacsson, U.: Rheological characterization of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens. *Constr. Build. Mater.* 11, 23–32 (1997).

96. Zani, L., Giustozzi, F., Harvey, J.: Effect of storage stability on chemical and rheological properties of polymer-modified asphalt binders for road pavement construction. *Constr. Build. Mater.* 145, 326–335 (2017).
97. Pérez-Lepe, A., Martínez-Boza, F.J., Attané, P., Gallegos, C.: Destabilization mechanism of polyethylene-modified bitumen. *J. Appl. Polym. Sci.* 100, 260–267 (2006).
98. Liang, M., Xin, X., Fan, W., Wang, H., Jiang, H., Zhang, J., Yao, Z.: Phase behavior and hot storage characteristics of asphalt modified with various polyethylene: Experimental and numerical characterizations. *Constr. Build. Mater.* 203, 608–620 (2019).
99. Costa, L.M.B., Silva, H.M.R.D., Peralta, J., Oliveira, J.R.M.: Using waste polymers as a reliable alternative for asphalt binder modification – Performance and morphological assessment. *Constr. Build. Mater.* 198, 237–244 (2019).
100. Liang, M., Sun, C., Yao, Z., Jiang, H., Zhang, J., Ren, S.: Utilization of wax residue as compatibilizer for asphalt with ground tire rubber/recycled polyethylene blends. *Constr. Build. Mater.* 230, 116966 (2020).
101. Fang, C., Yu, R., Zhang, Y., Hu, J., Zhang, M., Mi, X.: Combined modification of asphalt with polyethylene packaging waste and organophilic montmorillonite. *Polym. Test.* 31, 276–281 (2012).
102. Padhan, R.K., Sreeram, A.: Enhancement of storage stability and rheological properties of polyethylene (PE) modified asphalt using cross linking and reactive polymer based additives. *Constr. Build. Mater.* 188, 772–780 (2018).
103. Attaelmanan, M., Feng, C.P., Ai, A.-H.: Laboratory evaluation of HMA with high density polyethylene as a modifier. *Constr. Build. Mater.* 25, 2764–2770 (2011).
104. Hu, C., Lin, W., Partl, M., Wang, D., Yu, H., Zhang, Z.: Waste packaging tape as a novel bitumen modifier for hot-mix asphalt. *Constr. Build. Mater.* 193, 23–31 (2018).
105. Ho, S., Church, R., Klassen, K., Law, B., MacLeod, D., Zanzotto, L.: Study of recycled polyethylene materials as asphalt modifiers. *Can. J. Civ. Eng.* 33, 968–981 (2006).
106. Almeida, A., Capitão, S., Bandeira, R., Fonseca, M., Picado-Santos, L.: Performance of AC mixtures containing flakes of LDPE plastic film collected from urban waste considering ageing. *Constr. Build. Mater.* 232, 117253 (2020).
107. Punith, V.S., Veeraragavan, A.: Behavior of Asphalt Concrete Mixtures with Reclaimed Polyethylene as Additive. *J. Mater. Civ. Eng.* 19, 500–507 (2007).
108. Giri, J.P., Panda, M., Sahoo, U.C.: Performance of Bituminous Mixes Containing Treated Recycled Concrete Aggregates and Modified by Waste Polyethylene. *J. Mater. Civ. Eng.* 30, 04018184 (2018).
109. Moghadas Nejad, F., Azarhoosh, A., Hamed, G.H.: Effect of high density polyethylene on the fatigue and rutting performance of hot mix asphalt – a laboratory study. *Road Mater. Pavement Des.* 15, 746–756 (2014).
110. Nouali, M., Derriche, Z., Ghorbel, E., Chuanqiang, L.: Plastic bag waste modified bitumen a possible solution to the Algerian road pavements. *Road Mater. Pavement Des.* 21, 1713–1725 (2020).
111. Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L.: Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3, e1700782 (2017).
112. Dubois, C.J., Brown, H., Serrat, C.: Case study: wet processed plastics in asphalt. In: *Transportation Research Board 99th Annual Meeting, Washington DC* (2020).
113. Appiah, J.K., Berko-Boateng, V.N., Tagbor, T.A.: Use of waste plastic materials for road construction in Ghana. *Case Stud. Constr. Mater.* 6, 1–7 (2017).
114. Schaur, A., Unterberger, S.H., Lackner, R.: Impact of molecular structure of PP on thermo-rheological properties of polymer-modified bitumen. *Constr. Build. Mater.* 287, 122981 (2021).
115. Habib, N., Kamaruddin, I., Napiyah, M., Tan, I.: Rheological Properties of Polyethylene and Polypropylene Modified Bitumen. *J. Civ. Environ. Eng.* (2010).
116. Casey, D., McNally, C., Gibney, A., Gilchrist, M.D.: Development of a recycled polymer modified binder for use in stone mastic asphalt. *Resour. Conserv. Recycl.* 52, 1167–1174 (2008).

117. Al-Haidri, H.A., Tofan, A.S.: Evaluation of modified asphalt mixtures with APP and IPP polymers by fatigue distress criteria. *Innov. Infrastruct. Solut.*
118. Angelone, S., Cauhapé Casaux, M., Borghi, M., Martinez, F.O.: Green pavements: reuse of plastic waste in asphalt mixtures. *Mater. Struct.* 49, 1655–1665 (2016).
119. Tapkın, S., Uşar, Ü., Tuncan, A., Tuncan, M.: Repeated Creep Behavior of Polypropylene Fiber-Reinforced Bituminous Mixtures. *J. Transp. Eng.* 135, 240–249 (2009).
120. Tapkın, S.: The effect of polypropylene fibers on asphalt performance. *Build. Environ.* 43, 1065–1071 (2008).
121. Tapkın, S., Çevik, A., Uşar, Ü.: Prediction of Marshall test results for polypropylene modified dense bituminous mixtures using neural networks. *Expert Syst. Appl.* 37, 4660–4670 (2010).
122. Lastra-González, P., Calzada-Pérez, M.A., Castro-Fresno, D., Vega-Zamanillo, Á., Indacochea-Vega, I.: Comparative analysis of the performance of asphalt concretes modified by dry way with polymeric waste. *Constr. Build. Mater.* 112, 1133–1140 (2016).
123. Kamada, O., Yamada, M.: Utilization of waste plastics in asphalt mixtures. *Mem. Fac. Eng. Osaka City Univ.* (2002).
124. Salazar-Beltrán, D., Hinojosa-Reyes, L., Palomino-Cabello, C., Turnes-Palomino, G., Hernández-Ramírez, A., Guzmán-Mar, J.L.: Determination of phthalate acid esters plasticizers in polyethylene terephthalate bottles and its correlation with some physicochemical properties. *Polym. Test.* 68, 87–94 (2018).
125. Taherkhani, H., Arshadi, M.R.: Investigating the mechanical properties of asphalt concrete containing waste polyethylene terephthalate. *Road Mater. Pavement Des.* 20, 381–398 (2019).
126. Baghaee Moghaddam, T., Soltani, M., Karim, M.R., Baaj, H.: Optimization of asphalt and modifier contents for polyethylene terephthalate modified asphalt mixtures using response surface methodology. *Measurement.* 74, 159–169 (2015).
127. Silva, J. de A.A. e, Rodrigues, J.K.G., Carvalho, M.W. de, Lucena, L.C. de F.L., Cavalcante, E.H.: Mechanical performance of asphalt mixtures using polymer-micronized PET-modified binder. *Road Mater. Pavement Des.* (2018).
128. Abuaddous, M., Taamneh, M.M., Rabab'ah, S.R.: The potential use of recycled polyethylene terephthalate (RPET) plastic waste in asphalt binder. *Int. J. Pavement Res. Technol.* 14, 579–587 (2021).
129. Mashaan, N.S., Chegenizadeh, A., Nikraz, H., Rezagholilou, A.: Investigating the engineering properties of asphalt binder modified with waste plastic polymer. *Ain Shams Eng. J.* 12, 1569–1574 (2021).
130. Leng, Z., Sreeram, A., Padhan, R.K., Tan, Z.: Value-added application of waste PET based additives in bituminous mixtures containing high percentage of reclaimed asphalt pavement (RAP). *J. Clean. Prod.* 196, 615–625 (2018).
131. Mashaan, N., Chegenizadeh, A., Nikraz, H.: Laboratory Properties of Waste PET Plastic-Modified Asphalt Mixes. *Recycling.* 6, 49 (2021).
132. Maharaj, R., Maharaj, C., Mahase, M.: The performance and durability of polyethylene terephthalate and crumb rubber-modified road pavement surfaces. *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.* 35, 3–22 (2019).
133. Movilla-Quesada, D., Raposeiras, A.C., Silva-Klein, L.T., Lastra-González, P., Castro-Fresno, D.: Use of plastic scrap in asphalt mixtures added by dry method as a partial substitute for bitumen. *Waste Manag.* 87, 751–760 (2019).
134. Ziari, H., Kaliji, A.G., Babagoli, R.: Laboratory evaluation of the effect of waste plastic bottle (PET) on rutting performance of hot mix asphalt mixtures. *Pet. Sci. Technol.* (2016).
135. El-Naga, I.A., Ragab, M.: Benefits of utilization the recycle polyethylene terephthalate waste plastic materials as a modifier to asphalt mixtures. *Constr. Build. Mater.* 219, 81–90 (2019).
136. Baghaee Moghaddam, T., Soltani, M., Karim, M.R., Shamshirband, S., Petković, D., Baaj, H.: Estimation of the rutting performance of Polyethylene Terephthalate modified asphalt mixtures by adaptive neuro-fuzzy methodology. *Constr. Build. Mater.* 96, 550–555 (2015).

137. Modarres, A., Hamedi, H.: Effect of waste plastic bottles on the stiffness and fatigue properties of modified asphalt mixes. *Mater. Des.* 61, 8–15 (2014).
138. Abu Abdo, A.M., Jung, S.J.: Investigation of reinforcing flexible pavements with waste plastic fibers in Ras Al Khaimah, UAE. *Road Mater. Pavement Des.* 21, 1753–1762 (2020).
139. PN-EN 1427:2015-08 - wersja polska. Asfalty i lepiszcza asfaltowe -- Oznaczanie temperatury mięknięcia -- Metoda Pierścień i Kula.
140. PN-EN 1426:2015-08 - wersja polska. Asfalty i lepiszcza asfaltowe -- Oznaczanie penetracji igłą.
141. PN-EN 12593:2015-08 - wersja polska. Asfalty i lepiszcza asfaltowe -- Oznaczanie temperatury łamliwości metodą Fraassa.
142. PN-EN 12591:2010 - wersja polska. Asfalty i lepiszcza asfaltowe -- Wymagania dla asfaltów drogowych.
143. PN-EN 13589:2018-08 - wersja polska. Asfalty i lepiszcza asfaltowe -- Oznaczanie siły rozciągania asfaltów modyfikowanych, metoda z duktylometrem.
144. PN-EN 13302:2018-06 - wersja polska. Asfalty i lepiszcza asfaltowe -- Oznaczanie lepkości dynamicznej lepiszczy asfaltowych lepkościomierzem obrotowym.
145. AASHTO T 350 - Standard Method of Test for Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR).
146. PN-EN 13632:2012 - wersja polska. Asfalty i lepiszcza asfaltowe -- Wzrokowa ocena zdyspergowania polimeru w asfaltach modyfikowanych polimerami.
147. PN-EN 13398:2017-12 - wersja polska. Asfalty i lepiszcza asfaltowe -- Oznaczanie nawrotu sprężystego asfaltów modyfikowanych.
148. PN-EN 14771:2024-01 - wersja angielska. Asfalty i lepiszcza asfaltowe -- Oznaczanie sztywności pełzania przy zginaniu -- Reometr zginanej belki (BBR).
149. PANK 4302: PANK 4302 Standard Asphalt Pavements. Low temperature resistance. Method of determining indirect tensile strength.
150. PN-EN 12697-44:2019-03 - wersja angielska. Mieszanki mineralno-asfaltowe -- Metody badań -- Część 44: Propagacja pęknięcia w badaniu zginania próbki półwalcowej.
151. PN-EN 12697-26+A1:2023-03 - wersja angielska. Mieszanki mineralno-asfaltowe -- Metody badań -- Część 26: Sztywność.
152. PN-EN 12697-25:2016-09 - wersja angielska. Mieszanki mineralno-asfaltowe -- Metody badań -- Część 25: Badanie cyklicznego ściskania.
153. PN-EN 12697-24:2018-08 - wersja angielska. Mieszanki mineralno-asfaltowe -- Metody badań -- Część 24: Odporność na zmęczenie.
154. Bichajło, L., Kołodziej, K.: Wpływ dodatku asfaltu naturalnego trynidad epure na podstawowe cechy asfaltu drogowego, (2015).
155. Trzaska, E.: Kohezja asfaltów drogowych–badanie metodą testu wahadłowego. *Nafta-Gaz.* 68, 1111--1117 (2012).
156. Gawęł, I., Kalabińska, M., Piłat, J., Wydawnictwa Komunikacji i Łączności: Asfalty drogowe. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa (2014).
157. Kalabińska, M.: Reologia asfaltów i mas mineralno-asfaltowych / Maria Kalabińska, Jerzy Piłat. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa (1982).
158. PN-EN 14023:2011 - wersja polska. Asfalty i lepiszcza asfaltowe -- Zasady klasyfikacji asfaltów modyfikowanych polimerami.
159. Trzaska, E.: Lepkość asfaltów i europejskie metody jej badania. *Nafta-Gaz.* R. 68, nr 7, 446–453 (2012).
160. AASHTO T 301 - Standard Method of Test for Elastic Recovery Test of Asphalt Materials by Means of a Ductilometer.
161. AASHTO M 332 : Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder Using Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test.
162. PN-EN 16659:2016-02 - wersja polska. Asfalty i lepiszcza asfaltowe -- Badanie cyklicznego pełzania z odprężeniem (MSCRT).
163. ASTM International - ASTM D7405-20 - Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer.

164. Lucie, B., Jan, V.: Comparison of bitumen multiple-stress creep recovery test values from the viewpoint of different test parameters. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 512, 012029 (2019).
165. Król, J.: Nowa metoda analizy mikrostruktury asfaltów modyfikowanych polimerami. *Drogi Mosty Roads Bridg.* 23–43 (2008).
166. PN-EN 12697-8:2019-01 - wersja angielska. Mieszanki mineralno-asfaltowe -- Metody badań -- Część 8: Oznaczanie zawartości wolnej przestrzeni próbek mineralno-asfaltowych.
167. PN-EN 12697-5:2019-01 - wersja angielska. Mieszanki mineralno-asfaltowe -- Metody badań -- Część 5: Oznaczanie gęstości.
168. PN-EN 12697-6:2020-07 - wersja angielska. Mieszanki mineralno-asfaltowe -- Metody badań -- Część 6: Oznaczanie gęstości objętościowej próbek mieszanki mineralno-asfaltowej.
169. PN-EN 12697-22+A1:2024-05 - wersja angielska. Mieszanki mineralno-asfaltowe -- Metody badań -- Część 22: Koleinowanie.
170. WT-2 2014 – część I - Mieszanki mineralno-asfaltowe. Wymagania Techniczne GDDKiA – Nawierzchnie asfaltowe na drogach krajowych.
171. PN-EN 12697-18:2017-07 - wersja angielska. Mieszanki mineralno-asfaltowe -- Metody badań -- Część 18: Spływność lepiszcza.
172. PN-EN 12697-44:2019-03 - wersja angielska. Mieszanki mineralno-asfaltowe -- Metody badań -- Część 44: Propagacja pęknięcia w badaniu zginania próbki półwałcowej.
173. PN-EN 12697-31:2019-03 - wersja angielska. Mieszanki mineralno-asfaltowe -- Metody badań -- Część 31: Przygotowanie próbek w prasie żyratorowej.
174. PN-EN 12697-46:2020-07 - wersja angielska. Mieszanki mineralno-asfaltowe -- Metody badań -- Część 46: Pękanie niskotemperaturowe i właściwości w badaniach osiowego rozciągania.
175. Hicks, C.R.: *Fundamental Concepts in the Design of Experiments*. Saunders College Pub. (1993).
176. Kaniewska-Sęba, A., Nestorowicz, R.: *Eksperymenty Plackett-Burman – zasady tworzenia i przykłady zastosowań w badaniach skuteczności komunikacji BTL (below-the-line)*. Mark. Rynek. (2018).
177. Gołaś, A., Czajka, I.: *Inżynierskie metody analizy numerycznej i planowanie eksperymentu* | Wydawnictwo AGH. Wydawnictwa AGH.
178. Seaver, B.L., Simpson, E.: Mail order catalog design and consumer response behavior: Experimentation and analysis. *J. Direct Mark.* 9, 8–20 (1995).
179. Plackett, R.L., Burman, J.P.: The design of optimum multifactorial experiments. *Biometrika.* 33, 305–325 (1946). <https://doi.org/10.1093/biomet/33.4.305>.
180. Livingstone, D.: *A Practical Guide to Scientific Data Analysis* | Wiley. (2009).
181. Montgomery, D.C.: *Design and analysis of experiments*. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ (2013).
182. Walsh, S.J., Borkowski, J.J.: Improved G-Optimal Designs for Small Exact Response Surface Scenarios: Fast and Efficient Generation via Particle Swarm Optimization. *Mathematics.* 10, 4245 (2022).
183. Huan, X., Jagalur, J., Marzouk, Y.: Optimal experimental design: Formulations and computations. *Acta Numer.* 33, 715–840 (2024).
184. Ushijima, T.T., Yeh, W.W.G., Wong, W.K.: Constructing robust and efficient experimental designs in groundwater modeling using a Galerkin method, proper orthogonal decomposition, and metaheuristic algorithms. *PLoS ONE.* 16, e0254620 (2021).
185. Steinberg, D.M., Hunter, W.G.: *Experimental Design: Review and Comment*. *Technometrics.* 26, 71–97 (1984).
186. Agresti, A.: *Statistical methods for the social sciences*. Pearson, Harlow, England (2014).
187. Wiktorowicz, J., Grzelak, M.M., Grzeszkiewicz-Radulska, K.: *Analiza statystyczna z IBM SPSS Statistics*. Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego (2021).
188. Miller, J., Haden, P.: *Statistical Analysis with The General Linear Model*. (2006).
189. Sokołowski, A.: *Estymacja i testowanie hipotez*. (2010).

190. Winer, B.J., Brown, D.R., Michels, K.M.: Statistical principles in experimental design. McGraw-Hill, New York (1991).
191. Games, P.A., Howell, J.F.: Pairwise Multiple Comparison Procedures with Unequal N's and/or Variances: A Monte Carlo Study. *J. Educ. Stat.* 1, 113–125 (1976).
192. Lee, S., Lee, D.K.: What is the proper way to apply the multiple comparison test? *Korean J. Anesthesiol.* 71, 353–360 (2018).
193. Howell, D.C.: Statistical methods for psychology. Thomson Wadsworth, Australia: Belmont, CA (2010).
194. Dhaka, V., Singh, S., Anil, A.G., Sunil Kumar Naik, T.S., Garg, S., Samuel, J., Kumar, M., Ramamurthy, P.C., Singh, J.: Occurrence, toxicity and remediation of polyethylene terephthalate plastics. A review. *Environ. Chem. Lett.* 20, 1777–1800 (2022).
195. Mukhiddinov, B., Tilavova, L., Sharipov, S., Akhtamov, D.: Development and properties study of a composition of polypropylene with polyethylene terephthalate. *E3S Web Conf.* 548, 05011 (2024).
196. Asfalt 70/100 unimot bitumen, <https://bitumen.unimot.pl/oferta/prodykty-asfaltowe/asfalty-drogowe/asfalt-70-100>, dostęp: 2024/12/05.
197. Mazurek, G., Iwański, M., Buczyński, P., Horodecka, R.: Influence of innovative three-element binder on permanent deformations in recycled mixtures with emulsion and foamed bitumen. *Arch. Civ. Mech. Eng.* 21, 55 (2021).
198. Tukey, J.W.: Exploratory data analysis / John W. Tukey. Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Mass (1977).
199. Poniat, R.: O wykorzystaniu wykresów pudełkowych do prezentacji danych demograficznych i o pożytku z użycia środowiska R z pakietem ggplot2. *Przeszł. Demogr. Pol.* 34, 103–120 (2014).
200. De, V.J., Paez, -Dueñas A., Cabanillas, P., Carrera, V., Cerny, R., Durand, G., Hagner, T., Lancaster, I.: European round robin tests for the Multiple Stress Creep Recovery Test and contribution to the development of the European standard test method. *ATRI.* 11 (2016).
201. Soenen, H., Blomberg, T., Pellinen, T., Laukkanen, O.-V.: The multiple stress creep-recovery test: a detailed analysis of repeatability and reproducibility. *Road Mater. Pavement Des.* 14, 2–11 (2013).
202. Król, J., Matraszek, K.: Właściwości wysokotemperaturowe lepiszczy asfaltowych w badaniu cyklicznego pełzania z odprężeniem (MSCR). *Drogownictwo.* nr 10, 321–324 (2012).
203. Liu, H., Zeiada, W., Al-Khateeb, G.G., Ezzet, H., Shanableh, A., Samarai, M.: Analysis of MSCR test results for asphalt binders with improved accuracy. *Mater. Struct.* 54, 92 (2021).
204. Engel, R., Vidal, A., Papirer, E., Grosmanin, J.: Synthesis and thermal stability of bitumen–polymer ionomers. *J. Appl. Polym. Sci.* 43, 227–236 (1991).
205. M, Y.B., Müller, A.J., Rodriguez, Y.: Use of rheological compatibility criteria to study SBS modified asphalts. *J. Appl. Polym. Sci.* 90, 1772–1782 (2003).
206. Haynes, W.M. ed: CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Boca Raton (2014).
207. Radziszewski, P., Kowalski, K.J., Król, J.B., Sarnowski, M., Piłat, J.: Quality assessment of bituminous binders based on the viscoelastic properties: Polish experience. *J. Civ. Eng. Manag.* 20, 111–120 (2014).
208. Kabir M.S., King W.B.: Validity of Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test for DOTD Asphalt Binder Specification. Louisiana Transportation Research Center, Baton Rouge (2017).
209. AASHTO R 92 - Standard Practice for Evaluating the Elastic Behavior of Asphalt Binders Using the Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test, (2018).
210. AASHTO T 313 - Standard Method of Test for Determining the Flexural Creep Stiffness of Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR).
211. ASTM International - ASTM D6648-08 (2016) - Standard Test Method for Determining the Flexural Creep Stiffness of Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR).
212. Boby, J.: Application of desirability function for optimizing the performance characteristics of carbonitrided bushes. *Int. J. Ind. Eng. Comput.* 4, 305–314 (2013).

213. WT-1 Kruszywa do mieszanek mineralno-asfaltowych i powierzchniowych utwaleń na drogach krajowych, (2014).
214. PN-EN 1097-6:2022-07 - wersja angielska. Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw -- Część 6: Oznaczanie gęstości ziarn i nasiąkliwości.
215. PN-EN 1097-7:2023-04 - wersja angielska. Badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw -- Część 7: Oznaczanie gęstości wypełniacza -- Metoda piknometryczna.
216. PN-EN 15326+A1:2010 - wersja polska. Asfalty i lepiszcza asfaltowe -- Pomiar gęstości i gęstości względnej -- Metoda z zastosowaniem piknomietru z korkiem kapilarnym.
217. PN-C-81551:1982 - Oznaczanie gęstości wyrobów lakierowych i farb graficznych.
218. ISO 60:2023. Plastics — Determination of apparent density of material that can be poured from a specified funnel.
219. Radziszewski, P.: Analiza możliwości wykorzystania kruszyw polodowcowych z rejonu Polski północno-wschodniej w konstrukcjach nawierzchni asfaltowej dla ruchu ciężkiego i bardzo ciężkiego (KR5 – KR6) z uwzględnieniem kategorii ruchu KR1 – KR4 oraz nawierzchni asfaltowych o wydłużonym okresie trwałości zmęczeniowej, (2010).
220. Sybilski, i inni: Weryfikacja i uaktualnienie metody badawczej wodoodporności z cyklem zamrażania mieszanek mineralno-asfaltowych.
221. Terrel, R.L., Al-Swailmi, S.: The role of pessimum voids concept in understanding moisture damage to asphalt concrete mixtures. *Transp. Res. Rec.* (1993).
222. I.L. Lim, I.W. Johnson, S.K. Choi: Stress intensity factors for semi-circular specimens under three-point bending. *Eng. Fract. Mech.* Vol. 44, s. 363-382 (1993).
223. Ahmad, M., Bairgi, B.K., Khan, Z.H., Tarefder, R.A.: Evaluation of the fracture resistance of asphalt concrete mixes including the effect of anisotropy. *Int. J. Pavement Res. Technol.* 13, 121–128 (2020).
224. Szydłowski, C., Judycki, J.: Badania odporności na pękanie mieszanek mineralno-asfaltowych na próbkach półwałcowych. *Drogownictwo*.
225. Elseifi, M.A., Mohammad, L.N., Ying, H., Cooper III, S.: Modeling and evaluation of the cracking resistance of asphalt mixtures using the semi-circular bending test at intermediate temperatures. *Road Mater. Pavement Des.* 13, 124–139 (2012).
226. Li, X.-J., Marasteanu, M.O.: Using Semi Circular Bending Test to Evaluate Low Temperature Fracture Resistance for Asphalt Concrete. *Exp. Mech.* 50, 867–876 (2010).
227. Wu, Z., Mohammad, L., Wang, L., Mull, M.: Fracture Resistance Characterization of Superpave Mixtures Using the Semi-Circular Bending Test. *J. ASTM Int.* 2, 1–15 (2005).

WYKAZ RYSUNKÓW

Rys. 3.1. Podział technologiczny polimerów [61]	22
Rys. 3.2. Przetwórstwo tworzyw sztucznych według zastosowań w Unii Europejskiej w 2022 roku [69]	25
Rys. 3.3. Ilość odpadów z tworzyw sztucznych wyprodukowana i poddana recyklingowi w Unii Europejskiej w latach 2011 – 2021. Opracowanie własne na podstawie [72]	26
Rys. 3.4. Kody recyklingu tworzyw sztucznych z podziałem kolorystycznym: czerwony - niebezpieczny; żółty - względnie bezpieczny; zielony - bezpieczny w użyciu	27
Rys. 3.5. Wzory oznakowania których można użyć do oznaczenia opakowań z PET wg Rozporządzenia Ministra Środowiska [74]	28
Rys. 3.6. Zagospodarowanie odpadów tworzyw sztucznych w 2022 roku w a) Unii Europejskiej, b) Polsce [69]	29
Rys. 3.7. Zagospodarowanie pokonsumenckich odpadów tworzyw sztucznych w 2022 roku w Polsce, opracowanie własne na podstawie [69]	30
Rys. 3.8. Udziały poszczególnych typów tworzyw sztucznych pokonsumenckich wytworzonych w Polsce w 2022 roku w strumieniu odpadów tworzyw sztucznych pochodzących z: a) selektywnej zbiórki odpadów, b) odpadów komunalnych zmieszanych [69]	31
Rys. 3.9. Zawartość poszczególnych typów polimerów w strumieniu tworzyw sztucznych stałych odpadów komunalnych w Stanach Zjednoczonych. Opracowanie własne na podstawie [112]	36
Rys. 4.1. Plan pracy – algorytm postępowania	46
Rys. 4.2. Aparat do pomiaru temperatury mięknienia wykorzystany do badań	50
Rys. 4.3. Aparatura testowa wykorzystana do badań penetracji (z lewej), przykładowe próbki do badań (z prawej)	51
Rys. 4.4. Aparatura testowa wykorzystana do określenia temperatury łamliwości wg Fraassa (z lewej), próbka asfaltu przygotowana do badania (z prawej)	52
Rys. 4.5. Duktylometr wykorzystany do badania kohezji (z lewej), przykładowa próbka (z prawej)	53
Rys. 4.6. Lepkościomierz	54
Rys. 4.7. Reometr dynamicznego ścinania [TA Instruments Discovery HR-2]	57
Rys. 4.8. Mikroskop fluorescencyjny. Stanowisko rejestracji mikrostruktury lepischerzy	58
Rys. 4.9. Przykładowe próbki podczas badania nawrotu sprężystego	59
Rys. 4.10. Aparat BBR (z lewej), przykładowe próbki w trakcie przygotowania (z prawej)	60
Rys. 4.11. Aparatura testowa wykorzystana do wyznaczenia zawartości wolnych przestrzeni .	61
Rys. 4.12. Badanie odporności na koleinowanie	62
Rys. 4.13. Prasa wytrzymałościowa do określenia wytrzymałości na pośrednie rozciąganie próbek z zestawu suchego i mokrego (ITSR)	63
Rys. 4.14. Propagacja pęknięcia w badaniu zginania próbki półwalcowej. Próbka przed badaniem (po lewej) i po badaniu (po prawej)	65
Rys. 4.15. Dynamiczny moduł sztywności w schemacie IT-CY (z lewej) i 4PB-PR (z prawej)	66
Rys. 4.16. Badanie jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym (aparatura testowa - z lewej, schemat obciążenia – z prawej)	67
Rys. 4.17. Badanie odporności próbek na naprężenia termiczne metodą TSRST (aparatura testowa - z lewej, schemat obciążenia – z prawej)	68
Rys. 6.1. Wykorzystany w pracy polimer z recyklingu a) płatki PET b) płatki PP	88
Rys. 6.2. Stanowisko do modyfikacji asfaltu (1 – urządzenie termostatujące, 2 – zbiornik z cyrkulacją czynnika termostatującego, 3 – tachometr)	92
Rys. 6.3. Temperatura mięknienia asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi	94
Rys. 6.4. Penetracja asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi	97
Rys. 6.5. Indeks penetracji asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi	99
Rys. 6.6. Temperatura łamliwości wg Fraassa asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi	100

Rys. 6.7. Wydłużenie maksymalne asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi w badaniu kohezji w temperaturze 10°C	103
Rys. 6.8. Całkowita energia odkształcenia asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi w badaniu kohezji w temperaturze 10°C	104
Rys. 6.9. Energia kohezji asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi w temperaturze 10°C	105
Rys. 6.10. Lepkość dynamiczna asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi w temperaturze a) 70°C, b) 90°C, c) 135°C, d) 150°C.....	107
Rys. 6.11. Nieodwracalna część modułu podatności w badaniu MSCR w czterech temperaturach (50°C, 60°C, 70°C, 80°C).....	111
Rys. 6.12. Procentowy nawrót w badaniu MSCR w czterech temperaturach (50°C, 60°C, 70°C, 80°C).....	112
Rys. 6.13. Procentowy nawrót w funkcji nieodwracalnej części modułu podatności przy wartości naprężenia 3,2 kPa w temperaturze 58°C	113
Rys. 6.14. Wybrane przykłady mikrostruktury asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi nr a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5, f) 6, g) 7, h) 8, asfaltów modyfikowanych polimerami PMB i) 45/80-55, j) 25/55-60, k) 25/55-80, l) 45/80-65, oraz asfaltu modyfikowanego polimerami z dodatkiem gumy j) 45/80-55 CR	117
Rys. 6.15. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu temperatury mięknięcia asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi	121
Rys. 6.16. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu penetracji asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi	122
Rys. 6.17. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu lepkości dynamicznej w temperaturze 70°C asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi.....	123
Rys. 6.18. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu lepkości dynamicznej w temperaturze 90°C asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi.....	124
Rys. 6.19. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu lepkości dynamicznej w temperaturze 135°C asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi.....	125
Rys. 6.20. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu lepkości dynamicznej w temperaturze 150°C asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi.....	126
Rys. 6.21. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu procentowego nawrotu przy naprężeniu 3,2 kPa w temperaturze 60°C asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi	127
Rys. 6.22. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu nieodwracalnej części modułu podatności przy naprężeniu 3,2 kPa w temperaturze 60°C asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi	128
Rys. 6.23. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu wydłużenia maksymalnego w badaniu kohezji asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi	129
Rys. 6.24. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu energii całkowitej w badaniu kohezji asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi.....	130
Rys. 6.25. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu energii kohezji asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi	131
Rys. 6.26. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu temperatury łamliwości wg Fraassa asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi	132
Rys. 6.27. Rezultaty poszukiwania optymalnych parametrów procesu modyfikacji asfaltu polimerami odpadowymi	138
Rys. 6.28. Porównanie właściwości asfaltów w zakresie temperatury mięknięcia i penetracji w 25°C	141
Rys. 7.1. Temperatura mięknięcia asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu).....	147
Rys. 7.2. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu temperatury mięknięcia asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)	149
Rys. 7.3. Penetracja asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)	151

Rys. 7.4. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu penetracji asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu).....	153
Rys. 7.5. Temperatura łamliwości wg Fraassa asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)	154
Rys. 7.6. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu temperatury łamliwości wg Fraassa asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)	156
Rys. 7.7. Nawrót sprężysty asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)	157
Rys. 7.8. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu nawrotu sprężystego asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu).....	159
Rys. 7.9. Nieodwracalna część modułu podatności przy naprężeniu ścinającym 3,2 kPa w czterech temperaturach badania (50°C, 60°C, 70°C, 80°C) asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu).....	161
Rys. 7.10. Procentowy nawrót przy naprężeniu ścinającym 3,2 kPa w czterech temperaturach badania (50°C, 60°C, 70°C, 80°C) asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu).....	163
Rys. 7.11. Procentowy nawrót w funkcji nieodwracalnej części modułu podatności przy naprężeniu ścinającym 3,2 kPa w temperaturze 58°C dla asfaltów modyfikowanych polimerem według drugiego planu eksperymentu oraz asfaltów PMB 45/80-55, 20/30 i 70/100	165
Rys. 7.12. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu nieodwracalnej części modułu podatności w temperaturze 60°C przy naprężeniu ścinającym 3,2 kPa asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)	168
Rys. 7.13. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu procentowego nawrotu w temperaturze 60°C przy naprężeniu ścinającym 3,2 kPa asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu).....	170
Rys. 7.14. Sztywność pełzania S(60) w trzech temperaturach (-10°C, -16°C, 22°C) asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu).....	172
Rys. 7.15. Parametr m po 60 s badania w trzech temperaturach (-10°C, -16°C, 22°C) asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu).....	174
Rys. 7.16. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu temperatury odpowiadającej S(60) = 300 MPa dla asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)	177
Rys. 7.17. Wykres Pareto efektów standaryzowanych modelu sztywności pełzania S(60) w temperaturze -22°C asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)	179
Rys. 7.18. Wizualizacja poszukiwań rozwiązań optymalnych	184
Rys. 8.1. Skład ramowy mieszanki mineralnej i krzywa uziarnienia.....	190
Rys. 8.2. Wyniki badań bloku podstawowego dla mieszanek R1, R2, O1 wraz z wymaganiami WT-2 2014 dla SMA 8 S KR3-4	192
Rys. 8.3. Zależność pomiędzy temperaturą mięknięcia a lepkością dynamiczną w 135°C dla wybranych asfaltów drogowych i PMB	196
Rys. 8.4. Wyniki badań bloku podstawowego dla mieszanek R1, R2, O1, O2 oraz wymagania wg WT-2 2014 dla SMA 8 S KR3-4	201
Rys. 8.5. Odporność na spękania niskotemperaturowe mieszanek R1, R2, O2.....	202
Rys. 8.6. Naprężenie maksymalne w badaniu zginania próbki półwalcowej mieszanek R1, R2, O2.....	205
Rys. 8.7. Odporność na pękanie w badaniu zginania próbki półwalcowej mieszanek R1, R2, O2	205
Rys. 8.8. Energia odkształcenia w badaniu zginania próbki półwalcowej mieszanek R1, R2, O2	207
Rys. 8.9. Krytyczna wartość całki J mieszanek R1, R2, O2	208
Rys. 8.10. Dynamiczny moduł sztywności mieszanek R1, R2, O2 w schematach obciążenia IT-CY oraz 4PB-PR w temperaturze: a) -10°C, b) 5°C, c) 13°C, d) 25°C, e) 40°C .	209

Rys. 8.11. Wyniki badań jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym dla mieszanek R1, R2, O2: a) odkształcenie trwałe, b) moduł sztywności pełzania.....	210
Rys. 8.12. Wykres charakterystyk trwałości zmęczeniowej mieszanek R1, R2, O2	212
Rys. 8.13. Odporność na naprężenia termiczne mieszanek R1, R2, O2: a) naprężenie uszkodzenia, b) temperatura w momencie uszkodzenia.....	214
Rys. 8.14. Wyniki badań bloku podstawowego dla mieszanek R1, R2, O1, O2 i O3 oraz wymagania wg WT-2 2014 dla SMA 8 S KR3-4.....	218
Rys. 8.15. Odporność na spękania niskotemperaturowe mieszanek R1, R2, O2 i O3	220
Rys. 8.16. Wyniki badań zginania próbki półwalcowej mieszanek R1, R2, O2 i O3: a) naprężenie maksymalne, b) odporność na pękanie.....	221
Rys. 8.17. Wyniki badań zginania próbki półwalcowej mieszanek R1, R2, O2 i O3: a) energia odkształcenia, b) krytyczna wartość całki J.....	222
Rys. 8.18. Dynamiczny moduł sztywności mieszanek R1, R2, O2 i O3 w schematach obciążenia IT-CY oraz 4PB-PR w temperaturze a) -10°C, b) 5°C, c) 13°C, d) 25°C, e) 40°C ..	223
Rys. 8.19. Kąt przesunięcia fazowego na podstawie badań dynamicznego modułu sztywności w schemacie obciążenia 4PB-PR.....	224
Rys. 8.20. Wyniki badań jednoosiowego ściskania ze skrępowaniem bocznym mieszanek R1, R2, O2 i O3: a) odkształcenie trwałe, b) moduł sztywności pełzania	225
Rys. 8.21. Wykres charakterystyk trwałości zmęczeniowej mieszanek R1, R2, O2 i O3	226
Rys. 8.22. Wyniki badań odporności na naprężenia termiczne mieszanek R1, R2, O2 i O3: a) naprężenie uszkodzenia, b) temperatura w momencie uszkodzenia.....	228

WYKAZ TABEL

Tab. 3.1. Powszechnie występujące polimery syntetyczne. Wybrane właściwości i zastosowania	23
Tab. 3.2. Typowe właściwości fizyczne polimerów elastomerowych	23
Tab. 3.3. Produkcja tworzyw sztucznych w Polsce w latach 2018 – 2022 [68]	24
Tab. 3.4. Rezultaty modyfikacji asfaltów i MMA polimerami PE, PP, PET	42
Tab. 5.1. Przykładowe generatory planów Placketta-Burmana [179, 180].....	72
Tab. 5.2. Macierz planu eksperymentu Placketta-Burmana.....	73
Tab. 5.3. Plan centralny kompozycyjny	74
Tab. 5.4. Drugi plan eksperymentu – plan centralny kompozycyjny zmodyfikowany za pomocą algorytmu „G-optymalne”	76
Tab. 6.1. Podstawowa charakterystyka polimerów PET i PP (na podstawie [194, 195, 56]).....	88
Tab. 6.2. Wybrane właściwości zastosowanych w pracy asfaltów drogowych	89
Tab. 6.3. Zmienne niezależne planu eksperymentu Placketta-Burmana.....	90
Tab. 6.4. Plan eksperymentu Placketta-Burmana	91
Tab. 6.5. Analiza ANOVA temperatury mięknięcia asfaltów	95
Tab. 6.6. Wartości p-value dla testu G-H wyników badania temperatury mięknięcia	96
Tab. 6.7. Podział na grupy jednorodne na podstawie testu G-H dla temperatury mięknięcia ...	96
Tab. 6.8. Analiza ANOVA temperatury łamliwości asfaltów	101
Tab. 6.9. Wartości p-value dla testu G-H wyników badania temperatury łamliwości.....	101
Tab. 6.10. Podział na grupy jednorodne na podstawie testu G-H dla temperatury łamliwości wg Fraassa	101
Tab. 6.11. Analiza ANOVA lepkości dynamicznej asfaltów	108
Tab. 6.12. Podział na grupy jednorodne obiektu testowego lepkość dynamiczna w 70°C.....	109
Tab. 6.13. Podział na grupy jednorodne obiektu testowego lepkość dynamiczna w 90°C.....	109
Tab. 6.14. Podział na grupy jednorodne obiektu testowego lepkość dynamiczna w 135°C.....	109
Tab. 6.15. Podział na grupy jednorodne obiektu testowego lepkość dynamiczna w 150°C.....	110
Tab. 6.16. Wyniki oceny zdyspersgowania polimerów w asfaltach modyfikowanych polimerami	118
Tab. 6.17. Parametr p-value dla wieloczynnikowej analizy wariancji.....	120
Tab. 6.18. Wybrane zmienne zależne najbardziej istotne w aspekcie zastosowania asfaltu w mieszance mineralno-asfaltowej wraz z uzasadnieniem wyboru	133
Tab. 6.19. Efekty główne istotne statystycznie dla wybranych zmiennych zależnych.....	134
Tab. 6.20. Liczność efektów głównych zajmujących trzy pierwsze miejsca pod względem siły oddziaływania.....	135
Tab. 6.21. Współczynniki regresji obiektów testowych uznanych za najbardziej istotne w aspekcie zastosowania asfaltu modyfikowanego polimerami odpadowymi w mieszance mineralno-asfaltowej.....	136
Tab. 6.22. Kryteria wykorzystane w celu wyznaczenia wartości funkcji użyteczności.....	137
Tab. 6.23. Wartości optymalne zmiennych niezależnych procesu modyfikacji asfaltu polimerami odpadowymi.....	139
Tab. 6.24. Temperatura mięknięcia i penetracja w 25°C asfaltów modyfikowanych polimerami odpadowymi	140
Tab. 6.25. Wartości optymalne czynników o największej sile wpływu na wybrane obiekty testowe w planie eksperymentu Placketta-Burmana	143
Tab. 7.1. Podstawowa charakterystyka kompatybilizatora [206]	144
Tab. 7.2. Plan centralny kompozycyjny zmodyfikowany za pomocą algorytmu „G-optymalne”	145
Tab. 7.3. Jednoczynnikowa ANOVA dla temperatury mięknięcia asfaltów	147
Tab. 7.4. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji temperatury mięknięcia asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym.....	148
Tab. 7.5. Jednoczynnikowa ANOVA dla penetracji asfaltów	151

Tab. 7.6. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji penetracji asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym	152
Tab. 7.7. Wyniki testu Levene'a dla temperatury łamliwości wg Fraassa	154
Tab. 7.8. Jednoczynnikowa ANOVA dla temperatury łamliwości wg Fraassa.....	155
Tab. 7.9. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji temperatury łamliwości wg Fraassa asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym.....	155
Tab. 7.10. Wyniki testu Levene'a dla nawrotu sprężystego	158
Tab. 7.11. Jednoczynnikowa ANOVA dla nawrotu sprężystego.....	158
Tab. 7.12. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji nawrotu sprężystego asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym.....	158
Tab. 7.13. Jednoczynnikowa ANOVA dla nieodwracalnej części modułu podatności w temperaturze 60°C przy naprężeniu ścinającym 3,2 kPa asfaltów modyfikowanym polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu).....	167
Tab. 7.14. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji nieodwracalnej części modułu podatności w temperaturze 60°C przy naprężeniu ścinającym 3,2 kPa asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu).....	167
Tab. 7.15. Jednoczynnikowa analiza wariancji dla procentowego nawrotu przy naprężeniu 3,2 kPa w temperaturze 60°C asfaltów modyfikowanym polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu).....	169
Tab. 7.16. Wybrane parametry analizy wieloczynnikowej analizy wariancji procentowego nawrotu w temperaturze 60°C przy naprężeniu 3,2 kPa asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu).....	169
Tab. 7.17. Temperatura dla sztywności pełzania S(60) równej 300 MPa.....	173
Tab. 7.18. Temperatura dla $m = 0,3$	175
Tab. 7.19. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji temperatury odpowiadającej S(60) = 300 MPa asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)	176
Tab. 7.20. Jednoczynnikowa ANOVA dla sztywności pełzania S(60) w temperaturze -22°C asfaltów modyfikowanym polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)	177
Tab. 7.21. Wybrane parametry wieloczynnikowej analizy wariancji sztywności pełzania S(60) w temperaturze -22°C asfaltów modyfikowanych polimerem odpadowym (drugi plan eksperymentu)	178
Tab. 7.22. Współczynniki regresji obiektów testowych wykorzystanych w procesie optymalizacji oraz skorygowane współczynniki determinacji dla przyjętych modeli	180
Tab. 7.23. Wartości wejściowe procesu optymalizacji oraz właściwości asfaltu PMB 45/80-55	182
Tab. 7.24. Wyniki optymalizacji procesu modyfikacji asfaltu 70/100 polimerem odpadowym PP	183
Tab. 7.25. Właściwości asfaltu 70/100 zmodyfikowanego polimerem odpadowym PP w optymalnych warunkach procesu modyfikacji wraz z walidacją wyników.....	185
Tab. 7.26. Porównanie właściwości asfaltów: PMB 45/80-55, 70/100, modyfikowanego polimerem odpadowym	185
Tab. 8.1. Składniki mieszanek mineralno-asfaltowych.....	188
Tab. 8.2. Lepkość dynamiczna asfaltu zastosowanego w mieszance O1.....	193
Tab. 8.3. Lepkość dynamiczna asfaltów w temperaturze zagęszczania. Opracowanie własne na podstawie [64]	193
Tab. 8.4. Porównanie lepkości dynamicznej asfaltów wykorzystywanych do produkcji mieszanek: R2 (PMB 45/80-55) i O1 (asfalt modyfikowany polimerem odpadowym)	194
Tab. 8.5. Wartości wejściowe procesu optymalizacji (nowe i przyjęte w rozdziale 7.5)	198
Tab. 8.6. Wyniki optymalizacji procesu modyfikacji asfaltu (po korekcie wartości wejściowych)	198
Tab. 8.7. Lepkość dynamiczna asfaltu modyfikowanego polimerem odpadowym po korekcie parametrów procesu modyfikacji (OPT2)	199

Tab. 8.8. Zawartość wolnych przestrzeni przy różnych temperaturach zagęszczenia – mieszanka O2	200
Tab. 8.9. Parametr p-value dla testu Tukeya wyników odporności na pękanie: a) głębokość rysy 10 mm; b) głębokość rysy 20 mm	206
Tab. 8.10. Modele trwałości zmęczeniowej mieszanek mineralno-asfaltowych	211
Tab. 8.11. Poziom odkształcenia determinujący tożsame wartości trwałości zmęczeniowej mieszanek R1 i O2.....	213
Tab. 8.12. Poziom odkształcenia mieszanek R1, R2, O2 dla trwałości zmęczeniowej równej 1 mln cykli	213
Tab. 8.13. Parametr p-value dla testu Tukeya wyników badania TSRST: a) naprężenia uszkodzenia, b) temperatury w momencie uszkodzenia mieszanek R1, R2, O2.....	215
Tab. 8.14. Poziom odkształcenia mieszanek R1, R2, O2, O3 dla trwałości zmęczeniowej równej 1 mln cykli	227
Tab. 8.15. Parametr p-value dla testu Tukeya wyników badania odporności na naprężenia termiczne: a) naprężenia uszkodzenia, b) temperatury w momencie uszkodzenia....	228