



Veszprémi Egyetem  
Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék



**DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS**

# **KÉMIAILAG STABILIZÁLT GUMIBITUMENEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA**

Készült a Veszprémi Egyetem Vegyészmérnöki  
Tudományok Doktori Iskola, Kőolajipari és petrokémiai  
eljárások és termékek alprogram keretében.



**Készítette: BÍRÓ SZABOLCS**  
okl. vegyészmérnök, kutató-fejlesztő szakmérnök

**Témavezető: DR. BARTHA LÁSZLÓ**  
tanszékvezető egyetemi docens

**Konzulens: DR. DEÁK GYULA**  
egyetemi docens

**VESZPRÉM**  
**2005**

**KÉMIAILAG STABILIZÁLT GUMIBITUMENEK  
ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA**

Értekezés doktori (Ph.D.) fokozat elnyerése érdekében.

Írta:  
Bíró Szabolcs

Készült a Veszprémi Egyetem Vegyészmérnöki  
Tudományok doktori iskolája keretében.

Témavezető: Dr. Bartha László, tanszékvezető egyetemi docens  
Konzulens: Dr. Deák Gyula, egyetemi docens

Az értekezést témavezetőként elfogadásra javaslom: igen / nem  
.....  
(aláírás)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: ..... igen / nem  
.....  
(aláírás)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: ..... igen / nem  
.....  
(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton ..... %-ot ért el.

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján ..... %-ot ért el.

Veszprém, .....  
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (Ph.D.) oklevél minősítése: .....  
.....  
az EDT elnöke

'May the roads you travel be rubberized!'

Timonie Hood

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Az Egyetem utca ma éjszaka meglehetősen kihalt, szinte már mindenki a szünidejét tölti. Az elmúlt években otthont adó tanszéki szobánkban, az utolsó simítások közepette gondolok vissza valószínűleg életem egyik legszebb időszakára, melyben sok érdekes emberrel hozott össze a sors.

Megfelelő útmutatással sokkal könnyebben mennek a dolgok, és ez különösen érvényes a teljesen ismeretlen területekre. Hálás köszönettel tartozom témavezetőmnek Dr. Bartha Lászlónak, aki kiválóan irányított, hozzáértésével, elkötelezettségével és végtelen türelmével nagyban hozzájárult folyamatos szakmai fejlődésemhez. Tanár Úr, köszönök mindent!

Konzulensemnek Dr. Deák Gyula tanár Úrnak a hosszú beszélgetéseinkért, melyek nagy öröömre az esetek jórészeiben nem korlátozódtak kizárólag a tudomány területére, a szakmai tanácsokért és az elhivatottságért, amivel oly sokszor tudta lelkesedésemet felkorbácsolni. Tanár Úr, obrigado!

Könyves Attilának, aki jó barátom lévén családi kötelezettségei mellett mindig fáradhatatlanul segített különböző matematikai-számítástechnikai megoldások kifejlesztésében.

Perlaki Róbertnek, akit Magyarország egyik legjobb reológusának tartok, és akivel számtalanszor vitáztunk és elméldtünk a bitumenek, gumibitumenek világáról.

Siklósiné Földvári Gabriellának, aki az erő-duktilitás elemzések nagy hozzáértője és soha nem ismert fáradságot, amikor szakmai tudásával és pozitív emberi hozzáállásával segítette a munkánkat.

Külön köszönet illeti Geiger András, akivel sok éjszakán keresztül írtunk jelentéseket, cikkeket, és akit kollegámként, szobatársamként és barátomként egyaránt tiszttelek. Mégegyszer kössz, Pipi!

Buda Botondnak és Fazekas Bencének, akik a „bitumenes társaság” konstans tagjai voltak, még ha nem is a kezdetektől fogva.. Srácok, köszi a megértést; a segítséget; mindent!

Winkler Györgynek, aki a különböző készülékek tervezésében, kivitelezésében és karbantartásában elidegeníthetetlen érdemeket szerzett, és akit emberileg is csak tisztelni tudok. Gyuri bá', köszönöm!

Névszerinti köszönet illeti ezen időszak alatt a gumibitumenek tématerületen íródott dolgozatok készítőit, azaz Lukács Xéniát, Király Pálmát, Bús Nikolettet, Császár

Csabát az „Ősbitumenest”, Héri Attilát, Farkas Gábort, Keszegh Tamást, Kovács Pétert, Thury Pétert, Tóth Benedeket és Vincze Norbertet, akik ezzel a Veszprémi Egyetem „bitumenes” családjának örökös tagjai lettek.

Köszönet Dr. Dallos András tanár Úrnak az utolsó utáni pillanatban nyújtott gyors segítségéért.

Az Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék összes dolgozójának, akiktől sok támogatást kaptam mind szakmai, mind erkölcsi téren.

Köszönöm a MOL Rt. százhalombattai és a zalai finomítójában dolgozóknak, akik gyakorlati tanácsai, szakmai tapasztalatai nélkül sokkal nehezebben ment volna minden. Kedves Erika, Marika néni, Rudi, köszönök mindent.

Unokatestvéreimnek Dr. Beleznai Csabának és Beleznai Szabolcsnak, akikre a legkülönfélébb helyzetekben is mindig számíthattam! Köszí srácok!

Dr. Szalkai István tanár úrnak, aki a matematikai részben segédkezett.

Nem vitás, hogy a kémiaiilag stabilizált gumibitumenek kifejlesztésére irányuló kutató-fejlesztő munkában kulcsfontosságú szerepe volt több cégnek és vállalatnak. Ezúton is köszönöm az Ásványolaj Tanszéken, a VIKKK-ban, a MOL Rt.-ben, az ÁKMI Kht.-ban, és a Regum kft.-ben dolgozó kollegáknak, hogy segítették a munkánkat.

Továbbá szüleimnek, és húgomnak Katának, akik soha nem fogyó támogatása mind a 29 évem alatt biztonsággal töltött el.

Köszönöm mindannyiótoknak!

Bíró Szabolcs

Veszprém, 2005 július

# TARTALOMJEGYZÉK

KIVONAT .....	vii
ABSTRACT.....	viii
ZUSAMMENFASSUNG .....	ix
ÁLTALÁNOS JELÖLÉSEK ÉS RÖVIDÍTÉSEK.....	x
MATEMATIKAI ÉS REOLÓGIAI RÖVIDÍTÉSEK .....	xi
BEVEZETÉS .....	1
1. IRODALMI RÉSZ .....	3
1.1 A bitumen.....	3
1.2 Módosított bitumenek .....	8
1.2.1 Gumiőrleménnyel módosított bitumenek.....	11
1.3 Gumibitumenek előállítási technológiái .....	13
1.3.1 Száraz eljárás .....	14
1.3.2 Nedves eljárás.....	14
1.3.3 Kémiailag módosított bitumenek előállítási eljárásai .....	17
1.4 Bitumenek tulajdonságai.....	19
1.4.1 Morfológia és hideg tulajdonságok.....	20
1.4.2 Öregedés .....	24
1.4.3 Hőmérséklet-érzékenység .....	28
1.4.5 Stabilitás .....	30
1.5 A gumibitumen felhasználási területei és előnyei.....	32
2. KÍSÉRLETI RÉSZ.....	35
2.1 Felhasznált anyagok.....	35
2.1.1 Bitumenek .....	36
2.1.2 Gumiőrlemények .....	36
2.1.3 Bisz-szukcinimid .....	39
2.2 Gumi-bitumen kompozitok előállítási eljárásai .....	41
2.3 Reprodukálhatóság .....	43
2.4 Alkalmazott módszerek, reológiai vizsgálatok .....	44
2.4.1 Rugalmas visszacsavarodás.....	45
2.4.2 Kúszás vizsgálat.....	49
2.4.3 G* komplex modulusz meghatározása.....	50
2.4.4 Folyás és viszkozitás-görbék.....	50
2.4.4 Viszkozitás hőmérsékletfüggés .....	51
2.5 Technológiai paraméterek hatása .....	54
2.5.1 Termikus degradálás hőmérsékletének hatása.....	56
2.5.2 Termikus degradálás időtartamának hatása.....	62
2.5.3 Mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének hatása.....	70
2.5.4 Mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatása.....	74
2.6 Alapanyagok hatása .....	84
2.6.1 Bitumenarányok hatása .....	85
2.6.2 Gumikoncentráció hatása .....	89
2.7 Egyéb hatások.....	97
2.7.1 Kezdeti gumikoncentráció hatása .....	98
2.7.2 Különböző gumiőrlemények hatása.....	103
2.7.3 A szemcseméret hatásának kiküszöbölése .....	105
3. ÖSSZEFOGLALÁS .....	108
4. FELHASZNÁLT IRODALOM .....	113
5. MELLÉKLETEK .....	125

## KIVONAT

A szerző a kísérletsorozatban gumiórleménnyel módosított bitumen kompozitokat állított elő az ún. módosított nedves eljárással. Az előállított végtermékeket, hagyományos gumibitumenektől (GB) való eltérő tulajdonságai és viselkedése miatt kémiaileg stabilizált gumibitumennek (KSGB) nevezte el.

Kiküszöbölte a hagyományos gumibitumenek stabilitási problémáit és bizonyította, hogy a módosított nedves eljárással a KSGB-ek előállítása kiválóan reprodukálható.

A polimer-bitumen kompozitok tulajdonságainak tanulmányozása során hagyományos bitumenvizsgálati, reológiai és saját fejlesztésű mérés technikákat egyaránt alkalmazott.

A termékfejlesztés során meghatározta a technológiai paraméterek közötti összefüggéseket, továbbá kiválasztotta a paraméterek kedvező kombinációit, illetve azokat az alapanyagokat, melyek felhasználásával a hazai piacon forgalomban kapható, csúcsmínőségű elasztomerrel módosított bitumeneket megközelítő, kiváló felhasználási tulajdonságú KSGB-eket lehet előállítani.

Matematikai összefüggéseket állított fel a technológiai paraméterek, és az egyes alapanyagok, illetve végtermékek bizonyos tulajdonságai között.

Kulcsszavak: bitumen, gumibitumen, kémiaileg stabilizált gumibitumen, nedves eljárás, reológia

## ABSTRACT

A new method, the so called modified wet process was developed to eliminate the disadvantages of the common wet process, thereby to improve the properties of the rubberbitumen products. The new compositions produced by this process are chemically stabilized rubberbitumens (CSRB).

The reproduction of the modified wet process and CSRB was proven to be excellent and the settling problems of the classic rubberbitumens were eliminated.

Common bitumen standard tests, rheological and own developed measurements were used in the experimental work.

The correlation between the process parameters and the properties of the CSRB products were studied, mathematical equations were created, and the best parameter combination was determined.

**Key words:** bitumen, asphalt, rubberbitumen, asphalt rubber, chemically stabilized rubberbitumen, wet process, rheology

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Dissertation befasst sich mit Gummifeingut modifiziertem Bitumen, das mit modifizierter plieren Abhandlung hergestellt wurde. Das Endprodukt wurde als chemisch stabilisiertes Gummibitumen genannt (CSGB), da seine Eigenschaften und Verhalten unterscheiden sich von der herkömmlichen Bitumens.

Die Stabilitätsprobleme der traditionellen Gummibitumens wurden beseitigt und die Reproduzierbarkeit der CSGB-s und der modifizierten plieren Abhandlung wurden nachgewiesen.

Die Eigenschaften der Polymer-Bitumen Kompositionen wurden mit traditionellen, rheologischen und selbst entwickelten Techniken untersucht.

Zusammenhänge wurden festgesetzt zwischen den technologischen Parametern, und die abpassenden Kombination der technologischen Parameter wurden ausgelesen.

Diejenigen Ausgangstoffe wurden bestimmt, mit denen Anwendung ähnliche CSGB-s können hergestellt werden, wie die mit Spitzenqualitätelastomer modifizierten Bitumens, die auf dem Inlandsmarkt erhältlich sind.

Mathematische Zusammenhänge wurden aufgestellt zwischen den technologischen Parametern und der Eigenschaften der Grundstoffen und der Endprodukten.

Schlüsselwörter: Bitumen, Gummibitumen, chemisch stabilisierte Gummibitumen, plieren Abhandlung, Rheologie

## ÁLTALÁNOS JELÖLÉSEK ÉS RÖVIDÍTÉSEK

AES	atomemissziós spektroszkópia
APP	ataktikus polipropilén
B	desztillációs bitumen
B200	160/220-as penetráció fokozatú alapbitumen
B60	50/70-es penetráció fokozatú alapbitumen
BSA	borostyánkősav-anhidrid
BBR	hasábhajlító reométer
EVA	etilén-vinil-acetát
EPA	környezetvédelmi felügyelőség , USA
DD	diszpergens-detergens
DSR	dinamikus nyíróreométer
FB	fúvatott bitumen
FTIR	Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia
G*	komplex modulusz
GB	nedves eljárással gyártott gumibitumen
ICP	induktív csatolású plazma
IEC	ioncserélő kromatográfia
IR	infravörös spektroszkópia
ISTEA	Intermodal Surface Transportation Efficiency Act
KMGB	kémiaailag módosított gumibitumen
KSGB	kémiaailag stabilizált gumibitumen
NK	természetes kaucsuk
MNE	módosított nedves eljárás
MSA	maleinsavanhidrid
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health, USA
PAV	nyomás alatti öregítő berendezés
PE	polietilén
PG	teljesítmény fokozat
PI	penetrációs index
PIBBA	poliizobutenil-borostyánkősav-anhidrid
PmB	elasztoimerrel módosított bitumen
PVC	poli(vinil-klorid)
PVN	penetráció-viszkozitás szám
RTFOT	forgófilmes öregítés
SBS	sztírol-butadién-sztírol blokk kopolimer
SBR	sztírol-butadién kopolimer
SFC	szuperkritikus kromatográfia
SEM	pásztázó elektron-mikroszkóp
SAM	feszültségelnyelő réteg
SAMI	feszültségelnyelő közbenső réteg
SEC	méretkizárásos kromatográfia
SHRP	Strategic Highway Research Program
TFOT	vékonyfilmes öregítés
UTI	hasznos hőmérséklet-intervallum
WLF	William-Lendell-Ferry-egyenlet

## MATEMATIKAI ÉS REOLÓGIAI RÖVIDÍTÉSEK

$A_i$	állandó (Witczak egyenlet)
$BT_d$	termikus degradálás bázis-hőmérséklete
$BT_n$	mechano-kémiai diszpergálás bázis-hőmérséklete
$b_1$	dimenziómentes koefficiens (Benson modell)
$b_2$	dimenziómentes koefficiens (Benson modell)
$b_3$	konstans, a tulajdonság értéke zéró időben (Brown modell)
$b_4$	egy adott tulajdonság időben történő változásának sebessége (Brown modell)
$c_1$	Arrhenius egyenlet együtthatója
$c_2$	Arrhenius egyenlet együtthatója ( $c_2=E/R$ )
$C$	Cross állandó (Cross modell)
$c_g$	gumikoncentráció
$c_s$	bisz-szukcinimid koncentráció
$c_{SBS}$	SBS koncentráció
$\Delta Y$	egy adott tulajdonság változása t idővel
$E_i$	rugalmassági modulusz (az i-edik Kelvin elemé)
$\eta$	dinamikai viszkozitás
$\eta_0$	0 deformáció sebességhez tartozó dinamikai viszkozitás
$\eta_\infty$	$\infty$ deformáció sebességhez tartozó dinamikai viszkozitás
$\gamma$	deformáció sebesség
$J_{(t)}$	időtől függő nyírási érzékenységi
$K$	konzisztencia (Herschel-Bulkley modell)
$m$	meredekség (lineáris egyenlet)
$m^*$	korrigált középérték
$m_1$	állandó (Mirza modell)
$m_2$	állandó (Mirza modell)
$m_3$	állandó (Mirza modell)
$m_C$	anyag állandó (Cross modell)
$M_w$	átlagos molekulatömeg
$G^*$	komplex modulusz
$G'$	tárolási modulusz
$G''$	vesztési modulusz
$\delta$	fáziseltolás szöge
$n$	folyási index (Herschel-Bulkley modell)
$P_{en}$	25°C-on mért penetráció
$\sigma_0$	max. feszültség (Maxwell modell) vagy folyáshatár (Herschel-Bulkley modell)
$T$	hőmérséklet
$t$	eltelt időtartam
$T_d$	termikus degradálás hőmérséklete
$t_d$	termikus degradálás időtartama
$T_i$	a viszkozitás-mérés hőmérséklete (csak a Witczak egyenletben)
$(T_K)_i$	$(T_K)_i = \eta_i / E_i$ , az i-edik Kelvin elem retardációs ideje
$T_M$	relaxációs idő (Maxwell modell)
$T_n$	mechano-kémiai diszpergálás hőmérséklete
$t_n$	mechano-kémiai diszpergálás időtartama
$T_v$	a viszkozitás-mérés hőmérséklete
$VTS_i$	viszkozitás-hőmérséklet érzékenységi (Witczak egyenlet)
$W$	Lambert féle W függvény

## BEVEZETÉS

Hazánkban több mint 2,7 millió gépjármű fut, és évente közel 50 ezer tonna gumihulladék keletkezik. Mivel egyre több a jármű, évi futásteljesítményük pedig növekszik, a keletkező hulladékgumi mennyisége is folyamatosan nő. A hulladék begyűjtésének és feldolgozásának fejlődése nem tart lépést az általa okozott környezetterhelés növekedésével. A használt gumiabroncs hasznosításának és újrahasonosításának többféle módja ismeretes [Braathen 2005, Myatt 2005], ennek ellenére napjainkig a lerakásuk [Nothig 2005, Windisch 2005] és termikus hasznosításuk vált meghatározóvá [Windisch 2005], pedig bizonyították, hogy a gumi égéstermékei mutagenetikus hatásúak [Dimino 1994, Ohio 2004].

A különböző nemzeti útügyi hatóságok és laboratóriumok több problémára is felhívták a figyelmet az elmúlt években [Planche 2004]. Svédországban a szabvány szerinti aszfaltutak élettartama folyamatosan csökken, leginkább az adalékanyagok kihordása következtében [Ulmgren 2004]. Hollandiában a nagy szabadhézag-tartalmú burkolatok romlanak kővesztesség miatt [Voskuilen 2004]. Az Egyesült Királyságban is gondot okoz a melegaszfalt-keverékek tartóssága [Airey 2004].

Szükség van új technológiák bevezetésére és hosszabb időtávokban történő megfigyelésére. Az Egyesült Királyságban a vékony kopórétegek viselkedését [Nicholls 2004], Ausztriában az elasztomerekkel módosított bitumeneket (PmB) vizsgálják kísérleti utakon [Lenk 2004]. Franciaországban az útügyi hatóságok kísérleti programot indítottak el a PmB-ek öregedésének jobb megértésére [Durrieu 2004, Lapalu 2004, Mouillet 2004].

Az elmúlt évtizedek kutatási-fejlesztési eredményei alapján ma már ismert, hogy a gumiabroncsból származó hulladékgumi örleménnyé alakítva, megfelelő előkezelés után másodnyersanyagként bitumenekbe vagy útépitési aszfaltokba keverhető. A gumiörlemények útépitési bitumenekbe való bekeverésével már az 1920-as évek óta kísérleteztek, de a technológiai nehézségek és az esetenként erősen változó tulajdonságú végtermékek, valamint különböző lobbitevékenységek eredményeként ez a módszer csak mérsékelten terjedt el.

Néhány éve e területen kutatásainkat új irányba kezdtük meg, mely szerint olyan eljárás-paramétereket kerestünk, melyek lehetővé teszik a hulladék gumiörleményben lévő értékes elasztomerek és egyéb, gumiban található adalékanyagok bitumen

tulajdonságokat javító hatásának eddiginél nagyobb mértékű kihasználását. Így amellet, hogy a hagyományos módosítószereket (elasztomerek, plasztomerek) helyettesítve javítani kívántuk a bitumen és az aszfalt tulajdonságait, egy nagyon lassan lebontható hulladék ártalmatlanításának problémájára is megoldást kerestünk.

Kísérleteink során Magyarországon nagy mennyiségben rendelkezésre álló alapanyagok felhasználásával tanulmányozni kívántuk az eljárás-paraméterek gumibitumen kompozitokra gyakorolt tulajdonságmódosító hatásait, és azok okait. Vizsgálni kívántuk a gumibitumenek szerkezetét és az azt befolyásoló tényezőket is. Következtetéseink alapjául mind klasszikus bitumen-vizsgálati, mind reológiai módszerekkel kapott eredmények szolgáltak.

Célunk volt továbbá, hogy tudományos eredményeinkből a gyakorlat számára olyan információkat is szolgáltatassunk, melyek felhasználásával a gumibitumenek gyakorlati alkalmazása (út- és építőipar) tovább fejleszthető legyen.

## 1. IRODALMI RÉSZ

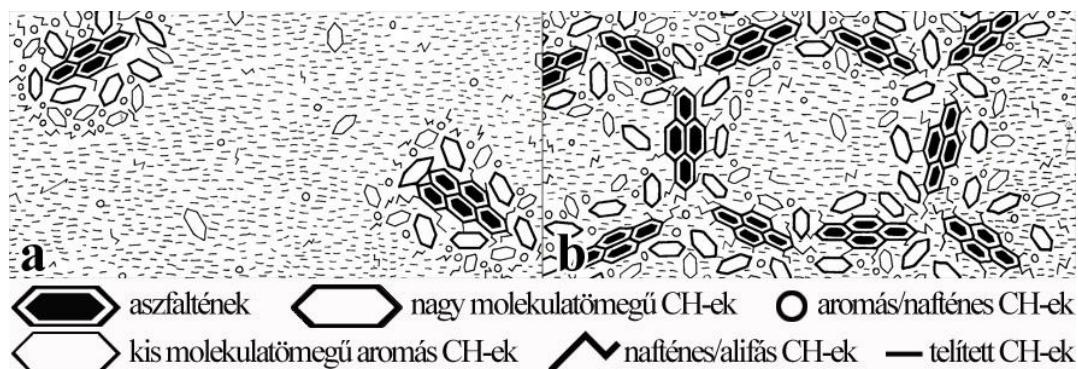
Bitumenekkel foglalkozó korábbi kutatások [Bandurski 1982, Nagy 1979, Petersen 1994, Zakar 1961] eredményei nyilvánvalóan igazolták, hogy a különböző kőolajokból előállított bitumenek nagyon különböznek egymástól. Az összetétellel kapcsolatos kutatások feltárták az adott mikrostruktúra kialakításában résztvevő poláris molekulák természetében és mennyiségében, valamint a diszperz anyagokban mutató nagyfokú sokszínűséget. Ezek az összetételi változatosságok befolyásolják a folyási tulajdonságokat, amely viszont hatással van a viselkedési jellemzőkre.

### 1.1 A BITUMEN

A bitumenek különböző kémiai tulajdonságú és molekulatömegű szénhidrogénekből, valamint egyéb szénhidrogén-jellegű vegyületekből állnak [Zakar 1961]. Elemi összetételüket tekintve 80-85 % karboniumot, 9-10 % hidrogént, ezen kívül különböző mennyiségű oxigént, ként, nitrogént, fémeket tartalmaznak. Nagymolekulájú, paraffinos, nafténes és aromás jellegű csoportok kombinációjából álló, bonyolult vegyületekből épülnek fel, amelyeknek kémiai jellege és molekulánagysága között folyamatos átmenet van. Bár a bitumen tömegének nagyobb részét szénhidrogének alkotják, sok molekula tartalmaz heteroatomokat is: nitrogént, kenet, oxigént és fémeket. Mind a kén-, mind a nitrogéntartalmú csoportok megjelenhetnek a molekulák számos helyén [Deák 1994]. Így könnyen belátható, hogy különböző molekulák tízezrei lehetnek egy adott bitumenben. Az egyedi vegyületek elkülönítése és megkülönböztetése szinte lehetetlen, így bizonyos mértékig meghatározott kémiai és fizikai tulajdonságú anyagcsoportjaik szerint szokás jellemezni a bitumeneket.

A régi, de jelenleg is inkább elfogadott megközelítés szerint a bitumen kolloid diszperz rendszer, melyben az aszfaltén részecskék a diszpergált fázist, az olaj a folytonos fázist képezi. A gyantás részeknek védő kolloid vagy peptizáló közeg szerepük van, és poláris jellegük miatt az aszfalténeken adszorbeálódnak. Az adszorbeált gyanták és az aszfaltének micellákat alkotnak. A gyanta- és aszfaltén-tartalom arányban két bitumen típus különböztethető meg; nagy gyantatartalom, és kis aszfaltén-tartalom szol típusú bitumeneket eredményez (1.1.a ábra), nagy aszfaltén-

tartalom, kis gyantatartalom esetén viszont paraffinos jellegű az olajos rész, és a bitumen gél típusú (1.1.b ábra) [Girdler 1964, Singleton 2000].



1.1. a-b ábra Szol (a) és gél (b) típusú bitumen.

A bitumen nagyobb hőmérsékleten reakcióképesebb, ekkor dehidrogéneződés és aszfalténképződés is lejátszódhat. A hőmérséklet növelésével (kb. 200°C) már tömény savakkal is reagál, híg lúgokkal pedig a savas alkotórészei lépnek reakcióba [Kovács 1984, Nagy 1979, Schuchmann 2003]. A bitumenek tulajdonságait befolyásoló fontosabb tényezők a következők:

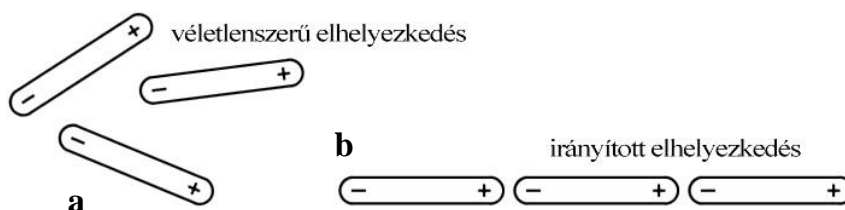
A folyási tulajdonságok a hőmérséklet függvényében úgy változnak, hogy a penetráció hőmérsékletfüggése a szol típusú bitumeneknél nagyobb, mint az elasztikus-gél jellegűeknél. Ezek a különbségek a hőmérséklet emelésével csökkennek. A hőmérséklet növekedésével további folyamatok játszódnak le; így például az intermicelláris folyadék viszkozitása és egyúttal a micellák térfogata csökken, miközben az intermicelláris folyadék összetétele változik (bizonyos részek oldott állapotba mennek át), aminek következtében az egész rendszer viszkozitása, valamint a micellák rugalmassága csökken. Bitumenek esetében feltételezhető, hogy a micellák mérete hatástalan a bitumenek viszkozitására. Tárolás közben a bitumenek kolloid szerkezete lassan stabilizálódik, ennek következtében a deformációval szemben tanúsított ellenállásuk növekedik. A sztérikus keményedési jelenség megszüntethető a bitumen lágyuláspontjánál magasabb hőmérsékletre melegítésével.

Az Amerikai Egyesült Államokban 1988-1993 között, egy igen széleskörű bitumen-kutatási kísérletsorozat alkalmával (SHRP), már modernebb módszerek, készülékek álltak rendelkezésre, így ott újfajta megközelítést alkalmaztak [SHRP 2005], mely erőteljesen vizsgálta a bitumen öregedését, így a bitumenben lévő molekulák

oxidációját, szterikus elrendeződését. A kiindulás alapja az volt, hogy a bitumenben lévő molekulák benzil helyzetben lévő szénatomjai a legérzékenyebbek az oxidációra, mely során ketonok keletkeznek; erőteljesebb oxidáció pedig karbonsavakhoz vezethet, ami egyúttal a molekula feldarabolódását is jelenti. A karbonsavak, akár már az eredeti bitumenben is jelen voltak, akár oxidáció révén később keletkeztek, megfelelő szervesetlen vegyületek segítségével nátrium, vagy kalcium sókká alakíthatók. Karbonsavanhidridek úgy keletkezhetnek, ha két szomszédos aromás gyűrűn is van benzil csoport. A bitumenben lévő oxigéntartalmú vegyületek egy másik csoportját képezik a fenolok. Ezeknek is számos izomerje képzelhető el, de az izomereken kívül minden esetben megtalálhatjuk a homológokat is. Az egyes homológok csak az alifás lánc hosszában térnek el egymástól. Mindegyik új molekulát jelent, bár hasonló tulajdonságokkal. A bitumenekben fémek is találhatóak, különböző mennyiségben és eloszlásban. A legelterjedtebb a vanádium, nikkell és vas, bár más fémek is jelen vannak. A fémek jellemzően fémorganikus vegyületek formájában fordulnak elő, különösen porfirinekben. Fentiek alapján nyilvánvaló, hogy a bitumenekben egyedi molekulák százezrei találhatóak.

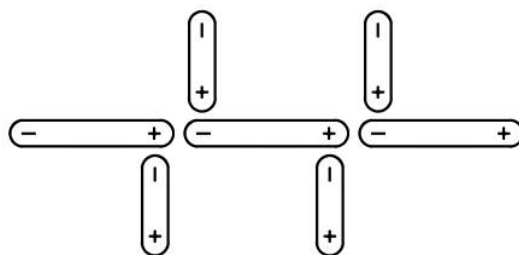
A heteroatomok (nitrogén, kén, oxigén és fémek) polaritást visznek a molekulákba. Az öregedés során végbemenő oxidáció is poláris termékeket eredményez, az egész rendszer poláriságát tovább növelve. A poláriság fontos a bitumenben, mivel ennek következtében a molekulák elrendeződnek. Korábban ezt a folyamatot micella, kolloid stb. képződésnek nevezték, bár ezeket a fogalmakat tévesen használták.

Az intermolekuláris szinten a poláris molekuláknak egy másik jellemzője is van, mégpedig az, hogy dipólusosságuk miatt az egyik poláris molekulát vonzza a másik poláris molekula. Ezt mutatja be szematikusan az *1.2. ábra*. Az *1.2.a ábrán* a molekulák véletlenszerűen helyezkednek el, míg a *1.2.b ábrán* helyesen orientálódnak egymáshoz képest és ez az állapot termodinamikailag stabilabb.



1.2. a-b ábra Poláris molekulák elhelyezkedése.

Lényeges megjegyezni, hogy nincs sok jelentősége annak, hogy a korábban bemutatott sokféle poláris molekula közül melyik is van jelen. Az ábrán jelzett dipólusos egységek szerepét bármelyik poláris molekula betöltheti. Nyilvánvaló, hogy az *1.3. ábrán* látható sok molekulából álló szerkezet alakulhat ki, bár az azt alkotó egyes molekulák mások lesznek minden egyes szerkezetben és különösebb rendezettség nem alakul ki az irányított zónában.



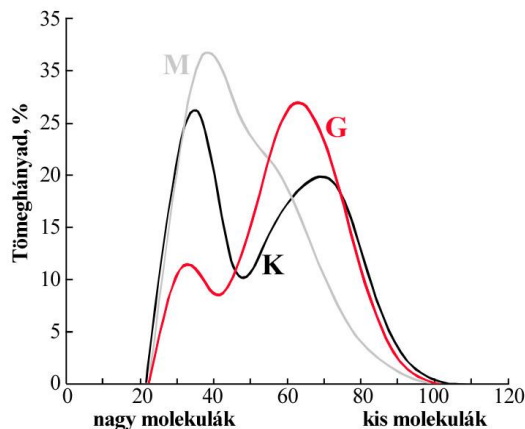
**1.3. ábra** Különböző poláris molekulák elrendeződése.

Az egyszerűség kedvéért az ábrán a pozitív és negatív töltéseket a molekulák végén ábrázoltuk. A molekulák közötti kapcsolatokat elektrosztatikus és más rövid hatósugarú erők hozták létre. A tényleges töltéseket legjobban aszimmetrikus elektronsűrűséggel definiálhatjuk és nem tiszta pozitív és negatív töltésekkel, mint ahogy az ionok esetében. A töltések eloszlása nem szükségszerűen egyik végtől a másik végig terjed. Az *1.2. ábra* mindössze illusztrációként értelmezhető.

A molekulák elrendeződése során háromdimenziós intermolekuláris rendszerek alakulnak ki. Ezeket nevezték korábban micelláknak vagy kolloidoknak, amelyek azonban nem valódi micellák, hanem molekulák irányított csoportjai. A csoportnak van egy előnyös preferált irányított szerkezete, szemben a *1.2.a ábrán* látható véletlenszerű elrendezéssel. Ezt a szerkezetet elektrosztatikus és más rövid hatósugarú erők tartják össze (12,6-42 kJ/mol), amelyek gyengék a kovalens kémiai kötésekhez képest. Ebből következik, hogy az irányított, intermolekuláris szerkezetek könnyen átrendeződhetnek vagy szét is eshetnek akár fizikai hatásra is, pl. a hőmérséklet növelésére. Mindezzel azonban nem jár együtt a molekuláris összetétel megváltozása, minden molekula változatlan marad, de a fizikai tulajdonságok megváltoznak. Amikor a molekulák véletlenszerűen helyezkednek el, könnyebben mozoghatnak egymáshoz képest, mint amikor a molekulák irányítottabbak. Az irányított szerkezetű bitumen elasztikus jellegű anyag, ugyanakkor viszkózusabb, merevebb is. Az a képessége, hogy irányított,

önszerveződő szerkezeteket tud képezni, függ a vonzóerők nagyságától és azon helyek számától, ahol az intermolekuláris vonzások létrejöhetnek.

Az asszociáció mértéke változik bitumenenként. Többféle módszert is kidolgoztak az asszociáció típusának és mértékének meghatározására. Az egyik ilyen módszer a méret kizárásos kromatográfia (SEC). Az 1.4. ábrán bemutatjuk a SHRP kísérletsorozatban alapbitumenként vizsgált 3 bitumen SEC adatait.



**1.4. ábra** Bitumenek SEC kromatogramjai.

A vizsgált G, K és M bitumenek azonos minősítésű bitumenek voltak és mindegyiküket azonos módon választották szét SEC módszerrel. Olyan rendszert választottak a kísérletekhez, amely a legkevésbé zavarja meg az asszociációt, mivel a SEC látszólagos molekulánagyság szerint választ szét, vagyis ha vannak asszociált molekulacsoportok a bitumenben, azokat asszociált csoportoknak fogja észlelni. Az ordinátán a teljes bitumenre vonatkoztatott százalékok, míg az abszcisszán a molekulák vagy molekulacsoportok nagysága van feltüntetve. Mindhárom bemutatott kötőanyag lepárlási bitumen volt. Az M, K és G jelű bitumenek gőzfázisú ozmometriás móltömeg mérésével megállapították, hogy a G és K bitumenben a nagy molekulatömegű részek sok kisebb molekulákból álltak, míg az M jelű bitumenben a legnagyobb frakció (a görbe baloldalán) valódi nagy molekulákból állt. Az M bitumen nagy molekulái nem disszociálnak pl. hőmérséklet-emelkedés hatására, ezzel szemben a K bitumen nagy móltömegű részei disszociálni fognak hasonló helyzetben. Az eredmények alapján egyértelműen állítható, hogy a vizsgált három bitumen nagyon eltérőnek bizonyult SEC vizsgálat során. A kísérletben az volt a meglepő, hogy a szokásos bitumenvizsgálati módszerekkel minősítve a három minta teljesen hasonló volt.

A bitumenekben egy másik jelenség is megfigyelhető a nagyon kis asszociációt mutató molekulák esetében. Ezek nem szükségszerűen kis molekulák, inkább kevésbé poláris és ezért kevésbé asszociált részei a bitumennek (a SEC görbe jobb oldali része). Ioncserélő kromatográfiával (IEC) és szuperkritikus kromatográfiával (SFC) ki lehetett mutatni, hogy ezek a molekulák ugyancsak nagyon eltérnek a különböző bitumenekben. Ez a gyakran malténeknek nevezett kevésbé asszociált anyag poláris komponensek oldószereként és egyúttal diszpergálószerként is viselkedik, miközben csökkenti a poláris komponensek asszociációját [Robertson 1991].

Mindezek ismeretében a bitumenek tehát olyan anyagok, amelyekben poláris molekulák erősen asszociált rendezett egységei vannak diszpergálva egy kevésbé poláris folytonos fázisban. A poláris komponensek asszociációja függ az összetételük és a bitumen hőmérsékleti előéletétől.

Ezek alapján egyszerűen belátható, hogy a bitumenek felhasználhatóságát sokféle összetétellel kapcsolatos tényező befolyásolja. Az alkalmazási területtől függően pl. nagyobb öregedésállósággal rendelkező vagy adott esetben jobb hidegtűrésű bitumenes kötő-, tömítő-, vagy akár ragasztóanyagokra van szükség. Ugyanakkor a vizsgált tulajdonságokból csak közvetve lehet információt nyerni a szerkezetre vonatkozóan, és az is érvényes, hogy a napjainkban leggyakrabban alkalmazott mérés technikák is inkább empirikus, mint tudományos alapokon nyugszanak.

## 1.2 MÓDOSÍTOTT BITUMENEK

A bitumenek módosítására azért van szükség, mert a kőolajból nyert desztillációs bitumenek tulajdonságai nem mindenben elégítik ki az egyre szigorodó minőségi követelményeket. A felhasználás területeinek bővülésével a bitumen tulajdonságait az alkalmazási feltételek szabta igényeknek megfelelően meg kell változtatni. A bitumenek tulajdonságainak módosítása többféleképpen történhet. Az oxidációs folyamatokat kiváltó fúvatással ugyan némileg javítani lehet a tulajdonságokon, de sokkal kedvezőbb az eredmény bitumenek különböző természetes és mesterséges polimerekkel történő társításakor.

Fúvatás hatására ugyanis oxidációs és kondenzációs reakciók játszódnak le, miközben a bitumen csoportösszetétele alapvetően megváltozik [Csikós 1965]. Így az

olajos részekből gyanták, a gyantákból aszfaltének képződnek, az aromástartalom enyhén csökken (1.1. táblázat).

**1.1. táblázat** Bitumenek csoportösszetételének változása fűvátás során.

	Vákuum maradék	Desztilláció				Fűvátás		
		→				→		
Penetráció, 25°C, 0,1mm	285	185	99	44	12	84	46	9
Aszfaltének, m/m%	9,1	9,9	10,5	11,3	12,5	15,2	17,3	22,9
Gyanták, m/m%	18,6	16,7	18,2	17,7	21,3	21,0	22,1	21,5
Aromások, m/m%	51,2	53,0	52,4	58,4	53,8	47,6	45,0	40,5
Telített CH-ek, m/m%	16,2	15,1	14,1	11,2	9,4	16,2	15,6	15,1

Végtermékként nagy lágyuláspontú és keménységű, magas töréspontú, kevésbé elasztikus, kissé rideg anyagot lehet előállítani [Chipperfield 1984]. Felhasználásuk döntően az építőiparban történik, de keverőkomponensként az útépitési bitumeneknél is alkalmazhatók.

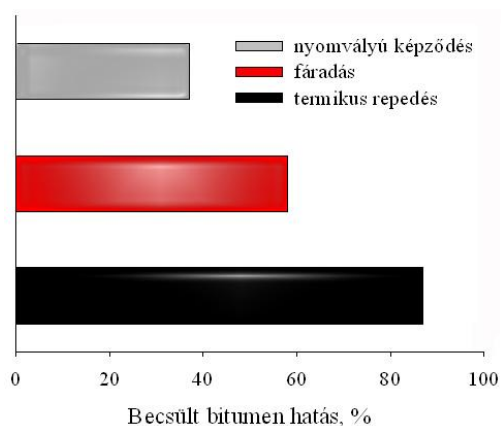
A termoplasztikus polimerek közül az APP, PE, EVA és a PVC a leggyakrabban használt és vizsgált módosító szerek [Nagy 1979, Vintila 2004, Youtcheff 2004]. Plasztomerek bitumennel való társításakor az alap bitumenéhez képest általában jelentősen megnőtt az elegy viszkozitása, bár ez szignifikánsan nem növelte a bitumenek rugalmasságát, és melegítés, illetve hűtés hatására a rendszer könnyen szétvált [Gilby 1985].

Az elasztomerekkel társított bitumenek viszont a módosítószerként alkalmazott polimerek kettőskötés tartalmának következtében az öregedéssel szemben kisebb ellenállást mutatnak, mint a kettőskötéseket nem tartalmazó polimerekkel módosítottak. A bitumen-elasztomer kompozitok részben átveszik az elasztomerek tipikus tulajdonságait (elaszticitás, hajlíthatóság), a bitumenek plasztikus tulajdonságai tehát a plasztikus-elasztikus irányba tolódnak el. Desztillációs és fűvátott bitumenekhez képest a tapadóképeség, a fény- és bizonyos mértékig az öregedésállóság is fokozható elasztomerekkel való társítással. Jellemző még, hogy az elasztomerek hatására növekszik a bitumen szerkezeti viszkozitása, aminek következtében csökken a hőérzékenység [Nagy 1979]. A bitumen-elasztomer keverékek tulajdonságait általában meghatározza az elasztomer típusa és koncentrációja, a bitumen származása és jellemzői, valamint a keverékkészítés körülményei [Glynn 2000, Koppel 1995, Lu 1998]. A bitumennel való társítás céljára felhasználható legfontosabb elasztomerek közé az sztirol-butadién-sztirol blokk kopolimer (SBS), sztirol-butadién kopolimer (SBR), és

természetes kaucsuk (NK) tartoznak. A vulkanizált gumiőrlemény -mint módosítószer- bizonyos hasonlóságot mutat az elasztomerekkel, ám teljes mértékben nem tartozik ebbe a csoportba. Manapság a bitumenek tulajdonságainak javítására leginkább SBS-t használnak [Motomatsu 2004, Mouillet 2004, Reis 2004 ].

A fent említett sokféle természetes és szintetikus makromolekuláris polimerekkel történő bitumen-módosítás természetesen már világszerte ipari méretekben alkalmazott [Bernd 2000, Coxpaving 2005, Glynn 2000, Koppel 1995, Lu 1998, Pulse 2000, Stratco 2005, Vibeke 2000, Way 1999].

A bitumenes kötőanyagok döntő hányadát az útépités használja fel. A biztonságos közlekedés követelménye, hogy az út legyen vízzáró, érdes, hideg-melegtűrő, ép felületű, jól méretezett, jó építési technológiával készített, keréknyomvályútól mentes, egyenletes felületű, csúszásmentes stb. Az itt említett követelmények közül az útburkolatok tönkremenetelét leginkább meghatározó paraméterek a magas hőmérsékleten kialakuló plasztikus deformáció (nyomvályú képződés), a fáradási tönkremenetel és az alacsony hőmérsékletű termikus repedések [Schuchmann 2003]. Az útépitési bitumenek ezekben a meghibásodásokban különböző súllyal vesznek részt. A három jellemző burkolatromlás típusát tekintve a bitumenes kötőanyag szerepe eltérő, de főleg a burkolat közepes és alacsony hőmérsékletű viselkedésében döntő jelentőségű (1.5. ábra) [Közút 1999].

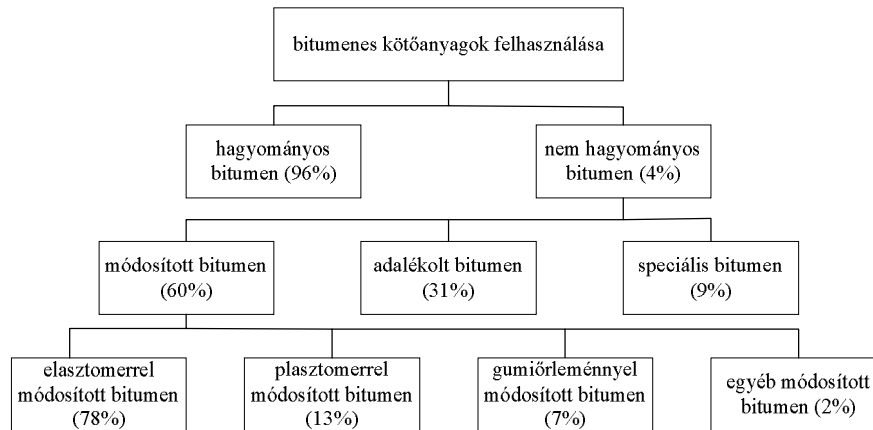


**1.5. ábra** Bitumenes kötőanyagok relatív hatása a maradó alakváltozásban, fáradási és alacsony hőmérsékletű repedések kialakulásában.

Az életciklus költség becslésénél az öregedési hajlam és a hidegoldali viselkedés, a termikus repedések kialakulása miatt, kiemelt szerepet játszik, ezért ezek újabb megoldások felé terelték a kötőanyag-kutatásokat.

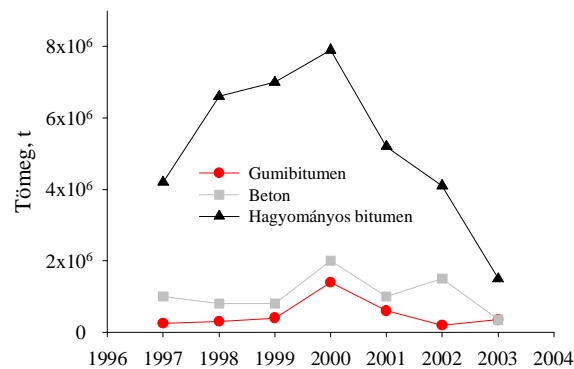
### 1.2.1 GUMIÖRLEMÉNNYEL MÓDOSÍTOTT BITUMENEK

Míg korábban a hulladékkezelés megoldásaként vették számításba a gumibitumenek alkalmazását, az újabb szabadalmak, közlemények inkább azt emelik ki, hogy milyen előnyei vannak a gumiörlemények bitumenbe keverésének [Burns 1998, LDSR 2000, Baker 2003]. Az 1990-es évek elejétől, a nedves eljárást védő szabadalmi oltalmak lejártakor a gumibitumeneket (GB) világszerte még elterjedtebben kezdték a legkülönbözőbb célokra használni (porózus aszfaltok, hézagkitöltő anyagok, feszültségnyelő rétegek, visszaverő repedezést csökkentő rétegek, tetőfedő kompozitok stb.), mivel igen kedvező hajlíthatósággal, öregedéssel szembeni ellenállással és hidegoldali viselkedéssel rendelkeznek [Worch 2000]. Némely területen a GB már útépitési szabványokba is bekerült [Faa 2001]. Ha gumibitumenről beszélünk akkor az használt gumiabroncsból származó örlemény és bitumen nedves eljárással (apróbb technológiai eltérések természetesen megengedettek) történő társításának végtermékét jelenti. Az elegy jellemzően 15-25 % gumit tartalmaz, szemben a 3 % latexet tartalmazó gumival adalékolt bitumennel. Az utóbbi homogén, míg a gumibitumenben a diszpergált gumi részecskéi világosan megkülönböztethetők. Az elmúlt években is jelentős kutatási tevékenység folyt a bitumen-gumi kompozíciók előállítása és felhasználása területén, aminek eredményeképpen néhány cégnek sikerült szerte a világban újabb és újabb területeken elindítani a használt gumiköpenyek útépitési nyersanyagként való alkalmazását [Apctt 2001, Polyphalt 2004]. Mindezek ellenére azonban 1997-ben a gumibitumenek részaránya az összes bitumenfelhasználásban mindössze csak 0,17 % volt (1.6. ábra). Ennek oka a GB-ek bizonyos esetekben nagyobb előállítási költsége, valamint speciális tulajdonságaiból származó kezelési nehézségei stb. lehetnek (pl. túl ragacsos). Csak néhány országban, így a Dél-Afrikai Köztársaságban, az Egyesült Államok egyes államaiban, Ausztráliában, Kanadában, Malajziában és Ukrajnában volt az átlagos 7 % feletti a gumibitumen aránya a módosított bitumeneken belül (33-71%) [Heystaeten 2000]. A világ gumibitumen felhasználásában kiemelkednek Arizóna, Kalifornia és Texas államok. Arizónában 2003 decemberéig már több mint 28.000 km GB-nel készült utat építettek [Way 2003-II].



1.6. ábra Bitumenes kötőanyagok felhasználása.

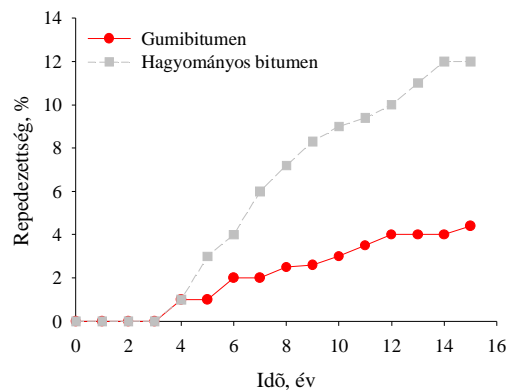
Ugyan az USA élen jár a GB alkalmazásában, a hagyományos bitumenek kedvező árával mindmáig nem tudott versenyezni (1.7. ábra) [Caltrans 2003].



1.7. ábra Útburkolatokhoz felhasznált alapanyagok mennyiségének változása az USA-ban.

A gumival módosított bitumenek előállítási költségei bizonyos országokban (pl. Dél-Afriai Köztársaság), illetve esetenként alacsonyabbak az egyéb adalék-anyagokkal módosítottakénál, ezáltal a belőle épített utak költségei is kisebbek lehetnek. Nem lehet azonban egyértelműen kimondani, hogy a gumibitumenek előállítási költségei mindig kisebbek, mint az egyéb módosított kötőanyagoké. Ezt ugyanis jelentősen befolyásolják az őrlemény gyártók és a gumi-tözsdek árai [Euro 2004, Recycle 2004, Recycle Ohio 2004, Scruptire 2004], melyeket többféle szempont alapján állapítanak meg, ismerve azt, hogy a gumiőrlemények útépitési bitumenekben való felhasználhatóságának szempontjából kiemelt fontosságú az alkalmazott őrlemény természetes és szintetikus polimertartalmának aránya [Rouse 1992]. Erről azonban gazdasági okokból információ általában nem áll rendelkezésre. Az esetleges költségnövekedés ellenére az életciklus

elemzések során egyértelműen kimutatták a gumibitumenek gazdasági előnyeit (1.8. ábra) [Potgieter 2003, Way 2003-II].



**1.8. ábra** A hagyományos és a gumibitumennel készült utak repedezettségének mértéke az évek múlásával.

### 1.3 GUMIBITUMENEK ELŐÁLLÍTÁSI TECHNOLÓGIÁI

Gumiőrleménnyel módosított bitumenek, illetve aszfaltok előállítására két fő eljárás típust ismertettek a szakirodalomban [FHWA 1992, Pinheiro 2003, Potgieter 2004, Reyes 2003, Rouse 1993, Way 2003-II]. A száraz eljárás során a gumiszemcséket először a közet-adalékkal majd forró bitumennel keverik össze. A nedves eljárással viszont a gumiőrleményt először a forró bitumennel keverik össze, mert így jobban ki lehet használni a gumiban lévő értékes polimerek kedvező tulajdonságmódosító hatását.

A nedves eljárással előállított gumibitumen (GB) továbbfejlesztésének következő lépcsőjét a kémiaailag módosított (KMGB), illetve a kémiaailag stabilizált gumibitumenek (KSGB) jelentették. Ezek a kötőanyagok már sokkal stabilisabbak és a gumiőrlemény aktív módosítószerként viselkedik a bitumen-gumi diszperz rendszerben.

A gumibitumenek térnyeréséért az útépítő és állami útügyi cégek tették legtöbbet. Így pl. speciális berendezéseket fejlesztettek ki. Az ezekben gyártott kötőanyagokat a gyártástól számított rövid időn belül ajánlott felhasználni, mert tárolni nem vagy csak nehézségek árán lehetséges. Finomítói gyártása viszont csak olyan termékeknek képzelhető el, melyek hosszú ideig tárolhatók és az alap bitumenekhez hasonló körülmények között szállíthatók.

### 1.3.1 SZÁRAZ ELJÁRÁS

A száraz eljárás során a gumiőrleményt még a bitumen-kötőanyag bekeverése előtt a forró aszfaltkeverék előállításakor a közetbe adagolják [Schornmeier 1992]. Ezzel az eljárással sűrű-, nyitott- és hiányos szemcseméret eloszlású aszfaltkeverékeket egyaránt elő lehet állítani. Az őrlemény szemcseméret-eloszlásának illeszkednie kell a közet szemcseméretéhez. A gumiport vegyszerekkel előzetesen reagáltatják vagy előkezelik, így biztosítják az optimális részecskeduzzadást. Általában a gumi a teljes aszfaltkeverék max. 2-3%-át teszi ki. A használt gumiköpenyek aszfaltburkolatokban való felhasználására az 1980-as évek végén, valamint az 1990-es évek elején néhány újabb, valamivel megbízhatóbban reprodukálható eljárást dolgoztak ki (pl. az aszfaltkészítés során kb. 4 órán át még melegen tartották az aszfaltot [Pavement 1994, Pinheiro 2003]). Ez jelentős útminőség javulást eredményezett a klasszikus száraz eljárással készült aszfaltokhoz képest, de a nedves eljárással előállított gumibitumenek felhasználásával készült aszfaltok tulajdonságai mellett még ezek is elmaradtak.

### 1.3.2 NEDVES ELJÁRÁS

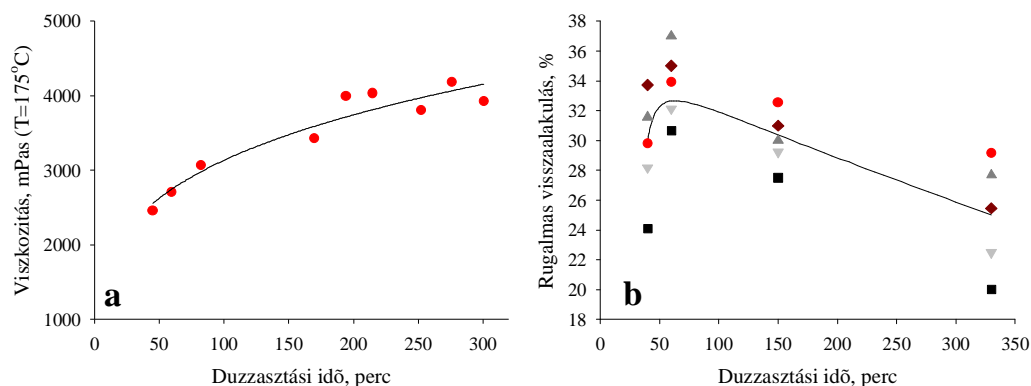
Sajátossága, hogy a bitumént és a gumiőrleményt már a felhasználás előtt összekeverik, ezáltal a bitumenes kötőanyag tulajdonságai az alkalmazott recepttől függő mértékben, kedvező irányban változnak. Gumibitumenek (GB) nedves eljárással történő előállítására többféle megoldás létezik. Mindegyikben közös vonás, hogy az eljárás során keletkező végtermék a diszperzió inhomogenitása miatt ülepedésre hajlamos. Ennek ellenére kiválóan alkalmazható a legkülönbözőbb műszaki megoldásokra a kopórétegtől a felületi repedezések kezelésén át a fugamasszáig.

A bitumen – gumi keverése során a két komponens között kémiai reakciók, gélesedési és duzzadási folyamatok is lejátszódnak, feltéve ha az alkalmazott reakcióidő elegendően hosszú, és az alkalmazott hőmérséklet kellően nagy.

A klasszikus nedves eljárás során max. 0,42 mm (40 mesh) szemcseméretű gumiport adagolnak aromás duzzasztó olajat is tartalmazó bitumenbe. Ehhez előnyösen természetes kaucsukot is tehetnek (ami lehet pl. használt teniszlabda is) és az elegyet 190-210°C-on keverik. A folyamathoz speciális szivattyúk, keverő berendezések szükségesek és a végtermék tárolhatósága rendszerint korlátozott az erős szétülepedési hajlam miatt. Ha nagyon finom szemcséjű gumiőrleményt használnak, az ülepedési

hajlam kisebb, de hátrányként jelentkezik a gumibitumen végtermék hideg tulajdonságainak romlása [HMA 2001-I., HMA 2001-II.].

Portugáliában ezt a klasszikus nedves eljárást jelenleg is alkalmazzák, 82m/m% bitumenhez 18m/m% gumiőrleményt adagolnak és a forró diszperz rendszert 2,5 óráig keverik. Megállapították, hogy 17-20%-nyi gumiőrleménynek nincs számottevően eltérő hatása. A megfelelő érlelési időt a dinamikai viszkozitások folyamatos mérésével választották ki (1.9.a ábra) [Lurdes 2000]. Az így előállított végtermék penetrációjára és lágyuláspontjára nem volt jelentős hatással a duzzasztási idő a vizsgált 0 - 350 perc időintervallumban. További jellemzője a GB-nek, hogy 3 nap elteltével a tulajdonságok már nem változtak, utópolimerizáció nem volt megfigyelhető. A gumibitumenek rugalmasságát (ASTM D 5329) a nedves eljárás duzzasztási idejének függvényében vizsgálva azt tapasztalták, hogy 1 óra elteltével a rugalmasság szignifikánsan csökkent, ám ennek okait nem tárgyalták (1.9. b ábra) [Lurdes 2003].



**1.9. ábra** Dinamikai viszkozitás alakulása 175°C-on (a) és a rugalmas visszaalakulás (b) változása a duzzasztási idő függvényében.

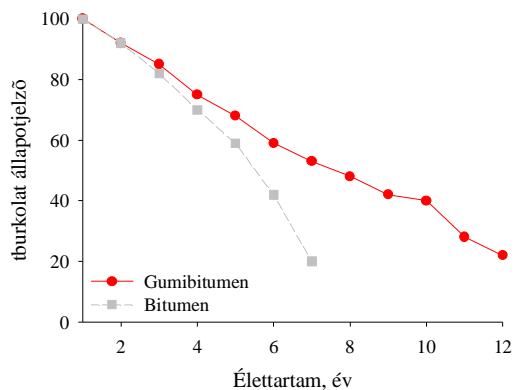
A Dél-Afrikai Köztársaságban a Potgieter Hatting & Raspi Inc. 60/70 vagy 80/100-as bitument, ill. ezek keverékét használta nedves eljárásához, amihez 2% duzzasztóolajat (nagy forráspontú, min. 2500 mPas viszkozítású (T=40°C), min. 55 m/m% aromás, max. 0,1 m/m% aszfalténtartalmú) és 18-24% gumiőrleményt adagolt. A keveréket egy speciális reakcióedényben 3000 ford/perc sebességgel keverték 190-210°C-on, 1-4 órán keresztül. Kizárólag meleg őrléssel előállított gumiőrleményt alkalmaztak, melynek fém- és vászonmentesnek kellett lennie. Továbbá a gumiőrleménynek min. 30%-os természetes kaucsuktartalommal kellett rendelkeznie, és szigorú előírások voltak a szemcseméret eloszlásra és a rugalmasság mértékére is. Az így

előállított GB termék lágyuláspontja 55-62°C, viszkozitása 2000-5000 mPas (190°C-on), rugalmas visszaalakulása 15-35% volt [Potgieter 2003].

A Veszprémi Egyetem Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszékén az 1990-es évek közepén folyó bitumenes kutatások keretében már vizsgálták a nedves eljárást, illetve a GB-t, ám a változó termékminőségek és stabilitás biztosításának folyamatos problémája miatt a kutatások abbamaradtak [Ásványolaj 1997].

A nedves eljárással készített termékeket hézag-kitöltésre, porlasztással történő felvitellel kötőréteggént vagy aszfaltkeverő üzemben kötőanyagként használják fel. Mivel ez a kötőanyag még azelőtt alakul ki, mielőtt a közetanyaggal érintkezésbe kerülne, ezért a tulajdonságait közvetlenül meg lehet határozni. A kutatások során megállapították, hogy a gumibitumen tulajdonságait a gumi típusa, szemcsemérete, koncentrációja, a gumiőrlemény adagolás (méret és mennyiség, adagok száma, adagolás ideje) a bitumen fajtája és koncentrációja, a hígítószer típusa és koncentrációja, térhálósító reagensek, esetleges polimer adalékok móltömege, típusa, funkciócsoportjai, a hígítószerrel történő érlelési idő és a reakció időtartama, ill. hőmérséklete határozza meg [Defoor 2000, Gooswilligen 2000, Lurdes 2000, Perret 1999, Potgieter 2003, Way 2003].

A kedvezőbb körülményekből adódó jobb felhasználási tulajdonságok miatt várható volt, hogy a gumibitumennel készült aszfaltburkolatok élettartama hosszabb lesz, mint a száraz eljárással készült vagy a nem módosított bitumen kötőanyaggal készült utaké. Ezt a várakozást a későbbi életciklus elemzések messzemenően igazolták (1.10. ábra). Kiderült, hogy a hagyományos kötőanyagból készült burkolatok élettartama a gumibitumenek használatával megközelítőleg kétszeresére növelhető.



1.10. ábra Hagyományos és gumibitumennel készült utak élettartama.

### 1.3.3 KÉMIAILAG MÓDOSÍTOTT BITUMENEK ELŐÁLLÍTÁSI ELJÁRÁSAI

A kémiaailag módosított gumibitumenek igen kedvező tulajdonságaik ellenére kevésbé terjedtek el, ami annak tulajdonítható, hogy a nedves eljárás egyszerűbb, kevesebb adalékanyagot igényel és a termékek a jelenlegi szabványokat teljesen kielégítik. A kémiaailag módosított gumibitumenek alkalmazása inkább a nagy hőmérséklet-különbségeket mutató, szélsőségesebb éghajlatú területeken lehet perspektivikus, mint amilyen pl. Magyarország (PG 58-22); mivel az alkalmazott speciális adalékanyagok a gumibitumen árát is megnövelik [Geiger 2005-II, Thury 2004].

A kémiaailag módosított gumibitumenek (KMGB) előállításában úttörő szerepe volt Memmonnak, aki egy glicidil-metakrilát, butil-akrilát, etilén terpolimer típusú összeférhetőséget javító adalék alkalmazását ajánlotta a hidrogén-peroxidos gumi-aktiválás mellett [Memon 1998]. A hidrogén-peroxid ugyanis karboxil csoportokat hoz létre a gumiban lévő korom részecskéken, amelyek reagáltak a bitumen funkciós csoportjaival és így stabilabb gumibitumen keletkezett. A Memon által előállított KMGB előnye, hogy a termék szokványos üzemi és útépitési berendezésekben is felhasználható volt [Memon 1999-I]. Az előállított KMGB általában 10-11 % kémiaailag előkezelt gumit tartalmazott, és a felhasználása PG 76-34 fokozatú, 87%-os rugalmas visszaalakulású terméket eredményezett. A KMGB mind kis, mind nagy hőmérsékleten kedvezőbb folyási és deformációs tulajdonságú, mint a GB. A termék további előnyeként említik, hogy ugyan heterogén, de stabilan tárolható, ezalatt viszkozitása csak nagyon kis mértékben változik és szélesebb hőmérséklet intervallumban alkalmazható (UTI), mint a hagyományos GB.

A módosított bitumenek stabilizálására a térhálósítást is többen ajánlották [Defoor 2000, Stevens 2000]. Planche vulkanizálható elasztomert és funkciós csoportokkal rendelkező olefines polimert (pl. MSA-del ojtott polietilént) tartalmazó bitument stabilizált kéndonor ágenssel [Planche 1996].

A BRIT orosz cég [Mariev 2002] eljárásában nagy hőmérsékleten kénport adagoltak a gumi-bitumen keverékhez, amivel igen stabilis végterméket tudtak előállítani. Az így előállított kémiaailag módosított szerkezetű gumibitumen alkalmas tetőfedő szigetelőlemezek, fugázó anyagok, útépitési kötőanyagok előállítására. Hátránya a technológiának, hogy csak 0,8 mm alatti szemcseméret-tartományú

gumiőrleményt tudtak alkalmazni, és a jelenlegi kísérleti üzemi kapacitás még csak 0,6t/h.

A Polyphalt LLC. több szabadalma is foglalkozik a módosított bitumenek, különösen a gumibitumenek stabilizálásával [Liang 1998, Liang 1999-I., Liang 1999-II., Liang 1999-III., Liang 2000]. Az első találmányok szerint először egy gumibitumen koncentrátumot állítottak elő. Ennek során a gumiőrleményt megfelelő aromástartalmú olajban (amely esetleg maga a bitumen) duzzasztották, majd 100-200°C között erőteljes mechanikai nyírásnak vetették alá. Eközben legalább részleges devulkanizáció ment végbe. Az elegyhez valamilyen folyékony latexet (aminált polibutadién) adagoltak 0,1-3%-ban az összeférhetőség javítására, majd további gumiőrleményt, végül 0,2-3% térhálósító szert. Így olyan stabil gumibitumen-koncentrátum jött létre, amely 25-80 % gumit tartalmaz és tetszés szerint hígítható bitumennel. A gumi célszerű szemcsemérete 2-0,18mm (10-80 mesh) közötti. Az egyik eljárásban előírták, hogy az első mechanikai nyíráskor legalább 15% gumit kellett keverni a bitumenbe a sikeres devulkanizációhoz. Az intenzív nyírást pedig addig kellett végezni, amíg a viszkozitás a kívánt értékre le nem csökkent. Ekkor további gumiőrlemény adago(ka)t adtak a végső koncentrátum kialakításához. A részben devulkanizált elegyhez térhálósítószer lehet adni (pl. 0,2-3 % kén), ezzel növelhető a merevség és rugalmasság a stabilitás romlása nélkül. A koncentrátum fázisszeparáció nélkül mindenféle bitumennel hígítható (3-40%-ig). A koncentrátumhoz vulkanizált gumiőrleményt is lehetett adni, akár részleges degradálással, akár anélkül. Az elegy ekkor is stabil maradt. A koncentrátumba továbbá be lehetett keverni homo- vagy kopolimereket (sztírol-származékokat, olefin kopolimereket, EP-kaucsukot), melyeket a térhálós rendszer szintén stabilizált. Az EP-kaucsuk esetében nem volt szükség a szokásos polibutadién stabilizátorra. A Polyphalt szabadalmak kidolgozója, Liang két vagy több polimernek bitumenben való stabilizálását, illetve a beépítését sztérikus hatások, és vegyi kötések együttes alkalmazásával oldotta meg [Liang 2000]. Pl. PE-t SBS-sel stabilizált, vagy a kristályos vagy merev polimert szintetikus gumival [Liang 1999-III.].

A Veszprémi Egyetem Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszékén egy, az előzőektől bizonyos paraméterekben eltérő eljárást dolgoztunk ki, melyet módosított nedves eljárásnak (MNE), termékét pedig kémiailag stabilizált gumibitumenek (KSGB) neveztük [Bíró 2004-I, Bíró 2004-IV]. A megoldás újdonságát egy kémiai degradálás és mechano-kémiai diszpergálás kombinációján alapuló eljárás jelenti.

Ennek során a degradálási műveleteket egy szerves, felületaktív polimer alapú, bázikus ülepedésgátló adalék jelenlétében végeztük [Bíró 2001-I, Bíró 2001-II, Bíró 2003-II, Bíró 2004-I, Bíró 2004-II, Bíró 2005-I, Geiger 2003-III].

A technológia első lépéseként a termikusan iniciált degradációval a bitumenbe kevert gumiőrleményt részlegesen devulkanizáltuk ( $T=200\pm 40^{\circ}\text{C}$ ). Ezt követően mechano-kémiai diszpergálást alkalmaztunk ( $T=180\pm 20^{\circ}\text{C}$ ), ami nagy nyírású keverést jelent poláris, gyenge és erős kémiai kötésekre képes felületaktív anyagok jelenlétében, melyek semlegesítő és komplexképző kölcsönhatásaikkal elősegítették a diszpergálás nagyobb hatékonyságát. Kimutattuk, hogy megfelelő adalék alkalmazása esetén a vulkanizált gumiban lévő szerves töltőanyagok, korom és a gumiőrlemény részleges devulkanizálódása során felszabaduló vegyületek nem képeztek a bitumenből kicsapódó agglomerátumokat, hanem részvételükkel egy rugalmas diszperz rendszer alakult ki [Bíró 2001-I]. Az így előállított gumi-bitumen rendszer stabilitása nagymértékben javult. Elegendően nagy gumikoncentráció esetén vélhetően stabilis polimerháló alakult ki a gumit felépítő polimerekből, és ebben a polimermátrixban változó koncentrációban diszpergálódott a bitumen [Geiger 2003-IV]. Alapbitumennel való hígítás során a kezdeti nagyobb gumikoncentráció megfelelő mértékben volt csökkenthető, és a tapasztalatok alapján a tulajdonságok a diszperz rendszer hígításával széles tartományban változtathatók.

#### **1.4 BITUMENEK TULAJDONSÁGAI**

Az *1.2 fejezetben* bemutattam, hogy milyen megoldások lehetnek kedvezők a bitumenek felhasználási tulajdonságainak javítására. Az *1.2. táblázat* összefoglalja az elasztomerrel és gumiőrleménnyel módosított bitumenek előnyeit és hátrányait a hagyományos bitumennel szemben [Memmon 1997].

**1.2. táblázat** A polimerekkel módosított bitumenek előnyei és hátrányai a hagyományos bitumenekkel szemben.

<b>Előnyök:</b>	<b>Értékelés</b>
Alacsonyabb hővezető-képesség Nagyobb kohéziós erők Rugalmasság	Az elasztomerrel módosított és a gumibitumen közel azonosan viselkedik.
Nagyobb ellenállás a nyújtó erőkkel szemben	Az elasztomerrel módosított a legjobb.
Nagyobb ellenállás a nyíró erőkkel szemben Nagyobb adhéziós erők és ellenállás a leválással szemben Jobb viszkozitás hőmérséklet karakterisztika Jobb hidegtulajdonságok Öregedéssel szembeni nagyobb ellenállás Jobb időállóság	A gumival módosított a legjobb.
<b>Hátrányok:</b>	<b>Értékelés</b>
Drágább előállítás Heterogén rendszer kialakulásának veszélye	A gumival módosított bitumen adott esetben drágább, és nehezebb az azonos termékminőség biztosítása.

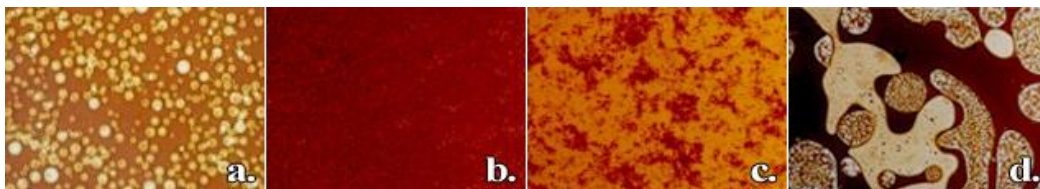
Az értékelésből kitűnik, hogy a gumibitumen biztosítja a legjobb viszkozitás-hőmérséklet karakterisztikát és az öregedéssel szembeni legnagyobb ellenállást, ugyanakkor hátrány az instabilitás veszélye, ami miatt pl. az USA-ban visszavonták az gumibitumen alkalmazási kötelezettségét (ISTEA törvény), bár napjainkra a gumibitumenekből készült porózus aszfaltelegyek adta előnyök miatt ismételten egyre inkább teret nyerő kutatási- és alkalmazási terület lett [Betterroads 2004].

A gumibitumenek hátránya lehet bizonyos esetekben a nagy előállítási költség, melyre döntően a gumiőrlemény piaci ára, bizonyos esetekben pedig egyéb duzzasztó olajok, adalékok, technológia stb. vannak hatással.

#### 1.4.1 MORFOLÓGIA ÉS HIDEG TULAJDONSÁGOK

A gumiőrlemény az eddig tárgyalt nedves eljárásokkal aktív bitumen-módosítónak alakítható szelektív devulkanizálással, illetve depolimerizálással, melynek eredményeként stabilis, teljesen diszpergált termék állítható elő. Emellett a gumibitumen kompozíció megtartja az eredeti gumi néhány tulajdonságát is. A polimert tartalmazó kompozíció úgy is viselkedhet, mint az egyetlen fázisból álló rendszerek. Az így előállított termékek és a hagyományos polimerekkel módosított bitumenek szerkezetét - a diszperz rendszerek homogenitásának mértékét - mutatja be az 1.11. ábra

fluoreszcens mikroszkóppal készített felvételek segítségével. Látható, hogy csupán polietilénnel történő módosítással nem érhető el megfelelő homogenitás a végtermékekénél (1.11.a ábra), valamint az is, hogy SBS felhasználásával megfelelően homogén rendszert kapunk (1.11.b ábra). Gumiőrlemény alkalmazásakor a kialakult kompozit nem homogén (1.11.c ábra), az inhomogenitásból adódó előnyök a kedvező hideg tulajdonságok kialakításában döntő szerepet játszanak, amire a későbbiekben még visszatérünk. Továbbá megállapítható, hogy az adalékanyag hatása mellett az előállítás során alkalmazott eljárás is nagymértékben befolyásolja a megfelelő diszperz rendszer kialakulását (1.11.d ábra) [Gooswilligen 2000].



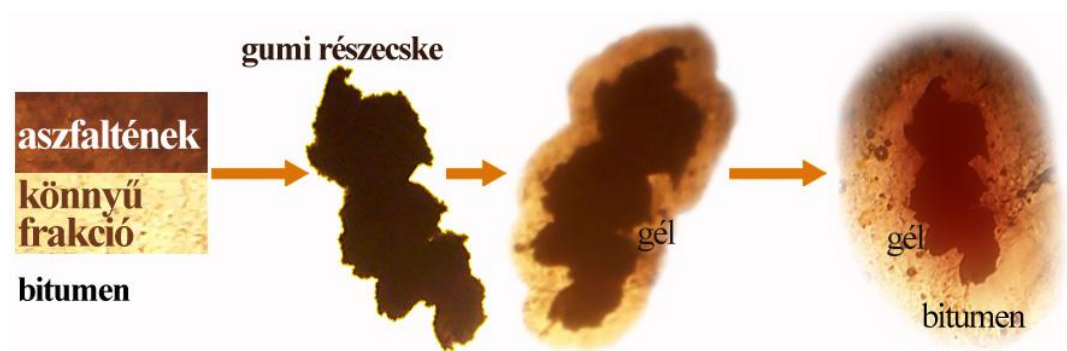
**1.11. a-d ábra**

Különböző módosító-szerekkel előállított termékek szerkezete 400 szoros nagyításban.

- a)** polietilénnel módosított bitumen; **b)** SBS-sel és polietilénnel módosított kompozíció; **c)** gumiőrleménnyel módosított bitumen; **d)** elasztomerrel módosított bitumen (az SBS-részek teljesen diszpergálva)

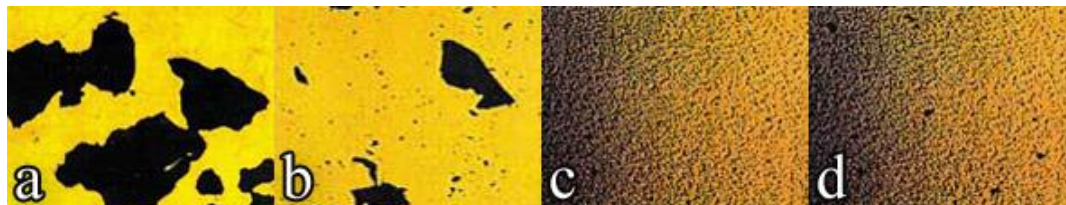
A bitumenes kötőanyag kis hőmérsékleten való viselkedése nagyban meghatározza a belőle épített utak biztonságát, valamint az életciklus költségét. A visszaverő repedések kialakulásában valójában három tényező együttesen játszik közre. A napi hőmérsékletváltozások feszültségeket indukálnak, melyeket csak erősít a kopóréteg hirtelen lehülése. A forgalom hatására létrejövő ismétlődő feszültségek hatása azonban ezeknél is nagyobb [Minhoto 2003, Sousa 2002]. Éppen ezért fontos, hogy a kötőanyag alacsony hőmérsékleten is megfelelő ellenállást tanúsítson a repedések kialakulását okozó hatások ellen. Vizsgálatok kimutatták, hogy az öregedési és hideg tulajdonságok függenek a gumibitumen morfológiájától is. A túlságosan finom morfológiájú, teljesen homogén gumibitumen rosszabb fáradási tulajdonságokat mutatott, mint a durvább elegyek. A bitumen és gumirészecskék úgy hatnak egymásra, hogy a gumi felületéhez aszfaltén kötődik, majd abból egy géles fázis épül ki (1.12. ábra), továbbá a gumiőrlemény beoldódása során a gumi részecskék a bitumen olajos frakciójának hatására duzzadás közben az olajokat is abszorbeálják. A vulkanizált kötött kén nem, vagy csak igen nehezen választható el a kaucsuktól, ezért a bitumen olajos része csak abban az esetben hatékony, amikor a gumi vulkanizáltsági foka kicsi. A gumilisztnben a kötött kénen kívül más vegyi- és töltőanyagok is vannak, amelyek a

gumiőrlemény szemcsenagysága és felületi sajátosságai mellett szintén befolyásolják az olajos részek hatását és abszorpcióját. Minél kisebb a szemcsenagyság és nagyobb a szemcsék felülete, annál gyorsabban játszódik le a gumi részecskék duzzadása.



1.12. ábra A nedvesítési folyamat.

Az előállítási paramétereket tekintve a nyírás mértékének nagyobb hatása van a morfológiára, mint a hőmérsékletnek. Kismértékű nyírás hatására a lágyítóolajjal és a lágyítóolaj nélkül készült minták eltérő morfológiát eredményeztek (1.13.a-b ábra). Ezzel szemben igen erőteljes nyírás után a különbség lényegesen kisebb (1.13.c-d ábra) [Asphalt 2001]. Ez mindenesetre felhívja a figyelmet arra, hogy a gumi-bitumen reagáltatásának körülményeit nagyon gondosan kell megválasztani, és a kívánatos tulajdonságok elérésekor a reakciókat be kell fagyasztani.



1.13. ábra Mechanikai nyírás hatása a morfológiára. Gumibitumen 200 °C-on végzett kis mértékű nyírás után lágyító olaj nélkül (a), és lágyító olajjal (b). Gumibitumen kolloidmalomban való őrlés után lágyító olaj nélkül (c), és lágyító olajjal (d).

A gyakorlati tapasztalatok alapján született elméleti megfontolások szerint a bizonyos mértékig inhomogén gumibitumen kedvezőbb fáradási és hideg tulajdonságainak az lehet az oka, hogy ha egy induló törés, ill. repedés olyan nagyobb rugalmas anyagrészhez ér, amely eloszlatja a feszültséget, akkor a törés megakad, nem folytatódik a rugalmas anyag mögött, egyszerűen annak mérete, és feszültségeloszló hatása miatt. Az ilyen részecskéket már nem tartalmazó elegyekben a törés terjedését nincs ami megakadályozza.

Sebaly különböző gumibitumenek hidegoldali viselkedését tanulmányozta. Három különböző szemcseméret tartományú gumiőrleményből 12 és 24%-os keverékeket készített 4 féle bitumennel. Ezek 108 db kombinációját vizsgálta és megállapította, hogy jelentős gumimennyiséget kell adagolni ahhoz, hogy a hidegtörés kedvező legyen. Minden szemcseméret tartományú gumihoz társítás szempontjából más és más „legkedvezőbb bitument” kapott, továbbá azt tapasztalta, hogy a hidegoldali viselkedés nagyban függött az eredeti bitumentől. Összességében megállapította, hogy pontos szabályok szerint kell a kompozitokat előállítani (alapanyagok kedvező összeválogatása), különben a gumiőrlemény nem fejt ki eléggé kedvező hatását [Sebaly 2003].

A bitumenes kötőanyagok hideg- viselkedésének jellemzésére az ún. Fraass-töréspontot (MSZ 13163) szokták meghatározni. Ez felvilágosítást ad arról, hogy mekkora az a legkisebb hőmérséklet, amelyen a vizsgált bitumenminta előírt hűtési körülmények között megreped. Ez a módszer inhomogén anyagokra kevésbé alkalmazható, ugyanis a mérés feltétele egy homogén bitumen-film létrehozása [Eckmann 2004].

A bitumenek hidegtulajdonságai a kis hőmérsékleten mért duktilitással (7°C-on (MSZ EN 13161)), rugalmas visszaalakulással (7°C-on (MSZ EN 13398)) valamint penetrációval (4°C-on, ASTM D 6114 (2002)) is tanulmányozhatók.

A SHRP bitumenszabványban az alacsony hőmérsékletű viselkedés tanulmányozására hasábhajlító reométert (Bending Beam Rheometer) használnak, a szabványos határértékek az „S” kúszási merevségre és a kúszási merevség - terhelési idő összefüggés meredekségére, az ún. m-értékre vonatkoznak.

Hagyományos útépitési- és gumibitumenekből készült aszfaltok hidegtörésének szimulációjára is kidolgoztak már egy eljárást, mellyel előre megjósolható a repedések kialakulásának ideje, azok epicentruma [Minhoto 2003].

## 1.4.2 ÖREGEDÉS

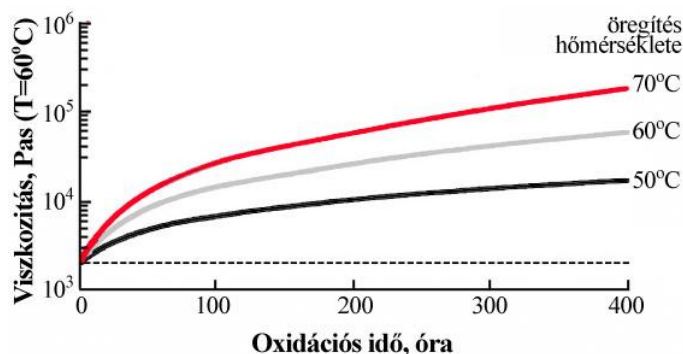
Az öregedés a bitumen és bitumenes kötőanyagok hő és levegő hatására bekövetkező oxidációja. Az öregített bitumenek jellegzetes vegyületei a kinolinok, de a nagy kéntartalmú vegyületek is könnyen oxidálhatóak, amikor jellemzően szulfoxid keletkezik.

Az öregedéssel szembeni ellenállóképesség fontos szerepet játszik az egyes technológiai megoldások gazdaságosságát megítélő életciklus vizsgálatánál. A bitumen alapú kötőanyagok öregedése már gyártásukkor megkezdődik, majd folytatódik felhasználásuk során, amikor hőnek és a levegő oxidáló hatásának is ki vannak téve, végül a kész aszfaltban kell minél hosszabb ideig megfelelő tulajdonságokat mutatniuk.

A bitumenek oxidációjának jelentős hatása van a bitument felépítő molekulák irányított szerkezetére. Amint végbemegy az oxidáció, nagyobb polaritású új helyek jönnek létre és nagyobb számban, mint a lepárlási bitumenben eredetileg voltak. Ezért oxidáció hatására az önasszociációs készség erősödik. Az asszociáció sebessége is függ a poláris helyek számától és a vonzóerők nagyságától. Minél erősebb a vonzóerő és minél több erőhatás lép fel, annál erősebb az asszociáció hajtóereje. A folyamatot azonban a bitumen nagy viszkozitása gátolja, ezért a bruttó folyamat lassú. Például egy kísérlet során a lepárlási bitumen viszkozitásának a megkétszereződését néhány év alatt figyelték meg. A mintát védték az oxidáció ellen. A hosszú tárolási idő után a mintát felmelegítették az aszfaltkeverés hőmérsékletére, továbbra is védve oxidáció ellen. A minta viszkozitása visszaállt közel az eredeti értékére. Az aszfalt keményedésének sebességét és mértékét oxidáció hatására körültekintően tanulmányozták a SHRP program keretében kőzet nélkül és kőzet jelenlétében, különböző hőmérsékleteken.

Az oxidációra való hajlamot a SHRP vizsgálatok egy másik módszerével is tanulmányozták. Nyomásálló edényben történő oxidációval szimulálták az aszfalt burkolatok hosszú távú öregedését. 400 órás, 60°C-on végzett nyomás alatti oxidáció után az *1.4. ábra* jelöléseivel élve a G bitumen öregedési indexe 17 volt, míg a K bitumené 23 (Az öregedési index az öregített és nem öregített minta viszkozitásainak hányadosa.). Amikor a hőmérsékletet felemelték 113°C-ra, és mindkét mintát atmoszférikus nyomáson oxidálták 72 órán keresztül, a G bitumen öregedési indexe (60°C-on mérve) csak 18 volt, ezzel szemben a K bitumen öregedési indexe 530-ra ugrott ugyanazon körülmények hatására. A magasabb hőmérsékleten mindkét bitumen jobban disszociált és gyorsan oxidálódott. Ha lehűtötték őket 60°C-ra, a G bitumen be

tudta fogadni az oxidációs termékeit, ezzel szemben a K bitumenben képződő új poláris komponensek meghatározták K tulajdonságait. A K bitumenben lévő poláris komponensek nagyon erősen asszociáltak, és igen jelentősen növelték a bitumen viszkozitását. Hasonló tendenciák voltak megfigyelhetők más bitumenek esetében is. Az *1.14. ábrán* láthatjuk, hogy hogyan nőtt a viszkozitás az oxidációs hőmérséklet függvényében. Az öregítést magasabb hőmérsékleten végezve, nagyobb viszkozitású lett az öregített bitumen. Ez arra utalt, hogy a maximális úthőmérsékleteket figyelembe kell venni, amikor a bitument kiválasztjuk az útépitéshez.



**1.14. ábra** Molekuláris irányítódásra érzékeny bitumen öregedése.

Az oxidatív öregedésnek van egy érdekes és eltérő jellemzője. Míg néhány bitumen, pl. a már említett G bitumen, oxidálódott és a keletkező oxidációs termékeket könnyen beépítette magába a viszkozitás nagyobb változása nélkül, más bitumenek jelentős viszkozitás-növekedést mutattak oxidáció hatására. Ahogy az *1.14. ábrán* már bemutattuk, lényegében mindegyik bitumen végül is befagyasztja saját oxidációját és eközben megszünteti az oxidációból eredő viszkozitás-növekedését is. Ugyancsak az *1.14. ábra* mutatta, hogy ez a jelenség változik az oxidáció legmagasabb hőmérsékletével. A bitumenek összetételében lévő különbségek határozták meg, hogy különböző hőmérsékleteken végbemenő oxidációk esetében milyen viszkozitás-növekedés észlelhető. Bár az oxidáció befagyasztásának a kémiáját még nem értjük teljesen, a jelenség a bitumenek mérhető tulajdonsága és így a bitumen teljesítményének jellemzésére alkalmas tulajdonság.

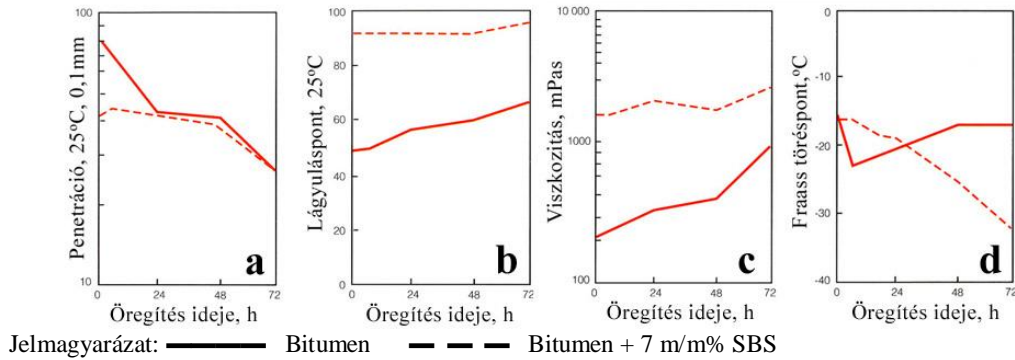
A gumibitumenekkel készült aszfaltok hosszú időtartamú öregedését vizsgálva egyértelműen kimutatható ezek előnyös volta. Azt találták, hogy az útburkolatok élettartamát a koromtartalmú gumiőrlemények jelentősen megnövelik, mert lassítják az öregedést, kiküszöbölik a bitumen fáradásához, romlásához kapcsolódó problémákat [Merklinger 1997, Memon 1997].

A Belga Útkísérleti Központ vizsgálatai szerint megfelelő minőségű gumiórlemény szükséges a gumibitumenek jó öregedés-ellenállásához. Ennek a következő tulajdonságokkal kell rendelkeznie [Heystaeten 2000]:

- a természetes kaucsuktartalom legalább 50 %,
- a részecskeméret max. 1mm legyen,
- a kéntartalom min. 1 %,
- a gumiórlemény környezeti hőmérsékleten készüljön.

Mindezek mellett mégis feltételezik, hogy a porózus aszfaltelegyekben az öregedés-ellenállást inkább meghatározza az aggregátumokat burkoló kötőanyagok vastagsága és csak kevésbé magának a kötőanyagnak az öregedéssel szembeni ellenállása. Ha ez valóban így van, akkor az elasztomerekkel módosított bitumen, amelynek adott esetben még nagyobb a viszkozitása, illetőleg a kifolyásgátló szálak alkalmazása a közönséges bitumenek esetében komoly versenytársat jelentenek a gumibitumennek. A 10-20 éves utak felülvizsgálata azt mutatta, hogy a gumibitumennel készült utak sokkal kevésbé öregedtek, mint a polimerrel módosított, de különösen a nem módosított 80/100-as bitumennel készült porózus utak. Ennek nyilván oka lehet magának a kötőanyagnak a jobb öregedési tulajdonsága, de az is, hogy ezek az aszfaltok kisebb szabad térfogatúak voltak, illetve az öregedés hatására azzá váltak [Heystaeten 2000].

A felhasználás, illetve igénybevétel során jelentkező öregedést forgófilmes öregítő berendezéssel (RTFOT - MSZ EN 12607-1, ASTM D2872), vékonyfilmes öregítéssel (TFOT - MSZ EN 12607-2) és nyomás alatti öregítéssel (PAV - SHRP) lehet szimulálni. Mindezek közül az RTFOT-ot alkalmazzák leggyakrabban, ami az aszfalt-keverés és bedolgozás során fellépő behatások modellezésére szolgál. Az RTFOT öregítés vizsgálat során forró levegővel ( $163\pm 1^\circ\text{C}$ ) oxidálják a szabványos edény falán lévő vékony bitumen filmet. Az öregítés után ( $75\pm 1$  perc) szabvány szerint meghatározzák a bitumenes kötőanyag tömeg- és penetrációváltozását. A vizsgálat során különböző időpontokban kivett és vizsgált minták segítségével nyomon követhető az egyes tulajdonságok időbeni változása (*I.15. a-d ábra*) [Vonk 1993].



### 1.15. a-d ábra RTFOT módszerrel való öregítés hatására bekövetkező tulajdonságváltozás

A SHRP által létrehozott Superpave követelményrendszer írja elő, hogy az RTFOT-vel kezelt bitumen egy részét nagynyomású (2,1 MPa) öregítő berendezésben (PAV) tovább öregítsék. Ez az aszfaltban lévő bitumen terepi öregedését szimulálja. Gumibitumenek esetén a módszer kivitelezése nehézségekbe ütközhet az öregített kötőanyag igen nagy viszkozitása miatt.

Az öregedés során a bitumenek egyes jellemzői bizonyos mértékben változnak és ennek a változásnak mértéke függ a bitumen kompozitok összetételétől, illetve előállítási módjától. Alapbitumenek tulajdonság-változásainak leírására alkalmas Benson öregedési modellje, melynek előzményeként a szerző öregedésgátló adalékokkal, illetve vegyi hatású (aktinikus) fénykezeléssel végzett jelentős számú kísérletet. Ezek a kísérletek nem jártak ugyan érdemleges eredménnyel, ellenben lehetővé tették, az 1.1. egyenlet kidolgozását [Benson 1976, Bell 1989]:

$$\eta = b_1 \cdot t^{b_2} \quad (1.1.)$$

ahol,  $\eta$  a dinamikai viszkozitás,  $b_1$  és  $b_2$  dimenziómentes koefficiensek,  $t$  pedig az eltelt idő.

Ugyancsak öregedésre dolgozták ki Brown és mtsai az 1.2.-es hiperbolikus egyenletet, mely kiválóan mutatta a laboratóriumi és terepi adatok közötti korrelációt [Brown 1957]. Később más kutatók is azt találták, hogy az öregedés hiperbolikusan játszódik le [Bell 1989].

$$\Delta Y = \frac{t}{b_3 + b_4 \cdot t} \quad (1.2.)$$

ahol,  $\Delta Y$  a tulajdonság változása  $t$  idővel,  $b_3$  konstans, a tulajdonság értéke zero időben,  $b_4$  a tulajdonságváltozás sebessége.

A vizsgált klasszikus bitumen-tulajdonságok esetében nagy korrelációs együtthatókat találtak a Brown modellel számolt görbék és a laboratóriumban megfigyelt vagy terepi vizsgálatok eredményei között. Csak az öregítés hatására bekövetkező duktilitásváltozás leírásának esetében mutatkozott a modell alkalmatlannak.

### 1.4.3 HŐMÉRSÉKLET-ÉRZÉKENYSÉG

A hőmérséklet-érzékenység az anyag konzisztenciájának, merevségének vagy viszkozitásának a hőmérséklet függvényében bekövetkező változása. A bitumen hőérzékenységét, folyási tulajdonságait döntően a diszpergáló rész mennyisége befolyásolja. Ha ennek részaránya nagy, az nagy hőérzékenységet, a lágyuláspont és a töréspont közötti kis hőmérsékletkülönbséget, jó tapadóképeséget, nagy nyújthatóságot eredményez.

Az összetétel és teljesítmény közötti tulajdonságok tisztázására vizsgáltak bitumenek diszpergált és diszpergáló fázisainak keverésével nyert elegyeket is. A felhasznált fázisokat SEC technikával nyerték. Jelentős tulajdonságváltozásokat tudtak megfigyelni, ha különböző bitumenekből származó frakciókat elegyítettek. Egy esetben az egyik bitumen diszpergált fázisát keverték egy másik bitumen diszpergáló fázisába. A keletkező bitumen viszkozitása ezerszer nagyobb volt, mint a kiindulási bitumenek bármelyikének a viszkozitása. A második bitumen diszpergáló fázisa nem bizonyult jó „oldószernek” az első bitumen diszpergált fázisához. Megfelelő keverésekkel, bizonyos határokon belül, széles tartományban tudjuk változtatni a tulajdonságokat. A viszkozításokat kívánság szerint lehet növelni vagy csökkenteni. Az elasztikus és viszkózus moduluszok relatív arányát jellemző  $\tan\delta$ -kat jelentősen lehet módosítani. Ezt a területet még nem sikerült teljesen tisztázni, de nagyon intenzíven kutatják. Ennek ellenére elmondható, hogy a bitumenek, származási helyüktől függetlenül, szerkezetük miatt anomális folyadékként viselkednek, plaszticitást, elaszticitást és tixotrópiát mutatnak.

Egyes szerzők szerint [Robertson 1991, Curtis 1993] a bitumenek viszkozítását elsősorban a diszpergált fázis mennyisége befolyásolja, a diszpergáló fázis mennyiségének hatása sokkal kisebb. Általában, a diszpergált fázis 5%-os növekedése, vagy a diszpergáló fázis 10%-os növekedése az adott hőmérsékleten mért viszkozításokat megkétszerezi.

A bitumenek viszkozitását általában rotációs viszkozi-, ill. reométerekkel határozzák meg a felhasználási területnek megfelelően célszerűen kiválasztott hőmérsékleteken (útépítésnél, az aszfaltkeverés (kb.180°C) és szétterítés (kb.135°C) hőmérsékletein; tetőfedő szigetelőlemezek esetén a hordozóra történő felvitel (kb.165°C) hőmérsékletén). Útépítésnél a bitumenes kötőanyagoknak 180°C-on kis, 135°C-on nagy dinamikai viszkozitással kell rendelkezniük. A bitumenek reológiai viselkedése ebben a tartományban jellemzően newtoni. Natu és Tayebali viszont ugyanolyan PG fokozatú bitumenek vizsgálatakor azt találta, hogy a gumiőrleményt is tartalmazó elegyeknél a viszkoelasztikus viselkedés domináns volt minden vizsgált frekvencia esetén [Natu 1999]. Tehát ebből a szempontból különösen kedvező lehet a gumibitumen alkalmazása, ugyanis kis hőmérsékleten nagyobb viszkozitású bitumen alkalmazása lehetővé teszi, hogy az aszfalt kötőanyagtartalmát megnöveljék anélkül, hogy a bitumenkifolyás következtében veszteség lépne fel a felhasználás során [Pavement 1994]. Gumibitumeneknél 25-30 %-nál nagyobb gumitartalmú kompozíciók túlságosan nagy viszkozitása viszont már gyakorlati felhasználási problémákat vethet fel.

Mivel a bitumenek reológiai tulajdonságai mind a deformációt előidéző terhelés időtartamának, mind a hőmérsékletnek függvényei, tehát a hőmérséklet-érzékenységi jellemzőnek különböző hőmérsékleteken, de azonos terhelési idővel végrehajtott méréseken kell alapulnia. A bitumenes kötőanyagok reológiai tulajdonságairól általában a penetráció (MSZ EN 1426), lágypont (MSZ EN 1427) és a viszkozitás (ASTM D-4402, ÚT 2-3.503 M2) segítségével szoktak információkat nyerni. Gyakorlati jelentőségük abban rejlik, hogy a mérések nagyon egyszerűen és gyorsan kivitelezhetőek, és a kapott értékekkel rövid időn belül jellemezhető a termék. A lágypont és a penetráció változása általában fordítottan arányos, de a változás mértéke mindig változó. Az előzőekkel szemben a SHRP kutatások során megállapították, hogy a penetráció-arányokon alapuló hőmérsékleti jellemzők (penetrációs index (PI), penetráció-viszkozitás szám (PVN)) a viselkedéshez kapcsolódó kötőanyag specifikáció kialakításához alkalmatlanok, mivel a penetráció önmagában csak egy empirikus tulajdonság. A penetrációs túl mellett létrejövő nyírási sebesség nagy mértékben változik a túl hegyétől mért távolsággal, és abban a tartományban, ahol a nyírás kialakul, a nyírási sebesség nem lineáris. Továbbá a bitumenen belül a nyírási sebesség a penetrációs értékkel változik (a nyírási sebesség sokkal nagyobb 200 0,1mm penetrációs értéknél, mint 20 0,1mm-esnél) és nem

tisztázott a nyírás nagyságának és sebességének hatása sem. Tovább bonyolítja a helyzetet, hogy a folyási tulajdonságok és a hőmérséklet összefüggése az öregedéssel változik, s így ezzel a hőmérséklet-érzékenységi mutató is változik. Ennek megfelelően a PI értékei jellemzően változnak az öregedéssel, de a PVN értékek változatlanok maradnak az öregedés folyamán, így a PVN értékeknek, mint hőmérséklet-érzékenységi mutatóknak az érvényessége is kétségbe vonható [Anderson 1983].

A bitumenek rugalmasságát húzó és nyíróerőkkel szembeni viselkedésük alapján ítélik meg. A duktilitás (MSZ EN 13161) során mérik a húzóerőt, míg a rugalmas visszaalakulás (ÚT 2-3.503) a visszarugózás mértékéről ad felvilágosítást. Annak ellenére, hogy az aszfaltburkolat kopó rétegében ébredő erők arányát tekintve kb. 85% nyíró és 15% a húzóerő, nyírási vizsgálatokat a jelenleg érvényben lévő Európai Unió szabványok még ma is csupán ajánlanak. A SHRP szerint a bitumen  $G^*$  komplex nyírási modulusát és a  $\delta$  fázis-eltolódási szögét dinamikus nyíróreométerrel (DSR) állapítják meg, eredeti-, TFOT-, ill. RTFOT + PAV-val öregített bitumenekre. Ezek az adatok a bitumenek közepes (fáradási élettartam) és nagy hőmérsékletű (plasztikus deformáció vagy nyomvályú képződés) viselkedéséről adnak információt. Gumibitumennel készült aszfaltok nyomvályúsodásának tanulmányozásakor megállapították, hogy azok sokkal elasztikusabban viselkednek, mint a nem módosított bitumenekből készültek; ezáltal a nyomvályúsodás mértéke jelentősen csökkent [Nourelhuda 2003].

#### 1.4.5 STABILITÁS

A gumibitumenek felhasználásának egyik nehézsége az állandó termékminőség biztosítása. Különösen sokat foglalkoztak a termék tartós homogenitásának biztosításával, azaz a szétülepedés megakadályozásával. Ezt megfelelő hőmérsékleten, kellő ideig végzett intenzív mechanikai nyírással elősegített reakciókkal érhetik el, amelyek az esetleg oldószerrel duzzasztott gumi és a bitumen között játszódnak le.

A stabilisabb diszperziók kialakítását ezenkívül elősegíthetik még a gumiőrlemény felületének aktiválásával is [Hunt 1997]. Túl hosszú reakcióidő azonban olyan erősen devulkanizált gumibitument eredményezhet, amely útépitési célra már nem alkalmas. Ezt szigetelő rétegek kialakítására használhatják.

A kompozitok stabilizálása logisztikai szempontokból elengedhetetlen. Ha a módosított bitumen szétüledésre hajlamos (a klasszikus nedves eljárás egyik hátránya), akkor az számottevő tulajdonság-különbségeket okozhat a felhasználás során. SBS-sel módosított bitumenek és gumibitumenek esetén egyaránt mutatkoztak stabilitási nehézségek, melyeket törzsoldatok készítésével, amikor a polimer lesz a folytonos fázis- és visszahígítással, továbbá egyéb adalékanyagok alkalmazásával igyekeztek orvosolni [Polyphalt 2004].

Elegendően nagy gumikoncentrációval, illetve megfelelő technológiai paraméterek kombinációjának alkalmazásával olyan polimer-mátrix alakítható ki, amely megfelelő stabilitást eredményez. A kedvező tulajdonságú gumibitumenek általában nem teljesen homogének, bár a hőmérséklet - ezáltal a depolimerizáció - növelésével elő lehet ilyen kompozíciókat is állítani. A végtermék üledési tulajdonságait meghatározó paraméterek általában a hőmérséklet, tartózkodási idő, a mechanikai nyírás, a gumiőrlemény adagolás (méret és mennyiség, adagok száma, adagolás ideje), az egyéb térhálósító reagensek, esetleges kiegészítő polimer adalékok móltömege, típusa, esetleges funkciók csoportjai.

A kedvező technológiai paraméterek, alapanyagok és adalékok használatán kívül a hosszú időtartamon keresztül, nagy hőmérsékleten történő tárolás újabb forrása lehet a szétüledésnek, ezért ezt lehetőleg minimalizálni kell [Memon 2003].

A stabilitás vizsgálatát ASTM D 5892 szabvány szerint végzik, amely során a megfelelő ideig hőkezelt, tubusban tárolt módosított bitumen üledéséből következtetnek a szétválás mértékére. Egyes esetekben azonban a hőmérsékletet, a tárolási időt is változtatják, vagy újramelegítésekkel (180°C) szimulálják a felhasználási körülményeket, és az így kapott adatokból következtetnek a szétválási és öregedési hajlamra is [Lurdes 2003].

Összességében, az *1.4 fejezetben* tárgyalt tulajdonságok alapján megállapíthatjuk, hogy a bitumeneknek több olyan mérhető kémiai jellemzője is van, amelyekről feltételezhető, hogy kapcsolatba hozhatók az aszfaltok mechanikai és/vagy szerkezeti szilárdságával, élettartamával stb. A bitument ekkor is poláris komponensek strukturált egységeiként képzelhetjük el, amelyek a kevésbé poláris vagy nem poláris komponensek elegyében vannak diszpergálva. A végeredmény a poláris molekulák által kialakított hálózat következtében egy rugalmas, ugyanakkor viszkózus viselkedésű

anyag, amely folyhat is, kúszhat is, mivel a térháló különböző részei huzamosabb igénybevétel hatására elmozdulhatnak egymáshoz képest. Az elasztikus és viszkózus tulajdonságok aránya döntően az összetételtől függ.

## 1.5 A GUMIBITUMEN FELHASZNÁLÁSI TERÜLETEI ÉS ELŐNYEI

Mivel a gumibitumenek egyre gyorsabb ütemű térnyerése nem az állami támogatások és nem is különböző hulladék-újrahasznosítási programok eredményeképpen következik be, hanem bizonyítottan a gumiőrlemények igen kedvező tulajdonságai következtében, ezért nem meglepő, hogy a különböző szakirodalmi közlemények inkább a felhasználás során adódott előnyöket, mintsem a megvalósítás részleteit közlik. A gumiőrleménnyel módosított bitumenek felhasználásával készült burkolatok szokásosan felsorolt előnyei [Irrdb 2005, Apctt 2001, Carlson 2003, LDSR 2005, Potgieter 2004, Way 2003-II]:

- hosszabb élettartam,
- kisebb visszaverő repedési hajlam
- kisebb deformálódás,
- kisebb kőkihordás,
- kisebb közlekedési zaj,
- könnyebb jégmentesítés,
- szélesebb alkalmazhatósági hőmérséklet-intervallum (UTI).
- kisebb életciklus-költség,
- kisebb kifolyás
- jobb tapadás,
- jobb vízelvezetés,
- vékonyabb burkolat,
- nagyobb csúszásgátlás,

A korábban használt száraz és a nedves eljárásokkal az ilyen típusú gumiőrleménnyel elérhető előnyöket nem sikerült teljesen kihasználni, mivel ezekben az eljárásokban csak gyenge kötések alakultak ki a bitumen és a gumirészecskék között; a gumiőrlemény inkább passzív töltőanyagként szerepelt a kompozíciókban [Rasovich 1995].

Műszakilag megbízható megoldásokat kezdetben leginkább a felületi kezelésekhez, a feszültségelnyelő rétegek (SAM, SAMI) és a nagy szabad térfogatú útépitési rétegekben alkalmazható kötőanyagokhoz találtak [Liang 2000, Scofield 2003]. Utóbbiakat jó vízelvezető, zajcsökkentő hatásuk miatt használják, de

alkalmazzák a repülőterek kifutópályáinak készítésénél is, mivel a csúszásgátlásuk jobb, így biztonságosabb közlekedést tesznek lehetővé [Liang 2000, Pillai 1996].

Későbbi kutatások rávilágítottak, hogy gumibitumenekből készült aszfaltok igen kedvező tulajdonságokkal rendelkeztek évek múltán is, alkalmazásukkal többek között kiemelendő az útbiztonság. A jegesedéskor képződő jégdarabok a rugalmas felületen a forgalom hatására összetöredeznek [Sousa 2003]. A felület sötétebb, könnyebben felmelegszik, a képződő jég hamarabb elolvad. A felület csúszásellenállása is kiváló [Hunt 1999-I, Hunt 1999-II, Kaczmarek 1997, Hayner 1999, Merklinger 1997]. A gumibitumenek egyik különleges tulajdonsága hideg oldali viselkedése, ezáltal a termikus repedezettséggel szembeni ellenállása [Way 2003-II].

Mindezen megoldások gazdaságosságát az életciklus vizsgálatával lehet megítélni [Way 2003-I]. Meg kell határozni az egyes megoldások költségét, illetve azt, hogy az adott megoldás milyen élettartamú terméket szolgáltat. Mivel a gumibitumennel készített rétegek vékonyabbak lehetnek, mint amilyenek a közönséges bitumennel készült rétegek, az így elérhető megtakarítás kompenzálja adott esetben a gumibitumen többletköltségét. A gumibitumenes technológia alkalmazásával épült utak esetében az élettartam jelentősen megnőtt, még 20 év után is megfelelő állapotban van sok útszakasz és a karbantartás költségei jelenleg is kicsik [Memon 1998]. Az útburkolatok élettartamát ugyanis a koromtartalmú gumiőrlemények jelentősen megnövelik, mivel ezek lassítják az öregedést, kiküszöbölik a bitumen fáradásához, romlásához kapcsolódó problémákat [Shinal 1997].

A gumibitumenek vízzáró, kémiai ellenálló membránréteget képeznek, amely jól tapad, és ha megfelelően alakítják ki, igen lassan romlik. Ezért jól alkalmazhatók meddőhányók, kilúgozó tavak, szennyvíz csatornarendszerek, illetőleg bármilyen betonfelület, akár vízierőművek gátjainak a szigetelésére is, még hozzá költséghatékony módon. Ezen tulajdonságuk miatt a műutak, kifutópályák alaprétegeit állandóan szárazon és vízbehatolástól mentesen lehet tartani, vagyis éppen a legfontosabb burkolatfáradási okot ki lehet velük küszöbölni. A hidakon közvetlenül a mozgó elemekre lehet gumibitumen rétegeket vinni, mivel azok együtt hajlanak a terhelés hatására mozgó hídelemekkel [Hunt 1999-I].

A villamosvágányok burkolóanyagai közé, azok fugáiba is gumibitument önthetnek a csapadékvíz-beszívargás meggátlására [Stevens 2000].

Az 1980-as években Európa-szerte építettek gumibitumennel utakat, mert így csökkenteni tudták a közlekedési zajt [Heystaeten 2000, RPA 2005]. Arizónában a Western Technologies Inc. végzett vizsgálatokat. Betonútra terített gumibitumen réteggel 78 %-os zajcsökkenést tudtak elérni. A Belga Útkísérleti Központ az 1990-es évek végén újra vizsgálta a 15-20 évvel korábban épült útszakaszok tapasztalatait. Megállapították, hogy a közlekedési zaj csökkenését leginkább az aszfaltréteg szabad térfogata és vastagsága szabja meg, valamint az aggregátumok nagysága. Legalább 20 %-os szabad térfogat kell emberi füllel is észrevehető zajcsökkenéshez. Ez a gumibitumenek esetében könnyebben biztosítható, mint egyéb polimerekkel módosított bitumennel, a jobb tapadás miatt. Így már a maximum 6-8 mm-es aggregátumok esetében jelentősebb zajcsökkenés várható, mint a maximum 11-16 mm mérettartományba eső aggregátumok esetében. Ezért ahogy kiderült a szabad térfogat szerepe, úgy terjedt jobban ez a megoldás [Heystaeten 2000].

Európában azért ismerték fel hamarabb a zajcsökkentő hatást, mert ott eleve vastagabb (40 mm-es) rétegeket használtak, 20 %-os szabad térfogattal, hogy a vízfelvevő kapacitás nagy legyen és így elkerüljék a víztócsák kialakulását a burkolaton. Ezzel szemben az Egyesült Államokban gazdaságosan akartak biztonsági problémákat megoldani, azaz a köpeny - burkolat tapadását akarták javítani és a repedezések mértékét csökkenteni. Ezért vékonyabb (19-25 mm) és több kötőanyagot (6-7 %) tartalmazó rétegeket alkalmaztak, amelyeknek a szabad térfogata csak 15 % volt. A zajcsökkentő hatást már csak az európai tapasztalatok ismeretében kezdték vizsgálni.

Jelenleg több európai országban is fejlesztenek 25-30 %-os szabad térfogatú aszfaltelegyeket. Ezekhez igen jó kötőképességű, kis és nagy hőmérsékleten is jó reológiai tulajdonságokat mutató és öregedést álló kötőanyagokra van szükség [Heystaeten 2000, Holden 2004, Planche 2004, Voskuilen 2004,]. Ezekben a gumibitumen szerepe jelentős lehet.

## 2. KÍSÉRLETI RÉSZ

A kísérleti munkám célja az volt, hogy megismerjem a módosított nedves eljárás kulcsparamétereinek a termékjellemzőkre kifejtett hatásait, az azok közötti összefüggéseket, információt nyerjek az így előállított anyagok szerkezetéről, hogy mindezekkel hozzájárulhassak a gumiőrleménnyel módosított bitumenek új csoportjának, a kémiaailag stabilizált gumibitumeneknek hazai kifejlesztéséhez.

Kísérleteim során a reológiai tulajdonságok tanulmányozását kiemelten szem előtt tartottam, és vizsgáltam, hogy egyes, alapbitumenekre alkalmazott, illetve kidolgozott reológiai összefüggések/modellek alkalmazhatóak-e a kémiaailag stabilizált gumibitumenek jellemzőinek, illetve a KSGB-ek technológiai paraméterek hatására változó tulajdonságainak leírására.

A bitumen kompozitokat minden esetben a Magyarországon érvényben lévő Útügyi Műszaki Előírások (5.12.1 melléklet), a gumibitumenekre érvényes ASTM-D 6114 (2002) (5.12.2 melléklet) szerint vizsgáltam. Egyes esetekben a különbözőképpen előállított bitumen kompozitok tulajdonságai közötti összefüggéseket reológiai módszerekkel fejeztem ki, melyet a SHRP viselkedésvív szabványrendszer tett lehetővé (5.12.3 melléklet).

Mivel ez a tématerület erősen gyakorlatorientált, ezért az értékelésekben döntően útépitési szempontból fontos gyakorlati következtetések is megtalálhatóak. A kedvezőnek talált technológiai paraméterek kiválasztása során szintén főleg útépitési szempontokat vettem figyelembe, gyakorlati szempontok kizárásával ugyanis ez a téma behatárolhatatlanul nagy lenne.

A dolgozatban iparjogvédelmi okokból a receptúrák konkrét paraméter-adatai helyett esetenként azok bázis-értékekkel módosított változatát adtam meg.

### 2.1 FELHASZNÁLT ANYAGOK

Kísérleteim során olyan kereskedelmi forgalomban kapható, nagy mennyiségben rendelkezésre álló alapanyagokat használtam fel, amelyek reális alapjául szolgálhatnak egy gyártástechnológiának.

### 2.1.1 BITUMENEK

A MOL Rt. által forgalmazott desztillációs és fúvatott bitumenek közül olyan szabványos termékfajtákat használtam fel, melyeket leginkább útépitési alapbitumenként alkalmaznak (2.1. táblázat). FT-IR technikán alapuló IATROSCAN csoportösszetétel vizsgálat segítségével meghatározták az alkalmazott bitumenek átlagos csoportösszetételét, hogy a nedvesítési-duzzasztási folyamatok értékelése során a bitumenek aromás illetve aszfaltén-tartalmát stb. is figyelembe vehessük. A 2.1. táblázat tartalmazza a hazai, továbbá a SHRP szabványrendszer által előírt vizsgálatok eredményeit is, melyben az öregedés jellemzése kiemelkedő szerepet kapott. Látható, hogy a desztillációs bitumen kedvezőbb hidegoldali tulajdonságokkal rendelkezik, míg az oxidálnak nagy és közepes hőmérsékletű viselkedése és öregedéssel szembeni ellenállása kedvezőbb.

2.1. táblázat A felhasznált bitumenek jellemzői.

Bitumen	B160/220	B50/70
<b>IATROSCAN csoportösszetétel</b>		
Telített, %	5	5
Aromás, %	58	56
Gyanta, %	23	29
Aszfaltén, %	14	20
<b>Tulajdonság</b>		
Penetráció 25 °C, 0,1mm	190	51
Lágyuláspont, °C	40	48
Töréspont Fraass szerint, °C	-15	-12
Duktilitás 25 °C-on, cm	>100	>100
Disszipált energiamaximum, N	0,2	1,2
Rugalmas visszaalakulás, 25 °C-on, %	5	10
Viszkozitás 135 °C-on, mPas	190	570
Viszkozitás 180 °C-on, mPas	40	90
Termikus stabilitás (RTFOT)		
- tömegváltozás, %	+0,050	+0,028
- penetrációcsökkenés, %	78	68
- lágyuláspont növekedés, keményedés után, °C	+10	+6
Lobbanáspont Cleveland szerint, °C	>250	>250
PAV után, kúszási merevség, MPa	155	96
PAV után, m érték	0,33	0,44
G*/sin δ, kPa	3,44	0,45
RTFOT után, G*/sin δ, kPa	7,66	0,78
PAV után G*.sin δ, kPa	4775	1353

### 2.1.2 GUMIÓRLEMÉNYEK

Az előkísérleti szakaszban 16 különböző fajtájú gumiórleményt vizsgáltunk a módosított nedves eljárással, majd ezen kísérletek alapján kiválasztottuk a

legkedvezőbbeket (2.2. táblázat). Ugyancsak az előkísérleti szakaszban kizártuk a jelentős cord és fémszennyeződések is tartalmazó örlemények alkalmazását. Jó felhasználási tulajdonságokkal rendelkező KSGB-ek előállítására pl. újrafutózából származó gumihulladékok nem voltak alkalmasak. Az ezekből készült végtermékek reprodukciójára jellemző vizsgálati adatok nagy szórást mutattak. Ezt alátámasztják különböző szakirodalmi közlemények is [Liang 1999I, Memon 1999-II], továbbá megjegyzendő, hogy egyes országokban külön szabvány rögzíti a gumibitumenek előállítására alkalmazható gumiörlemények szennyezőanyag tartalmát is [Potgieter 2004, Potgieter 2003, ADOT 2004]. A 2.2. táblázat tartalmazza a gumiörlemények tapadó nedvességtartalmát is, melynek ismerete a gumibitumen-gyártás során esetlegesen fellépő habzás miatt fontos. A nedvességtartalom növekedésének elkerülése érdekében lezárt fóliazsákokban tartottuk az örleményt. Tapasztalataink szerint ennyi nedvesség sem laboratóriumi, sem félüzemi körülmények között nem vált ki habzást.

A gumiörlemények szitaanalízisét is elvégeztem, mivel több szakirodalmi közleményben meghatározónak találták a szemcseméret-eloszlás hatását a gumibitumenek tulajdonságaira nézve [Barros 2003, Memon 2003, Pinheiro 2003, Way 2003-II].

**2.2. táblázat** Alkalmazott gumiörlemények.

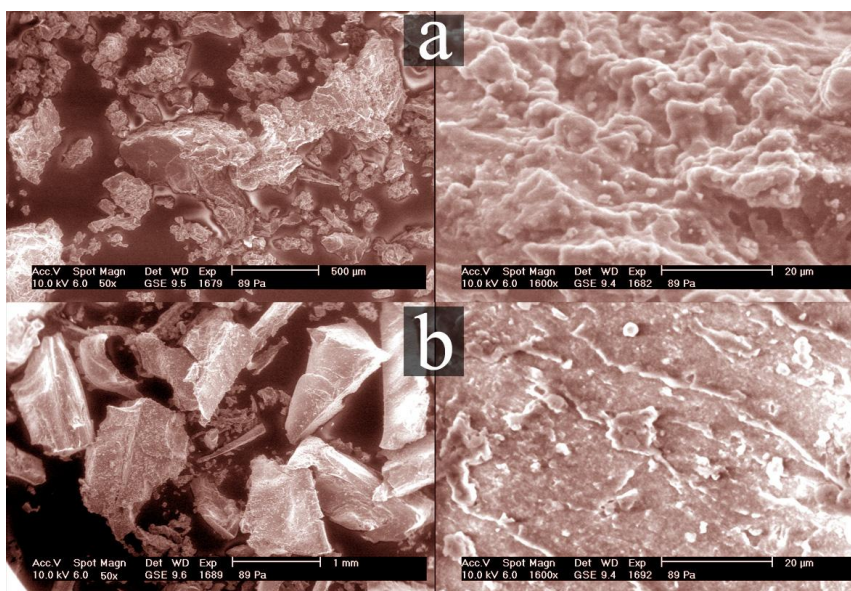
<b>Gumiörlemény</b>	<b>G1</b>	<b>G2</b>	<b>G3</b>	<b>G4</b>	<b>G5</b>
Szemcseméret tartomány, mm	<2	<2	0,6-1	<0,3	0,1-1
Tapadó nedvesség, m/m%	0,53	0,12	0,78	0,8	0,61
Előállítás módja	vízszugárral történő őrlés	kalapácsos őrlés <sup>1</sup>		köszörülés <sup>1</sup>	
Származási hely	Kazincbarcika		Ócsa		Baja
<b>Szitaátmérő</b>					
>1,6 mm [%]	2,5	16	1	0	0
1,6-1,0 mm [%]	7,5	13,5	9	0	19
1,0-0,63 mm [%]	10	9	35	0	16
0,63-0,5 mm [%]	5	6,5	27	0	15
<0,5 mm [%]	75	55	28	100	50
Összesen [%]	100	100	100	100	100

<sup>1</sup> Környezeti hőmérsékleten.

Az előzőleg bemutatott örlemények közül a G1-et alkalmaztuk leginkább, mivel kereskedelmi márka szerint válogatott anyag volt, és így alkalmazásával kiküszöbölhettük a különböző összetételű gumik összekeveredésével járó minőség-ingadozást. Ezt az örleményt nagynyomású vízszugárral történő őrléssel gyártották, az így kialakult szemcsefelület erősen roncsolt; ezáltal nagyobb felületen kezdődhetnek meg a bitumenben a nedvesítési folyamatok és feltehetően intenzívebb kölcsönhatást lehetett elérni a bitumennel történő reagáltatással [Defoor 2000]. Ennek

bővebb tanulmányozására pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeket is készítettem, ahol azt tapasztaltam, hogy a meleg őrléssel és a nagynyomású vízszugárral előállított gumilisztek felvételei hasonlóak voltak. Ez azért lehet fontos, mert pl. a meleg, kalapácsos őrlés költségei alacsonyabbak, tehát ha közel azonos felület alakítható ki és az ár kedvezőbb, akkor ez a jövőbeni felhasználás szempontjából nem lesz elhanyagolható. A kriogén technikával előállított gumiőrlemény és az általunk alkalmazott G1-gyel jelölt őrlemény között azonban már jelentős eltéréseket találtam, melyek alapján feltételezhető, hogy a G1-es gumiőrlemény fajlagos felülete (2.1. ábra) nagyobb, mint bármely kriogén eljárással előállított gumiőrleményé.

A kriogén technológiával előállított őrlemény felhasználása ellen szól az is, hogy a kedvezőtlenebb végtermék tulajdonságok, és egyéb felhasználási nehézségek miatt az Amerikai Egyesült Államokban szabványokban tiltják az ilyen típusú gumilisztek közvetlen használatát. A kriogén technológiát csak előaprításra lehet felhasználni.



**2.1. ábra** Az G1 jelű (a) és kriogén (b) eljárással előállított gumiőrlemények elektronmikroszkópos képe 50 és 1600-szoros nagyításban.

A KSGB-ek előállításakor a termikus degradálás részlépés során kén szabadul fel, majd a második részlépés (mechano-kémiai diszpergálás) során részben visszaépül, ezért a kéntartalom ismeretében eldönthető, hogy szükséges-e esetleg plusz kén-adagolás. A vulkanizált gumiőrlemények általában 10-12m% kéntartalommal rendelkeznek (ennél kisebb koncentráció esetén ugyanis a kén döntően intramolekulárisan épül be, keresztkötéseket nem nagyon alakít ki) [Bartha 1988]. Mivel az általunk mért kéntartalom ennél kisebb volt, megállapítottam, hogy az ICP-

AES módszer nem alkalmas a kén tartalom pontos megállapítására (2.3. táblázat). A többi őrleményhez képest G1-nek és G2-nek volt a legnagyobb vastartalma, valószínűleg a víz sugárral történő őrlés során a nagy nyomású víz a fémszálakról vastartalmú anyagrészt is jobban leválasztott, mint a többi őrlési technológia. A cinktartalom ismeretének lényege környezetvédelmi szempontból lehet fontos, ugyanis újabb kutatások szerint [Camatini 2005, Pysklo 2005, Roberts 2005] a savas eső képes az őrleményből kimosni a cinket, ami az emberre nézve nem, de a vízi élővilág számára rendkívül mérgező. A többi szerves anyag, valamint a vas és cinktartalom ismerete a stabilizáló adalék koncentrációjának minimumra való csökkentésekor lehet még jelentős.

**2.3. táblázat** A gumiőrlemények ICP-AES szerinti elem-összetétele.

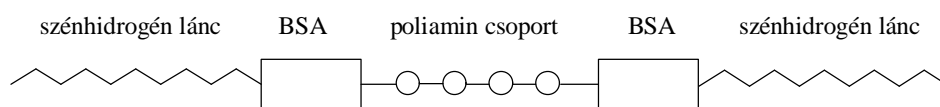
Koncentráció, g/kg Elem jele	G1	G2	G3	G4	G5
S	17,0	17,2	11,8	14,0	13,6
Fe	2,2	1,3	1,0	0,4	0,5
Zn	19,5	15,8	16,0	16,2	16,3
Egyéb szerves	1,7	1,3	1,1	1,2	1,3
Összesen	40,4	35,6	29,9	31,8	31,7

### 2.1.3 BISZ-SZUKCINIMID

A gumi-bitumen rendszer összeférhetőségének javítására és a kompozitok stabilitásának növelésére diszpergáló és egyben térhálósító tulajdonságú adalékot alkalmaztunk, melyet az Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszéken állítottunk elő. Ezen diszpergens adalék feladatai közé tartozott a kémiai semlegesítés is. A bázikus jellegű diszpergens adalékok bázikus csoportjaik révén semlegesítik az apoláris közegekben rosszul oldódó savas jellegű vegyületeket (melyek mennyisége a bitumenek öregedésével nő), és kolloid diszperz rendszert képezve stabilizálják azokat. A diszpergens stabilizáló, ülepedésgátló hatásukat azáltal is kifejtik, hogy ionos vagy másodrendű kötésekkel kapcsolódnak a különböző oldhatatlan poláris szennyeződésekhez, így alakítva ki micelláris szerkezetet. Ennek a micellának a közepében a kialakuló kémiai vagy laza adszorpciós kötések révén stabilizálódik a diszpergált részecske. A szennyeződésre adszorbeált diszpergens az apoláris részükkel érintkeznek az apoláris bitumenes fázissal. Az így létrejött apoláris film sztérikus gátlás révén (diszpergáló hatás) nem engedi a nagyobb agglomerátumok létrejöttét. Mivel ez a hatás a hőmérséklettől erősen függ, magasabb hőmérsékleten

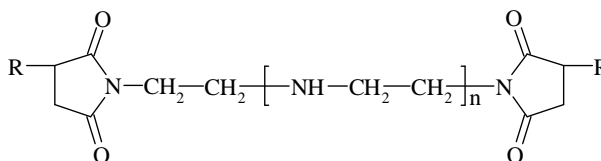
bekövetkezhet a diszpergens deszorpciója, amit az oldhatatlan fázis flokkulációja és kiülepedése kísérhet.

Az általunk előállított diszpergens két hosszú apoláris szénhidrogén oldalláncból és egy bázikus (N-tartalmú) poláris csoportból álló, felületaktív tulajdonságú adalékanyag volt. A molekulán belül a két különböző típusú csoportot egy kapcsoló ágenssel, borostyánkősav-anhidrid (BSA) csoporttal kötöttük össze (2.2. ábra). Az apoláris csoport az oldhatóságot, míg a poláris funkciós csoport a szerves töltőanyagok, korom stb., az aszfaltének, valamint gyanták savas, illetve egyéb poláris csoportjaihoz való kötődését biztosította.



2.2. ábra A diszpergens szerkezetének vázlata.

Az általam alkalmazott DD adalék alkenil-szukcinimid típusú volt, előállításánál az első lépés az alkenil-borostyánkősav-anhidrid (PIBBA) közbenső termék szintézise volt. A  $C_{16}$ - $C_{60}$  számátlagos molekulatömegű  $\alpha$ -olefin elegyet és maleinsav-anhidrid 1:1 mólarány mellett reagáltattuk. Az így nyert közbenső termék és tetraetilén-pentamin reakciójával előállított biszszukcinimid típusú diszpergens adalék szerkezete a 2.3. ábrán látható. A szukcinimid szerkezet a bázikus nitrogénatom jelenlétéből adódóan sokféle poláris karakterű vegyülettel való reakciót tesz lehetővé. Minél nagyobb a nitrogéntartalmú poláris molekularész tömege, annál több molekulával képes kapcsolatba lépni. A szukcinimid gyűrű termikus hatásokkal és kémiai reagensekkel szemben igen ellenálló. Ez annak is köszönhető, hogy savas környezetbe kerülve, a gyűrű összezáródik, és ellenáll a bomlást előidéző hatásoknak.



2.3. ábra A biszszukcinimid szerkezete, ahol  $R=C_{16}$ - $C_{60}$ .

Az alkalmazott adalék a gumirészecskék újravulkanizálódásakor térhálószító szerepet is betölthetett, melynek során a gumi és a szukcinimid között kémiai kötések

alakulhattak ki. Kimutattuk, hogy a szétüledés általában 0,2m/m% adalékkoncentráció esetén már nem történt meg. Ennél kisebb koncentrációknál a megengedettnél nagyobb fázisszeparáció már kimutatható volt, a túladalékolás pedig indokolatlan többlekötéshez vezet.

Környezetvédelmi szempontokat szem előtt tartva semmilyen aromás duzzasztó-olajat, illetve vegyszert nem használtunk a gumiőrlemények felületének aktiválására.

Széleskörű tanulmányokban vizsgálták a gumibitumenek gyártása során felszabaduló gázok egészségkárosító hatásait, azonban azt tapasztalták, hogy egy aszfaltkeverő üzemhez képest a gumibitumen üzemben toxicitás szempontjából eltérő különbségek nem adódtak [Emission 2002, EPA 2000, NIOSH 2002]. A kellemetlen szag-hatás miatt kísérleteket végeztünk a KSGB gyártása során felszabaduló gázok adszorpciójának vizsgálatára, melynek során azt tapasztaltuk, hogy a Wessalith DAY-F20 márkanévű, alumínium-szegény, regenerálható Y-zeolit adszorbensen ezek a gázok jól megköthetőek [Kovács 2003].

## **2.2 GUMI-BITUMEN KOMPOZITOK ELŐÁLLÍTÁSI ELJÁRÁSAI**

Az Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszéken kidolgoztuk a módosított nedves eljárást a gumi-bitumen kompozitok előállítására [Bíró 2001-I, Bíró 2001-II, Bíró 2003-II, Bíró 2004-I, Bíró 2004-II, Bíró 2005-I, Geiger 2003-III], mellyel a klasszikus nedves eljárással előállított gumibitumen egyes hátrányainak kiküszöbölését tűztük ki célul, továbbá hazai alapanyagokból jó felhasználási tulajdonságú terméket kívántunk előállítani. A megoldás újdonságát egy termikus degradálás és mechano-kémiai diszpergálás kombinációján alapuló eljárás jelentette. Ennek során a bitumen-gumi rendszerbe egy szerves polimer alapú, bázikus ülepedésgátló felületaktív adalékot adtunk, mely kémiai reakciók eredményeképpen kedvező hatást fejtett ki a KSGB végtermékek tulajdonságaira.

A technológia első lépéseként a termikusan iniciált degradáció körülményeit vizsgáltuk meg ( $T=BT_d+60 - BT_d+110^{\circ}\text{C}$ ,  $t=60-150$  perc), melynek során a bitumenbe kevert gumiőrlemény részleges devulkanizációja zajlott le. Ezt követte a mechano-kémiai diszpergálás ( $T= BT_n+50 - BT_n+100^{\circ}\text{C}$ ,  $t=0-40$  perc), amely során fix részméretű

készülékkel, nagy nyírású keveréssel segítettük elő a poláris, gyenge és erős kémiai kötésekre egyaránt képes felületaktív anyagok és a részlegesen degradált gumiőrlemény, illetve bitumen közötti semlegesítő és komplexképző kölcsönhatások, azaz a stabilabb diszperzió kialakulását. Megfelelő adalék esetén a gumiőrleményben lévő szerves töltőanyagok, és korom valamint a gumi részleges devulkanizálódása során felszabaduló vegyületek nem képeztek a bitumenből kiülepedő agglomerátumokat, hanem egy rugalmas diszperz rendszer alakult ki a részleges revulkanizáció hatásaként. Az így előállított gumi-bitumen rendszer stabilitása és egyéb felhasználási tulajdonságai ezáltal nagymértékben javultak [Bíró 2002-I, Bíró 2003-IV, Geiger 2003-II, Fantó 2003]. Amennyiben az előállítás során megfelelő hőmérsékletet és tartózkodási időt alkalmaztunk, a végtermékek dinamikai viszkozitása időben növekedett. Ebből utópolimerizációs reakciók lejátszódására következtettünk [Bíró 2002-III, Bíró 2002-IV, Fantó 2003, Geiger 2003-I, Geiger 2004-II].

A gumi és a bitumen tulajdonságaival is rendelkező ún. kémiaiilag stabilizált gumibitumen (KSGB) stabilitásának biztosítására az utó-, illetve visszahígításos módszert alkalmaztuk. Elegendően nagy gumikoncentráció esetén ugyanis stabilisabb szerkezet alakult ki a gumit felépítő polimerekből, és ebben a polimermátrixban változó koncentrációban diszpergálódott a bitumen. Alapbitumennel való hígítás során a kezdeti nagyobb gumikoncentráció megfelelő mértékben volt csökkenthető és tapasztalataink alapján a tulajdonságok a diszperz rendszer hígításával széles tartományban voltak változtathatóak. A visszahígítást mindig a mechano-kémiai diszpergálás részlépés közben végeztük, ugyanis tömény mesterkeverék esetén az aprítás/mechanikai nyírás határfoka sokkal jobb volt.

Dolgozatomban ezt két számmal jelöltem, tehát a mechano-kémiai diszpergálás időtartama = 20+10 perc jelentése a következő: 20 perc intenzív mechanikai nyírás után az elegy friss bitumennel történő visszahígítása történik, majd ezt további 10 perc mechanikai nyírás követi.

A módosított nedves eljárás fejlesztése során négy méretnövelést ( $200\text{cm}^3 - 1\text{m}^3$  tartományban) hajtottunk végre. A dolgozatban közölt eredmények és levont következtetések egy  $2100\text{ cm}^3$ -es térfogatú szakaszos reaktorban készült minták vizsgálati adataiból származnak, mely a második méretnövelési lépést jelentette.

## 2.3 REPRODUKÁLHATÓSÁG

Egy adott technológia bizonyos mértékben változó tulajdonságú alapanyagokat használ, életképességének alapvető feltétele a megfelelő mértékű reprodukálhatóság. Ennek bizonyítására, illetve a valósághű megállapításokhoz elengedhetetlenül szükséges ismételhetőségi hibahatárok figyelembe vételére egy minta 5db-ból álló reprodukciós sorának vizsgálatait végeztem el, tehát öt különböző időpontban, ugyanolyan recept alapján állítottunk elő egy mintasort. A vizsgált tulajdonság-adatok, valamint matematikai statisztikai számítások [Bauer 1971] segítségével, 95%-os valószínűséggel kiszámítottam az egyes tulajdonságok hibahatárait, melyeket a 2.4. táblázatban foglaltam össze. A megadott határértékek az egyes mérések ismételhetőségének hibáját jelentik, ezáltal magának a módosított nedves eljárásnak az ismételhetőségére is információt nyújtanak. A számítások szerint a vizsgált tulajdonságok majdnem minden esetben a mérés-leírásokban megengedett határértékeken belül adódtak. Mindezek alapján megállapítható, hogy a módosított nedves eljárás és így végterméke a kémiailag stabilizált gumibitumen is kiválóan reprodukálható.

### 2.4. táblázat Reprodukálhatóság vizsgálata a Magyarországon szabványos tulajdonságokra.

Tulajdonságok	Reprodukciós sor mért adatai					Ismételhetőségi hibahatár	Szabvány
	Rep. 1	Rep. 2	Rep. 3	Rep. 4	Rep. 5		
Penetráció, 25 °C-on, 0,1mm	115	113	108	113	112	± 3,5	± 4,5
Lágyuláspont, °C	48	52	49	47	47	± 2,5	± 1,5
Töréspont, Fraass szerint, °C	-25	-25	-21	-24	-23	± 2,5	± 3
Duktilitás, 25 °C-on, cm	62	63	64	64	63	± 1	± 6
Duktilitás, 7 °C-on, cm	27	27	28	28	29	± 1,5	± 6
Rugalmas visszaalakulás, 25 °C-on, %	64	65	63	64	64	± 1	± 6
Rugalmas visszaalakulás, 7 °C-on, %	59	61	63	62	63	± 2,5	± 6
Viszkozitás, 135°C, mPas [%]	3040	2980	3100	3050	3080	± 2	± 3,5
Viszkozitás, 180°C, mPas [%]	425	415	422	412	420	± 2	± 3,5
Tárolási Felső rész lágyuláspontja °C	47	49	47	47	48	± 1	± 1,5
stabilitás Alsó rész lágyuláspontja °C	50	52	51	50	52	± 1	± 1,5
Termikus stabilitás (RTFOT)							
-Tömegváltozás, %	0,08	0,06	0,01	0,05	0,05	± 0,02	± 0,15
-Penetráció, keményedés után, %	68	70	71	77	73	± 4,5	± 7
- <sup>1</sup> Lágyuláspont növekedés, °C	+6	+6	+6	+7	+6	± 0,6	± 3
Nyomás alatti öregítés (PAV)							
-Penetráció, keményedés után, %	48,7	48,7	53,7	51,3	50,9	± 2,5	± 5
- <sup>1</sup> Lágyuláspont növekedés, °C	+15	+12	+12	+15	+15	± 1,5	± 3

<sup>1</sup>Magyarországon nem szabványelőírás, de tapasztalataink és egyes szakirodalmi források [Vallerga 1957, Bell 1989] szerint a lágyuláspont változásának tanulmányozásával jól nyomon követhető az öregedés.

Mivel bitumenek esetében, azok termikus előéletét rendkívül meghatározónak találták [Brown 1957, Bell 1989], továbbá a dolgozatomban található értékelések során a reológiai tulajdonságok elemzése is kiemelt fontossággal bírt, ezért külön is

meghatároztam az egyes hőmérsékleteken mért viszkozitások ismételhetőségi hibahatárait.

Az azonos termikus előélet biztosítására az előállítás után közvetlenül az elvégzendő méréshez szükséges edénybe öntöttük ki a mintát, valamint tartózkodtunk a nagy hőmérsékletű (>150°C), hosszú időtartamú (>180 perc) felmelegítésektől a mérés-előkészítés során, mivel a túlzott felmelegítés a kialakult kötéseket felszakítja és a bitumenek csoportösszetételének változásaiból eredő hatásokkal is számolni kell.

A 2.5. táblázatból látható, hogy a 135°C-on és a 160°C-on mért viszkozitás hibahatárai nagyobbak adódtak, mint a szabványban előírt reprodukciós hibahatár. Fontos azonban megjegyezni, hogy a 2.5. táblázatban közölt hibahatárok számításakor már a különböző előállításokból származó bizonytalanság is benne volt.

**2.5. táblázat** Termikus előélet és a reprodukció vizsgálata a tárolási idő függvényében.

Tulajdonságok		Reprodukciós sor					Ismételhetőségi hibahatár
		Rep1	Rep2	Rep3	Rep4	Rep5	
Viszkozitás, mPas	110°C	17850	18150	18950	20000	18320	± 1059 (10,8%)
	135°C	3490	3235	4675	4220	3890	± 711 (30,8%)
	150°C	1740	1595	1800	2025	1770	± 193 (21,2%)
	160°C	955	870	1120	1120	934	± 142 (22,3%)
	180°C	630	555	565	680	554	± 70 (20,0%)

Mérés megengedett hibája: max. 9,5% (ASTM D 2196-99)

Reprodukció megengedett hibája: max. 22,1% (ASTM D 2196-99)

A továbbiakban az egyes tulajdonságok összehasonlításakor az ily módon (95%-os valószínűséggel) megállapított tulajdonság-tartományokat tekintetem viszonyítási alapnak.

## 2.4 ALKALMAZOTT MÓDSZEREK, REOLÓGIAI VIZSGÁLATOK

A végtermékek vizsgálata során Magyarországon szabványos és nem szabványos mérési módszereket egyaránt alkalmaztunk (2.6. táblázat). Az MSZ EN szabványokat egyes esetekben kibővítettük a SHRP teljesítmény fokozataiban előírt mérésekkel is. Mivel nem állt minden mérőműszer a rendelkezésünkre ezért a mérések egy részét az ÁKMI Kht. veszprémi-, továbbá a MOL Rt. százhalombattai és zalaegerszegi bitumen-laboratóriumaiban végezték el.

**2.6. táblázat** Alkalmazott szabványos vizsgálati módszerek.

<b>Alkalmazott vizsgálati módszer</b>	<b>A vizsgálati módszert leíró szabvány azonosító jele</b>
Penetráció, 25°C, 0,1mm	MSZ EN 1426
Penetráció, 4°C, 0,1mm	ASTM D 6114 (2002)
Lágyuláspont, °C	MSZ EN 1427
Töréspont, Fraass szerint, °C	MSZ EN 12593
Duktilitás, 25 °C-on, cm	MSZ EN 13161
Duktilitás, 7 °C-on, cm	MSZ EN 13161
Rugalmas visszaalakulás, 25 °C-on, %	MSZ EN 13398
Rugalmas visszaalakulás, 7 °C-on, %	MSZ EN 13398
Viszkózitás, 135 °C-on, Brookfield szerint, mPas	ÚT 2-3.503 M2
Viszkózitás, 180 °C-on, Brookfield szerint, mPas	ÚT 2-3.503 M2
Tárolási stabilitás	MSZ EN 13399
Termikus stabilitás (RTFOT)	MSZ EN 12607-1
Tömegváltozás, legfeljebb, %	
Penetrációcsökkenés, legfeljebb, %	
Kúszási merevség	ASTM D6648-01
m-érték	ASTM D6648-01
PAV	ASTM D 6521 SHRP
Lobbanáspont Cleveland szerint, nyitott tégelyben, °C	MSZ EN 22592

Vizsgálatainkat kibővítettük olyan módszerekkel is, melyek döntően a bitumenek reológiai viselkedéséről nyújtanak információt, és melyeket a KSGB-ek szerkezetének pontosabb megismerése céljából az Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszéken fejlesztettünk ki. Meg kell jegyeznünk azonban, hogy már az alapbitumenek reológiai és kémiai stabilitási tulajdonságaira vonatkozó általános érvényű következtetések levonása is nehéz feladat, mivel e tulajdonságok a bitumenek kolloid állapotától függenek. A kolloid állapotot viszont meglehetősen sok tényező határozza meg, pl. a bitument alkotó szénhidrogének fizikai és kémiai tulajdonságai, az előállítási technológia, az előállítás körülményei, hőmérséklet stb. A mérési eredményeket nehezen becsülhető mértékben befolyásolják olyan tényezők is, mint a sűrűség, felületi feszültségi viszonyok, adhéziós viszonyok stb. [Tóth 2000]. Mindezek ellenére, mivel a szerkezetet tekintve a kémiaiilag stabilizált gumibitumenek új anyagoknak tekinthetők a bitumenek között, már az egyszerű reológiai vizsgálatok, mérési adatok, illetve ezekre alkalmazott reológiai/matematikai modellekkel elért eredmények is közelebb vezethetnek a KSGB-ek szerkezetének megismeréséhez.

**2.4.1 RUGALMAS VISSZACSAVARODÁS**

A KSGB-ek nyíróerőkkel szembeni viselkedésének jellemzésére az e célra eddig nem használt ún. *rugalmas visszacsavarodás* mérési módszerét is alkalmaztuk [Bíró

2002-II, Bíró 2002-III, Bíró 2002-V, Bíró 2003-I, Bíró 2004-III, Fantó 2003, Geiger 2004-I, Miskolczi 2004-I]. A dinamikai viszkozitás meghatározásával egyidejűleg a Brookfield viszkozi,- ill. reométerek alkalmasak ilyen jellegű mérés elvégzésére is. A módszer a készülékben levő rugó megnyúlásából adódó deformációs torzulás csökkenési sebességének mérésén alapul. A relaxációs idő nagysága, és a görbe lefutása jellemző a bitumenre.

A mérés eredményeiből a kompozit viszkoelasztikus tulajdonságaira levonható következtetések kialakításánál azonban több dolgot is figyelembe kellett venni. Az általunk alkalmazott deformációs feszültség megszüntetése relaxációt eredményezett. Ennek az elve az volt, hogy a vizsgált anyagot adott deformációra kényszerítettük. Ez a deformáció az anyagban egy feszültség maximumot hozott létre, ami a deformáló erőhatás megszüntetése után az időben bizonyos függvény szerint csökkent. A mérés során ezt az időbeni feszültség csökkenést detektáltuk.

A rugalmas visszacsavarodás vizsgálatnál, amikor kitérítettük a rugót, a nyugalomban lévő rendszert deformáltuk, az anyag feszültség és deformáció időfüggése mellé még a rugó feszítettségéből származó „visszacsavarodási kényszer” is hatott a rendszerre, de ez persze minden esetben azonos volt. Ideális eset az lett volna, ha a rugót kitérítjük 100%-ra, majd az úgy maradna és mérhető lenne rajta a feszültség, de ez nem kivitelezhető ezzel a készülékkel. Tehát eltekintettünk a rugóerőből származó hatástól és feltételeztük, hogy tiszta relaxációról volt szó, amelynél a terheléshez egy konstans deformáció érték tartozik, ezáltal mérhető a rendszerben kialakuló feszültség.

Bitumenek esetén a szerkezeti viszkozitás, viszkózus-plasztikus folyás, pszeudoplasztikus viselkedés egyidejűen jelen vannak és a vizsgálati körülmények határozzák meg, hogy az anyag általános viselkedésében mely tulajdonságok válnak meghatározóvá. A módosított bitumenek esetén általában a viszkoelasztikus viselkedés a domináns, ezért az ilyen rendszerek tulajdonságainak matematikai leírására reológiai (rugó, dugattyú) alapelemekből soros és/vagy párhuzamos kapcsolással kialakított reológiai modellek szolgálnak. Ezek közül a feszültség relaxáció mérési adatokat számításaink szerint a Maxwell modell írta le legjobban (2.1. egyenlet).

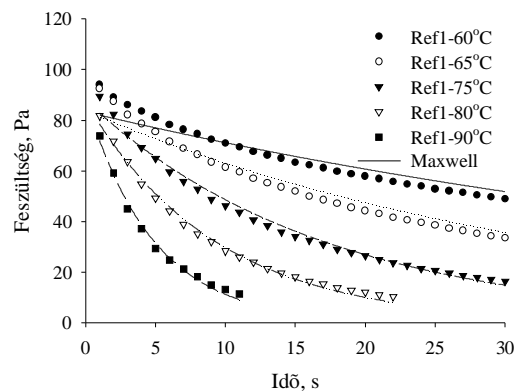
$$\sigma(t) = \sigma(0) \exp\left(-\frac{t}{T_M}\right) \quad (2.1.)$$

ahol,  $\sigma(0)$  a feszültség  $t=0$  időpontban,  $t$  az idő, s;  $T_M$  a relaxációs idő, s.

A Maxwell modell azonban általában a lineáris viszkoelasztikus rendszerek leírására alkalmas, így az előző bekezdésben említett – a bitumenekben jelenlevő nem-lineáris viszkoelasztikus hatásoktól (plasztikusság) jelen esetben el kellett tekintenünk. Mivel a mérőműszer minimális adatgyűjtési időperiódusa véges (1s), a deformáció kezdeti szakaszában történő feszültségviszonyokat úgysem tudjuk mérni, a Maxwell modell ideális választásnak tűnt. A relaxációs idő – amely alatt a feszültség a kezdeti  $\sigma_0$  érték 1/e-ed részére csökken - nagysága a rugalmas jellegre, míg az így kialakult feszültség nagysága az anyag merevségi tulajdonságaira ad információt.

A bitumenes kötőanyagok közül azok az útépitési szempontból kedvező tulajdonságúak, melyek nagy hőmérsékleteken a deformáló erővel szemben megfelelő ellenállást fejtenek ki, míg közepes és kis hőmérsékleteken kellően rugalmasak. Ezek alapján kedvező tulajdonságú tehát az a vizsgált kompozit, amelynél azonos relaxációs időhöz nagyobb  $\sigma_0$  feszültség, vagy azonos kiindulási feszültséghez nagyobb relaxációs idő tartozik, azaz az olyan lefutású görbe, amely időben lassan tér vissza a 0 deformációhoz.

Mivel a lehetséges mérési tartomány hőmérsékletfüggő, először meg kellett határozni az alkalmazandó mérési hőmérséklet-tartományt. A módszer kidolgozása során azt tapasztaltam, hogy a rugalmas visszacsavarodást az összehasonlíthatóság céljából nem előre rögzített, hanem mindig az adott minta lágyuláspontjától függő hőmérsékleten célszerű elvégezni. A legkedvezőbb hőmérséklet-meghatározáshoz méréseket végeztem több minta esetében a lágyuláspontnál nagyobb hőmérsékleteken. A 2.4. ábrán, szemléltetésképpen egy véletlenszerűen kiválasztott, 55°C-os lágyuláspontú referencia-minta mérési eredményeit közöltem, melyen látható, hogy folyamat nagyon érzékeny a hőmérséklet változásaira.



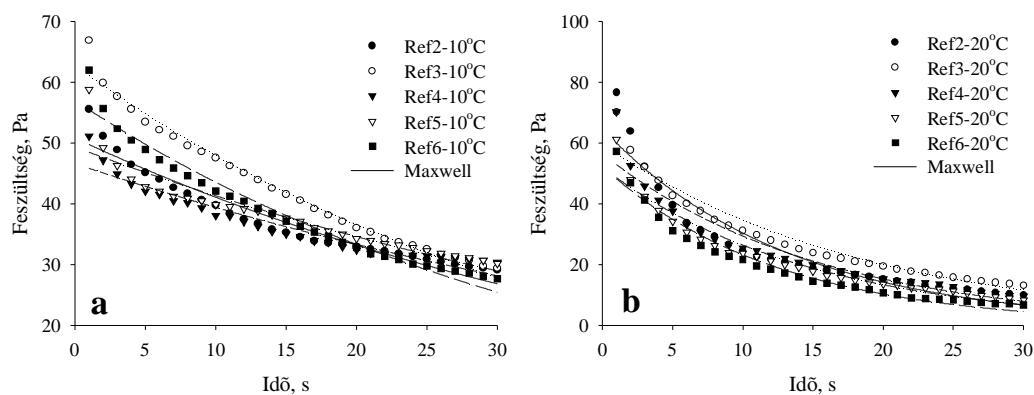
2.4. ábra A rugalmas visszacsavarodás változása egy referencia minta lágyuláspontja felett 5-10-20-25 és 35°C-kal.

A 2.7. táblázatban látható, hogy a relaxációs idők szignifikánsan csökkentek a mérés hőmérsékletének növelésével, ami csak kisebb hatást gyakorolt a folyáshatárookra. A Maxwell egyenlet minden esetben jól leírta a mérési adatokat, ezt a számított korrelációs együtthatók jól alátámasztották.

2.7. táblázat A Maxwell modell együtthatói különböző, lágyuláspont feletti hőmérsékleteken.

Minta jele	Ref1	Ref1	Ref1	Ref1	Ref1
Mérés hőmérséklete, °C	60	65	75	80	90
Korrelációs együttható ( $R^2$ )	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99
Relaxációs idő ( $T_M$ ), s	63,14	35,22	16,90	9,24	4,84
Folyáshatár ( $\sigma_0$ ), Pa	83,36	83,86	87,87	87,57	88,49

Így megállapítottam, hogy mérés technikai szempontból a 10 vagy 20°C-kal a lágyuláspont feletti hőmérsékleten lehet kedvezően kivitelezhető méréseket végezni, ezért további kísérleteket végeztem ennek vizsgálatára. Öt párhuzamos mintát állítottuk elő, majd tanulmányoztuk a rugalmas visszacsavarodás változását (2.5. a-b ábra). A mérési adatokra a Maxwell modellt illeszttem, majd a meghatározott állandók ismételtetőségi hibahatárai alapján választottam ki a kedvezőbb hőmérsékletet.



2.5. a-b ábra A rugalmas visszacsavarodás változása egy referencia minta lágyuláspontja felett 10 (a) és 20°C-kal (b).

A 2.8. táblázat adataiból kiderül, hogy ugyan közel azonosan jó korrelációs együtthatókkal voltak leírhatók a reprodukciós sor mérési adatai mindkét vizsgálati hőmérsékleten, de az ismételtetőségi hibahatárok a Maxwell modell által meghatározott állandókra a lágyuláspont felett 20°C-kal történt mérés esetében sokkal kisebbek voltak.

**2.8. táblázat** A Maxwell modell együtthatói különböző hőmérsékleteken.

Minta jele	Ref2	Ref3	Ref4	Ref5	Ref6	Ismételhetőségi hibahatár
Mérés hőmérséklete, °C	10°C-kal a lágyuláspont felett					
Korrelációs együttható ( $R^2$ )	0,97	0,99	0,96	0,93	0,98	± 0,03
Relaxációs idő ( $T_M$ ), s	47,01	36,99	59,54	56,31	37,25	± 13,00
Kezdeti feszültség ( $\sigma_0$ ), Pa	50,86	62,87	46,65	49,39	57,00	± 8,11
Mérés hőmérséklete, °C	20°C-kal a lágyuláspont felett					
Korrelációs együttható ( $R^2$ )	0,95	0,97	0,96	0,98	0,98	± 0,02
Relaxációs idő ( $T_M$ ), s	13,25	18,40	15,32	14,77	12,33	± 2,89
Kezdeti feszültség ( $\sigma_0$ ), Pa	61,2	59,86	56,53	52,03	52,38	± 5,20

A rugalmas visszacsavarodás mérését tehát az előkísérletek alapján, az összehasonlíthatóság kedvéért a gumibitumen minták lágyuláspontjai felett 20°C-kal végeztük. Ennél nagyobb hőmérsékleten a folyamat lefutása túl gyors, sokkal kisebb hőmérsékleten viszont nem kivitelezhető a mérés, a minta túlságosan nagy viszkozitása miatt.

#### 2.4.2 KÚSZÁS VIZSGÁLAT

A lineáris viszkoelasztikus jellemzők behatóbb tanulmányozásakor a kúszás vizsgálat (creep-recovery) is fontos szerepet kapott, ez azonban nem tévesztendő össze az előzőekben ismertetett rugalmas visszacsavarodáskor mért feszültség-relaxációval. Ennél a vizsgálat típusnál ugyanis a mintára nem deformáció, hanem feszültség terhelést adtunk, és amíg a rugalmas visszacsavarodásnál a deformációt nem szüntettük meg, addig itt egy időpontban a terhelést megszüntetve vizsgáltuk a deformációt, és a modulusz inverzének,  $J$ -nek ( $J=1/G$ ) alakulását az időben. A lineáris viszkoelasztikus rendszerek leírására alkalmas modellek közül leginkább elterjedt és a valós körülményeket legpontosabban közelítő modell az általunk használt általánosított Burgers modell volt (2.2. *egyenlet*). A modell tartalmazza az azonnali rugalmas deformációt jellemző Hooke elemet, az állandósult állapot viszkózus választ reprezentáló newtoni elemet és a késleltetett rugalmas deformáció leírására hat darab Kelvin-Voigt féle elemet. Ezt az egyenletet átalakítva megkaptuk a reológiai gyakorlatban a kúszásgörbék leírására jellemzően használt inverz merevség (kúszási engedékenység, kompliancia) időfüggését [Tóth 2000].

$$J(t) = \frac{1}{E_0} \left( 1 + \frac{t}{T_M} \right) + \sum_{i=1}^6 \frac{1}{E_i} \left\{ 1 - \exp \left[ - \frac{t}{(T_K)_i} \right] \right\} \quad (2.2.)$$

ahol,  $J_{(t)}$  időtől függő nyírási érzékenysége,  $E_i$  az  $i$ -edik Kelvin elem rugalmassági modulusza, Pa;  $t$  a megfigyelés ideje, s;  $T_M$  relaxációs idő,  $(T_K)_i = \eta_i / E_i$ , az  $i$ -edik Kelvin elem retardációs ideje, s.

### 2.4.3 G\* KOMPLEX MODULUSZ MEGHATÁROZÁSA

A bitumenes kötőanyagok lineáris viszkoelasztikus tulajdonságainak tanulmányozására, a dinamikus nyírási jellemzők meghatározására TA Instruments AR 1000N dinamikus nyíró reométert is alkalmaztam. A KSGB minták hőmérséklet- és frekvencia-függését 8mm átmérőjű párhuzamos lap mérőgeometriákkal, 2000 $\mu$ m réstávolság mellett, oszcillációs üzemmódban vizsgáltam. A hőmérséklet-függés tanulmányozásánál a frekvencia értéke (10 rad/s) 1,59 Hz, a frekvencia üzemmódban a hőmérséklet 25°C volt. A szinuszosan változó terhelő feszültségre adott anyagválasz az azonos periódusidejű, szintén szinuszos  $\delta$  fáziskésésű deformáció jel volt. A kapott eredményeket összehasonlítottam a Brookfield DV II+ viszkoziméter által mért adatokkal is.

### 2.4.4 FOLYÁS ÉS VISZKOZITÁS-GÖRBÉK

A folyás és viszkozitás görbéket ugyancsak a Brookfield DV II+ viszkoziméter segítségével vettem fel. Mivel az általunk előállított, újszerű tulajdonságokkal rendelkező KSGB-ek reológiai viselkedése nem volt ismert, ezért elsősorban olyan reológiai modelleket volt célszerű használni, amelyek széles tartományban alkalmazhatók. Másodsorban viszont a széles tartományok szűkítése után olyan modellek alkalmazása vált lehetővé, amelyek szűkebb anyag típusokra is alkalmazhatóak és felhasználásukkal más irányú információk is nyerhetők. Előkísérletek során 100 darab kísérleti mintán több modellt teszteltünk, úgy, mint pl. Bingham, Casson, Cross, Herschel-Bulkley, Power-Law reológiai modelleket (5.1.1 melléklet), melyek folyás- és viszkozitásgörbékre illesztett görbének korrelációs együtthatóit az 5.1. táblázat - 5.1.2 melléklet tartalmazza. Az általunk előállított KSGB-

ek viszkozitás görbéit a legjobb korrelációs együtthatóval a Cross modell írta le (2.3. *egyenlet*).

$$\eta = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (C \cdot \dot{\gamma})^{m_c}} + \eta_\infty \quad (2.3.)$$

ahol,  $\eta$  a dinamikai viszkozitás, Pa·s;  $\eta_0$  a 0 deformáció sebességhez tartozó viszkozitás, Pa·s;  $\eta_\infty$  a  $\infty$  deformáció sebességhez tartozó viszkozitás, Pa·s;  $C$  a Cross állandó,  $\dot{\gamma}$  a deformáció sebesség,  $\text{sec}^{-1}$  és  $m_c$  az anyagi állandó.

Kedvező volt továbbá, hogy ezt a modellt a teljes viszkozitás-deformáció sebesség tartományban lehetett alkalmazni, hiszen nem tudtuk, hogy a technológiai paraméterek és az eddig nem alkalmazott, megszokottól eltérő alapanyagok (gumiőrlemény és szukcinimid adalék együttesen) milyen irányú változást okoznak a folyási és deformációs tulajdonságokban.

A szakirodalomból ismert volt, hogy a polimer-bitumen elegyekben az adalékok töménységének növekedésével egyre nagyobb szerkezeti-, ill. belső súrlódás lép fel [Barnes 1993, Tóth 2001]. Ezért a folyási tartományban a vizsgálandó kötőanyag növekvő deformáció-sebesség hatására történő nyírófeszültség-változását vizsgáltuk. Ennek során kimutattam, hogy a döntő többségben enyhe plasztikus folyással jellemezhető KSGB-ek viselkedését nem a klasszikus Bingham modell írta le jobban, hanem a Herschel-Bulkley (2.4. *egyenlet*), amiből arra lehetett következtetni, hogy plasztikus viselkedésen kívül egyéb, belső szerkezetre utaló viskozelasztikus hatásokkal is számolni kell.

$$\sigma = \sigma_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (2.4.)$$

ahol,  $\sigma$  a feszültség, Pa;  $\sigma_0$  a folyáshatár, Pa;  $K$  a konzisztencia ;  $\dot{\gamma}$  a deformáció-sebesség, 1/s;  $n$  a nyírási-sebességi index.

#### 2.4.4 VISZKOZITÁS HŐMÉRSÉKLETFÜGGÉS

A bitumenek viszkozitása mindig csökken a hőmérséklet emelkedésével az intenzívebb Brown mozgásnak köszönhetően, és a nagy viszkozitású folyadékok, elegyek, mint pl. a polimerekkel módosított bitumenek általában még nagyobb hőmérsékletfüggést is mutatnak, mint a kis viszkozitásúak (pl. alapbitumenek) [Tóth 2001]. Kis viszkozitású, azaz a szobahőmérsékleten cseppfolyós anyagok

viszkozitásának leírására leggyakrabban használt közelítési módszer az Arrhenius egyenlet (2.5. egyenlet) [Boza 2001].

$$\eta(T) = c_1 \cdot e^{\left(\frac{-c_2}{T}\right)} \quad (2.5.)$$

ahol,  $T$  a hőmérséklet (K),  $c_1$  és  $c_2$  állandók.

Hangsúlyoznunk kell azonban, hogy a fenti összefüggés csak olyan termo-reológiai egyszerű anyagokra alkalmazható, melyekben a hőmérséklet hatására nem következik be kémiai átalakulás. Polimerekkel módosított bitumenek esetén kb. 180°C felett a polimerek degradálódásával, krakkolódásával és a bitumenek intenzívebb öregedésével is számolni kell. A vizsgálatok során ezért ez volt a legfelső hőmérséklet-határ ameddig a méréseket elvégeztük, illetve az Arrhenius modellt alkalmaztuk.

Az alsó küszöb-hőmérséklet kiválasztásánál a készülék, mérés-technikai nehézségek (pl. mérőorsó csere adott viszkozitás-határ alatt és az ebből adódó kötőanyag veszteség stb.), illetve a viszkoziméterben lévő mérő-rugó szabta meg a határt.

Az ide vonatkozó szabványok általában a 135°C-os viszkozitás mérését írják elő, ez alá csak aszfalt-technikai okokból érdemes menni.

A viszkozitás meghatározása gyakorlati szempontból kiemelkedően fontos, ugyanis számos publikus recept és szabadalom alapját az képezi, hogy folyamatos viszkozitás méréssel határozzák meg azt az állapotot, amikor a gumibitument felhasználásra késznek nyilvánítják.

Ennek becslésére ezért olyan módszert is alkalmaztunk, mellyel nagyon gyorsan, csak a penetráció és egy viszkozitás-érték felhasználásával becsülhető a viszkozitás, akár az egész 25-180°C tartományban, természetesen minden hőmérsékleten különböző korrelációval. Az eredeti modellt Mirza és munkatársai dolgozták ki alapbitumenekre (2.6. egyenlet).

$$\log \eta = m_1 - m_2 \cdot \log p_{en} + m_3 \cdot \log p_{en}^2 \quad (2.6.)$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas) ( $T=25^\circ\text{C}$ ), alapbitumenekre:  $m_1=10,5012$ ,  $m_2=2,2601$ ,  $m_3=0,00389$ ,  $p_{en}$  a  $25^\circ\text{C}$ -on mért penetráció.

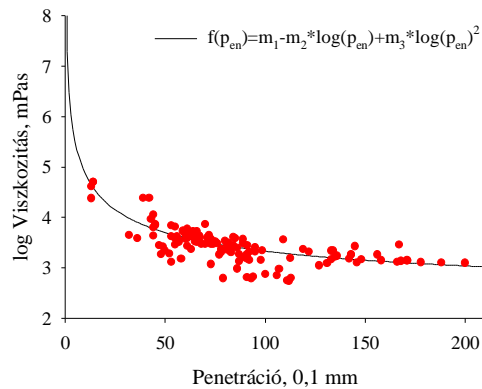
A 2.6. összefüggés alakját alapul véve KSGB-ekre elkészítettem a módosított Mirza modellt, melyhez 130 db KSGB mintát használtam fel. Az így előállított mestergörbe

(2.6. ábra) segítségével a 25°C-os viszkozitás becsülhető, majd ezen számított érték a Witzak egyenletbe (2.7. egyenlet) történő helyettesítésével a viszkozitás 25-180°C között minden hőmérsékleten becsülhető.

$$\log \log \eta = A_i + VTS_i \log T_V \quad (2.7.)$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $A_i$  konstans,  $VTS_i$  a viszkozitás-hőmérséklet érzékenység,  $T_V$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete.

A mestergörbét azért 135°C-on vettük fel, mert a viszkozitás szempontjából ez kitüntetett hőmérséklet, azaz feltehetően minden mintánál rendelkezésre áll ez az érték, és így jó kiinduló pont lehet akár PmB-k esetén is, továbbá ismételhőség szempontjából 135°C nem túl kedvező hőmérséklet ( $\pm 711$  (30,8%)), azaz az új összefüggés megalkotásánál nem a legkedvezőbb körülményeket alkalmaztuk.



**2.6. ábra** A viszkozitás-becslés mestergörbéje 135°C-on ( $R^2 = 0,76$ ).

A módosított Mirza egyenlettel (2.8. egyenlet) tehát becsülhető a 25°C-os viszkozitás és azt visszaírva a Witzak egyenletbe nagy hőmérséklet-intervallumban határozható meg a viszkozitás (a KSGB-ek előállítási paramétereitől és összetételétől függetlenül).

$$\log \eta = m_1 - m_2 \cdot \log p_{en} + m_3 \cdot \log p_{en}^2 \quad (2.8.)$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás,  $T=25^\circ\text{C}$ -on (mPas),  $p_{en}$  a 25°C-on mért penetráció, és KSGB-ekre  $m_1=7,2593$ ,  $m_2=2,83$ ,  $m_3=0,43$ .

## 2.5 TECHNOLÓGIAI PARAMÉTEREK HATÁSA

A dolgozat kísérleti részének összeállítása során a vizsgált paraméterek és tartományok kiválasztásakor jelentős mértékben támaszkodtam olyan tanszéki előkísérletek eredményeire, melyekhez a minták döntő többségét egy 200 cm<sup>3</sup>-es térfogatú reaktorban állítottuk elő. Az itt bemutatott és értékelt minták már egy méretnövelt reaktorban (V=2100cm<sup>3</sup>) készültek, az ismertetett tartományok pedig szintén előkísérletek alapján erősen szűkítettek voltak.

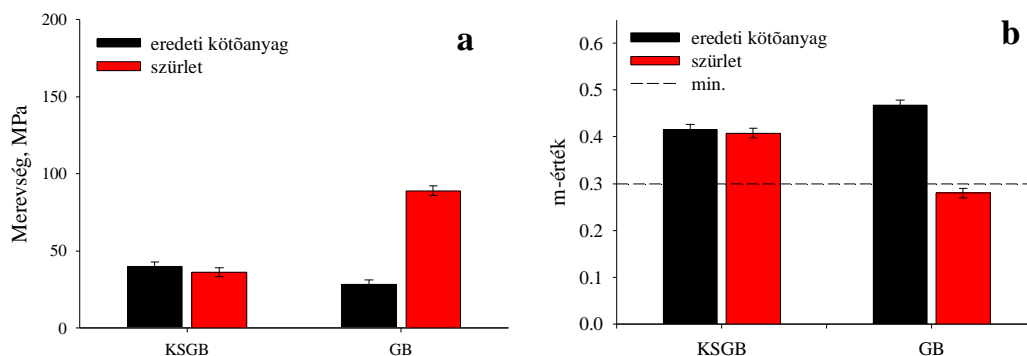
A termikus degradálás hőmérséklet-tartományának kiválasztásakor a nedves eljárás során alkalmazott hőmérsékletekből indultam ki, valamint a gumiban vulkanizált kénhidak felszakadására vonatkozó irodalmi adatokat használtam fel [Bartha 1988] (2.9. táblázat). A tartózkodási idők kiválasztásában (mind a termikus degradálás, mind a mechano-kémiai diszpergálás esetén) a hagyományos nedves eljárásokkal foglalkozó, illetve a klasszikus gumibitumenek előállítására vonatkozó szabadalmak és jelentős számú tanszéki előkísérletre támaszkodtam. A mechano-kémiai diszpergálás hőmérséklet-tartományát pedig gumiipari cégek gyakorlati tapasztalataiból, és hasonlóan az előzőekhez, a klasszikus gumibitumenek előállításakor használatos nedves eljárások ismert hőmérséklet-tartományaiból kiindulva választottam ki.

**2.9. táblázat** Tanulmányozott technológiai paraméterek- és tartományok.

<b>Technológiai paraméter</b>	<b>Tartomány</b>
Termikus degradálás hőmérsékletének hatása 506, 507, 508, 509, 510, 511-es jelű minták	BT <sub>d</sub> +60 - BT <sub>d</sub> +110°C
Termikus degradálás időtartamának hatása 907, 908, 911, 909, 910-es jelű minták	30 - 150 perc
Mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének hatása 922, 923, 924, 925, 926, 927-es jelű minták	BT <sub>n</sub> +50 - BT <sub>n</sub> +100°C
Mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatása 901, 902, 903, 904, 905, 906-as jelű minták	0 - 40 perc

A hagyományos nedves eljárások egyik hátránya, hogy az alkalmazott hőmérsékleten csak kis mértékben megy végbe a részleges devulkanizáció-depolimerizáció, ezért a kénkötésekkel összekötött, továbbra is merev polimerek nem képesek jelentős módosító hatást kifejteni a bitumenben. A gumiőrlemény többnyire duzzadt állapotban van jelen a széles körben alkalmazott aromástartalmú oldószerek hatására. Ez a gumi-bitumen diszperzió instabilitását eredményezi és a gumiőrlemény, mely lényegében csak töltőanyagként viselkedik, egyszerűen kiszűrhető a rendszerből,

azaz eltávolítva az alap-bitumenből annak eredeti tulajdonságai visszanyerhetők [Takallou 2003]. Ezzel szemben feltételeztük, hogy a módosított nedves eljárással előállított KSGB-ben a gumiőrlemény aktív módosítószerként viselkedik. Ebben az esetben a bekevert gumiőrlemény hatásának, az irodalmi részben ismertettek alapján (1.4.1 fejezet - *Morfológia és hideg tulajdonságok*) főleg a hideg-oldali tulajdonságok javulásában látványosan kellett jelentkeznie, ezért a SHRP szabványrendszerben előírt hidegvizsgálatokat is elvégeztem. Egy KSGB mintát és egy klasszikus nedves eljárással készült GB-t gravitációs módszerrel átszűrtem egy 0,3mm lyukátmérőjű szitán, majd az eredeti minták és a szűrletek merevségi mérési eredményeit (kúszási merevség és m-érték) összehasonlítottam, ugyanis a gumibitumenek egyik meghatározóan kedvező és jellemző tulajdonsága a hidegtöréssel szembeni kedvező ellenállásuk. Feltételeztem tehát, hogy ennek a jellemzőnek a tanulmányozásával jól nyomon követhető lesz a diszpergált gumiszemcsék hatása. A 2.7. ábrán a KSGB és a nedves eljárással készült GB merevségi eredményeit (kúszási merevség és m-érték) hasonlítottam össze mindkét minta egy 0,3 mm-es szitán átszűrt szűrletének vizsgálati eredményeivel. A GB és a GB szűrletének kúszási merevségei, illetve m-értékei között jelentős különbséget találtam, amiből azt a következtetést vontam le, hogy a nedves eljárás előállítási körülményei között előállított GB mintában a gumiszemcsék még részlegesen sem oldódtak be a bitumenbe. Feltehetően döntő hányadban csak felületi-gélesedési folyamatok játszódtak le. A KSGB szűrlete viszont ugyanakkora merevséget mutatott, mint az eredeti, leszűretlen KSGB, ami arra enged következtetni, hogy ellentétben a GB-nél tapasztaltakkal, továbbá a szakirodalomban bemutatottal [Takallou 2003], a módosított nedves eljárással előállított KSGB esetében a polimerek részben már beoldódtak a rendszerbe, így a gumiőrlemény aktív módosítószerként viselkedett [Bíró 2005-II].



2.7. a-b ábra m-érték és kúszási merevség (SHRP PG 58-22 előírás szerint).

### 2.5.1 TERMIKUS DEGRADÁLÁS HŐMÉRSÉKLETÉNEK HATÁSA

A kémiaailag stabilizált gumibitumenek előállításakor célunk egy részben degradált-devulkanizált rendszer létrehozása volt, amire viszont több tényező mellett a termikus degradálás hőmérséklete is jelentős hatással volt. Ezért a gyakorlatban is megvalósítható viszonyok szem előtt tartásával jelöltem ki azt a hőmérséklet-tartományt ahol bitumenes közegben végeztem el 15m/m% gumiőrlemény részleges degradációját (5.106. táblázat - 5.11 melléklet).

Megállapítottam, hogy legnagyobb lágyuláspontja a jelenlévő nagyobb gumiszemcsék miatt a legkisebb hőmérsékleten degradált mintának volt, (2.10. táblázat), és a párhuzamos mérések eredményei a mérési hibahatároknál nagyobb szórást mutattak, amiből nem kívánt mértékű inhomogenitásra következtettem. Ezt a kis duktilitás és a sorozatban mért legkisebb rugalmas visszaalakulás is alátámasztotta. A nagyobb gumiszemcséknél ugyanis a kinyújtott bitumen-szál könnyebben elszakadt.

A termikus degradálás hőmérsékletének és ezzel a bomlás mértékének növelése miatt a sorozat mintáinak lágyuláspontjai esetén a párhuzamos mérési adatok egyre csökkenő szórása volt megfigyelhető. A lágyuláspontok csökkenő tendenciát mutattak, ami a penetráció párhuzamos növekedésével járt együtt. A Fraass töréspontra a degradálási hőmérséklet nem volt szignifikáns hatással. Mindenesetre megjegyzendő, hogy az ilyen mély töréspontok mindenféle szabványt kielégítenek, és felülmúlják a desztillációs és SBS-sel módosított bitumenek hidegoldali jellemzőit is. A duktilitás a klasszikus gumibitumenekéhez képest nagy volt és gyakorlati szempontból a disszipált energiamaximum is megfelelőnek tekinthető (A B50/70-es alapbitumen disszipált energiamaximuma 1,2N, míg a B160/220-é 0,2N volt). A stabilitás a degradációs hőmérséklet növelésével javult, de csak a  $BT_d+90$  -  $BT_d+110^\circ\text{C}$  tartományban bizonyult megfelelőnek. Az öregedés vizsgálata során tendenciaszerű változást nem lehetett megállapítani, sem a tömeg-, illetve a penetrációcsökkenések, sem a lágyuláspont növekedések során. Mivel az öregedéssel szembeni ellenállóságot feltehetően nem annyira a kompozitok előállítási módja, mint inkább összetétele befolyásolja, ezért nem meglepő a kapott eredmény. Az azonban megjegyzendő, hogy míg az alapbitumenek öregedése során tömegnövekedést tapasztaltunk, KSGB-eknél ez tömegcsökkenéssel jár. Ennek oka, hogy míg az alapbitumenek esetén az oxigén felvétellel jár

tömegnövekedés dominánsabb az illó komponensek tömegcsökkenéséhez képest, addig KSGB-ek esetén ez a gumiörlemény miatt fordítva volt.

Szabványkritériumokat tekintve az összes minta messzemenően megfelelt a hazai öregedési előírásoknak (tömegváltozás, max. 0,5%, penetráció az eredeti %-ában, > 50%) [MOL 2005].

**2.10. táblázat** A termikus degradálás hőmérsékletének hatása.

Minta jele	506	507	508	509	510	511
Termikus degradáció hőm., °C	BT <sub>d</sub> +60	BT <sub>d</sub> +70	BT <sub>d</sub> +80	BT <sub>d</sub> +90	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +110
Lágyuláspont, °C	57; 62	55; 59	55; 58	53; 54	54; 54	51; 52
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm	63	69	70	85	83	84
Töréspont, Fraass szerint, °C	-22	-23	-20	-21	-22	-23
Duktilitás 25 °C-on, cm	40	43	44	45	47	50
Maximális erő, N	2,6	2,3	2,2	1,2	1,6	1,3
Rugalmas visszaalakulás 25 °C-on, %	55	65	64	69	70	67
Din. Viskozitás 135 °C-on, mPas	5880	5330	5050	4310	4130	3900
Din. Viskozitás 180 °C-on, mPas	1000	660	630	520	490	450
Tárolási stab.; felső rész lp.-ja, °C	51	51,5	52	52	55	55
Tárolási stab.; alsó rész lp.-ja, °C	58	59	58,5	57	59	61
ΔT, °C	7	7,5	6,5	5	4	6
RTFOT, tömegváltozás, %	-0,16	-0,17	-0,14	-0,38	-0,17	-0,21
RTFOT, penetráció az eredeti %-ában	90,5	98,6	80	70,6	78,7	80,1
RTFOT, lágyuláspontnövekedés, °C	4	4	3	5	4	5

Gyakorlati szempontból kedvező lehet, ha a tanulmányozott tartományon belül olyan összefüggéseket lehet alkalmazni, amelyek segítségével közvetlenül becsülhetők az egyes tulajdonságok (5.2.1 melléklet). Ezért különböző matematikai közelítéseket alkalmaztam, melyek legtöbb esetben jó korrelációs együtthatókkal írták le az általunk előállított KSGB-ek tulajdonságait a termikus degradálás hőmérsékletének függvényében (2.11. táblázat).

**2.11. táblázat** Matematikai közelítések alkalmazása a tulajdonságváltozásokra.

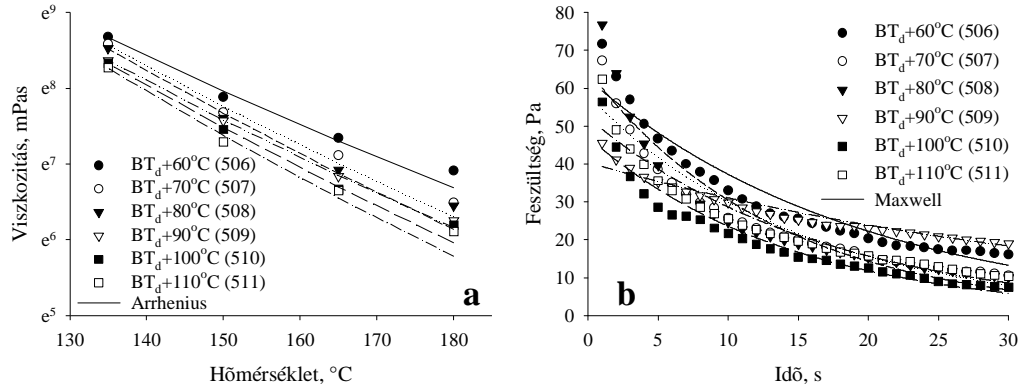
Tulajdonságok	Leíró egyenlet	R <sup>2</sup>
Lágyuláspont, °C	$f(T_d) = -0,197 T_d + 96,91$	0,95
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm	$f(T_d) = 0,463 T_d - 19,22$	0,85
Töréspont, Fraass szerint, °C	$f(T_d) = -0,009 T_d - 20,08$	0,99
Duktilitás 25 °C-on, cm	$f(T_d) = 0,18 T_d + 7,93$	0,98
Rugalmas visszaalakulás 25 °C-on, %	$f(T_d) = -265 + (144266 / T_d) + (-15569966 / T_d^2)$	0,89
Viszkozitás 135 °C-on, mPas	$f(T_d) = -14,429 T_d + 7566$	0,71
Viszkozitás 180 °C-on, mPas	$f(T_d) = -6,657 T_d + 2046,38$	0,78
RTFOT, tömegváltozás, %	$f(T_d) = (-232 + T_d) / (1424 - 6,1 T_d)$	0,89
RTFOT, penetráció az eredeti %-ában	$f(T_d) = 0,01 \cdot (T_d - 218)^2 + 76,9$	0,56
RTFOT, lágyuláspontnövekedés, °C*	$f(T_d) = 1,99 \cdot 10^{-3} \cdot (T_d - 201)^2 + 3,29$	0,83

ahol, R<sup>2</sup> a korrelációs együttható, T<sub>d</sub> a termikus degradálás hőmérséklete (BT<sub>d</sub>+60 - BT<sub>d</sub>+110°C).

Mivel vizsgálataink során kiemelt hangsúlyt kaptak a reológiai vizsgálatok, ezért a KSGB-ek folyási tulajdonságait többféle módszerrel is tanulmányoztam, és többek között vizsgáltam, hogy a viszkoelasztikus tulajdonságú kémiaiilag stabilizált gumibitumenek viszkozitás-hőmérséklet karakterisztikájának esetében alkalmazhatók-e közelítő egyenletek. Ennek a karakterisztikának ugyanis az aszfaltkeverés és terítés során kitüntetett szerepe van, és hosszú mérések helyett sokkal egyszerűbb lenne egy olyan modell alkalmazása, amely információt nyújt az anyag kezelhetőségéről. Tehát előnyös lenne, ha mindössze néhány hőmérsékleten meghatározott viszkozitásból interpolációval következtetni lehetne az adott anyag folyási-tulajdonságaira. A kötőanyagnak  $180^{\circ}\text{C}$ -on szivattyúzhatónak, és porlaszthatónak kell lennie, ami kb. 600 mPas maximális viszkozitást jelent, ugyanakkor kedvező, ha a hőmérséklet csökkenésével egyre nagyobb a belső súrlódás mértéke. Nagy viszkozitású kötőanyag esetén ugyanis kevesebb a bitumenveszteség (ún. kivérzés) és a kopó réteg szabadhézag tartalmát is be lehet vele állítani (nagyobb szabadhézag tartalom jobb vízelvezetéshez, nagyobb mértékű zajcsökkentéshez stb. vezet).

A mérési adatokra az Arrhenius egyenletet illesztettem, mely a vizsgált hőmérséklettartományban igen jó korrelációs együtthatóval írta le a viszkozitás hőmérsékletfüggését. Az eredményeket logaritmizálva ábrázoltam, mivel a meredekségekből így szemléletesebben lehetett következtetéseket levonni (2.8.a ábra). Kizárólag a változás tendenciáját tekintve legkedvezőbb viselkedése a legkisebb hőmérsékleten degradált mintának volt, azaz az 506-os minta viszkozitás hőmérsékletfüggését ábrázoló mérési adatokra illesztett egyenes iránytangense ebben az esetben volt a legnagyobb (-6,14) (5.3. táblázat - 5.2.2 melléklet). Megjegyzem azonban, hogy gyakorlati szempontból a szivattyúzható tartományba csak a  $\text{BT}_{\text{d}+90}$  -  $\text{BT}_{\text{d}+110}^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten degradált termékek estek (509-511).

A rugalmas visszacsavarodás vizsgálata során azt tapasztaltam, hogy a termikus degradálás hőmérséklete a relaxációra nem volt szignifikáns hatással (2.8.b ábra), (ezzel a mérési módszerrel). Legnagyobb relaxációs ideje a  $\text{BT}_{\text{d}+90}^{\circ}\text{C}$ -on degradált mintának volt (509), amiből kedvező nyírással szembeni viselkedésre lehet következtetni, azaz állandó nyíróerőt alkalmazva ebben az esetben alakult vissza legkésőbb eredeti állapotába a vizsgált anyag (5.2.3 melléklet). Ezeket a mintákat, melyeket nagyobb hőmérsékleteken degradáltunk ( $\text{BT}_{\text{d}+90}$  -  $\text{BT}_{\text{d}+100}$  -  $\text{BT}_{\text{d}+110}^{\circ}\text{C}$ ) célszerű lenne nyíró-reométerrel is tanulmányozni. A kisebb hőmérsékleteken degradált mintákban a gumiőrlemény feltehetően csak töltőanyagként funkcionált.



**2.8. a-b ábra** Az viszkozitás-hőmérséklet karakterisztika és a rugalmas visszacsavarodás változása a termikus degradálás hőmérsékletének függvényében.

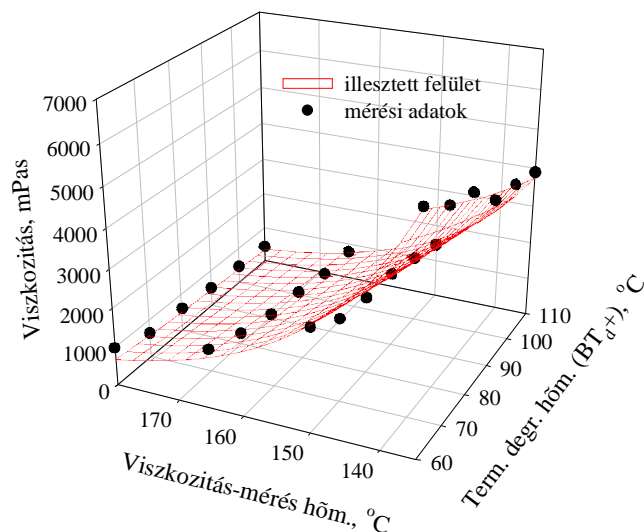
Az Arrhenius egyenlet, különböző hőmérsékleteken meghatározott állandóit ábrázoltam a termikus degradálás hőmérsékletének függvényében, ahol  $c_1$ -re exponenciális ( $f(T_d)=a \cdot \exp(-b \cdot T_d)$ ),  $c_2$ -re lineáris ( $f(T_d)=c \cdot T_d+d$ ) közelítést alkalmaztam (5.6. ábra - 5.2.2 melléklet). Ezeket az egyenleteket külön-külön visszaírva az eredeti Arrhenius egyenletbe  $c_1$ , illetve  $c_2$  helyett egy új egyenletet kaptam (2.9. egyenlet). Ennek segítségével adott peremfeltételek betartása mellett becsülhető a viszkozitás, de az egyenlet átrendezésével előre kiszámítható lehet az is, hogy adott hőmérsékleten (a  $135\text{-}180^\circ\text{C}$  tartományon belül), meghatározott viszkozitású anyag előállításához milyen termikus degradálási hőmérsékletet kell az előállítás során választani ( $BT_d+60$  -  $BT_d+110^\circ\text{C}$ ). A többi technológiai paramétert természetesen rögzíteni kell.

$$\eta = a \cdot \exp(-b \cdot T_d) \cdot \exp\left(\frac{-c \cdot T_d - d}{T_v}\right) \quad (2.9.)$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $T_d$  a termikus degradálás hőmérséklete (K),  $T_v$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ , pedig állandók (5.4. táblázat - 5.2.2 melléklet).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás: 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá ugyanazon alapanyagok, összetétel használata (5.106. táblázat - 5.11 melléklet).

A 2.9. egyenlet korrelációs együtthatója a közvetlenül meghatározott, eredeti állandókkal, az összes mérési pontot figyelembe véve mindössze 0,53-ra adódott, azonban az egyenlet alakját megtartva a konstansokat az összes mérési pontot felhasználva, a legkisebb négyzetek módszerével [Jitaru 1999, Kolar 1999, Redl 1996] meghatározva a korreláció már igen jónak bizonyult (2.9. ábra, 5.2.4 melléklet).



**2.9. ábra** A termikus degradálás hőmérsékletének hatására bekövetkező viszkozitás-változások leírása a 2.9. *egyenlettel*, optimalizált állandók alkalmazása esetén ( $R^2=0,99$ ).

A termikus degradáció időtartamát kifejezve, azaz  $T_d$  -ra átrendezve a 2.9. *egyenletet* a 2.10. *összefüggést* kaptam, mely alkalmazásával, egy viszkozitás érték és a hozzá tartozó hőmérséklet ismeretében, az előállításkor alkalmazandó műveleti paraméter (termikus degradáció hőmérséklete) adható meg.

$$T_d = - \left( \ln \frac{\eta}{a} + \frac{d}{T_v} \right) / \left( b + \frac{c}{T_v} \right) \quad (2.10.)$$

ahol,  $T_d$  a termikus degradálás hőmérséklete (K),  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $T_v$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $a, b, c, d$ , pedig állandók (5.4. táblázat - 5.2.2 melléklet).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás: 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá ugyanazon alapanyagok, összetétel használata (5.106. táblázat - 5.11 melléklet).

A folyás- és viszkozitás-görbék alakja általában jellemző arra, hogy a vizsgált anyag a mért tartományban milyen reológiai viselkedést mutat. Ez számunkra azért volt kiemelten érdekes, mert az alkalmazott rotációs viszkoziméterrel vizsgálható tartomány alapbitumenek esetén már főleg a newtoni folyás tartományába esik, a KSGB-ek esetén pedig eddig még nem volt ismert.

Általánosságban elmondható, hogy a bitumenek esetében kedvező a minél nagyobb szerkezeti viszkozitás, azaz a minél kisebb folyási index ( $n$ ). A plasztikus jellemzők a gyakorlati felhasználás szempontjából nem olyan előnyösek, mint az elasztikusság, ezért célunk a bitumen rugalmasságának növelése volt, ami annál jobb,

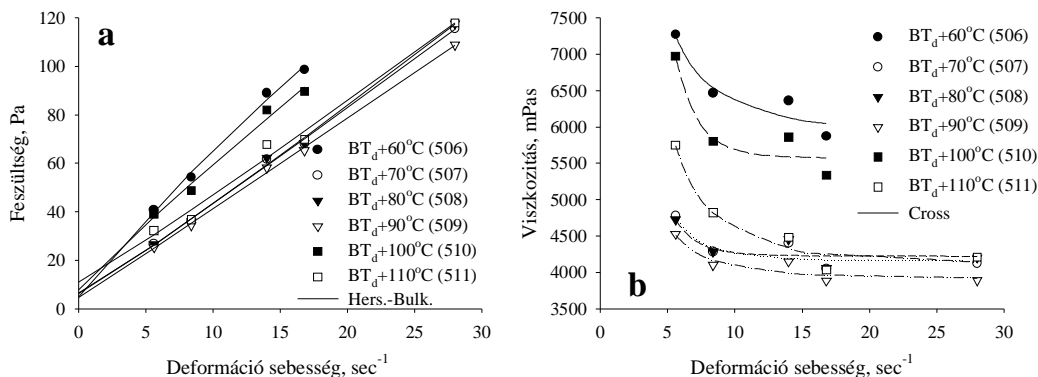
minél nagyobb és ugyanakkor minél kisebb a plasztikus folyáshatár. A folyásgörbék ordináta metszetéből a vizsgált anyag reológiai típusáról lehet információt nyerni. Amennyiben például a vizsgálati hőmérsékleten ( $T=110^{\circ}\text{C}$  vagy  $135^{\circ}\text{C}$ ) a mérési pontokra illesztett egyenes a 0 pontban metszi az ordinátát, akkor teljes mértékben a newtoni folyás dominál. A viszkozitás – deformáció sebesség összefüggést vizsgálva megállapíthatjuk, hogy gyakorlati szempontból az a bitumen tekinthető kedvezőbbnek, amelyeknek a nullpont viszkozitása ( $\eta_0$ ) és a  $\infty$  deformációs sebességre extrapolált viszkozitása ( $\eta_{\infty}$ ) minél nagyobb. A newtoni anyagokra a folyási index 0, nyírásra vékonyodó folyadékoknál 1, a legtöbb szerkezeti viszkozitással rendelkező polimer esetén pedig a folyási index nagyobb, mint 1. A legtöbb, struktúrával rendelkező anyagra érvényes, hogy 0 deformáció sebességhez tartozó viszkozitás sokkal nagyobb, mint a  $\infty$ -hez tartozó; továbbá a konzisztencia nagyobb, mint 1 [Rohrsetzer 1991, Szántó 1987].

Jelentős számú előkísérlet eredményét alapul véve (5.1.2 melléklet) a legjobb korrelációs együtthatóval a Herschel-Bulkley egyenlet írta le a viszkoelasztikus KSGB-ek folyásgörbéjének mérési adatait. Meg kell jegyeznünk azonban, hogy mivel nagyon kis deformáció sebességeknél nem tudtunk mérni, a folyáshatárokat becsült, extrapolációval számolt értékek.

A 2.10.a ábrán látható, hogy a KSGB-ek a  $135^{\circ}\text{C}$ -os mérési hőmérsékleten folyáshatárral rendelkeztek, azaz a KSGB-ekre nem volt igaz az az általánosságban kimondott reológiai szabályszerűség, miszerint a lágyuláspont felett a bitumenes kötőanyagok newtoni folyadékként viselkednek [Tóth 2001]. Kiemelkedett a  $\text{BT}_{d+110^{\circ}\text{C}}$ -on degradált minta, melynek a legnagyobb volt a folyáshatára.

A viszkozitás-görbékre illesztett Cross modell viszont a  $\text{BT}_{d+100}$  és  $\text{BT}_{d+110^{\circ}\text{C}}$ -on degradált mintákat írta le a legnagyobb korrelációs együtthatóval (2.10. ábra, ill. 5.2.4 melléklet). A végtelen, illetve 0 deformáció sebességhez tartozó viszkozitások nem alakultak tendenciaszerűen, ennek oka az extrapolációból származó hiba lehetett. Ha széles nyírási sebesség tartományt tekintünk, akkor a felhasználás szempontjából az a kedvező, ha a bitumen viszkozitás-érzékenysége kicsi, azaz ha a 0 és  $\infty$  deformáció sebességénél becsült viszkozitások közötti különbség minél kisebb. Ilyen szempontból a  $\text{BT}_{d+90^{\circ}\text{C}}$ -on degradált mintát találtam a legkedvezőbbnek. A 2.10. a-b ábrán látszik, hogy a vizsgálati hőmérsékleten csak a  $\text{BT}_{d+60}$ ,  $\text{BT}_{d+100}$ , és  $\text{BT}_{d+110^{\circ}\text{C}}$ -on degradált KSGB-ek rendelkeztek szerkezeti viszkozitással, azaz az

alapbitumenekétől lényegesen eltérő belső szerkezettel is. Míg a  $BT_d+60^\circ\text{C}$ -on degradált termék esetében feltehetően a nagyobb szemcsék is közrejátszottak az eredmény kialakulásában, a folyásgörbe meredeksége azt mutatta, hogy ez a minta a nyírásra vékonyodó anyagok közé tartozik.



**2.10. a-b ábra.** 506 - 511 KSGB minták folyás- és viszkozitás-görbéi,  $t=135^\circ\text{C}$ -on.

A vizsgált tulajdonságokat összehasonlítva egyértelműen megállapítható, hogy a  $BT_d+90$  -  $BT_d+110^\circ\text{C}$  tartományban degradált KSGB-ek esetén nagyobb valószínűséggel beszélhetünk kialakult rugalmas hálószerű szerkezetről, erősebb kölcsönhatásokból eredő kedvező folyási-, deformációs tulajdonságokról, mint a kisebb hőmérsékleten degradáltaknál. Megállapítottuk továbbá, hogy a felhasználási tulajdonságok is kedvezőbbek, mint a kisebb hőmérsékleten ( $BT_d+60$  -  $BT_d+80^\circ\text{C}$ ) degradáltaké. Az anyagok instabilitását, mint a polimerekkel módosított bitumenek egyik fő hátrányát is figyelembe véve arra a következtetésre jutottam, hogy  $BT_d+90$  és  $BT_d+100^\circ\text{C}$  a legkedvezőbbek a vizsgált degradálási hőmérsékletek közül.

## 2.5.2 TERMIKUS DEGRADÁLÁS IDŐTARTAMÁNAK HATÁSA

A termikus degradálás során a vulkanizált gumi kénhídjai részben felszakadnak, a folyamatot jellegzetes szag kíséri és eközben az örlemény mérete is csökken. Ilyen hőmérsékleten azonban már a bitumenek molekulaszervezeti változásai is bekövetkezhetnek, feltéve ha a tartózkodási idő elegendően hosszú. Mivel az elegyben lévő anyagok reakcióképesek ezen a hőmérsékleten, és a végtermék tulajdonságainak szempontjából lényeges, hogy ne legyen sem alul, sem túldegradált, ezért a vizsgálati tartomány kijelölését (30-150 perc) jelentős számú előkísérlet előzte meg. A kiválasztott

tartományban végzett kísérletek adataiból kitűnt, hogy a lágyuláspontok ugyan nem jelentős mértékben, de csökkentek a  $BT_d+100^\circ\text{C}$ -on végzett degradáció időtartamának növelésével (2.12. táblázat), ami a gumiszemcsék degradálódásának mértékével lehetett arányos, hiszen a többi előállítási paraméter azonos volt. Ebben az esetben a bitumenek öregedésével járó tulajdonságváltozások még elhanyagolhatóak, mert a termikus degradálás időtartama nem túl hosszú, így a bitumen oxidációja sem lehetett számottevő. A minták penetrációját a termikus degradálás időtartama lényegesen nem befolyásolta. A töréspontok az intenzívebb degradálódás következtében enyhén csökkentek. Feltételeztem, hogy ez a gumiszemcsék aprózódásának következményeként értékelhető. A kompozitok nyújthatóságát, azaz duktilitását általában jelentősen befolyásolja azok homogenitása, ugyanis a mintatest nyújtása során a szakadás rendre a gumiszemcse felülete mentén következett be. Ezzel magyarázható, hogy az inhomogénebb mintáknak (907, 908) kisebb volt a duktilitásuk.

A rugalmas visszaalakulás mérési adatai a 30-120 perc degradálással előállított esetekben 70% körül ingadoztak. Ez az érték igen kedvező, ha alapul vesszük a tiszta elasztomer-polimerekkel módosított (útépítési) bitumenek e téren előírt követelményeit. A 90, 120, 150 perc degradációs idő 15 cm körüli nyújthatóságot eredményezett. A 150 perc degradálással előállított minta nyújthatósága csökkent az ezt megelőzőhöz képest, és a túldegradálásra utal a kisebbnek adódott rugalmas visszaalakulás is (58%-os). Az ilyen gumibitumenre már kevésbé volt jellemző az elasztikus szerkezet, és a dinamikai viszkozitások is csökkentek az előállítási időtartam növelésével.

A két legrövidebb termikus degradálási idővel előállított mintánál (907, 908) szemmel láthatóan nagyobb mértékben jelentkeztek inhomogenitásból adódó tulajdonságrömlások. Ezt a stabilitásvizsgálat során mért lágyuláspont-különbségek is jól mutatták. Az alkalmazott rövid időtartam tehát még nem volt elegendő a gumi megfelelő feltárásához, és így a gumi a bitumenben inkább csak inaktív töltőanyagként lehetett jelen. A degradálási időtartam növelésével a minták homogenitása nőtt, viszont a túl hosszú termikus kezelés, pl. a 909 és 910-es minták esetén már túldegradálást eredményezett és ennek következménye lett az erősödő szétüledés. A gyorsított oxidációs eljárás utáni vizsgálatok eredményeinek értékelése során pozitív és negatív irányú tömegváltozás egyaránt előfordulhat. A tömegváltozás ugyanis a hagyományos bitumenek esetén az olajos részében található illóanyagok távozásával kialakuló tömegcsökkenés, ill. az oxigénfelvétellel járó súlynövekedés együttes hatására jön létre. Mivel a bitumen minőségének mindkét folyamat alapvetően károsnak tekinthető, így a

negatív és pozitív tömegváltozás egyaránt maximalizált. Alapbitumeneknél általában tömegnövekedés figyelhető meg (oxidáció), de esetünkben azonban a gumiőrlemény, illetve az előállítás során felszabadult kén tömegcsökkenést idézett elő.

**2.12. táblázat** A termikus degradálás időtartamának hatása.

Minta jele	907	908	911	909	910
Termikus degradálás időtartama, perc	30	60	90	120	150
Lágyuláspont, °C	66	63	63	63	61
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm	65	64	62	63	66
Töréspont, Fraass szerint, °C	-25	-22	-21	-21	-19
Duktilitás 25 °C-on, cm	9	12	13	17	14
Rugalmas visszaalakulás 25 °C-on, %	79	69	70	67	58
Din. viszkozitás 135 °C-on, mPas	6250	4380	3750	3080	3050
Din. viszkozitás 180 °C-on, mPas	1220	860	520	480	380
Tárolási stab.; felső rész lp.-ja, °C	62	59	59	60	59
Tárolási stab.; alsó rész lp.-ja, °C	74	68	64	69	66
$\Delta T$ , °C	12	9	5	9	7
RTFOT, tömegváltozás, %	-0,12	-0,10	-0,18	-0,22	-0,25
RTFOT, penetráció az eredeti %-ában	71,2	68,7	73,6	75,4	67,5
RTFOT, lágyuláspontnövekedés, °C	+3	+5	+2	+4	+7

A meghatározott és már tárgyalt klasszikus bitumen tulajdonságoknak a termikus degradálás időtartamától való változására illesztett görbéket és azok egyenleteit a *5.3.1 melléklet* tartalmazza. Megjegyzendő, hogy míg a tulajdonságok nagy részének a termikus degradálás időtartamától való függését sok esetben egyszerű egyenletekkel le tudtam írni, az öregedés okozta változások követésére már csak összetettebb egyenletek voltak alkalmasak. Ennek egyik oka az lehetett, hogy az RTFOT vizsgálat során a nagy viszkozitású polimer-bitumen elegyek általában bonyolult kinetika szerint öregsznek [Bell 1989].

A plasztikus jellegre a folyásgörbék ordináta metszeteinek nagyságából (küszöb feszültség, vagy folyáshatár), az anyag szerkezeti viszkozitására pedig az egynél kisebb folyási indexéből lehet következtetni. A mért adatok alapján az előállított kompozitok 135°C-on a newtoni folyadékokhoz hasonlóan viselkedtek. A 30 percig degradált minta esetén (907) a viszkozitás-görbéből azonban kismértékű plasztikusságra lehet következtetni. Ezt teljes mértékben a folyásgörbe ordináta-metszete nem támasztotta alá, aminek oka valószínűleg az extrapoláció pontatlanságaiból származott. A Brookfield viszkoziméterekkel nagyon kis nyírási sebességek esetén ( $0-1 \text{ sec}^{-1}$ ) nem lehet mérni, így az ordinátametszete meghatározása esetenként meglehetősen pontatlan (*5.15. ábra - 5.3.2 melléklet*). A termikus degradálás időtartamának növelésével

konzisztencia csökkenés volt megfigyelhető. Míg azonban 60, 90 és 120 perc után közel azonosnak adódtak az értékek, 150 perc alkalmazása esetén hirtelen csökkenést tapasztaltam, ami valószínűleg a túldegradálódás következménye volt. A folyási indexek és a Cross-moddal meghatározott paraméterek alakulásából arra következtettem, hogy a 30 percig degradált minta (907) még szerkezeti viszkozitást mutatott, ami a konzisztencia csökkenésével együtt kismértékben szintén csökkent, és a folyás newtoni jellege kezdett dominánssá válni (5.15. ábra - 5.3.2 melléklet).

A minták lágypontja fölött 20°C-kal vizsgálva a rugalmas visszacsavarodást, megállapítottam, hogy a 90, illetve 120 percig degradált minták relaxációs ideje kedvező volt, míg a 150 perc alkalmazása már feltehetően túldegradálást eredményezett. Ez a kis relaxációs időből, azaz a rugalmas jelleg gyors romlásából is látszott (5.11. táblázat - 5.3.3 melléklet). Továbbá ezt támasztotta alá az is, hogy a maximális feszültség értékek növekedtek a degradálási idő előrehaladtával, de 120 perc után csökkenést tapasztaltunk. Mivel a 120 perces termikus degradálás ugyanakkora relaxációs időt eredményezett, mint a 90 perces, ezért valószínűsíthető, hogy az optimális degradálási időtartam - a rugalmas tulajdonságok szempontjából - valahol 90-120 perc között van. A Maxwell modell láthatóan rosszabb korrelációs együtthatóval írta le a 30 percig degradált mintát, mint a többi, azaz feltehetően ez esetben a viszkoelasztikus viselkedés nem volt annyira domináns.

A degradálási idő növelésével szignifikánsan csökkentek a KSGB-ek ugyanazon hőmérsékletre tartozó viszkozitásai, és ezt a változást az Arrhenius egyenlet jól követte. A gyakorlat számára kedvezőnek a 90-120-150 percig degradált minták bizonyultak, mert 180°C-on mért viszkozitásuk a szivattyúzhatósági határérték alá esett. Ezek közül pedig a 90 percig degradált minta bizonyult a legjobbnak, mert a vizsgált tartományban legnagyobb volt a mérési adatokra illesztett egyenes iránytangense (-6,9) (5.11. táblázat - 5.3.4 melléklet).

Az Arrhenius egyenlet paramétereit az előző, 2.5.1 fejezetben már ismertetett módszer szerint ábrázoltam az aktuális előállítási körülmény, azaz a termikus degradálás időtartamának a függvényében és  $c_1$ -re lineáris,  $c_2$  paraméter leírására pedig parabolikus összefüggést alkalmaztam (5.19. ábra - 5.3.4 melléklet). Az egyenleteket visszaírva az eredeti Arrhenius egyenletbe a 2.11. összefüggést kaptam, amely segítségével meghatározott termikus degradálási idő esetén becsülhető a KSGB-ek adott

hőmérsékletű dinamikai viszkozitása. Természetesen mindez csak a peremfeltételek betartásával, és a vizsgált tartományban történő interpoláció esetén érvényes.

A 2.11. *egyenlet* esetén az eredeti állandók értékeivel számolva a korrelációs együttható, minden mérési adatra alkalmazva, csak 0,38-nak adódott, de a legkisebb négyzetek módszerével történt optimalizálás (ld. 2.5.1 *fejezet*) után előállított új, optimalizált együtthatókkal az  $R^2$  már 0,99 lett (5.13. táblázat - 5.3.4 melléklet).

$$\eta = (a + b \cdot t_d) \cdot \exp\left(\frac{c - d \cdot (t_d - e)^2}{T_v}\right) \quad (2.11.)$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $t_d$  a termikus degradálás időtartama (30-150 min),  $T_v$  pedig a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $a, b, c, d, e$  pedig állandók.  
Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá ugyanolyan alapanyag-összetétel (5.107. táblázat - 5.11 melléklet).

A 2.11. *összefüggést* nem lehetett  $t_d$ -re egzakt módon megoldani, az egyenletre csak egy közelítő megoldást lehetett adni a Lambert-féle transzcendentális egyenlet felhasználásával (2.12. *egyenlet*) [Lambert 2005]. A viszkozításokból, illetve a viszkozitás-mérés hőmérsékleteiből ez esetben meghatározható technológiai paraméter (termikus degradálás időtartama) pontos értékeit, a 2.11. *egyenlet* felhasználásával, táblázatos formában adtam meg (5.15-5.16. táblázatok - 5.3.4 melléklet). Ezáltal a 2.11. *egyenlet* peremfeltételeinek betartása mellett megbecsülhetővé vált az adott  $T_v$  hőmérsékleten adott  $\eta$  viszkozitású termék előállításához szükséges termikus degradálás időtartama.

$$t_d = e + \left[ W\left(\frac{d \cdot \eta(T)}{b \cdot T_v}\right) - \left[ c - \ln\left(\frac{\eta(T)}{a + b \cdot d}\right) \cdot T_v \right]^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.12.)$$

ahol,  $t_d$  a termikus degradálás időtartama (30-150 min),  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $T_v$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $a, b, c, d, e$  pedig állandók, illetve

$$W(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} \cdot n^{n-2}}{(n-1)!} \cdot x^n \quad (n \text{ természetes szám, } x \text{ valós szám})$$

a Lambert féle  $W$  függvény (5.15. *egyenlet* - 5.3.4 melléklet).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá ugyanolyan alapanyag-összetétel (5.107. táblázat - 5.11 melléklet).

Minden KSGB esetében egy hónapon keresztül tanulmányoztam a dinamikai viszkozitások tárolási idő függvényében bekövetkező változását is. Korábbi tapasztalataink szerint ugyanis a KSGB-ek viszkozitása bizonyos esetekben változik a tárolás alatt [Bíró 2002-III, Bíró 2002-IV, Fantó 2003, Geiger 2003-I, Geiger 2004-II]. Mivel a gumi-szukcinimid-bitumen diszperzióban lévő molekulacsoportok közötti kapcsolatok igen bonyolult rendszert képeznek, a viszkozitás időbeni változásával információkat lehet szerezni utópolimerizációs reakciók, ebből következően a térhálós szerkezet mértékének változásáról is. A bitumenek izoterm öregedési keményedésének a reológiája azonban nem tanulmányozható megbízhatóan, mivel a rendszert bizonyos mértékig a mérést megelőzően a felmelegítéssel meg kell zavarni, így az előzőleg kialakult kapcsolatok egy része felszakad. Ezért az általunk tapasztalt viszkozitás változások sokkal inkább az utópolimerizációra voltak jellemzőek, mint az öregedési, más néven sztérikus keményedésre.

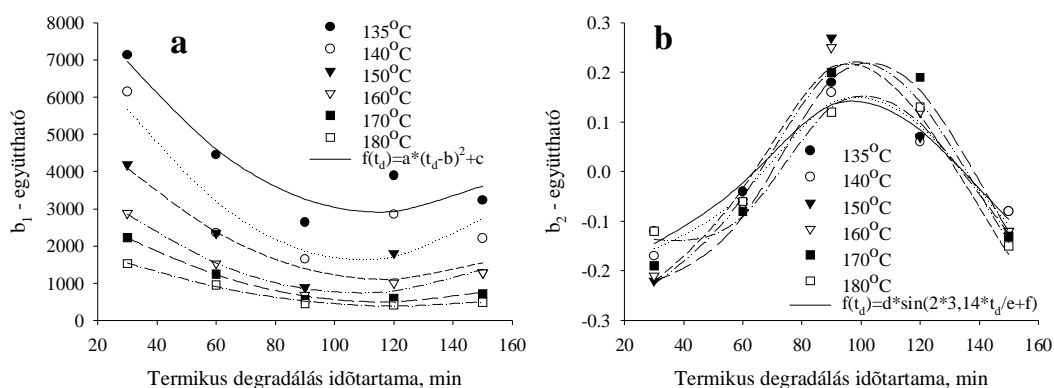
Mind a Benson, mind a Brown modellt bitumenek öregedésének leírására dolgozták ki, ezért elsősorban ezzel a hatványfüggvénnyel (1.1. egyenlet) és hiperbolikus függvénnyel (1.2. egyenlet) igyekeztem leírni a mérési adatokat, feltételezve, hogy ha az öregedésre alkalmasak voltak, akkor a tárolás során bekövetkező változásokat is jól fogják modellezni.

A két modellel kapott görbék összehasonlítását az 5.3.5 melléklet (5.21.-5.25. ábrák) tartalmazza. Ezek szerint a KSGB-ek tárolás során bekövetkező viszkozitás-változásait nem a hiperbolikus, hanem a hatványfüggvény szerinti összefüggés írta le jobban.

A 30 percig degradált, 907-es számú mintánál 135°C-on 28 nappal az előállítás után több mint 25%-os viszkozitás-csökkenést tapasztaltam. Nagyobb hőmérsékleteken viszont a különböző idők elteltével mért értékek már kevésbé tértek el egymástól. A 908-as mintánál 60 perc degradációt alkalmaztam, és itt is a viszkozitások időbeli csökkenését tapasztaltam, de a csökkenés ebben az esetben már kisebb mértékű volt. A 90 perc időtartamú termikus degradációval előállított minta viszkozitása, az előzőekkel ellentétben, minden mérési hőmérsékleten növekedett a tárolási idő előrehaladtával. Ezt utópolimerizációs reakciók lejátszódásával magyarázhatjuk, amelyek eredményeképpen egy stabilisabb struktúra alakult ki. A 909-es mintánál is a viszkozitások időbeli növekedését tapasztaltam, bár itt ez kisebb mértékű volt. A 150 perc időtartamú termikus degradálással előállított 910-es minta volt a legkisebb viszkozitású és ez az érték az idő múlásával tovább csökkent, ami a gumibitumen rendszer túldegradálásával

magyarázható. A  $BT_d+100^\circ\text{C}$ -on 150 percig tartó termikus kezelés során ugyanis a gumiban lejátszódó depolimerizációs és devulkanizációs reakciók hatásaként a gumi szerkezetileg annyira roncsolódhatott, hogy már a mechano-kémiai diszpergálás kisebb hőmérsékletén végbemenő részleges revulkanizációs folyamatok által sem alakulhatott ki stabilis szerkezet (5.25. ábra - 5.3.5 melléklet).

A Benson modellt tehát a kémiaailag stabilizált gumibitumenek tárolás hatására bekövetkező viszkozitás-változások leírására is megfelelőnek találtam, ezért a meghatározott állandók felhasználásával a viszkozitás-változások hőmérsékletfüggését is beépítettem az eredeti Benson egyenletbe. A különböző viszkozitás-mérési hőmérsékleteken kapott két állandót ( $b_1$  és  $b_2$ ) külön ábrázoltam a termikus degradálás időtartamának függvényében, majd különböző matematikai egyenletekkel történő illesztések után kiválasztottam azt a kettőt, amelyek a legjobb korrelációval írták le a változásokat (2.11. ábra).



**2.11. a-b ábra** A Benson modell együtthatóinak változása a termikus degradálás időtartamának függvényében.

A konstansokra alkalmazott egyenleteket visszaírva az eredeti Benson egyenletbe a 2.13. összefüggést kaptam, segítségével tehát az adott hőmérséklet tartományban (135-180°C) meg lehet határozni a viszkozitást, azaz  $\text{viszkozitás} = f(\text{termikus degradálás időtartama, tárolási idő})$ . A 2.13. egyenlet felhasználásával adott KSGB tárolási idő alatt bekövetkező viszkozitás változásait lehet előre megbecsülni.

$$\eta = (a \cdot (t_d - b)^2 + c) \cdot t^{d \cdot \sin(2\pi \cdot d_1/e + f)} \quad (2.13.)$$

ahol  $\eta$  a viszkozitás 135-180°C hőmérsékleten (mPas),  $t_d$  a termikus degradálás időtartama (30-150 perc),  $t$  az eltelt idő (nap),  $a, b, c, d, e, f$  pedig hőmérsékletfüggő állandók (2.13. táblázat). Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá azonos összetétel (5.107. táblázat - 5.11 melléklet).

Az állandók pontos értékei a 2.13. táblázatban találhatóak, felhasználásukkal 0,75-0,91 közötti korrelációs együtthatókat kaptam, a viszkozitás-mérés hőmérsékletétől függően.

**2.13. táblázat** Az 2.13. egyenlet együtthatóinak változása a hőmérséklet függvényében.

Hőmérséklet, °C	135	140	150	160	170	180
a	0,56	0,65	0,40	0,35	0,23	0,14
b	115	109	117	108	116	121
c	2912	1636	1106	742	496	386
d	0,1457	0,1557	0,2230	0,2274	0,2267	0,1609
e	140,5866	135,3054	136,4080	139,7536	137,3089	122,5385
f	3,4480	3,2189	3,3670	3,3593	3,1266	2,6175
R <sup>2</sup>	0,71	0,80	0,72	0,65	0,77	0,93

A 2.13. egyenlet hat darab állandójának (a,b,c,d,e,f) hőmérsékletfüggését (viszkozitás-mérés hőmérséklete) ábrázoltam a 135-180°C tartományban, és új egyenletekkel közelítetem a változásokat (5.27. ábra - 5.3.5 melléklet), hogy ezáltal újabb paramétert tudjak beépíteni az eredeti Benson egyenletbe, azaz előállítsam a viszkozitás=f(termikus degradálási idő, tárolási idő, viszkozitás mérés-hőmérséklete) összefüggést. Az így kapott egyenletet módosított Benson egyenletnek neveztem el (2.14. egyenlet) és már az elsöre meghatározott állandók felhasználásával, az összes mérési adatot tekintve, 0,93-as korrelációs együtthatót számítottam.

Az összes állandóra egyszerre végzett, optimalásakor (teljes négyzetek módszere) kapott eredményekkel összességében jobb korrelációt tapasztaltam a mért és a becsült viszkozítások között (R<sup>2</sup>=0,96) (5.3.5 melléklet).

$$\eta = ((g + h \cdot T_v) \cdot (d_1 - (i \cdot (T_v - j)^2 + k))^2 + (l \cdot \exp(-m \cdot T_v))) \cdot t^{(n \cdot (T_v - o)^2 + p) \cdot \sin(2\pi \cdot d_1 / (q + r \cdot t_d) + (s + u \cdot t_d))} \quad (2.14.)$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $t_d$  a termikus degradálás ideje, (30-150 min),  $T_v$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (135-180°C),  $t$  a tárolási idő (1-30 nap),  $g, h, i, j, k, l, m, n, o, p, q, r, s, u$  pedig állandók (5.19. táblázat - 5.3.5 melléklet).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d + 100^\circ\text{C}$ , mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n + 60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá azonos összetétel (5.107. táblázat - 5.11 melléklet).

A 2.14. összefüggés szintén egy transzcendentális függvény volt  $t_d$ -re nézve, azaz algebrai függvény formájában kifejezhető megoldása nem létezett, ezért a közelítő megoldás megadása után (2.15. egyenlet) táblázatos formában közöltem a pontos, 2.14. egyenletből számított adatokat, melyek segítségével a termikus degradálás szükséges

időtartama becsülhető a tárolási idő, a viszkozitás-mérés hőmérséklete és a viszkozitás ismeretében (5.21.-5.44. táblázatok - 5.3.5 melléklet).

$$t_d = \frac{j \cdot T_v - k \cdot i}{2\pi} \cdot \ln P \cdot W \left( \arcsin \frac{\frac{m \cdot T_v \cdot \eta}{g+h} + \ln \frac{\eta \cdot h \cdot (g + j \cdot k \cdot T_v)}{t \cdot i \cdot T_v \cdot l} - \exp R}{n \cdot (T_v - o)^2 + p} \right) \quad (2.15.)$$

ahol,  $t_d$  a termikus degradálás időtartama (30-150 perc),  $T_v$  a viszkozitás mérés hőmérséklete (K),  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $W$  a Lambert féle  $W$  függvény,

$$P = \frac{T_v \cdot (q + T_v \cdot r)}{\eta \cdot (g - h + s + T_v \cdot u)}, \quad R = \frac{i^2 \cdot T_v^2 \cdot j^2 + 4 \cdot i^2 \cdot T_v^3 \cdot j^3 + k^2 - 3 \cdot i^2 \cdot T_v \cdot j^3 - 2 \cdot i^3 \cdot T_v^3 \cdot j^3 - 3 \cdot k \cdot T_v \cdot j}{i \cdot T_v^2}, \quad t$$

az eltelt idő (nap),  $g, h, i, j, k, l, m, n, o, p, q, r, s, u$  pedig állandók (5.19. táblázat - 5.3.5 melléklet).

Technológiai peremfeltételek: 90 perc termikus degradálási, 20+10 perc mechano-kémiai diszpergálási időtartam, és  $BT_n+60^\circ\text{C}$  mechano-kémiai diszpergálási hőmérséklet, továbbá ugyanazon alapanyagok, összetétel használata (5.107. táblázat - 5.11 melléklet).

Összességében a termikus degradáció időtartam hatás-vizsgálatakor a klasszikus bitumenvizsgálati módszereket alapul véve megállapítottam, hogy a 60 perces degradálás kevésnek bizonyult a depolimerizációs és devulkanizációs folyamatok kellő mértékű lejátszódására. A 150 perces termikus kezelés pedig már túl hosszú lehetett, és így a gumi szemcsék túlságosan roncsolódtak, ezáltal leromlott a végtermék hidegoldali viselkedése is. A degradációs idő szempontjából ideális tartománynak tehát a 90 és a 120 perc közötti időtartam tekinthető. Az előállított minták tulajdonságai mindkét esetben közel azonosnak adódtak, így az optimális idő kiválasztásánál a gazdaságossági paraméterek lehetnek meghatározóak.

### 2.5.3 MECHANO-KÉMIAI DISZPERGÁLÁS HŐMÉRSÉKLETÉNEK HATÁSA

A technológia második lépése intenzív mechanikai nyírással járó, kb. 6000 fordulat/perces keverést jelent, melyet ipari méretekben kolloid malommal valósítanak meg. Előkísérleti tapasztalataink szerint gondosan kell megválasztani a nyírás hőmérsékletét, mivel ebben a részlépésben van lehetőség stabilisabb szerkezet kialakítására. Elképzeléseink szerint a termikus degradációs részlépés során felszabaduló kén részvételével történő újravulkanizálás ekkor történik. Az általunk alkalmazott hőmérséklet tartomány kiválasztásánál gumiipari cégek gyakorlatából [Bartha 1998], valamint a nedves eljárásokban általában alkalmazott hőfoktartományokból indultam ki. A tartomány kiválasztásánál az is szempont volt,

hogy az intenzív mechanikai nyírást abban a tartományban célszerű elvégezni, ahol a nyíróberendezés még nem károsodik, de a termék viszkozitása kellően nagy, ezzel is elősegítve az aprítás hatékonyságát.

A 2.14. táblázat adataiból kiderül, hogy a vizsgálati minták lágyuláspontjaira és penetrációjára a mechano-kémiai diszpergálás hőmérséklete nem volt számottevő hatással, bár  $BT_n+90^\circ\text{C}$  felett enyhe lágyuláspont-csökkenést tapasztaltam (ami ugyancsak enyhe penetráció-növekedéssel párosult). Ennek az lehetett az oka, hogy ilyen hőmérsékleten már újra depolimerizációs-degradációs reakciók játszódtak le annak ellenére, hogy csak 20+10 percig tartott a mechanikai nyírás. A Fraass töréspontok a  $BT_n+80^\circ\text{C}$ -nál nagyobb műveleti hőmérséklet alkalmazása esetén szintén csökkenést mutattak. Ilyen körülmények között már nemcsak a gumi aprózódott, hanem valószínűleg a bitumenek intenzívebb öregedésével bekövetkező csoportösszetétel-változása is hatással volt a végtermékek tulajdonságaira. Az oxidált bitumeneknek ugyanis közismerten nagyobb a töréspontjuk. A nyújthatóságra a hőmérséklet növelése nem volt hatással, ellenben a rugalmas visszaalakulást vizsgálva  $BT_n+60^\circ\text{C}$ -nál optimumot találtam. Ezt az az elterjedt ipari gyakorlat is alátámasztja, miszerint a használt gumitermékek (főként őrlemények) újrahasznosításkor a revulkanizációs folyamatok elvégzésére ezt a hőmérsékletet javasolják [Bartha 1988]. A viszkozítások összességében csökkenő tendenciájából kitűnt a mechano-kémiaiilag  $BT_n+60^\circ\text{C}$ -on diszpergált minta nagyobb mért értéke, amit szintén a sikeres újravulkanizáció hatásának tartottam.  $BT_n+60^\circ\text{C}$ -on tehát valószínűleg revulkanizációs, valamint a biszuczinimid adalék részvételével polimerizációs reakciók is lejátszódtak. Ezt az ülepedési stabilitás növekedése is valószínűsíti.  $BT_n+90^\circ\text{C}$  felett már nemcsak a mechano-kémiai diszpergálás, hanem a termikus degradálódás hatása is érvényesült, ez a 925-926-os minták közötti nagy viszkozitás-eséssel jól nyomon követhető. Az öregített minták az előzőekhez hasonlóan mindenféle előírást teljesítettek (5.12.1 és 5.12.3 mellékletek), de tulajdonság-változási tendencia most sem volt megfigyelhető.

**2.14. táblázat** Mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének hatása.

Minta jele	922	923	924	925	926	927
Mechano-kémiai diszpergálás hőm., °C	BT <sub>n</sub> +50	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +70	BT <sub>n</sub> +80	BT <sub>n</sub> +90	BT <sub>n</sub> +100
Lágyuláspont, °C	67	68	67	68	64	65
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm	55	53	60	59	56	64
Töréspont, Fraass szerint, °C	-21	-22	-23	-19	-18	-15
Duktilitás 25 °C-on, cm	12	9	8	10	11	11,5
Rugalmas visszaalakulás 25 °C-on, %	66	78	74	73	70	68
Din. Viskozitás 135 °C-on, mPas	6450	6850	5030	4970	4135	3920
Din. Viskozitás 180 °C-on, mPas	1425	860	730	740	660	500
Tárolási stab.; Felső rész lp.-ja, °C	64	68	66	65	64	63
Tárolási stab.; Alsó rész lp.-ja, °C	72	72	70	73	72	69
ΔT, °C	8	4	4	8	8	6
RTFOT, tömegváltozás, %	-0,45	-0,14	-0,02	-0,10	-0,21	-0,35
RTFOT, penetráció az eredeti %-ában	76,0	61,7	68,8	69,2	75,5	70,2
RTFOT, lágyuláspontnövekedés, °C	+6	+4	+7	+7	+9	+11

A reprodukciós hibahatár figyelembevételével különböző matematikai közelítéseket alkalmaztam a mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének hatására bekövetkező tulajdonságváltozások leírására és kimutattam, hogy a meghatározott egyenletekkel jól becsülhetők a tanulmányozott tartományon belüli tulajdonságok, illetve azok változásai (5.4.1 melléklet).

A BT<sub>n</sub>+60°C-on intenzív mechanikai nyírással kezelt mintánál mértem a legnagyobb kezdeti feszültséget a nyíróerőkkel szembeni viselkedés vizsgálatakor és a relaxációs idők is ebben az esetben lettek a legnagyobbak. A relaxációs idők változása viszont nem tendenciaszerűen alakult (5.46. táblázat - 5.4.2 melléklet), a 923-as minta esetén enyhén nagyobb értéket határoztam meg a Maxwell modellel. Gyakorlati szempontból a folyáshatárok, azaz a kezdeti feszültség értékek alapján a BT<sub>n</sub>+60-BT<sub>n</sub>+70°C-os műveleti hőmérséklet tartomány értékelhető kedvezőnek.

A logaritmizált viszkozitás hőmérséklet karakterisztikára illesztett egyenes iránytangensének abszolút értéke, mely a legnagyobb volt a sorozat tagjai közül (7,71) ugyancsak azt támasztotta alá, hogy a BT<sub>n</sub>+60°C-nak kiemelt hőmérsékletnek kell lennie a mechanikai nyírás és ezáltal a KSGB végtermékek jellemzői szempontjából (5.47. táblázat - 5.4.3 melléklet). 110°C-on ugyanis a 923-as mintának volt a legnagyobb viszkozitása, ám ez a különbség, a hőmérséklet növekedésével a többi mintához viszonyítva fokozatosan csökkent.

Az Arrhenius egyenlet együtthatóit ábrázolva a mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének függvényében, a 2.9., illetve 2.11. egyenletek kidolgozásával analóg

módon kaptam a *2.16. összefüggést* azzal a különbséggel, hogy ebben az esetben a különböző hőmérsékleteken mért viszkozitás a mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének ismeretében volt becsülhető, az optimalizált állandók felhasználásával 0,96-os korrelációs együtthatóval (az eredetileg számított állandók esetén az  $R^2=0,74$  volt) (*5.48. táblázat - 5.4.3 melléklet*).

$$\eta = a \cdot \exp(-b \cdot T_n) \cdot \exp\left(\frac{-(c + d \cdot (T_n - e)^2)}{T_v}\right) \quad (2.16.)$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $T_n$  a mechano-kémiai diszpergálás hőmérséklete (K),  $T_v$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $a, b, c, d, e$  pedig állandók (*5.48. táblázat - 5.4.3 melléklet*).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás: 20+10 perc, továbbá azonos alapanyag-összetétel (*5.108. táblázat - 5.11 melléklet*).

Az előállításkor szükséges mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének becslésére a *2.16. egyenletet* átrendeztem, de egzakt megoldásként másodfokú egyenletet kaptam (*5.21. egyenlet - 5.4.3 melléklet*), mely két megoldása közül a peremfeltételek alapján nem volt kizárható egyik sem. Ezért ebben az esetben is táblázatosan közöltem a számított eredményeket (*5.50-5.51. táblázatok - 5.4.3 melléklet*).

A folyásgörbék vizsgálatokor megállapítottam, hogy enyhe plasztikusságot mutattak a sorozat tagjai, de közöttük szignifikáns különbséget nem tapasztaltam. A  $110^\circ\text{C}$ -os vizsgálati hőmérsékleten a  $BT_n+60^\circ\text{C}$ -on nyírt mintának volt a legnagyobb a szerkezeti viszkozitása. A mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének  $BT_n+50^\circ\text{C}$ -ról  $BT_n+60^\circ\text{C}$ -ra való emelésének hatására mind a 0, mind pedig a  $\infty$  deformáció sebességhez tartozó viszkozítások parabola-szerűen változtak, így a folyási tulajdonságok szempontjából optimumot a  $BT_n+70 - BT_n+90^\circ\text{C}$ -os tartományban találtam (*5.37. ábra - 5.4.4 melléklet*).

Összességében a mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének tanulmányozása során megállapítottam, hogy a  $BT_n+60^\circ\text{C}$  optimális hőmérséklet a KSGB-ek kedvező felhasználási tulajdonságainak szempontjából. A reológiai vizsgálatok arra mutattak rá, hogy  $BT_n+60^\circ\text{C}$ -on végzett mechano-kémiai diszpergálás

esetén stabilisabb, különböző intermolekuláris kölcsönhatások révén is létrejövő szerkezetet valószínűsíthetünk. Az ugyancsak kedvezőnek talált  $BT_n+70 - BT_n+90^\circ\text{C}$ -os diszpergálási tartomány alkalmazását, gazdasági megfontolásokból nem alkalmaztam, illetve a Cross modellben alkalmazott extrapolációkból következő pontatlanságok miatt sem vettem azt figyelembe.

#### 2.5.4 MECHANO-KÉMIAI DISZPERGÁLÁS IDŐTARTAMÁNAK HATÁSA

Az *1.4.1 Morfológia és hideg tulajdonságok* című fejezetben már tárgyaltam a gumibitumenek homogenitásának, ill. inhomogenitásának előnyeit és hátrányait. Könnyű belátni, hogy a mechano-kémiai diszpergálás időtartama, vagyis a nagy fordulatszámon végzett mechanikai nyírás időtartama jelentősen befolyásolhatja a végtermékek tulajdonságait. Ezért jelentős számú előkísérleti tapasztalatot alapul véve jelöltem ki a vizsgálati tartományt. A KSGB kompozitok utóhígításos technikával készültek, az alkalmazott 10+10 jelölés pl.: azt jelenti, hogy 10 perc mechano-kémiai diszpergálás után történt az alapbitumennel való utóhígítás és ezt további 10 perc mechano-kémiai diszpergálás követte. Az előző, *2.5.3 fejezetben* leírtak szerint ezt a műveletet a korábbi kísérletek alapján kedvezőnek talált  $BT_n+60 \pm 3^\circ\text{C}$ -on végeztük.

A termékjellemzők alapján mechanikai nyírás nélkül előállított 901-es minta bizonyult a legkeményebbnek (*2.15. táblázat*), mivel ennek volt a legmagasabb lágyuláspontja és legkisebb penetrációja a hat minta közül. A többi minta esetén egymáshoz közel eső lágyuláspontokat és penetrációkat mértem, az alkalmazott mechano-kémiai diszpergálás időtartama ezeket a tulajdonságokat kevésbé befolyásolta. Így pl. a  $4^\circ\text{C}$ -on mért penetráció változása is hasonlóan értékelhető. Az ismételhetségi hibahatárt ( $\pm 2,5^\circ\text{C}$ ) figyelembe véve mindegyik minta kitűnő Fraass töréspontot adott. Az alapbitumenekhez képest (B50/70  $-12^\circ\text{C}$ , B160/220  $-15^\circ\text{C}$ ) azonos mértékű javulást tapasztaltam 15+10 és 20+10 nyírési idő esetén, de a vizsgált időintervallumban a mechanikai nyírás ideje nem befolyásolta szignifikánsan a töréspontot. Ennek feltehetően az az oka, hogy homogén bitumen-filmet nem lehet létrehozni inhomogén KSGB esetén).

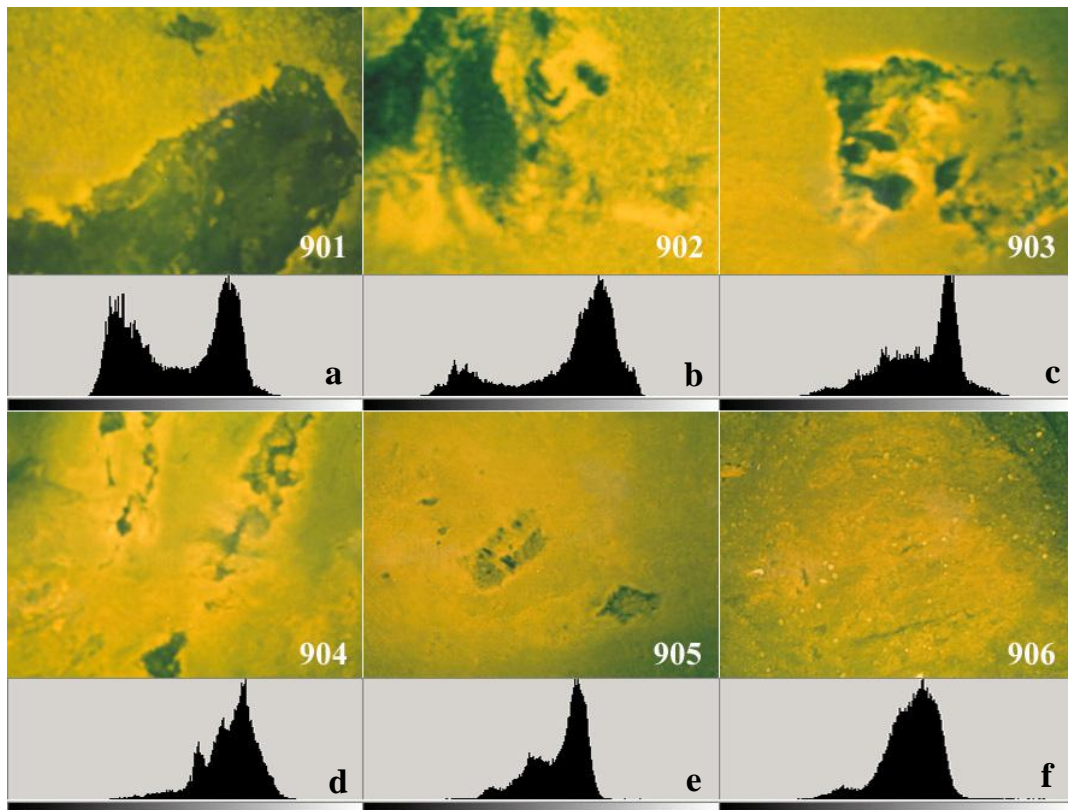
Az energiafelhasználást és a termelékenységet figyelembe véve természetesen az előállítás annál gazdaságosabb, minél rövidebb a nyírési idő. A mechano-kémiai

diszpergálás időtartamának növelése leglátványosabban a termékminták viszkozitásainak csökkenésében jelentkezett. A nyírás nélkül előállított 901-es minta volt a legviszkózusabb és már az 5+10 percnyi mechanikai nyírás is látványos csökkenést eredményezett. Az 5+10 perc és a 30+10 perc, illetve az ezek közé eső nyírási időkkel előállított minták viszkozitás értékei bár fokozatosan csökkentek, de a felhasználhatóság szempontjából kedvező tartományban maradtak.

A rugalmas tulajdonságok biztosításához elsősorban a nyújthatóság szempontjából nagy szerepe van a minta homogenitásának, mint ahogy az előzőekben már bemutatott mintasorozatoknál is kiderült. Bár jelentős különbség nem volt a minták duktilitásai között, az viszont kitűnt, hogy a legkevésbé nyújtható a mechano-kémiai kezelés nélküli 901-es minta volt. Az inhomogén minták általában kedvezőtlenek e tekintetben, hiszen a próbatest szakadása könnyen bekövetkezik a gumiszemcse felülete mentén. A rugalmas visszaalakulás minden esetben 70% körül alakult. A mechano-kémiai diszpergálásra alkalmazott nagy fordulatszámú, adott résméretű nyíróberendezés tehát a KSGB-be merülve a gumiszemcsék méretét csökkentette. Ezen kívül az ilyen körülmények között ( $BT_n+60^\circ\text{C}$ ) végzett nagynyírású keverés, az adalék jelenléte miatt, elősegíthette a felületi kémiai reakciók intenzívebb lejátszódását. Bizonyos időtartam felett ez a viszkozitást csökkentő hatás mérséklődhet, vagy megszűnhet, a nyíró adott résméretéből adódóan. A nyírás olyan hőmérsékleten történt, ami kedvező feltételt biztosított a revulkanizációs és polimerizációs folyamatok lejátszódásának, ami a belső rugalmas szerkezet kialakulásához vezetett. Ez a folyamat pedig a viszkozitást növelte.

Hasonlóan az eddig vizsgált technológiai paraméterek hatását tárgyaló 2.5.1 - 2.5.2 - 2.5.3 fejezetekhez, ebben az esetben sem tapasztaltam korrelációt a mechanikai nyírás időtartama és a gyorsított, oxidatív öregedés után mért tulajdonságok között (2.15. táblázat). A minták tárolási stabilitása csak a 904-905-906-os minták esetében elégítette ki a szabványelőírásokat. A mechanikai nyírás nélküli, valamint az 5+10, illetve a 10+10 perc mechano-kémiai diszpergálási időtartamokkal előállított mintáknál fázisszétválást tapasztaltam. Ezekben az esetekben tehát még nem volt elég idő a gumiszemcsék aprítására, továbbá, nem alakult ki a gumibitumenekben olyan stabilis belső szerkezet sem, ami az ülepedést megakadályozhatta volna. A 904-es és 905-ös mintáknál mértem a legkisebb láguláspontról különbségeket a vizsgálati minta alsó és felső része között. A 906-os kompozitnál némi növekedést tapasztaltam az előző kettőhöz képest. A 30+10 perc mechanikai kezelés már túlságosan hosszú lehetett. A diszperzítés fokának, illetve változásának behatóbb tanulmányozása érdekében a sorozat

tagjairól fluoreszcens mikroszkópos felvételeket is készítettem 100-szoros nagyításban. A mechanikai kezelés időtartamának növelésével egyre kisebb méretű gumiszemcsék láthatók a képeken (2.12. a-f ábra). Az aprózódási folyamat az egyes tulajdonságokat különböző módon befolyásolta. A felhasználási szempontból legkedvezőbbnek a 905-ös minta 20+10 percig végzett mechano-kémiai diszpergálása bizonyult, ami többek között a megfelelő stabilitásban is megnyilvánult. A 906-os minta esetén a 30+10 perces nyírás már túlságosan intenzív volt, és ilyen hőmérsékleten a gumi fokozatos beoldódása és az őrlményben lévő -kis világos pontokkal jelzett- szerves anyagok kiválása is felfedezhető.



**2.12. a-f ábra.** Fluoreszcens mikroszkópos felvételek a homogenitás változásáról a mechano-kémiai diszpergálás időtartamának függvényében (100x nagyítás).

**2.15. táblázat** Mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatása.

Minta jele	901	902	903	904	905	906
Mechano-kémiai diszp. időtart., min	-	5+10	10+10	15+10	20+10	30+10
Lágyuláspont, °C	68	65	64	63	63	64
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm	45	64	67	70	73	72
Penetráció 4 °C-on, (60 mp. után) 0,1 mm	11	16	24	27	29	33
Töréspont, Fraass szerint, °C	-24	-20	-20	-24	-25	-20
Duktilitás 25 °C-on, cm	11	14	13	12	13	14
Rugalmas visszaalakulás 25 °C-on, %	76	69	65	67	70	71
Din. viszkozitás 135 °C-on, mPas	7800	5000	4730	4330	4100	3880
Din. viszkozitás 180 °C-on, mPas	1450	640	620	560	570	550
RTFOT, tömegváltozás, %	-0,01	-0,02	-0,05	-0,14	-0,02	-0,02
RTFOT, penetráció az eredeti %-ában	78,0	72,7	76,0	76,7	68,8	69,3
RTFOT, lágyuláspontnövekedés, °C	7	7	6	4	5	4
Tárolási stab.; Felső rész lp.-ja, °C	60	60	60	59	59	60
Tárolási stab.; Alsó rész lp.-ja, °C	73	70	70	65	64	67
ΔT, °C	13	10	10	6	5	7

A bitumenek, pontosabban a módosított bitumenek homogenitás-vizsgálata során általában csak szemrevételezik az adott mintát, és úgy mondanak róla véleményt. Ezt számszerűsítendő, egy új módszert alkalmaztam a homogenitás-vizsgálat értékelésére. A 2.12. ábrán bemutatott fluoreszcens mikroszkópos fényképek hisztogramos színeloszlását vettem fel. Látható, hogy nagyobb darabkákat is tartalmazó felvételeken a színeloszlás hisztogramja kezdetben bimodális volt, majd az aprózódás előrehaladtával fokozatosan monomodális irányba változott. A 2.16. táblázatban közölt, számítógéppel számított középértékeket korrigáltam a 2.17. egyenlet szerint, mivel a hisztogram felvétele során adódott szórás mellőzése további hibákat eredményezett volna. Az így kapott korrigált középértékkel ( $m^*$ ) jellemezhető a végtermék homogenitása. Mivel azonban a gumibitumenek esetén nem előny a teljesen homogén összetétel, ezért könnyen belátható, hogy nem a legnagyobb középérték (azaz nem a leghomogénebb termék) esetén lesz legkedvezőbb a minta. A legkedvezőbbnek ítélt érték-tartomány, főleg a klasszikus bitumen-tulajdonságok figyelembevételével a 20-30 perc (mechano-kémiai diszpergálás) körüli tartományban jelölhető ki.

Általános érvényű megállapítások, és a gyakorlatban jól felhasználható határértékek megadásához a későbbiekben sokkal több minta statisztikai elemzésére lesz szükség.

$$m^* = \frac{100 - \text{szórás}}{100} \cdot m \quad (2.17.)$$

ahol,  $m$  a középérték,  $m^*$  a javított középérték.

**2.16. táblázat** A számítógépes hisztogram-analízis eredményei.

	901	902	903	904	905	906
Mechano-kémiai diszp. időtart., min	-	5+10	10+10	15+10	20+10	30+10
Javított középérték (m*)	78,05	89,91	105,89	126,82	112,18	110,60
Középérték (m)	122,19	146,24	145,62	158,66	139,86	137,84
Szórás	36,12	38,52	27,28	20,07	19,79	19,76
Pixelszám <sup>1</sup>	65195	65195	64974	65195	65195	64974

<sup>1</sup>Az értékeléshez alkalmazott pixelszámot jelenti, azaz azt a pixelmennyiséget, amiből a hisztogramot számítottam.

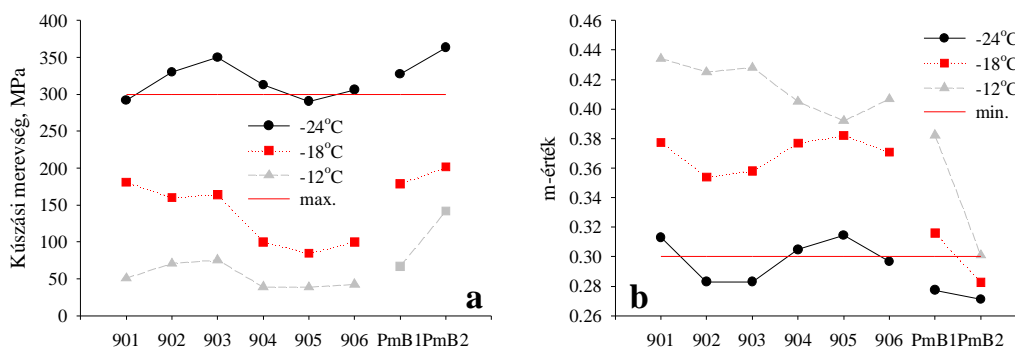
A mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatásaként bekövetkezett tulajdonság-változások leírására ebben az esetben is olyan matematikai közelítéseket alkalmaztam, melyek jól jellemezték a változásokat a vizsgált tartományon belül (5.5.1 melléklet). Felhasználásukkal a 0-40 perces nyírási időtartamok hatásaként létrejövő tulajdonságok becsülhetőkké váltak.

Hasábhajlító reométerrel behatóan tanulmányoztam a mechano-kémiai diszpergálás időtartamának reológiai tulajdonságokat módosító hatását, hiszen szakirodalmi adatok szerint is ez a paraméter lehet legnagyobb hatással a gumiszemcsék méretére, ezáltal a hidegoldali viselkedésre [Asphalt 2001]. Megjegyzem továbbá, hogy a Fraass töréspont mérése során egyenletes bitumen-filmet kell létrehozni a szabványos lapocska felületén, ami a bizonyos mértékig inhomogén gumibitumenek esetén igencsak nehézkesen végrehajtható feladat, ezért tapasztalataink szerint a kúszási merevség mérésekor alkalmazott hasáb hajlításából származó eredmények sokkal megbízhatóbbak voltak, mint az egyszerű töréspont tesztek. A mérés hátránya a drága készülék, Magyarországon mindössze egy darab áll rendelkezésre.

Mivel nem csak az volt a célunk, hogy a Magyarországra érvényes PG 58-22-es fokozat előírásai szerint minősítsük a kompozitokat, hanem, hogy adott esetben bővebb információt tudjunk adni a KSGB-ek egyéb fokozatokba való besorolhatóságáról, ezért a vizsgálatokat több hőmérsékleten is elvégeztem. A -12 °C, -18 °C, -24°C-on történő vizsgálatok a PG X-22, X-28, X-34 fokozatok előírásainak való meg-, ill. nem megfelelést tükrözi, ahol X a plasztikus tartományban (nagy hőmérsékleten) való viselkedésre vonatkozó hőmérsékletet jelenti. Ez az ASTM D 6114 (2002) szerint besorolt gumibitumenek esetén általában 64-58-52 szokott lenni.

A jobb összehasonlíthatóság kedvéért referenciaként a hazai piacon kapható, iparilag gyártott, elasztomerrel (lineáris SBS-sel) módosított csúcsmínőségű útépítési bitumeneket is vizsgáltam. Ahogy azt a 2.13.a ábra is mutatja, mindegyik gumibitumen

kedvező tulajdonságúnak bizonyult  $-12^{\circ}\text{C}$ -on (szabványnak megfelelőek) és a merevség értékek általában kisebbek voltak, mint a PmB-k esetén. Látványos különbség  $-24^{\circ}\text{C}$ -on végzett méréseknél adódott, melyeknél azt tapasztaltam, hogy a mechano-kémiaailag nem kezelt gumibitumen és a 20+10 perc mechano-kémiai diszpergálással kezelt termékek adódtak legkedvezőbbnek. Előbbi feltehetően a nagyobb gumiszemcsék feszültségeloszló hatásai miatt, míg a 905-ös minta a már diszperz gumibitumenben kialakult kedvező belső szerkezet miatt. A KSGB-ek és az SBS-sel módosított bitumenek SHRP szerinti hidegoldali viselkedésének tanulmányozásakor a meghatározott m-értékek hasonlóan a kúszási merevségekhez,  $-12^{\circ}\text{C}$ -on minden esetben kielégítették a szabványelőírásokat (2.13. a-b ábra). A sorozat kisebb diszperzításfokú tagjai (902, 903), amelyekben nagyobb szemcsék voltak, kedvezőtlenebbül viselkedtek mindhárom vizsgálati hőmérsékleten. Ugyanakkor a PmB-k merevsége és m-értéke  $-18^{\circ}\text{C}$  és  $-24^{\circ}\text{C}$ -on egyaránt elmaradt a KSGB-ektől.



**2.13. a-b ábra.** A kúszási merevség és az m-érték változása a mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatására.

A folyásgörbék paraméterei közül a plasztikus jellemző ( $\sigma_0$ ) gyakorlatilag nulla volt, a folyásindex pedig egyhez közeli, azaz  $110^{\circ}\text{C}$ -on majdnem mindegyik KSGB, a jól mérhető nyírási sebességgradiens tartományban, döntően newtoni viselkedésű volt. Kivételt képezett a nyírásra vékonyodó anyagokhoz hasonló folyásgörbével rendelkező, mechanikai nyírással nem kezelt 901-es jelű minta. Erre utalt a nem nyírt minta viszkozitás-görbéjén tapasztalt jelentős szerkezeti viszkozitás is (5.44. ábra - 5.5.2 melléklet). Összességében azonban folyási tulajdonságok alapján a nyírási (aprítási) idő növekedésével egyre inkább a newtoni jelleg fokozatos dominanciája látszott, aminek valószínűleg a növekvő mértékű aprózódás lehetett az oka.

A viszkozitások hőmérsékletfüggéseit elemezve azt állapítottam meg, hogy a mechano-kémiaailag nem kezelt KSGB-nek volt a legkedvezőbb karakterisztikája, de

ennek a mintának (901) a 180°C-on mért dinamikai viszkozitása nem esett a szivattyúzhatósági-tartományba, azaz gyakorlati szempontból felhasználhatatlan volt (5.45. ábra - 5.5.3 melléklet). Ez alátámasztja azt a következtetést, hogy a mechano-kémiai diszpergálás mindenképpen szükséges lépése az előállítási eljárásnak, illetve elegendően hosszú idejű és magas hőmérsékletű termikus degradáció is kiválthat hasonló hatást. A kétféle megoldás alkalmazási arányait gazdasági szempontok befolyásolhatják.

Az Arrhenius modell által meghatározott állandókat a mechano-kémiai diszpergálás időtartamának függvényében lineáris egyenletekkel lehetett közelíteni, majd a  $c_1$  és  $c_2$  együtthatókat leíró egyenleteket visszaírva az eredeti egyenletbe a 2.18. összefüggést kaptam, mely első közelítésben, az eredeti állandókkal csak 0,47-es korrelációs együtthatóval írta le a mérési eredményeket, de azok optimalása után ez az érték már 0,98-nak adódott. A 2.18. összefüggés alkalmazásával tehát, az előzőekhez hasonló módon, a mechanikai nyírás adott időtartamából becsülhető lett az adott hőmérsékletű viszkozitás (5.57. táblázat - 5.5.3 melléklet).

$$\eta = (a + b \cdot T_n) \cdot \exp\left(\frac{-(c + d \cdot T_n)}{T_v}\right) \quad (2.18.)$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $T_n$  a mechano-kémiai diszpergálás időtartama (0-40 perc),  $T_v$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $a, b, c, d$ , pedig állandók (5.56. táblázat - 5.5.3 melléklet).  
Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , továbbá azonos alapanyag-összetétel (5.109. táblázat - 5.11 melléklet).

A 2.18. összefüggésnek  $T_n$ -re egzakt nem, csak numerikus, illetve közelítő megoldása létezett (2.19. egyenlet), ezért táblázatos formában közöltem azokat az eredményeket, melyek segítségével egyszerűen becsülhető az előállítás során szükséges mechano-kémiai diszpergálás időtartama a viszkozitásból, illetve a viszkozitás-mérés hőmérsékletéből. Természetesen mindez csak a 2.18. egyenlet peremfeltételeinek betartásával érvényes (5.5.4 melléklet).

$$T_n = \frac{- \left[ b \cdot T_v \cdot W \left[ -d \frac{\eta}{b \cdot T_v} \exp \left( \frac{c \cdot b - d \cdot a}{b \cdot T_v} \right) \right] + d \cdot a \right]}{b \cdot d} \quad (2.19.)$$

ahol,  $T_n$  a mechano-kémiai diszpergálás időtartama (0-40 perc),  $T_v$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $W$  a Lambert féle  $W$  függvény,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ , pedig állandók (5.56. táblázat - 5.5.3 melléklet).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , továbbá azonos alapanyag-összetétel (5.109. táblázat - 5.11 melléklet).

Az ismételhetőségi hibahatárokat figyelembe véve mind a relaxációs idők ( $\pm 2,89$  perc) mind a számított folyáshatárok ( $\pm 5,2$  Pa) azonosnak adódtak (5.60. táblázat - 5.5.3 melléklet). Mindezek alapján mindössze annyi állapítható meg, hogy a rugalmas visszacsavarodás mérési módszerénél érzékenyebb technikára van szükség a kisebb különbségek kimutatására. Ezek alapján tehát a nyíró-deformációval szembeni viselkedésre az intenzív mechanikai nyírás nem volt szignifikáns hatással, a görbék között jelentős eltéréseket nem tapasztaltam.

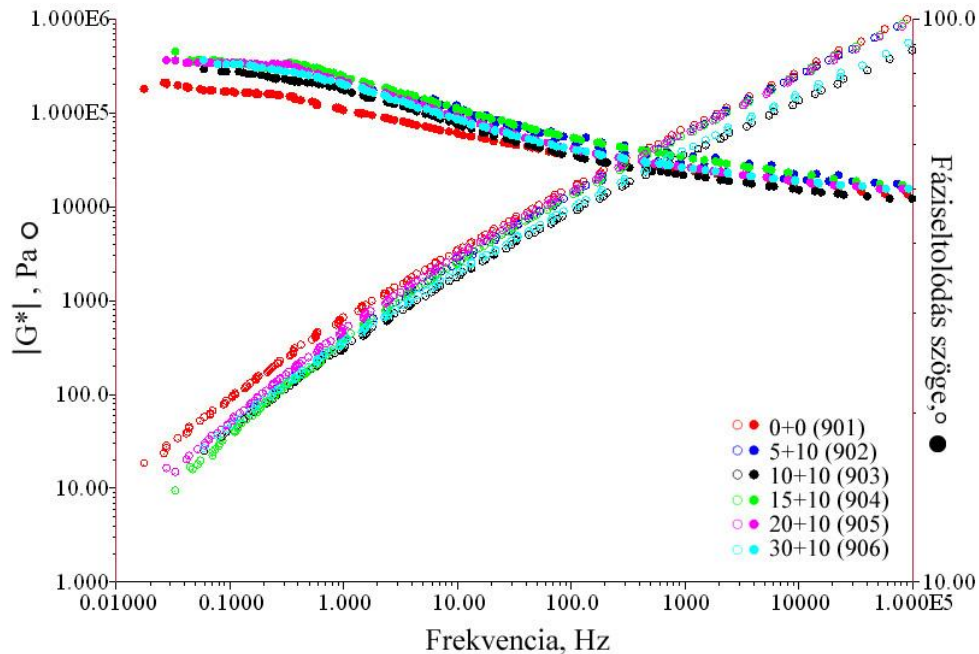
Mivel ez nem állt összhangban az elméleti megfontolásokkal (az intenzív nyírás ugyanis jelentős hatással van a gumiszemcsék méretére, mely ezt a tulajdonságot is befolyásolja), ezért pontosabb vizsgálatokat végeztem az erre széles körben alkalmazott dinamikus nyíróreométer segítségével [Lapalu 2004, Mouillet 2004, Natu 1999].

A mechano-kémiai nyírás hatását a reológiában előszeretettel alkalmazott idő-hőmérséklet szuperpozíció elv alapján is vizsgáltuk. Mivel a modulusz-hőmérséklet és a modulusz-idő görbék igen hasonlóak, azaz mind a hőmérséklet, mind az idő, hasonló irányú reológiai változásokat okoz, a két mennyiség egymásba konvertálható, tehát a modulusz-idő összefüggést magasabb hőmérsékleten kevesebb idő alatt is meg lehet határozni. A különböző hőmérsékleteken mért frekvenciákat, különböző reológiai összefüggések (William-Lendell-Ferry-egyenlet (WLF), Hönerkamp) segítségével a kiválasztott referencia hőmérséklethez képest a frekvencia skálán eltoltuk, ezáltal megkaptuk a mestergörbét, ami a kívánt reológiai paraméter ( $G^*$ ,  $G'$ ,  $G''$  stb.) változása a redukált frekvencia függvényében.  $f_r = a_T f$ , ahol  $a_T$  az előbb említett egyenletekből származó eltolási tényező. Az így kapott mestergörbék egyszerre tartalmazzák a frekvencia vagy terhelési idő és a hőmérséklet hatását.

A mérés során 30-120°C- és 0,1-10 Hz tartományban frekvenciasöpréseket végeztünk, majd az eredményekből meghatároztuk a mestergörbét (2.14. ábra). A komplex modulusokat tekintve előnyös, ha az adott frekvenciához tartozó érték minél nagyobb, és minél kisebb a frekvenciafüggés, ekkor ugyanis a kötőanyag kevésbé érzékeny a forgalmi terhelés növekedésére. A 100 Hz feletti tartomány útépitési szempontból viszont már nem nevezhető számottevőnek [Tóth 2001].

A tanulmányozott minták közül a legnagyobb gumiszemcséket tartalmazó, mechanikai nyírásnak nem kitett KSGB viselkedett a legkedvezőbben, nyilvánvalóan a gumiszemcsék nyírófeszültség-eloszlató hatása miatt. Ez egy újabb példája volt annak, hogy a módosított bitumeneknek nem kell szükségszerűen homogénnek lenniük. Ezt a KSGB-t a 20+10 percg nyírt minta követte, és nagyobb frekvenciáknál a komplex modulus görbéje összesimult a nem nyírt mintáéval, míg a többi minta ezek alatt maradt.

A fáziseltolódás szöge szintén a nem nyírt minta esetén volt a legkedvezőbb, a többi között azonban szignifikáns különbséget nem tapasztaltunk.



**2.14. ábra** A mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatása a mestergörbékre.

A dinamikus nyíróreométerrel felvett viszkozitásgörbék alapján láthatóvá vált, hogy a viszkoelasztikus anyagokra jellemző „S” alakú görbe felső newtoni tartománya mérhető, azaz a 0 deformációs sebességhez tartozó viszkozitás sokkal jobban

becsülhető, mint a  $\infty$ -hez tartozó. A Brookfield viszkoziméterrel kapott eredmény nagyon kis deformáció-sebesség tartományt ölelt fel, de ugyanezen deformáció-sebesség tartományt ábrázolva a DSR készülék is hasonló lefutású adatokat mért. A teljes spektrumot nézve viszont látható, hogy az „S” görbe alsó newtoni szakaszát tudtuk rögzíteni (5.51.-5.52. ábrák - 5.5.5 melléklet).

A folyásgörbék változásairól hasonló következtetést lehetett levonni, mint a viszkozitás görbékről, ami nem véletlen, hiszen a két görbe-típus egymásba transzformálható (5.53.-5.54. ábrák - 5.5.5 melléklet).

A Black-diagram ( $G^*$ - $\delta$ ) segítségével a merevségi és rugalmas tulajdonságokat egyidejűleg jelenítettük meg, melyekből arra következtettünk, hogy a nem nyírt minta rugalmassági tulajdonságai a legkedvezőbbek, a nyírt minták közül a 15+10 volt a legjobb, míg többi közel azonosan viselkedett (5.55. ábra - 5.5.5 melléklet).

A 2.17. táblázat tartalmazza a nyíró reométerrel végzett vizsgálatok adataira alkalmazott reológiai modellekkel becsült átlagos molekulatömegeket. Ugyan a két eltérő modell által számított értékek eltérőek, a tendencia hasonló. Ezek megerősítették eddigi tapasztalatainkat, miszerint a mechano-kémiai diszpergálással nemcsak az aprózódás mértéke, a homogenitás nőtt, hanem kémiai kötések kialakulása révén az intenzív bitumen-polimer érintkeztetés következtében a látszólagos móltömegek is növekedtek a 15+10 perces nyírás után.

**2.17. táblázat** Átlagos móltömegek változása a mechano-kémiai diszpergálás időtartamának függvényében.

	<b>901</b>	<b>902</b>	<b>903</b>	<b>904</b>	<b>905</b>	<b>906</b>
$T_n$ , perc	-	5+10	10+10	15+10	20+10	30+10
Hőmérséklet, K	353,2	353,2	353,2	353,2	353,2	353,2
$n_0$ , Pas	194,2	92,33	82,22	67,68	96,11	93,65
Hönerkamp modell						
Móltömeg, g/mol	$2,39 \cdot 10^5$	$1,923 \cdot 10^5$	$1,858 \cdot 10^5$	$1,755 \cdot 10^5$	$1,946 \cdot 10^5$	$1,941 \cdot 10^5$
WLF modell						
Móltömeg, g/mol	$1,833 \cdot 10^5$	$1,473 \cdot 10^5$	$1,424 \cdot 10^5$	$1,344 \cdot 10^5$	$1,490 \cdot 10^5$	$1,479 \cdot 10^5$

ahol,  $T_n$  a mechano-kémiai diszpergálás időtartama.

Sajnos a vizsgált tartományban nem kaptunk keresztezési frekvenciát, (csak extrapolációval lehetett volna számolni) ugyanis a keresztezési frekvencia és a hozzátartozó modulusz érték a frekvenciafüggésnél leírt módon, ha függőleges irányba mozdul el, (tehát a modulusz nő), akkor egyre szűkebb a molekulatömeg eloszlás, ha pedig vízszintes irányban mozdul el (frekvencia nő), akkor egyre kisebb az átlag

molekulatömeg. Ebből további információt lehetett volna nyerni polimerizációs reakciók lejátszódására.

Gyakorlati szempontból értékelve a mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatásáról megállapítottam, hogy az intenzív mechanikai nyírás időtartamával arányosan a viszkozitás értékek lényegesen csökkentek. Ez jelentős hatással volt a hidegoldali viselkedésre is. Bár a Fraass töréspontok nem mutattak különbséget a vizsgálati minták között (feltehetően mérés technikai nehézségek miatt), addig a kúszási merevség értékek alapján szignifikáns különbségeket lehetett megfigyelni.

## 2.6 ALAPANYAGOK HATÁSA

Az alapanyagok kiválasztásánál az egyik fő szempont a meglévő nagy mennyiségben, és ellenőrzött minőségben való beszerezhetőség volt.

A két bitumen-komponens alkalmazásával a bitumenek gyártásakor fellépő esetenkénti tulajdonság-ingadozást kívántuk ellensúlyozni. A bitumenek gyártása során ugyanis a végtermékek között jelentős különbségek is lehetnek, ami az előírásokban szereplő tartományok (pl. 160-220 0,1 mm penetráció-tartomány) alapján normálisnak tekinthető. Az adalékanyagok és kísérleti paraméter tartományok kiválasztásánál ugyancsak gazdasági szempontokra és a motorolaj adalék kompozíciók kutatásában szerzett Tanszéki tapasztalatokra is támaszkodtunk (2.18. táblázat).

**2.18. táblázat** Tanulmányozott alapanyagok- és tartományok.

<b>Vizsgált paraméter</b>	<b>Tartomány</b>
B160/220-as és B50/70-es bitumennel történő visszahígítás hatása 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945-ös jelű minták	0:100 - 100:0
Gumiőrlemény koncentrációjának hatása 521, 522, 523, 524, 525, 526 ; 452, 453, 454 -es jelű minták	2-25 m/m%
Különböző gumiőrlemények hatása 469, 470, 471, 472, 500 -as jelű minták	G1, G2, G3, G4, G5
A szemcseméret hatásának kiküszöbölése 410, 414, 412 ; 526, 527, 529, 528-as jelű minták	-

### 2.6.1 BITUMENARÁNYOK HATÁSA

Egyes szakirodalmi közleményekben ugyan foglalkoztak a gumiőrlemény desztillációs és fúvatott bitumenekkel történő összeférhetőségének nehézségeivel [Shell 1995], de az esetek többségében gyakorlati szakemberek nem tulajdonítottak túl nagy jelentőséget ennek a nehézségnek.

Többféle megfontolásból két eltérő tulajdonságú, ill. csoport-összetételű alapbitumenből készítettük a mintákat, ugyanis a bitumenek tulajdonságainak időszakonkénti változása miatt [Tóth 2001] is fontos, hogy két komponenst alkalmazzunk. A kívánt felhasználási tulajdonságok eléréséhez az alapbitumen arányok változtatásával egyszerűen és gazdaságosan lehet beavatkozni a rendszerbe egyéb technológiai paraméter-változtatások nélkül [Geiger 2005-I]. Annak ellenére ugyanis, hogy a fúvatás plusz költséggel jár az alapbitumenek ára kb.  $\pm 5\%$ -ban azonos.

Vizsgálni kívántam tehát, hogy a bitumenarányok változtatásának hatására, milyen tartományban változnak a tulajdonságok, kiváltképp a duktilitás (a gumibitumenek esetén rendszeresen fellépő túlságosan kis nyújthatóság miatt), a hidegoldali viselkedés (a termikus repedések kialakulásában játszott bitumenes kötőanyag-szerep miatt). Emellett tanulmányozni kívántam, hogy ezek az arányok milyen hatással vannak a gumi-bitumen diszperz rendszer stabilitására. A stabilitás kérdése azért fontos, mert nemcsak a gumiőrleménnyel, hanem szinte minden szintetikus polimerrel módosított bitumennél problémaként jelentkezik a tárolás során gyorsan bekövetkező szétüledés.

Két kísérletsorozatban B160/220-as és B50/70-es alapbitumen-összetételű gumibitument kevertünk össze adott arányokban (kezdeti arány), majd B160/220-as vagy pedig B50/70-es bitumennel visszahígítottunk (végső arány) (5.110.-5.111. táblázatok - 5.11 melléklet).

A 2.19. táblázatban bemutatott minták vizsgálati eredményei alapján azt tapasztaltam, hogy a tulajdonságok a bitumenarányokkal igen széles tartományban változtathatók, és a tárolási stabilitás kivételével gyakorlatilag mindegy, hogy milyen bitumennel végezzük a visszahígítást. A stabilitásra a B50/70-es bitumennel történő visszahígítás, feltehetően a bitumen csoportösszetétele miatt kedvezőbb volt.

A nyújthatóság lineáris összefüggés alapján csökkent a B50/70-es bitumen tartalom növekedésével, azaz a B160/220-as bitumen arányának csökkenésével. Ezt az

egyre csökkenő gyantatartalom hatásaként értelmeztem, amit alapjában véve a nem módosított desztillált, ill. fúvatott bitumeneknél már felismertek [Csikós 1965]. A fellépő erőmaximum ezzel fordított arányban növekedett (4,28 N-t), egyrészt a nagyobb B50/70-es bitumen koncentráció, másrészt feltehetően a B50/70-es bitumen nagyobb aszfaltén-tartalmából következő jobb gumi-bitumen kompatibilitás hatására létrejött elasztikusabb rendszer következményeképpen (*1.4.2 fejezet - Hideg tulajdonságok és morfológia*). Ugyanezzel volt magyarázható a rugalmas visszaalakulások 43-ról 70 %-ra történő növekedése is.

A KSGB-ek Fraass töréspontjai a növekvő B50/70-es bitumen aránnyal enyhén nőttek, aminek egyértelműen a B50/70-es alapbitumen B160/220-nél nagyobb töréspontja lehetett az oka, de a töréspont egyetlen esetben sem csökkent  $-20^{\circ}\text{C}$  alá, azaz a gumiőrlemény módosító hatása dominánsnak mondható a bitumenarányokhoz képest.

Az öregedési jellemzők a B160/220-as bitumen tartalom növekedésével romlottak, de minden minta esetében kielégítették a hazai elasztomerekkel módosított bitumenekre vonatkozó előírásokat.

**2.19. táblázat** Kezdeti bitumenarányok és a B160/220 vagy B50/70 utóhígítószer hatása.

Minta jele	934	935	936	937	938	939	Δ
Visszahígításra alkalmazott bitumen: B160/220							
kezdeti B50/70:B160/220 arány	0:100	30:70	40:60	60:40	70:30	100:0	-
végző B50/70:B160/220 arány	0:100	20:80	30:70	40:60	50:50	70:30	-
Lágyuláspont, °C	45	49	50	53	56	63	45-63
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm	152	122	107	81	78	67	67-152
Töréspont, Fraass szerint, °C	-28	-26	-26	-25	-24	-23	-28--23
Duktilitás 25 °C-on, mm	297	287	264	235	174	119	119-297
Maximális erő, N	0,95	0,76	1,05	2,02	2,63	5,23	0,95-5,23
Rug. visszaalakulás 25 °C-on, %	43	49	53	62	68	70	43-70
Din. Viskozitás 135 °C-on, mPas	1800	1950	2000	2350	2900	3370	1800-3370
Din. Viskozitás 180 °C-on, mPas	350	360	340	380	460	480	350-480
Tárolási stab.; Felső rész lp.-ja, °C	45	50	51	52	54	60	-
Tárolási stab.; Alsó rész lp.-ja, °C	51	56	59	59	61	67	-
ΔT, °C	6	6	8	7	7	7	-
RTFOT, tömegváltozás, %	-0,25	-0,22	-0,18	-0,15	-0,09	-0,03	-0,25--0,03
RTFOT, penetr. az eredeti %-ában	58,5	58,9	60,4	63,1	75,6	71,0	58,5-75,6
RTFOT, lágyuláspontnövekedés, °C	8	9	7	6	4	3	3-8
Minta jele	940	941	942	943	944	945	Δ
Visszahígításra alkalmazott bitumen: B50/70							
kezdeti B50/70:B160/220 arány	0:100	30:70	40:60	60:40	70:30	100:0	-
végző B50/70:B160/220 arány	30:70	50:50	60:40	70:30	80:20	100:0	-
Lágyuláspont, °C	51	56	60	65	68	71	51-71
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm	95	84	71	65	67	44	44-95
Töréspont, Fraass szerint, °C	-27	-25	-24	-25	-22	-21	-27--21
Duktilitás 25 °C-on, mm	248,2	146,6	118,9	93,8	127,2	73,4	73,4-248,2
Maximális erő, N	1,18	2,93	3,91	5,24	6,21	9,95	1,18-9,95
Rug. visszaalakulás 25 °C-on, %	55	65	71	72	71	72	55-72
Din. Viskozitás 135 °C-on, mPas	2175	2750	3925	3325	4350	6300	2175-6300
Din. Viskozitás 180 °C-on, mPas	427	422	690	510	735	820	427-820
Tárolási stab.; Felső rész lp.-ja, °C	50	54	58	60	62	71	-
Tárolási stab.; Alsó rész lp.-ja, °C	56	59	62	62	65	72	-
ΔT, °C	6	5	4	5	3	1	-
RTFOT, tömegváltozás, %	-0,18	-0,13	-0,11	-0,09	-0,06	-0,015	-0,18--0,015
RTFOT, penetr. az eredeti %-ában	74	70	75,3	81	84,1	83,4	70-84,1
RTFOT, lágyuláspontnövekedés, °C	7	7	5	4	3	2	2-7

A B160/220-as és a B50/70-es alapbitumennel történő visszahígítás összehasonlítására az előzőekből következően három bázis-pár, azaz hat azonos termék összetételű minta állt rendelkezésre (936-940, 938-941, 939-943).

A minta-párok egyes tagjainak mért jellemzői a tárolási stabilitástól eltekintve közel azonos értéket adtak (2.20. táblázat). A szétüledés vizsgálatának eredményei szerint a kevésbé viszkózus B160/220-as alapbitumennel való visszahígítás után üledésre hajlamosabb kompozitokat kaptam. Ez összhangban van azon feltételezésünkkel, hogy a mechano-kémiai diszpergálás során létrejövő intenzív érintkeztetés hatására kedvezőbb kapcsolatok jönnek létre nem öregedett, friss B50/70-es bitumen bekeverésével.

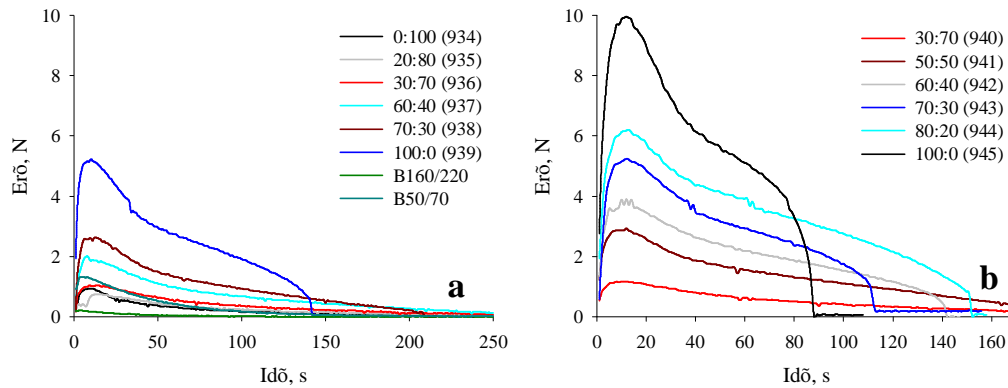
A tárolási stabilitás szempontjából tehát kedvezőbb a B160/220-as bitument nagyobb százalékban tartalmazó kompozitokból való kiindulás és a B50/70-es bitumennel való visszahígítás.

**2.20. táblázat** Azonos végső bitumenarányú KSGB-k tulajdonságai.

Minta jele	936	940	938	941	939	943
kezdeti B50/70:B160/220 arány	40:60	0:100	70:30	30:70	100:0	60:40
végső B50/70:B160/220 arány	30:70	30:70	50:50	50:50	70:30	70:30
Lágyuláspont, °C	50	51	56	56	63	65
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm	107	95	78	84	67	65
Töréspont, Fraass szerint, °C	-26	-27	-24	-25	-23	-25
Duktilitás 25 °C-on, mm	264	248,2	174	146,6	119	93,8
Maximális erő, N	1,05	1,18	2,63	2,93	5,23	5,24
Rugalmas visszaalakulás 25 °C-on, %	53	55	68	65	70	72
Din. Viszkozitás 135 °C-on, mPas	2000	2175	2900	2750	3370	3325
Din. Viszkozitás 180 °C-on, mPas	340	427	460	422	480	510
Tárolási stab.; Felső rész lp.-ja, °C	51	50	54	54	60	60
Tárolási stab.; Alsó rész lp.-ja, °C	59	56	61	59	67	62
$\Delta T$ , °C	8	6	7	5	7	5
RTFOT, tömegváltozás, %	-0,18	-0,18	-0,09	-0,13	-0,03	-0,09
RTFOT, penetráció az eredeti %-ában	60,4	74	75,6	70	71,0	81
RTFOT, lágyuláspontnövekedés, °C	7	7	4	7	3	4

Megállapítottam, hogy a húzásvizsgálatok tekintetében az azonos összetételű minta-párok (936-940, 938-941, 939-943) erő-idő görbéi azonos lefutásúak, valamint a B50/70-es bitumen koncentrációjának növelésével az erőmaximumok is nőttek. Összességében azonban a minta-párokat tekintve a visszahígításra használt bitumennek a duktilitásra nem volt szignifikáns hatása (2.15. ábra), de az arányok változtatásával mind az erők (0,95-10N), mind nyújthatóság széles tartományban változott (297-73,4 mm). A 2.15.a ábrán összehasonlításként egy-egy vizsgálatsorozaton kívüli, gumiörleményt nem tartalmazó B160/220-as és B50/70-es mintát is bemutatunk. A tisztán csak B50/70-est tartalmazó KSGB (945-ös számú minta) és a B50/70-es alapbitumen görbéje, valamint a csak B160/220-asból készült KSGB (934-es minta) és a B160/220-as alapbitumen görbéje nagy-mértékben különbözött, nyilvánvalóan a gumiörleménynek, illetve a belőle kialakult polimer-szerkezetnek köszönhetően.

Az egykomponensű bitumenből készült kompozitok nyújthatósága mind erő, mind megnyúlás szempontjából igen jelentős eltéréseket mutatott (5.63. ábra - 5.7.1 melléklet).



**2.15. a-b ábra.** A különböző végső B50/70:B160/220 alapbitumen-arányú kötőanyagok erő-idő összefüggése.

A bitumenarányok változtatása tehát egy igen hatékony eszköze a módosított nedves eljárásnak, mivel a tulajdonságokat tekintve széles minőség tartomány elégíthető ki.

## 2.6.2 GUMIKONCENTRÁCIÓ HATÁSA

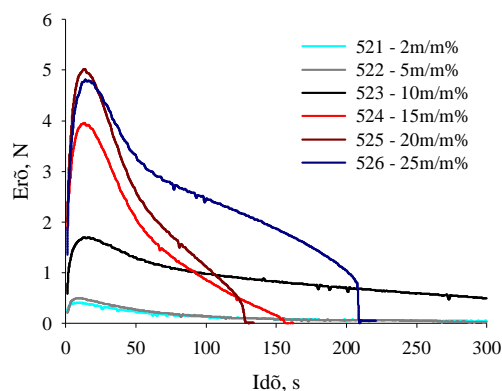
Egyes szakirodalmi közlemények a gumiőrlemények gumibitumenekben inert töltőanyagként való viselkedését említik [Pinheiro 2003, Takallou 2003], míg mások arról tesznek említést, hogy aktív módosítószerként sikerült hasznosítani az őrlemények polimertartalmát [Memon 1997, Memon 1999-I, Liang 1994, Liang 1999-I, Liang 1999-II., Liang 2000]. Ez általában abban nyilvánult meg, hogy nagyobb rugalmasságot, és jobb stabilitást kölcsönzött a kompozitoknak. KSGB-ek esetén ez utóbbi feltevés további bizonyítására, illetve az ehhez szükséges gumimennyiség megállapítására olyan mintákat állítottunk elő, amelyek azonos műveleti paraméterek és alapanyagok alkalmazásával készültek, csak a gumiőrlemény koncentrációja változott. Előzetes tapasztalataink alapján a tulajdonságok tanulmányozása során kiemelt fontossággal bírt a hidegoldali tulajdonságok vizsgálata [Buda 2004, Fazekas 2005].

Az előállításkor visszahígítást nem alkalmaztunk, mert nem akartunk ezzel újabb paramétereket bevinni a rendszerbe, tehát visszahígítás nélkül, B50/70-es alapbitument használva, 0,2 m/m% bisz-szukcinimid koncentráció mellett, 2-5-10-15-20-25 m/m%-os G1 gumitartalmú KSGB mintákat készítettünk.

A 2.21. táblázat adataiból kitűnt, hogy az alapbitumen lágypontját már egészen kis gumikoncentráció is megnövelte, ehhez hasonlóan a többi mintáé is

szignifikánsan nőtt. A penetráció értékek 2-5 m/m% örlemény bekeverése esetén már jelentősen növekedtek az alapbitumenéhez képest. Ez annak lehet a következménye, hogy mivel receptszerűen ugyanolyan előállítási körülményeket alkalmaztunk (és nem pl. folyamatos viszkozitás-méréssel határoztuk meg az egyes technológiai szakaszok végét) ilyen előállítási körülmények között a 2m/m%-os KSGB gumitartalma sokkal jobban degradálódott, mint a 25m/m%-osé. 10%-nál töményebb elegyek már keményedtek, és ebben a gumikoncentráció mellett elképzelhetően szerepet játszott valamilyen irányított belső struktúra hatása is. A töréspontok csökkentek, jellemzően, már 5 m/m% gumiörlemény jelentős javulást eredményezett, de 10% után már nem tapasztaltam számottevő eltéréseket, csakúgy, mint a nyújthatóság vizsgálata során. A duktilitás változása csökkenést mutatott, és a 15% m/m%-nál töményebb kompozitok kis duktilitása lényegében már nem csökkent tovább. A regisztrált erő-maximumok szignifikáns növekedést mutattak és 10-/ 15m/m% között tapasztaltunk egy nagy ugrást. Véleményem szerint ez szintén egy újabb bizonyítéka lehet annak, hogy ilyen gumikoncentráció alkalmazásakor a rugalmas jellemzőkre hatással lévő gumiszemcsék és beoldódott polimerek között rugalmas szerkezet alakulhatott ki (2.16. ábra).

Az erőmaximumokat figyelembe véve megállapítható, hogy a 10m/m%-os kompozit már gyakorlati felhasználásra javasolható. Itt azonban foglalkozni kell a KSGB-k esetleges B160/220 tartalmával, ami a nyújtás során fellépő erőmaximum értékére csökkentő hatással szokott lenni, a nyújthatóság mértékét viszont növelte.



**2.16. ábra** Az erő-duktilitás összefüggés a gumikoncentráció függvényében.

A rugalmas visszaalakulás hiperbolikusan változott a koncentráció növekedésével. 2- és 5m/m% között jelentős ugrást tapasztaltam, ami szignifikánsan, bár jelentősen kisebb

mértékben tovább nőtt. A gumiőrlemény rugalmasság módosító hatása jelentősen 10m/m% körül jelentkezett, feltehetően itt is szükséges egy minimális koncentráció a megfelelő kapcsolatok kialakulásához. A tárolási stabilitást vizsgálva azt tapasztaltam, hogy 15m/m% után enyhén nagyobbak voltak különbségek, de egyrészt a stabilizáló bisz-szukcinimid koncentrációja (0,2 m/m%), másrészt a gumikoncentráció hatására létrejött nagy viszkozitás közös eredményeképpen a stabilitás nem romlott. Meg kell jegyezni azonban, hogy a visszahígítás nélkül előállított, 15m/m% vagy ennél töményebb KSGB kötőanyagok gyakorlati felhasználásra a 180°C-on mért nagy viszkozitásuk miatt már nem voltak alkalmasak. A gyorsított öregítés során az alapbitumen erősen oxidálódott, amit a 10°C-os lágyuláspont növekedés jól mutat. Látható továbbá, hogy már 2m/m% gumiőrlemény bekeverése javította az öregedésállóságot és ez a tendencia nagyobb koncentrációk esetén folytatódott. 15m/m% gumikoncentráció felett nem lehetett elvégezni az RTFOT vizsgálatot a nagyon nagy viszkozítások miatt, ami nemcsak a gumikoncentráció, hanem a 75-85m/m%-nyi B50/70-es alapbitumen következménye is. Mivel ez a probléma egyéb módosítószerekkel társított bitumenek esetén is általános tapasztalat [Bell 1989], az RTFOT módszerrel érdemes lenne mérés-technikai változtatásokat eszközölni. Az öregedés során az alapbitumenhez képest jelentős változásként figyeltem meg, hogy a tömegváltozás értékének negatív előjele volt, ami KSGB-eknél, már 2m/m%-os gumikoncentráció esetén is, feltehetően a kén eltávozása miatt összességében tömegcsökkenést okozott.

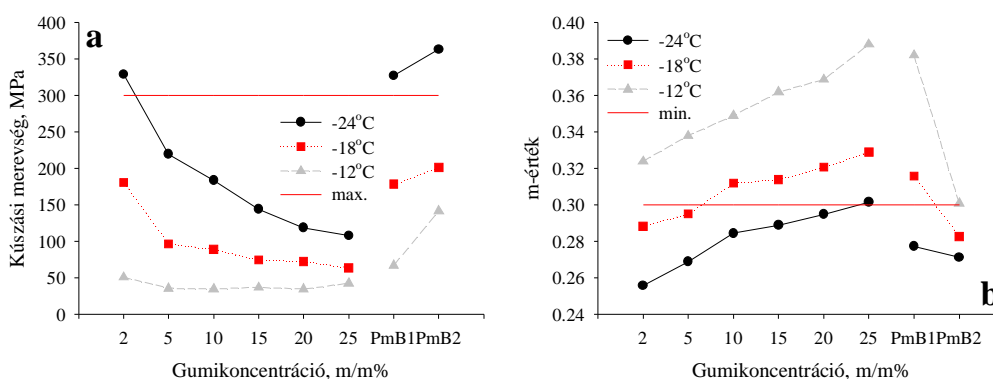
2.21. táblázat A gumikoncentráció hatása.

Minta jele	B50/70	521	522	523	524	525	526
Végző gumiőrlemény konc., m/m%	-	2	5	10	15	20	25
Lágyuláspont, °C	51	52	56	64	73	83	95
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm	48	59	58	60	44	39	30
Penetráció 4 °C-on, 0,1 mm	36	35	32	30	24	15	10
Töréspont, Fraass szerint, °C	-12	-13	-20	-23	-22	-21	-23
Duktilitás 25 °C-on, cm	>100	65	44	52,6	13,6	11,2	18,4
Rugalmas visszaalakulás 25 °C-on, %	10	12	57	68	67	67	71
Din. Viszkozitás 135 °C-on, mPas	570	980	1530	3700	11450	24300	35620
Din. Viszkozitás 180 °C-on, mPas	90	190	260	475	1730	4370	5980
Tárolási stab.; Felső rész lp.-ja, °C	-	53	61	69	79	85	97
Tárolási stab.; Alsó rész lp.-ja, °C	-	56	65	72	82	91	103
ΔT, °C	-	3	4	3	3	6	6
RTFOT, tömegváltozás, %	+0,05	-0,21	-0,21	-0,20	n.m. <sup>1</sup>	n.m. <sup>1</sup>	n.m. <sup>1</sup>
RTFOT, penetráció az eredeti %-ában	78	79	80,4	86,67	n.m. <sup>1</sup>	n.m. <sup>1</sup>	n.m. <sup>1</sup>
RTFOT, lágyuláspontnövekedés, °C	10	4	6	2,5	n.m. <sup>1</sup>	n.m. <sup>1</sup>	n.m. <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nem mérhető a nagyon nagy viszkozítás miatt.

A 2.20. táblázat értékelése során említettük, hogy a Fraass töréspont mérésekor 10% gumikoncentráció felett nem tapasztaltunk további töréspont csökkenést, továbbá a 2.5.4 fejezetben utaltunk arra, hogy a Fraass töréspont teszt inhomogén anyagokra sokkal pontatlanabb eredményt ad, mint a SHRP által javasolt kúszási merevség meghatározása.

A hasábhajlító reométerrel nyert mérési adatok alapján látszik, hogy a merevségek a gumikoncentráció növelésével  $-12^{\circ}\text{C}$ -on (hazánkra vonatkozó PG fokozat ezen a hőmérsékleten írja elő a mérés végrehajtását - 5.12.3 melléklet) nem változtak, hanem közel egyformák voltak, de  $-24^{\circ}\text{C}$ -on a koncentráció növelésével már szigorúan monoton tovább csökkentek (2.17. ábra), azaz nem volt igaz, hogy gumikoncentráció 10m/m% felett már nincs hatással a hideg tulajdonságokra. A  $-12^{\circ}\text{C}$ -on meghatározott kúszási merevség szempontjából az 5m/m% gumikoncentráció már nagyobb hatást fejtett ki, mint a PmB-kben alkalmazott 4% SBS, és ez a különbség -a mérés hőmérsékletének csökkentésével- egyre növekedett.



2.17. a-b ábra. A kúszási merevség (a) és az m-érték (b) változása a gumikoncentráció hatására.

A gumikoncentráció hatására megváltozott tulajdonságok matematikai leírására ebben az esetben is egyenleteket alkalmaztam, továbbá grafikusán is ábrázoltam mért, illetve illesztett görbék közötti kapcsolatrendszerrel (5.8.1 melléklet).

A viszkozitás hőmérséklet karakterisztika leírására az Arrhenius modell ismét jól alkalmazható volt (5.70. ábra - 5.8.2 melléklet). Együtthatóit ( $c_1$ ,  $c_2$ ) ábrázolva a gumikoncentráció függvényében azt tapasztaltam, hogy a változások egy 2 és egy 3 paraméteres exponenciális és parabolikus matematikai egyenlettel írhatók le. Az előzőekhez hasonlóan az illesztett összefüggéseket visszaírva az eredeti Arrhenius

egyenletbe a 2.20. *egyenletet* kaptam végeredményül. Ennek segítségével a gumikoncentráció ismeretében becsülhető a viszkozitás, illetve egy előírt viszkozitás értékhatár alapján becsülhető a beállítandó KSGB gumitartalma (5.71. *táblázat* - 5.8.2 *melléklet*). Természetesen itt figyelembe kell azt is venni, hogy a kompozitok visszahígítás nélkül készültek (5.112. *táblázat* - 5.11 *melléklet*).

$$\eta = a \cdot \exp(b \cdot c_g) \cdot \exp\left(\frac{-(c \cdot (c_g - d)^2 + e)}{T_V}\right) \quad (2.20.)$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $c_g$  a gumikoncentráció (0-25 m/m%),  $T_V$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  pedig állandók (5.70. *táblázat* - 5.8.2 *melléklet*).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá ugyanazon alapanyagok, összetétel használata (5.112. *táblázat* - 5.11 *melléklet*).

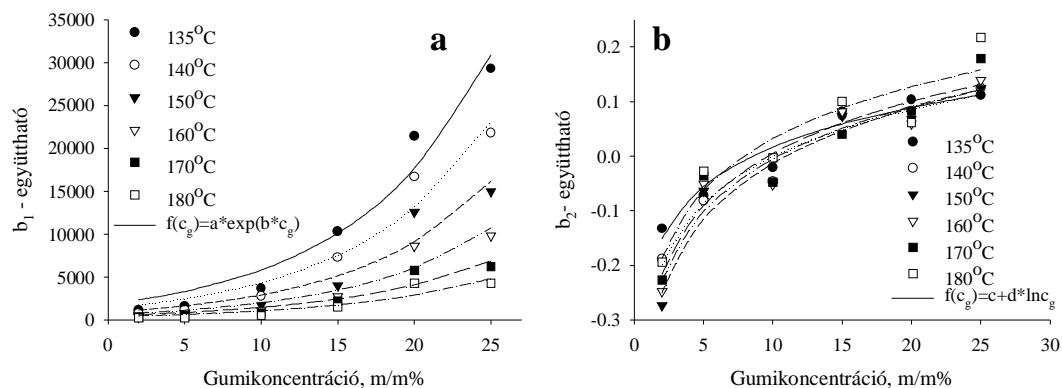
A 2.20. *összefüggés*  $c_g$ -re nézve másodfokú egyenletet kaptunk, melynek egyik megoldása negatív volt, ezért ezt kizártam (5.25. *egyenlet* - 5.8.2 *melléklet*). Ennek ellenére táblázatosan is megadtam azokat a számított értékeket, melyek segítségével a szükséges gumikoncentráció becsülhető a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérsékletének ismeretében és a 2.20. *egyenlet* peremfeltételeinek betartásával (5.72.- 5.73. *táblázatok* - 5.8.2 *melléklet*).

A KSGB-ek folyási tulajdonságainak tárolás során bekövetkező változásait, illetve ezek mértékét már tanulmányoztuk a termikus degradálás időtartamának függvényében. Előkísérleti szakaszban vizsgáltuk továbbá, hogy milyen paraméter-kombinációkkal lehet olyan kedvező utópolimerizációs reakciókat lejátszatni, melyek a KSGB-ek felhasználási tulajdonságait javítják [Bíró 2002-III]. Ezekben természetesen a gumikoncentrációnak is meghatározó szerepe volt, ezért tanulmányoztam a KSGB-ek dinamikai viszkozitásának időbeni változását is (5.8.3 *melléklet*).

A viszkozitás-hőmérséklet karakterisztika a B50/70-es alapbitumen esetén időben nem változott a tanulmányozott intervallumon belül (itt az öregedés hatására bekövetkező viszkozitás-változásokat nem vizsgáltuk), míg 2-5m/m% gumipor bekeverésével, feltehetően a kompozitok nem kellő stabilitása következtében az ugyanahhoz a hőmérsékletre tartozó viszkozitás értékek időben csökkenő tendenciákat mutattak és ez a csökkenés kisebb hőmérsékletek esetében látványosabb volt (5.73.- 5.74. *ábrák* - 5.8.3 *melléklet*). Amennyiben azonban a kompozitok gumikoncentrációja nagyobb volt, mint 5m/m%, a viszkozítások időben növekedtek, az okok feltehetően

öregedési és utópolimerizációs reakciók együttes hatásaival magyarázhatók. A kísérleti adatokra a Benson és a Brown modelleket illesztettük, melyek közül a hatványfüggvény (Benson) minden vizsgálati hőmérsékleten jobb korrelációs együtthatóval írta le a tárolás során bekövetkezett viszkozitás-változásokat, mint a hiperbolikus Brown összefüggés (5.73.-5.78. ábrák - 5.8.3 melléklet).

A Benson modell együtthatóinak ( $b_1$  és  $b_2$ ) gumikoncentrációtól való függését egy exponenciális és egy logaritmusos összefüggéssel közelítettem (2.17. ábra)



2.17. a-b ábra A Benson modell együtthatóinak változása a gumikoncentráció függvényében.

A Benson egyenlet együtthatói helyett beírtam az előzőleg meghatározott exponenciális és logaritmusos egyenleteket, ezáltal a 2.21. összefüggés már tartalmazza a gumikoncentrációt is, mint változót.

$$\eta = a \cdot \exp(b \cdot c_g) \cdot t^{c+d \cdot \ln c_g} \quad (2.21.)$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas, 135-180°C közötti tartományban meghatározva),  $t$  az eltelt idő (nap),  $c_g$  gumikoncentráció (2-25 m/m%),  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ , pedig hőmérsékletfüggő állandók (5.75. táblázat - 5.8.3 melléklet).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá ugyanazon alapanyagok, összetétel használata (5.112. táblázat - 5.11 melléklet).

A 2.22. táblázat tartalmazza a különböző hőmérsékleteken (viszkozitás-méréshez tartozó) meghatározott állandók ( $a, b, c, d$ ) pontos értékeit. Ezt az állandó-hőmérsékletfüggést matematikai egyenletekkel, az előzőekhez hasonlóan kifejezve, az eredeti Benson egyenletbe is bele lehetett építeni.

**2.22. táblázat** A 2.21. egyenlet együtthatóinak változása a hőmérséklet függvényében.

Hőmérséklet, °C	135	140	150	160	170	180
a	1887,59	1420,31	924,19	652,08	520,15	386,74
b	0,1118	0,1117	0,1145	0,1119	0,1033	0,1008
c	-0,2239	-0,2839	-0,3526	-0,3251	-0,3128	-0,2826
d	0,1045	0,1233	0,1473	0,1390	0,1380	0,1368
R <sup>2</sup>	0,98	0,98	0,97	0,97	0,98	0,98

Megjegyzendő azonban, hogy ha a 25 m/m%-os gumibitumen mért, illetve számított eredményeit nem vesszük figyelembe, akkor sokkal kedvezőbb eredményeket kaptunk (2.23. táblázat). Mivel a gyakorlatban ritkán állítanak elő ilyen tömény elegyet, ezért megítélésünk szerint a 2.21. egyenlet igen jól használható a gyakorlat szempontjából értékes koncentráció-tartományban.

**2.23. táblázat** Gumikoncentrációk esetén számított hibahatárok változása.

	viszkózitás-mérés hőmérséklete					
	135	140	150	160	170	180
Hibahatár <sup>1</sup> , mPas	±2340	±2040	±1270	±790	±510	±350
Hibahatár <sup>2</sup> , mPas	±230	±230	±250	±130	±70	±100

<sup>1</sup>A 2-25m/m% koncentrációtartományú KSGB-ek mért, ill. számított adataiból kalkulált hibahatár.

<sup>2</sup>A 2-20m/m% koncentrációtartományú KSGB-ek mért, ill. számított adataiból kalkulált hibahatár.

A 2.21. egyenletben szereplő állandók hőmérséklet függését beépítve az eredeti egyenletbe a viszkózitás-mérés hőmérséklet-tartományában vizsgáltam, hogy az egyes állandók (a,b,c,d) milyen függvények szerint változtak. Ezeknek a függvényeknek az együtthatóit visszaírva az eredeti Benson egyenletbe (2.21. egyenlet felhasználásával) 2.22. összefüggést állítottam elő.

Ennek a módosított Benson egyenletnek a segítségével tehát, a peremfeltételek betartása mellett, a gumikoncentráció (2-25m/m%), és a viszkózitás-mérés hőmérsékletének ( $T_{\text{viszk}}=135-180^{\circ}\text{C}$ ) ismeretében megbecsülhetők a viszkózítások.

Az eredeti állandókkal 0,24-es, míg a teljes négyzetek módszerével optimalizált konstansok alkalmazásával 0,98-as korrelációs együtthatót számítottam (5.76. táblázat - 5.8.3 melléklet).

$$\eta = (e \cdot \exp(-f \cdot T_V)) \cdot \exp\left(\left(g + \left(\frac{h}{T_V}\right) + \left(\frac{i}{T_V^2}\right)\right) \cdot c_g\right) \cdot t^{(j + \left(\frac{k}{T_V}\right) + \left(\frac{l}{T_V^2}\right)) + (m + \left(\frac{n}{T_V}\right) + \left(\frac{o}{T_V^2}\right)) \cdot \ln c_g} \quad (2.22.)$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $T_V$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $c_g$  a gumikoncentráció,  $t$  a tárolási idő (1-30 nap),  $e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o$  pedig állandók (5.76. táblázat - 5.8.3. melléklet).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá ugyanazon alapanyagok, összetétel használata (5.112. táblázat - 5.11 melléklet).

A 2.22. összefüggésnek  $c_g$ -re ismételten csak a Lambert-féle  $W$  függvénnyel közelíthető megoldása létezett (2.23. egyenlet), ezért táblázatosan adtam meg a pontos, számított értékeket, melyekből a tárolási idő, a viszkozitás-mérés hőmérséklete és a viszkozitás ismeretében a 2.22. egyenletre érvényes peremfeltételek betartásával becsülhető az előállításnál szükséges gumikoncentráció (5.77.-5.88. táblázatok - 5.8.3. melléklet).

$$c_g = e^{z - W(e^z)} \quad (2.23.)$$

ahol,  $c_g$  a gumikoncentráció,  $z = \ln \frac{\eta}{t} + g \cdot h \cdot T_V - (i + l + o) - \frac{j + m + p}{T_V} - \frac{k + n + q}{T_V^2}$ ,  $W$  a

Lambert féle  $W$  függvény,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $T_V$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $t$  a tárolási idő (1-30 nap),  $e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o$  pedig állandók (5.76. táblázat - 5.8.3. melléklet).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá ugyanazon alapanyagok, összetétel használata (5.112. táblázat - 5.11 melléklet).

Annak ellenére, hogy ezek a KSGB-ek visszahígítás nélkül készültek ez a viszkozitás-bebecslési módszer alkalmas lehet utóhígított minták esetén is, hiszen az elv ugyanaz.

A Cross modell a gumitartalom csökkenésével egyre rosszabbul írta le a mérési adatokat, továbbá az illesztett görbék alakja is lineárisabb lett, azaz a newtoni viselkedés vált dominánssá (5.81. ábra - 5.8.4 melléklet). Szerkezeti viszkozitás kialakulásához min. 15% gumitartalom volt szükséges, azaz strukturált szerkezetről vélhetően 15% alatt nem beszélhetünk. A töménység növekedésével egyre nagyobb szerkezeti belső súrlódás lépett fel, vagyis a viszkozitás csökkent a sebességgradiens növekedésével. Állandó viszkozitás volt megállapítható kis ( $\eta_0$ ) és nagy

sebességi- ( $\eta_{\infty}$ ) tartományban. A 10% alatti tartományban látszólagos belső súrlódásról nem beszélhetünk.

Mindezek alapján könnyű volt belátni, hogy a gumiőrleménynek, illetve koncentrációjának meghatározó szerkezet-kialakító hatása van, ezért a rugalmas visszacsavarodás mérési módszerével az esetleges belső szerkezet rugalmas viselkedésére jellemző relaxációt is tanulmányoztam. Ellentétben a technológiai paraméterek esetén tapasztaltakkal, a gumikoncentráció növelésekor szignifikáns különbségek voltak a relaxációs görbék között. 2%-nyi gumi hozzáadásának még nem volt jelentős hatása, de 5%-ban adalékolt gumiőrlemény a kezdeti feszültséget már mintegy kétszeresére növelte, 10m/m% pedig az alapbitumenhez képest 5,4-szeres növekedést eredményezett. A gumikoncentráció további növelésével egyre erősebb hatást értem el és 20% gumitartalom felett ugrásszerű növekedést tapasztaltam. Ugyanazon relaxációs időhöz tartozó feszültség szigorúan monoton nőtt a gumitartalom függvényében (5.82. ábra - 5.8.5 melléklet).

Megállapítható tehát, hogy majdnem minden tulajdonság esetén min.10-15m/m%-nyi gumiőrlemény szükséges a kedvező hatás eléréséhez, ennél kisebb koncentráció esetén nem, vagy csak mérsékelt tulajdonság módosító hatás érhető el. Mivel a gumibitumenek esetén a kompozitok instabilitása igen jellemző probléma ennek megoldására, illetve javítására max. 10-15m/m%-nyi gumiőrlemény adagolását javasoljuk. Megjegyzendő azonban, hogy a fent értékelt sorozat tagjainak előállításánál csak B50/70-es alapbitument használtunk, melynek nagyobb viszkozitása a tárolási stabilitást növelte, tehát B160/220-at is tartalmazó kompozitokban ennél nagyobb koncentrációban is lehet gumilisztet alkalmazni.

## 2.7 EGYÉB HATÁSOK

Könnyen belátható, hogy az előző fejezetekben vizsgált technológiai paramétereken (2.5 fejezet) és alapanyagokon (2.6 fejezet) kívül még nagyszámú paraméter befolyásolhatja a végtermékek tulajdonságait (pl. gumibeadagolás módja, hőmérséklete, adagok száma, bisz-szukcinimid kezdeti- és végkoncentrációja, mechano-kémiai diszpergálás részlépéseinek aránya, a termikus degradálás és mechano-kémiai

diszpergálás közötti hűtési időtartam, illetve az ekkor fellépő hőmérséklet gradiens stb). Ennek következtében az előkísérleti szakaszban szerzett tapasztalataink alapján néhány, meghatározónak talált, kiragadott paraméter hatás-vizsgálatát is elvégeztem.

### 2.7.1 KEZDETI GUMIKONCENTRÁCIÓ HATÁSA

Az SBS-sel történő módosítás során gyakorlati szakemberek sok esetben javasolják a törzsoldat készítését, mert ez kedvezően hat a szerkezetre -ugyanis elég nagy polimer koncentráció esetén már a polimer válik folytonos fázissá [Liang 1999, Liang 2000, Memon 1999-II.]. Ebből következően a rendelkezésre álló technikai eszközök felhasználásával KSGB-ek esetén a visszahígítás szerkezetkialakító hatását is tanulmányoztam (5.113. táblázat - 5.11 melléklet).

Az előzőekben tárgyalt 521-522-523-524-525-526-os jelű mintasor vizsgálatkor megállapítottam, hogy min. 15%-nyi gumitartalomra volt szükség a kedvező hatások eléréséhez. Ezért a végső gumikoncentráció beállításánál azt vizsgáltam, hogy egyre töményebb törzsoldatok felhasználásával csökkenthető-e a bekevert gumi mennyisége, illetve hasonló hatás, szerkezet kialakítható-e kevesebb módosítószerrel (gumiőrleménnyel). Természetesen a mintákat ebben az esetben is a már korábban ismertetett, legkedvezőbb technológiai paraméter-együttes alkalmazásával állítottuk elő.

Ahogy az a 2.24. táblázatban látható, a lágyuláspontok növekedtek a kezdeti oldat töménységével, és ezzel fordítottan arányosan változtak a penetrációk. A töréspontok a kezdeti oldat töménységének növekedésével csökkentek, ami alátámasztja a koncentrátumok alkalmazásának, ezzel folytonos polimer-fázis kialakításának helyességét. A duktilitás csökkent, ami egyrészt annak is következménye lehetett, hogy ugyanannyi degradációs időtartamokat alkalmazva a kis kezdeti gumitartalmú minta (15m% - 454) jobban degradálódott, míg 30 m/m% esetén ez nem következett be. A viszkozitás növekedett, ami egyrészt az előzőekkel magyarázható, másrészt nagyobb gumikoncentráció esetén intenzívebb reakció-lejátszódásokkal lehetett számolni a bitumen-polimer-adalék rendszerben. Ugyan a stabilitás mindegyik esetben szabványnak megfelelő volt, látható, hogy a töményebb oldat alkalmazása stabilisabb KSGB-t eredményezett.

**2.24. táblázat** A visszahígítás hatása.

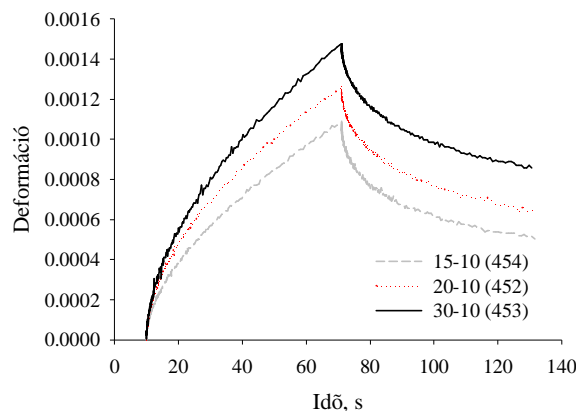
Minta jele	454	452	453
Termikus degradálás hőm., °C	220	220	220
Termikus degradálás időtart., perc	90	90	90
Mechano-kémiai diszpergálás hőm., °C	170	170	170
Mechano-kémiai diszpergálás időtart., perc	20+10	20+10	20+10
Kezdeti gumikoncentráció, m/m%	15	20	30
Végző gumikoncentráció, m/m%	10	10	10
Lágyuláspont, °C	57	64	73
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm	53	49	32
Töréspont, Fraass szerint, °C	-13	-20	-23
Duktilitás 25 °C-on, cm	16	10	7
Din. Viskozitás 135 °C-on, mPas	1300	2660	4400
Din. Viskozitás 180 °C-on, mPas	240	450	830
Tárolási stabilitás, felső rész lp.-ja, °C	50	62	73
Tárolási stabilitás, alsó rész lp.-ja, °C	56	65	75
$\Delta T$ , °C	6	3	2

A folyás- és viszkozitás-görbék értékelésekor azt tapasztaltam, hogy a 30m/m% kezdeti koncentrációjú minta (453) jelentős szerkezeti viszkozitást mutatott ellentétben a másik kettővel (5.84. ábra - 5.8.6 melléklet), továbbá, már 135°C-on is igen jelentős viszkoelasztikus jelleget tapasztaltunk szemben a sorozat többi tagjaival. A kezdeti gumikoncentráció növelésével nőtt a minták konzisztenciája, a 0 és  $\infty$  deformáció-sebességhez tartozó viszkozitás, azaz a folyásgörbék meredeksége.

A rugalmas visszacsavarodás relaxációs görbéinek lefutásából egyértelműen megállapítottam, hogy legkisebb kiindulási koncentráció (10m/m%) eredményezte a legrosszabb rugalmas tulajdonságokkal rendelkező anyagot. A másik két minta nyírórővel szembeni viselkedése azonosnak volt tekinthető. A számolt relaxációs időkből, folyáshatárokból, illetve a változás mértékéből és tendenciáiból levonható tapasztalatok alapján kimondható, hogy a legnagyobb kezdeti gumikoncentrációjú, azaz 30m/m%-os kezdeti töménységű minta (453) viselkedése volt a gyakorlat számára a legkedvezőbb (5.92. táblázat - 5.8.7 melléklet).

A kúszásvizsgálat során a vizsgálandó anyagokat 25°C-on, 60s-ig 30 Pa nyírófeszültséggel terheltem (retardációs szakasz), majd a terhelést megszüntetve a rendszert relaxálni hagytam. A vizsgált KSGB-kre jellemző volt, hogy terhelés hatására a kialakuló deformáció két részre volt felosztható. Az első az azonnal kialakuló, a második rész egy bizonyos késleltetési idő után kialakuló deformációs rész (2.18. ábra), azaz a terhelés megszüntetése után egy késleltetett részleges visszaalakulás ment végbe. A 2.18. ábrán látható deformáció-időfüggés diagramból a viszkoelasztikus folyadékokra

jellemző részleges visszaalakulást kaptunk mind a három vizsgált minta esetén. Ezen anyagoknál a deformáció „visszamaradt” része változatlan maradt még hosszú pihentetési periódus után is, és ez a permanens deformáció reprezentálta a viszkózus részt. A kapott reológiai viselkedés háttérében az állhat, hogy a terhelést megelőző állapotban az elágazásokat tartalmazó polimer láncok a legkisebb energiaszinthez tartozó formát öltöttek. A terhelési ciklus alatt a terhelő feszültség hatására a molekulák lassú kúszó mozgást végeztek, miközben az előzőleg felvett alak deformálódott és tengelye a nyírás irányába mutatott. A terhelés megszüntetését követően az összes molekula megpróbált visszatérni a feszültségmentes állapotba. Idővel a molekulák egyre jobban visszaalakultak, így lassan csökkentették a deformációt. Ez a mozgás azonban bizonyos késleltetéssel játszódott le.



**2.18. ábra.** A különbözően visszahígított minták kúszásgörbéi.

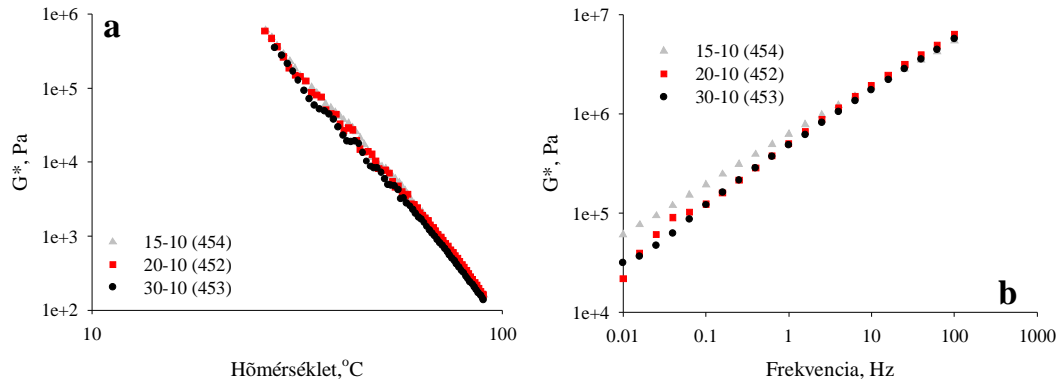
A mérési adatokra az általánosított Burgers modellt alkalmazva, a diszkrét retardációs idő spektrum paramétereit kaptuk meg, mely hat darab értékpárból ( $J$ ,  $T_K$ ) állt (a sorba kapcsolt Kelvin elemek száma). A nulla nyírósebességhez tartozó viszkozitás,  $\eta_0$  egy anyagi állandó, melynek segítségével egy relatív becslés adható az illető anyag moláris tömegéről. A 2.25. táblázat adataiból kitűnik, hogy a gumi-bitumen rendszerek kezdeti töménységének növelésével a moláris tömeg növekedett. Az egyensúlyi kúszási kompliancia  $J_0$  értéke az anyag rugalmas deformálhatóságát jellemzi. A tanulmányozott minták hasonló szerkezetű, de egyre nagyobb molekulatömegű polimerekhez hasonló eredményt adtak, amit az egyre csökkenő  $J_0$  értékek jól mutattak,  $10^{-7}$  nagyságrendű értékeik pedig jól alátámasztották azt a széleskörű tapasztalatot, miszerint a kémiai kötésekkel rendelkező térhálós (cross-linked) polimerek esetén a számított  $J_0$  értékek nullához közeliek. A retardációs idő ( $T_K$ )<sub>*i*</sub> egy idő konstans, ami meghatározza a Kelvin

modell időfüggő viselkedését. A legtöbb polimer esetében a relaxációs idők néhány dekádodt ölelnek fel. A tanulmányozott mintasorozat esetén a retardációs idő csökkent, amiből arra következtettünk, hogy a kezdeti koncentráció növekedésével egyre inkább erősödött a számunkra kedvező rugalmas jelleg.

**2.25. táblázat** Az általánosított Burgers modell által meghatározott állandók.

Minta jele	454	452	453
Kezdeti gumikoncentráció, m/m%	15	20	30
Végső gumikoncentráció, m/m%	10	10	10
$J_0$ , m <sup>2</sup> /N (=1/Pa)	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
$\eta_0$ , Pa.s	$4,365 \cdot 10^6$	$2,668 \cdot 10^6$	$2,594 \cdot 10^6$
$J_1$ , m <sup>2</sup> /N	$2,0228 \cdot 10^{-5}$	$1,3644 \cdot 10^{-5}$	$1,9252 \cdot 10^{-5}$
$T_{K1}$ , s	42,86	23,51	15,85
Moláris tömeg, g/mol	$3,596 \cdot 10^5$	$3,818 \cdot 10^5$	$3,915 \cdot 10^5$

Tanulmányoztam a kezdeti gumikoncentráció hatását is a minták dinamikus jellemzőire. A vizsgálatot dinamikus nyíró reométerrel, oszcillációs üzemmódban végeztem, és a szinuszos terhelés hatására kialakuló anyagválaszokat ( $G^*$ , komplex modulusz;  $\delta$ , fáziskésés) a frekvencia (terhelési idő) és a hőmérséklet függvényében rögzítettem, frekvencia-függés esetén 25°C-on (0,01-100Hz), hőmérsékletfüggés esetén pedig 1,59 Hz-en (10 rad/s szögsebesség), 25-100°C tartományban. A 2.19. ábrán látható, hogy a dinamikus jellemzők hőmérséklet-függésében csak kis eltérések voltak tapasztalhatóak. A különbözően visszahígított minták komplex modulusz-hőmérséklet függésének tanulmányozása arra világított rá, hogy a visszahígítási paraméterek eltérései a dinamikus jellemzőkben nem okoztak változást, ez alapján nem lehet különbséget tenni a minták között. A görbék lefutása a vizsgált frekvenciatartományban elsőrendű monoton növekvő függvény szerint változott, ami keresztköteket nem tartalmazó (nem térhálós), szűk molekulatömeg eloszlású polimerszerkezet viselkedéséhez hasonlított. A komplex modulusz frekvenciafüggését vizsgálva a frekvenciatartomány felső határán a három kompozit viselkedése nem mutatott szignifikáns eltérést, és a közepes frekvencia tartományban (forgalmi terhelés 1,6 Hz – 60 km/h) az eltérés még mindig nem jelentős. Az alacsony frekvencia tartományban (nagy terhelési idők, álló forgalom) azonban már mutatkoztak különbségek. Ebben a tartományban legkedvezőbbek a legnagyobb kezdeti koncentrációjú minta (30 m/m% - 453) merevségi jellemzői a voltak.



**2.19. ábra** A különbözően visszahígított minták komplex modulusának hőmérséklet (a) és frekvencia (b) függése.

A tárolási, veszteségi modulusz és  $\tan\delta$  értékek alakulása az amorf polimerek jellegzetességeit mutatta az üvegesedési tartomány felett. Az üvegesedési átmeneti tartományra jellemző, hogy az anyag rideg, törekeny szilárd anyagként viselkedik, azaz a  $G' > G''$ . A hőmérséklet emelkedésével az anyag által felhasznált növekvő deformációs energia az átmeneti tartomány rideg szerkezetének megváltoztatására fordítódott. A hőmérséklet további emelésével a polimer molekulák mind mozgékonyabbá válnak, majd  $25^\circ\text{C}$  környékén eltávolodnak egymástól. A rugalmas tulajdonságokat jellemző fáziseltolás frekvencia függéséből megállapítottam, hogy a 453-as minta a teljes frekvencia tartományban kedvezőbb viselkedést mutatott a másik két mintánál. A fáziseltolás értékeiből arra következtethetünk, hogy a vizsgált közepes hőmérséklet tartományban ( $25^\circ\text{C}$ ) a szol/gél átmenet határán mozog. Ez az átmenet akkor következik be, ha a komplex modulusz valós része ( $G'$  tárolási modulusz) és imaginárius része ( $G''$  veszteségi modulusz) egyenlő, vagyis mivel  $\tan\delta = G''/G'$  a  $\delta = 45^\circ$  fok. Azt találtam, hogy a közepes hőmérséklet ( $25^\circ\text{C}$ ), és frekvencia tartományban (10 rad/s) a 452 és 453 számú minták szol (folyadék karakter), míg a 454 minta gél jellegűek voltak. A keresztezési frekvenciák alakulása alapján elmondhatjuk, hogy a 452 és 453 számú minták átlagos molekulatömege közel azonos, míg a 454-es jóval kisebb, ezt támasztják alá az Arrhenius egyenlet segítségével számított átlagos móltömeg ( $M_w$ ) értékek is (2.26. táblázat).

**2.26. táblázat** A komplex modulusból számított tulajdonságok, T=298,2 K-en.

Minta jele	454	452	453
Kezdeti gumikoncentráció, m/m%	15	20	30
Végső gumikoncentráció, m/m%	10	10	10
Frekvencia, Hz	0,4021	8,519	20,89
G', Pa	$2,787 \cdot 10^5$	$1,246 \cdot 10^6$	$1,818 \cdot 10^6$
$\eta_0$ , Pas	$3,219 \cdot 10^6$	$4,534 \cdot 10^5$	$9,421 \cdot 10^5$
Átlagos móltömeg (Mw), g/mol	$7,121 \cdot 10^2$	$8,830 \cdot 10^2$	$1,267 \cdot 10^3$
$\eta_{OT}$ , Pas	56220	7920	16460
$K_T$ , Pas	$5,725 \cdot 10^{-15}$	$5,725 \cdot 10^{-15}$	$5,725 \cdot 10^{-15}$

Összességében megállapítható, hogy a vizsgált összetétel-tartományban 30m/m% koncentrációjú KSGB 10m/m%-ra történő visszahígításával lehetett a gyakorlat szempontjából legkedvezőbb szerkezetet kialakítani. A technikai eszközök optimális működési tartományait megvizsgálva azonban a nagy viszkozitások miatt a 20m/m%-osnál töményebb elegyek kezelése nem ajánlott. Egyéb berendezésben célszerű lehet tehát a lehető legtöményebb törzsoldatot készíteni gumiőrlemény-bitumen keverékéből és ezután hígítani a rendszert az elérni kívánt tulajdonságokig [Memon 1997, Memon 1999-II, Liang 1994, Liang 1999-I., Liang 1999-II., Liang 2000].

### 2.7.2 KÜLÖNBÖZŐ GUMIÓRLEMÉNYEK HATÁSA

A gumiőrleményeknek nem csak a KSGB-ekben alkalmazott koncentrációja, hanem többek között az összetétele, eredete, szemcseméret-eloszlása is befolyásolta a végtermékek tulajdonságait [Fazekas 2004], ezért az előállítás során különböző eredetű szemcseméret-tartományú és különböző helyről származó gumiőrleményeket (G1-G5) használtam (15m/m% végső koncentrációban), melyek beoldódása, duzzadása stb. az előállítás során részben a technológiai paraméterek, részben az alapanyagok miatt eltérő volt (5.114. táblázat - 5.11 melléklet).

A stabilitás, mint az egyik kulcskérdés a G1, G2, G3, G5 jelű örlemények felhasználásával, azaz az osztályozatlan minták esetén volt kedvezőbb, bár a szabványnak éppen megfelelt a G4 jelű örleménnyel készült KSGB is (470) (5.93. táblázat - 5.9.1 melléklet). A folyási tulajdonságokat gyakorlati szempontból tekintve mindegyik kompozit szivattyúzható volt 180°C-on.

Az összes minta viszkozitás-hőmérséklet karakterisztikájára jól alkalmazható volt az Arrhenius egyenlet, mellyel meghatározott konstansok felhasználásával az egyes gumiőrlemények esetén megbecsülhetőkké váltak az adott hőmérsékletű viszkozítások (5.86. ábra - 5.9.2 melléklet).

A G1-gyel készült minta kivételével a folyási indexek értéke közelítőleg egy volt, azaz a G2, G3, G4, G5 jelű gumiőrleménnyel készült KSGB-k ezen a hőmérsékleten newtoni folyadékként viselkedtek (5.95. táblázat - 5.9.3 melléklet).

A minták rugalmas visszacsavarodását vizsgálva megállapítottam, hogy a legnagyobb relaxációs időt a G1 jelű gumival módosított kompozit eredményezte (majd ezt a G5-ből készült követte), mely a KSGB minták viszkoelasztikus viselkedésével magyarázható (5.97. táblázat - 5.9.4 melléklet). Mindezekből arra következtettem, hogy a gyakorlat számára legkedvezőbb szerkezet ezzel a gumival alakítható ki.

Mivel ebben a sorozatban tendenciákat nem lehetett megállapítani az őrlemények különbözősége miatt, főbb észrevételeimet a szabványnak történő meg, illetve nem megfelelés alapján tettem (5.12.3 melléklet).

Magyarország éghajlati viszonyai miatt a PG 58-22 fokozatba esik, ami meghatározta az egyes vizsgálatok pontos hőmérsékleteit. A mérési adatok feldolgozása során az alábbiakat tapasztaltam:

- A plasztikus deformációs ellenállást reprezentáló 58°C hőmérsékleten mért  $G^*/\sin\delta$  paraméter vonatkozásában a G1-, G2- és G3-mal előállított minták esetében kaptunk a hazai gyakorlatban leggyakrabban használt elasztomerrel módosított bitumennél, kedvezőbb értékeket. A PmB-A 60/100S-t döntően autópályák kopórétegében használják fel, és hazánkban az útépitési bitumenek csúcsmínőségét képviseli.
- Az alacsony hőmérsékletű viselkedési hajlamra utaló hajlítási kúszási merevségvizsgálat során azt tapasztaltam, hogy mind az öt féle gumiőrleményt tartalmazó minta sokkal kedvezőbb viselkedést mutatott, mint a referenciaként használt PmB.
- A G4-es őrleményt tartalmazó minta a plasztikus ellenállás tekintetében alig teljesíti túl az előírt 1 kPa-os értéket. A jelenség annál is inkább nem tudható be mérési hibának, mivel a valósnál kisebb mért modulusz egyszerű diszperziók esetén előfordulhat [Oscillatory 2002], azaz a G4-es gumiőrlemény az alkalmazott

körülmények között feltehetően nem alakított ki bitumennel detektálható strukturális szerkezetet.

- A G5-ös őrlemény tartalmazott legnagyobb százalékban 1,6-1,0 mm közötti szemcséket, melyek felelősek voltak a legnagyobb viszkozitás kialakulásáért.
- A rövid-távú öregedési hajlamot reprezentáló, a forgó-vékonyfilmes öregítés maradékán mért  $G^*/\sin\delta$  értékek alakulásánál megfigyelhető, hogy a G1-et és G3-at tartalmazó minták gyakorlatilag érzéketlenek voltak erre.

Összességében tehát, a vizsgálatba bevont öt KSGB minden paraméter tekintetében kielégítette a viselkedésfokozat követelményrendszerét, egyes tulajdonságok pedig jócskán túlmutattak a PG 58-22 -es fokozat előírásain. Az összes tulajdonság tekintetében különösen a G1, G3, G5 alkalmazása esetén mértünk, nagyon kedvező értékeket. A három KSGB közül pedig a G1-et tartalmazó minta viselkedése ítélnélhető útépítési szempontból leginkább kedvezőnek.

Mindezek megerősítették az előkísérleti tapasztalatokat, miszerint G1-es őrlemény gyakorlati szempontból is jó kedvező tulajdonságú KSGB-ek előállítására alkalmas, de a gumiőrlemények hatásának pontosabb megismeréséhez további vizsgálatokra van szükség.

### **2.7.3 A SZEMCSEMÉRET HATÁSÁNAK KIKÜSZÖBÖLÉSE**

Mivel az egyes gumigyártók receptjei titkosak, a gumianalízis nehézkes és nagyszámú minta elemzése adhat csak megbízható eredményeket, továbbá a gumiőrlemény gyártók általában nem válogatják márka szerint (amennyiben igen, úgy az ár sokkal nagyobb) a gumiliszteket, ezért gumiőrlemény vizsgálataimat a szemcseméret-eloszlás hatásának tanulmányozására is kiterjesztettem (5.115. táblázat - 5.11 melléklet).

Megfigyeltük, hogy bizonyos klasszikus bitumen-tulajdonságok gyakorlati szempontból történő megítélésakor az volt a kedvező, ha kis szemcseméret tartományú (<0,6mm) a gumiőrlemény (penetráció, duktilitás, viszkozitás, stabilitás), más esetben pedig ha közepes (0,6-1mm) (rugalmas visszaalakulás), vagy nagy (1-2mm) (lágypont, Fraass töréspont) (5.98. táblázat - 5.10.1 melléklet). Az ehhez kapcsolódó szakirodalmi közlemények, szabadalmak által javasolt ideális

szemcseméret-összetételű gumiőrleményre vonatkozó vélemények megoszlanak [Mariev 2002, Memon 2003, Natu 2003, Way 2003-II], de saját tapasztalataink alapján azt találtuk, hogy legelőnyösebb a széles frakciójú gumiőrlemény használata.

Ennek a megállapításnak további alátámasztására újabb kísérletsorozatot végeztem a G1-G2-G3-G5 jelű gumiőrleményekkel (5.10.5 melléklet, illetve 5.116. táblázat - 5.11 melléklet). Mivel az előzőekben bizonyítást nyert a kizárólag 0,6 mm-nél kisebb szemcseméret-tartományú őrlemény használata nem feltétlenül eredményez kiváló felhasználási tulajdonságú KSGB-eket, ezért a G4-gyel jelölt gumilisztet további vizsgálatoknak nem vettem alá.

A szemcseméret-eloszlás esetleges hatásának a kiküszöbölése érdekében megállapítottam az alkalmazott gumiőrlemények főbb szemcseméret frakcióinak százalékos összetételét, majd minden őrleményből azonos szemcseméret-eloszlású keveréket készítettem (>1,6 mm - 0%, 1,6-1,0 mm -10%, 1,0-0,63 mm -10%, 0,63-0,5 - 5%, <0,5 mm -75%) ügyelve arra, hogy a kikevert frakciók (G1\*-G2\*-G3\*-G5\*) egyaránt tartalmazzanak mind kis, közepes és nagyobb szemcseméret-tartományú részeket is.

Azt tapasztaltam, hogy a G2-es őrlemény felhasználásával készült KSGB rendelkezett szerkezeti viszkozitással és a vizsgálati hőmérsékleten (T=135°C) ez a minta mutatott plasztikusságot, a többi esetén newtoni folyást tapasztaltunk (5.92. ábra - 5.10.6 melléklet).

A viszkozitás hőmérséklet karakterisztika szempontjából a G5 felhasználásával készült minta (5.10.6 melléklet), míg a rugalmas visszacsavarodásra jellemző kezdeti feszültség G3 és G5 alkalmazása esetén volt a legkedvezőbb (5.10.7 melléklet).

A stabilitásra nagy hatással volt a kikevert gumi szemcseméret-tartománya, hiszen az előzőekben tárgyalt G1, G2, G3, G4, G5-tel készült, 469-470-471-472-500 számú minták esetén, ahol osztályozatlan gumilisztet használtunk, valamelyest stabilisabb végterméket kaptunk (5.9.1 vs. 5.10.5 mellékletek). Megjegyzendő azonban, hogy a módosított bitumen-szabványok stabilitásra vonatkozó előírásait (5.12.1 melléklet) minden KSGB minta teljesítette. Ez mindenesetre felhívja a figyelmet arra, hogy megfelelő arányban kikevert gumiőrlemény frakcióval javítani lehet a felhasználási tulajdonságokon.

Összességében a tanulmányozott gumiőrlemények hatását tekintve megállapítottam, hogy a gumiőrlemények összetételénél a szemcseméret-tartomány eloszlásnak dominánsabb tulajdonságmódosító hatása volt.

### 3. ÖSSZEFOGLALÁS

Kísérleteinkben gumiőrleménnyel módosított bitumen kompozíciókat állítottunk elő egy új eljárással, melynek a módosított nedves eljárás (MNE) nevet adtuk. Az előállított végterméket az ismert gumibitumenektől eltérő viselkedése és tulajdonságai miatt kémiaailag stabilizált gumibitumennek (KSGB) neveztük el.

A termékfejlesztés során célkitűzésünk volt azon kedvező technológiai paraméter kombinációk és alapanyagok kiválasztása, illetve a köztük lévő összefüggések feltárása, melyek alkalmazásával a hazai piacon kapható, csúcsmínőségű elasztomerrel módosított bitument megközelítő, kiváló felhasználási tulajdonságú KSGB-t lehet előállítani.

A hidegoldali viselkedésre jellemző kúszási merevséggel igazoltam, hogy a kémiaailag stabilizált gumibitumenekből nem távolíthatók el a tulajdonságmódosító hatású polimerek, ellentétben a hagyományos gumibitumenekkel, azaz a KSGB-ek esetén a gumiőrlemény aktív módosítószerként viselkedett.

A tanulmányozott technológiai paraméter- és koncentráció tartományokon belül matematikai egyenletekkel írtam le a bekövetkezett tulajdonság-változásokat, így adott peremfeltételek betartása mellett ezek alkalmazásával jól becsülhetők az egyes tulajdonságok.

Reológiai elven alapuló mérés technikát dolgoztunk ki a bitumenek, módosított bitumenek nyíróerőkkel szembeni viselkedésének tanulmányozására. A rugalmas visszacsavarodás mérési módszerével felvett adatok Maxwell reológiai modellel történő értékelése során megállapítottam, hogy a nyíróerőkkel szembeni ellenállást a vizsgált technológiai paraméterek és alapanyagok közül leginkább a gumikoncentráció befolyásolta.

Az alapbitumenek viszkozitásának becslésére kifejlesztett Mirza modellt 130 KSGB minta elemzése alapján a kémiaailag stabilizált gumibitumenekre is alkalmazhatóvá tettem. A számítás menetét összekapcsolva a Witczak által kidolgozott modellel, a 25-180°C-os hőmérséklet-tartományban jól becsülhetőkké váltak a kompozitok viszkozitásai.

A viszkozitás hőmérséklet karakterisztikát a felhasználási hőmérséklettartományban (135-180°C) az általában newtoni folyadékokra használt Arrhenius egyenlet jól írta le, bár a kisebb vizsgálati hőmérsékleteken (135 és 110°C) a viszkoelasztikus KSGB termékekre kismértékű plasztikusság is jellemző volt.

Minden tanulmányozott technológiai paraméter és az alapanyagok egy része esetében módosítottam az Arrhenius egyenletet, amely segítségével előre meghatározott viszkozitás esetén becsülhetők a kiválasztandó technológiai paraméterek és alapanyagok, pl.:

$$T_d = - \left( \ln \frac{\eta}{a} + \frac{d}{T_V} \right) / \left( b + \frac{c}{T_V} \right) \quad (2.24.)$$

ahol,  $T_d$  a termikus degradálás hőmérséklete (K),  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $T_V$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $a, b, c, d$ , pedig állandók (5.4. táblázat - 5.2.2 melléklet).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás: 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá ugyanazon alapanyagok, összetétel használata (5.106. táblázat - 5.11 melléklet).

Megállapítottam, hogy az alapbitumenekre kidolgozott Brown és Benson egyenletek egyaránt alkalmasak voltak a KSGB-ek tárolás során bekövetkező viszkozitás-változásainak modellezésére. A két modell közül azonban nem a hiperbolikus (Brown), hanem a hatványfüggvény (Benson) szerinti összefüggés írta le jobb korrelációs együtthatókkal a mérési adatokat.

Az értékelés során a KSGB-ek viszkozitásainak a termikus degradáció időtartamától, illetve a gumikoncentrációtól való függését változóként felhasználva módosítottam a Benson egyenletet, ami pl. a gumikoncentráció változtatásának hatására bekövetkező viszkozitás-változás esetén így nézett ki (2.25. egyenlet):

$$\eta = \left( e \cdot \exp(-f \cdot T_V) \right) \cdot \exp \left( \left( g + \left( \frac{h}{T_V} \right) + \left( \frac{i}{T_V^2} \right) \right) \cdot c_g \right) \cdot \quad (2.25.)$$

$$\cdot t^{(j + (\frac{k}{T_V}) + (\frac{l}{T_V^2})) + (m + (\frac{n}{T_V}) + (\frac{o}{T_V^2})) \cdot \ln c_g}$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $T_V$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $c_g$  a gumikoncentráció,  $t$  a tárolási idő (1-30 nap),  $e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o$  pedig állandók (5.76. táblázat - 5.8.3. melléklet).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá ugyanazon alapanyagok, összetétel használata (5.112. táblázat - 5.11 melléklet).

A 2.25. egyenletből kifejezve a gumikoncentrációt a 2.26. összefüggést alkalmassá tettem arra, hogy bizonyos technológiai peremfeltételek teljesítése esetén, az előállítás után több nappal mért viszkozitások ismeretében becsülhető legyen, az előállításhoz szükséges gumikoncentráció.

$$c_g = e^{z-W(e^z)} \quad (2.26.)$$

ahol,  $c_g$  a gumikoncentráció,  $z = \ln \frac{\eta}{t} + g \cdot h \cdot T_v - (i + l + o) - \frac{j + m + p}{T_v} - \frac{k + n + q}{T_v^2}$ ,  $W$  a

Lambert féle  $W$  függvény,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $T_v$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $t$  a tárolási idő (1-30 nap),  $e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o$  pedig állandók (5.76. táblázat - 5.8.3. melléklet).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá ugyanazon alapanyagok, összetétel használata (5.112. táblázat - 5.11 melléklet).

A homogenitás vizsgálat céljából készített fluoreszcens mikroszkópos felvételeket új, számítógépes módszerrel elemeztem. Ennek alkalmazásával a fényképes eredmények már számszerűsíthetők voltak. A jövőben, nagyszámú minta elemzése esetén ez a módszer helyettesítheti a jelenlegi szemrevételezéssel történő, szakmai tapasztalaton alapuló, empirikus és részben szubjektív értékelést.

A termikus degradálás hőmérsékletének vizsgálata során egyértelműen megállapítottam, hogy a  $BT_d+90 - BT_d+110^\circ\text{C}$  tartományban degradált KSGB-ek esetén nagyobb valószínűséggel beszélhetünk kialakult polimer-szerkezetről, és erősebb kölcsönhatásokból eredő kedvező folyási-, deformációs tulajdonságokról.

Megállapítottam, hogy míg a 60 perces termikus degradálás kevésnek bizonyult a depolimerizációs és devulkanizációs folyamatok lejátszódására, addig a 150 perces termikus kezelés már a gumiszemcsék túldegradálódását okozta. A degradációs időtartam szempontjából ideális tartománynak a 90 és a 120 perc közötti időtartamot találtam.

A mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének tanulmányozása során azt tapasztaltam, hogy a  $BT_n+60^\circ\text{C}$  az optimális hőmérséklet a KSGB-ek kedvező felhasználási tulajdonságainak szempontjából és ezt a reológiai vizsgálatok is alátámasztották

A mechano-kémiai diszpergálás időtartamának tanulmányozása során a 20+10-es nyírési idő kombinációt találtam legkedvezőbbnek a vizsgált tartományon belül,

továbbá azt tapasztaltam, hogy a viszkozitás értékek igen érzékenyen változtak a mechanikai nyírás időtartamától függően, azaz az elérni kívánt értékek ezzel a részlépéssel jól beállíthatók.

A technológiai paraméterek vizsgálata során meghatároztam a felhasználási tulajdonságok szempontjából azt a kedvező paraméterkombinációt, mely alkalmazásával az alapanyagok hatás-vizsgálatához szükséges KSGB mintákat előállítottuk.

A bitumenarányok vizsgálata során megállapítottam, hogy azok változtatásával egyszerűen és gazdaságosan lehet a felhasználási tulajdonságokat széles tartományban változtatni. Azt találtam, hogy a stabilitás szempontjából kedvezőbb a B160/220-as bitument nagyobb százalékban tartalmazó kompozitokból való kiindulás és ezt követően a B50/70-es bitumennel történő visszahígítás.

A gumikoncentráció jelentős hatással volt a hidegoldali tulajdonságokra, és már 5m/m%-nyi hozzáadott órlemény is jelentősen javította a hidegoldali viselkedést, de az összes tulajdonság tekintetében az igazán kedvező hatás eléréséhez min. 10-15m/m%-nyi gumiórlemény volt szükséges.

Megállapítottam továbbá, hogy kedvező minél nagyobb kezdeti gumikoncentrációjú törzsoldatot előállítani (esetünkben 30m/m%), majd azt visszahígítani, mert így stabilisabb KSGB-t volt előállítható.

Az egyes tulajdonságokon tovább lehetett javítani megfelelően összeválogatott szemcseméret-frakciók alkalmazásával is (1,6-1,0 mm – 10%, 1,0-0,63 mm – 10%, 0,63-0,5 mm – 5%, <0,5 mm – 75%).

Összességében tehát a kémiaailag stabilizált gumibitumenek tulajdonságai az alapbitumenek összes tulajdonságánál kedvezőbbek voltak felhasználási szempontból. A PmB-vel összehasonlítva sokkal jobb nyíróerőkkel szembeni ellenállással, nagyobb stabilitással, kiváló folyási tulajdonságokkal, hideg és öregedéssel szembeni viselkedéssel voltak jellemezhetőek. A klasszikus gumibitumenekhez képest sokkal rugalmasabbak, nyújthatóbbak voltak, és kiváló stabilitásuk miatt logisztikai kezelésük nem igényelt speciális berendezéseket.

Kedvező felhasználási tulajdonságú, a gyakorlatban is alkalmazható KSGB fejlesztése során négy sikeres méretnövelést hajtottunk végre, és annak ellenére, hogy a

félüzemi méret (egy tonna) esetén a felfűtési-lehűtési időtartamok nehezen voltak kézben tarthatóak, a végtermékek tulajdonságai felhasználási szempontból kedvezőnek adódtak.

Az első, kémiaailag stabilizált gumibitumennel készült kísérleti aszfalt-útszakasz 2004. október 28-án épült meg.

#### 4. FELHASZNÁLT IRODALOM

- [ADOT 2004] - Anon: Asphalt-rubber material, section 1009, <http://www.asphaltrubber.org/ari/>
- [Airey 2004] - G. D. Airey, et al: *High and LowTemperature Rheological Characteristics of Low Penetration Grade Bitumen*, 3<sup>rd</sup> Eurasphalt & Eurobitumen Congress, 12-14 May, 2004, Wien, Austria
- [Anderson 1983] - D. A. Anderson, D. R. Luhr, et al.: *Properties of asphalt cement and asphaltic concrete*, Proc. assoc. asphalt and pavement technology, 10, 1743-1749.
- [Apctt 2001] - <http://www.apctt.org/>
- [Asphalt 2001] - <http://www.asphalt.com/>
- [Ásványolaj 1997] - Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék: *Gumibitumenek előállítása és felhasználása*, kutatási jelentés, 1997
- [Bandurski 1982] - E. Bandurski: *Structural similarities between oil-generating kerogens and petroleum asphaltenes*, Energy Sources, 1982, 6, 47-64
- [Baker 2003] - E. T. Baker: *Evaluation of the use of scrap tyres in transportation related applications in the state of Washington*, Report to the legislature as required by SHB 2308, 2003
- [Barnes 1993] - H. A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters: *Bevezetés a reológiába*, Veszprémi Egyetemi kiadó, 1993
- [Barros 2003] - R. Barros, F. Vasconcellos: *Pioneer experience with the application of gap graded asphalt rubber mixes in Sao Paulo, Brazil*, Asphalt rubber proceedings 2003, ISBN 85-903997-1-0, 655-667
- [Bartha 1988] - Bartha Z.: *Gumiipari kézikönyv*, ISBN 963 592 721 5, 1988
- [Bauer 1971] - E. L. Bauer: *A Statistical Manual for Chemists*, Academic Press, New York and London, 1971
- [Bell 1989] - C. A. Bell: *Aging of Asphalt-aggregate Systems*, SR-OSU-A-003A-89-2, 1989
- [Benson 1976] - P. E. Benson: *Low temperature transverse crackingok asphalt concrete, pavements in central and west Texas*, Texas Transportation Institute & State Department of Highways and Public Transportation, Cooperative research project, Report 175-2F
- [Bernd 2000] - E. Bernd, S. Bernd: *Quality and quantity of foreign fillers (limestone/dolomite) in the bitumen mixing property for stable bitumen layers of the building class sports association and I as well as traffic surfaces with special demand*, Expenditure 4/2000

[Betterroads 2004] - <http://www.betterroads.com/articles/may04d.htm>

[Bíró 2001-I] - Sz. Bíró, L. Bartha, Gy. Deák, E. Fantó: *The production and use of rubber-bitumen compositions*, Scientific Publication of MOL PLC 2001, 2, 97-103

[Bíró 2001-II] - Bíró Sz., Bartha L., Deák Gy., Fantó E.: *Gumibitumenek előállítási eljárásai*, Műszaki Kémiai Napok, 2001 április 24-26, Veszprém, Magyarország

[Bíró 2002-I] - Bíró Sz., Geiger A., Bartha L., Deák Gy., Fantó E.: *Gumi-bitumen kompozíciók*, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, 2002, 2, 89-93

[Bíró 2002-II] - Bíró Sz., Császár Cs., Bartha L., Deák Gy., Fantó E.: *Gumibitumenek rugalmas visszacsavarodásának vizsgálata*, Műszaki Kémiai Napok, 2002 április 16-18, Veszprém, Magyarország

[Bíró 2002-III] - Sz. Bíró, A. Geiger, L. Bartha, Gy. Deák, E. Fantó: *Analysis of the changes of the flow properties of rubberbitumen compositions during storage*, MODEST 2002 International Polymer Conference, 14-17 June, 2002, Budapest, Hungary

[Bíró 2002-IV] - Sz. Bíró, L. Bartha, Gy. Deák, E. Fantó, *Changes of properties of rubberbitumens produced with different types of crumb rubber during storage*, Material Science Conference, 9 September 2002, Veszprém, Hungary

[Bíró 2002-V] - Sz. Bíró, L. Bartha, Gy. Deák, E. Fantó: *Analysis of the spring relaxation of rubberbitumens produced with different types of crumb rubber*, Interfaces 2002 International Conference, September 16-18, 2002, Budapest, Hungary

[Bíró 2003-I] - Sz. Bíró, A. Geiger, L. Bartha, Gy. Deák, E. Fantó: *Analysis of elastic properties of rubber-bitumen compositions produced with different types of crumb rubber*, Chemical Engineering Transactions, 2003, 3, 1349-1355

[Bíró 2003-II] - Sz. Bíró, A. Geiger, L. Bartha, Gy. Deák, N. Miskolczi: *Production methods of rubberbitumens*, MicroCAD 2003 International Conference, 6-7 March 2003, Miskolc, Hungary

[Bíró 2003-III] - Bíró Sz., Geiger A., Bartha L., Deák Gy., Murguly T.: *SBS-sel és gumiőrleménnyel módosított építőipari bitumenek reológiai vizsgálata*, Műszaki Kémiai Napok, 2003 április 8-10, Veszprém, Magyarország

[Bíró 2003-IV] - Sz. Bíró, A. Geiger, L. Bartha, Gy. Deák, N. Miskolczi: *Reological study of rubber containing bituminous compositions*, 42<sup>st</sup> microsposium on macromolecules, 64<sup>th</sup> meeting Degradation, Stabilization and Recycling of Polymers, 14 - 17 July 2003, Prague, Czech Republic

[Bíró 2004-I] - Sz. Bíró, L. Bartha: *Chemically stabilized rubberbitumens*, 11-12 March, 2004, Tata, Hungary

[Bíró 2004-II] - Bíró Sz., Geiger A., Fazekas B., Buda B., Bartha L., Deák Gy.: *Gumiőrleménnyel módosított bitumenek előállítási eljárásai*, Műszaki Kémiai Napok, 2004 április 20-22, Veszprém, Magyarország

[Bíró 2004-III] - Sz. Bíró, A. Geiger, N. Miskolczi, L. Bartha, Gy. Deák: *Performance of asphalt rubber versus shear stress*, 4<sup>th</sup> International Meeting of the Hellenic Society of Rheology, 27-29 June 2004, Athen, Greece

[Bíró 2004-IV] - Sz. Bíró: *Chemically stabilized rubberbitumens*, World Petroleum Congress 1<sup>th</sup> Youth Forum, 18-20 October 2004, Beijing, China

[Bíró 2005-I] - Sz. Bíró, A. Geiger, L. Bartha, Gy. Deák: *New aspects of rubberbitumen technology*, 13<sup>th</sup> ETRA Conference on tyre recycling, 3-5 March, 2005, Brussels, Belgium

[Bíró 2005-II] - Sz. Bíró, A. Geiger, L. Bartha, Gy. Deák, N. Miskolczi: *Crumb rubber as active bitumen modifying agent*, WasteTech-2005 Congress, 31 May - 3 June 2005, Moscow, Russia

[Boza 2001] - F. M. Boza, P. Partal, F. J. Navarro, et al.: *Rheology and microstructure of asphalt binders*, Rheol Acta 2001, 40, 135-141

[Braathen 2005] - H. Braathen: *System for collecting and recycling discarded tyres in Norway*, 12<sup>th</sup> ETRA Conference on Tyre Recycling, 2-5 March 2005, Brussels, Belgium

[Brown 1957] - A.B. Brown, J.W. Sparks, F.M. Smith: *Steric hardening of asphalts*, *Proceedings*, Association of asphalt paving technologists, 26, 489-494

[Buda 2004] - Buda B., Fazekas B., Bíró Sz., Bartha L., Deák Gy.: *Gumibitumenek hidegoldali tulajdonságainak vizsgálata*, Műszaki Kémiai Napok, 2004 április 20-22, Veszprém, Magyarország

[Burns 1998] - US 5936015, J. B. Burns: *Rubber-modified asphalt paving binder*, 1998

[California AR 2004] - [http://www.rubberpavements.org/library/fp25\\_index.asp](http://www.rubberpavements.org/library/fp25_index.asp)

[Caltrans 2003] - Anon: Caltrans Tire Report 2003, 1997-2003

[Camatini 2005] - Marina Camatini, Maurizio Gualtieri: *Environmental impact of tyre granulate*, 12<sup>th</sup> ETRA Conference on Tyre Recycling, 2-5 March 2005, Brussels, Belgium

[Carlson 2003] - D. D. Carlson, H. Zhu, C. Xiao: *Analysis of traffic noise before and after paving with asphalt-rubber*, Asphalt rubber proceedings 2003, ISBN 85-903997-1-0, 413-428, 2003

[Chipperfield 1984] - E. H. Chipperfield: *Bitumen production properties and uses in relation to occupational exposures*, IARC review on bitumen carcinogenicity. Institute of petroleum report IP 84-006, 1984

[Coxpaving 2005] - <http://www.coxpaving.com/>

[Csikós 1965] - Csikós R., Mózes Gy., Zakar P.: *A fúvatott bitumen*, Műszaki könyvkiadó Budapest, 1965

[Curtis 1993] - C. W. Curtis, K. J. Ensley: *Fundamental Properties of Asphalt-Aggregate Interactions Including Adhesion and Absorption*, SHRP-A-341, 1993

[Deák 1994] - Deák Gy.: *Kőolajipari fogalmak*, Veszprémi Egyetemi kiadó, Veszprém, 1994

[Defoor 2000] - US 6025418, Defoor, Frans Maurice Joseph, et al.: *Process for preparing bitumen/rubber compositions*, 2000

[Dimino 1994] - R. Dimino: *Paved With Good Intention: Beyond Burning Tires*, Resource Recycling 13 (12):14,16,18-20,22, December 1994

[Durrieu 2004] - F. Durrieu, et al.: *Differentiated Chemical Evolutions of Phases in Polymer Modified Bitumen During Their Ageing: an infrared microspectrometric study*, 3<sup>rd</sup> Eurasphalt & Eurobitumen Congress, 12-14 May, 2004, Wien, Austria

[Eckmann 2004] - B. Eckmann, M. Mazé, Y. Le Hir, et al.: *Checking low temperature properties of polymer modified bitumen - Is there a future for the Fraass breaking point?* 3<sup>rd</sup> Eurasphalt & Eurobitumen Congress, May 12-14, 2004, Wien, Austria

[Emission 2002] - Anon: *Bay Area Emission Testing of Asphalt-Rubber*, PCCAS, Reno NV, April 2, 2002

[EPA 2000] - Environmental Protection Agency (EPA): *Hot mix asphalt plants emission assessment report*, EPA-454/R-00-019, December 2000

[Euro 2004] - <http://euro.recycle.net/a/3080.html>

[Faa 2001] - <http://www.faa.gov/arp/eb22.htm>

[Fantó 2003] - E. Fantó, R. Durgó, Sz. Bíró, L. Bartha, Gy. Deák: *Effect of storage time on rheological properties of crumb rubber modified bitumen*, Asphalt rubber Proceedings 2003, ISBN 85-903997-1-0, 643-654.

[Fazekas 2004] - Fazekas B., Bíró Sz., Geiger A., Buda B., Bartha L., Deák Gy.: *Különböző szemcseméret-tartományú gumiőrlemények hatása a gumibitumenek tulajdonságaira*, Műszaki Kémiai Napok, 2004 április 20-22, Veszprém, Magyarország

[Fazekas 2005] - Fazekas B., Buda B., Geiger A., Bíró Sz., Deák Gy., Bartha L.: *A gumitartalom hatása a bitumenes kötőanyagok tulajdonságaira*, Műszaki Kémiai Napok, 2005 április 26-28, Veszprém, Magyarország

[FHWA 1992] - Anon: *Design procedures and construction practices*, U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration, FHWA-SA-92-22

[Geiger 2003-I] - A. Geiger, Sz. Bíró, L. Bartha, Gy. Deák, E. Fantó: *Viscosity of rubber-bitumen compositions during storage*, Chemical Engineering Transactions, 2003, 3, 1357-1362

[Geiger 2003-II] - A. Geiger, Sz. Bíró, L. Bartha, Gy. Deák, N. Miskolczi: *Study of rubberbitumens*, MicroCAD 2003 International Conference, 6-7 March 2003, Miskolc, Hungary

[Geiger 2003-III] - Geiger A., Bíró Sz., Bartha L., Deák , Murguly T.: *Polimerrel módosított építőipari bitumenek előállítási eljárásai*, Műszaki Kémiai Napok, 2003 április 8-10, Veszprém, Magyarország

[Geiger 2003-IV] - A. Geiger, Sz. Bíró, L. Bartha, Gy. Deák, N. Miskolczi: *Study of stability of rubberbitumens*, 42<sup>st</sup> microsposium on macromolecules, 64<sup>th</sup> meeting Degradation, Stabilization and Recycling of Polymers, 14 - 17 July 2003, Prague, Czech Republic

[Geiger 2004-I] - Geiger A., Thury P., Bíró Sz., Buda B., Bartha L., Deák Gy.: *Gumibitumenek nyíró- és húzó erőkkel szembeni viselkedése*, Műszaki Kémiai Napok, 2004 április 20-22, Veszprém, Magyarország

[Geiger 2004-II] - A. Geiger, Sz. Bíró, N. Miskolczi, L. Bartha, Gy. Deák: *Changing of viscosity of rubberbitumen in storage time*, 4<sup>th</sup> International Meeting of the Hellenic Society of Rheology, 27-29 June 2004, Athen, Greece

[Geiger 2005-I] - Geiger A., Fazekas B., Buda B., Bíró Sz., Deák Gy., Bartha L.: *Bitumenarányok hatása a kémiailag stabilizált gumibitumenek rugalmas tulajdonságaira*, Műszaki Kémiai Napok, 2005 április 26-28, Veszprém, Magyarország

[Geiger 2005-II] - A. Geiger, Sz. Bíró, L. Bartha, Gy. Deák, N. Miskolczi: *Performance of waste polymer modified bitumens*, WasteTech-2005 Congress, 31 May - 3 June 2005, Moscow, Russia

[Gilby 1985] - G. W. Gilby: *Etylene-vinyl acetate (EVA) copolymers as modifiers for bitumen binders*, Asphalt Technology, 36, 1985

[Girdler 1964] - R.B. Girdler: *Proceedings of the association of asphalt paving technologists*, 34, 45, 1965

[Glynn 2000] - H. Glynn: *Rubber Hits The Road*, West Sacramento, California, [http://www.slurry.com/articles/articles\\_rubber\\_0800.shtml](http://www.slurry.com/articles/articles_rubber_0800.shtml)

[Gooswilligen 2000] - US 6060542, G. Van Gooswilligen, M. Christopher Phillips, K. Steernberg: *Bitumen compositions and a process for their preparation*, 2000

[Hayner 1999] - US 5911817, R.E. Hayner: *Process for paving with asphalt containing mineral lubricating oil base stock*, 1999

[Heystaeten 2000] - G. Van Heystaeten: *Rubber bitumens versus other modified bitumens*, Portugal; Asphaltrubber '2000 Conference

- [Holden 2004] - J.C. Holden, K.J. McManus: *Changes in chemical composition of thin AC surfacings during their performance*, 3<sup>rd</sup> Eurasphalt & Eurobitumen Congress, 12-14 May, 2004, Wien, Austria
- [HMA 2001-I] - HMA Design Consideration, Rouse Rubber Industries Bulletin No. 630.
- [HMA 2001-II] - HMA Rubber Particle Dynamics, Rouse Rubber Industries Bulletin No. 631
- [Hunt 1997] - US 5611492, J. R. Hunt, et al.: *Refuse tire grinder/separator*, 1997
- [Hunt 1999-I] - US 5883182, J. R. Hunt: *Coating compositions and coatings thereof*: 1999
- [Hunt 1999-II] - US 5891926, J. R. Hunt, K. Lawrence, et al.: *Devulcanization of cured rubber*, 1998
- [Irrdb 2005] - <http://www.irrdb.org>
- [Jitaru 1999] - I. D. Jitaru, A. Ivascu: *High Efficiency Rectification, from State of the Art to Future Trends*, PCIM'99, Power Conversion Proceedings 1999, 233-245
- [Kaczmarek 1997] - US 5904305, W.F. Kaczmarek: *Rubber reducing and recycling system*, 1997
- [Kolar 1999] - J.W. Kolar, H. Ertl: *Status of the Techniques of Three – Phase PWM Rectifier Systems with Low Effects on the Mains*, PCIM'99, Power Conversion and Intelligent Motion Conference, Seminar 27, Nürnberg, Germany, 1999
- [Kovács 1984] - Kovács M.: *A kőolaj és szénfeldolgozó ipar vizsgálati módszerei*, Veszprémi Vegyipari Egyetem Sokszorosítója, Veszprém, 1984
- [Koppel 1995] - M. Koppel: *Design of stabilised bitumen mixes for cold recycling of pavements*, Estonian Road Administration Technical Centre, 1995
- [Közút 1999.] - Közúti és mélyépítési szemle, XLIX, 1999, 7-8
- [Lambert 2005] - <http://mathworld.wolfram.com/LambertsTranscendentalEquation.html>
- [Lapalu 2004] - L. Lapalu, et al.: *Evolution of the Rheological Properties of Polymer-modified Bitumens During Ageing*, 3<sup>rd</sup> Eurasphalt & Eurobitumen Congress, May 12-14, 2004, Wien, Austria
- [LDSR 2000] - <http://www.lds.com/>
- [LDSR 2005] - <http://www.lds.com/productserv/asphalt/index.htm>

- [Lenk 2004] - G. Lenk, et al.: *Long Term Ageing Properties of Polymer Modified Binders*, Theory & Experience, 3<sup>rd</sup> Eurasphalt & Eurobitumen Congress, 12-14 May, 2004, Wien, Austria
- [Liang 1998] - US 5719215, Z. Liang: *Treatment of rubber to form bituminous compositions*, 1998
- [Liang 1999-I.] - US 5959007, Z. Liang: *Bituminous compositions prepared with process treated vulcanized rubbers*, 1999
- [Liang 1999-II.] - WO 99/27018, Z. Liang
- [Liang 1999-III.] - WO 99/37146, Z. Liang
- [Liang 2000] - US 6100317, Z. Liang, R. T. Woodhams, J. W. Smith.: *Stabilized bitumen compositions*, 2000
- [Lu 1998] - X. Lu, U. Isacson: *Chemical and rheological evaluation of ageing properties of SBS polymer modified bitumens*, PII: S0016-2361(97) 00283-4
- [Lurdes 2000] - M. de Lurdes, et al.: *Characterisation of asphalt rubber mixtures for pavement rehabilitation project sin Portugal*, Asphalt Rubber 2000 proceedings, 285-307
- [Lurdes 2003] - M. de Lurdes, et al.: *Studies concernin the use of asphalt rubber in Portugal*, Asphaltrubber proceedings 2003, ISBN 85-903997-1-0, 195-210
- [Mariev 2002] - RU 2223990, V. Mariev, et al.: *Chemically modified bituminous binders*, 2002
- [Memon 1997] - US 5762700, M. Memon, M. Ghulam, et. al.: *Catalytic process for producing free radicals on crumb rubber*, 1997
- [Memon 1998] - US 5704971, M. Memon: *Homogeneous crumb rubber modified asphalt*, 1998
- [Memon 1999-I] - US 5938832, M. Memon: *Crumb rubber modified asphalt with enhanced settling characteristics*, 1999
- [Memon 1999-II] - US 5927620, M. Memon: *Activated method for treating crumb rubber particles*, 1999
- [Memon 2003] - M. Memon, C. Franco: *The impact of chemical modification for used tire rubber towards skinny mix design maintenance*, Asphaltrubber proceedings 2003, ISBN 85-903997-1-0, 731-742
- [Merklinger 1997] - US 5676320, P Merklinger: *Mobile tire shredder*, 1997
- [Minhoto 2003] - J. C. Minhoto: *Low-temperature influence in the predicted of pavement overlay*, Asphaltrubber proceedings 2003, ISBN 85-903997-1-0, 167-181

[Miskolczi 2004-I] - N. Miskolczi, Sz. Bíró, A. Geiger, L. Bartha, Gy. Deak: *The change of rheological properties of waste polymers in thermal degradation*, 4<sup>th</sup> International Meeting of the Hellenic Society of Rheology, 27-29 June 2004, Athen, Greece

[MOL 2005] - [http://www.mol.hu/magyar/termek\\_szolgaltatas/bitumenek/ utepitesi/doc 141885](http://www.mol.hu/magyar/termek_szolgaltatas/bitumenek/utepitesi/doc141885)

[Motomatsu 2004] - S. Motomatsu, S. Takahashi, et al: *How the properties and performance of polymer modified bitumen should be evaluated in porous asphalt mix?*, 3<sup>rd</sup> Eurasphalt & Eurobitumen Congress, 12-14 May, 2004, Wien, Austria

[Mouillet 2004] - V. Mouillet, et al.: *Rheological analysis of bitumens by dynamic shear rheometer: effect of the thermal history on the results*, 3<sup>rd</sup> Eurasphalt & Eurobitumen Congress, May 12-14, 2004, Wien, Austria

[Myatt 2005] - J. Myatt: *Market-led schemes: Annual audits/tracking*, 12<sup>th</sup> ETRA Conference on Tyre Recycling, 2 - 5 March 2005, Brussels, Belgium

[Nagy 1979] - Nagy L., Szabó A., Zakar P.: *Bitumen műanyag keverékek*, Szilikátipari Központi Kutató és Tervező Intézet, Budapest, 1979

[Natu 1999] - G.S. Natu, A.A. Tayebali: *Mixture Design and Accelerated Laboratory Performance Evaluation of Unmodified and Crumb Rubber Modified Mixtures*, Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists, 1999, 68, 192-221

[Natu 2003] - G. S. Natu, A. A. Tayebali: *Performance and acceptability criteria for crumb rubber modified binders with same performance graded (PG) rating*, Asphalt rubber proceedings 2003, ISBN 85-903997-1-0, 347-374

[Nicholls 2004] - C. J. Nicholls et al.: *Durability of Thin Surfacing in the United Kingdom*, 3<sup>rd</sup> Eurasphalt & Eurobitumen Congress, 12-14 May, 2004, Wien, Austria

[NIOSH 2002] - <http://www.cdc.gov/niosh/topics/asphalt/>

[Nourelhuda 2003] - M. Nourelhuda et al.: *Rutting prediction of asphalt concrete and asphalt rubber mixture*, Asphalt rubber proceedings 2003, ISBN 85-903997-1-0, 181-195

[Nothig 2005] - M. Nothig: *Post consumer tyre management on Croatia*, 12<sup>th</sup> ETRA Conference on Tyre Recycling, 2 - 5 March 2005, Brussels, Belgium

[Ohio 2004] - <http://www.dnr.state.oh.us/recycling/grants/rog/2004/default.htm>

[Oscillatory 2002] - Anon: *Oscillatory tests*, Rheological work-help, 2002

[Pavement 1994] - [http://www.rubberpavements.org/library/fp25\\_apd\\_ca.asp](http://www.rubberpavements.org/library/fp25_apd_ca.asp)

[Perret 1999] - US 5990207, P. Perret, J. Lebez, et al.: *Mixtures of bitumen, of powdered rubber waste and of polymer, employed as road binder*, 1999

[Petersen 1994] - J.C. Petersen, et al.: *Binder Characterization Volume 1*. SHRP-A-367 National Research Council, Washington D.C. 1994

[Pillai 1996] - US 5731358, C. R. Pillai: *Process for the manufacture of high grade devulcanized rubbers from scrap and reject rubber items*, 1996

[Pinheiro 2003] - J. Pinheiro, J. Soares: *The effect of crumb rubber and binder-rubber interaction time on the mechanical properties of asphalt-rubber mixtures (Dry process)*, Asphalt rubber proceedings 2003, ISBN 85-903997-1-0, 707-718

[Planche 1996] - US 6011094, J-P. Planche, et al.: *Process for the preparation of bitumen-polymer compositions containing a crosslinked elastomer and a functionalized olefinic polymer*, 1996

[Planche 2004] - J.P. Planche: *Aging and Durability - Moderator's Report*, Session 5A, 3<sup>rd</sup> Eurasphalt & Eurobitumen Congress, 12-14 May, 2004, Wien, Austria

[Polyphalt 2004] -  
<http://www.innovativeglobal.net/innovativeglobalproducts/POLYPHALT.html>

[Potgieter 2003] - C.J. Potgieter, J.S. Coetsee: *Bitumen rubber asphalt: year 2003 design and construction procedures in south africa*, Asphalt rubber proceedings 2003, ISBN 85-903997-1-0, 49-65

[Potgieter 2004] - C.J. Potgieter: *Bitumen Rubber asphalt in South Africa: conventional techniques*, Euroasphalt-eurobitumen, May 12-14, 2004, Wien, Austria

[Pulse 2000] - C. Pulse, P. Harders, et al.: *The qualitative and quantitative regulation of polymers in polymere-modified bitumen/Asphalten by means of infrared spectrophotometry*, Expenditure 4/2000

[Pysklo 2005] - L. Pysklo, P. Pawlowski, W. Parasiewicz: *Assessment of zinc oxide in granulate*, 12<sup>th</sup> ETRA Conference on Tyre Recycling, 2 - 5 March 2005, Brussels, Belgium

[Rasovich 1995] - US 5611213, I. Rasovich: *Cryogenic freezing system for rubber crumbs and other materials*, Koach Engineering & Mfg. Inc., 1995

[Recycle 2004] - <http://www.recycle.net/price/crumb.html>

[Recycle Ohio 2004] -  
<http://ohiodnr.com/recycling/awareness/facts/tires/crumbrubber.htm>

[Redl 1996] - R. Redl: *Achieving Compliance with New Line – Harmonics Regulations*, PCIM'96, Power Conversion and Intelligent Motion Conference, Seminar 5, Nürnberg, Germany, 1996

[Reis 2004] – R.M. Reis: *SMA asphalt surface course for high performance on heavy traffic roads*, 3<sup>rd</sup> Eurasphalt & Eurobitumen Congress, 12-14 May, 2004, Wien, Austria

- [Reyes 2003] - F. Reyes: *Asphalt rubber in drainable mixtures*, Asphalt rubber proceedings 2003, ISBN 85-903997-1-0, 719-730
- [Roberts 2005] - A. Roberts: *Results of the desk study on zinc oxide*, 12<sup>th</sup> ETRA Conference on Tyre Recycling, 2 - 5 March 2005, Brussels, Belgium
- [Robertson 1991] - R.E. Robertson: *Chemical Properties of Asphalts and Their Relationship to Pavement Performance*, SHRP-A/UWP-91-510, March, 1991
- [Rohrsetzer 1991] - Rohrsetzer S.: *Kolloidika*, Tankönyvkiadó, Budapest, 1991, 51-95
- [Rouse 1992] - M.W. Rouse: *Development and application of superfine tire powders for rubber compounding*, Rubber world, 06, 1992
- [Rouse 1993] - Rouse, M.W.: *Production, Identification, and Application of crumb rubber modifiers (CRM) for asphalt pavements*, SASHTO Meeting, August 1993
- [RPA 2005] - <http://www.rubberpavements.org/library/noisereduction.asp>
- [Schornmeier 1992] - R.H. Schornmeier, et al.: *Recycled tyre rubber in asphalt*, Transportation Research Board, 71st Annual Meeting, January 12-16, 1992, Washington DC, USA
- [Schuchmann 2003] - Schuchmann, Kisgyörgy: *Az útpálya szerkezete, Közlekedéstervezés-Utak jegyzet*, BME, 14, 17, 2002
- [Schofield 2003] - L. Schofield, P. R. Donovan: *Development of Arisona's quiet pavement research program*, Asphalt rubber proceedings 2003, ISBN 85-903997-1-0, 429-454
- [Scrap tire 2004] - <http://www.scrap tire news.com/areas/crumb/market.html>
- [Sebaly 2003] - P. E. Sebaly, et al.: *Low temperature properties of crumb rubber modified binders*, Road materials and pavement design, 4, 1, 2003, 29-49
- [Shell 1995] - The Shell bitumen industrial handbook, ISBN-0-95 16625-1-1, 1995, 143-196
- [Shinal 1997] - US 5683038, T. J. Shinal: *Tire dissection system*, 1997
- [SHRP 2005] - [http://www4.trb.org/trb/dive.nsf/web/shrp\\_implementation](http://www4.trb.org/trb/dive.nsf/web/shrp_implementation)
- [Stratco 2005] - [http://www.stratco.com/htm/asphalt\\_blending\\_plants.asp](http://www.stratco.com/htm/asphalt_blending_plants.asp)
- [Singleton 2000] - T. Singleton: *Effects of rubber-bitumen interaction on the performance of impact absorbing asphalt*, ISSN 1353-114X, LPS 107/2000
- [Sousa 2002] - J. B. Sousa, et. al: *Development of Mechanistic-empirical based overlay design method for reflective cracking*, Journal of the transportation research board, 2002

[Sousa 2003] - J. B. Sousa, J.C. Pais, G.B. Way: *A mechanistic-empirical based overlay design method for reflective cracking*, Asphalt rubber proceedings 2003, ISBN 85-903997-1-0, 85-110

[Szántó 1987] - Szántó F.: *A kolloidkémiai alapjai*, Gondolat kiadó, Budapest 1987, 240-262

[Stevens 2000] - US 6107374, J. C. Stevens: *Asphalt modified with olefin/vinylidene aromatic monomer interpolymers*, 2000

[Takallou 2003] - B. H. Takallou, M.B. Takallou: *Effects of mixing time and temperature on the visco-elastic properties of asphalt rubber binder*, Asphalt rubber proceedings 2003, ISBN 85-903997-1-0, 311-325

[Thury 2004] - Thury P., Bíró Sz., Bartha L.: *Gumiőrleménnyel módosított bitumenek*, Műanyag és Gumi, 2004, 41, 6, 213-214

[Tóth 2000] - Tóth S.: *Reológia, reometria*, Veszprémi Egyetemi kiadó, Veszprém, 2000, 3-9

[Tóth 2001] - Tóth S.: *Hazai útépitési bitumenek minősége 1996-2000*, Állami Közúti Műszaki és Információs Közhasznú Társaság jelentése, 2001

[Ulmgren 2004] - N. Ulmgren: *The Influence of the Mastic on the Durability of Asphalt Pavements as Studied by the Shaking Abrasion Test*, 3<sup>rd</sup> Eurasphalt & Eurobitumen Congress, 12-14 May, 2004, Wien, Austria

[Vibeke 2000] - W. Vibeke, B. Bernhard: *The structure of polymer-modified bitumen in bitumen*, Expenditure 1/2000

[Vintila 2004] - B. Vintila, G. Giusca: *The Romanian experience in the application of asphalt mixtures against wheel tracks*, 3<sup>rd</sup> Eurasphalt & Eurobitumen Congress, May 12-14, 2004, Wien, Austria

[Vonk 1993] - W. C. Vonk, M. Phillips, M. Roele: *Ageing resistance of bituminous road binders; benefits of SBS modification*. 5th Eurobitume Symposium, Stockholm, Sweden, 16 June 1993

[Voskuilen 2004] - J. L. M. Voskuilen, et al: *Do Modified Porous Asphalt Mixtures Have a Longer Service Life*, 3<sup>rd</sup> Eurasphalt & Eurobitumen Congress, 12-14 May, 2004, Wien, Austria

[Way 1999] - G. B. Way: *Flagstaff I-40 Asphalt Rubber Overlay Project” Nine Years of Success*, Paper Presented to Transportation Research Board 78<sup>th</sup> Annual Meeting, 1999 August

[Way 2003-I] - G. B. Way: *Pavements association, technical advisory board leading the way in asphalt rubber research*, Asphalt rubber proceedings 2003, ISBN 85-903997-1-0, 17-34

[Way 2003-II] - G. B. Way: *OGFC meets CRM where the rubber meets the rubber 15 years of durable success*, Asphalt rubber proceedings 2003, ISBN 85-903997-1-0, 49-65

[Windisch 2005] - Windisch F.: *Collecting and recycling of Hungarian end of life tyres 2005*, 12<sup>th</sup> ETRA Conference on Tyre Recycling, 2 - 5 March 2005, Brussels, Belgium

[Worch 2000] - R. J. Worch: *Asphalt rubber and rubberized coal tar pitch emulsion*, Engineering Brief No. 22, 2000

[Youtcheff 2004] - J. Youtcheff, K. Stuart, G. Al-Khateeb, et al.: *Understanding the performance of polymer modified binders*, 3<sup>rd</sup> Eurasphalt & Eurobitumen Congress, May 12-14, 2004, Wien, Austria

[Zakar 1961] - Zakar P.: *Bitumen zsebkönyv*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1961

## 5. MELLÉKLETEK

5.1 Reológiai modellek és alkalmazásaik.....	127
5.1.1 Alkalmazott reológiai modellek .....	127
5.1.2 Folyás- és viszkozitásgörbékre alkalmazott reológiai modellek .....	128
5.2 Termikus degradálás hőmérséklet hatása.....	131
5.2.1 Tulajdonságváltozások elemzése .....	131
5.2.2 Viszkozitás-hőmérséklet karakterisztika elemzése.....	133
5.2.3 A rugalmas visszacsavarodás elemzése .....	136
5.2.4 Folyás és viszkozitás-görbék elemzése .....	137
5.3 Termikus degradálás időtartamának hatása .....	138
5.3.1 Tulajdonságváltozások elemzése .....	138
5.3.2 Folyás és viszkozitás-görbék elemzése .....	140
5.3.3 Rugalmas visszacsavarodás elemzése.....	140
5.3.4 Viszkozitás-hőmérséklet karakterisztika elemzése.....	141
5.3.5 Tárolás hatására bekövetkező viszkozitás-változás elemzése.....	146
5.4 Mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének hatása.....	165
5.4.1 Tulajdonságváltozások elemzése .....	165
5.4.2 A rugalmas visszacsavarodás elemzése .....	167
5.4.3 Viszkozitás-hőmérséklet karakterisztika elemzése.....	168
5.4.4 Folyás- és viszkozitás-görbék elemzése.....	171
5.5 Mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatása.....	173
5.5.1 Tulajdonságváltozások elemzése .....	173
5.5.2 Folyás- és viszkozitás-görbék elemzése.....	175
5.5.3 Viszkozitás-hőmérséklet karakterisztika elemzése.....	177
5.5.4 A rugalmas visszacsavarodás elemzése .....	180
5.5.5 Dinamikus nyíróreométeres vizsgálatok elemzése .....	182
5.5 Bitumenarányok hatása - B160/220-szal történő visszahígítás hatása .....	185
5.5.1 Folyás és viszkozitás-görbék elemzése .....	185
5.5.2 Rugalmas visszacsavarodás elemzése.....	185
5.5.3 Viszkozitás-hőmérséklet karakterisztika elemzése.....	186
5.6 Bitumenarányok hatása - B50/70-nel történő visszahígítás hatása .....	188
5.6.1 Folyás és viszkozitás-görbék elemzése .....	188
5.6.2 Rugalmas visszacsavarodás elemzése.....	188
5.6.3 Viszkozitás-hőmérséklet karakterisztika elemzése.....	189
5.7 Bitumenarányok hatásainak összehasonlítása.....	191
5.7.1 Erő-Duktilitás elemzése .....	191
5.8 Gumikoncentráció hatása .....	193
5.8.1 Tulajdonságváltozások elemzése .....	193
5.8.2 Viszkozitás-hőmérséklet karakterisztika elemzése.....	195
5.8.3 Tárolás hatására bekövetkező viszkozitás-változás elemzése.....	199
5.8.4 Viszkozitás görbe elemzése.....	209
5.8.5 Rugalmas visszacsavarodás elemzése.....	210
5.8.6 Visszahígítás hatása a folyás és viszkozitás-görbékre .....	211
5.8.7 Visszahígítás hatása a rugalmas visszacsavarodásra .....	211
5.9 Különböző gumiőrlemények hatása .....	213
5.9.1 Tulajdonságváltozások elemzése .....	213
5.9.2 Viszkozitás-hőmérséklet karakterisztika elemzése.....	214
5.9.3 Folyás és viszkozitás-görbék elemzése .....	215
5.9.4 Rugalmas visszacsavarodás elemzése.....	215

5.10 A szemcseméret hatásának kiküszöbölése .....	217
5.10.1 Különböző szemcseméret-tartományú G1 frakciók vizsgálata .....	217
5.10.2 Folyás és viszkozitás-görbék elemzése (G1 - frakciók).....	217
5.10.3 Viszkozitás hőmérséklet karakterisztika elemzése (G1 - frakciók).....	218
5.10.4 Rugalmas visszacsavarodás elemzése (G1 - frakciók).....	219
5.10.5 Különböző szemcseméret-tartományú G1-G5 frakciók vizsgálata .....	219
5.10.6 Folyás és viszkozitás-görbék elemzése (G1-G5 - frakciók).....	220
5.10.7 Viszkozitás hőmérséklet karakterisztika elemzése (G1-G5 - frakciók).....	221
5.10.8 Rugalmas visszacsavarodás elemzése (G1-G5 - frakciók).....	222
5.11 KSGB minták előállítási paraméterei és összetétele .....	223
5.12 Alkalmazott szabványelőírások.....	229
5.12.1 Elasztomerrel módosított útépitési bitumenek előírásai .....	229
5.12.2 Gumibitumenekre vonatkozó ASTM D 6114 (2002) előírás.....	229
5.12.3 SHRP követelményrendszer PG 58-as fokozatának előírásai.....	230

## 5.1 REOLÓGIAI MODELLEK ÉS ALKALMAZÁSAIK

### 5.1.1 ALKALMAZOTT REOLÓGIAI MODELLEK

Arrhenius 
$$\eta = c_1 \cdot e^{\left(\frac{-c_2}{T}\right)} \quad (5.1.)$$

Ahol,  $\eta$  a dinamikai viszkozitás,  $T$  a hőmérséklet (K),  $c_1$  és  $c_2$  állandók. ( $c_2$  a viszkózus folyáshoz tartozó aktiválási energia)

Benson 
$$\eta = b_1 \cdot t^{b_2} \quad (5.2.)$$

Ahol,  $\eta$  a dinamikai viszkozitás,  $t$  az eltelt idő,  $b_1$  és  $b_2$  pedig dimenziómentes koeficiensek.

Bingham 
$$\eta = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}} + \eta_B \quad (5.3.)$$

Ahol  $\eta$  a dinamikai viszkozitás,  $\sigma_0$  a folyáshatár,  $\dot{\gamma}$  a nyírási sebesség,  $\eta_B$  a Bingham viszkozitás.

Brown 
$$\Delta Y = \frac{t}{b_3 + b_4 \cdot t} \quad (5.4.)$$

Ahol,  $\Delta Y$  a tulajdonság változása  $t$  idővel,  $b_3$  konstans, a tulajdonság értéke zéró időben,  $b_4$  a tulajdonságváltozás sebessége, és  $1/b_4$  a tulajdonságváltozás határértéke.

Burgers 
$$J(t) = \frac{1}{E_0} \left(1 + \frac{t}{T_M}\right) + \sum_{i=1}^6 \frac{1}{E_i} \left\{1 - \exp\left[-\frac{t}{(T_K)_i}\right]\right\} \quad (5.5.)$$

Ahol,  $J(t)$  időtől függő nyírási érzékenységi modulus,  $E_i$  az  $i$ -edik Kelvin elem rugalmassági modulusza, Pa ;  $t$  a megfigyelés ideje, s;  $T_M$  relaxációs idő,  $(T_K)_i = \eta_i/E_i$ , az  $i$ -edik Kelvin elem retardációs ideje, s;

Casson 
$$\sqrt{\eta} = \sqrt{\frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}}} + \sqrt{\eta_C} \quad (5.6.)$$

Ahol  $\eta$  a dinamikai viszkozitás,  $\sigma_0$  a folyáshatár,  $\dot{\gamma}$  a nyírási sebesség,  $\eta_C$  a Casson viszkozitás.

Cross 
$$\eta = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (C \cdot \dot{\gamma})^m} + \eta_\infty \quad (5.7.)$$

Ahol,  $\eta$  a dinamikai viszkozitás, Pas;  $\eta_0$  a 0 deformáció sebességhez tartozó viszkozitás, Pas;  $\eta_\infty$  a  $\infty$  deformáció sebességhez tartozó viszkozitás, Pas;  $C$  a Cross állandó,  $\dot{\gamma}$  a deformáció sebesség,  $\text{sec}^{-1}$  és  $m$  az anyagi állandó

Herschel-Bulkley 
$$\sigma = \sigma_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (5.8.)$$

Ahol  $\sigma$  a nyírási feszültség,  $\sigma_0$  a folyáshatár,  $K$  a konzisztencia,  $n$  a nyírási sebességi index,  $\dot{\gamma}$  a nyírási sebesség.

Mirza 
$$\log \eta = m_1 - m_2 \cdot \log p_{en} + m_3 \cdot \log p_{en}^2 \quad (5.9.)$$

Ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  állandók,  $p_{en}$  a penetráció.

$$\text{Power Low} \quad \sigma = K \cdot \gamma^n \quad (5.10.)$$

Ahol  $\sigma$  a feszültség,  $K$  a konzisztencia,  $\gamma$  a deformáció-sebesség,  $n$  pedig a folyásindex.

$$\text{Witczak} \quad \log \log \eta = A_i + VTS_i \log T_R \quad (5.11.)$$

Ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $A_i$  konstans,  $VTS_i$  a viszkozitás-hőmérséklet érzékenysége,  $T_i$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete.

## 5.1.2 FOLYÁS- ÉS VISZKOZITÁSGÖRBÉKRE ALKALMAZOTT REOLÓGIAI MODELLEK

5.1. táblázat Az előkísérletek során alkalmazott reológiai modellek korrelációs együtthatói.

Minta	Folyásgörbe				Viszkozitás-görbe			
	Power.L <sup>1</sup>	Bingham	Casson	Hers-Bulk. <sup>2</sup>	Cross	Bingham	Casson	Hers-Bulk. <sup>2</sup>
403	0,9958	0,9947	0,9942	0,9981	0,9876	0,7241	0,7711	0,9573
404	0,9681	0,9912	0,9954	0,9937	0,9913	0,7852	0,8637	0,9251
405	0,9852	0,9962	0,9987	0,9856	0,9756	0,8763	0,9639	0,9141
406	0,9617	0,9932	0,9973	0,9861	0,9147	0,7957	0,8753	0,7958
407	0,9538	0,9987	0,9981	0,9953	0,8532	0,8342	0,7631	0,7651
408	0,9851	0,9900	0,9956	0,9873	0,8412	0,6957	0,7653	0,9751
409	0,9536	0,9951	0,9971	0,9836	0,8532	0,8276	0,9104	0,8432
410	0,9996	0,9996	0,9996	0,9994	0,9882	0,9855	0,9854	0,9857
411	0,9328	0,9917	0,9986	0,9942	0,8514	0,7532	0,5139	0,7652
412	0,9962	0,9955	0,9955	0,9951	0,8505	0,8485	0,8485	0,8514
413	0,9441	0,9945	0,9897	0,9856	0,7851	0,9289	0,8123	0,7252
414	0,9959	0,9964	0,9964	0,9967	0,9027	0,8951	0,8992	0,8992
417	0,9920	0,9900	0,9900	0,9920	0,8378	0,8312	0,8312	0,8433
415	0,9910	0,9940	0,9940	0,9973	0,8460	0,8436	0,8436	0,8436
416	0,9924	0,9897	0,9897	0,9924	0,7642	0,7624	0,7624	0,7624
418	0,9982	0,9985	0,9985	0,9986	0,8067	0,6803	0,6803	0,8063
419	0,9998	0,9989	0,9989	0,9990	0,9949	0,9289	0,9289	0,9948
420	0,9981	0,9945	0,9945	0,9983	0,9613	0,8931	0,8931	0,9610
421	0,9547	0,9996	0,9999	0,9847	0,9199	0,9024	0,9312	0,7404
423	0,9974	0,9983	0,9983	0,9986	0,8625	0,8483	0,8483	0,8581
426	0,9995	0,9990	0,9990	0,9996	0,8848	0,8787	0,8787	0,8787
427	0,9992	0,9989	0,9989	0,9994	0,7889	0,7148	0,7148	0,7977
428	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9958	0,9251	0,9251	0,9958
429	0,9978	0,9987	0,9987	0,9989	0,7404	0,7280	0,7280	0,7469
430	0,9978	0,9984	0,9984	0,9984	0,9312	0,9024	0,9024	0,9199
431	0,9994	0,9996	0,9996	0,9997	0,7043	0,7194	0,7194	0,7252
433	0,9939	0,9978	0,9978	0,9979	0,7975	0,7320	0,7320	0,7320
434	0,9816	0,9984	0,9582	0,9932	0,7889	0,9842	0,7280	0,8300
435	0,9974	0,9971	0,9971	0,9974	0,6269	0,6358	0,6358	0,6396
436	0,9886	0,9861	0,9959	0,9978	0,9431	0,9024	0,7148	0,8032
437	0,9816	0,9732	0,9999	0,9883	0,9972	0,7889	0,7951	0,8217
438	0,9736	0,9946	0,9956	0,9971	0,9530	0,7148	0,7977	0,9131
439	0,9520	0,9877	0,9989	0,9996	0,9251	0,8483	0,9986	0,9737
440	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999	0,9457	0,8858	0,8858	0,9487
441	0,9998	0,9998	0,9998	0,9998	0,8780	0,8376	0,8376	0,8376
442	0,9997	0,9999	0,9999	0,9999	0,9520	0,9842	0,9842	0,9872
443	0,9975	0,9980	0,9980	0,9980	0,8294	0,8290	0,8290	0,8300

445	0,9867	0,9816	0,9816	0,9869	0,8427	0,8032	0,8032	0,8032
446	0,9941	0,9861	0,9861	0,9956	0,9991	0,9431	0,9431	0,8929
447	0,9988	0,9959	0,9959	0,9989	0,9232	0,8325	0,8325	0,9232
448	0,9946	0,9972	0,9972	0,9983	0,9961	0,9056	0,9056	0,9056
449	0,9999	0,9995	0,9995	0,9999	0,9790	0,9300	0,9300	0,9797
450	0,9851	0,9816	0,8325	0,9956	0,8427	0,7607	0,8325	0,8452
451	0,9734	0,9842	0,9959	0,9972	0,9530	0,9842	0,8427	0,7132
455	0,9736	0,9431	0,9056	0,9836	0,9625	0,8032	0,8780	0,8327
457	0,9998	0,9999	0,9999	0,9999	0,8644	0,8580	0,8580	0,8586
459	0,9975	0,9980	0,9980	0,9980	0,8294	0,8290	0,8290	0,8300
460	0,9837	0,9999	0,9999	0,9351	0,9520	0,9842	0,9842	0,9872
461	0,9739	0,9899	0,9899	0,9257	0,9425	0,9744	0,9744	0,9773
462	0,9566	0,9940	0,9981	0,9817	0,8460	0,9214	0,7956	0,8436
463	0,9421	0,9987	0,9900	0,9956	0,8532	0,4117	0,8532	0,6918
464	0,9920	0,9900	0,9851	0,9920	0,8378	0,8312	0,8312	0,8433
469	0,9997	0,9995	0,9995	0,9997	0,9815	0,9530	0,9530	0,9811
471	0,9886	0,9806	0,9806	0,9931	0,8492	0,7607	0,7607	0,7607
472	0,9732	0,9511	0,9982	0,9992	0,9625	0,9102	0,9102	0,7751
503	0,9856	0,9732	0,9989	0,9789	0,7889	0,7148	0,7148	0,7977
504	0,9910	0,9628	0,9972	0,9773	0,8460	0,8436	0,8436	0,8436
505	0,9847	0,9980	0,9996	0,9796	0,8294	0,9056	0,8290	0,8300
516	0,9946	0,9517	0,9973	0,9774	0,9961	0,7194	0,9056	0,9056
517	0,9863	0,9731	0,9974	0,9775	0,8951	0,7957	0,7194	0,7252
518	0,9915	0,9932	0,9821	0,9625	0,7194	0,4362	0,7951	0,7958
519	0,9637	0,9231	0,9739	0,9859	0,7536	0,8580	0,8153	0,7951
520	0,9751	0,9871	0,9816	0,9620	0,8644	0,7194	0,8580	0,8586
541	0,9877	0,9817	0,9989	0,9789	0,7043	0,8032	0,7194	0,7252
542	0,9867	0,9816	0,9816	0,9986	0,8427	0,7148	0,8032	0,8032
543	0,9851	0,9812	0,9990	0,9790	0,7889	0,8032	0,7148	0,7977
545	0,9867	0,9816	0,9994	0,9794	0,8427	0,8787	0,8032	0,8032
546	0,9727	0,9637	0,9869	0,9672	0,8848	0,9056	0,8787	0,8787
547	0,9910	0,9895	0,9940	0,9741	0,8460	0,8436	0,8401	0,8460
550	0,9543	0,9529	0,9987	0,9787	0,9756	0,8763	0,8727	0,8788
552	0,9563	0,9549	0,8427	0,9953	0,8780	0,8376	0,8342	0,8400
554	0,9816	0,9801	0,9737	0,9952	0,7889	0,9842	0,9802	0,8236
555	0,9867	0,9852	0,9733	0,9983	0,8427	0,8032	0,7999	0,8055
556	0,9811	0,9796	0,9737	0,9971	0,7043	0,8376	0,8342	0,8400
557	0,9752	0,9737	0,9985	0,9986	0,7389	0,7957	0,7924	0,7980
558	0,9737	0,9722	0,9842	0,9843	0,8067	0,7743	0,8951	0,7851
559	0,9331	0,9317	0,9989	0,9990	0,7889	0,8146	0,7189	0,7239
560	0,9832	0,9817	0,9871	0,9872	0,7252	0,7148	0,7119	0,7169
561	0,9627	0,9613	0,9420	0,9961	0,8780	0,7624	0,7593	0,7646
562	0,9871	0,9856	0,9659	0,9899	0,7642	0,7566	0,7535	0,7587
563	0,9632	0,9618	0,9425	0,9426	0,9961	0,9861	0,9821	0,7936
564	0,9751	0,9736	0,9542	0,9858	0,8780	0,8692	0,8657	0,8717
565	0,9265	0,9251	0,9066	0,9067	0,9232	0,9140	0,9102	0,9166
566	0,9631	0,9617	0,9424	0,9425	0,8644	0,8558	0,8522	0,8582
567	0,9975	0,9183	0,8999	0,9000	0,8294	0,8211	0,8177	0,8235
569	0,9152	0,9823	0,9627	0,9627	0,9961	0,9861	0,9821	0,9876
570	0,9827	0,9812	0,9616	0,9956	0,8580	0,8494	0,8459	0,8519
571	0,9543	0,9529	0,9338	0,9339	0,8290	0,8207	0,8173	0,8231
572	0,9651	0,9637	0,9444	0,9832	0,9992	0,9892	0,9852	0,9920
573	0,9753	0,9751	0,9556	0,9867	0,9869	0,9770	0,9730	0,9798
574	0,9910	0,9658	0,9465	0,9466	0,8460	0,8375	0,8436	0,9992
575	0,9451	0,9537	0,9346	0,9347	0,8294	0,8211	0,8290	0,9867
576	0,9759	0,9017	0,8837	0,9721	0,7194	0,7122	0,8325	0,8941

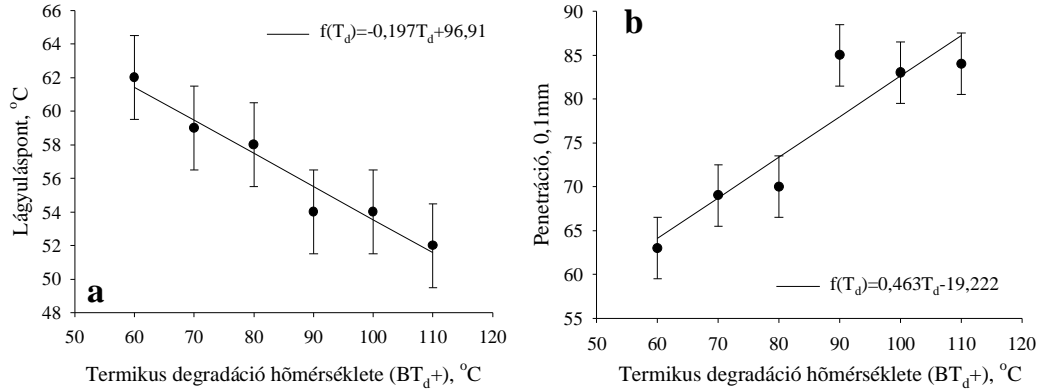
581	0,9940	0,9940	0,9741	0,9742	0,9989	0,9889	0,8580	0,7830
582	0,9339	0,9538	0,9347	0,9348	0,9056	0,8965	0,3951	0,7958
583	0,9217	0,9132	0,8949	0,9832	0,9992	0,9892	0,7957	0,2851
584	0,9632	0,9980	0,9780	0,9781	0,8451	0,8366	0,8290	0,8300
585	0,9527	0,9527	0,9336	0,9337	0,8532	0,8447	0,8436	0,8436
586	0,9765	0,9056	0,8875	0,9965	0,8294	0,8211	0,8290	0,9816
587	0,9856	0,9225	0,9347	0,9736	0,8460	0,8376	0,7148	0,8376
átlag	0,9788	0,9796	0,9772	0,9837	0,8721	0,8360	0,8321	0,8431

<sup>1</sup> Power – Low reológiai modell (5.1.1 melléklet)

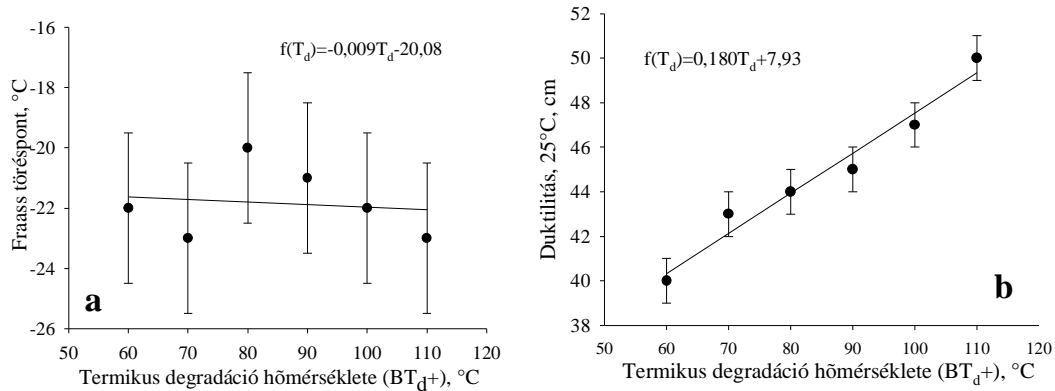
<sup>2</sup> Herschel-Bulkley reológiai modell (5.1.1 melléklet)

## 5.2 TERMIKUS DEGRADÁLÁS HŐMÉRSÉKLET HATÁSA

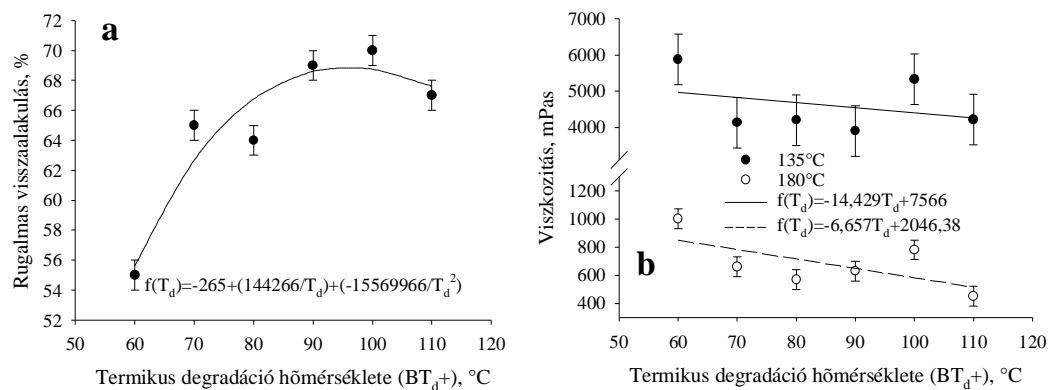
### 5.2.1 TULAJDONSÁGVÁLTOZÁSOK ELEMZÉSE



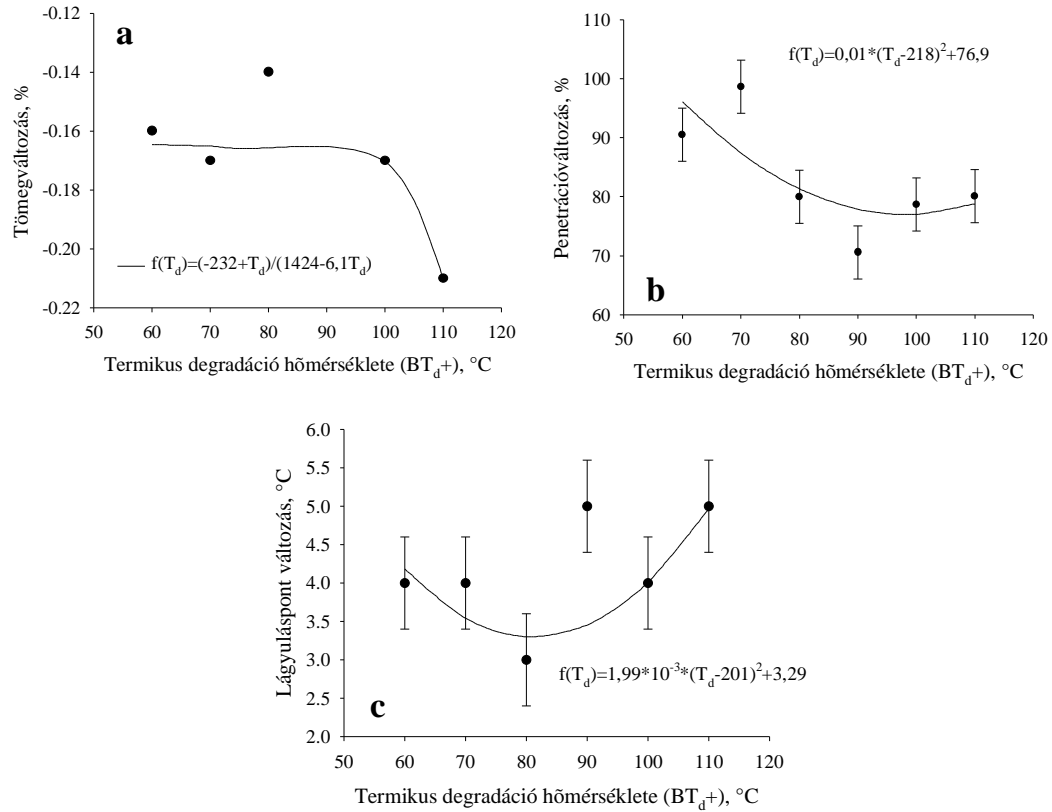
5.1. a-b ábra A lágyuláspont (a) és a 25°C-on mért penetráció (b) változása.



5.2. a-b ábra A Fraass töréspont (a) és a 25°C-on mért duktilitás (b) változása.



5.3. a-b ábra A 25°C-on mért rugalmas visszaalakulás (a) és a dinamikai viszkozitás (b) változása.



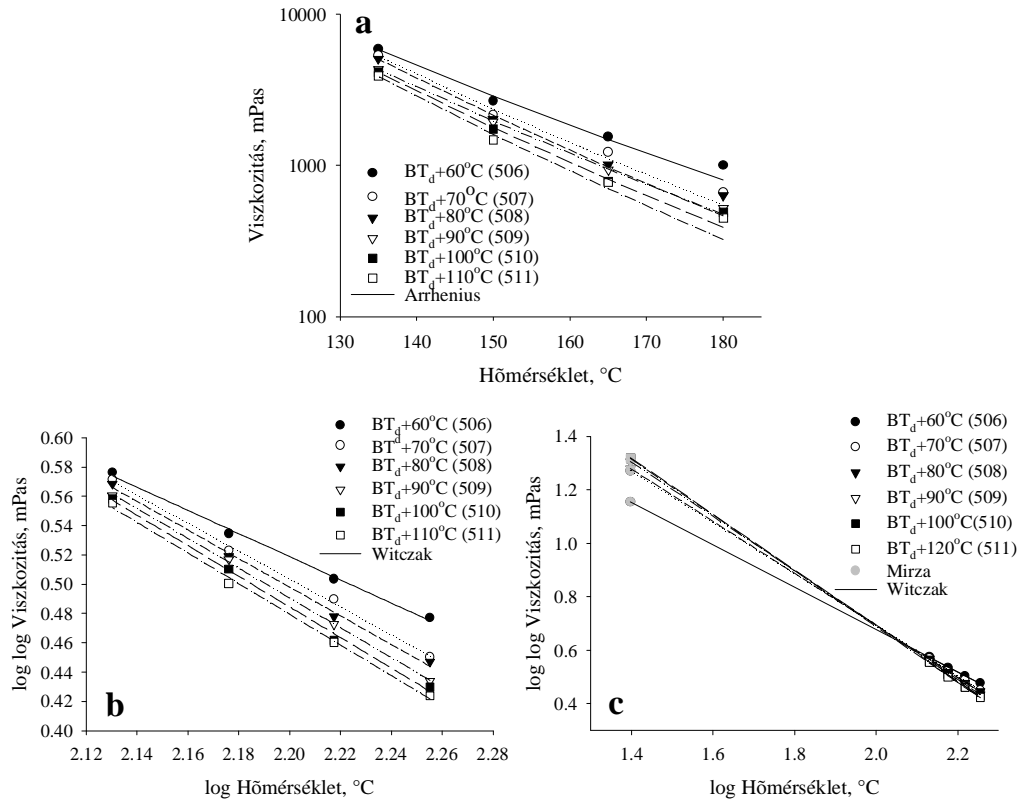
**5.4. a-c ábra** A termikus degradálás időtartamának hatása az öregítés utáni tömeg- (a), a penetráció- (b), és a lágyuláspont-változásra (c).

**5.2. táblázat** Matematikai közelítések alkalmazása a tulajdonságváltozásokra.

Tulajdonságok	Leíró egyenlet	R <sup>2</sup>
Lágyuláspont, °C	$f(T_d) = -0,197 T_d + 96,91$	0,95
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm	$f(T_d) = 0,463 T_d - 19,22$	0,85
Töréspont, Fraass szerint, °C	$f(T_d) = -0,009 T_d - 20,08$	0,99
Duktilitás 25 °C-on, cm	$f(T_d) = 0,18 T_d + 7,93$	0,98
Rugalmas visszaalakulás 25 °C-on, %	$f(T_d) = -265 + (144266 / T_d) + (-15569966 / T_d^2)$	0,89
Viszkozitás 135 °C-on, mPas	$f(T_d) = -14,429 T_d + 7566$	0,71
Viszkozitás 180 °C-on, mPas	$f(T_d) = -6,657 T_d + 2046,38$	0,78
RTFOT, tömegváltozás, %	$f(T_d) = (-232 + T_d) / (1424 - 6,1 T_d)$	0,89
RTFOT, penetráció az eredeti %-ában	$f(T_d) = 0,01 \cdot (T_d - 218)^2 + 76,9$	0,56
RTFOT, lágyuláspontnövekedés, °C*	$f(T_d) = 1,99 \cdot 10^{-3} \cdot (T_d - 201)^2 + 3,29$	0,83

ahol, R<sup>2</sup> a korrelációs együttható, T<sub>d</sub> a termikus degradálás hőmérséklete: BT<sub>d</sub>+60- BT<sub>d</sub>+110°C.

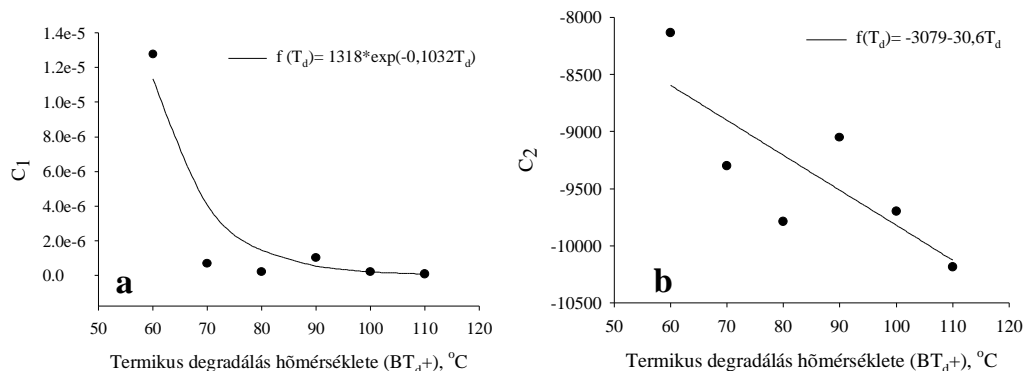
**5.2.2 VISZKOZITÁS-HŐMÉRSÉKLET KARAKTERISZTIKA ELEMZÉSE**



**5.5. a-c ábra** Az Arrhenius (a), a Witczak (b) és a Mirza (c) modellek alkalmazása a hőmérséklet-viszkózitás karakterisztikára.

**5.3. táblázat** Az Arrhenius, a Witczak, a Mirza modellek, és a lineáris összefüggés együtthatóinak változásai.

Minta jele	506	507	508	509	510	511
Termikus degradáció hőm., °C	$BT_d+60$	$BT_d+70$	$BT_d+80$	$BT_d+90$	$BT_d+100$	$BT_d+110$
$R^2$ (Arrhenius)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
$c_1$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$6,66 \cdot 10^{-7}$	$1,91 \cdot 10^{-7}$	$9,99 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$5,55 \cdot 10^{-8}$
$c_2$	-8134	-9299	-9789	-9051	-9698	-10186
$R^2$ (lineáris)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
b	-6,1395	-7,1459	-7,2629	-7,3954	-7,5229	-7,4620
m	16,8205	18,9259	19,1429	19,3831	19,6209	19,4518
$R^2$ (Witczak)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
A	2,2600	2,6014	2,6478	2,7297	2,7822	2,7811
VTS	-0,7915	-0,9536	-0,9772	-1,0177	-1,0444	-1,0462
$R^2$ (Mirza)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
$m_1$	13,1212	14,6159	14,7374	15,2079	15,4051	15,3688
$m_2$	0,8033	0,0217	-0,0365	-0,1800	-0,2960	-0,2702
$m_3$	0,8135	1,2211	1,2486	1,2685	1,3358	1,3188



**5.6. a-b ábra** Az Arrhenius egyenlet együtthatóinak változása a termikus degradálás hőmérsékletének függvényében.

$$\eta = a \cdot \exp(-b \cdot T_d) \cdot \exp\left(\frac{-c \cdot T_d - d}{T_v}\right) \quad (5.12.)$$

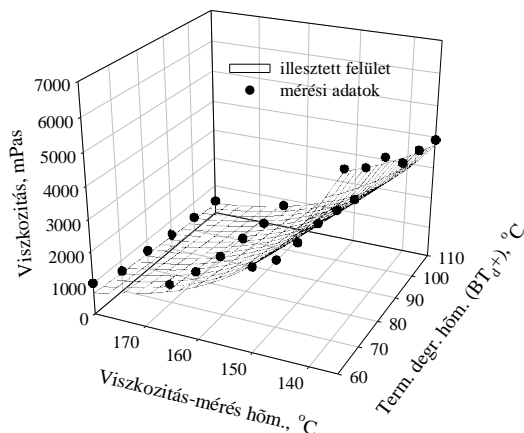
ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $T_d$  termikus degradálás hőmérséklete (K),  $T_v$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  paraméterek értékei pedig az 5.3. táblázatban találhatók.

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás: 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá ugyanazon alapanyagok, összetétel használata (5.11 melléklet).

**5.4. táblázat** Az 5.12. összefüggés paraméterei.

Együttható jele	a	b	c	d
Eredeti paraméterek	1318	0,1032	-30,6	3079
$R^2$ (eredeti paraméterek)			0,53	
Optimalizált paraméterek	$4,6178 \cdot 10^{-5}$	-0,0203	4,5543	8287,7953
$R^2$ (optimalizált paraméterek)			0,99	

ahol, az optimalizált paraméterek alkalmazása esetén  $135^\circ\text{C}$ -on  $\pm 50\text{mPas}$ ,  $150^\circ\text{C}$ -on  $\pm 65\text{mPas}$ ,  $165^\circ\text{C}$ -on  $\pm 40\text{mPas}$ ,  $180^\circ\text{C}$ -on  $\pm 60\text{mPas}$ -os pontossággal becsülhetők az értékek.



**5.7. ábra** A termikus degradálás hőmérsékletének hatására bekövetkező viszkozitás-változások leírása az 5.12. egyenlettel, optimalizált paraméterek alkalmazása esetén ( $R^2=0,99$ ).

**5.5. táblázat** A mért és az 5.12. egyenlettel számított viszkozitás értékek változása a termikus degradálás hőmérsékletének függvényében.

$T_d, ^\circ\text{C}$ $\eta$ mért	Viszkozitás-mérés hőmérséklete, $^\circ\text{C}$			
	135	150	165	180
180	5880	2658	1541	1000
190	5330	2158	1225	660
200	5050	2005	1010	630
210	4310	1940	930	520
220	4130	1730	785	490
230	3900	1465	770	450
$\eta$ számított				
180	5817	2717	1328	690
190	5298	2475	1212	628
200	4825	2254	1105	572
210	4394	2053	1007	521
220	4002	1869	917	475
230	3645	1703	836	432

$$T_d = -\left(\ln \frac{\eta}{a} + \frac{d}{T_v}\right) / \left(b + \frac{c}{T_v}\right) \quad (5.13.)$$

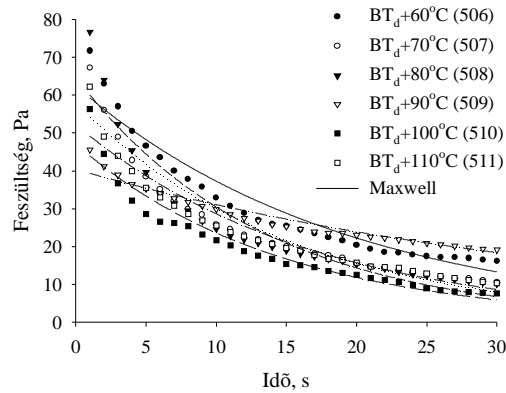
ahol,  $T_d$  termikus degradálás hőmérséklete (K),  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $T_v$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $a, d, c, d$  konstansok értékei pedig ugyanazok, mint az 5.12. összefüggés esetén.

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás: 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá ugyanazon alapanyagok, összetétel használata (5.11 melléklet).

**5.6. táblázat** A termikus degradálás szükséges hőmérsékletének becslése a viszkozitás ismeretében,  $T=135-180^\circ\text{C}$  hőmérséklet-tartományban.

$T_d, ^\circ\text{C}$	Viszkozitás-mérés hőmérséklete, $^\circ\text{C}$							
	135	140	150	160	165	170	175	180
$BT_d+60$	5859	4472	2656	1616	1271	1005	799	639
$BT_d+65$	5597	4269	2532	1539	1210	956	760	607
$BT_d+70$	5346	4075	2414	1465	1151	909	722	577
$BT_d+75$	5107	3891	2302	1395	1096	865	687	548
$BT_d+80$	4879	3714	2194	1328	1043	823	653	520
$BT_d+85$	4660	3545	2092	1265	992	782	620	494
$BT_d+90$	4452	3385	1995	1204	944	744	590	470
$BT_d+95$	4253	3231	1902	1147	898	708	560	446
$BT_d+100$	4063	3084	1813	1092	855	673	533	424
$BT_d+105$	3881	2944	1728	1040	814	640	506	403
$BT_d+110$	3707	2811	1648	990	774	609	481	382

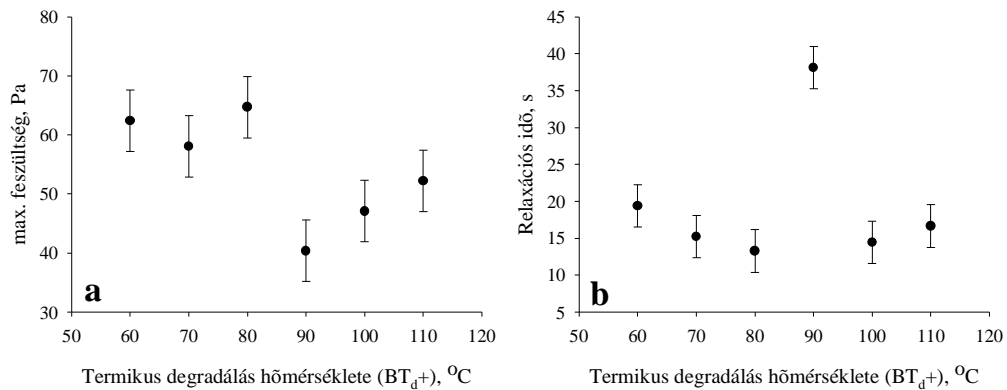
### 5.2.3 A RUGALMAS VISSZACSAVARODÁS ELEMZÉSE



5.8. ábra A rugalmas visszacsavarodás változása a termikus degradálás hőmérsékletének függvényében.

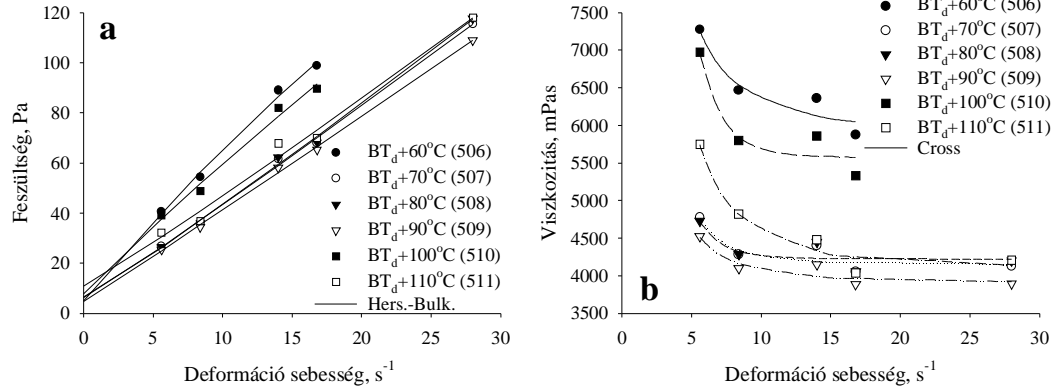
5.7. táblázat A Maxwell modell együtthatóinak változásai.

Minta jele	506	507	508	509	510	511
Termikus degradáció hőmérséklete, °C	BT <sub>d</sub> +60	BT <sub>d</sub> +70	BT <sub>d</sub> +80	BT <sub>d</sub> +90	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +110
R <sup>2</sup>	0,97	0,97	0,95	0,97	0,97	0,97
Relaxációs idő (T <sub>M</sub> ), s	19,39	15,22	13,26	38,11	14,46	16,65
Max. feszültség (σ <sub>0</sub> ), Pa	62,43	58,05	64,73	40,36	47,09	52,20



5.9. a-b ábra A Maxwell modell paramétereinek változása a termikus degradálás hőmérsékletének függvényében.

### 5.2.4 FOLYÁS ÉS VISZKOZITÁS-GÖRBÉK ELEMZÉSE



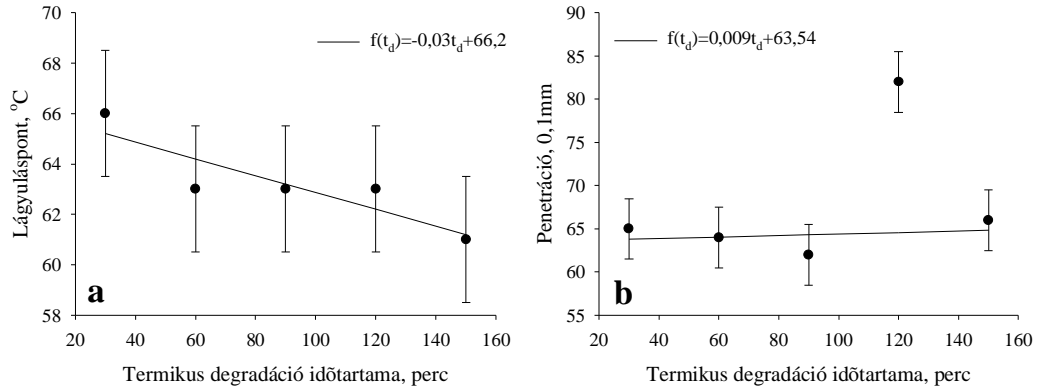
5.10. a-b ábra. Folyás- és viszkozitás-görbék változása a termikus degradálás hőmérsékletének függvényében,  $T=135^{\circ}\text{C}$ -on.

5.8. táblázat A Herschel-Bulkley és a Cross modellek együtthatóinak változásai.

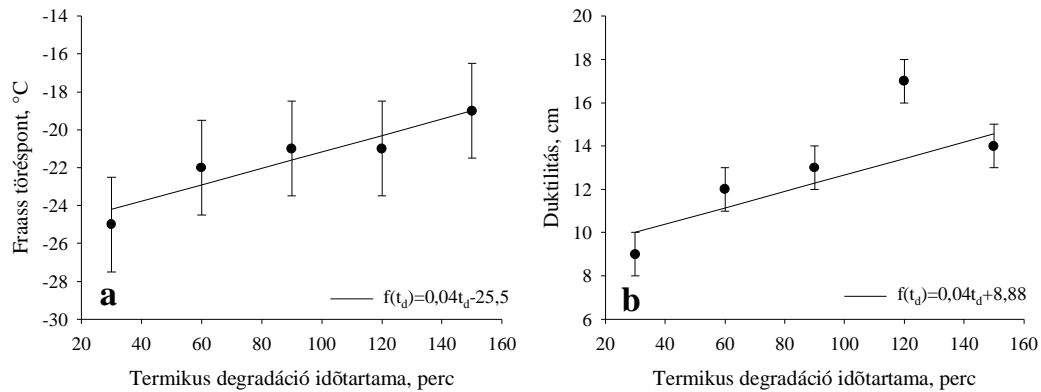
Minta jele	506	507	508	509	510	511
Termikus degradáció hőm., $^{\circ}\text{C}$	$\text{BT}_d+60$	$\text{BT}_d+70$	$\text{BT}_d+80$	$\text{BT}_d+90$	$\text{BT}_d+100$	$\text{BT}_d+110$
$R^2$ (Herschel-Bulkley)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
Folyáshatár ( $\sigma_0$ ), Pa	4,99	6,24	6,47	4,73	7,72	10,92
Konzisztencia (K), Pa.s	11,75	3,30	3,13	3,51	6,03	3,15
Folyási index (n)	0,78	1,05	1,07	1,02	0,93	1,06
$R^2$ (Cross)	0,90	0,89	0,84	0,93	0,95	0,95
0 deformáció seb.-hez tartozó viszk., Pas	59,10	32,50	36,50	30,80	37,20	19,30
$\infty$ deformáció seb.-hez tartozó viszk., $\square$ Pas	5,84	4,15	4,22	3,89	5,55	4,10
Cross állandó (C)	1,37	0,64	0,50	1,08	0,38	0,47
Anyagi állandó ( $m_C$ )	1,80	3,00	4,00	2,10	4,00	2,17

## 5.3 TERMIKUS DEGRADÁLÁS IDŐTARTAMÁNAK HATÁSA

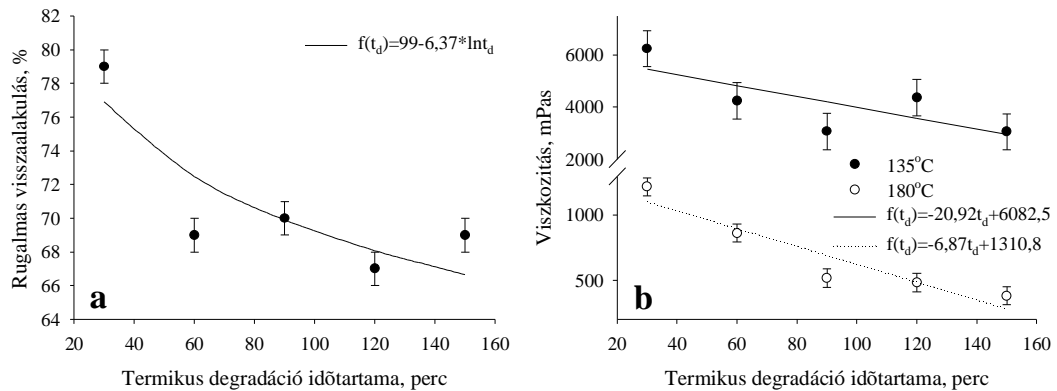
### 5.3.1 TULAJDONSÁGVÁLTOZÁSOK ELEMZÉSE



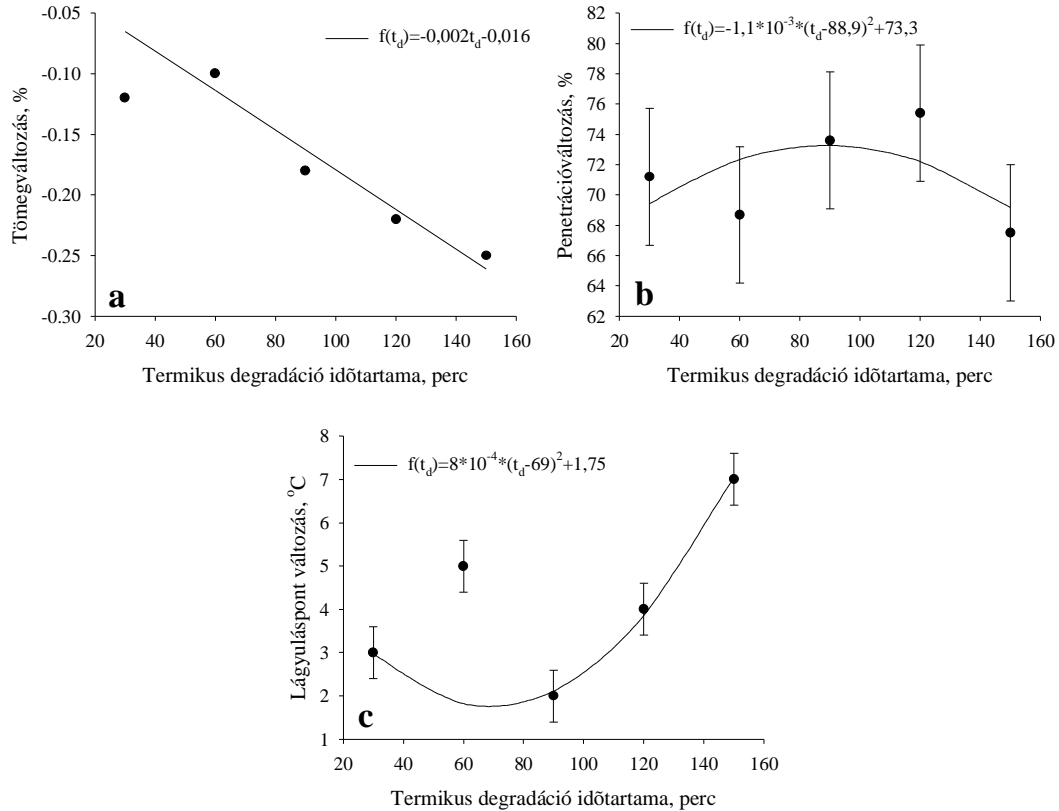
5.11. a-b ábra A lágyuláspont (a) és a 25°C-on mért penetráció (b) változása.



5.12. a-b ábra A Fraass töréspont (a) és a 25°C-on mért duktilitás (b) változása.



5.13. a-b ábra A 25°C-on mért rugalmas visszaalakulás (a) és a dinamikai viszkozitás (b) változása.



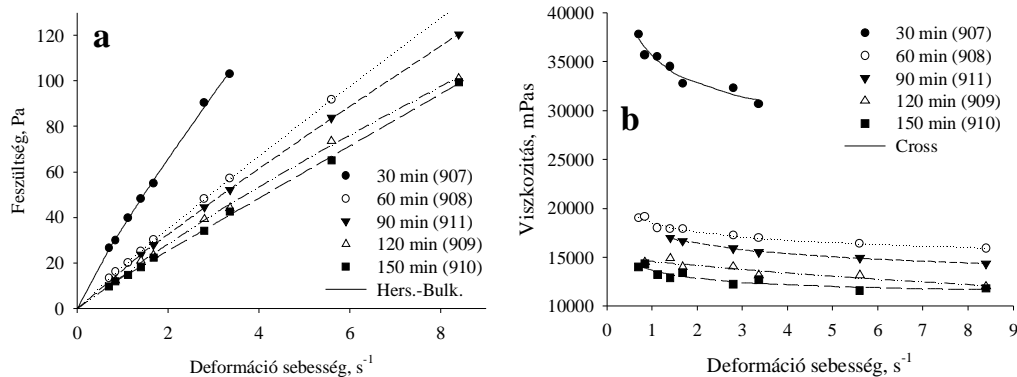
**5.14. a-c ábra** A termikus degradálás időtartamának hatása az öregítés utáni tömeg- (a), a penetráció- (b), és a lágyuláspont-változásra (c).

**5.9. táblázat** Matematikai közelítések alkalmazása a tulajdonságváltozásokra.

Tulajdonságok	Leíró egyenlet	R <sup>2</sup>
Lágyuláspont, °C	$f(t_d) = -0,03 t_d + 66,2$	0,99
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm	$f(t_d) = 0,009 t_d + 63,54$	0,98
Töréspont, Fraass szerint, °C	$f(t_d) = 0,04 t_d - 25,5$	0,99
Duktilitás 25 °C-on, cm	$f(t_d) = 0,04 t_d + 8,88$	0,82
Rugalmas visszaalakulás 25 °C-on, %	$f(t_d) = 99 - 6,37 \cdot \ln t_d$	0,78
Viszkozitás 135 °C-on, mPas	$f(t_d) = -20,92 t_d + 6082$	0,81
Viszkozitás 180 °C-on, mPas	$f(t_d) = -6,87 t_d + 1310,8$	0,89
RTFOT, tömegváltozás, %	$f(t_d) = -0,002 t_d - 0,016$	0,95
RTFOT, penetráció az eredeti %-ában	$f(t_d) = -1,1 \cdot 10^{-3} \cdot (t_d - 88,9)^2 + 73,3$	0,99
RTFOT, lágyuláspontnövekedés, °C	$f(t_d) = 8 \cdot 10^{-4} \cdot (t_d - 69)^2 + 1,75$	0,99

ahol, R<sup>2</sup> a korrelációs együttható, t<sub>d</sub> a termikus degradálás időtartama (30-150 perc).

### 5.3.2 FOLYÁS ÉS VISZKOZITÁS-GÖRBÉK ELEMZÉSE

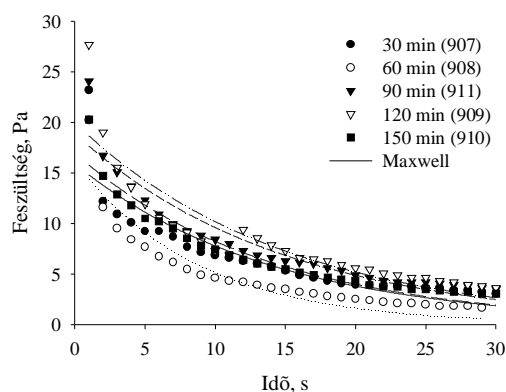


5.15. a-b ábra Folyás (a) és viszkozitás-görbék (b) változása a degradálási időtartam függvényében,  $T=110^{\circ}\text{C}$ -on.

5.10. táblázat A Herschel-Bulkley és Cross modellek együtthatóinak változásai.

Minta jele	907	908	911	909	910
Termikus degradálás időtartama, perc	30	60	90	120	150
$R^2$ (Herschel-Bulkley)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
Folyáshatár ( $\sigma_0$ ), Pa	0,09	0,03	0,01	0,01	0,03
Konzisztencia ( $K_1$ ), Pa.s	35,75	18,55	18,45	17,48	11,90
Folyási index (n)	0,88	0,93	0,91	0,95	0,99
$R^2$ (Cross)	0,97	0,98	0,99	0,94	0,93
0 deformáció seb.-hez tartozó viszk., Pas	56,29	27,82	25,45	15,07	18,94
$\infty$ deformáció seb.-hez tartozó viszk., Pas	26,87	13,42	10,93	4,97	10,93
Cross állandó (C)	3,08	3,87	1,47	0,05	2,39
Anyagi állandó ( $m_C$ )	0,76	0,44	0,47	0,99	0,75

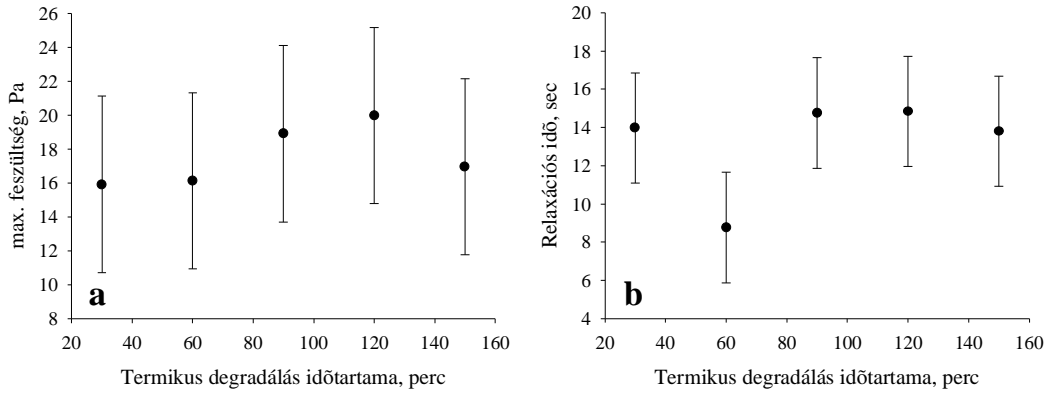
### 5.3.3 RUGALMAS VISSZACSAVARODÁS ELEMZÉSE



5.16. ábra A termikus degradálás időtartamának hatása a rugalmas visszacsavarodásra.

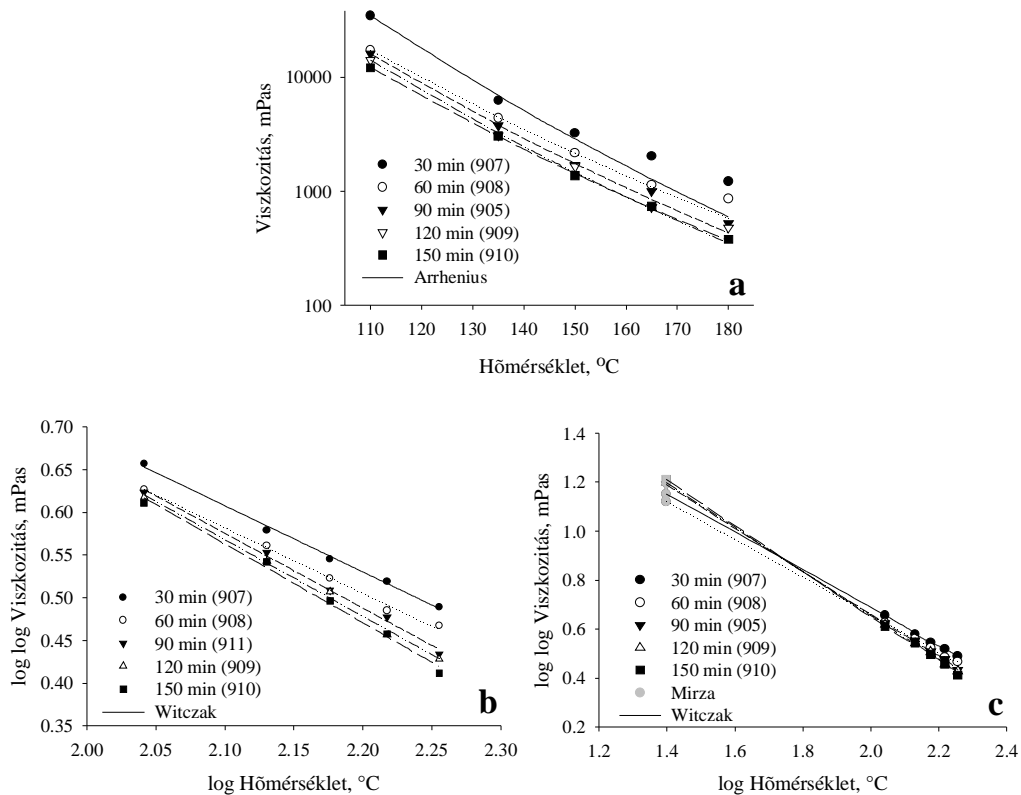
**5.11. táblázat** A Maxwell modell együtthatóinak változásai.

Minta jele	907	908	911	909	910
Termikus degradálás időtartama, perc	30	60	90	120	150
R <sup>2</sup>	0,87	0,92	0,95	0,93	0,96
Max. feszültség ( $\sigma_0$ ), Pa	15,91	16,13	18,90	19,98	16,96
Relaxációs idő ( $T_M$ ), s	13,98	8,76	14,75	14,84	13,80



**5.17. a-b ábra** A maximális feszültség (a) és a relaxációs idő változása (b) a termikus degradálás időtartamának függvényében.

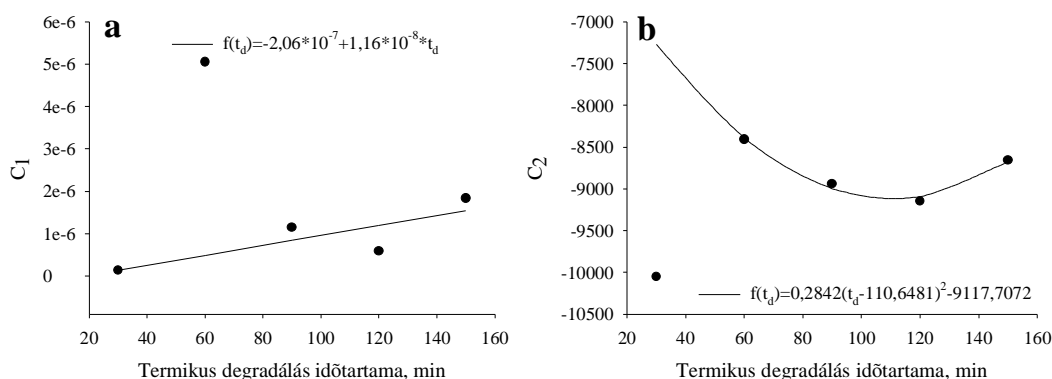
**5.3.4 VISZKOZITÁS-HŐMÉRSÉKLET KARAKTERISZTIKA ELEMZÉSE**



**5.18. a-c ábra** Az Arrhenius (a), a Witzak (b) és a Mirza (c) modellek alkalmazása a hőmérséklet-viszkózitás karakterisztikára.

**5.12. táblázat** Az Arrhenius, a Witczak, a Mirza modellek, és a lineáris összefüggés együtthatóinak változásai.

Minta jele	907	908	911	909	910
Termikus degradálás időtartama, perc	30	60	90	120	150
R <sup>2</sup> (Arrhenius)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
c <sub>1</sub>	1,38·10 <sup>-7</sup>	5,05·10 <sup>-6</sup>	1,15·10 <sup>-6</sup>	5,94·10 <sup>-7</sup>	1,84·10 <sup>-6</sup>
c <sub>2</sub>	-10052	-8407	-8942	-9148	-8659
R <sup>2</sup> (lineáris)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
m	-6,9369	-6,9713	-6,9084	-6,9551	-7,0133
b	18,2265	17,0123	18,2942	18,3301	18,4082
R <sup>2</sup> (Witczak)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
A	2,2352	2,1965	2,4139	2,4517	2,5020
VTS	-0,7750	-0,7688	-0,8755	-0,8970	-0,9234
R <sup>2</sup> (Mirza)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
m <sub>1</sub>	13,090	12,769	13,509	13,693	13,788
m <sub>2</sub>	0,831	1,004	0,581	0,592	0,453
m <sub>3</sub>	0,792	0,699	0,941	0,876	0,997



**5.19. a-b ábra** Az Arrhenius egyenlet együtthatóinak változásai a termikus degradálás időtartamának függvényében.

$$\eta = (a + b \cdot t_d) \cdot \exp\left(\frac{c - d \cdot (t_d - e)^2}{T_v}\right) \quad (5.14.)$$

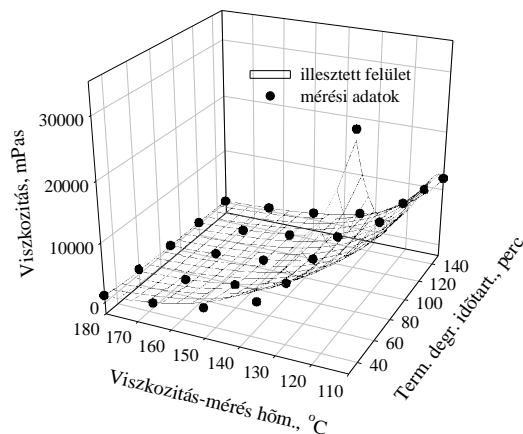
ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $t_d$  termikus degradálás időtartama (perc),  $T_v$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  állandók (5.13. táblázat)

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d + 100^\circ\text{C}$ , mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n + 60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá ugyanazon alapanyagok, összetétel használata (5. 11 melléklet).

**5.13. táblázat** Az 5.14. összefüggés paramétereit.

Együttható jele	a	b	c	d	e
Eredeti paraméterek	-2,06·10 <sup>-7</sup>	1,16·10 <sup>-8</sup>	9117,7072	0,2842	110,6481
R <sup>2</sup> (eredeti paraméterek)			0,38		
Opt. paraméterek	-6,1017·10 <sup>-8</sup>	9,9675·10 <sup>-6</sup>	-0,0955	68,6333	-8333,0932
R <sup>2</sup> (opt. paraméterek)			0,99		

ahol, az optimalizált paraméterek alkalmazása esetén 135°C-on ±50mPas, 150 °C -on ±65mPas, 165°C-on ±40mPas, 180 °C-on ±60mPas -os pontossággal becsülhetők az értékek.



**5.20. ábra** A termikus degradálás időtartamának hatására bekövetkező viszkozitás-változások leírása a 5.14. egyenlettel ( $R^2=0,99$ ).

**5.14. táblázat** A mért és az 5.14. egyenlettel számított viszkozitás értékek változása a termikus degradálás időtartamának függvényében.

$\eta$ mért $t_d$ , perc	viszkozitás-mérés hőmérséklete				
	110	135	150	165	180
30	34500	6250	3230	2025	1220
60	17250	4380	2160	1135	860
90	15900	3750	1685	1000	520
120	14050	3080	1640	725	480
150	12100	3050	1370	740	380
$\eta$ számított					
30	27404	9144	5037	2890	1720
60	22121	7419	4098	2358	1407
90	17153	5790	3209	1852	1109
120	12689	4316	2402	1392	836
150	8854	3038	1700	989	597

$$W(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} \cdot n^{n-2}}{(n-1)!} \cdot x^n \quad (5.15.)$$

ahol,  $W$  a Lambert féle függvény,  $n$  természetes szám,  $x$  valós szám.

$$t_d = e + \left[ W\left(\frac{d \cdot \eta}{b \cdot T_V}\right) - \left[ c - \ln\left(\frac{\eta}{a + b \cdot d}\right) \cdot T_V \right]^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.16.)$$

ahol,  $t_d$  termikus degradálás időtartama (perc),  $W$  a Lambert féle  $W$  függvény,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $T_V$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $a, d, c, d, e$  konstansok értékei pedig ugyanazok, mint az 5.14. összefüggés esetén.

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá ugyanazon alapanyagok, összetétel használata (5.11 melléklet).

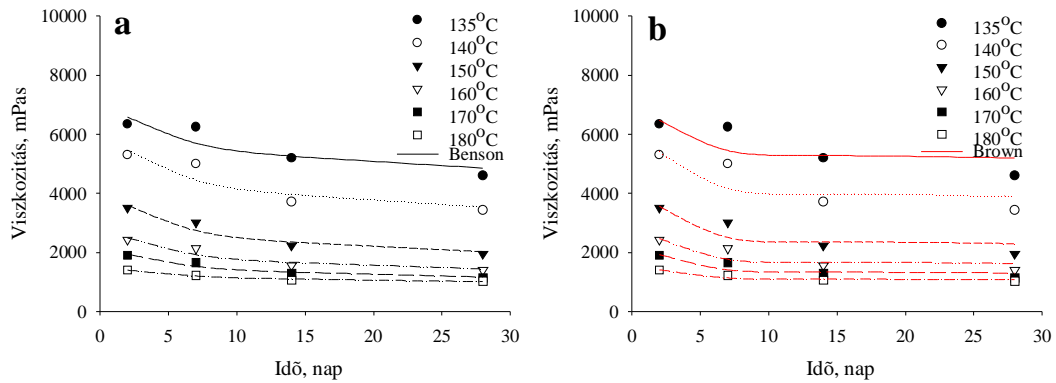
**5.15.táblázat** A termikus degradálás szükséges időtartamának becslése a viszkozitás ismeretében, T=110-145°C hőmérséklet-tartományban.

t <sub>d</sub> , perc	Viszkozitás-mérés hőmérséklete, °C							
	110	115	120	125	130	135	140	145
30	32940	24772	18765	14314	10993	8497	6608	5171
35	28974	21815	16544	12634	9713	7515	5851	4583
40	25766	19419	14741	11268	8670	6715	5233	4102
45	23163	17472	13274	10154	7820	6060	4726	3708
50	21046	15885	12077	9244	7123	5524	4311	3384
55	19324	14594	11100	8501	6554	5085	3970	3117
60	17928	13544	10305	7895	6089	4726	3690	2899
70	15903	12017	9145	7008	5406	4196	3278	2575
75	15197	11482	8737	6695	5163	4008	3130	2459
80	14657	11071	8422	6451	4975	3860	3014	2367
85	14263	10768	8188	6270	4832	3748	2926	2297
90	13996	10560	8026	6141	4731	3668	2861	2245
100	13786	10384	7879	6019	4630	3584	2791	2187
105	13817	10396	7879	6014	4621	3573	2780	2177
110	13918	10460	7918	6036	4632	3578	2781	2175
115	14071	10560	7983	6077	4658	3593	2790	2179
120	14251	10678	8060	6126	4689	3612	2800	2184
125	14419	10785	8127	6168	4713	3625	2806	2185
130	14522	10841	8154	6177	4712	3618	2796	2174
135	14475	10785	8095	6121	4660	3571	2755	2138
140	14156	10524	7882	5947	4518	3456	2661	2061
145	13375	9919	7413	5580	4230	3229	2481	1918
150	11846	8763	6533	4906	3710	2826	2166	1671

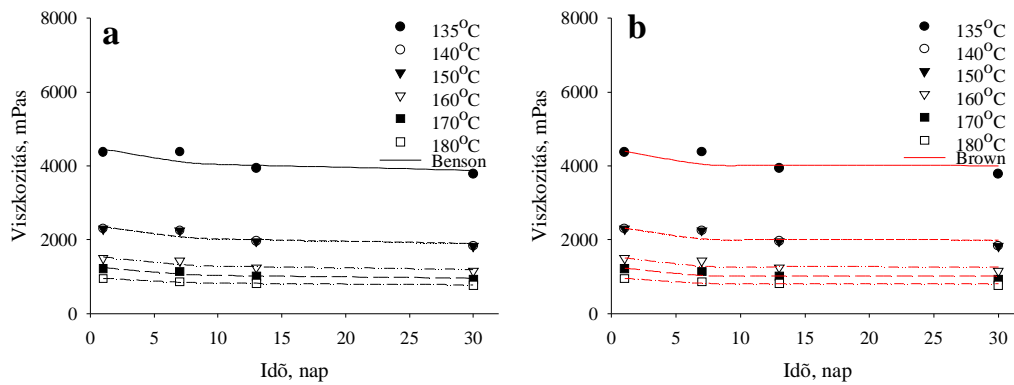
**5.16.táblázat** A termikus degradálás szükséges időtartamának becslése a viszkozitás ismeretében, T=150-180°C hőmérséklet-tartományban.

t <sub>d</sub> , perc	Viszkozitás-mérés hőmérséklete, °C						
	150	155	160	165	170	175	180
30	4070	3221	2563	2050	1648	1331	1080
35	3610	2860	2278	1824	1467	1186	964
40	3234	2564	2044	1638	1319	1067	867
45	2925	2321	1851	1484	1196	968	788
50	2671	2120	1692	1357	1094	886	721
55	2462	1955	1561	1253	1010	819	667
60	2290	1819	1453	1166	941	763	621
70	2035	1617	1291	1037	837	678	552
75	1943	1543	1233	990	798	647	527
80	1870	1485	1186	952	768	622	507
85	1814	1440	1149	922	744	603	490
90	1772	1406	1122	900	725	587	478
100	1724	1366	1088	872	702	567	461
105	1714	1357	1080	864	695	562	456
110	1711	1353	1076	860	691	558	453
115	1712	1352	1074	858	688	555	450
120	1714	1352	1073	856	686	553	447
125	1712	1349	1069	851	681	548	443
130	1700	1338	1058	842	673	541	436
135	1670	1311	1036	822	656	527	424
140	1607	1259	993	787	627	502	404
145	1492	1167	918	727	578	462	371
150	1297	1013	795	628	498	398	319

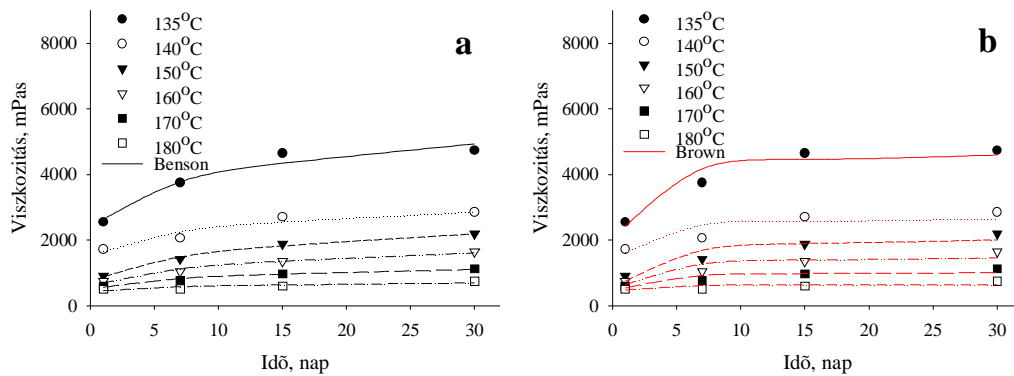
### 5.3.5 TÁROLÁS HATÁSÁRA BEKÖVETKEZŐ VISZKOZITÁS-VÁLTOZÁS ELEMZÉSE



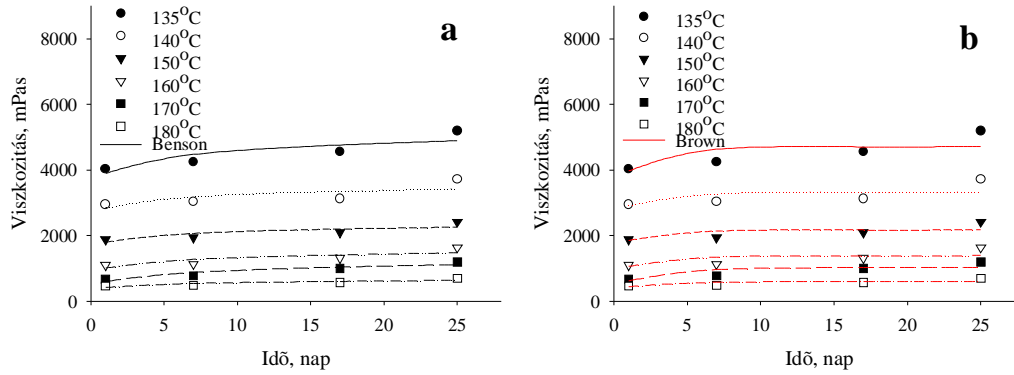
5.21. a-b ábra Benson (a) és Brown (b) modellek alkalmazása a viszkozitás időbeni változására 30 perc termikus degradálási időtartam esetén (907).



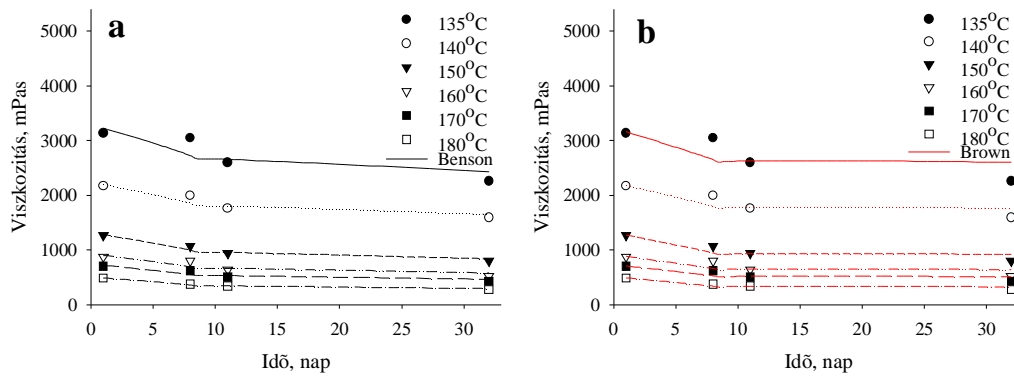
5.22. a-b ábra Benson (a) és Brown (b) modellek alkalmazása a viszkozitás időbeni változására 60 perc termikus degradálási időtartam esetén (908).



5.23. a-b ábra Benson (a) és Brown (b) modellek alkalmazása a viszkozitás időbeni változására 90 perc termikus degradálási időtartam esetén (905).



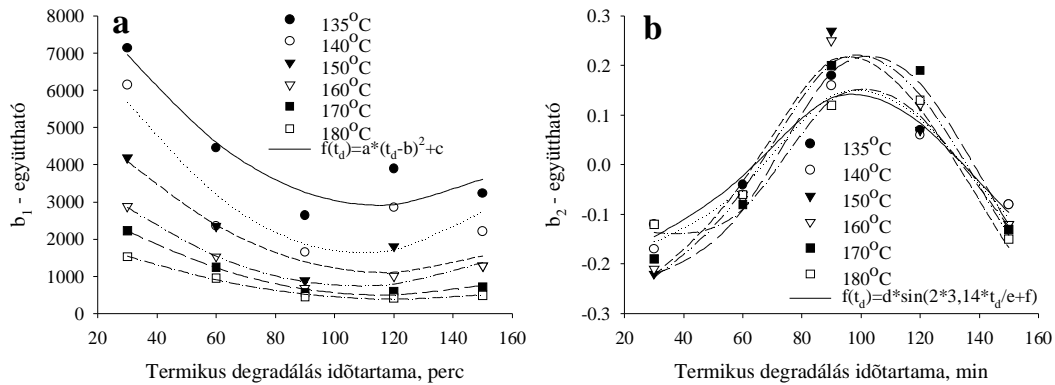
**5.24. a-b ábra** Benson (a) és Brown (b) modellek alkalmazása a viszkozitás időbeni változására 120 perc termikus degradálási időtartam esetén (909).



**5.25. a-b ábra** Benson (a) és Brown (b) modellek alkalmazása a viszkozitás időbeni változására 150 perc termikus degradálási időtartam esetén (910).

**5.17. táblázat** A Benson modell együtthatóinak változásai.

Termikus degradálás időtartama: 30 perc		907					
Viszkozitás-mérés hőmérséklete, °C		135	140	150	160	170	180
R <sup>2</sup>		0,80	0,84	0,93	0,91	0,94	0,97
b <sub>1</sub>		7137	6151	4187	2882	2222	1527
b <sub>2</sub>		-0,12	-0,17	-0,22	-0,21	-0,19	-0,12
Termikus degradálás időtartama: 60 perc		908					
Viszkozitás-mérés hőmérséklete, °C		135	140	150	160	170	180
R <sup>2</sup>		0,67	0,76	0,76	0,82	0,87	0,98
b <sub>1</sub>		4457	2354	2354	1533	1244	955
b <sub>2</sub>		-0,04	-0,06	-0,06	-0,07	-0,08	-0,06
Termikus degradálás időtartama: 90 perc		905					
Viszkozitás-mérés hőmérséklete, °C		135	140	150	160	170	180
R <sup>2</sup>		0,95	0,92	0,99	0,98	0,97	0,74
b <sub>1</sub>		2637	1650	885	693	564	456
b <sub>2</sub>		0,18	0,16	0,27	0,25	0,20	0,12
Termikus degradálás időtartama: 120 perc		909					
Viszkozitás-mérés hőmérséklete, °C		135	140	150	160	170	180
R <sup>2</sup>		0,74	0,53	0,67	0,65	0,87	0,71
b <sub>1</sub>		3899	2850	1807	1012	605	423
b <sub>2</sub>		0,07	0,06	0,07	0,12	0,19	0,13
Termikus degradálás időtartama: 150 perc		910					
Viszkozitás-mérés hőmérséklete, °C		135	140	150	160	170	180
R <sup>2</sup>		0,70	0,86	0,94	0,79	0,84	0,98
b <sub>1</sub>		3232	2208	1285	1285	721	493
b <sub>2</sub>		-0,08	-0,08	-0,12	-0,12	-0,13	-0,15



**5.26. a-b ábra** A Benson modell együtthatóinak változása a termikus degradálás időtartamának függvényében.

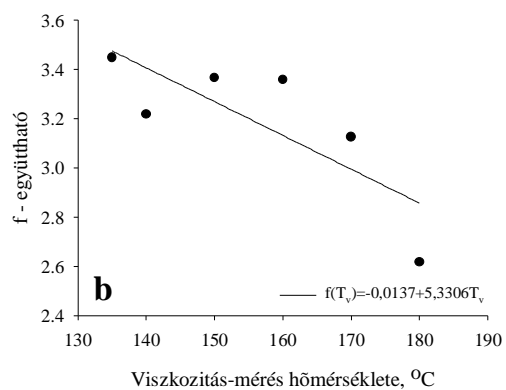
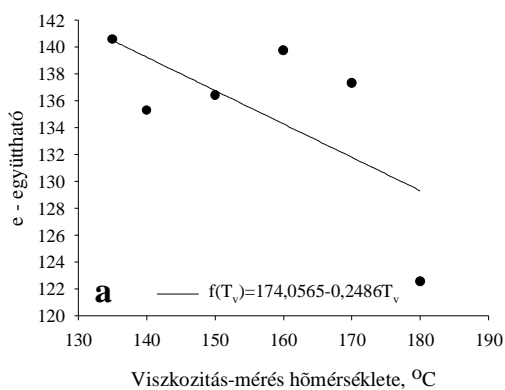
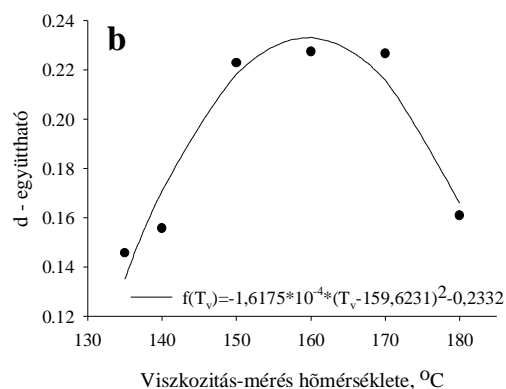
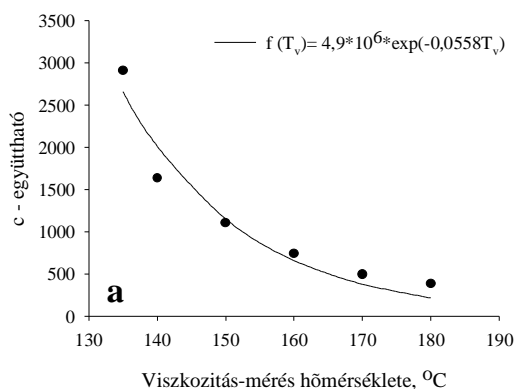
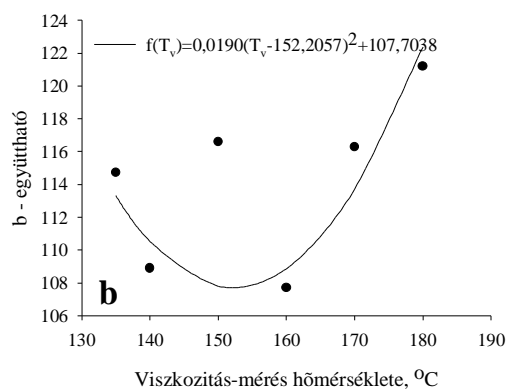
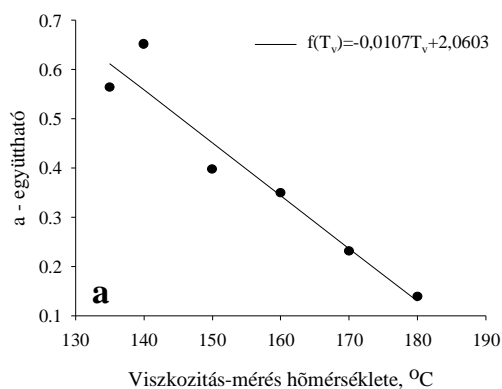
$$\eta = (a \cdot (t_d - b)^2 + c) \cdot t^{d \cdot \sin(2\pi \cdot t_d / e + f)} \quad (5.17.)$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $t_d$  a termikus degradálás időtartama (30-150 perc),  $t$  az eltelt idő (nap),  $a, b, c, d, e, f$  paraméterek értékei pedig az 5.18 táblázatban találhatóak.

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d + 100^\circ\text{C}$ , mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n + 60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá ugyanazon alapanyagok, összetétel használata (5.11 melléklet).

**5.18. táblázat** Az 5.17. egyenlet együtthatóinak változása a hőmérséklet függvényében.

Hőmérséklet, °C	135	140	150	160	170	180
a	0,56	0,65	0,40	0,35	0,23	0,14
b	115	109	117	108	116	121
c	2912	1636	1106	742	496	386
d	0,1457	0,1557	0,2230	0,2274	0,2267	0,1609
e	140,5866	135,3054	136,4080	139,7536	137,3089	122,5385
f	3,4480	3,2189	3,3670	3,3593	3,1266	2,6175
R <sup>2</sup>	0,71	0,80	0,72	0,65	0,77	0,93

**5.27. a-f ábra** Az 5.17. egyenlet együtthatóinak változása a viszkózitás-mérés hőmérsékletének függvényében

$$\eta = ((g + h \cdot T_V) \cdot (d_I - (i \cdot (T_V - j)^2 + k))^2 + (l \cdot \exp(-m \cdot T_V))) \cdot t^{(n \cdot (T_V - o)^2 + p) \cdot \sin(2\pi \cdot d_I / (q + r \cdot t_d)) + (s + u \cdot t_d)} \quad (5.18.)$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $t_d$  a termikus degradálás ideje, (30-150 min),  $T_V$  a viszkozitásmérés hőmérséklete (135-180 °C),  $t$  a tárolási idő (1-30 nap),  $g, h, i, j, k, l, m, n, o, p, q, r, s, u$  pedig állandók (5.19. táblázat).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá azonos összetétel (5.11 melléklet).

**5.19. táblázat** Az 5.18. összefüggés paramétereit.

Együttható jele	Paraméterek
g	2,0603
h	-0,0107
i	0,0190
j	152,2057
k	107,7038
l	4937362,9490
m	0,0558
n	$-1,6175 \cdot 10^{-4}$
o	159,6231
p	0,2332
q	174,0565
r	-0,2486
s	5,3306
u	-0,0137

**5.20. táblázat** A viszkozitás időbeni változásának becslése az 5.18. egyenlettel.

Viszkozitásmérés hőmérséklete, °C	135				
Termikus degradálás időtartama, perc	30	60	90	120	150
Viszkozitás, 1 nap tárolás után (mért), mPas	6350	4370	2550	4030	3138
Viszkozitás, 7 nap tárolás után (mért), mPas	6250	4380	3750	4250	3050
Viszkozitás, 15 nap tárolás után (mért), mPas	5190	3940	4650	4560	2600
Viszkozitás, 30 nap tárolás után (mért), mPas	4600	3780	4735	5190	2261
Viszkozitás, 1 nap tárolás után (számított), mPas	6918	4393	2977	2670	3470
Viszkozitás, 7 nap tárolás után (számított), mPas	5327	4259	3812	3081	2893
Viszkozitás, 15 nap tárolás után (számított), mPas	4809	4207	4200	3260	2694
Viszkozitás, 30 nap tárolás után (számított), mPas	4381	4160	4586	3431	2525
Viszkozitásmérés hőmérséklete, °C	140				
Termikus degradálás időtartama, perc	30	60	90	120	150
Viszkozitás, 1 nap tárolás után (mért), mPas	5300	2300	1720	2950	2171
Viszkozitás, 7 nap tárolás után (mért), mPas	5000	2250	2062	3040	2000
Viszkozitás, 15 nap tárolás után (mért), mPas	3710	1960	2708	3120	1764
Viszkozitás, 30 nap tárolás után (mért), mPas	3430	1830	2850	3720	1592
Viszkozitás, 1 nap tárolás után (számított), mPas	5646	3435	2236	2049	2875
Viszkozitás, 7 nap tárolás után (számított), mPas	4050	3254	3045	2471	2288
Viszkozitás, 15 nap tárolás után (számított), mPas	3556	3186	3436	2659	2093
Viszkozitás, 30 nap tárolás után (számított), mPas	3160	3125	3836	2842	1929

Viszkozitás-mérés hőmérséklete, °C	150				
Termikus degradálás időtartama, perc	30	60	90	120	150
Viszkozitás, 1 nap tárolás után (mért), mPas	3510	2300	910	1880	1266
Viszkozitás, 7 nap tárolás után (mért), mPas	3010	2250	1425	1940	1067
Viszkozitás, 15 nap tárolás után (mért), mPas	2230	1960	1876	2100	941
Viszkozitás, 30 nap tárolás után (mért), mPas	1950	1830	2190	2420	800
Viszkozitás, 1 nap tárolás után (számított), mPas	3900	2184	1288	1212	1955
Viszkozitás, 7 nap tárolás után (számított), mPas	2552	1965	1890	1560	1467
Viszkozitás, 15 nap tárolás után (számított), mPas	2162	1886	2197	1722	1311
Viszkozitás, 30 nap tárolás után (számított), mPas	1859	1816	2518	1884	1184
Viszkozitás-mérés hőmérséklete, °C	160				
Termikus degradálás időtartama, perc	30	60	90	120	150
Viszkozitás, 1 nap tárolás után (mért), mPas	2430	1500	750	1100	877
Viszkozitás, 7 nap tárolás után (mért), mPas	2130	1430	1045	1130	800
Viszkozitás, 15 nap tárolás után (mért), mPas	1560	1250	1352	1310	642
Viszkozitás, 30 nap tárolás után (mért), mPas	1400	1150	1650	1640	525
Viszkozitás, 1 nap tárolás után (számított), mPas	2821	1486	779	698	1244
Viszkozitás, 7 nap tárolás után (számított), mPas	1804	1279	1158	926	919
Viszkozitás, 15 nap tárolás után (számított), mPas	1514	1206	1353	1034	816
Viszkozitás, 30 nap tárolás után (számított), mPas	1291	1143	1559	1143	732
Viszkozitás-mérés hőmérséklete, °C	170				
Termikus degradálás időtartama, perc	30	60	90	120	150
Viszkozitás, 1 nap tárolás után (mért), mPas	1900	1220	600	670	705
Viszkozitás, 7 nap tárolás után (mért), mPas	1650	1140	770	780	624
Viszkozitás, 15 nap tárolás után (mért), mPas	1280	1010	971	1000	506
Viszkozitás, 30 nap tárolás után (mért), mPas	1130	920	1130	1200	434
Viszkozitás, 1 nap tárolás után (számított), mPas	2066	1071	511	384	692
Viszkozitás, 7 nap tárolás után (számított), mPas	1380	902	728	504	524
Viszkozitás, 15 nap tárolás után (számított), mPas	1178	843	837	561	469
Viszkozitás, 30 nap tárolás után (számított), mPas	1021	793	950	617	425
Viszkozitás-mérés hőmérséklete, °C	180				
Termikus degradálás időtartama, perc	30	60	90	120	150
Viszkozitás, 1 nap tárolás után (mért), mPas	1400	950	500	460	488
Viszkozitás, 7 nap tárolás után (mért), mPas	1220	863	518	483	380
Viszkozitás, 15 nap tárolás után (mért), mPas	1060	820	600	570	344
Viszkozitás, 30 nap tárolás után (mért), mPas	1030	770	750	700	280
Viszkozitás, 1 nap tárolás után (számított), mPas	1361	737	355	215	317
Viszkozitás, 7 nap tárolás után (számított), mPas	1009	631	463	267	256
Viszkozitás, 15 nap tárolás után (számított), mPas	898	593	513	290	235
Viszkozitás, 30 nap tárolás után (számított), mPas	807	561	563	314	218

$$t_d = \frac{j \cdot T_v - k \cdot i}{2\pi} \cdot \ln P \cdot W \left( \arcsin \frac{\frac{m \cdot T_v \cdot \eta}{g+h} + \ln \frac{\eta \cdot h \cdot (g + j \cdot k \cdot T_v)}{t \cdot i \cdot T_v \cdot l} - \exp R}{n \cdot (T_v - o)^2 + p} \right) \quad (5.19.)$$

ahol,  $t_d$  a termikus degradálás időtartama (30-150 perc),  $T_v$  a viszkozitás mérés hőmérséklete (K),  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $W$  a Lambert féle  $W$  függvény,

$$P = \frac{T_v \cdot (q + T_v \cdot r)}{\eta \cdot (g - h + s + T_v \cdot u)}, \quad R = \frac{i^2 \cdot T_v^2 \cdot j^2 + 4 \cdot i^2 \cdot T_v^3 \cdot j^3 + k^2 - 3 \cdot i^2 \cdot T_v \cdot j^3 - 2 \cdot i^3 \cdot T_v^3 \cdot j^3 - 3 \cdot k \cdot T_v \cdot j}{i \cdot T_v^2}, \quad t$$

az eltelt idő (nap),  $g, h, i, j, k, l, m, n, o, p, q, r, s, u$  pedig állandók (5.19. táblázat).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá azonos összetétel (5.11 melléklet).

**5.21. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 30-60 perc degradálási idő-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 135 °C							
t <sub>d</sub> , perc	30	35	40	45	50	55	60
tárolási idő, nap							
1	6918	6420	5953	5517	5112	4737	4393
2	6303	5877	5498	5162	4861	4591	4345
3	5969	5580	5249	4965	4721	4507	4317
4	5743	5379	5078	4830	4623	4448	4297
5	5573	5228	4950	4728	4549	4404	4282
6	5438	5108	4848	4646	4489	4367	4269
7	5327	5008	4763	4577	4439	4337	4259
8	5232	4923	4690	4519	4397	4311	4249
9	5150	4850	4627	4468	4359	4288	4241
10	5078	4785	4572	4423	4326	4267	4234
12	4955	4675	4477	4347	4269	4232	4222
14	4853	4584	4399	4283	4222	4203	4211
15	4809	4544	4364	4255	4201	4189	4207
16	4767	4506	4332	4228	4181	4177	4202
18	4692	4439	4274	4181	4146	4155	4195
20	4626	4380	4223	4139	4114	4135	4187
22	4568	4327	4177	4101	4086	4117	4181
24	4514	4279	4135	4067	4060	4101	4175
26	4466	4236	4097	4036	4037	4086	4170
28	4422	4196	4063	4007	4015	4072	4165
30	4381	4159	4031	3981	3995	4060	4160

**5.22. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 65-90 perc degradálási idő-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 135 °C						
t <sub>d</sub> , perc	65	70	75	80	85	90
tárolási idő, nap						
1	4080	3798	3547	3326	3136	2977
2	4121	3915	3725	3552	3393	3251
3	4144	3984	3834	3690	3553	3423
4	4161	4035	3913	3792	3671	3551
5	4174	4074	3975	3873	3766	3653
6	4185	4107	4027	3941	3845	3738
7	4194	4134	4071	3998	3913	3812
8	4202	4158	4110	4049	3972	3877
9	4209	4180	4144	4095	4026	3936
10	4215	4199	4175	4136	4074	3989
12	4226	4233	4230	4208	4160	4082
14	4235	4261	4276	4269	4233	4163
15	4240	4274	4297	4297	4267	4200
16	4243	4286	4317	4324	4298	4234
18	4250	4308	4353	4372	4356	4298
20	4257	4328	4385	4416	4408	4356
22	4263	4346	4415	4456	4456	4409
24	4268	4362	4443	4493	4501	4458
26	4273	4378	4468	4527	4542	4504
28	4277	4392	4491	4559	4580	4546
30	4281	4405	4513	4589	4616	4586

**5.23. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 95-120 perc degradálási idő-tartományban

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 135 °C						
t <sub>d</sub> , perc	95	100	105	110	115	120
tárolási idő, nap						
1	2849	2752	2685	2649	2644	2670
2	3126	3020	2934	2870	2828	2810
3	3301	3190	3091	3007	2941	2895
4	3431	3315	3207	3109	3024	2957
5	3535	3416	3300	3190	3091	3006
6	3623	3501	3378	3258	3146	3047
7	3698	3574	3445	3316	3193	3081
8	3765	3639	3505	3368	3235	3112
9	3825	3697	3558	3414	3272	3139
10	3880	3750	3606	3456	3306	3164
12	3976	3843	3692	3529	3365	3206
14	4059	3924	3765	3593	3415	3243
15	4096	3960	3799	3621	3438	3260
16	4132	3995	3830	3648	3460	3275
18	4198	4059	3889	3698	3500	3304
20	4257	4116	3941	3744	3536	3329
22	4312	4170	3990	3785	3568	3353
24	4363	4219	4035	3823	3599	3375
26	4410	4264	4076	3859	3627	3395
28	4454	4307	4115	3892	3653	3413
30	4495	4347	4152	3923	3677	3431

**5.24. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 125-150 perc degradálási idő-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 135 °C						
t <sub>d</sub> , perc	125	130	135	140	145	150
tárolási idő, nap						
1	2726	2813	2931	3080	3260	3470
2	2816	2848	2906	2992	3106	3252
3	2870	2868	2891	2941	3020	3131
4	2909	2882	2880	2905	2960	3048
5	2939	2894	2872	2878	2915	2985
6	2964	2903	2866	2856	2878	2935
7	2986	2911	2860	2838	2847	2893
8	3005	2918	2855	2822	2821	2857
9	3021	2924	2851	2808	2798	2826
10	3036	2929	2847	2795	2777	2798
12	3062	2938	2841	2774	2742	2751
14	3084	2946	2835	2756	2713	2711
15	3094	2950	2833	2748	2700	2694
16	3104	2953	2831	2741	2688	2678
18	3121	2959	2826	2727	2666	2648
20	3136	2965	2823	2715	2647	2622
22	3150	2970	2819	2704	2629	2599
24	3163	2974	2816	2694	2613	2578
26	3175	2979	2813	2685	2599	2559
28	3186	2982	2811	2677	2585	2541
30	3196	2986	2808	2669	2573	2525

**5.25. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 30-60 perc degradálási idő-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 140 °C

t <sub>d</sub> , perc	30	35	40	45	50	55	60
tárolási idő, nap							
1	5646	5207	4796	4414	4059	3733	3435
2	5016	4647	4324	4041	3791	3569	3369
3	4681	4347	4070	3838	3643	3476	3331
4	4456	4146	3898	3700	3541	3412	3305
5	4290	3997	3770	3596	3464	3363	3285
6	4158	3879	3669	3514	3402	3324	3268
7	4050	3782	3585	3445	3351	3291	3254
8	3959	3700	3514	3387	3307	3262	3242
9	3880	3629	3453	3337	3269	3237	3231
10	3811	3567	3399	3292	3235	3215	3222
12	3694	3462	3307	3217	3178	3178	3206
14	3598	3375	3232	3154	3130	3146	3192
15	3556	3337	3199	3127	3108	3132	3186
16	3517	3302	3168	3101	3089	3119	3180
18	3447	3239	3113	3055	3053	3095	3170
20	3386	3183	3064	3014	3022	3074	3160
22	3331	3134	3021	2978	2993	3055	3152
24	3282	3089	2982	2945	2968	3038	3144
26	3238	3049	2946	2915	2944	3022	3137
28	3197	3012	2914	2888	2923	3008	3131
30	3160	2978	2884	2863	2903	2994	3125

**5.26. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 65-90 perc degradálási idő-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 140 °C

t <sub>d</sub> , perc	65	70	75	80	85	90
tárolási idő, nap						
1	3165	2923	2709	2523	2366	2236
2	3188	3023	2871	2733	2607	2496
3	3202	3083	2971	2863	2760	2662
4	3212	3126	3043	2960	2874	2786
5	3219	3160	3101	3037	2966	2887
6	3226	3188	3149	3101	3042	2971
7	3231	3212	3190	3157	3109	3045
8	3235	3233	3226	3206	3168	3110
9	3239	3251	3258	3249	3221	3169
10	3243	3268	3286	3289	3269	3222
12	3249	3297	3337	3359	3354	3317
14	3255	3322	3381	3419	3427	3399
15	3257	3333	3400	3446	3460	3436
16	3259	3344	3419	3472	3492	3472
18	3263	3363	3453	3519	3550	3537
20	3267	3380	3483	3562	3603	3597
22	3270	3396	3511	3601	3652	3652
24	3273	3410	3537	3638	3696	3702
26	3276	3423	3561	3671	3738	3750
28	3279	3436	3583	3703	3777	3794
30	3281	3447	3604	3732	3814	3836

**5.27. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 95-120 perc degradálási idő-tartományban

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 140 °C						
t <sub>d</sub> , perc	95	100	105	110	115	120
tárolási idő, nap						
1	2135	2061	2016	1999	2010	2049
2	2400	2320	2258	2215	2193	2191
3	2570	2486	2413	2352	2307	2278
4	2698	2611	2529	2455	2392	2342
5	2801	2712	2623	2537	2459	2392
6	2889	2798	2702	2607	2516	2435
7	2965	2872	2771	2667	2565	2471
8	3033	2938	2832	2720	2609	2503
9	3093	2998	2887	2768	2648	2532
10	3149	3052	2938	2812	2683	2557
12	3247	3149	3026	2889	2745	2603
14	3333	3233	3104	2956	2798	2642
15	3372	3271	3139	2986	2823	2659
16	3409	3307	3172	3015	2846	2676
18	3478	3374	3234	3068	2888	2706
20	3540	3435	3290	3116	2926	2734
22	3597	3491	3342	3160	2961	2759
24	3651	3544	3390	3201	2994	2782
26	3700	3592	3434	3240	3024	2804
28	3747	3638	3476	3275	3052	2824
30	3791	3681	3515	3309	3079	2842

**5.28. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 125-150 perc degradálási idő-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 140 °C						
t <sub>d</sub> , perc	125	130	135	140	145	150
tárolási idő, nap						
1	2117	2212	2335	2487	2667	2875
2	2210	2251	2314	2400	2512	2650
3	2266	2273	2301	2351	2425	2527
4	2307	2290	2292	2317	2366	2444
5	2339	2303	2285	2290	2321	2380
6	2366	2313	2280	2269	2284	2330
7	2389	2322	2275	2251	2254	2288
8	2409	2330	2271	2236	2228	2253
9	2426	2337	2267	2222	2206	2222
10	2442	2343	2264	2210	2186	2195
12	2470	2354	2259	2190	2151	2148
14	2494	2363	2254	2172	2123	2110
15	2505	2367	2252	2165	2110	2093
16	2515	2371	2250	2158	2099	2077
18	2533	2378	2246	2145	2077	2049
20	2550	2384	2243	2133	2059	2023
22	2565	2389	2240	2123	2042	2001
24	2579	2395	2238	2113	2026	1981
26	2592	2399	2235	2105	2012	1962
28	2604	2404	2233	2097	2000	1945
30	2615	2408	2231	2089	1988	1929

**5.29. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 30-60 perc degradálási idő-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 150 °C

t <sub>d</sub> , perc	30	35	40	45	50	55	60
tárolási idő, nap							
1	3900	3557	3237	2939	2665	2413	2184
2	3353	3064	2816	2601	2415	2250	2104
3	3070	2808	2596	2422	2279	2160	2058
4	2883	2640	2450	2302	2188	2098	2026
5	2746	2516	2342	2213	2119	2051	2002
6	2639	2420	2258	2143	2065	2014	1982
7	2552	2341	2189	2086	2020	1983	1965
8	2479	2274	2131	2037	1982	1956	1951
9	2416	2218	2082	1996	1949	1933	1939
10	2361	2168	2038	1959	1920	1913	1928
12	2269	2084	1965	1897	1871	1878	1909
14	2195	2017	1905	1846	1830	1849	1893
15	2162	1987	1878	1824	1813	1836	1886
16	2132	1959	1854	1803	1796	1824	1879
18	2078	1910	1811	1766	1766	1803	1867
20	2030	1868	1773	1734	1740	1783	1857
22	1989	1830	1739	1705	1716	1766	1847
24	1951	1796	1709	1679	1695	1751	1838
26	1918	1765	1682	1655	1676	1737	1830
28	1887	1737	1657	1634	1658	1724	1823
30	1859	1712	1634	1614	1642	1712	1816

**5.30. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 65-90 perc degradálási idő-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 150 °C

t <sub>d</sub> , perc	65	70	75	80	85	90
tárolási idő, nap						
1	1978	1794	1634	1496	1381	1288
2	1972	1851	1742	1643	1554	1477
3	1968	1886	1809	1735	1665	1600
4	1965	1910	1857	1804	1749	1693
5	1963	1930	1896	1859	1817	1769
6	1961	1946	1928	1906	1874	1834
7	1960	1959	1956	1946	1924	1890
8	1959	1971	1980	1981	1968	1941
9	1958	1981	2002	2013	2008	1986
10	1957	1991	2022	2042	2045	2028
12	1955	2007	2056	2093	2109	2102
14	1954	2021	2086	2137	2166	2167
15	1953	2028	2099	2157	2191	2197
16	1952	2034	2112	2176	2216	2225
18	1951	2044	2135	2210	2260	2277
20	1950	2054	2156	2242	2301	2325
22	1949	2063	2175	2271	2339	2369
24	1949	2071	2192	2298	2374	2410
26	1948	2079	2209	2323	2407	2448
28	1947	2086	2224	2346	2437	2484
30	1947	2092	2238	2368	2466	2518

**5.31. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 95-120 perc degradálási idő-tartományban

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 150 °C						
t <sub>d</sub> , perc	95	100	105	110	115	120
tárolási idő, nap						
1	1219	1172	1148	1146	1168	1212
2	1413	1363	1329	1311	1310	1326
3	1540	1489	1448	1419	1402	1397
4	1638	1586	1539	1500	1470	1451
5	1718	1665	1613	1567	1526	1493
6	1786	1732	1677	1623	1573	1529
7	1845	1792	1733	1672	1614	1560
8	1899	1845	1782	1716	1650	1587
9	1947	1893	1827	1756	1683	1611
10	1991	1937	1868	1792	1712	1634
12	2070	2015	1942	1857	1765	1673
14	2139	2084	2006	1913	1811	1706
15	2171	2116	2036	1939	1832	1722
16	2201	2146	2064	1963	1851	1736
18	2257	2202	2116	2009	1888	1763
20	2308	2253	2164	2050	1921	1787
22	2356	2300	2208	2088	1952	1810
24	2400	2344	2249	2124	1981	1830
26	2441	2385	2287	2157	2007	1849
28	2480	2424	2324	2188	2032	1867
30	2517	2461	2358	2218	2055	1884

**5.32. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti

numerikus összefüggés a 125-150 perc degradálási idő-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 150 °C						
t <sub>d</sub> , perc	125	130	135	140	145	150
tárolási idő, nap						
1	1279	1369	1481	1616	1774	1955
2	1358	1405	1469	1550	1648	1765
3	1406	1428	1462	1512	1578	1663
4	1441	1443	1458	1486	1530	1594
5	1469	1456	1454	1466	1494	1542
6	1493	1466	1451	1449	1465	1501
7	1513	1475	1448	1436	1441	1467
8	1530	1482	1446	1424	1421	1439
9	1546	1489	1444	1414	1403	1414
10	1560	1495	1442	1405	1387	1392
12	1585	1506	1439	1390	1360	1355
14	1606	1515	1437	1377	1338	1325
15	1616	1519	1436	1371	1328	1311
16	1625	1522	1435	1366	1319	1299
18	1641	1529	1433	1356	1303	1277
20	1656	1536	1431	1347	1288	1257
22	1670	1541	1429	1339	1275	1239
24	1683	1546	1428	1332	1263	1224
26	1694	1551	1427	1326	1252	1209
28	1705	1555	1425	1320	1242	1196
30	1715	1560	1424	1314	1233	1184

**5.33. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés, a 30-60 perc degradálási idő-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 160 °C							
t <sub>d</sub> , perc	30	35	40	45	50	55	60
tárolási idő, nap							
1	2821	2555	2306	2075	1861	1665	1486
2	2405	2174	1976	1805	1657	1526	1409
3	2191	1978	1805	1664	1548	1450	1365
4	2051	1850	1693	1571	1474	1398	1336
5	1949	1757	1611	1502	1420	1359	1313
6	1869	1684	1547	1448	1377	1328	1294
7	1804	1624	1495	1403	1342	1303	1279
8	1749	1575	1451	1366	1312	1281	1266
9	1702	1532	1413	1334	1287	1262	1255
10	1662	1495	1380	1306	1264	1246	1244
12	1594	1433	1325	1259	1226	1217	1227
14	1538	1382	1281	1221	1194	1194	1212
15	1514	1360	1261	1204	1181	1184	1206
16	1492	1340	1243	1189	1168	1174	1200
18	1452	1304	1211	1161	1145	1157	1189
20	1417	1272	1183	1136	1125	1141	1180
22	1386	1244	1158	1115	1107	1128	1171
24	1359	1219	1136	1096	1091	1115	1163
26	1334	1197	1116	1078	1076	1104	1156
28	1312	1177	1097	1062	1063	1094	1149
30	1291	1158	1081	1048	1051	1085	1143

**5.34. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés, a 65-90 perc degradálási idő-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 160 °C						
t <sub>d</sub> , perc	65	70	75	80	85	90
tárolási idő, nap						
1	1325	1181	1054	945	853	779
2	1303	1206	1117	1035	961	897
3	1290	1221	1155	1092	1031	974
4	1281	1232	1183	1134	1083	1033
5	1275	1240	1205	1167	1126	1082
6	1269	1247	1223	1196	1162	1123
7	1264	1253	1239	1220	1193	1158
8	1260	1258	1253	1242	1221	1190
9	1257	1262	1265	1261	1246	1219
10	1253	1266	1277	1279	1269	1246
12	1248	1273	1296	1310	1310	1293
14	1243	1279	1313	1336	1345	1335
15	1241	1282	1320	1349	1361	1353
16	1239	1285	1327	1360	1376	1371
18	1236	1289	1341	1381	1404	1405
20	1233	1293	1352	1401	1430	1435
22	1230	1297	1363	1418	1454	1464
24	1227	1300	1373	1435	1476	1490
26	1225	1304	1382	1450	1496	1514
28	1223	1307	1391	1464	1516	1537
30	1221	1309	1399	1477	1534	1559

**5.35. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 95-120 perc degradálási idő-tartományban

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 160 °C						
t <sub>d</sub> , perc	95	100	105	110	115	120
tárolási idő, nap						
1	722	682	660	655	668	698
2	843	802	773	759	759	772
3	924	881	848	827	817	819
4	985	942	906	879	861	854
5	1036	993	954	921	897	882
6	1079	1036	994	958	928	905
7	1118	1073	1030	989	954	926
8	1152	1107	1062	1018	978	944
9	1182	1138	1091	1044	999	960
10	1211	1167	1117	1067	1019	975
12	1261	1217	1165	1109	1054	1001
14	1306	1262	1207	1146	1084	1024
15	1326	1282	1226	1163	1098	1034
16	1346	1302	1244	1179	1111	1044
18	1382	1338	1278	1209	1135	1062
20	1415	1371	1309	1236	1157	1078
22	1445	1402	1338	1261	1178	1093
24	1474	1431	1365	1285	1196	1107
26	1501	1457	1390	1306	1214	1120
28	1526	1483	1414	1327	1231	1132
30	1550	1507	1436	1347	1246	1143

**5.36. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 125-150 perc degradálási idő-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 160 °C						
t <sub>d</sub> , perc	125	130	135	140	145	150
tárolási idő, nap						
1	746	810	893	993	1110	1244
2	798	837	888	952	1027	1117
3	831	854	886	928	982	1048
4	855	865	884	912	951	1002
5	874	874	883	900	928	968
6	890	882	882	890	909	941
7	904	888	881	882	893	919
8	916	894	880	874	880	900
9	926	899	879	868	869	883
10	936	903	878	863	859	869
12	953	911	877	853	841	845
14	968	918	876	845	827	825
15	974	921	876	842	821	816
16	980	924	875	838	815	808
18	992	929	875	832	804	793
20	1002	933	874	827	795	780
22	1012	938	873	822	786	769
24	1020	941	873	818	779	758
26	1029	945	872	814	772	749
28	1036	948	872	810	765	740
30	1043	951	872	807	760	732

**5.37. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 30-60 perc degradálási idő-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 170 °C							
t <sub>d</sub> , perc	30	35	40	45	50	55	60
tárolási idő, nap							
1	2066	1870	1686	1514	1355	1207	1071
2	1789	1610	1456	1322	1205	1101	1008
3	1645	1476	1336	1221	1125	1044	972
4	1550	1387	1257	1154	1072	1005	948
5	1480	1322	1199	1105	1032	975	929
6	1425	1271	1154	1066	1001	952	915
7	1380	1229	1117	1035	975	933	902
8	1342	1194	1086	1008	954	917	892
9	1310	1164	1059	985	935	903	882
10	1282	1138	1036	965	918	890	874
12	1234	1094	997	931	891	869	860
14	1195	1059	965	903	868	851	849
15	1178	1043	951	891	858	844	843
16	1163	1029	938	880	848	836	839
18	1135	1003	915	860	832	823	830
20	1110	980	894	842	817	812	822
22	1088	960	877	827	804	802	815
24	1069	943	861	813	792	793	809
26	1051	926	846	800	782	784	804
28	1035	912	833	789	772	777	798
30	1021	898	821	778	763	770	793

**5.38. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés, a 65-90 perc degradálási idő-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 170 °C						
t <sub>d</sub> , perc	65	70	75	80	85	90
tárolási idő, nap						
1	948	836	737	649	574	511
2	922	843	769	700	637	579
3	908	847	789	732	677	624
4	897	850	803	756	707	658
5	890	852	814	774	731	685
6	883	854	824	790	751	708
7	878	856	832	803	769	728
8	873	857	839	815	784	746
9	869	858	845	826	798	763
10	866	859	851	835	811	777
12	860	861	860	852	834	804
14	854	863	869	867	853	827
15	852	864	872	873	862	837
16	850	864	876	879	870	847
18	846	865	882	891	886	865
20	842	867	888	901	900	882
22	839	868	894	911	913	898
24	836	868	898	919	925	912
26	834	869	903	927	936	926
28	831	870	907	935	947	938
30	829	871	911	942	957	950

**5.39. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 95-120 perc degradálási idő-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 170 °C						
t <sub>d</sub> , perc	95	100	105	110	115	120
tárolási idő, nap						
1	459	420	393	378	375	384
2	529	488	456	434	423	423
3	575	532	497	471	454	448
4	610	566	528	499	478	466
5	638	594	554	521	497	481
6	663	618	576	541	513	493
7	684	638	595	557	527	504
8	703	657	613	572	539	514
9	720	674	628	586	550	522
10	736	689	642	599	561	530
12	764	717	668	621	579	543
14	788	741	690	640	594	555
15	799	752	700	649	602	561
16	810	763	710	657	608	566
18	830	782	728	673	621	575
20	848	800	745	687	633	584
22	865	817	760	700	643	591
24	880	832	774	713	653	599
26	895	847	788	724	662	605
28	908	860	800	735	671	612
30	921	873	812	745	679	617

**5.40. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 125-150 perc degradálási idő-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 170 °C

t <sub>d</sub> , perc	125	130	135	140	145	150
tárolási idő, nap						
1	405	439	484	541	611	692
2	434	454	483	522	569	627
3	451	463	483	510	546	591
4	464	469	482	503	531	567
5	474	474	482	497	519	550
6	482	478	482	492	509	535
7	489	482	481	488	501	524
8	496	485	481	484	495	514
9	501	488	481	481	489	505
10	506	490	481	479	484	498
12	515	495	481	474	475	485
14	523	498	481	470	467	474
15	527	500	480	468	464	469
16	530	502	480	467	461	465
18	536	504	480	464	456	457
20	542	507	480	461	451	450
22	547	509	480	459	446	444
24	551	512	480	457	443	439
26	555	513	480	455	439	434
28	559	515	480	453	436	429
30	563	517	480	451	433	425

**5.41. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 30-60 perc degradálási idő-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 180 °C

t <sub>d</sub> , perc	30	35	40	45	50	55	60
tárolási idő, nap							
1	1361	1240	1126	1019	918	824	737
2	1223	1107	1004	914	834	762	697
3	1149	1035	939	858	788	728	675
4	1100	987	895	820	757	705	660
5	1063	952	863	792	734	688	648
6	1033	924	837	769	716	674	639
7	1009	901	816	751	701	662	631
8	989	881	798	736	688	652	624
9	971	864	783	722	677	643	618
10	955	850	770	710	667	636	613
12	929	824	747	690	650	623	604
14	907	804	728	674	637	612	597
15	898	795	720	667	631	607	593
16	889	786	712	660	625	603	590
18	873	771	698	648	615	595	585
20	859	758	686	637	606	588	580
22	846	746	676	628	598	582	576
24	835	736	666	619	591	576	572
26	825	726	657	612	584	571	568
28	816	717	649	605	578	566	565
30	807	709	642	598	573	562	561

**5.42. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 65-90 perc degradálási idő-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 180 °C						
t <sub>d</sub> , perc	65	70	75	80	85	90
tárolási idő, nap						
1	657	583	516	456	402	355
2	638	582	529	480	434	390
3	627	581	538	495	453	412
4	619	581	543	506	467	429
5	613	580	548	514	479	442
6	608	580	552	521	488	453
7	604	580	555	527	497	463
8	601	580	557	533	504	471
9	598	579	560	537	510	479
10	595	579	562	542	516	485
12	591	579	566	549	527	498
14	587	579	569	555	535	508
15	585	578	571	558	539	513
16	583	578	572	561	543	517
18	580	578	574	566	550	526
20	578	578	577	571	557	533
22	575	578	579	575	562	540
24	573	578	581	578	568	547
26	571	578	582	582	573	553
28	570	577	584	585	577	558
30	568	577	585	588	582	563

**5.43. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 95-120 perc degradálási idő-tartományban

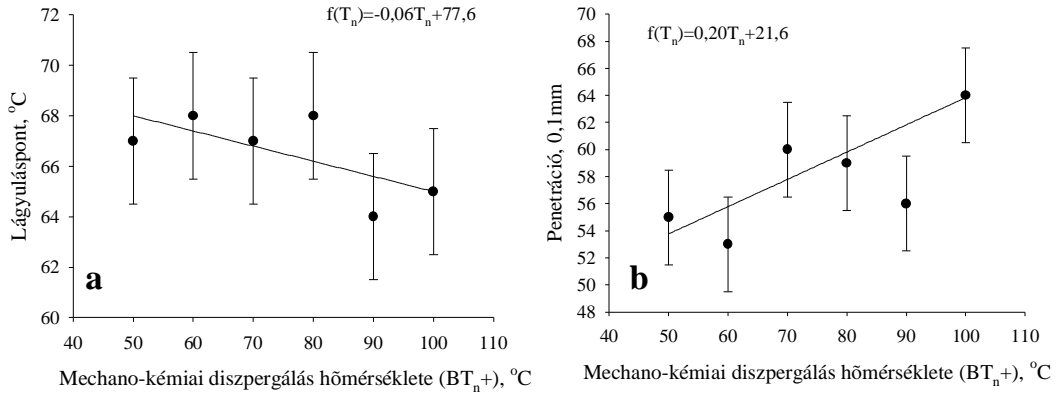
viszkozitás-mérés hőmérséklete: 180 °C						
t <sub>d</sub> , perc	95	100	105	110	115	120
tárolási idő, nap						
1	315	282	255	235	222	215
2	351	316	286	262	244	232
3	374	338	306	279	258	243
4	391	354	321	292	268	251
5	404	367	333	302	277	257
6	416	378	343	311	284	262
7	426	388	352	318	290	267
8	435	397	359	325	295	271
9	443	405	367	331	300	275
10	450	412	373	336	304	278
12	463	424	384	346	312	283
14	474	435	394	355	319	288
15	479	440	399	358	322	290
16	484	445	403	362	324	293
18	493	453	411	369	330	296
20	501	461	418	375	335	300
22	508	469	425	380	339	303
24	515	475	431	386	343	306
26	522	482	437	390	347	309
28	528	488	442	395	350	311
30	533	493	447	399	354	314

**5.44. táblázat** A tárolási idő, a termikus degradálás időtartama, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés a 125-150 perc degradálási idő-tartományban. viszkozitás-mérés hőmérséklete: 180 °C

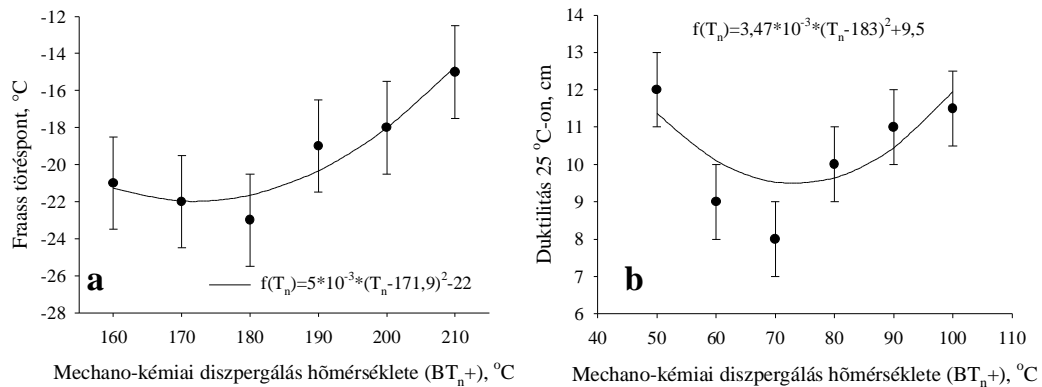
t <sub>d</sub> , perc tárolási idő, nap	125	130	135	140	145	150
1	215	222	236	256	283	317
2	227	229	236	249	268	294
3	235	232	236	245	260	281
4	240	235	236	242	254	272
5	244	237	236	240	250	265
6	248	239	236	239	247	260
7	251	240	236	237	244	256
8	253	242	236	236	241	252
9	255	243	236	235	239	249
10	258	244	236	234	237	246
12	261	246	236	232	234	241
14	264	247	236	231	231	237
15	266	248	236	230	230	235
16	267	248	236	229	228	233
18	270	250	236	228	226	230
20	272	251	236	227	225	228
22	274	252	236	227	223	225
24	276	252	236	226	221	223
26	277	253	236	225	220	221
28	279	254	236	224	219	219
30	281	255	236	224	218	218

## 5.4 MECHANO-KÉMIAI DISZPERGÁLÁS HŐMÉRSÉKLETÉNEK HATÁSA

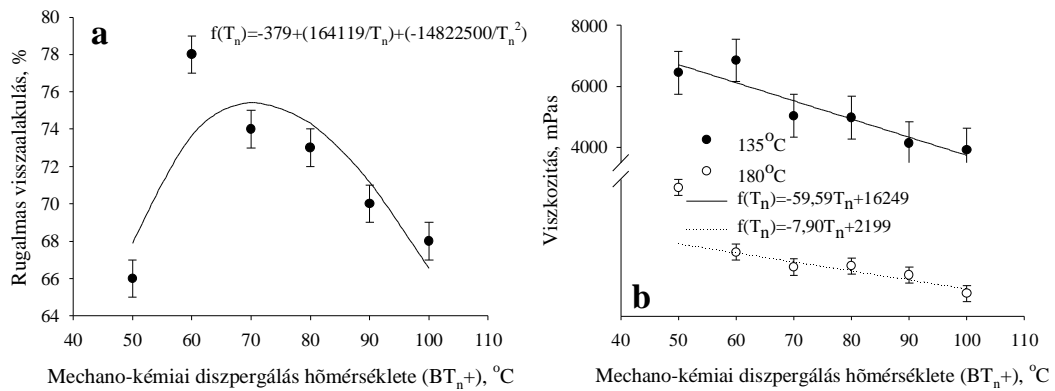
### 5.4.1 TULAJDONSÁGVÁLTOZÁSOK ELEMZÉSE



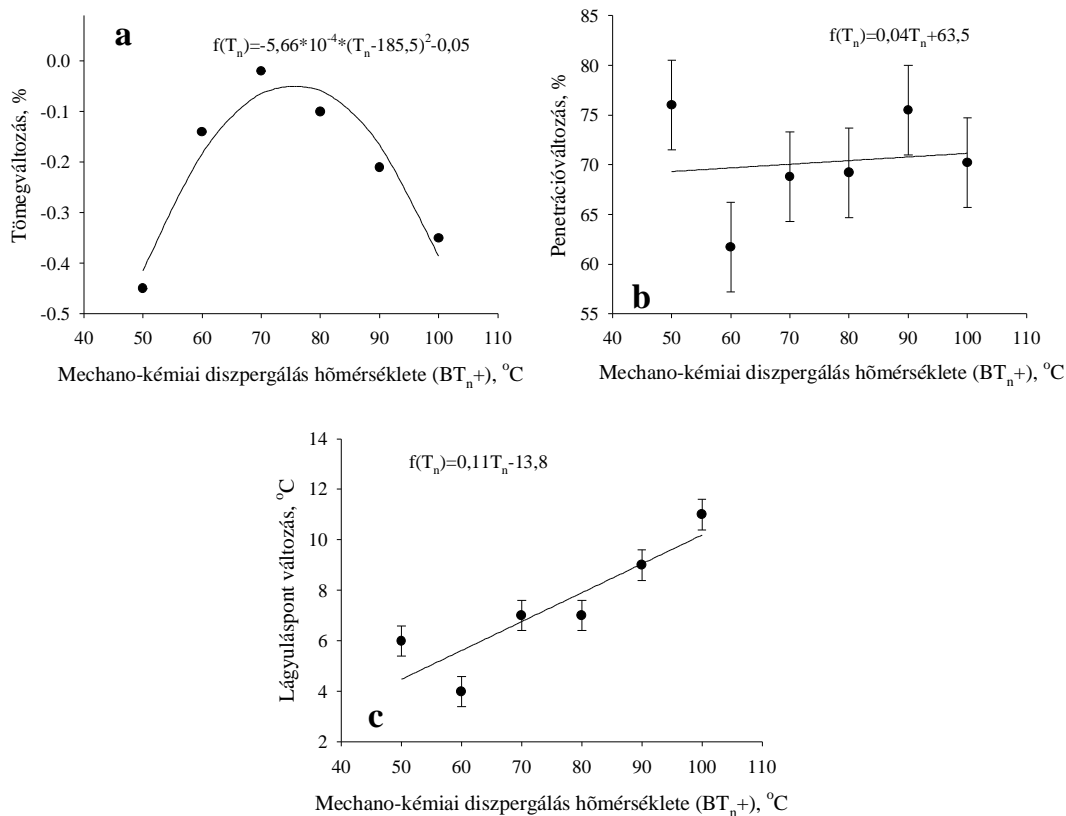
5.28. a-b ábra A lágyuláspont (a) és a 25°C-on mért penetráció (b) változása.



5.29. a-b ábra A Fraass töréspont (a) és a 25°C-on mért duktilitás (b) változása.



5.30. a-b ábra A 25°C-on mért rugalmas visszaalakulás (a) és a dinamikai viszkozitás (b) változása



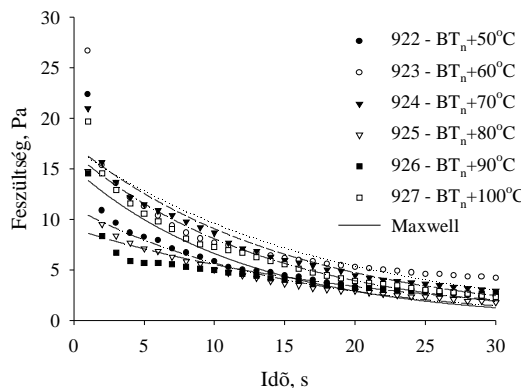
**5.31. a-c ábra** A termikus degradálás időtartamának hatása az öregítés utáni tömeg- (a), a penetráció- (b), és a lágyuláspont-változásra (c).

**5.45. táblázat** Matematikai közelítések alkalmazása a tulajdonságváltozásokra.

Tulajdonságok	Leíró egyenlet	$R^2$
Lágyuláspont, °C	$f(T_n) = -0,06 T_n + 77,6$	0,99
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm	$f(T_n) = 0,20 T_n + 21,6$	0,91
Töréspont, Fraass szerint, °C	$f(T_n) = 5 \cdot 10^{-3} \cdot (T_n - 171,9)^2 - 22$	0,99
Duktilitás 25 °C-on, cm	$f(T_n) = 3,47 \cdot 10^{-3} \cdot (T_n - 183)^2 + 9,5$	0,80
Rugalmas visszaalakulás 25 °C-on, %	$f(T_n) = -379 + (164119 / T_n) + (-14822500 / T_n^2)$	0,88
Viszkozitás 135 °C-on, mPas	$f(T_n) = -59,59 T_n + 16249$	0,98
Viszkozitás 180 °C-on, mPas	$f(T_n) = -7,90 T_n + 2199$	0,95
RTFOT, tömegváltozás, %	$f(T_n) = -5,66 \cdot 10^{-4} \cdot (T_n - 185,5)^2 - 0,05$	0,95
RTFOT, penetráció az eredeti %-ában	$f(T_n) = 0,04 T_n + 63,5$	0,78
RTFOT, lágyuláspontnövekedés, °C*	$f(T_n) = 0,11 T_n - 13,8$	0,85

ahol,  $R^2$  a korrelációs együttható,  $T_n$  a mechano-kémiai diszpergálás hőmérséklete:  $BT_n+50$ - $BT_n+100$ °C.

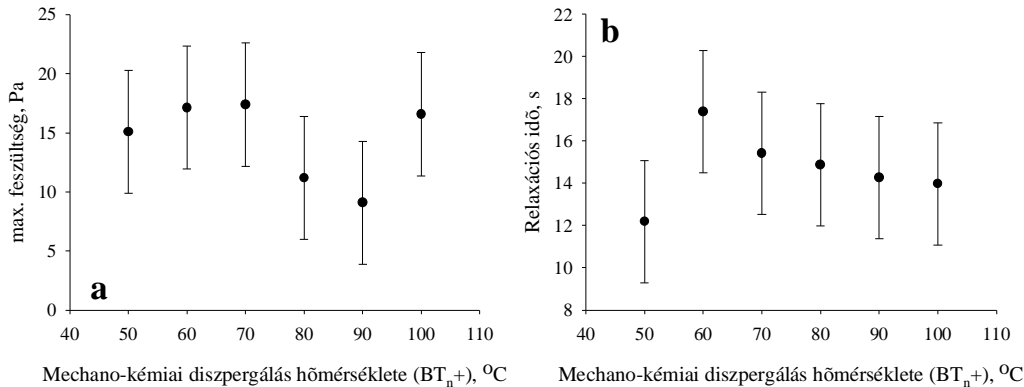
### 5.4.2 A RUGALMAS VISSZACSAVARODÁS ELEMZÉSE



**5.32. ábra** A rugalmas visszacsavarodás változása a mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének függvényében.

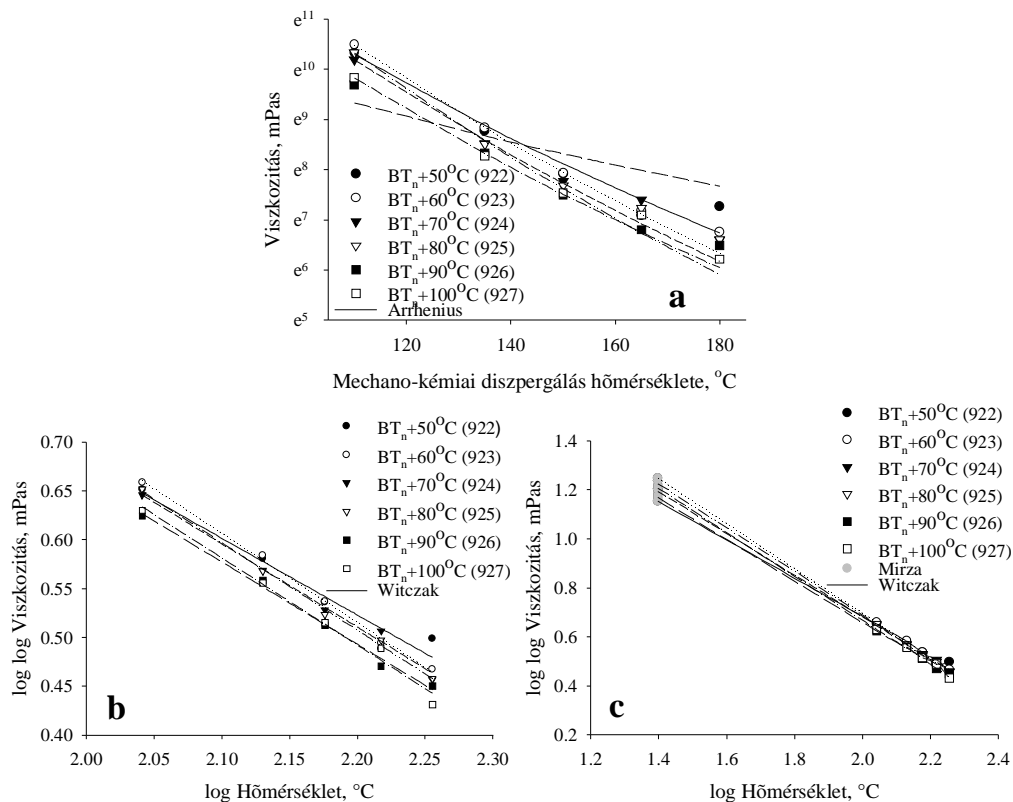
**5.46. táblázat** A Maxwell modell együtthatóinak változásai.

Minta jele	922	923	924	925	926	927
Mechano-kémiai diszp. hőm., °C	$BT_n+50^\circ C$	$BT_n+60^\circ C$	$BT_n+70^\circ C$	$BT_n+80^\circ C$	$BT_n+90^\circ C$	$BT_n+100^\circ C$
$R^2$ (Maxwell)	0,88	0,88	0,97	0,95	0,85	0,98
Max. feszültség ( $\sigma_0$ ), Pa	15,09	17,12	17,39	11,17	9,09	16,57
Relaxációs idő ( $T_M$ ), s	12,19	17,38	15,41	14,86	14,26	13,97



**5.33. a-b ábra** A Maxwell modell paramétereinek változása a mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének függvényében.

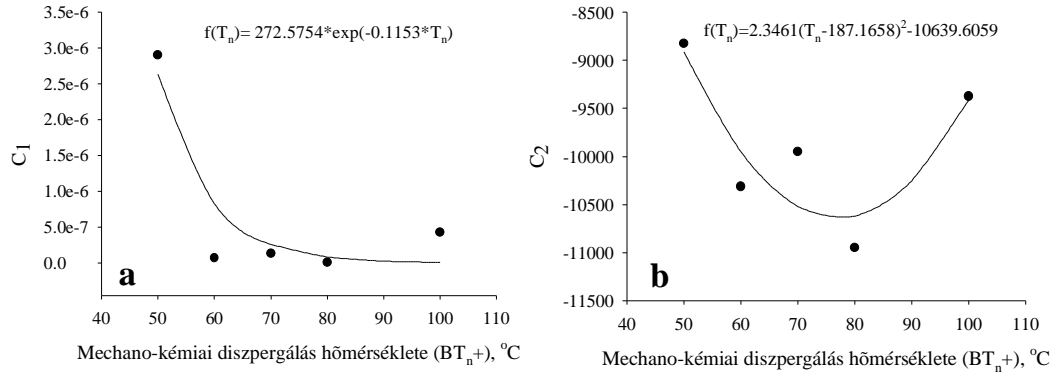
## 5.4.3 VISZKOZITÁS-HŐMÉRSÉKLET KARAKTERISZTIKA ELEMZÉSE



5.34. a-c ábra Az Arrhenius (a), a Witzak (b) és a Mirza (c) modellek alkalmazása a hőmérséklet-viszkózitás karakterisztikára.

5.47. táblázat Az Arrhenius, a Witzak, a Mirza modellek, és a lineáris összefüggés együtthatóinak változásai.

Minta jele	922	923	924	925	926	927
Mechano-kémiai diszp. hőm., °C	BT <sub>n</sub> +50°C	BT <sub>n</sub> +60°C	BT <sub>n</sub> +70°C	BT <sub>n</sub> +80°C	BT <sub>n</sub> +90°C	BT <sub>n</sub> +100°C
R <sup>2</sup> (Arrhenius)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,77	0,99
c <sub>1</sub>	2,9·10 <sup>-6</sup>	7,27·10 <sup>-8</sup>	1,39·10 <sup>-7</sup>	1,17·10 <sup>-8</sup>	0,24344	4,32·10 <sup>-7</sup>
c <sub>2</sub>	-8828	-10313	-9949	-10948	-4114	-9375
R <sup>2</sup> (lineáris)	0,95	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
m	-6,7577	-7,7644	-7,0930	-7,4939	-6,7299	-7,1046
b	18,2167	20,3807	18,8649	19,7228	17,9353	18,7580
R <sup>2</sup> (Witzak)	0,95	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
A	2,2525	2,5260	2,3852	2,4784	2,3473	2,4552
VTS	-0,7862	-0,9139	-0,8521	-0,8960	-0,8429	-0,8923
R <sup>2</sup> (Mirza)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
m <sub>1</sub>	13,118	14,282	13,582	13,984	13,275	13,740
m <sub>2</sub>	0,826	0,196	0,572	0,359	0,724	0,473
m <sub>3</sub>	0,789	1,130	0,928	1,041	0,855	0,990



**5.35. a-b ábra** Az Arrhenius egyenlet együtthatóinak változása a mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének függvényében.

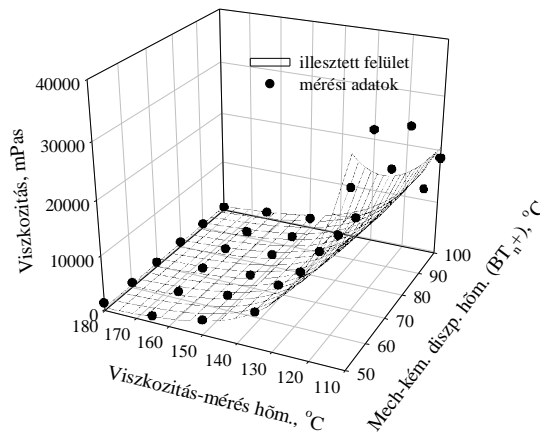
$$\eta = a \cdot \exp(-b \cdot T_n) \cdot \exp\left(\frac{-c - d \cdot (T_n - e)^2}{T_V}\right) \quad (5.20.)$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $T_n$  a mechano-kémiai diszpergálás hőmérséklete (K),  $T_V$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $a, b, c, d, e$  pedig állandók (5.48. táblázat).  
Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás: 20+10 perc, továbbá azonos alapanyag-összetétel (5.11 melléklet).

**5.48. táblázat** Az 5.20. összefüggés paramétereit.

Minta jele	a	b	c	d	e
Eredeti paraméterek	272,5754	-0,1153	2,3461	187,1658	-10639,6590
$R^2$ (eredeti paraméterek)			0,74		
Optimalizált paraméterek	$6,9222 \cdot 10^{-9}$	-0,0165	-0,0146	551,6136	7948,4884
$R^2$ (optimalizált paraméterek)			0,96		

ahol, az optimalizált paraméterek alkalmazása esetén  $135^\circ\text{C}$ -on  $\pm 50\text{mPas}$ ,  $150^\circ\text{C}$ -on  $\pm 65\text{mPas}$ ,  $165^\circ\text{C}$ -on  $\pm 40\text{mPas}$ ,  $180^\circ\text{C}$ -on  $\pm 60\text{mPas}$  -os pontossággal becsülhetők az értékek.



**5.36. ábra** A mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének hatására bekövetkező viszkozitás-változások leírása az 5.20. egyenlettel optimalizált paraméterek használata esetén ( $R^2=0,96$ ).

**5.49. táblázat** A mért és az 5.20. egyenlettel számított viszkozitás értékek változása a mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének függvényében.

$T_n$ , °C $\eta$ mért	viszkozitás-mérés hőmérséklete				
	110	135	150	165	180
BT <sub>n</sub> +50	30400	6450	2730	1200	1425
BT <sub>n</sub> +60	36000	6850	2770	1315	860
BT <sub>n</sub> +60	26500	5030	2370	1625	730
BT <sub>n</sub> +80	30500	4970	2170	1380	740
BT <sub>n</sub> +90	16200	4135	1800	900	660
BT <sub>n</sub> +100	18500	3920	1875	1205	500
$\eta$ számított					
BT <sub>n</sub> +50	30943	6537	2809	1279	613
BT <sub>n</sub> +60	33381	6784	2854	1274	600
BT <sub>n</sub> +60	31370	6185	2560	1125	522
BT <sub>n</sub> +80	25681	4953	2026	881	405
BT <sub>n</sub> +90	18314	3485	1415	611	279
BT <sub>n</sub> +100	11378	2154	872	376	171

$$T_n = \frac{-1}{2 \cdot d} \left[ b \cdot T_v - 2 \cdot d \cdot e + \left( b^2 T_v^2 - 4 \cdot b \cdot T_v \cdot e - 4 \cdot d \cdot \ln\left(\frac{\eta}{a}\right) \cdot T_v - 4 \cdot d \cdot c \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5.21.)$$

ahol,  $T_n$  a mechano-kémiai diszpergálás hőmérséklete (K),  $T_v$  pedig a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $a, d, c, d, e$  pedig állandók (5.48 táblázat).

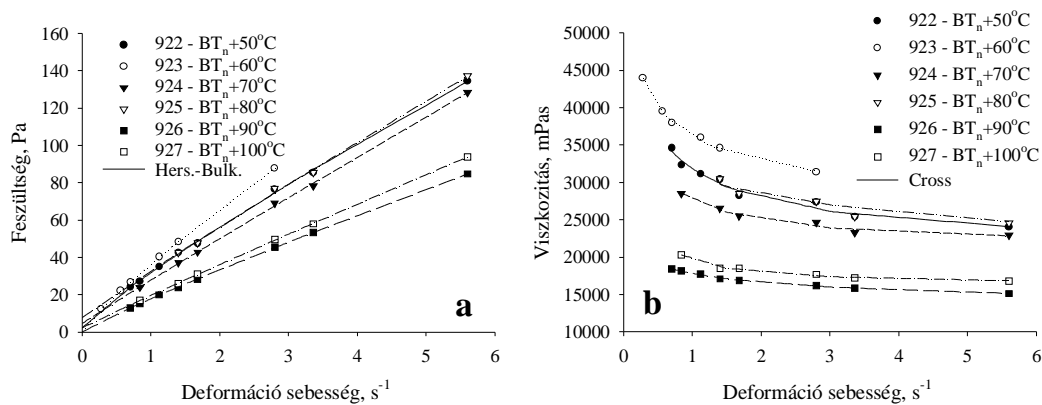
Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás: BT<sub>d</sub>+100°C, 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás: 20+10 perc, továbbá azonos alapanyag-összetétel (5.11 melléklet).

**5.50. táblázat** A szükséges mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének becslése a viszkozitás ismeretében, T=110-145°C hőmérséklet-tartományban.

$T_n$ , °C	Viszkozitás-mérés hőmérséklete, °C							
	110	115	120	125	130	135	140	145
BT <sub>n</sub> +50	34676	24615	17626	12728	9265	6798	5024	3741
BT <sub>n</sub> +55	32458	23085	16561	11981	8737	6421	4754	3545
BT <sub>n</sub> +60	30440	21690	15589	11298	8253	6076	4506	3366
BT <sub>n</sub> +65	28601	20418	14702	10674	7811	5760	4279	3201
BT <sub>n</sub> +70	26925	19257	13891	10102	7406	5470	4070	3050
BT <sub>n</sub> +75	25396	18197	13149	9579	7034	5204	3878	2911
BT <sub>n</sub> +80	24000	17227	12470	9100	6693	4960	3702	2783
BT <sub>n</sub> +85	22723	16339	11848	8661	6380	4736	3541	2665
BT <sub>n</sub> +90	21556	15527	11278	8258	6093	4530	3392	2557
BT <sub>n</sub> +95	20487	14783	10755	7888	5830	4341	3255	2458
BT <sub>n</sub> +100	19509	14101	10276	7549	5588	4167	3129	2366

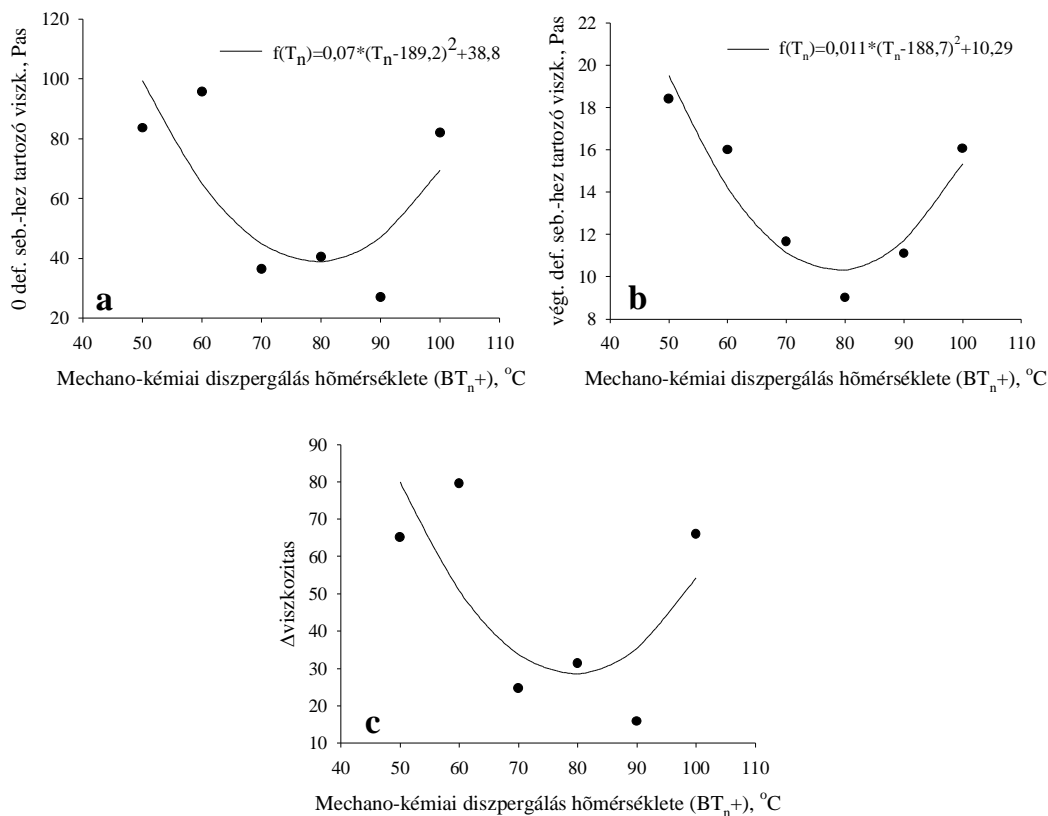
**5.51. táblázat** A szükséges mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének becslése a viszkozitás ismeretében,  $T=150\text{-}180^\circ\text{C}$  hőmérséklet-tartományban.

$T_n, ^\circ\text{C}$	Viszkozitás-mérés hőmérséklete, $^\circ\text{C}$						
	150	155	160	165	170	175	180
BT <sub>n</sub> +50	2805	2117	1608	1230	946	732	569
BT <sub>n</sub> +55	2662	2013	1531	1173	903	700	545
BT <sub>n</sub> +60	2532	1917	1461	1120	864	670	523
BT <sub>n</sub> +65	2412	1829	1396	1072	828	643	503
BT <sub>n</sub> +70	2301	1748	1336	1027	795	618	484
BT <sub>n</sub> +75	2200	1673	1281	986	764	595	466
BT <sub>n</sub> +80	2106	1604	1230	948	736	574	450
BT <sub>n</sub> +85	2020	1541	1183	913	710	554	435
BT <sub>n</sub> +90	1941	1483	1140	881	686	536	422
BT <sub>n</sub> +95	1868	1429	1100	852	663	520	409
BT <sub>n</sub> +100	1801	1380	1064	825	643	504	398

**5.4.4 FOLYÁS- ÉS VISZKOZITÁS-GÖRBÉK ELEMZÉSE****5.37. a-b ábra** A mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének hatása A folyás (a) és viszkozitás (b) görbékre ( $T=110^\circ\text{C}$ ).

5.52. táblázat A Herschel-Bulkley és Cross modellek együtthatóinak változásai.

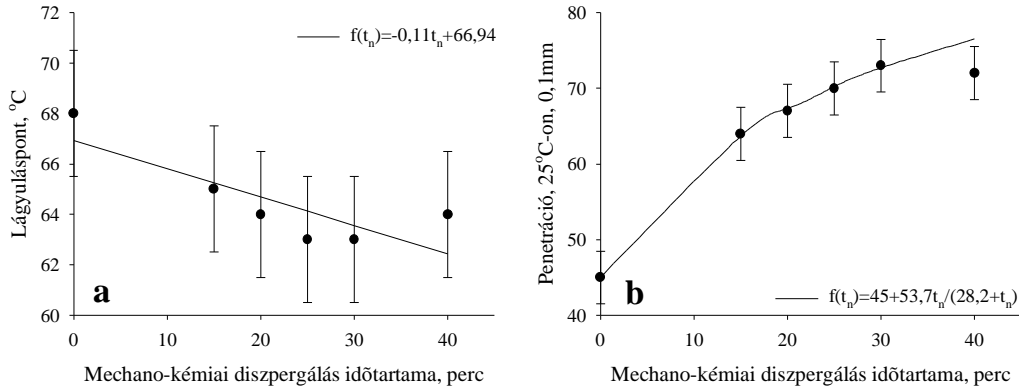
Minta jele	922	923	924	925	926	927
Mechano-kémiai diszp. hőm., °C	BT <sub>n</sub> +50°C	BT <sub>n</sub> +60°C	BT <sub>n</sub> +70°C	BT <sub>n</sub> +80°C	BT <sub>n</sub> +90°C	BT <sub>n</sub> +100°C
R <sup>2</sup> (Herschel-Bulkley)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
Folyáshatár (σ <sub>0</sub> ), Pa	2,20	0,11	4,65	7,83	0,08	2,20
Konzisztencia (K <sub>1</sub> ), Pa.s	29,6	36,24	23,14	25,03	17,74	17,45
Folyási index (n)	0,87	0,86	0,97	0,95	0,91	0,96
R <sup>2</sup> (Cross)	0,99	0,99	0,99	0,94	0,99	0,99
0 def. seb.-hez tart. viszk., Pas	83,51	95,53	36,37	40,40	26,94	82,00
∞ def. seb.-hez tart. viszk., □Pas	18,40	16,00	11,66	9,01	11,10	16,05
Cross állandó (C)	10,13	22,68	1,33	0,18	1,99	22,22
Anyagi állandó (m <sub>C</sub> )	0,58	0,40	1,18	0,48	0,44	0,92



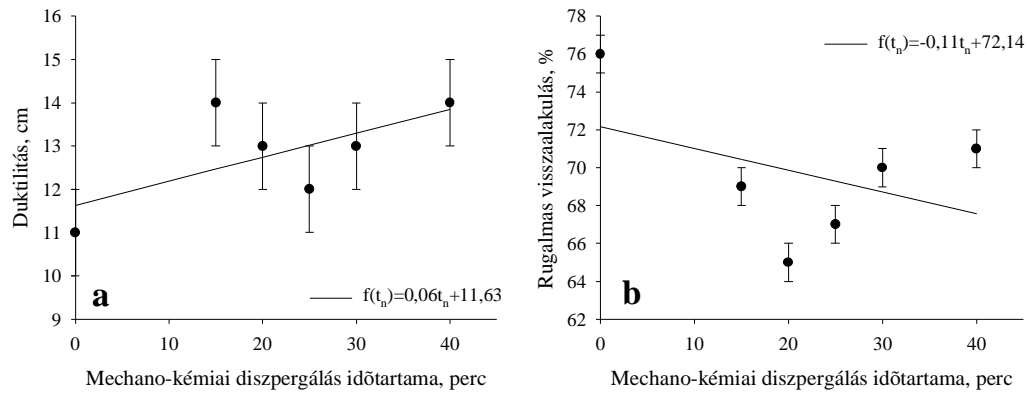
5.38. a-c ábra A 0 deformáció seb.-hez tartozó viszkozitás (a), a ∞ deformáció seb.-hez tartozó viszkozitás (b) és a kettő különbségének (c) változása a mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének függvényében.

## 5.5 MECHANO-KÉMIAI DISZPERGÁLÁS IDŐTARTAMÁNAK HATÁSA

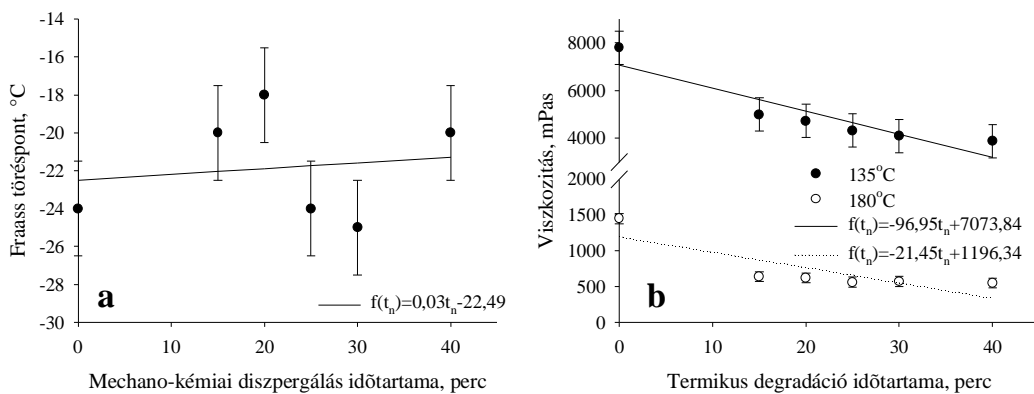
### 5.5.1 TULAJDONSÁGVÁLTOZÁSOK ELEMZÉSE



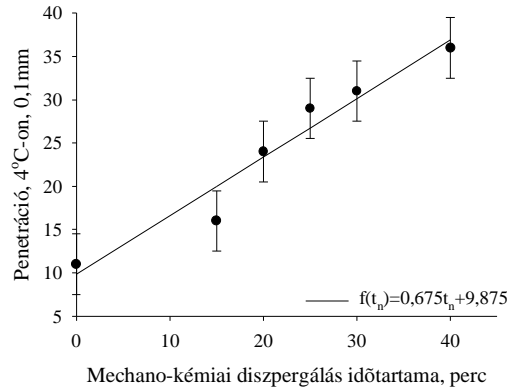
5.39. a-b ábra A lágyuláspont (a) és a 25°C-on mért penetráció (b) változása.



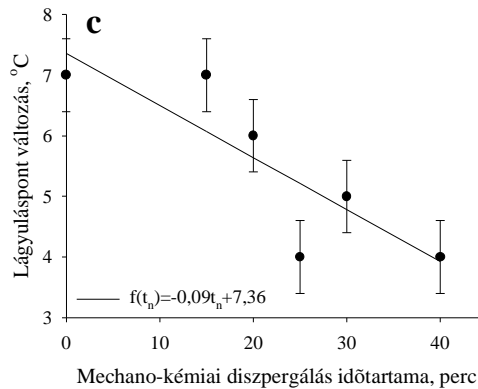
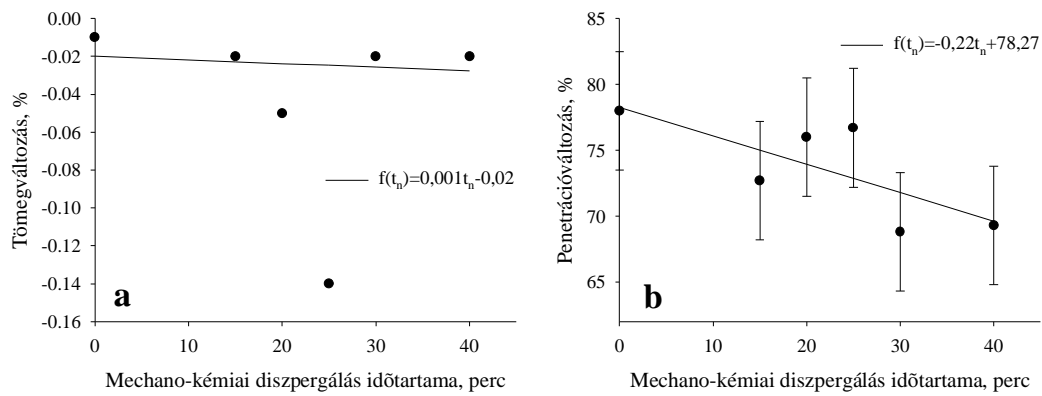
5.40. a-b ábra A 25°C-on mért duktilitás (a) és rugalmas visszaalakulás (b) változása.



5.41. a-b ábra A Fraass töréspont (a) és a dinamikai viszkozitás (b) változása.



5.42. ábra A 4°C-on mért penetráció változása.

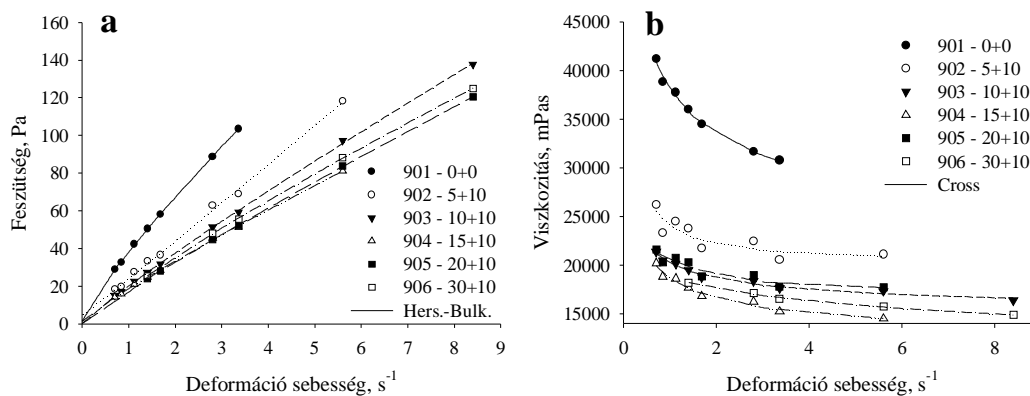


5.43. a-c ábra A termikus degradálás időtartamának hatása az öregítés utáni tömeg- (a), a penetráció- (b), és a lágyuláspont-változásra (c).

**5.53. táblázat** Matematikai közelítések alkalmazása a tulajdonságváltozásokra.

Tulajdonságok	Leíró egyenlet	R <sup>2</sup>
Lágyuláspont, °C	$f(t_n) = -0,11 t_n + 66,94$	0,99
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm	$f(t_n) = 45 + 53,7 t_n / (28,2 + t_n)$	0,98
Penetráció 4 °C-on, 0,1 mm	$f(t_n) = 0,675 t_n + 9,875$	0,95
Töréspont, Fraass szerint, °C	$f(t_n) = 0,03 t_n - 22,49$	0,81
Duktilitás 25 °C-on, cm	$f(t_n) = 0,06 t_n + 11,63$	0,80
Rugalmas visszaalakulás 25 °C-on, %	$f(t_n) = 0,016 \cdot (t_n - 23,2)^2 + 67,1$	0,85
Viszkozitás 135 °C-on, mPas	$f(t_n) = -96,95 t_n + 7073,84$	0,99
Viszkozitás 180 °C-on, mPas	$f(t_n) = -21,45 t_n + 1196,34$	0,85
RTFOT, tömegváltozás, %	$f(t_n) = 0,001 t_n - 0,02$	0,80
RTFOT, penetráció az eredeti %-ában	$f(t_n) = -0,22 t_n + 78,27$	0,99
RTFOT, lágyuláspontnövekedés, °C*	$f(t_n) = -0,09 t_n + 7,36$	0,87

ahol, R<sup>2</sup> a korrelációs együttható, t<sub>n</sub> a mechano-kémiai diszpergálás időtartama, perc (0-40 perc).

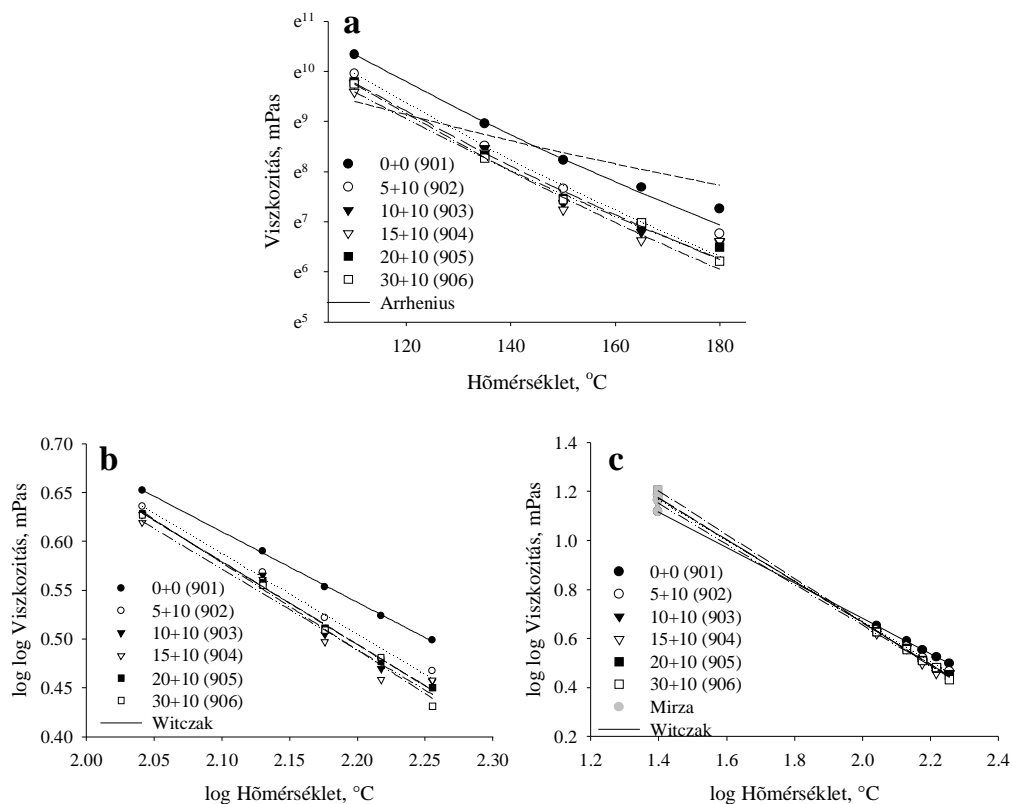
**5.5.2 FOLYÁS- ÉS VISZKOZITÁS-GÖRBÉK ELEMZÉSE**

**5.44. a-b ábra** Folyás és viszkozitás görbék alakulása a mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatására (T=110°C).

**5.54. táblázat.** A Herschel-Bulkley és Cross modellek együtthatóinak változásai Brookfield és DSR készülékekkel történő mérés esetén.

Minta jele	901	902	903	904	905	906
Mechano-kémiai diszp. időtart., perc	-	5+10	10+10	15+10	20+10	30+10
R <sup>2</sup> (Herschel-Bulkley) - Brookfield	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
Folyáshatár ( $\sigma_0$ ), Pa	2,20	0,11	4,65	7,83	0,08	2,20
Konzisztencia ( $K_1$ ), Pa.s	29,6	36,24	23,14	25,03	17,74	17,45
Folyási index (n)	0,87	0,86	0,97	0,95	0,91	0,96
R <sup>2</sup> (Herschel-Bulkley) - DSR	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
Folyáshatár ( $\sigma_0$ ), Pa	-0,04	-12,80	14,36	-0,38	0,65	1,43
Konzisztencia ( $K_1$ ), Pa.s	360,8	325,8	269,8	274,8	327,6	253,9
Folyási index (n)	0,60	0,60	0,56	0,61	0,60	0,58
R <sup>2</sup> (Cross) - Brookfield	0,99	0,99	0,99	0,94	0,99	0,99
0 deformáció seb,-hez tartozó viszk., Pa.s	83,51	95,53	36,37	40,40	26,94	82,00
$\infty$ deformáció seb,-hez tartozó viszk., $\square$ Pas	18,40	16,00	11,66	9,01	11,10	16,05
Cross állandó (C)	10,13	22,68	1,33	0,18	1,99	22,22
Anyagi állandó ( $m_c$ )	0,58	0,40	1,18	0,48	0,44	0,92
R <sup>2</sup> (Cross) - DSR	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
0 deformáció seb,-hez tartozó viszk., Pa.s	192,3	89,49	80,89	63,66	90,30	91,30
$\infty$ deformáció seb,-hez tartozó viszk., $\square$ Pas	0,25	0,08	$4,7 \cdot 10^{-7}$	1,12	0,79	$4, \cdot 10^{-3}$
Cross állandó (C)	0,14	0,03	0,06	$6, \cdot 10^{-3}$	0,013	0,07
Anyagi állandó ( $m_c$ )	0,42	0,42	0,44	0,53	0,50	0,43

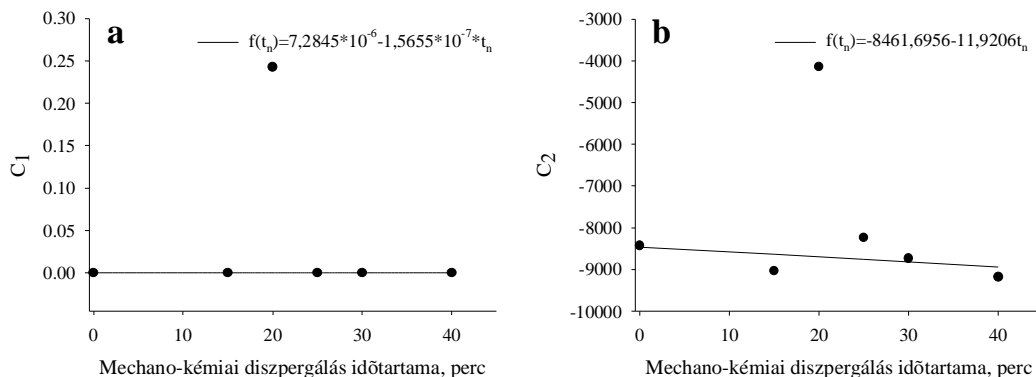
### 5.5.3 VISZKOZITÁS-HŐMÉRSÉKLET KARAKTERISZTIKA ELEMZÉSE



**5.45. a-c ábra** Az Arrhenius (a), a Witzak (b) és a Mirza (c) modellek alkalmazása a hőmérséklet-viszkózitás karakterisztikára.

**5.55. táblázat** Az Arrhenius, a Witzak, a Mirza modellek, és a lineáris összefüggés együtthatóinak változásai.

Minta jele	901	902	903	904	905	906
Mechano-kémiai diszp. időtart., perc	-	5+10	10+10	15+10	20+10	30+10
$R^2$ (Arrhenius)	0,99	0,99	0,99	0,78	0,99	0,99
$c_1$	$8,49 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-6}$	0,24261	$6,69 \cdot 10^{-6}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$	$6,68 \cdot 10^{-7}$
$c_2$	-8430	-9040	-4143	-8234	-8736	-9180
$R^2$ (lineáris)	0,99	0,99	0,98	0,96	0,99	0,99
m	-6,3206	-6,7986	-6,8244	-6,5781	-6,8189	-7,071
b	17,3679	18,1749	18,1535	17,5726	18,1419	18,6588
$R^2$ (Witzak)	0,99	0,99	0,98	0,96	0,99	0,99
A	2,1313	2,3226	2,3595	2,3107	2,3607	2,4541
VTS	-0,7244	-0,8261	-0,8478	-0,8281	-0,8483	-0,8934
$R^2$ (Mirza)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
$m_1$	12,756	13,267	13,336	13,094	13,337	13,703
$m_2$	1,029	0,734	0,690	0,819	0,683	0,487
$m_3$	0,676	0,846	0,873	0,805	0,880	0,986



**5.46. a-b ábra** Az Arrhenius egyenlet együtthatóinak változása a mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatására.

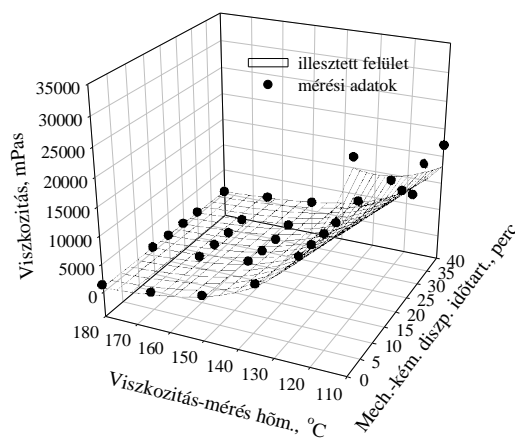
$$\eta = (a + b \cdot t_n) \cdot \exp\left(\frac{-c - d \cdot t_n}{T_V}\right) \quad (5.22.)$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $t_n$  a mechano-kémiai diszpergálás időtartama (0-40 min),  $T_V$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K), az  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  pedig állandók (5.56 táblázat).  
Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , továbbá azonos alapanyag-összetétel (5.11 melléklet).

**5.56. táblázat** Az 5.22. összefüggés paramétereit.

Minta jele	a	b	c	d
Eredeti paraméterek	$7,2845 \cdot 10^{-6}$	$-1,5655 \cdot 10^{-7}$	-8461,6956	-11,9206
$R^2$ (eredeti paraméterek)			0,47	
Optimalizált paraméterek	$4,4909 \cdot 10^{-6}$	$-1,6395 \cdot 10^{-9}$	-8656,5180	7,3721
$R^2$ (optimalizált paraméterek)			0,98	

ahol, az optimalizált paraméterek alkalmazása esetén  $135^\circ\text{C}$ -on  $\pm 50\text{mPas}$ ,  $150^\circ\text{C}$ -on  $\pm 65\text{mPas}$ ,  $165^\circ\text{C}$ -on  $\pm 40\text{mPas}$ ,  $180^\circ\text{C}$ -on  $\pm 60\text{mPas}$ -os pontossággal becsülhetők az értékek.



**5.47. ábra** A mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatására bekövetkező viszkozitás-változások leírása az 5.22. egyenlettel ( $R^2=0,98$ ).

**5.57. táblázat** A mért és az 5.22. egyenlettel számított viszkozitás értékek változása a mechano-kémiai diszpergálás időtartamának függvényében.

$t_n$ , perc $\eta$ mért	viszkozitás-mérés hőmérséklete				
	110	135	150	165	180
0	30790	7800	3750	2180	1425
15	21120	5000	2127	1055	860
20	17350	4730	1572	890	730
25	14500	4330	1385	750	740
30	17750	4100	1750	1000	660
40	17150	3880	1700	1070	500
$\eta$ számított					
0	125	109	101	94	89
15	95	82	76	71	67
20	84	73	67	63	59
25	72	62	58	54	50
30	60	52	48	45	42
40	34	29	27	25	23
$R^2$	0,8247	0,9039	0,8037	0,7510	0,8875

$$t_n = \frac{- \left[ b \cdot T_V \cdot W \left[ -d \frac{\eta}{b \cdot T_V} \exp \left( \frac{c \cdot b - d \cdot a}{b \cdot T_V} \right) \right] + d \cdot a \right]}{b \cdot d} \quad (5.23.)$$

ahol,  $t_n$  a mechano-kémiai diszpergálás időtartama (0-40 min),  $T_V$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete,  $W$  a Lambert féle függvény,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  pedig állandók (5.56. táblázat).

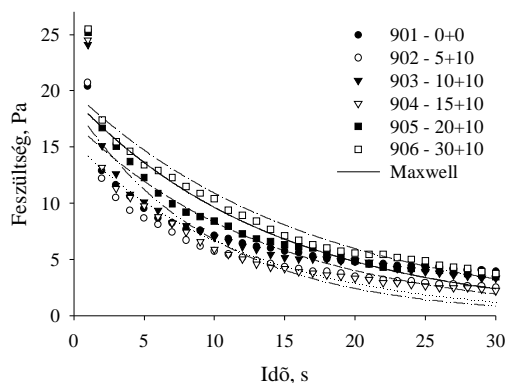
Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , továbbá azonos alapanyag-összetétel (5.11 melléklet).

**5.58. táblázat** A mechano-kémiai diszpergálás szükséges időtartamának becslése a viszkozitás ismeretében,  $T=110$ - $145^\circ\text{C}$  hőmérséklet-tartományban.

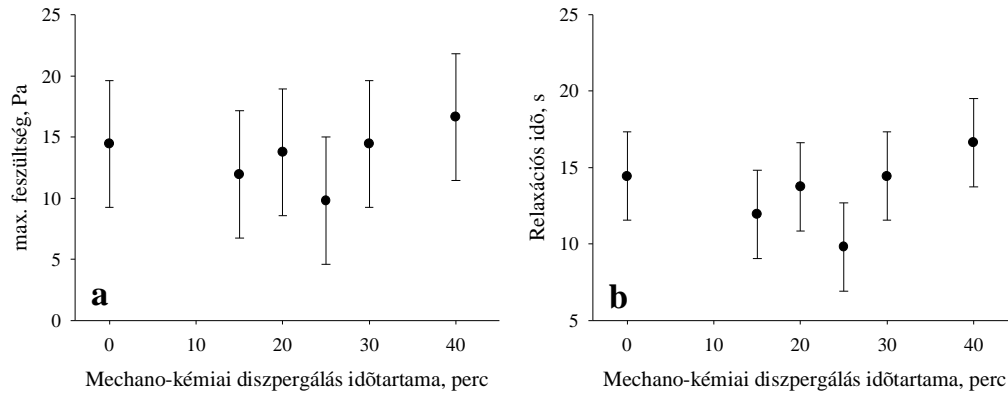
$t_n$ , perc	Viszkozitás-mérés hőmérséklete, $^\circ\text{C}$							
	110	115	120	125	130	135	140	145
0	29148	21788	16407	12443	9502	7304	5651	4398
5	26427	19778	14911	11322	8656	6661	5159	4020
10	23959	17953	13552	10302	7885	6075	4710	3674
15	21721	16297	12316	9374	7183	5540	4300	3358
20	19693	14793	11194	8529	6543	5053	3926	3069
25	17854	13428	10173	7761	5961	4608	3584	2805
30	16186	12189	9246	7062	5430	4202	3272	2563
35	14674	11064	8403	6425	4946	3832	2987	2343
40	13304	10043	7636	5846	4506	3495	2727	2141

**5.59. táblázat** A mechano-kémiai diszpergálás szükséges időtartamának becslése a viszkozitás ismeretében,  $T=150-180^{\circ}\text{C}$  hőmérséklet-tartományban.

$t_n$ , perc	Viszkozitás-mérés hőmérséklete, $^{\circ}\text{C}$						
	150	155	160	165	170	175	180
0	3444	2712	2147	1710	1368	1100	889
5	3151	2484	1969	1569	1256	1011	818
10	2883	2275	1805	1440	1154	930	753
15	2637	2083	1654	1321	1060	855	693
20	2413	1908	1517	1212	974	786	637
25	2208	1747	1390	1112	894	722	586
30	2020	1600	1275	1021	821	664	540
35	1848	1465	1169	937	754	611	497
40	1690	1342	1071	859	693	561	457

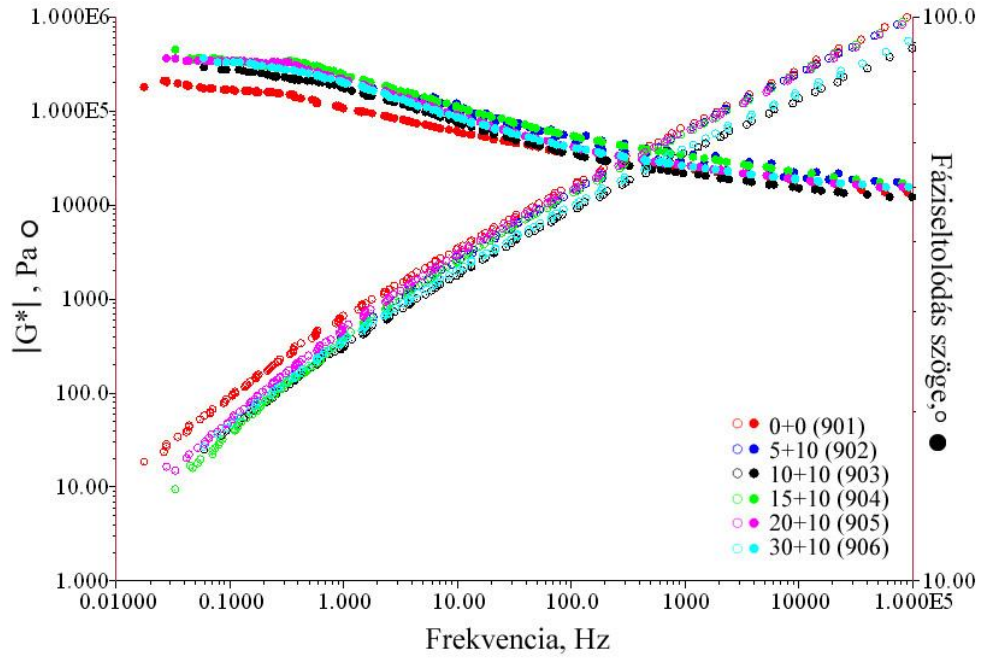
**5.5.4 A RUGALMAS VISSZACSAVARODÁS ELEMZÉSE****5.48. ábra** A mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatása a rugalmas visszacsavarodásra.**5.60. táblázat** A Maxwell modell együtthatóinak változásai.

Minta jele	901	902	903	904	905	906
Mechano-kémiai diszp. időtart., perc	-	5+10	10+10	15+10	20+10	30+10
$R^2$ (Maxwell)	0,94	0,91	0,90	0,92	0,94	0,96
Relaxációs idő ( $T_M$ ), s	14,43	11,95	13,75	9,80	14,43	16,63
Max. feszültség ( $\sigma_0$ ), Pa	19,27	15,44	17,22	18,72	19,27	19,90

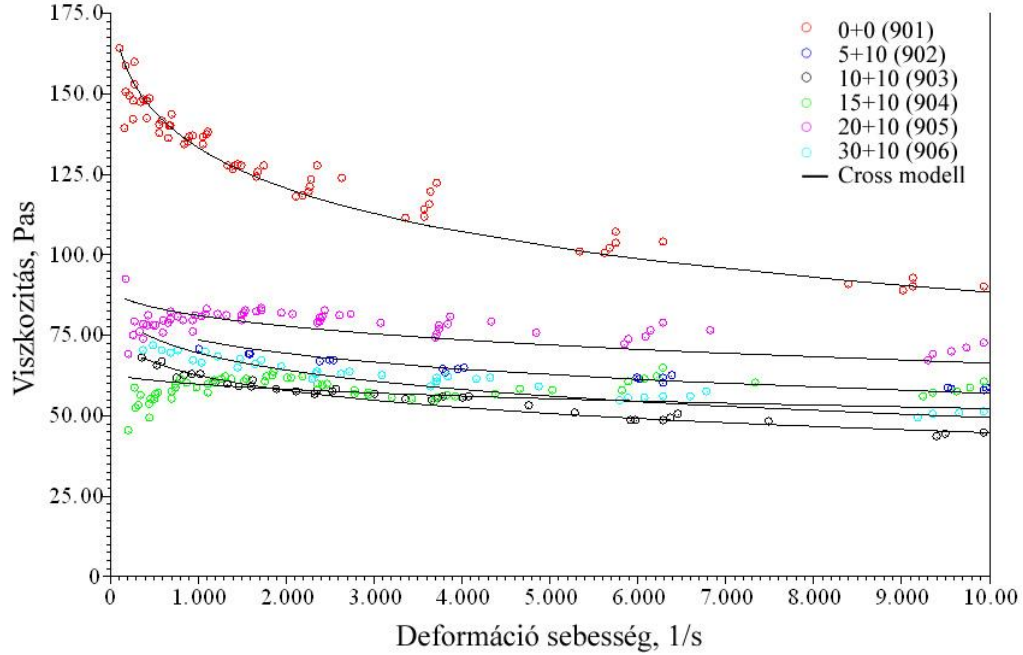


**5.49. a-b ábra** A Maxwell modell paramétereinek változása a mechano-kémiai diszpergálás időtartamának függvényében.

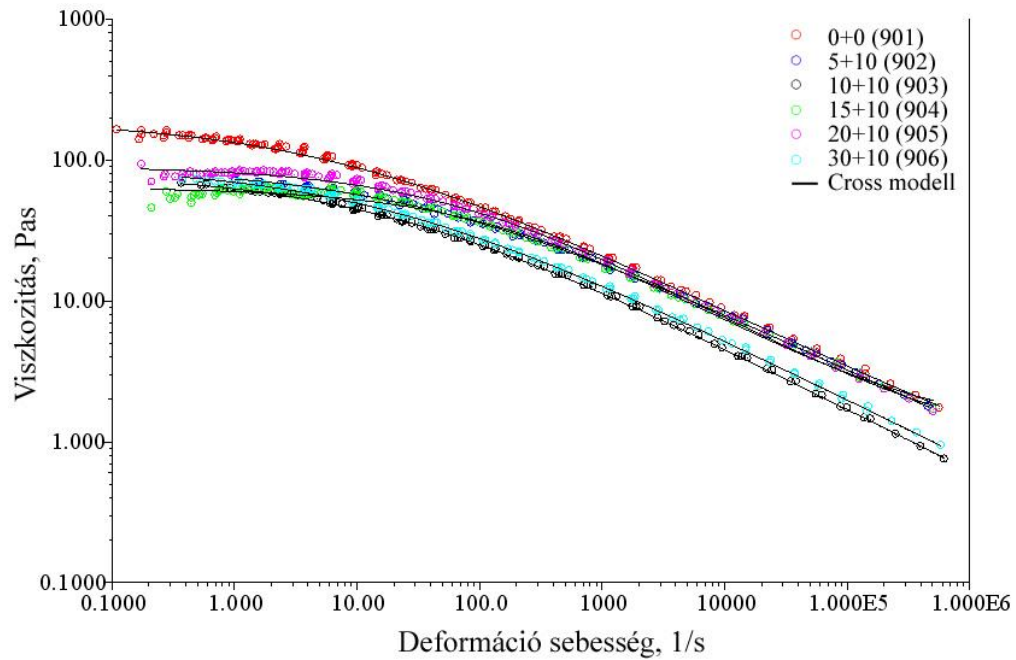
### 5.5.5 DINAMIKUS NYÍRÓREOMÉTERES VIZSGÁLATOK ELEMZÉSE



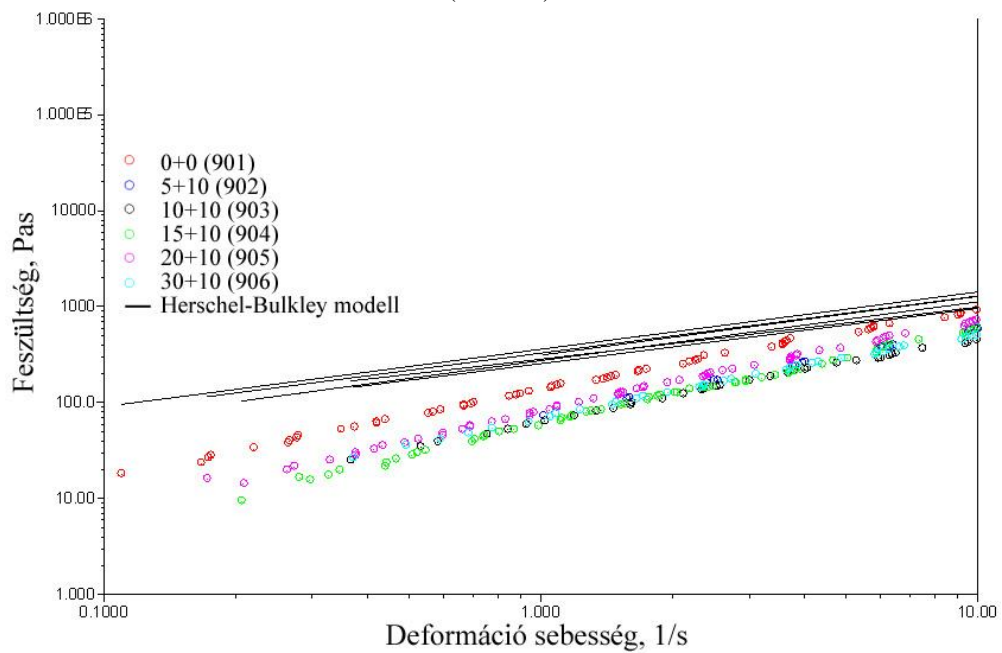
**5.50. ábra** A mestergörbék változásai a mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatására ( $T=25^\circ\text{C}$ ).



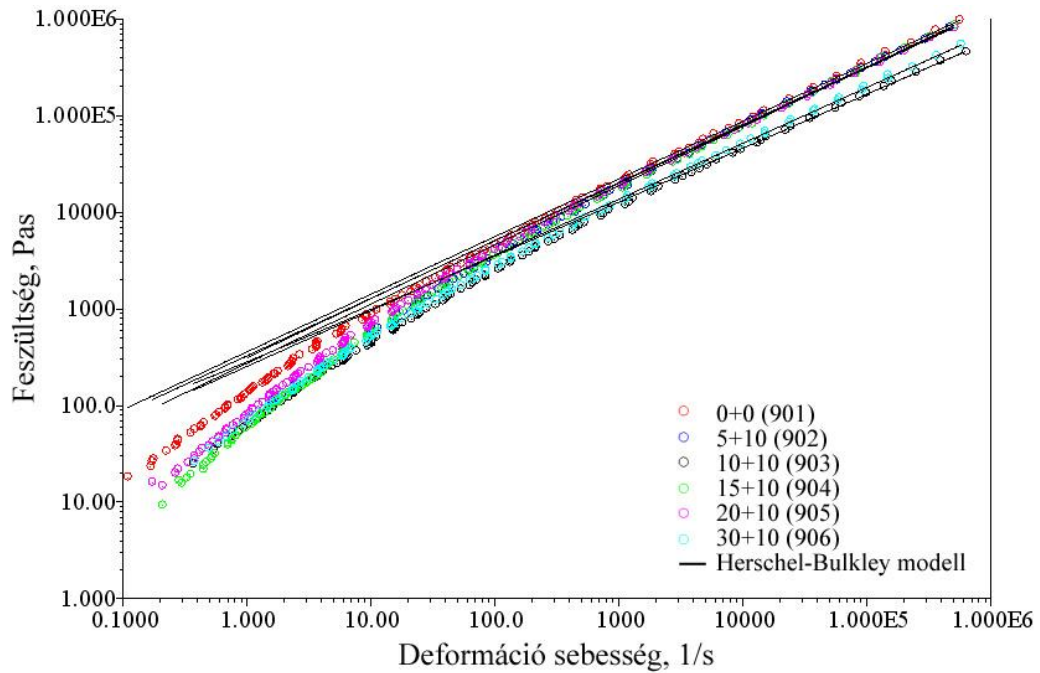
**5.51. ábra** A viszkozitás görbék alakulása a mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatására,  $0,1-10 \text{ sec}^{-1}$  deformációs sebesség tartományban ( $T=58^\circ\text{C}$ ).



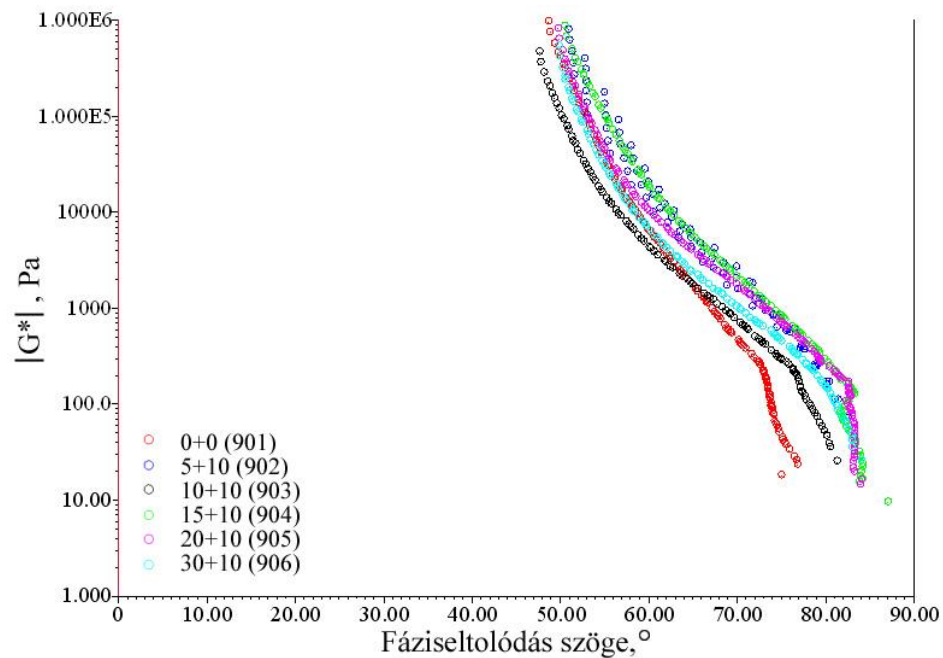
**5.52. ábra** A viszkozitás görbék alakulása a mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatására,  $0,1-10^6 \text{ sec}^{-1}$  deformációs sebesség tartományban ( $T=58^\circ\text{C}$ ).



**5.53. ábra** A folyásgörbék alakulása a mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatására,  $0,1-10^3 \text{ sec}^{-1}$  deformációs sebesség tartományban ( $T=58^\circ\text{C}$ ).



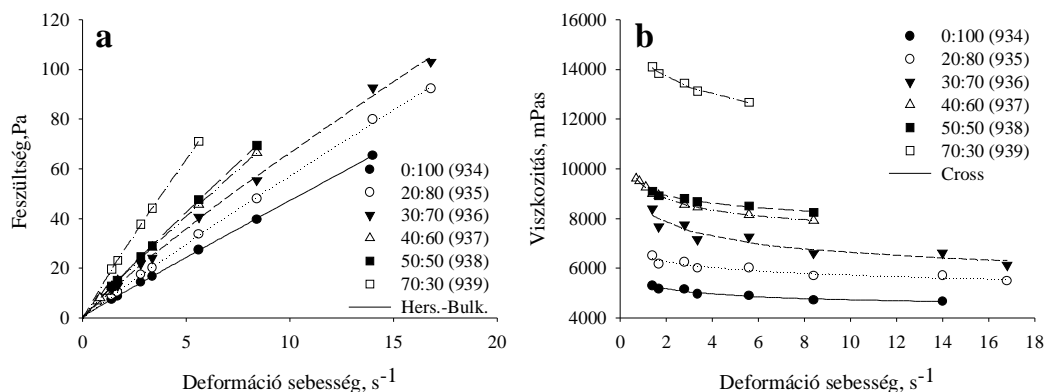
**5.54. ábra** A folyásgörbék alakulása a mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatására,  $0,1-10^6 \text{ sec}^{-1}$  deformációs sebesség tartományban ( $T=58^\circ\text{C}$ ).



**5.55. ábra** A Black diagramm alakulása a mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatására ( $T=58^\circ\text{C}$ ).

## 5.5 BITUMENARÁNYOK HATÁSA - B160/220-SZAL TÖRTÉNŐ VISSZAHÍGÍTÁS HATÁSA

### 5.5.1 FOLYÁS ÉS VISZKOZITÁS-GÖRBÉK ELEMZÉSE

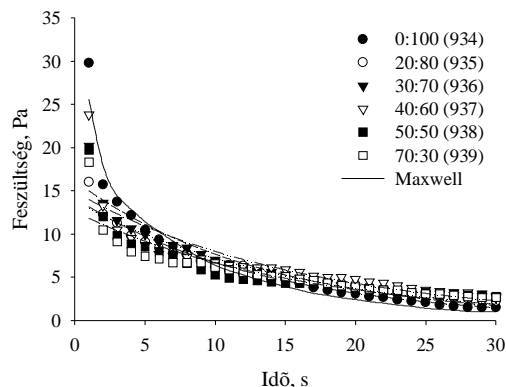


5.56. a-b ábra A folyás- és a viszkozitás-görbék változása 110°C-on.

5.61. táblázat A Herschel-Bulkley és a Cross modellek által meghatározott állandók.

Minta jele	934	935	936	937	938	939
kezdeti B50/70:B160/220 arány	0:100	30:70	40:60	60:40	70:30	100:0
végző B50/70:B160/220 arány	0:100	20:80	30:70	40:60	50:50	70:30
R <sup>2</sup> (Herschel-Bulkley)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
Folyáshatár ( $\sigma_0$ ), Pa	0,58	0,52	1,29	0,30	0,72	0,40
Konzisztencia ( $K_1$ ), Pa.s	4,98	6,86	9,28	9,02	9,75	14,75
Folyási index (n)	0,97	0,93	0,86	0,94	0,93	0,92
R <sup>2</sup> (Cross)	0,95	0,89	0,89	0,99	0,98	0,99
0 deformáció seb.-hez tart. viszk., Pas	6412	8367	12824	14480	16200	18583
$\infty$ deformáció seb.-hez tart. viszk., Pas	4157	3985	4563	4930	5600	7279
Cross állandó (C)	0,73	0,38	1,33	4,27	0,08	0,23
Anyagi állandó ( $m_C$ )	0,55	0,31	0,43	0,47	0,31	0,36

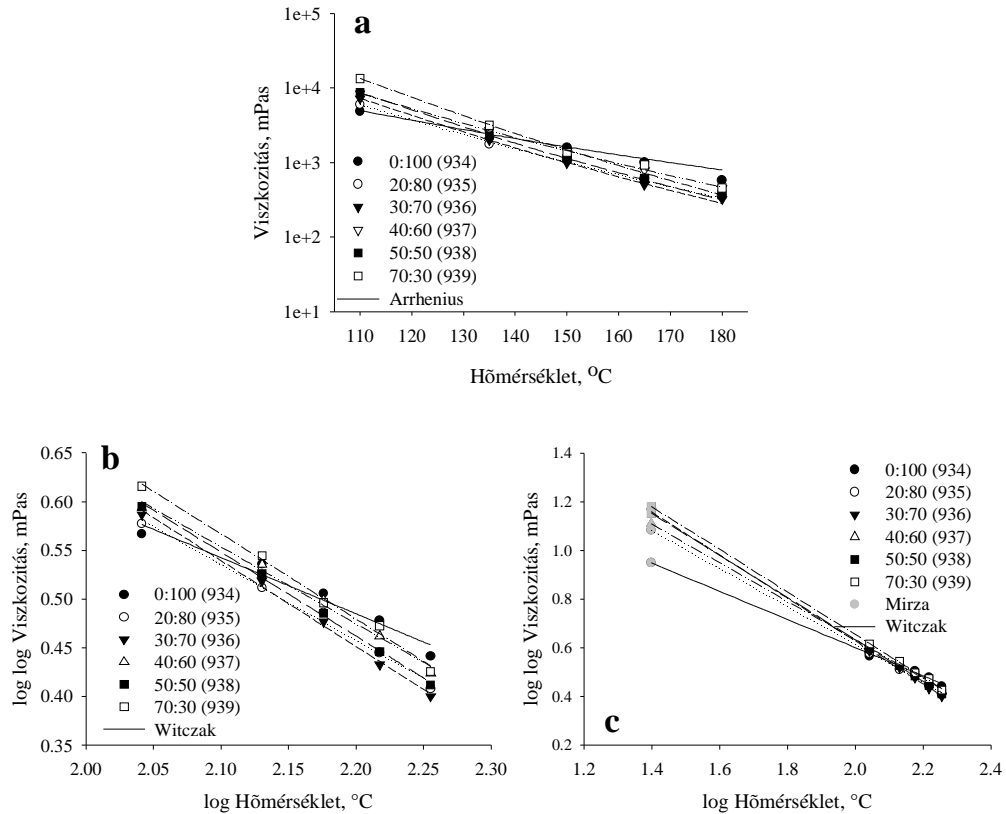
### 5.5.2 RUGALMAS VISSZACSAVARODÁS ELEMZÉSE



5.57. ábra A rugalmas visszacsavarodás relaxációs görbéjének változása 110°C-on.

**5.62. táblázat** A Maxwell modell által meghatározott állandók.

Minta jele	934	935	936	937	938	939
kezdeti B50/70:B160/220 arány	0:100	30:70	40:60	60:40	70:30	100:0
végző B50/70:B160/220 arány	0:100	20:80	30:70	40:60	50:50	70:30
R <sup>2</sup>	0,87	0,96	0,91	0,76	0,80	0,79
Max. feszültség ( $\sigma_0$ ), Pa	24,45	13,83	16,16	14,88	14,19	12,59
Relaxációs idő ( $T_M$ ), s	7,66	15,36	13,42	16,11	13,32	15,82

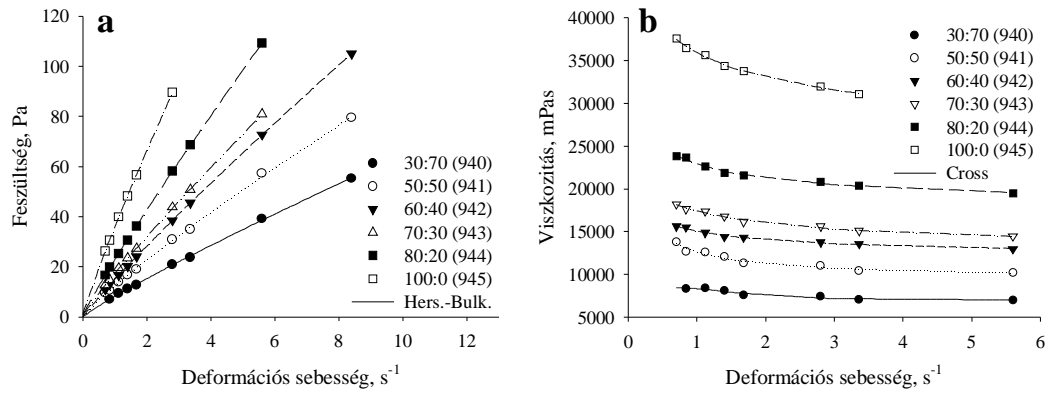
**5.5.3 VISZKOZITÁS-HŐMÉRSÉKLET KARAKTERISZTIKA ELEMZÉSE****5.58. a-c ábra** Az Arrhenius (a), a Witczak (b) és a Mirza (c) modellek alkalmazása a hőmérséklet-viszkozitás karakterisztikára.

**5.63. táblázat** Az Arrhenius, a Witczak, a Mirza modellek, és a lineáris összefüggés együtthatóinak változásai.

Minta jele	934	935	936	937	938	939
kezdeti B50/70:B160/220 arány	0:100	30:70	40:60	60:40	70:30	100:0
végző B50/70:B160/220 arány	0:100	20:80	30:70	40:60	50:50	70:30
$R^2$ (Arrhenius)	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
$c_1$	$3,54 \cdot 10^{-3}$	$4,49 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$6,18 \cdot 10^{-5}$	$4,22 \cdot 10^{-6}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$
$c_2$	-4540	-7166	-8036	-7176	-8212	-8920
$R^2$ (lineáris)	0,97	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
m	-4,30226	-5,64554	-6,39582	-5,95021	-6,39835	-6,77532
b	12,5302	15,3036	16,9165	16,0902	16,9921	17,9423
$R^2$ (Witczak)	0,95	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
A	1,7570	2,1721	2,3915	2,2135	2,3578	2,4021
VTS	-0,5783	-0,7794	-0,8819	-0,7904	-0,8618	-0,8739
$R^2$ (Mirza)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
$m_1$	11,5991	12,5978	13,3260	12,7126	13,1634	13,4217
$m_2$	1,7563	1,2545	0,8675	1,1006	0,8524	0,6600
$m_3$	0,2348	0,4858	0,6901	0,6114	0,7479	0,8801

## 5.6 BITUMENARÁNYOK HATÁSA - B50/70-NEL TÖRTÉNŐ VISSZAHÍGÍTÁS HATÁSA

### 5.6.1 FOLYÁS ÉS VISZKOZITÁS-GÖRBÉK ELEMZÉSE

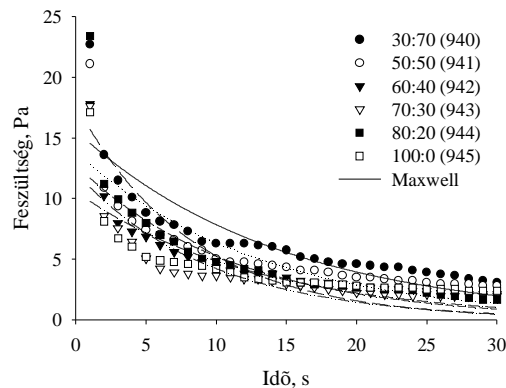


5.59. a-b ábra A folyás (a)- és a viszkozitás-görbék (b) változása 110°C-on.

5.64. táblázat A Herschel-Bulkley és a Cross modellek által meghatározott állandók.

Minta jele	940	941	942	943	944	945
kezdeti B50/70:B160/220 arány	0:100	30:70	40:60	60:40	70:30	100:0
Végző B50/70:B160/220 arány	30:70	50:50	60:40	70:30	80:20	100:0
$R^2$ (Herschel-Bulkley)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
Folyáshatár ( $\sigma_0$ ), Pa	0,09	0,25	0,37	0,68	0,79	1,26
Konzisztencia ( $K_1$ ), Pa.s	8,14	12,31	15,02	16,72	22,12	34,63
Folyási index (n)	0,92	0,93	0,96	0,97	0,97	0,98
$R^2$ (Cross)	0,94	0,96	0,99	0,99	0,99	0,99
0 deformáció seb.-hez tartozó viszk., Pas	8562	13900	23600	21941	39839	68945
$\infty$ deformáció seb.-hez tartozó viszk., $\square$ Pas	6990	10120	10890	10260	17284	19856
Cross állandó (C)	13,51	12,9	8,15	6,02	5,78	6,08
Anyagi állandó ( $m_C$ )	1,34	0,80	0,56	0,75	0,63	0,40

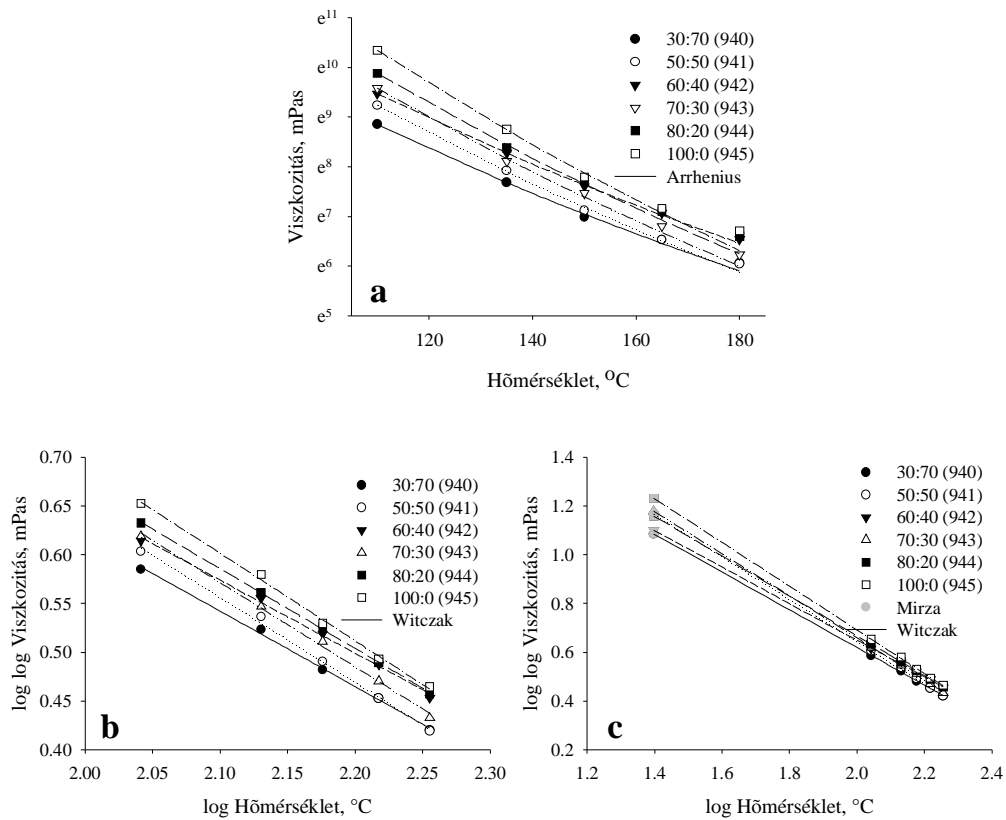
### 5.6.2 RUGALMAS VISSZACSAVARODÁS ELEMZÉSE



5.60. a-b ábra A viszkozitás hőmérséklet függése és a rugalmas visszacsavarodás relaxációs görbéjének változása 110°C-on.

**5.65. táblázat** A Maxwell modell által meghatározott állandók.

Minta jele	940	941	942	943	944	945
kezdeti B50/70:B160/220 arány	0:100	30:70	40:60	60:40	70:30	100:0
végző B50/70:B160/220 arány	30:70	50:50	60:40	70:30	80:20	100:0
$R^2$	0,77	0,72	0,78	0,70	0,80	0,64
Max. feszültség ( $\sigma_0$ ), Pa	15,60	13,89	12,78	12,15	17,77	10,57
Relaxációs idő ( $T_M$ ), s	14,54	12,81	11,22	9,45	8,22	12,81

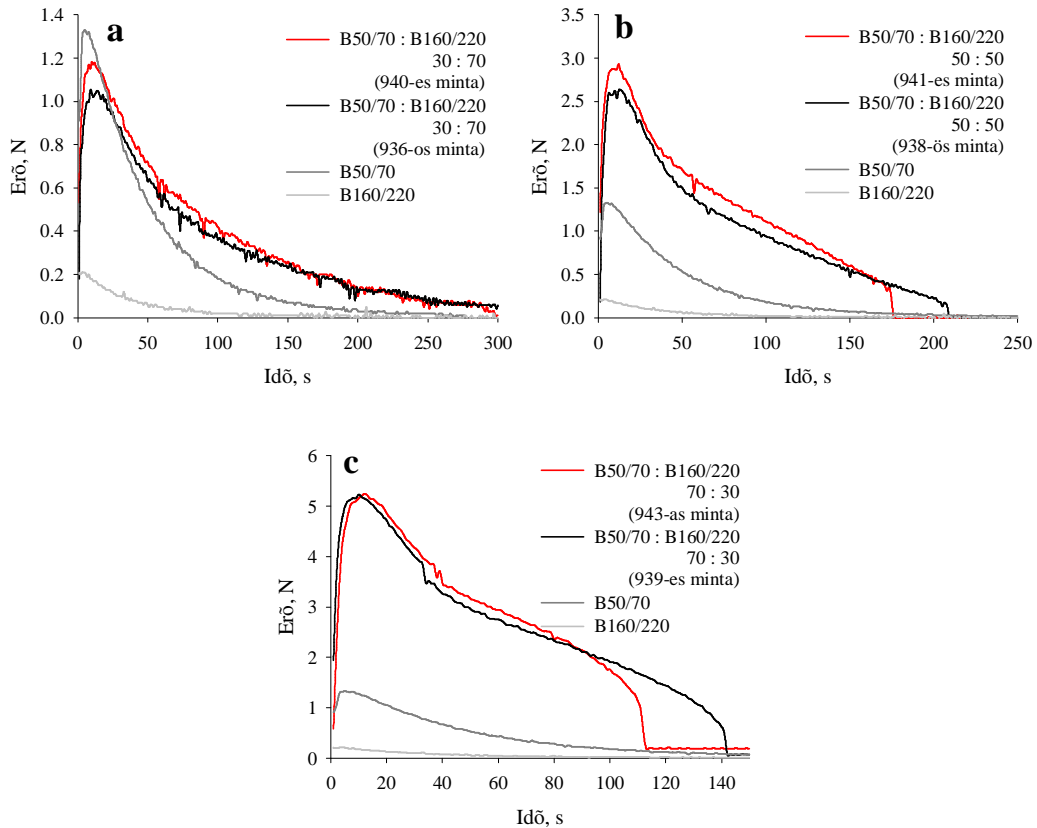
**5.6.3 VISZKOZITÁS-HŐMÉRSÉKLET KARAKTERISZTIKA ELEMZÉSE****5.61. a-c ábra** Az Arrhenius (a), a Witzak (b) és a Mirza (c) modellek alkalmazása a hőmérséklet-viszkozitás karakterisztikára.

**5.66. táblázat** Az Arrhenius, a Witczak, a Mirza modellek, és a lineáris összefüggés együtthatóinak változásai.

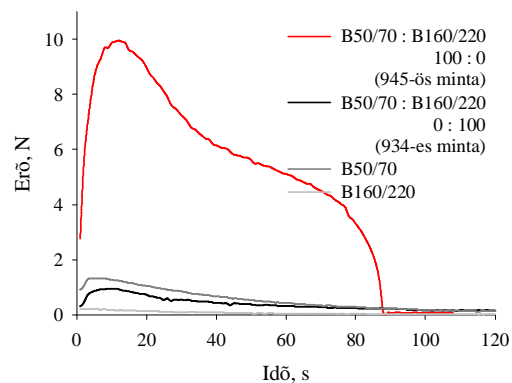
Minta jele	940	941	942	943	944	945
B50/70:B160/220 (kezdeti)	0:100	30:70	40:60	60:40	70:30	100:0
B50/70:B160/220 (végső)	30:70	50:50	60:40	70:30	80:20	100:0
R <sup>2</sup> (Arrhenius)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
c <sub>1</sub>	3,58·10 <sup>-5</sup>	4,05·10 <sup>-6</sup>	4,51·10 <sup>-5</sup>	1,31·10 <sup>-6</sup>	1,19·10 <sup>-6</sup>	1,42·10 <sup>-7</sup>
c <sub>2</sub>	-7311	-8292	-7460	-8857	-9006	-10002
R <sup>2</sup> (lineáris)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
m	-5,71459	-6,56466	-5,96255	-6,76852	-6,66092	-7,54361
b	15,5034	17,4069	16,2869	17,9651	17,8620	19,8655
R <sup>2</sup> (Witczak)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
A	2,1642	2,3805	2,1482	2,3875	2,3002	2,4849
VTS	-0,7724	-0,8688	-0,7497	-0,8648	-0,8165	-0,8969
R <sup>2</sup> (Mirza)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
m <sub>1</sub>	12,2902	13,1542	12,4740	13,3237	13,1173	14,0257
m <sub>2</sub>	1,1771	0,6897	1,0981	0,6224	0,7628	0,3006
m <sub>3</sub>	0,6589	0,9330	0,6878	0,9536	0,8603	1,0929

## 5.7 BITUMENARÁNYOK HATÁSAINAK ÖSSZEHASONLÍTÁSA

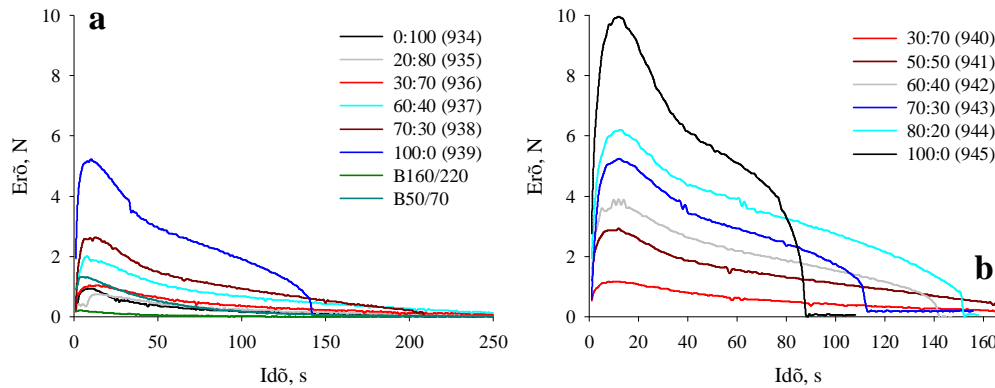
### 5.7.1 ERŐ-DUKTILITÁS ELEMZÉSE



5.62. a-c ábra Azonos végső bitumenarányval rendelkező KSGB-ek erő-duktilitás diagrammjai.



5.63. ábra Egy bitumen-komponensű KSGB-ek erő-duktilitás diagrammja.



**5.64. a-b ábra.** A különböző végső B50/70:B160/220 alapbitumen-arányú kötőanyagok erő-idő összefüggése.

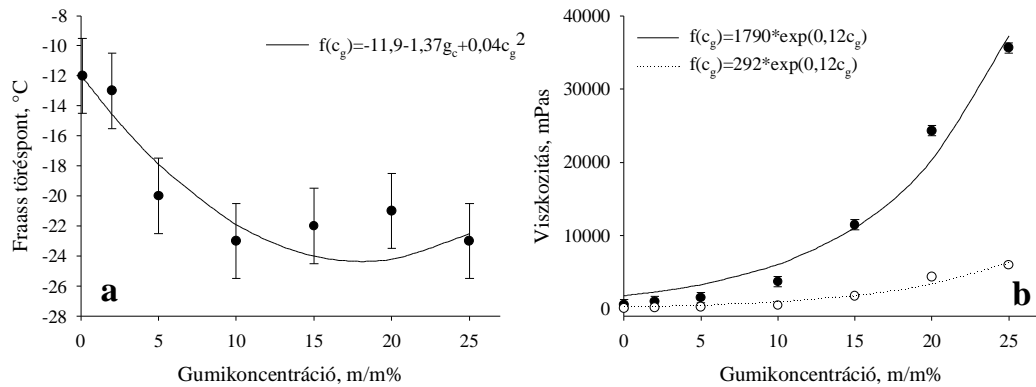
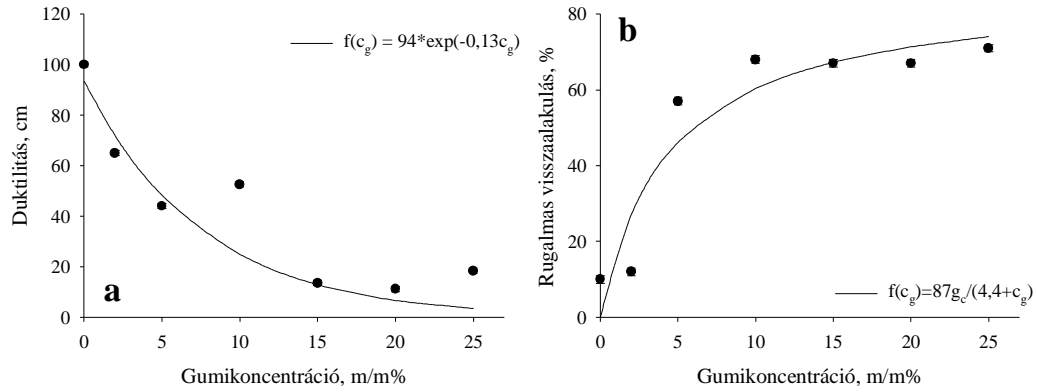
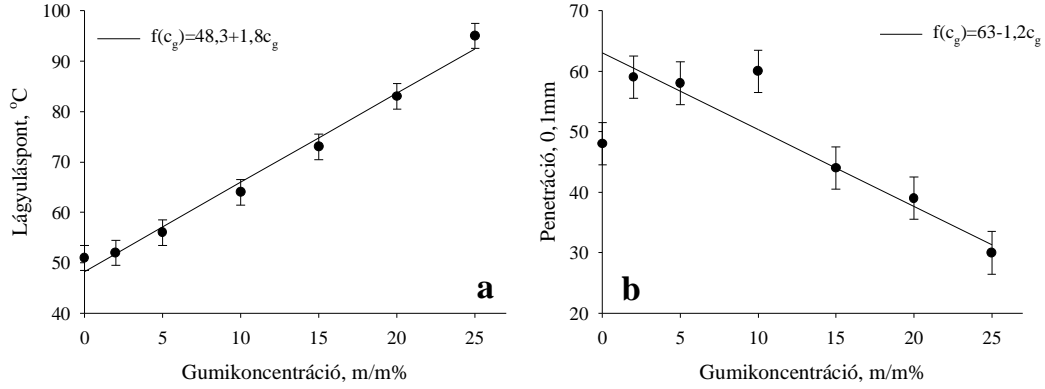
**5.67. táblázat** Az erő-duktilitás mérés eredményei.

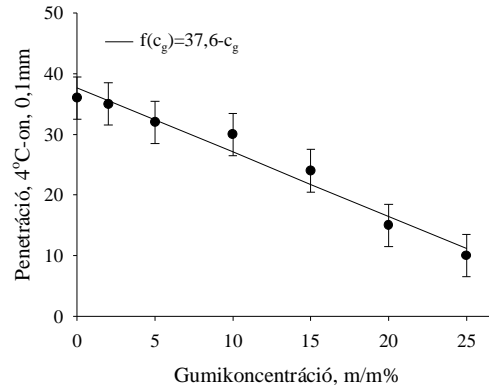
Minta jele	934	935	936	937	938	939
kezdeti B50/70:B160/220 arány	0:100	30:70	40:60	60:40	70:30	100:0
végső B50/70:B160/220 arány	0:100	20:80	30:70	40:60	50:50	70:30
Maximális erő, N	0,95	0,76	1,05	2,02	2,63	5,23
Maximális nyúlás, mm	297 <sup>1</sup>	287 <sup>1</sup>	264,0 <sup>1</sup>	235,2	174,0	118,7
Görbe alatti terület, (N.mm) mJ	77181	70361	104198	159965	174974	262307
Minta jele	940	941	942	943	944	945
kezdeti B50/70:B160/220 arány	0:100	30:70	40:60	60:40	70:30	100:0
végső B50/70:B160/220 arány	30:70	50:50	60:40	70:30	80:20	100:0
Maximális erő <sup>1</sup> , N	1,18	2,93	3,91	5,24	6,21	9,95
Maximális nyúlás, mm	248,2	146,6	118,9	93,8	127,2	73,4
Görbe alatti terület, (N.mm) mJ	97499	180239	206841	230760	378362	299612

<sup>1</sup>A készülék 20mN alatti erőt 0-nak értelmez, mert gyakorlati szempontból ilyen kifejtett-erő alatt a kinyújtott, cérnaszál vastagságú bitumen csak lebeg a vízfelszínen, erőt sem fejt ki.

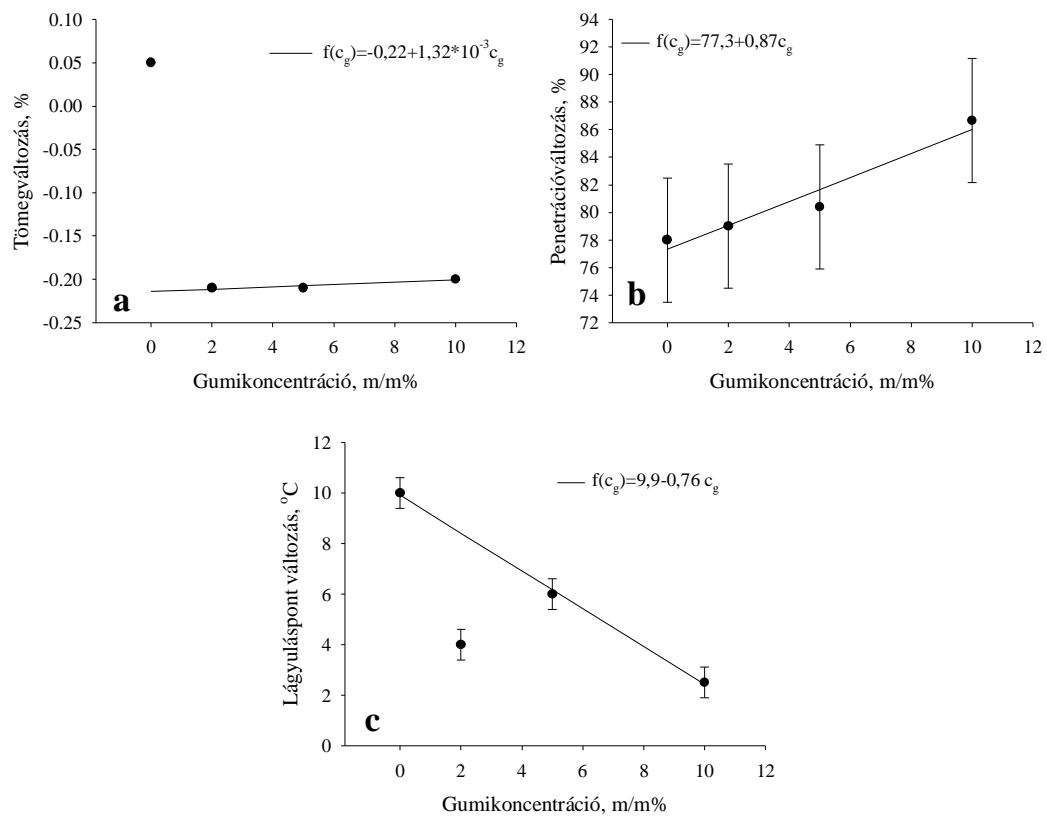
## 5.8 GUMIKONCENTRÁCIÓ HATÁSA

### 5.8.1 TULAJDONSÁGVÁLTOZÁSOK ELEMZÉSE





5.68. ábra A 4°C-on mért penetráció változása.



5.69. a-c ábra A gumikoncentráció hatása az öregítés utáni tömeg- (a), a penetráció- (b), és a lágyuláspont-változásra (c).

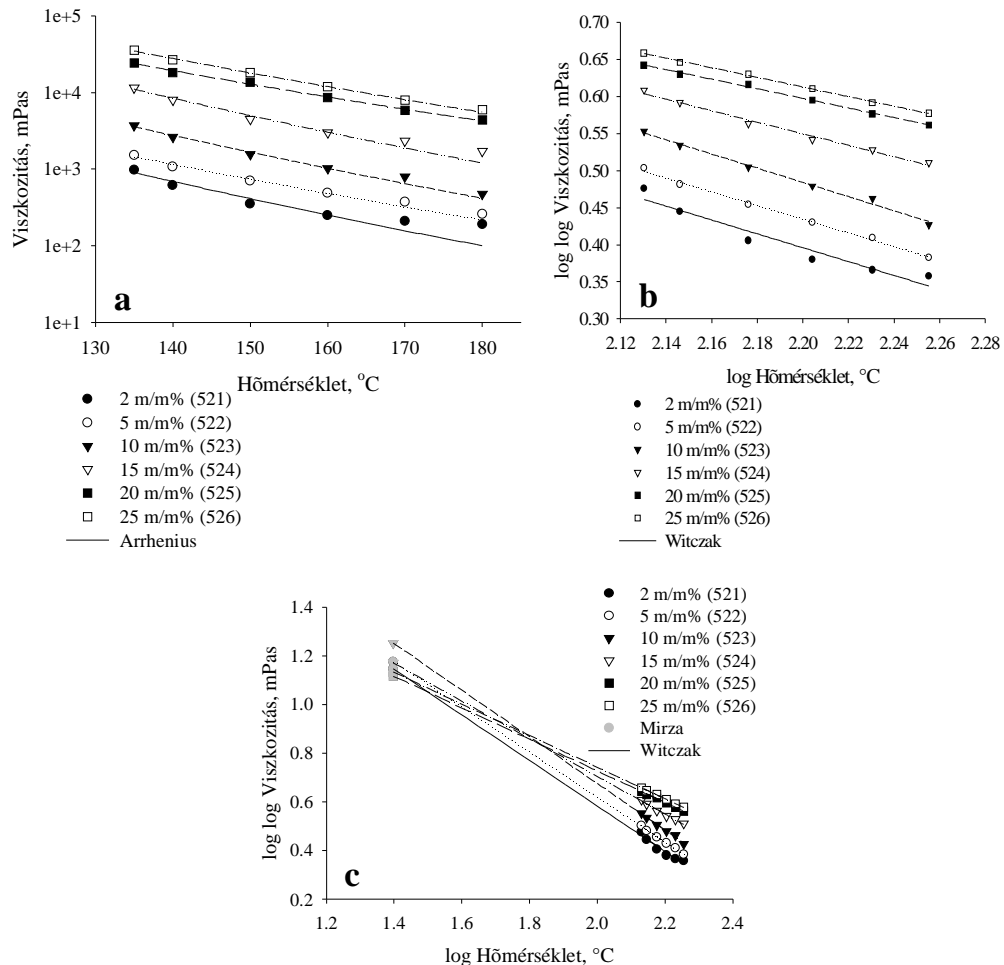
**5.68. táblázat** Matematikai közelítések alkalmazása a tulajdonságváltozásokra.

Tulajdonságok	Leíró egyenlet	R <sup>2</sup>
Lágyuláspont, °C	$f(c_g)=48,3+1,8c_g$	0,99
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm	$f(c_g)=63-1,2c_g$	0,98
Penetráció 4 °C-on, 0,1 mm	$f(c_g)=37,6-c_g$	0,97
Töréspont, Fraass szerint, °C	$f(c_g)=-11,9-1,37x+0,04c_g^2$	0,90
Duktilitás 25 °C-on, cm	$f(c_g)=94 \cdot \exp(-0,13c_g)$	0,94
Rugalmas visszaalakulás 25 °C-on, %	$f(c_g)=87c_g / (4,4+c_g)$	0,88
Viszkozitás 135 °C-on, mPas	$f(c_g)=1790 \cdot \exp(0,12c_g)$	0,97
Viszkozitás 180 °C-on, mPas	$f(c_g)=292 \cdot \exp(0,12c_g)$	0,96
RTFOT <sup>1</sup> , tömegváltozás, %	$f(c_g)=-0,22+1,32 \cdot 10^{-3}c_g$	0,86
RTFOT <sup>1</sup> , penetráció az eredeti %-ában	$f(c_g)=77,3+0,87c_g$	0,95
RTFOT <sup>1</sup> , lágyuláspontnövekedés, °C	$f(c_g)=9,9-0,76c_g$	0,99

ahol, R<sup>2</sup> a korrelációs együttható, c<sub>g</sub> a gumikoncentráció (0-25m/m%).

<sup>1</sup>Mivel az RTFOT vizsgálatot a túl nagy viszkozitás értékek miatt nem lehetett minden esetben elvégezni a megállapított összefüggés, csak a 0-10m/m% gumikoncentráció tartományban érvényes.

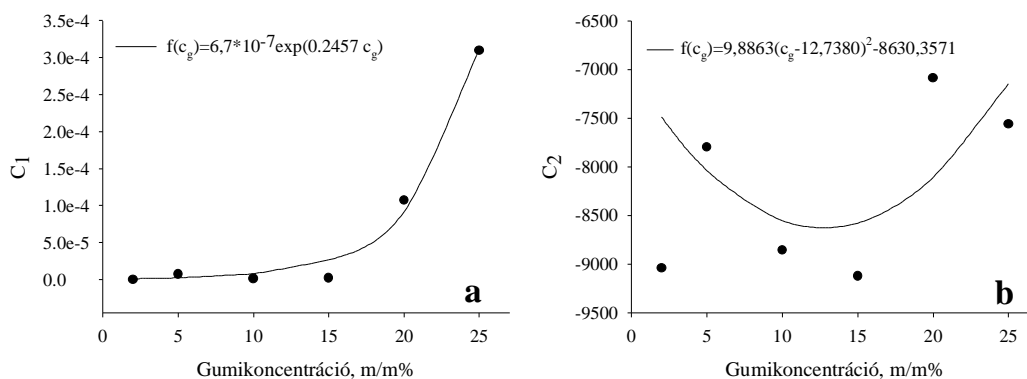
### 5.8.2 VISZKOZITÁS-HŐMÉRSÉKLET KARAKTERISZTIKA ELEMZÉSE



**5.70. a-c ábra** Az Arrhenius (a), a Witczak (b) és a Mirza (c) modellek alkalmazása a hőmérséklet-viszkozitás karakterisztikára.

**5.69. táblázat** Az Arrhenius, a Witczak, a Mirza modellek, és a lineáris összefüggés együtthatóinak változásai.

Minta jele	521	522	523	524	525	526
Végső gumiórlemény konc., m/m%	2	5	10	15	20	25
R <sup>2</sup> (Arrhenius)	0,94	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99
c1	2,2·10 <sup>-7</sup>	7,3·10 <sup>-6</sup>	1,3·10 <sup>-6</sup>	2,2·10 <sup>-6</sup>	6·10 <sup>-4</sup>	3,1·10 <sup>-4</sup>
c2	-9040	-7799	-8854	-9122	-7090	-7563
R <sup>2</sup> (lineáris)	0,76	0,87	0,87	0,84	0,93	0,92
b	-15	-26	-66	-200	-428	-632
m	2840	4767	12034	36319	79259	116159
R <sup>2</sup> (Witczak)	0,93	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
A	2,4530	2,4678	2,5893	2,2520	2,0205	2,0378
VTS	-0,9350	-0,9242	-0,9570	-0,7738	-0,6470	-0,6479
R <sup>2</sup> (Mirza)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
m <sub>1</sub>	12,9533	13,3102	14,3045	13,3324	12,7958	13,0039
m <sub>2</sub>	0,8304	0,6525	0,1536	0,7399	1,0637	0,9939
m <sub>3</sub>	0,8370	0,9234	1,1701	0,8197	0,6273	0,6441



**5.71. a-b ábra** Az Arrhenius egyenlet együtthatóinak változása a gumikoncentráció függvényében.

$$\eta = a \cdot \exp(b \cdot c_g) \cdot \exp\left(\frac{-c \cdot (c_g - d)^2 - e}{T_v}\right) \quad (5.24.)$$

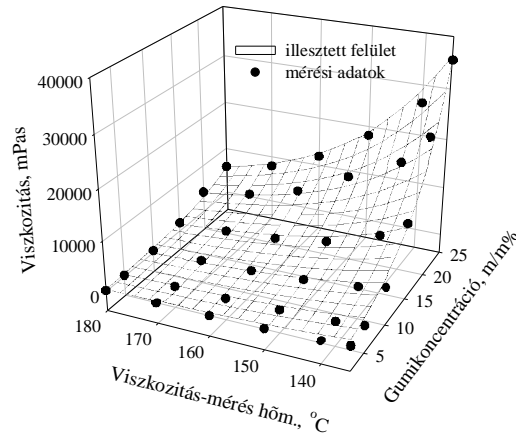
ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $c_g$  a gumikoncentráció (m/m%),  $T_v$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  pedig állandók (5.70. táblázat).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás: BT<sub>d</sub>+100°C, 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás: BT<sub>n</sub>+60°C, 20+10 perc, továbbá azonos alapanyag-összetétel (5.11 melléklet).

**5.70. táblázat** Az 5.24. összefüggés paramétereit.

Együttható jele	a	b	c	d	e
Eredeti paraméterek	6,71·10 <sup>-7</sup>	0,245726	-9,88633	-12,73803	-8630,36
R <sup>2</sup> (eredeti paraméterek)			0,48		
Opt. paraméterek	2,53·10 <sup>-5</sup>	0,107725	-0,01674	-152,744	-6978,66
R <sup>2</sup> (opt. paraméterek)			0,97		

ahol, az optimalizált paraméterek alkalmazása esetén 135°C-on ±2340mPas, 140 °C-on ±2040mPas, 150°C-on ±1270mPas, 160°C-on ±790mPas, 170°C-on ±510mPas, 180 °C-on ±350mPas -os pontossággal becsülhetők az értékek.



**5.72. ábra** A gumikoncentráció változásának hatására bekövetkező viszkozitás-változások leírása az 5.24. *egyenlettel*, optimalizált paraméterek alkalmazása esetén ( $R^2=0,97$ ).

**5.71. táblázat** Mért és az 5.24. *egyenlettel* számított viszkozitás értékek változása a gumikoncentráció függvényében.

$c_g$ , m/m%	viszkozitás-mérés hőmérséklete					
	135	140	150	160	170	180
$\eta$ mért						
2	980	610	350	250	210	190
5	1530	1070	700	490	370	260
10	3700	2620	1570	1030	790	470
15	11450	8000	4520	3010	2350	1730
20	24300	18360	13570	8590	5880	4370
25	35620	26500	18300	12000	8000	5980
$\eta$ számított						
2	981	788	517	345	235	163
5	1662	1333	871	581	394	272
10	4037	3229	2098	1391	940	646
15	9905	7899	5104	3366	2261	1546
20	24549	19517	12538	8220	5494	3737
25	61466	48710	31098	20270	13470	9114
$R^2$	0,96	0,96	0,95	0,96	0,95	0,95

$$c_g = \frac{1}{2 \cdot c} \left[ b \cdot T_V + 2 \cdot d \cdot c - \left( b^2 \cdot T_V^2 + a \cdot b \cdot T_V \cdot d \cdot c - 4 \cdot c \cdot \ln\left(\frac{\eta}{a}\right) T_V - 4 \cdot c \cdot e \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5.25.)$$

ahol,  $c_g$  az alkalmazott gumikoncentráció (m/m %),  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $T_V$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $t$  a tárolási idő (1-30 nap), az  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  pedig állandók (5.70.táblázat).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d+100^\circ\text{C}$ , 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n+60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá azonos alapanyag-összetétel (5.11 melléklet).

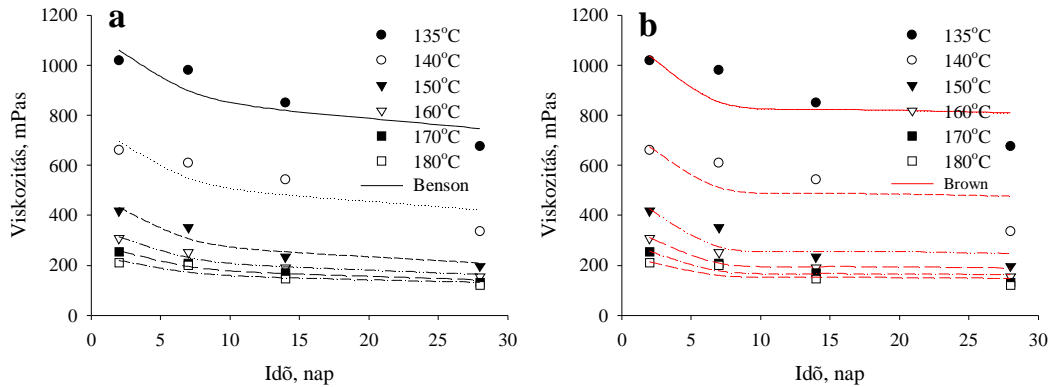
**5.72. táblázat** A szükséges gumikoncentráció becslése a viszkozitás ismeretében, T=135-155°C hőmérséklet-tartományban.

c <sub>g</sub> , m/m%	Viszkozitás-mérés hőmérséklete, °C				
	135	140	145	150	155
2	897	722	584	474	387
4	1165	937	758	616	503
5	1328	1068	863	702	573
6	1513	1217	984	799	653
8	1964	1580	1277	1038	847
10	2550	2051	1658	1348	1100
12	3311	2663	2153	1750	1429
14	4299	3458	2796	2272	1855
15	4899	3940	3186	2588	2113
16	5582	4490	3630	2949	2408
18	7247	5829	4713	3829	3127
20	9410	7568	6119	4972	4060
22	12217	9826	7944	6455	5271
24	15863	12758	10315	8381	6843
25	18075	14537	11753	9550	7798

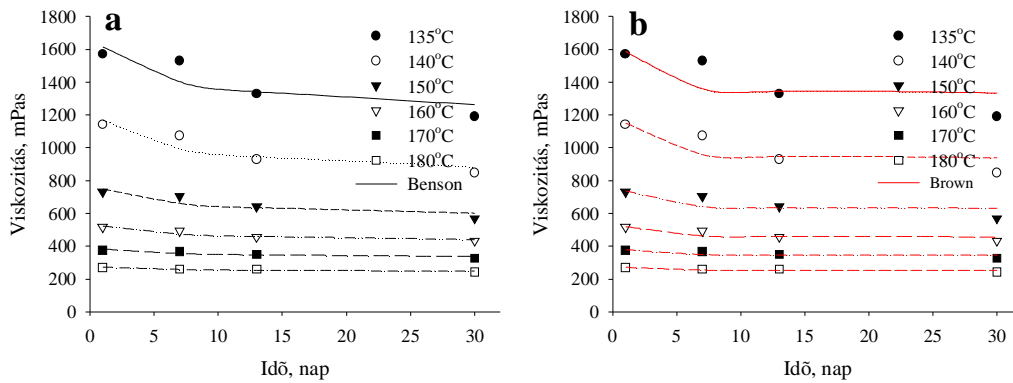
**5.73. táblázat** A szükséges gumikoncentráció becslése a viszkozitás ismeretében, T=160-180°C hőmérséklet-tartományban.

c <sub>g</sub> , m/m%	Viszkozitás-mérés hőmérséklete, °C			
	160	165	170	180
2	318	262	217	150
4	412	340	281	195
5	470	387	320	222
6	535	441	365	253
8	695	573	474	329
10	903	744	616	427
12	1172	966	799	554
14	1522	1254	1038	720
15	1734	1429	1182	820
16	1976	1628	1347	935
18	2565	2114	1749	1213
20	3330	2744	2271	1576
22	4324	3563	2949	2046
24	5614	4626	3829	2656
25	6397	5271	4363	3026

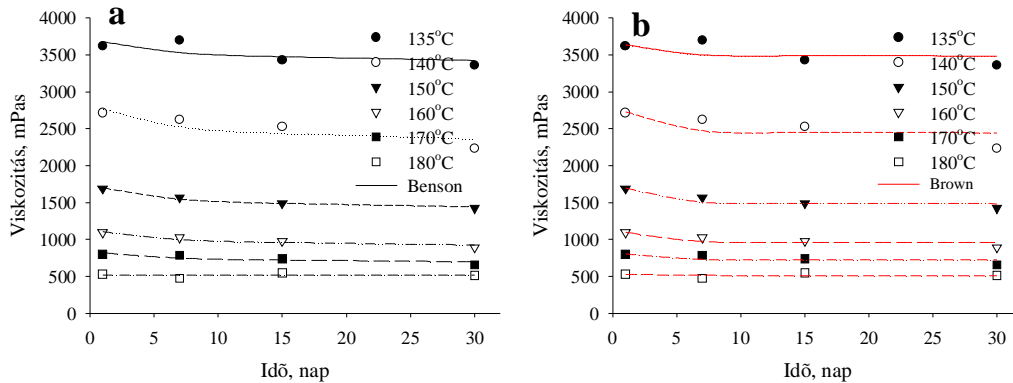
### 5.8.3 TÁROLÁS HATÁSÁRA BEKÖVETKEZŐ VISZKOZITÁS-VÁLTOZÁS ELEMZÉSE



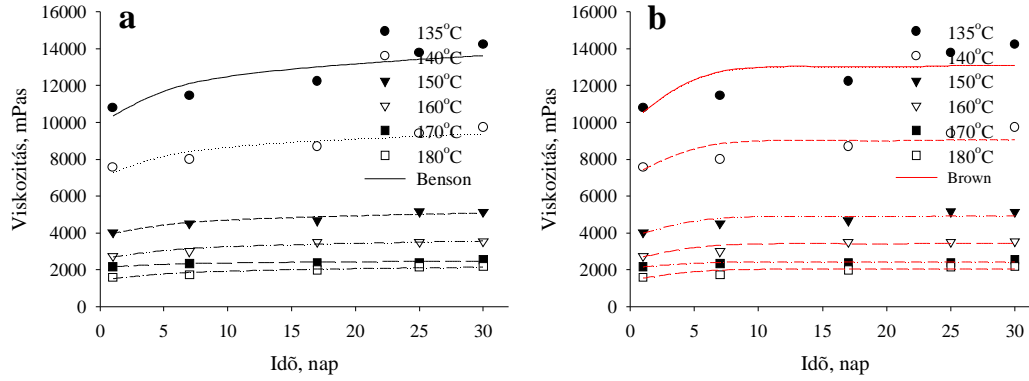
5.73. a-b ábra Benson (a) és Brown (b) modellek alkalmazása a viszkozitás időbeni változására 2 m/m%-os gumikoncentráció esetén (521).



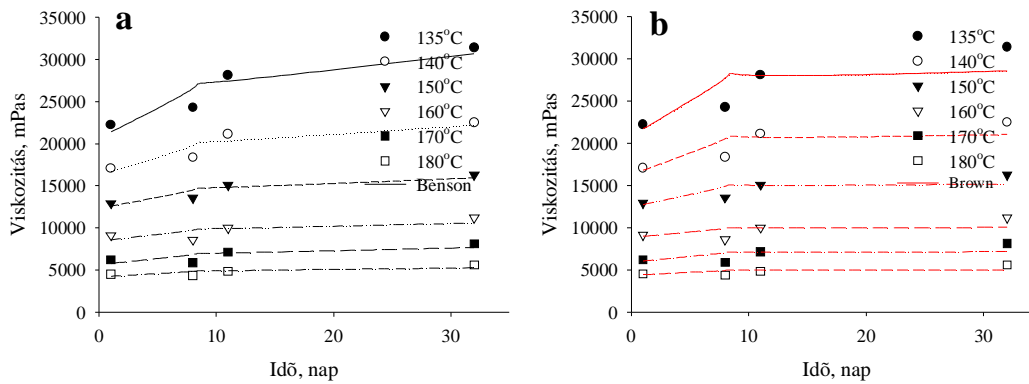
5.74. a-b ábra Benson (a) és Brown (b) modellek alkalmazása a viszkozitás időbeni változására 5 m/m%-os gumikoncentráció esetén (522).



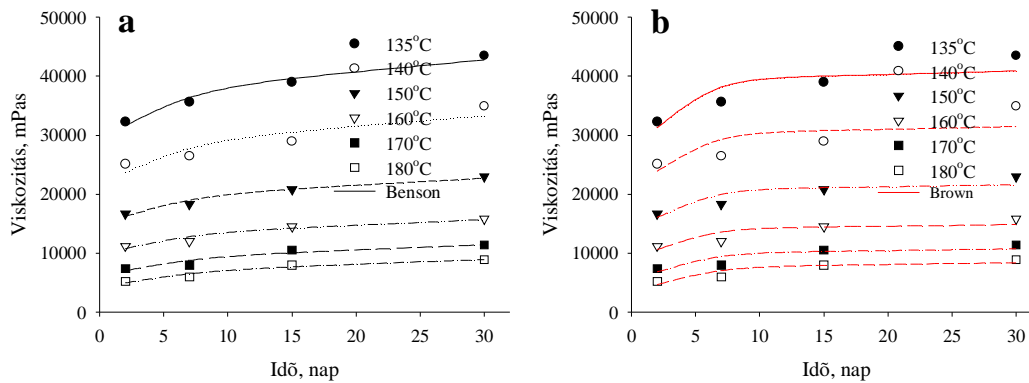
5.75. a-b ábra Benson (a) és Brown (b) modellek alkalmazása a viszkozitás időbeni változására 10 m/m%-os gumikoncentráció esetén (523).



5.76. a-b ábra Benson (a) és Brown (b) modellek alkalmazása a viszkozitás időbeni változására 15 m/m%-os gumikoncentráció esetén (524).



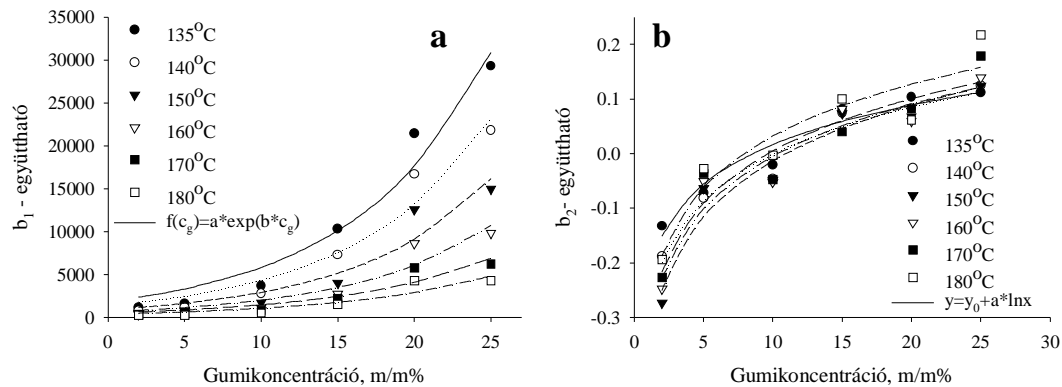
5.77. a-b ábra Benson (a) és Brown (b) modellek alkalmazása a viszkozitás időbeni változására 20 m/m%-os gumikoncentráció esetén (525).



5.78. a-b ábra Benson (a) és Brown (b) modellek alkalmazása a viszkozitás időbeni változására 25 m/m%-os gumikoncentráció esetén (526).

**5.74. táblázat** A Benson modell együtthatóinak változásai.

Gumikoncentráció: 2 m/m%		521				
Viszkózitás-mérés hőmérséklete, °C	135	140	150	160	170	180
R <sup>2</sup>	0,80	0,74	0,92	0,96	0,96	0,82
b <sub>1</sub>	1163	793	523	374	304	252
b <sub>2</sub>	-0,13	-0,19	-0,27	-0,25	-0,23	-0,19
Gumikoncentráció: 5 m/m%		522				
Viszkózitás-mérés hőmérséklete, °C	135	140	150	160	170	180
R <sup>2</sup>	0,75	0,85	0,79	0,89	0,80	0,80
b <sub>1</sub>	1616	1168	749	523	381	272
b <sub>2</sub>	-0,07	-0,08	-0,06	-0,05	-0,04	-0,03
Gumikoncentráció: 10 m/m%		523				
Viszkózitás-mérés hőmérséklete, °C	135	140	150	160	170	180
Korrelációs együttható (R <sup>2</sup> )	0,50	0,73	0,98	0,89	0,67	0,98
b <sub>1</sub>	3680	2769	1700	1107	820	521
b <sub>2</sub>	-0,02	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	0,00
Gumikoncentráció: 15 m/m%		524				
Viszkózitás-mérés hőmérséklete, °C	135	140	150	160	170	180
R <sup>2</sup>	0,80	0,85	0,92	0,93	0,87	0,90
b <sub>1</sub>	10335	7301	3971	2697	2166	1529
b <sub>2</sub>	0,08	0,07	0,07	0,08	0,04	0,10
Gumikoncentráció: 20 m/m%		525				
Viszkózitás-mérés hőmérséklete, °C	135	140	150	160	170	180
R <sup>2</sup>	0,86	0,84	0,83	0,49	0,56	0,55
b <sub>1</sub>	21401	16693	12596	8620	5784	4267
b <sub>2</sub>	0,10	0,08	0,07	0,06	0,08	0,06
Gumikoncentráció: 25 m/m%		526				
Viszkózitás-mérés hőmérséklete, °C	135	140	150	160	170	180
R <sup>2</sup>	0,97	0,85	0,97	0,93	0,92	0,95
b <sub>1</sub>	29285	21800	14928	9785	6208	4262
b <sub>2</sub>	0,11	0,12	0,12	0,14	0,18	0,22

**5.79. a-b ábra** A Benson modell együtthatóinak változása a gumikoncentráció függvényében.

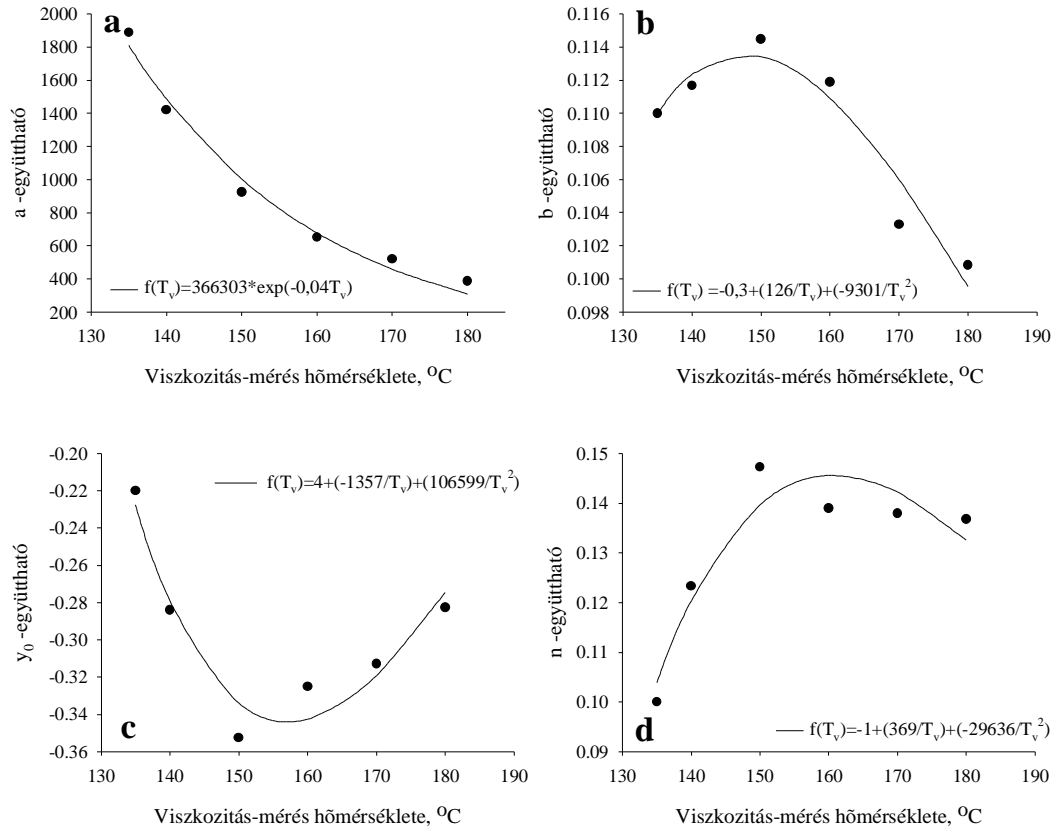
$$\eta = a \cdot \exp(b \cdot c_g) \cdot t^{c+d \cdot \ln c_g} \quad (5.26.)$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $c_g$  a gumikoncentráció (m/m %),  $t$  a tárolási idő (1-30 nap), az  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  pedig állandók (5.70. táblázat).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás: BT<sub>d</sub>+100°C, 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás: BT<sub>n</sub>+60°C, 20+10 perc, továbbá azonos alapanyag-összetétel (5.11 melléklet).

**5.75. táblázat** Az 5.26. egyenlet együtthatóinak változása a hőmérséklet függvényében.

Hőmérséklet, °C	135	140	150	160	170	180
a	1887,59	1420,31	924,19	652,08	520,15	386,74
b	0,1118	0,1117	0,1145	0,1119	0,1033	0,1008
c	-0,2239	-0,2839	-0,3526	-0,3251	-0,3128	-0,2826
d	0,1045	0,1233	0,1473	0,1390	0,1380	0,1368
R <sup>2</sup>	0,98	0,98	0,97	0,97	0,98	0,98

**5.80. a-d ábra** Az 5.26. egyenlet állandóinak hőmérsékletfüggése.

$$\eta = (e \cdot \exp(-f \cdot T_v)) \cdot \exp\left(\left(g + \left(\frac{h}{T_v}\right) + \left(\frac{i}{T_v^2}\right)\right) \cdot c_g\right) \cdot t \quad (5.27.)$$

$$\cdot t^{(j + (\frac{k}{T_v}) + (\frac{l}{T_v^2})) + (m + (\frac{n}{T_v}) + (\frac{o}{T_v^2})) \cdot \ln c_g}$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $T_v$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $c_g$  a gumikonzentráció,  $t$  a tárolási idő (1-30 nap),  $e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o$  pedig állandók (5.76. táblázat).

Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_d + 100^\circ\text{C}$ , 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_n + 60^\circ\text{C}$ , 20+10 perc, továbbá azonos alapanyag-összetétel (5.11 melléklet).

**5.76. táblázat** Az 5.27. összefüggés paramétereit.

Együttható jele	Eredeti paraméterek	Optimalizált paraméterek
e	366302,6325	366443,2367
f	0,039335213	0,038127474
g	-0,314413907	-0,157495714
h	126,1852303	77,14928111
i	-9301,39311	-5618,317776
j	3,971647999	27,87047128
k	-1356,514633	-28310,69721
l	$1,07 \cdot 10^5$	$1,02 \cdot 10^5$
m	-1,000753792	-22,84562624
n	368,6406492	26831,55828
o	-29635,55012	2636,009482
R <sup>2</sup>	0,24	0,98

$$c_g = e^{z-W(e^z)} \quad (5.28.)$$

ahol,  $c_g$  a gumikoncentráció,  $z = \ln \frac{\eta}{t} + a \cdot b \cdot T_V - (c + f + i) - \frac{d + g + j}{T_V} - \frac{e + h + k}{T_V^2}$ ,  $W$  a

Lambert féle függvény,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $t$  pedig a tárolási idő (1-30 nap),  $T_V$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K), az  $e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o$  pedig állandók (5.76. táblázat). Technológiai peremfeltételek: termikus degradálás:  $BT_{d+100}^{\circ C}$ , 90 perc, mechano-kémiai diszpergálás:  $BT_{n+60}^{\circ C}$ , 20+10 perc, továbbá azonos alapanyag-összetétel (5.11 melléklet).

**5.77. táblázat** A tárolási idő, a gumikoncentráció, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés, a 2-14 m/m% gumikoncentráció-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 135 °C								
$c_g$ , m/m%	2	4	5	6	8	10	12	14
tárolási idő, nap								
1	2633	3253	3615	4018	4964	6133	7577	9361
2	2229	2952	3355	3798	4830	6102	7678	9633
3	2022	2789	3212	3675	4753	6084	7737	9796
4	1887	2679	3114	3591	4699	6071	7780	9913
5	1789	2597	3041	3526	4658	6061	7813	10005
6	1712	2532	2981	3474	4624	6053	7840	10080
7	1650	2478	2932	3431	4596	6046	7863	10145
8	1598	2432	2891	3394	4572	6040	7883	10201
9	1553	2392	2854	3362	4551	6035	7901	10251
10	1515	2357	2822	3333	4532	6031	7917	10296
12	1450	2298	2767	3284	4499	6023	7944	10374
14	1397	2249	2722	3243	4472	6016	7968	10440
15	1374	2227	2702	3225	4460	6013	7978	10470
16	1353	2207	2683	3208	4448	6010	7988	10498
18	1315	2171	2649	3178	4428	6005	8006	10549
20	1282	2139	2619	3151	4409	6000	8022	10595
22	1253	2111	2593	3126	4393	5996	8037	10637
24	1228	2086	2568	3104	4377	5992	8050	10675
26	1204	2062	2546	3084	4364	5989	8062	10711
28	1183	2041	2526	3066	4351	5985	8074	10743
30	1163	2021	2508	3049	4339	5982	8084	10774

**5.78. táblázat** A tárolási idő, a gumikoncentráció, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérsékletek közötti numerikus összefüggés, a 15-25 m/m% gumikoncentráció-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 135 °C

$c_g$ , m/m%	15	16	18	20	22	24	25
tárolási idő, nap							
1	10404	11564	14287	17650	21805	26939	29942
2	10781	12061	15077	18824	23479	29261	32657
3	11008	12361	15560	19547	24518	30711	34358
4	11172	12579	15912	20077	25282	31784	35618
5	11300	12750	16190	20498	25892	32641	36627
6	11406	12892	16421	20848	26400	33359	37473
7	11497	13013	16619	21149	26838	33978	38203
8	11576	13119	16792	21413	27223	34524	38847
9	11646	13213	16946	21649	27568	35013	39424
10	11710	13298	17086	21862	27879	35456	39948
12	11820	13446	17329	22235	28427	36235	40871
14	11914	13572	17538	22556	28899	36908	41667
15	11956	13629	17633	22701	29112	37213	42029
16	11995	13682	17721	22838	29314	37501	42370
18	12068	13781	17884	23089	29684	38031	42999
20	12134	13869	18031	23316	30020	38512	43570
22	12193	13949	18165	23524	30327	38953	44093
24	12248	14023	18288	23715	30610	39359	44576
26	12298	14091	18402	23892	30873	39737	45025
28	12345	14155	18509	24057	31118	40090	45445
30	12389	14214	18608	24212	31348	40421	45839

**5.79. táblázat** A tárolási idő, a gumikoncentráció, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérsékletek közötti numerikus összefüggés, a 2-14 m/m% gumikoncentráció-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 140 °C

$c_g$ , m/m%	2	4	5	6	8	10	12	14
tárolási idő, nap								
1	2181	2701	3006	3345	4143	5131	6354	7869
2	1837	2426	2757	3120	3970	5019	6323	7943
3	1661	2279	2621	2996	3872	4955	6304	7987
4	1546	2179	2528	2911	3804	4910	6292	8019
5	1463	2105	2459	2846	3752	4876	6282	8043
6	1398	2047	2403	2795	3710	4848	6273	8063
7	1346	1998	2358	2752	3675	4824	6267	8080
8	1302	1957	2319	2715	3644	4804	6261	8095
9	1265	1922	2285	2683	3618	4786	6255	8108
10	1232	1891	2255	2655	3595	4770	6251	8120
12	1177	1838	2204	2607	3554	4743	6243	8140
14	1133	1795	2162	2567	3521	4720	6236	8157
15	1114	1776	2144	2549	3506	4709	6233	8165
16	1096	1758	2126	2533	3492	4700	6230	8172
18	1065	1726	2095	2503	3467	4682	6225	8185
20	1037	1699	2068	2477	3444	4667	6220	8197
22	1013	1674	2044	2453	3424	4653	6216	8207
24	991	1651	2021	2432	3406	4640	6212	8217
26	972	1631	2001	2412	3389	4628	6208	8226
28	954	1612	1983	2395	3374	4617	6205	8234
30	938	1595	1966	2378	3359	4607	6202	8242

**5.80. táblázat** A tárolási idő, a gumikoncentráció, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérsékletek közötti numerikus összefüggés, a 15-25 m/m% gumikoncentráció-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 140 °C

$c_g$ , m/m%	15	16	18	20	22	24	25
tárolási idő, nap							
1	8757	9745	12068	14946	18509	22922	25509
2	8897	9961	12472	15598	19489	24332	27182
3	8980	10089	12714	15992	20086	25197	28210
4	9039	10181	12889	16278	20521	25829	28963
5	9086	10253	13026	16503	20864	26330	29562
6	9124	10312	13139	16690	21149	26747	30059
7	9156	10363	13235	16849	21393	27104	30487
8	9184	10406	13319	16988	21607	27418	30862
9	9209	10445	13394	17112	21797	27697	31197
10	9231	10480	13461	17223	21969	27950	31500
12	9270	10541	13578	17418	22269	28392	32030
14	9302	10592	13677	17584	22526	28772	32486
15	9317	10615	13722	17659	22642	28943	32692
16	9331	10637	13764	17729	22751	29104	32885
18	9356	10676	13841	17858	22951	29401	33242
20	9379	10712	13911	17975	23132	29669	33565
22	9399	10744	13974	18080	23296	29914	33859
24	9418	10774	14032	18178	23448	30139	34130
26	9435	10801	14085	18267	23588	30347	34381
28	9451	10826	14135	18351	23718	30541	34615
30	9466	10850	14181	18429	23840	30723	34835

**5.81. táblázat** A tárolási idő, a gumikoncentráció, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérséklete közötti numerikus összefüggés, a 2-14 m/m% gumikoncentráció-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 150 °C

$c_g$ , m/m%	2	4	5	6	8	10	12	14
tárolási idő, nap								
1	1490	1846	2055	2288	2834	3511	4350	5390
2	1274	1670	1893	2139	2712	3422	4303	5398
3	1163	1575	1804	2056	2643	3370	4275	5403
4	1090	1511	1744	1999	2596	3334	4255	5406
5	1036	1463	1698	1956	2559	3307	4240	5408
6	994	1425	1662	1922	2530	3284	4228	5411
7	960	1393	1632	1894	2505	3266	4218	5412
8	932	1367	1606	1869	2484	3249	4209	5414
9	907	1344	1584	1848	2465	3235	4201	5415
10	886	1323	1564	1829	2449	3222	4194	5416
12	850	1289	1531	1797	2421	3201	4182	5418
14	821	1261	1503	1770	2397	3182	4171	5420
15	808	1248	1491	1758	2387	3174	4167	5421
16	797	1236	1480	1747	2377	3166	4162	5422
18	776	1216	1459	1728	2359	3153	4155	5423
20	758	1197	1441	1710	2344	3140	4148	5424
22	741	1181	1425	1694	2330	3129	4141	5425
24	727	1166	1410	1680	2317	3119	4136	5426
26	714	1153	1397	1667	2305	3110	4130	5427
28	702	1140	1385	1655	2294	3101	4125	5428
30	691	1129	1373	1644	2284	3093	4121	5429

**5.82. táblázat** A tárolási idő, a gumikoncentráció, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérsékletek közötti numerikus összefüggés, a 15-25 m/m% gumikoncentráció-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 150 °C							
c <sub>g</sub> , m/m%	15	16	18	20	22	24	25
tárolási idő, nap							
1	5999	6678	8274	10250	12700	15734	17513
2	6042	6761	8457	10567	13194	16462	18385
3	6067	6809	8565	10757	13492	16904	18914
4	6085	6844	8644	10894	13707	17224	19300
5	6099	6872	8705	11001	13877	17477	19604
6	6110	6894	8755	11089	14017	17686	19856
7	6120	6913	8798	11165	14136	17865	20071
8	6128	6929	8835	11230	14241	18021	20260
9	6136	6944	8868	11289	14333	18161	20428
10	6142	6957	8897	11341	14417	18286	20579
12	6154	6979	8949	11432	14562	18505	20843
14	6163	6998	8992	11510	14686	18692	21070
15	6168	7007	9012	11545	14742	18776	21172
16	6172	7015	9030	11577	14795	18855	21268
18	6179	7030	9064	11638	14891	19001	21444
20	6186	7043	9094	11691	14978	19132	21603
22	6192	7055	9121	11740	15057	19251	21748
24	6197	7066	9147	11785	15129	19361	21881
26	6202	7076	9170	11827	15196	19463	22004
28	6207	7085	9191	11865	15258	19557	22118
30	6211	7094	9211	11901	15316	19645	22225

**5.83. táblázat** A tárolási idő, a gumikoncentráció, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérsékletek közötti numerikus összefüggés, a 2-14 m/m% gumikoncentráció-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 160 °C								
c <sub>g</sub> , m/m%	2	4	5	6	8	10	12	14
tárolási idő, nap								
1	1014	1251	1390	1545	1906	2353	2904	3584
2	903	1171	1321	1487	1874	2350	2938	3666
3	843	1126	1283	1455	1855	2348	2958	3715
4	804	1095	1256	1432	1841	2346	2972	3750
5	774	1072	1235	1414	1831	2345	2983	3777
6	751	1053	1219	1400	1823	2344	2992	3800
7	731	1037	1205	1389	1816	2343	3000	3819
8	715	1024	1193	1379	1810	2343	3007	3835
9	701	1013	1183	1370	1804	2342	3012	3850
10	689	1002	1174	1362	1799	2342	3018	3863
12	668	985	1158	1348	1791	2341	3027	3886
14	651	970	1145	1337	1784	2340	3035	3906
15	644	964	1140	1332	1781	2340	3038	3915
16	637	958	1134	1327	1778	2339	3042	3923
18	624	947	1124	1319	1773	2339	3048	3938
20	613	937	1116	1311	1768	2338	3053	3951
22	604	929	1108	1304	1764	2338	3058	3964
24	595	921	1101	1298	1760	2337	3062	3975
26	587	914	1094	1293	1757	2337	3066	3985
28	580	908	1088	1287	1754	2337	3070	3995
30	573	902	1083	1282	1751	2336	3074	4004

**5.84. táblázat** A tárolási idő, a gumikoncentráció, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérsékletek közötti numerikus összefüggés, a 15-25 m/m% gumikoncentráció-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 160 °C							
c <sub>g</sub> , m/m%	15	16	18	20	22	24	25
tárolási idő, nap							
1	3982	4424	5460	6739	8317	10265	11404
2	4093	4568	5686	7070	8786	10911	12157
3	4159	4655	5822	7272	9072	11308	12621
4	4207	4717	5921	7418	9281	11598	12960
5	4244	4766	5998	7534	9446	11828	13230
6	4275	4806	6063	7629	9584	12020	13454
7	4301	4841	6117	7711	9701	12184	13647
8	4324	4871	6165	7783	9804	12328	13816
9	4345	4898	6208	7847	9896	12457	13967
10	4363	4922	6246	7904	9979	12573	14103
12	4394	4963	6313	8005	10124	12776	14343
14	4421	4999	6370	8091	10248	12951	14548
15	4433	5015	6396	8129	10304	13030	14641
16	4445	5030	6420	8166	10357	13104	14728
18	4466	5057	6465	8233	10454	13240	14889
20	4484	5082	6504	8293	10541	13364	15035
22	4501	5105	6541	8348	10621	13477	15168
24	4517	5125	6574	8399	10694	13580	15290
26	4531	5144	6605	8445	10762	13676	15403
28	4545	5162	6634	8489	10825	13766	15509
30	4557	5178	6660	8529	10885	13850	15608

**5.85. táblázat** A tárolási idő, a gumikoncentráció, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérsékletek közötti numerikus összefüggés, a 2-14 m/m% gumikoncentráció-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 170 °C								
c <sub>g</sub> , m/m%	2	4	5	6	8	10	12	14
tárolási idő, nap								
1	688	844	934	1034	1268	1555	1906	2337
2	648	830	932	1044	1304	1621	2010	2489
3	625	822	931	1050	1325	1661	2074	2583
4	610	817	930	1054	1340	1690	2120	2651
5	598	812	929	1057	1352	1713	2157	2705
6	589	809	929	1060	1362	1732	2187	2750
7	581	806	928	1062	1370	1748	2213	2789
8	574	803	928	1064	1377	1762	2236	2823
9	569	801	928	1065	1384	1774	2256	2853
10	563	799	927	1067	1390	1786	2275	2881
12	555	796	927	1070	1400	1805	2307	2929
14	547	793	926	1072	1408	1822	2334	2970
15	544	792	926	1073	1412	1830	2347	2989
16	541	790	926	1074	1416	1837	2358	3006
18	535	788	926	1075	1423	1850	2380	3039
20	531	786	925	1077	1428	1862	2399	3068
22	526	785	925	1078	1434	1872	2417	3095
24	522	783	925	1080	1439	1882	2433	3119
26	519	781	925	1081	1443	1891	2448	3142
28	515	780	924	1082	1448	1900	2462	3163
30	512	779	924	1083	1452	1907	2475	3183

**5.86. táblázat** A tárolási idő, a gumikoncentráció, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérsékletek közötti numerikus összefüggés, a 15-25 m/m% gumikoncentráció-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 170 °C

$c_g$ , m/m%	15	16	18	20	22	24	25
tárolási idő, nap							
1	2588	2866	3514	4308	5282	6477	7172
2	2768	3078	3802	4693	5789	7136	7923
3	2879	3209	3981	4933	6107	7553	8398
4	2961	3306	4114	5112	6343	7863	8752
5	3026	3382	4220	5254	6533	8113	9037
6	3080	3447	4308	5374	6692	8323	9277
7	3126	3502	4384	5477	6830	8504	9485
8	3167	3550	4451	5568	6951	8665	9669
9	3204	3593	4511	5649	7060	8809	9834
10	3237	3633	4566	5723	7159	8939	9984
12	3294	3702	4661	5853	7333	9170	10249
14	3344	3761	4744	5966	7484	9370	10478
15	3366	3788	4781	6017	7553	9461	10583
16	3388	3813	4816	6065	7617	9547	10681
18	3427	3859	4881	6153	7737	9706	10864
20	3462	3901	4940	6234	7845	9850	11029
22	3494	3940	4994	6308	7944	9982	11181
24	3524	3975	5044	6376	8036	10105	11322
26	3551	4008	5090	6439	8121	10219	11453
28	3577	4039	5133	6498	8201	10325	11576
30	3601	4068	5173	6554	8276	10425	11691

**5.87. táblázat** A tárolási idő, a gumikoncentráció, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérsékletek közötti numerikus összefüggés, a 2-14 m/m% gumikoncentráció-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 180 °C

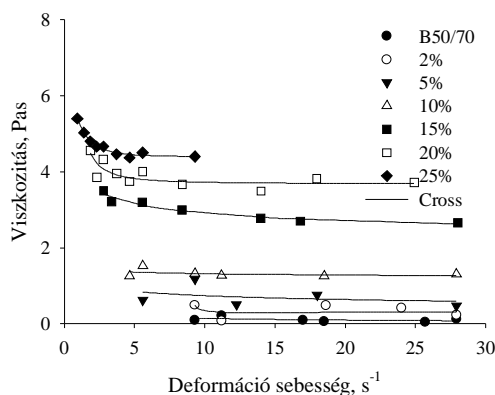
$c_g$ , m/m%	2	4	5	6	8	10	12	14
tárolási idő, nap								
1	466	567	625	689	837	1018	1238	1505
2	469	593	662	737	911	1122	1378	1690
3	471	609	685	767	957	1187	1467	1809
4	472	620	701	789	991	1236	1534	1898
5	473	629	714	807	1019	1275	1588	1970
6	473	637	725	821	1042	1308	1633	2031
7	474	643	735	834	1061	1337	1673	2084
8	475	649	743	845	1079	1362	1708	2131
9	475	654	750	855	1094	1385	1739	2173
10	476	658	757	864	1108	1405	1768	2212
12	476	666	769	879	1133	1441	1818	2281
14	477	673	779	893	1155	1473	1862	2340
15	477	676	783	899	1164	1487	1882	2367
16	478	679	787	905	1174	1501	1901	2393
18	478	684	795	915	1191	1525	1936	2441
20	479	689	802	925	1206	1548	1968	2484
22	479	693	809	933	1220	1569	1997	2524
24	479	697	814	941	1233	1588	2024	2561
26	480	701	820	949	1245	1606	2049	2595
28	480	704	825	956	1256	1623	2073	2628
30	480	708	830	962	1267	1638	2095	2658

**5.88. táblázat** A tárolási idő, a gumikoncentráció, a viszkozitás és a viszkozitás-mérés hőmérsékletek közötti numerikus összefüggés, a 15-25 m/m% gumikoncentráció-tartományban.

viszkozitás-mérés hőmérséklete: 180 °C

$c_g$ , m/m%	15	16	18	20	22	24	25
tárolási idő, nap							
1	1659	1830	2225	2705	3289	3998	4409
2	1871	2070	2534	3099	3788	4628	5115
3	2007	2225	2734	3356	4115	5042	5580
4	2109	2342	2886	3551	4364	5358	5935
5	2192	2437	3009	3710	4567	5616	6226
6	2262	2518	3114	3845	4740	5837	6474
7	2323	2588	3206	3963	4891	6030	6692
8	2377	2650	3287	4068	5027	6202	6886
9	2426	2706	3360	4163	5149	6358	7062
10	2471	2758	3428	4250	5261	6501	7223
12	2550	2849	3547	4405	5460	6756	7511
14	2619	2928	3651	4541	5635	6980	7764
15	2650	2964	3699	4602	5714	7082	7880
16	2680	2998	3744	4661	5790	7179	7989
18	2735	3062	3827	4770	5931	7360	8194
20	2785	3120	3904	4870	6060	7526	8381
22	2832	3173	3974	4962	6179	7679	8554
24	2875	3223	4040	5047	6290	7821	8715
26	2915	3269	4101	5127	6393	7954	8866
28	2952	3313	4158	5202	6491	8080	9008
30	2988	3354	4213	5273	6583	8198	9142

#### 5.8.4 VISZKOZITÁS GÖRBE ELEMZÉSE

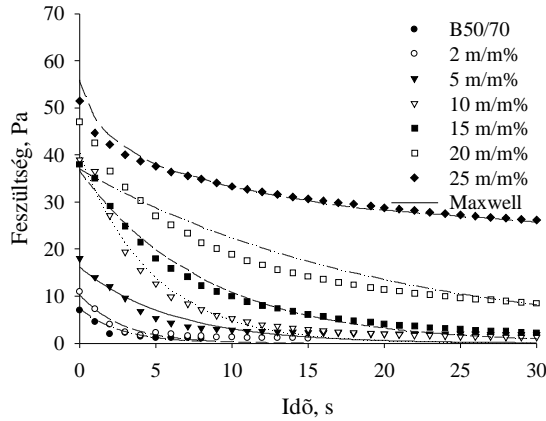


**5.81. ábra** A Cross modell alkalmazása a viszkozitás-görbék gumikoncentráció hatására bekövetkező változásaira.

**5.89. táblázat** A Cross modell együtthatóinak változásai.

Minta jele	B50/70	521	522	523	524	525	526
Végső gumiörlemény konc., m/m%	0	2	5	10	15	20	25
$R^2$	0,98	0,96	0,97	0,98	0,99	0,98	0,99
0 def. seb.-hez tart. visz., Pas	71,86	53,41	48,80	43,34	22,33	22,05	17,50
$\infty$ def. seb.-hez tart. visz., □ Pas	21,38	20,16	14,58	11,56	17,34	7,71	2,54
Cross állandó (C)	2,92	7,20	19,60	7,89	0,70	0,32	0,10
Anyagi állandó ( $m_c$ )	0,65	1,01	0,54	0,60	1,87	0,56	0,87

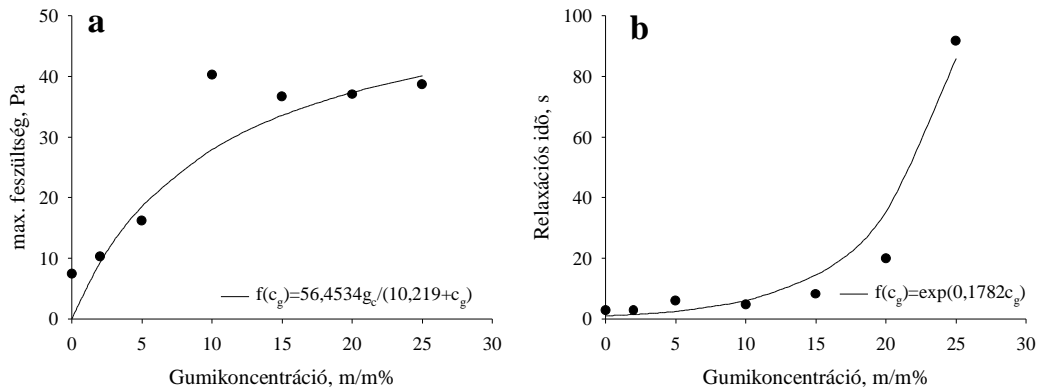
**5.8.5 RUGALMAS VISSZACSAVARODÁS ELEMZÉSE**



**5.82. ábra** Az alapbitumen és a 2-5-10-15-20-25 % -os gumitartalmú kötőanyagok rugalmas visszacsavarodás görbéi.

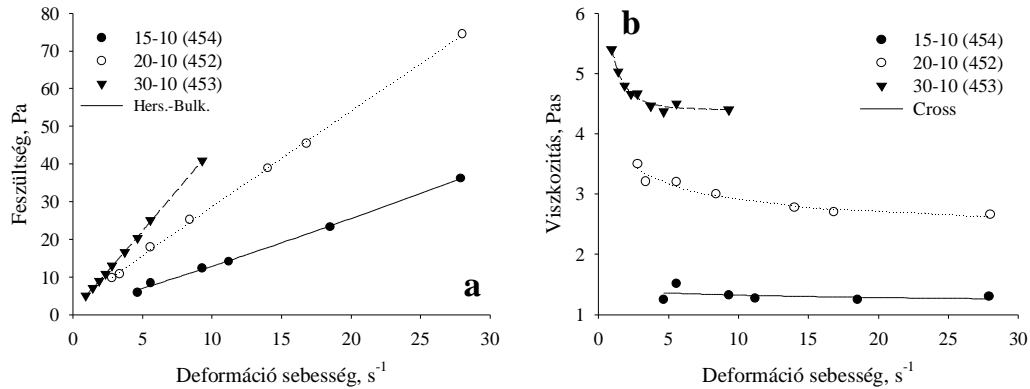
**5.90. táblázat** A Maxwell-modell által meghatározott együtthatók.

Minta jele	B50/70	521	522	523	524	525	526
Végző gumiőrlemény konc., m/m%	0	2	5	10	15	20	25
R <sup>2</sup>	0,93	0,94	0,86	0,99	0,99	0,92	0,98
Max. feszültség (σ <sub>0</sub> ), Pa	7,39	10,29	16,18	40,26	36,70	37,02	55,63
Relaxációs idő (T <sub>M</sub> ), s	2,73	2,84	6,00	4,73	8,19	19,85	91,66



**5.83. a-b ábra** A Maxwell egyenlet együtthatóinak változása a gumikoncentráció függvényében.

**5.8.6 VISSZAHÍGÍTÁS HATÁSA A FOLYÁS ÉS VISZKOZITÁS-GÖRBÉKRE**

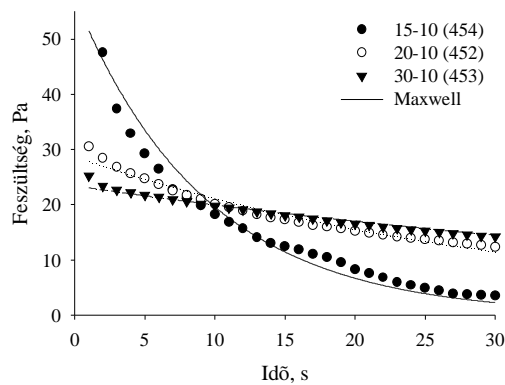


**5.84. a-b ábra** Különböző kezdeti töménységű KSGB-ek folyás (a) és viszkozitás (b) görbéi.

**5.91. táblázat.** A Herschel-Bulkley és Cross modellekkel meghatározott együtthatók.

Minta jele	454	452	453
Kezdeti gumikoncentráció, m/m%	15	20	30
Végso gumikoncentráció, m/m%	10	10	10
R <sup>2</sup> (Herschel-Bulkley)	0,99	0,99	0,99
Folyáshatár ( $\sigma_0$ ), Pa	2,00	2,10	1,40
Konzisztencia ( $K_1$ ), Pa.s	0,80	2,80	3,90
Folyási index (n)	1,12	0,96	1,03
R <sup>2</sup> (Cross)	0,98	0,99	0,99
0 deformáció seb.-hez tartozó viszk., Pas	1,50	5,20	6,00
$\infty$ deformáció seb.-hez tartozó viszk., □Pas	0,90	2,20	4,40
Cross állandó (C)	0,02	0,67	0,87
Anyagi állandó ( $m_C$ )	0,49	0,64	2,16

**5.8.7 VISSZAHÍGÍTÁS HATÁSA A RUGALMAS VISSZACSAVARODÁSRA**



**5.85. ábra** Különböző kezdeti töménységű KSGB-ek rugalmas visszacsavarodás görbéje.

**5.92. táblázat** A Maxwell modell által meghatározott együtthatók.

<b>Minta jele</b>	<b>454</b>	<b>452</b>	<b>453</b>
Kezdeti gumikoncentráció, m/m%	15	20	30
Végső gumikoncentráció, m/m%	10	10	10
R <sup>2</sup>	0,98	0,98	0,99
Relaxációs idő (T <sub>M</sub> ), s	9,32	32,69	62,55
Max. feszültség (σ <sub>0</sub> ), Pa	57,32	28,72	23,42

## 5.9 KÜLÖNBÖZŐ GUMIŐRLEMÉNYEK HATÁSA

### 5.9.1 TULAJDONSÁGVÁLTOZÁSOK ELEMZÉSE

**5.93. táblázat.** Különböző gumiőrlemények felhasználásával nyert KSGB-ek tulajdonságai.

Minta jele	471	469	472	470	500
Gumiőrlemény típusa	G1	G2	G3	G4	G5
Lágyuláspont, °C	54	49	53	54	55
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm	78	99	103	89	70
Penetráció 4 °C-on, 0,1 mm	36	28	43	41	39
Töréspont, Fraass szerint, °C	-28	-18	-16	-21	-19
Duktilitás 25 °C-on, cm	19	18	11	15	33
Duktilitás 7 °C-on, cm	14	8	7	9	15
Rugalmas visszaalakulás 25 °C-on, %	60	61	58	67	65
Din. Viskozitás 135 °C-on, mPas	2390	990	1400	1830	2780
Din. Viskozitás 180 °C-on, mPas	500	215	250	350	410
Tárolási stab.; Felső rész lp.-ja, °C	54	47	52	54	54
Tárolási stab.; Alsó rész lp.-ja, °C	55	48	53	59	57
ΔT, °C	1	1	1	5	3
RTFOT, tömegváltozás, %	-0,15	-0,18	-0,14	-0,18	-0,05
RTFOT, penetráció az eredeti %-ában	62	64,6	68,6	87,6	64,7
RTFOT, lágyuláspontnövekedés, °C	4	5	6	6	7

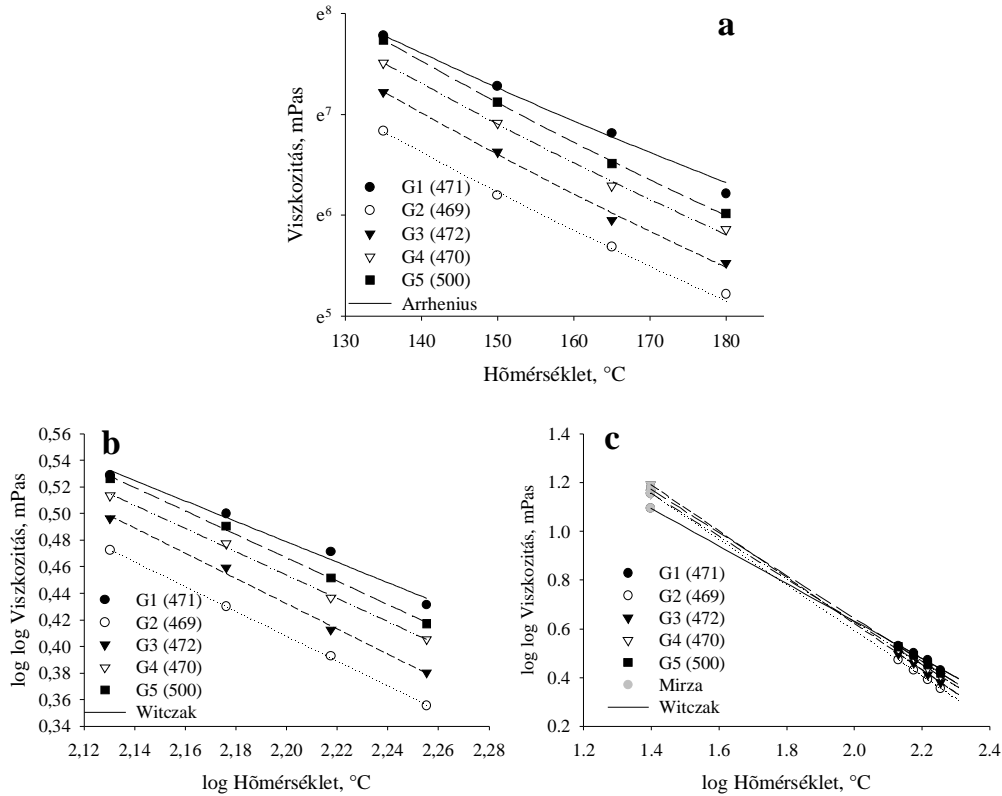
**5.94. táblázat** SHRP PG 58-22 fokozat szerinti értékelés.

Minta jele	471	469	472	470	500	B50/70	PmB <sup>1</sup>
Módosítószer típusa	G1	G2	G3	G4	G5	-	SBS <sup>2</sup>
Lobbanáspont, °C (min. 230)	>250	>250	>250	>250	>250	>250	>250
Viszkozitás, 135°C-on mPas (max. 3000)	2390	990	1400	1830	2780	574	1433
Dinamikus nyírás, G*/sinδ, kPa (min. 1)	11,16	2,89	8,54	1,41	9,38	3,84	7,41
RTFOT után							
Tömegváltozás, max.0,5%	-0,09	0,45	-0,07	-0,21	-0,03	0,05	0
Dinamikus nyírás, G*/sinδ, kPa (min. 2,2)	11,44	4,22	8,74	5,46	18,64	9,82	10,83
PAV után							
Dinamikus nyírás, G*/sinδ, kPa (max. 5000)	1270	731	1130	2400	1336	4468	2013
Kúszási merevség, S, MPa (max. 300)	62,45	41,1	75,21	101,40	56,35	156	108
m-érték (min. 0,3)	0,60	0,66	0,56	0,46	0,58	0,343	0,354

<sup>1</sup> PmB-A 60/100S-es minőség

<sup>2</sup> Kraton D-1101 CS márkanevű, lineáris SBS

**5.9.2 VISZKOZITÁS-HŐMÉRSÉKLET KARAKTERISZTIKA ELEMZÉSE**

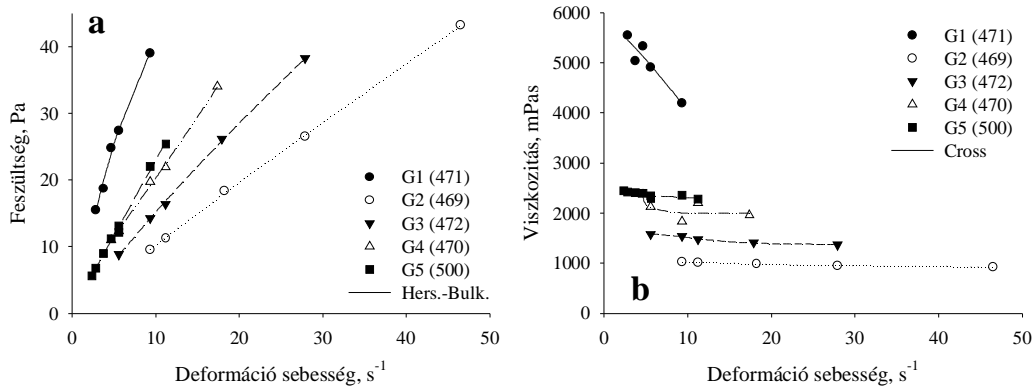


**5.86. a-c ábra** Az Arrhenius (a), a Witczak (b) és a Mirza (c) modellek alkalmazása a hőmérséklet-viszkózitás karakterisztikára.

**5.96. táblázat** Az Arrhenius, a Witczak, a Mirza modellek és a lineáris egyenlet együtthatóinak változásai.

Minta jele	471	469	472	470	500
Gumiőrlemény típusa	G1	G2	G3	G4	G5
$R^2$ (Arrhenius)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
c1	$9,82 \cdot 10^{-4}$	$4,37 \cdot 10^{-5}$	$3,38 \cdot 10^{-5}$	$6,39 \cdot 10^{-5}$	$5,52 \cdot 10^{-5}$
c2	-6002	-6881	-7148	-7006	-7157
$R^2$ (lineáris)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
a	-5,4	-5,6	-6,0	-5,8	6,0
b	14,8	14,9	15,9	15,7	16,2
$R^2$ (Witczak)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
A	2,1682	2,4595	2,5179	2,3804	2,4017
VTS	-0,7680	-0,9326	-0,9480	-0,8757	-0,8795
$R^2$ (Mirza)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
$m_1$	12,5661	13,2699	13,7049	13,2393	13,3407
$m_2$	1,1680	0,8720	0,6678	0,8548	0,7204
$m_3$	0,5810	0,6994	0,7949	0,7247	0,8383

### 5.9.3 FOLYÁS ÉS VISZKOZITÁS-GÖRBÉK ELEMZÉSE

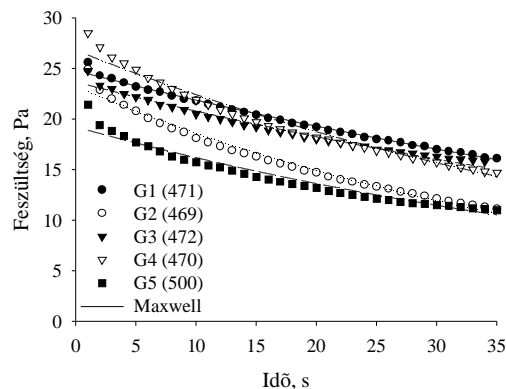


5.87. a-b ábra Herschel-Bulkley és Cross függvényrel illesztett folyás (a) és viszkozitás (b) görbék.

5.95. táblázat. A Herschel-Bulkley és Cross modellek együtthatóinak változásai.

Minta jele	471	469	472	470	500
Gumiőrlemény típusa	G1	G2	G3	G4	G5
R <sup>2</sup> (Herschel-Bulkley)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
Folyáshatár ( $\sigma_0$ ), Pa	-24,17	-0,05	-1,34	3,68	0,65
Konzisztencia ( $K_1$ ), Pa.s	26,18	1,21	2,33	1,37	2,14
Folyási index (n)	0,40	0,93	0,85	1,08	1,02
R <sup>2</sup> (Cross)	0,94	0,99	0,99	0,77	0,82
0 deformáció seb.-hez tartozó viszk., Pas	5756	1035	1600	12175	2903
$\infty$ deformáció seb.-hez tartozó viszk., Pas	1817	920	1367	1998	2213
□Pas					
Cross állandó (C)	0,04	0,05	0,09	0,35	1,02
Anyagi állandó ( $m_c$ )	1,52	3,12	3,92	6,83	0,80

### 5.9.4 RUGALMAS VISSZACSAVARODÁS ELEMZÉSE



5.88. ábra Különböző gumiőrleményekből készült KSGB-ek rugalmas visszacsavarodás görbéje.

**5.97. táblázat** A Maxwell modell együtthatóinak változásai.

<b>Minta jele</b>	<b>471</b>	<b>469</b>	<b>472</b>	<b>470</b>	<b>500</b>
Gumiörlemény típusa	G1	G2	G3	G4	G5
$R^2$	0,99	0,98	0,95	0,97	0,98
Max. feszültség ( $\sigma_0$ ), Pa	24,72	23,21	19,24	26,85	23,74
Relaxációs idő ( $T_M$ ), s	79,84	45,11	57,93	55,92	76,91

## 5.10 A SZEMCSEMÉRET HATÁSÁNAK KIKÜSZÖBÖLÉSE

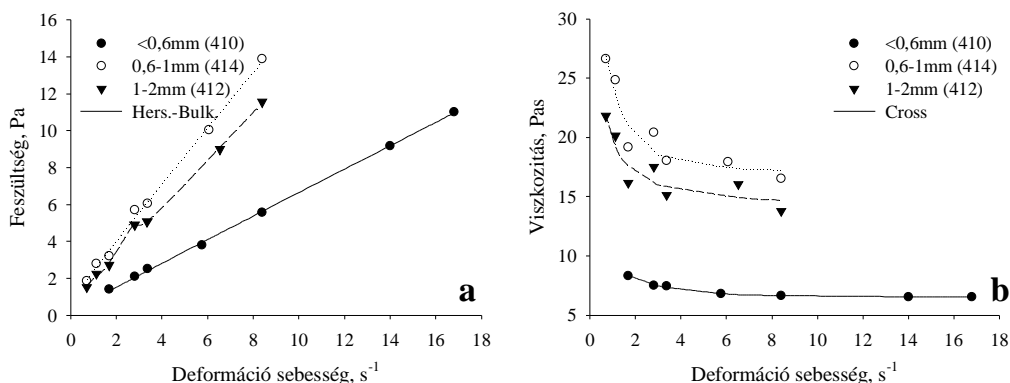
### 5.10.1 KÜLÖNBÖZŐ SZEMCSEMÉRET-TARTOMÁNYÚ G1 FRAKCIÓK VIZSGÁLATA

5.98. táblázat Különböző szemcseméret-tartományú gumiőrlemény frakciók hatása.

Minta jele	410	414	412
Gumiőrlemény szemcseméret-tartomány, mm	<0,6	0,6-1	1-2
Eredeti gumiőrlemény	G1	G1	G1
Lágyuláspont, °C	58	76	78
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm	88	38	40
Penetráció 4 °C-on, 0,1 mm	27	23	29
Töréspont, Fraass szerint, °C	-20	-23	-26
Duktilitás 25 °C-on, cm	28	14	7
Rugalmas visszaalakulás 25 °C-on, %	34	55	48*
Din. viszkozitás 160 °C-on, mPas	570	3895	2940
Din. viszkozitás 180 °C-on, mPas	281	1625	1155
Tárolási stab.; Felső rész lp.-ja, °C	61	76	84
Tárolási stab.; Alsó rész lp.-ja, °C	63	81	71
$\Delta T$ , °C	2	5	13

\* 5cm-ig lett kihúzva a próbatest.

### 5.10.2 FOLYÁS ÉS VISZKOZITÁS-GÖRBÉK ELEMZÉSE (G1 - FRAKCIÓK)

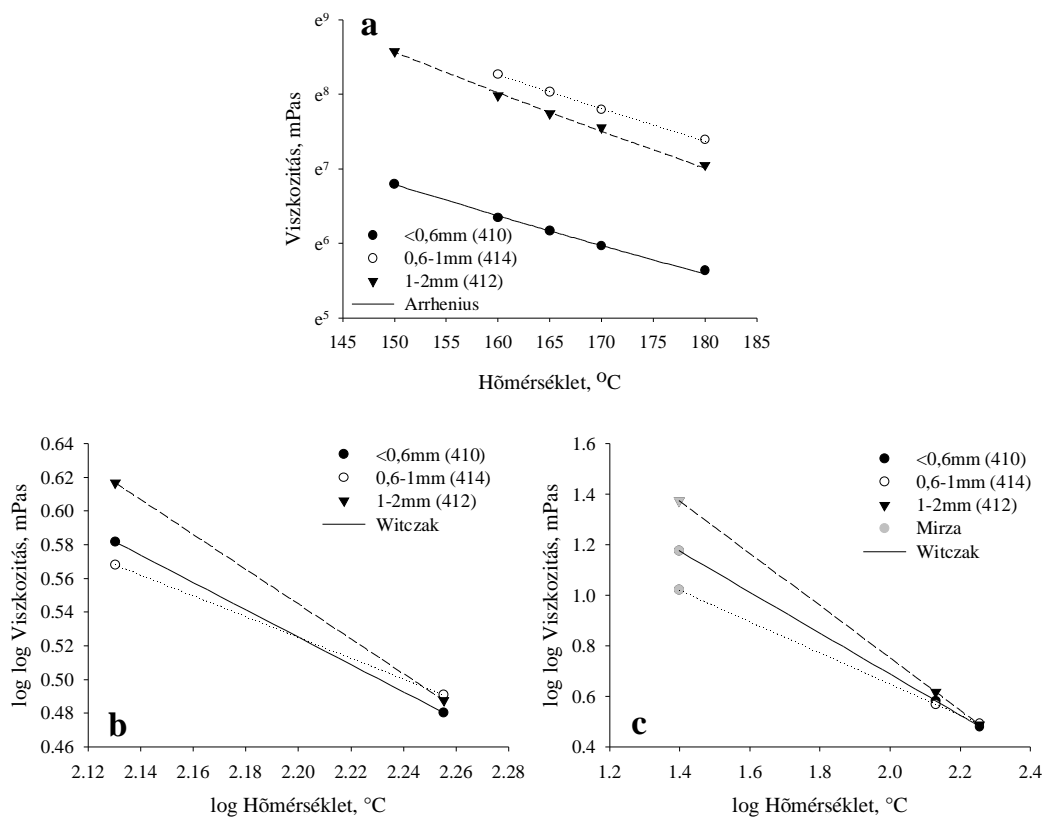


5.89. a-b ábra Folyás (a) és viszkozitás (b) görbék változása különböző gumiőrlemény-frakciók hatására (T=110°C).

5.99. táblázat A Herschel-Bulkley és a Cross modellek együtthatóinak változásai.

Minta jele	410	414	412
Gumiőrlemény szemcseméret-tartomány, mm	<0,6	0,6-1	1-2
Eredeti gumiőrlemény	G1	G1	G1
$R^2$ (Herschel-Bulkley)	0,99	0,99	0,99
Folyáshatár ( $\sigma_0$ ), Pa	1,90	7,30	7,10
Konzisztencia ( $K_1$ ), Pa.s	6,60	16,90	12,50
Folyási index (n)	0,98	0,95	1,01
$R^2$ (Cross)	0,99	0,95	0,96
0 deformáció seb.-hez tartozó viszk., Pas	9,10	31,90	44,31
$\infty$ deformáció seb.-hez tartozó viszk., $\square$ Pas	6,50	16,90	14,12
Cross állandó (C)	0,42	0,99	3,65
Anyagi állandó ( $m_C$ )	2,21	1,87	1,10

### 5.10.3 VISZKOZITÁS HŐMÉRSEKLET KARAKTERISZTIKA ELEMZÉSE (G1 - FRAKCIÓK)

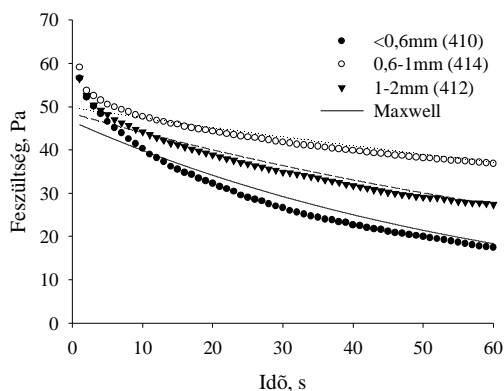


**5.90. a-c ábra** Az Arrhenius (a), a Witczak (b) és a Mirza (c) modellek alkalmazása a hőmérséklet-viszkozitás karakterisztikára.

**5.100. táblázat** Az Arrhenius, a Witczak, a Mirza modellek, és a lineáris összefüggés együtthatóinak változásai.

Minta jele	410	414	412
Gumiőrlemény frakció	<math><0,6\text{mm}</math>	0,6-1mm	1-2mm
Eredeti gumiőrlemény	G1	G1	G1
$R^2$ (Arrhenius)	0,99	0,99	0,99
c1	$1,16 \cdot 10^{-5}$	$7,02 \cdot 10^{-6}$	$3,16 \cdot 10^{-7}$
c2	-7681	-8717	-9955
$R^2$ (lineáris)	0,99	0,99	0,99
m	-6.360	-7.433	-8.238
b	16.783	19.970	21.642
$R^2$ (Witczak)	0,99	0,99	0,99
A	2,31	1,88	2,82
VTs	-0,81	-0,62	-1,03
$R^2$ (Mirza)	0,99	0,99	0,99
$m_1$	13,47	11,68	16,10
$m_2$	0,73	1,51	-1,24
$m_3$	0,79	0,48	2,19

### 5.10.4 RUGALMAS VISSZACSAVARODÁS ELEMZÉSE (G1 - FRAKCIÓK)



5.91. ábra Különböző szemcseméret-tartományú gumiőrlemény frakciókból KSGB-ek rugalmas visszacsavarodás görbéje.

5.101. táblázat A Maxwell egyenlet együtthatóinak változásai.

Minta jele	410	414	412
Gumiőrlemény frakció	<0,6mm	0,6-1mm	1-2mm
Eredeti gumiőrlemény	G1	G1	G1
R <sup>2</sup>	0,93	0,94	0,97
Relaxációs idő (T <sub>M</sub> ), s	64,54	205,97	105,16
Max. feszültség (σ <sub>0</sub> ), Pa	46,67	49,88	48,45

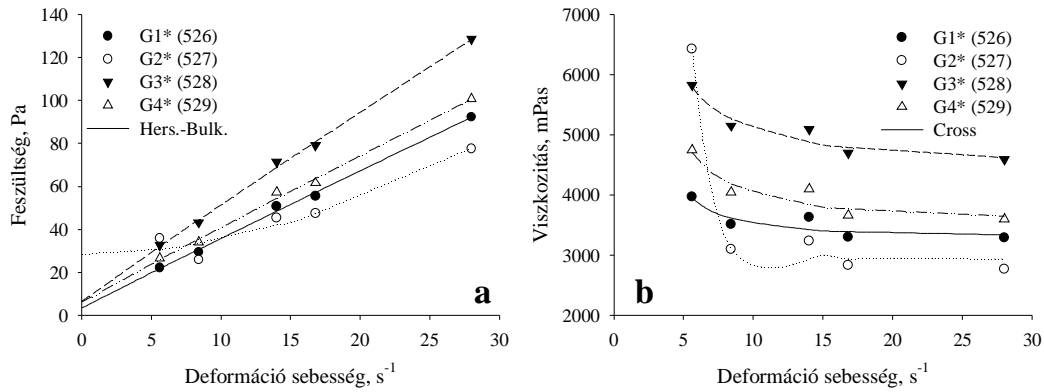
### 5.10.5 KÜLÖNBÖZŐ SZEMCSEMÉRET-TARTOMÁNYÚ G1-G5 FRAKCIÓK VIZSGÁLATA

5.102. táblázat Kikevert frakciójú, eltérő típusú gumiőrlemények hatása.

Minta jele	526	527	529	528
Eredeti gumiőrlemény jele	G1	G2	G3	G5
Alkalmazott gumiőrlemény típusa	G1*	G2*	G3*	G5*
Lágyuláspont, °C	56	57	57	59,5
Penetráció 25 °C-on, 0,1 mm	75	91	109	62
Töréspont, Fraass szerint, °C	-21	-25	-23	-23
Duktilitás 25 °C-on, cm	24	19	12	13
Rugalmas visszaalakulás 25 °C-on, %	66	67	60	68
Din. Viszkozitás 135 °C-on, mPas	3295	2770	3600	4590
Din. Viszkozitás 180 °C-on, mPas	630	520	420	660
Tárolási stab.; Felső rész lp.-ja, °C	61	60	59	63
Tárolási stab.; Alsó rész lp.-ja, °C	57	57	55	58
ΔT, °C	4	3	4	5
RTFOT, tömegváltozás, %	-0,14	-0,13	-0,19	-0,17
RTFOT, penetráció az eredeti %-ában	82,7	87,5	83,3	95,2
RTFOT, lágyuláspontnövekedés, °C	1	1	1	1

ahol, G\* >1,6 mm - 0%, 1,6-1,0 mm -10%, 1,0-0,63 mm -10%, 0,63-0,5 -5%, <0,5 mm -75% összetéltű gumiőrlemény frakció.

### 5.10.6 FOLYÁS ÉS VISZKOZITÁS-GÖRBÉK ELEMZÉSE (G1-G5 - FRAKCIÓK)



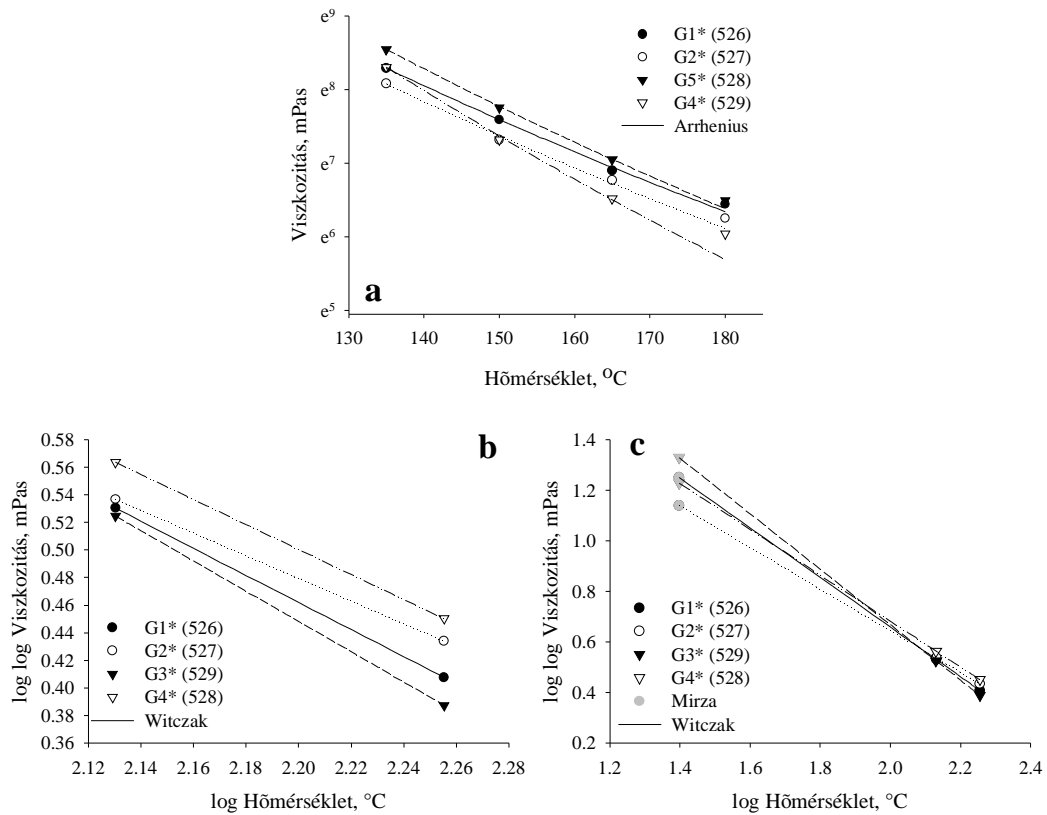
5.92. a-b ábra Herschel-Bulkley és Cross modellekkel illesztett folyás (a) és viszkozitás (b) görbék.

#### 5.103. táblázat A Herschel-Bulkley és a Cross modellek együtthatóinak változása.

Minta jele	526	527	529	528
Eredeti gumiőrlemény jele	G1	G2	G3	G5
Alkalmazott gumiőrlemény típusa	G1*	G2*	G3*	G5*
R <sup>2</sup> (Herschel-Bulkley)	0,99	0,94	0,99	0,99
Folyáshatár ( $\sigma_0$ ), Pa	3,58	28,59	6,53	6,27
Konzisztencia ( $K_1$ ), Pa.s	3,37	0,10	4,84	3,71
Folyási index (n)	0,98	1,86	0,97	0,97
R <sup>2</sup> (Cross)	0,81	0,99	0,93	0,88
0 deformáció seb.-hez tartozó viszk., Pas	34317	231432	151298	84217
$\infty$ deformáció seb.-hez tartozó viszk., □Pas	3305	2942	4416	3539
Cross állandó (C)	1,44	0,31	8,98	3,05
Anyagi állandó ( $m_C$ )	1,84	7,46	1,19	1,48

ahol, G\* >1,6 mm - 0%, 1,6-1,0 mm -10%, 1,0-0,63 mm -10%, 0,63-0,5 -5%, <0,5 mm -75% összetételű gumiőrlemény frakció.

### 5.10.7 VISZKOZITÁS HŐMÉRSÉKLET KARAKTERISZTIKA ELEMZÉSE (G1-G5 - FRAKCIÓK)

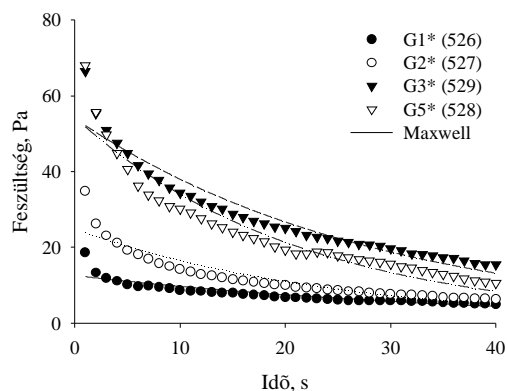


5.93. a-c ábra Az Arrhenius (a), a Witzak (b) és a Mirza (c) modellek alkalmazása a hőmérséklet-viszkózitás karakterisztikára.

#### 5.104. táblázat Az Arrhenius, Witzak, Mirza modellek és a lineáris egyenlet paraméterei.

Minta jele	526	527	529	528
Eredeti gumiőrlemény jele	G1	G2	G3	G5
Alkalmazott gumiőrlemény típusa	G1*	G2*	G3*	G5*
$R^2$ (Arrhenius)	0,99	0,99	0,99	0,99
$c_1$	$1,21 \cdot 10^{-5}$	$8,96 \cdot 10^{-6}$	$1,79 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-8}$
$c_2$	-8002,17	-8037	-8885,33	-10729,3
$R^2$ (lineáris)	0,99	0,99	0,99	0,99
m	-6,50571	-6,31591	-7,17861	-7,96207
b	17,45158	16,9484	18,99542	20,53567
$R^2$ (Witzak)	0,99	0,99	0,99	0,99
A	2,62	2,29	2,87	2,50
VTS	-0,98	-0,82	-1,10	-0,91
$R^2$ (Mirza)	0,99	0,99	0,99	0,99
$m_1$	14,34	13,08	15,65	14,00
$m_2$	0,21	0,95	-0,27	0,31
$m_3$	1,10	0,67	1,24	1,09

### 5.10.8 RUGALMAS VISSZACSAVARODÁS ELEMZÉSE (G1-G5 - FRAKCIÓK)



5.94. ábra A rugalmas visszacsavarodás változása.

5.105. táblázat A Maxwell modell együtthatóinak változása.

Minta jele	526	527	529	528
Eredeti gumiőrlemény jele	G1	G2	G3	G5
Alkalmazott gumiőrlemény típusa	G1*	G2*	G3*	G5*
$R^2$ (Maxwell)	0,85	0,87	0,94	0,92
Relaxációs idő ( $T_M$ ), s	38,47	24,61	28,44	21,46
Max. feszültség ( $\sigma_0$ ), Pa	12,65	24,93	54,08	54,38

## 5.11 KSGB MINTÁK ELŐÁLLÍTÁSI PARAMÉTEREI ÉS ÖSSZETÉTELE

**5.106. táblázat** A termikus degradálás hőmérsékletének hatás-vizsgálatára előállított minták összetétele.

Minta jele	506	507	508	509	510	511
Termikus degradálás hőm., °C	BT <sub>d</sub> +60	BT <sub>d</sub> +70	BT <sub>d</sub> +80	BT <sub>d</sub> +90	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +110
Termikus degradálás időtart., perc	90	90	90	90	90	90
Mechano-kémiai diszpergálás hőm., °C	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60
Mechano-kémiai diszpergálás időtart., perc	20+10	20+10	20+10	20+10	20+10	20+10
Gumiőrlemény típusa	G1	G1	G1	G1	G1	G1
Összetétel (visszahígítás előtt)						
Összes bitumen, m/m%	79,74	79,74	79,74	79,74	79,74	79,74
B50/70 bitumen, m/m%	45,74	45,74	45,74	45,74	45,74	45,74
B160/220 bitumen, m/m%	34	34	34	34	34	34
B50/70:B160/220	58:42	58:42	58:42	58:42	58:42	58:42
Gumiőrlemény, m/m%	20	20	20	20	20	20
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
Összetétel (visszahígítás után)						
Összes bitumen, m/m%	84,8	84,8	84,8	84,8	84,8	84,8
B50/70 bitumen, m/m%	42,5	42,5	42,5	42,5	42,5	42,5
B160/220 bitumen, m/m%	42,5	42,5	42,5	42,5	42,5	42,5
B50/70:B160/220	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50
Gumiőrlemény, m/m%	15	15	15	15	15	15
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

**5.107. táblázat** A termikus degradálás időtartamának hatás-vizsgálatára előállított minták összetétele.

Minta jele	907	908	911	909	910
Termikus degradálás hőm., °C	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100
Termikus degradálás időtart., perc	30	60	90	120	150
Mechano-kémiai diszpergálás hőm., °C	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60
Mechano-kémiai diszpergálás időtart., perc	20+10	20+10	20+10	20+10	20+10
Gumiőrlemény típusa	G1	G1	G1	G1	G1
Összetétel (visszahígítás előtt)					
Összes bitumen, m/m%	79,74	79,74	79,74	79,74	79,74
B50/70 bitumen, m/m%	45,74	45,74	45,74	45,74	45,74
B160/220 bitumen, m/m%	34	34	34	34	34
B50/70:B160/220	58:42	58:42	58:42	58:42	58:42
Gumiőrlemény, m/m%	20	20	20	20	20
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
Összetétel (visszahígítás után)					
Összes bitumen, m/m%	84,8	84,8	84,8	84,8	84,8
B50/70 bitumen, m/m%	59,8	59,8	59,8	59,8	59,8
B160/220 bitumen, m/m%	25	25	25	25	25
B50/70:B160/220	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30
Gumiőrlemény, m/m%	15	15	15	15	15
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

**5.108. táblázat** A mechano-kémiai diszpergálás hőmérsékletének hatás-vizsgálatára előállított minták összetétele.

Minta jele	922	923	924	925	926	927
Termikus degr. hőm., °C	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100
Termikus degr. időtart., perc	90	90	90	90	90	90
Mech.-kém. diszp. hőm., °C	BT <sub>n</sub> +50	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +70	BT <sub>n</sub> +80	BT <sub>n</sub> +90	BT <sub>n</sub> +100
Mech.-kém. diszp. időt., perc	20+10	20+10	20+10	20+10	20+10	20+10
Gumiőrlemény típusa	G1	G1	G1	G1	G1	G1
Összetétel (visszahíg. előtt)						
Összes bitumen, m/m%	79,74	79,74	79,74	79,74	79,74	79,74
B50/70 bitumen, m/m%	45,74	45,74	45,74	45,74	45,74	45,74
B160/220 bitumen, m/m%	34	34	34	34	34	34
B50/70:B160/220	58:42	58:42	58:42	58:42	58:42	58:42
Gumiőrlemény, m/m%	20	20	20	20	20	20
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
Összetétel (visszahíg. után)						
Összes bitumen, m/m%	84,8	84,8	84,8	84,8	84,8	84,8
B50/70 bitumen, m/m%	59,8	59,8	59,8	59,8	59,8	59,8
B160/220 bitumen, m/m%	25	25	25	25	25	25
B50/70:B160/220	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30
Gumiőrlemény, m/m%	15	15	15	15	15	15
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

**5.109. táblázat** A mechano-kémiai diszpergálás időtartamának hatás-vizsgálatára előállított minták összetétele.

Minta jele	901	902	903	904	905	906
Termikus degr. hőm., °C	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100
Termikus degr. időtart., perc	90	90	90	90	90	90
Mech.-kém. diszp. hőm., °C	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60
Mech.-kém. diszp. időt., perc	-	5+10	10+10	15+10	20+10	30+10
Gumiőrlemény típusa	G1	G1	G1	G1	G1	G1
Összetétel (visszahíg. előtt)						
Összes bitumen, m/m%	79,74	79,74	79,74	79,74	79,74	79,74
B50/70 bitumen, m/m%	45,74	45,74	45,74	45,74	45,74	45,74
B160/220 bitumen, m/m%	34	34	34	34	34	34
B50/70:B160/220	58:42	58:42	58:42	58:42	58:42	58:42
Gumiőrlemény, m/m%	20	20	20	20	20	20
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
Összetétel (visszahíg. után)						
B50/70 bitumen, m/m%	84,8	84,8	84,8	84,8	84,8	84,8
B160/220 bitumen, m/m%	59,8	59,8	59,8	59,8	59,8	59,8
B50/70:B160/220	25	25	25	25	25	25
Összes bitumen, m/m%	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30	70:30
Gumiőrlemény, m/m%	15	15	15	15	15	15
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

**5.110. táblázat** B160/220-as bitumennel történő visszahígítás hatás-vizsgálatára előállított minták összetétele.

Minta jele	934	935	936	937	938	939
Termikus degr. hőm., °C	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100
Termikus degr. időtart., perc	90	90	90	90	90	90
Mech.-kém. diszp. hőm., °C	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60
Mech.-kém. diszp. időt., perc	20+10	20+10	20+10	20+10	20+10	20+10
Gumiőrlemény típusa	G1	G1	G1	G1	G1	G1
Összetétel (visszahíg. előtt)						
Összes bitumen, m/m%	79,74	79,74	79,74	79,74	79,74	79,74
B50/70 bitumen, m/m%	-	24	32	48	56	79,74
B160/220 bitumen, m/m%	79,74	55,74	47,74	31,74	23,74	-
B50/70:B160/220	0:100	30:70	40:60	60:40	70:30	100:0
Gumiőrlemény, m/m%	20	20	20	20	20	20
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
Összetétel (visszahíg. után)						
Összes bitumen, m/m%	84,8	84,8	84,8	84,8	84,8	84,8
B50/70 bitumen, m/m%	-	17	25,5	34	42,4	59,3
B160/220 bitumen, m/m%	84,8	67,8	59,3	50,8	42,4	25,5
B50/70:B160/220	0:100	20:80	30:70	40:60	50:50	70:30
Gumiőrlemény, m/m%	15	15	15	15	15	15
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

**5.111. táblázat** B50/70-es bitumennel történő visszahígítás hatás-vizsgálatára előállított minták összetétele.

Minta jele	940	941	942	943	944	945
Termikus degr. hőm., °C	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100
Termikus degr. időtart., perc	90	90	90	90	90	90
Mech.-kém. diszp. hőm., °C	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60
Mech.-kém. diszp. időt., perc	20+10	20+10	20+10	20+10	20+10	20+10
Gumiőrlemény típusa	G1	G1	G1	G1	G1	G1
Összetétel (visszahíg. előtt)						
Összes bitumen, m/m%	79,74	79,74	79,74	79,74	79,74	79,74
B50/70 bitumen, m/m%	-	24	32	48	56	79,74
B160/220 bitumen, m/m%	79,74	55,74	47,74	31,74	23,74	-
B50/70:B160/220	0:100	30:70	40:60	60:40	70:30	100:0
Gumiőrlemény, m/m%	20	20	20	20	20	20
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
Összetétel (visszahíg. után)						
Összes bitumen, m/m%	84,8	84,8	84,8	84,8	84,8	84,8
B50/70 bitumen, m/m%	-	42,4	50,8	59,3	67,8	84,8
B160/220 bitumen, m/m%	84,8	42,4	34	25,5	17	-
B50/70:B160/220	30:70	50:50	60:40	70:30	80:20	100:0
Gumiőrlemény, m/m%	15	15	15	15	15	15
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

**5.112. táblázat** A gumikoncentráció hatás-vizsgálatára előállított minták összetétele.

Minta jele	521	522	523	524	525	526
Termikus degradálás hőm., °C	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100
Termikus degradálás időtart., perc	90	90	90	90	90	90
Mech.-kém. diszp. hőm., °C	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60
Mech.-kém. diszp. időtart., perc	20+10	20+10	20+10	20+10	20+10	20+10
Gumiőrlemény típusa	G1	G1	G1	G1	G1	G1
Összetétel (visszahígítás előtt)						
Összes bitumen, m/m%	97,8	94,8	89,8	84,8	79,8	74,8
B50/70 bitumen, m/m%	97,8	94,8	89,8	84,8	79,8	74,8
B160/220 bitumen, m/m%	-	-	-	-	-	-
B50/70:B160/220	100:0	100:0	100:0	100:0	100:0	100:0
Gumiőrlemény, m/m%	2	5	10	15	20	25
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Összetétel (visszahígítás után)						
Összes bitumen, m/m%	97,8	94,8	89,8	84,8	79,8	74,8
B50/70 bitumen, m/m%	97,8	94,8	89,8	84,8	79,8	74,8
B160/220 bitumen, m/m%	-	-	-	-	-	-
B50/70:B160/220	100:0	100:0	100:0	100:0	100:0	100:0
Gumiőrlemény, m/m%	2	5	10	15	20	25
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

**5.113. táblázat** Különböző kezdeti gumikoncentráció hatás-vizsgálatára előállított minták összetétele.

Minta jele	454	452	453
Termikus degradálás hőm., °C	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100
Termikus degradálás időtart., perc	90	90	90
Mechano-kémiai diszpergálás hőm., °C	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60
Mechano-kémiai diszpergálás időtart., perc	20+10	20+10	20+10
Gumiőrlemény típusa	G1	G1	G1
Összetétel (visszahígítás előtt)			
Összes bitumen, m/m%	84,7	79,6	69,4
B50/70 bitumen, m/m%	-	-	-
B160/220 bitumen, m/m%	84,7	79,6	69,4
B50/70:B160/220	0:100	0:100	0:100
Gumiőrlemény, m/m%	15	20	30
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,26	0,4	0,6
Összetétel (visszahígítás után)			
Összes bitumen, m/m%	89,8	89,8	89,8
B50/70 bitumen, m/m%	32	50	67
B160/220 bitumen, m/m%	57,8	39,8	22,8
B50/70:B160/220	36:64	56:44	74:26
Gumiőrlemény, m/m%	10	10	10
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,2	0,2	0,2

**5.114. táblázat** Különböző gumiőrlemények hatás-vizsgálatára előállított minták összetétele.

Minta jele	471	469	472	470	500
Termikus degradálás hőm., °C	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100
Termikus degradálás időtart., perc	90	90	90	90	90
Mechano-kémiai diszpergálás hőm., °C	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60
Mechano-kémiai diszp. időtart., perc	20+10	20+10	20+10	20+10	20+10
Gumiőrlemény típusa	G1	G2	G3	G4	G5
Összetétel (visszahígítás előtt)					
Összes bitumen, m/m%	79,74	79,74	79,74	79,74	79,74
B50/70 bitumen, m/m%	23	23	23	23	23
B160/220 bitumen, m/m%	56,74	56,74	56,74	56,74	56,74
B50/70:B160/220	30:70	30:70	30:70	30:70	30:70
Gumiőrlemény, m/m%	20	20	20	20	20
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
Összetétel (visszahígítás után)					
Összes bitumen, m/m%	84,8	84,8	84,8	84,8	84,8
B50/70 bitumen, m/m%	42,4	42,4	42,4	42,4	42,4
B160/220 bitumen, m/m%	42,4	42,4	42,4	42,4	42,4
B50/70:B160/220	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50
Gumiőrlemény, m/m%	15	15	15	15	15
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

**5.115. táblázat** Különböző gumiőrlemény-frakciók hatás-vizsgálatára előállított minták összetétele.

Minta jele	410	414	412
Termikus degradálás hőm., °C	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100
Termikus degradálás időtart., perc	90	90	90
Mechano-kémiai diszpergálás hőm., °C	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60
Mechano-kémiai diszpergálás időtart., perc	20+10	20+10	20+10
Gumiőrlemény típusa	G1	G1	G1
Összetétel (visszahígítás előtt)			
Összes bitumen, m/m%	79,74	79,74	79,74
B50/70 bitumen, m/m%	79,74	79,74	79,74
B160/220 bitumen, m/m%	-	-	-
B50/70:B160/220	100:0	100:0	100:0
Gumiőrlemény, m/m%	20	20	20
Gumiőrlemény szemcseméret-tartománya, mm	<0,6	0,6-1	1-2
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,26	0,26	0,26
Összetétel (visszahígítás után)			
Összes bitumen, m/m%	84,8	84,8	84,8
B50/70 bitumen, m/m%	84,8	84,8	84,8
B160/220 bitumen, m/m%	-	-	-
B50/70:B160/220	100:0	100:0	100:0
Gumiőrlemény, m/m%	15	15	15
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,2	0,2	0,2

**5.116. táblázat** Különböző gumiőrleményekből kikevert frakciók hatás-vizsgálatára előállított minták összetétele.

Minta jele	526	527	529	528
Termikus degradálás hőm., °C	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100	BT <sub>d</sub> +100
Termikus degradálás időtart., perc	90	90	90	90
Mechano-kémiai diszpergálás hőm., °C	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60	BT <sub>n</sub> +60
Mechano-kémiai diszpergálás időtart., perc	20+10	20+10	20+10	20+10
Gumiőrlemény típusa	G1*	G2*	G3*	G4*
Összetétel (visszahígítás előtt)				
Összes bitumen, m/m%	79,74	79,74	79,74	79,74
B50/70 bitumen, m/m%	45,74	45,74	45,74	45,74
B160/220 bitumen, m/m%	34	34	34	34
B50/70:B160/220	58:42	58:42	58:42	58:42
Gumiőrlemény, m/m%	20	20	20	20
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,26	0,26	0,26	0,26
Összetétel (visszahígítás után)				
Összes bitumen, m/m%	84,8	84,8	84,8	84,8
B50/70 bitumen, m/m%	59,8	59,8	59,8	59,8
B160/220 bitumen, m/m%	25	25	25	25
B50/70:B160/220	70:30	70:30	70:30	70:30
Gumiőrlemény, m/m%	15	15	15	15
Bisz-szukcinimid, m/m%	0,2	0,2	0,2	0,2

ahol, G1\*, G2\*, G3\*, G4\* az eredeti őrleményekből >1,6 mm - 0%, 1,6-1,0 mm -10%, 1,0-0,63 mm - 10%, 0,63-0,5 -5%, <0,5 mm -75% arányban összeállított frakció.

## 5.12 ALKALMAZOTT SZABVÁNYELŐÍRÁSOK

### 5.12.1 ELASZTOMERREL MÓDOSÍTOTT ÚTÉPÍTÉSI BITUMENEK ELŐÍRÁSAI

5.117. táblázat Elasztomerrel módosított útépítési bitumenek (PmB) minőségi követelményei.

Termékfajták	PmB-A 15/30	PmB-A 30/60	PmB-A 30/60 S	PmB-A 60/100	PmB-A 60/100 S	PmB-A 100/140	PmB-A 140/230	
Jellemzők	követelmények							
Penetráció, 25°C, 0,1mm	15-30	30-60	30-60	60-100	60-100	100-140	140-230	
Lágyuláspont, °C, min.	60	55	65	50	60	42	40	
Töréspont, Fraass szerint, °C, max.	-8	-10	-13	-15	-18	-18	-20	
Duktilitás, cm, 25 °C-on, min.	10	30	50	-	-	-	-	
Duktilitás, cm, 7 °C-on, min.	-	-	-	30	40	50	70	
Rugalmas visszaalakulás, 25 °C-on, 60 perc után, legalább, %	30	50	60	60	80	70	70	
Viszkozitás, 135 °C-on, mPas, min.	2000	1200	1600	800	800	600	200	
Viszkozitás, 180 °C-on, mPas	megadandó							
Tárolási stabilitás 180 °C-on, 3 nap után lágyuláspont különbség, °C, max.	5							
Termikus stabilitás(RTFOT)								
Tömegváltozás, %, max.				±0,5				±1,0
Penetrációcsökkenés, %, max.				50				60
Lobbanáspont Cleveland szerint, nyitott tégelyben, °C, max.				250				230

### 5.12.2 GUMIBITUMENEKRE VONATKOZÓ ASTM D 6114 (2002) ELŐÍRÁS

5.118. táblázat Gumibitumenek ASTM D 6114 (2002) szerinti követelményei.

Termékfajták		I.	II.	III.
Jellemzők	követelmények			
Viszkozitás, 175 °C-on, Brookfield szerint, mPa.s	min.	1500	1500	1500
Viszkozitás, 175 °C-on, Brookfield szerint, mPa.s	max.	5000	5000	5000
Penetráció, 25°C, 0,1mm	min.	25	25	50
	max.	75	75	100
Penetráció, 4°C, 0,1mm	min.	10	15	25
Lágyuláspont, legalább, °C	min.	57,2	54,4	51,7
Rugalmas visszaalakulás, 25 °C-on, 60 perc után, %	min.	25	20	10
Lobbanáspont Cleveland szerint, nyitott tégelyben, °C	min.	232,2	232,2	232,2
Termikus stabilitás (RTFOT)				
Penetrációcsökkenés, %	max.	75	75	75

**5.12.3 SHRP KÖVETELMÉNYRENDSZER PG 58-AS FOKOZATÁNAK ELŐÍRÁSAI****5.119. táblázat** A SHRP, PG 58- fokozat követelményei.

Viselkedési fokozat	PG 58-				
	16	22	28	34	40
7 napos maximális burkolattervezési átlaghőmérséklet, °C			<58		
Minimális burkolattervezési hőmérséklet, °C	>-16	>-22	>-28	>-34	>-40
<b>Eredeti kötőanyag</b>					
Lobbanáspont, min., °C			230		
Din. viszkozitás, max. 3Pas, mérési hőm., °C			135		
Dinamikus nyírás, G*/sinδ, min 1kPa, vizsgálati hőmérséklet 10 rad/sec, °C			58		
<b>Forgófilmes öregítés maradéka</b>					
Tömegveszteség, max. %			1		
Dinamikus nyírás, G*/sinδ, min 2,2kPa, vizsgálati hőmérséklet 10 rad/sec, °C			58		
<b>Nyomás alatti öregítés maradéka</b>					
PAV öregítési hőmérséklet, °C			100		
Dinamikus nyírás, G*/sinδ, max.5000 kPa, vizsgálati hőmérséklet 10 rad/sec, °C	25	22	29	16	13
Fizikai keményedés			szöveges jelentés		
Kúszási merevség, max 300 MPa, m-érték, min. 0,3 , vizsgálati hőmérséklet, °C	-6	-12	-18	-24	-30
Közvetlen húzás, szakadási deformáció, min. 1%, vizsgálati hőmérséklet 0,1mm/perc, °C	-6	-12	-18	-24	-30



Veszprémi Egyetem  
Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszék



## DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

# KÉMIAILAG STABILIZÁLT GUMIBITUMENEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA

Készült a Veszprémi Egyetem Vegyészmérnöki  
Tudományok Doktori Iskola, Kőolajipari és petrokémiai  
eljárások és termékek alprogram keretében.



Készítette: **BÍRÓ SZABOLCS**  
okl. vegyészmérnök, kutató-fejlesztő szakmérnök

Témavezető: **DR. BARTHA LÁSZLÓ**  
tanszékvezető egyetemi docens

Konzulens: **DR. DEÁK GYULA**  
egyetemi docens

**VESZPRÉM**  
**2005**

## 1. BEVEZETÉS

A közutakkal szemben támasztott egyre növekvő igényeknek, szigorodó követelményeknek való megfeleléshez elengedhetetlen az egyre jobb felhasználási tulajdonságú kötőanyagok gyártása, illetve fejlesztése. A használt gumibroncsból származó gumiőrlemények bizonyítottan kiváló módosító hatással vannak a bitumenekre.

Az ún. nedves eljárást védő szabadalmi oltalom lejártakon világszerte még elterjedtebben kezdték ezeket az anyagokat a legkülönbözőbb célokra használni (porózus aszfalt, kopórétegek, hézagkitöltő anyagok, tetőfedő kompozitok stb.), mivel igen kedvező az öregedéssel szembeni ellenállóképességük és hidegoldali viselkedésük. A gumibitumennel (GB) készült burkolatok szokásosan felsorolt előnyei között szerepel a kisebb életciklus-költség, kisebb visszaverő repedési hajlam, nagyobb tapadás, jobb vízelvezetés, kisebb közlekedési zaj, szélesebb alkalmazhatósági hőmérséklet-intervallum, nagyobb csúszásgátlás stb. Az előzőekben kiemelt tulajdonságokon kívül igen kedvező élettartam tapasztalatok állnak már rendelkezésre 30 éves, GB-nel készült utakról.

A Veszprémi Egyetem Ásványolaj- és Széntechnológiai Tanszékén néhány éve kutatásainkat új irányban kezdtük meg. Olyan eljárás-paramétereket kerestünk, melyek lehetővé teszik a hulladék gumiőrleményben lévő értékes elasztomerek és egyéb, gumiban található adalékanyagok bitumen tulajdonságokat javító hatásának eddiginél nagyobb mértékű kihasználását. Megoldást kívántunk találni a hagyományos gumibitumenek szétüledési problémáira és gyenge reprodukálhatóságára is.

Az alkalmazott technológiát tekintve fontosnak tartottuk, hogy az általunk fejlesztett eljárás, eltérve a szokásos nedves eljárástól, speciális készülékeket ne tartalmazzon, hanem ugyanazokkal a berendezésekkel lehessen gumiőrleménnyel módosított bitumeneket előállítani, mint amelyeket az elasztomerekkel módosított bitumenek esetén már ipari méretekben, rutinszerűen alkalmaznak.

A termékfejlesztés során célkitűzésünk volt azon kedvező technológiai paraméter kombinációk és alapanyagok kiválasztása, illetve a köztük lévő összefüggések feltárása, melyek alkalmazásával a hazai piacon forgalomban kapható, csúcsmínőségű elasztomerrel módosított bitumeneket (PmB) megközelítő, kiváló felhasználási tulajdonságú gumibitumeneket lehet előállítani.

Magyarországon nagy mennyiségben rendelkezésre álló alapanyagok felhasználásával tanulmányozni kívántuk az eljárás-paraméterek gumi-bitumen kompozitokra gyakorolt tulajdonságmódosító hatásait, és azok okait. Vizsgálni kívántuk a gumibitumenek szerkezetét és az azt befolyásoló tényezőket is. Következtetéseink alapjául mind klasszikus bitumen-vizsgálati, mind reológiai módszerekkel kapott eredmények szolgáltak.

Célunk volt továbbá, hogy tudományos eredményeinkből a gyakorlat számára olyan információkat is szolgáltatassunk, melyek felhasználásával a gumibitumenek gyakorlati alkalmazása (út- és építőipar) tovább fejleszthető legyen.

## **2. KÍSÉRLETI ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK**

Az előállítási kísérleteket saját tervezésű, szakaszos rendszerű berendezésben ( $2100\text{cm}^3$ ) végeztük.

Az általunk alkalmazott új műszaki megoldásnak köszönhetően, a gumiőrleménnyel módosított bitumenek új terméktípusát lehetett előállítani, melyet kémiaailag stabilizált gumibitumeneknek (KSGB) neveztünk el, többek között a hazai módosított bitumenek stabilitására vonatkozó szabványoknak történő megfelelése miatt.

A kísérletsorozatban előállított KSGB-ek tulajdonságait szabványos és nem szabványos módszerekkel egyaránt vizsgáltuk. A Magyarországon érvényben lévő Útügyi Műszaki Előírásokban lévő bitumenvizsgálati módszereken kívül néhány esetben a felhasználási elveken alapuló SHRP szabványrendszer által előírt speciális reológiai vizsgálatokat, és saját fejlesztésű mérés technikákat is alkalmaztunk.

## **3. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK**

A gumibitumenek új típusának, a kémiaailag módosított gumibitumeneknek az előállítására irányuló kutatásaink során gyakorlati és elméleti tudományos szempontokat egyaránt figyelembe vettünk. A kutatási-fejlesztési tevékenység eredményességéhez szükség volt új vizsgálati és előállítási módszerek kifejlesztésére és alkalmazására, valamint a termékfejlesztéshez szükséges összefüggések feltárására. A

széleskörű kísérleti munka adatainak feldolgozása során a következő felismerésekkel és új összefüggésekkel igyekeztem a témakör kutatási eredményeit gazdagítani.

### 3.1 EREDMÉNYEK A MÓDSZERFEJLESZTÉS TERÜLETÉN

- 3.1.1 Megállapítottam, hogy a Fraass töréspont mérés technikája KSGB-ekre nem adott jól reprodukálható, valóságos adatokat (a kötőanyag inhomogenitása miatt), ehelyett a kísérleti termékek jellemzésére inkább a kúszási merevség mérését javasoltam.
- 3.1.2 Módszert dolgoztunk ki a nyíró-deformációval szembeni ellenállás tanulmányozására, melynek a rugalmas visszacsavarodás nevet adtuk. A mérési adatokra a Maxwell reológiai modellt illesztettem, mely segítségével egyszerűen megállapítható, hogy adott kötőanyag meghatározott körülmények között (lágyuláspont fölött 20°C-kal) milyen reológiai viselkedésű. Az összes vizsgált technológiai paramétert és alapanyagot tekintve azt tapasztaltam, hogy a gumikoncentráció növelése van leginkább kedvező hatással a nyíróerőkkel szembeni ellenállásra.
- 3.1.3 A tanulmányozott technológiai- és koncentráció tartományokon belül matematikai egyenletekkel sikerült leírnom a bekövetkezett tulajdonságváltozásokat, így adott peremfeltételek betartása mellett ezek segítségével jól becsülhetők az egyes tulajdonságok.
- 3.1.4 Az alapbitumenek viszkozitásának becslésére kifejlesztett Mirza modellt 130 KSGB minta elemzése alapján a kémiaailag stabilizált gumibitumenekre is alkalmazhatóvá tettem. A számítás menetét összekapcsolva a Witczak által kidolgozott modellel a 25-180°C-os hőmérséklet-tartományban jól becsülhetőkké váltak a kompozitok viszkozitásai.
- 3.1.5 A gumibitumenek homogenitásának vizsgálat céljából készített fluoreszcens mikroszkópos felvételeket új, számítógépes módszerrel elemeztem. Ennek alkalmazásával a fényképek információ tartalma már számszerűsíthető volt. A jövőben, nagyszámú minta elemzése esetén ez a módszer helyettesítheti a jelenlegi szemrevételezéssel történő, szakmai tapasztalaton alapuló, empirikus és részben szubjektív értékelést.

3.1.6 A viszkozitás hőmérséklet karakterisztika leírására az Arrhenius modellt alkalmaztam, majd különböző paraméterek beépítésével módosítottam az eredeti egyenletet. A végeredményül kapott módosított Arrhenius egyenletekkel adott hőmérsékleten, előre meghatározott viszkozitású anyag előállításához szükséges bármely technológiai paraméter, és gumikoncentráció jól becsülhetővé vált. Egy ilyen leíró egyenlet a termikus degradáció hőmérsékletének példáján bemutatva a következő:

$$T_d = - \left( \ln \frac{\eta}{a} + \frac{d}{T_v} \right) / \left( b + \frac{c}{T_v} \right)$$

Ahol,  $T_d$  a termikus degradálás hőmérséklete (K),  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $T_v$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $a, b, c, d$  pedig állandók.

3.1.7 Az utópolimerizációs reakciók nyomon követésére a viszkozitás időbeni változását tanulmányoztam. Megállapítottam, hogy az alapbitumenekre kidolgozott modellek közül a KSGB-ek időbeni viszkozitásváltozásának leírására a Benson féle hatványfüggvény alkalmasabb volt, mint a hiperbolikus Brown modell.

Ezt az egyenletet a vizsgált paraméterek függvényében módosítottam, és előállítottam a módosított Benson egyenleteket, amelyek segítségével előre meghatározott körülmények között megadott viszkozitású kötőanyag előállításához szükséges alapanyagot vagy technológiai paramétert lehet becsülni.

A módosított Benson egyenlet gumikoncentráció és a tárolási idő változásának hatására bekövetkező viszkozitás-változás esetén a következő:

$$\eta = \left( e \cdot \exp(-f \cdot T_v) \right) \cdot \exp \left( \left( g + \left( \frac{h}{T_v} \right) + \left( \frac{i}{T_v^2} \right) \right) \cdot c_g \right) \cdot t^{ \left( j + \left( \frac{k}{T_v} \right) + \left( \frac{l}{T_v^2} \right) \right) + \left( m + \left( \frac{n}{T_v} \right) + \left( \frac{o}{T_v^2} \right) \right) \cdot \ln c_g }$$

ahol,  $\eta$  a viszkozitás (mPas),  $T_v$  a viszkozitás-mérés hőmérséklete (K),  $c_g$  a gumikoncentráció,  $t$  a tárolási idő (nap),  $e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o$  pedig állandók.

## 3.2 AZ ELŐÁLLÍTÁSI ELJÁRÁS FEJLESZTÉSÉNEK ÚJ EREDMÉNYEI

3.2.1 Gumiőrleménnyel módosított bitumenek előállítására egy új eljárást dolgoztunk ki, melynek újdonsága egy felületaktív anyag volt, ami a termikus degradációt

követő mechano-kémiai diszpergálás részlépések során javította a gumibitumen összeférhetőséget és növelte a kompozitok stabilitását. Az előállítás során az ún. visszahígítás módszerét is alkalmaztuk, mely szerint egy tömény, nagy koncentrációjú polimer-bitumen elegyet állítottunk elő, majd ezt hígítottuk friss bitumennel a kívánt tulajdonságok eléréséig.

Bizonyítottuk továbbá, hogy az általunk alkalmazott módosított nedves eljárás és végterméke, a kémiaailag stabilizált gumibitumen, kiválóan reprodukálható, ezáltal ipari méretben is alkalmas lehet kötőanyagok előállítására.

- 3.2.2 Meghatároztam azt a technológiai paraméter-kombinációt, mellyel a PmB-ekhez hasonló, kedvező felhasználási tulajdonságú KSGB állítható elő. Kimutattam, hogy a termikus degradálás és mechano-kémiai diszpergálás együttes műveleti időtartama 30-120 perc közötti, hőmérséklettartománya pedig 20-250°C.
- 3.2.3 Megállapítottam, hogy gumiőrlemény alkalmazása esetén célszerű minél töményebb törzsoldatot készíteni és utána ezt hígítani alapbitumen, illetve alapbitumenek keverékével, mert így sokkal stabilabb végtermék állítható elő. Amennyiben nem alkalmaztunk visszahígítást, min. 15% gumiőrlemény volt szükséges ahhoz, hogy stabil belső polimer struktúra alakuljon ki.
- A kúszásvizsgálat során számított retardációs időkből megállapítottam, hogy a kezdeti koncentráció növekedésével egyre inkább erősödött a rugalmas jelleg.

### 3.3 A TERMÉKFEJLESZTÉS ÚJ EREDMÉNYEI

- 3.3.1 A idő-hőmérséklet szuperpozíció elve alapján történő komplex modulusz vizsgálatok alapján megállapítottam, hogy a gumibitumenek inhomogenitása előny a nyíróerőkkel szembeni viselkedés szempontjából, főleg kis frekvenciák esetén.
- 3.3.2 Kimutattam, hogy legkedvezőbb felhasználási tulajdonságú termék, főleg a stabilitást tekintve, osztályozatlan, 2mm alatti gumiőrlemény frakció használatával állítható elő.
- 3.3.3 Megállapítottam, hogy nem annyira a gumiőrlemény összetétele, mint inkább az őrlemény szemcseméret-tartománya, illetve szemcseméret eloszlása van hatással a hidegoldali tulajdonságokra, továbbá adott gumi-bitumen

tulajdonságait az alkalmazott őrlemény szemcseméret-tartományának kedvező irányú változtatásával pozitív irányba lehet befolyásolni.

- 3.3.4 Reológiai mérések és számítások segítségével kimutattam, hogy a megfelelő technológiai paraméterek és alapanyagok felhasználásával előállított KSGB-ek esetén utópolimerizációs reakciók játszódnak le az előállítás után és ez felhasználási szempontból kedvező lehet.
- 3.3.5 Gyorsított oxidatív öregítés-vizsgálatok (RTFOT) során kapott eredmények alapján megállapítottam, hogy nem annyira a technológiai paraméterek, mint inkább a gumiőrlemény koncentrációja befolyásolja kedvező irányban ezt a folyamatot, feltehetően a gumiőrlemény koromtartalma miatt.

#### **4. AZ EREDMÉNYEK IPARI ALKALMAZHATÓSÁGA**

Olyan eljárást dolgoztunk ki, amellyel a hagyományos nedves eljárás hátrányai kiküszöbölhetők, és kedvezőbb tulajdonságú termék állítható elő a már meglévő bitumen-módosító üzemekben, mint a nedves eljárással készült gumibitumen termék, adott esetben pedig, mint az autópályák kopórétegében használt PmB kötőanyag.

A kémiaailag stabilizált gumibitumenek tulajdonságai az alapbitumenek összes tulajdonságain túlmutattak. A PmB-vel összehasonlítva sokkal jobb nyíróerőkkel szembeni ellenállással, nagyobb stabilitással, kiváló folyási tulajdonságokkal, hideg és öregedéssel szembeni viselkedéssel voltak jellemezhetőek. A klasszikus gumibitumenekhez képest sokkal rugalmasabbak, nyújthatóbbak voltak, és kiváló stabilitásuk miatt logisztikai kezelésük nem igényelt speciális berendezéseket.

Jelenleg több európai országban is fejlesztenek 25-30 %-os szabad térfogatú aszfaltelegyeket, mert ezek jelentős teherbíró, zajcsökkentő, vízelvezető stb. képességgel rendelkeznek. Mivel ezekhez az aszfaltokhoz igen jó kötőképességű, kis és nagy hőmérsékleten is jó reológiai tulajdonságú és öregedést álló kötőanyagokra van szükség, a kémiaailag stabilizált gumibitumen egy perspektivikus megoldás lehet.

A termék sikeres félüzemi előállításával és aszfaltútépítésben való felhasználásával megkezdődött a hazai ipari gyakorlati alkalmazás előkészítése.

## 5. KÖZLEMÉNYEK, ELŐADÁSOK JEGYZÉKE

### 5.1 A TÉMÁHOZ KAPCSOLÓDÓ SZAKMAI CIKKEK, KÖNYVRÉSZLETEK:

- [1] **Sz. Bíró**, L. Bartha, Gy. Deák, E. Fantó: *The production and use of rubber-bitumen compositions*, Scientific Publication of MOL PLC 2001, 2, 97-103
- [2] **Bíró Sz.**, Geiger A., Bartha L., Deák Gy., Fantó E.: *Gumi-bitumen kompozíciók*, MOL Szakmai Tudományos Közlemények, 2002, 2, 89-93
- [3] **Sz. Bíró**, A. Geiger, L. Bartha, Gy. Deák, E. Fantó: *Analysis of elastic properties of rubber-bitumen compositions produced with different types of crumb rubber*, Chemical Engineering Transactions, 2003, 3, 1349-1355
- [4] A. Geiger, **Sz. Bíró**, L. Bartha, Gy. Deák, E. Fantó: *Viscosity of rubber-bitumen compositions during storage*, Chemical Engineering Transactions, 2003, 3, 1357-1362
- [5] E. Fantó, R. Durgó, **Sz. Bíró**, L. Bartha, Gy. Deák: *Effect of storage time on rheological properties of crumb rubber modified bitumen*, Asphalt Rubber Proceedings 2003, ISBN 85-903997-1-0, 643-654
- [6] Thury P., **Bíró Sz.**, Bartha L.: *Gumiőrleménnyel módosított bitumenek*, Műanyag és Gumi, 2004, 41, 6, 213-214

### 5.2 A TÉMÁHOZ KAPCSOLÓDÓ KONFERENCIA ELŐADÁSOK:

- [1] **Bíró Sz.**, Bartha L., Deák Gy., Fantó E.: *Gumibitumenek előállítási eljárásai*, Műszaki Kémiai Napok, 2001 április 24-26, Veszprém, Magyarország
- [2] **Sz. Bíró**, **L. Bartha**, **G. Kis**, **Gy. Deák**, **E. Fantó**: *The production and use of rubber-bitumen compositions, 41<sup>st</sup> International Petroleum Conference, 17-19 September, 2001, Bratislava, Slovak Republic*
- [3] **Bíró Sz.**, Császár Cs., Bartha L., Deák Gy., Fantó E.: *Gumibitumenek rugalmas visszacsavarodásának vizsgálata*, Műszaki Kémiai Napok, 2002 április 16-18, Veszprém, Magyarország
- [4] **Sz. Bíró**, A. Geiger, L. Bartha, Gy. Deák, E. Fantó, *Analysis of the changes of the flow properties of rubberbitumen compositions during storage*, MODEST 2002 International Polymer Conference, 14-17 June, 2002, Budapest, Hungary
- [5] **Sz. Bíró**, L. Bartha, Gy. Deák, E. Fantó, *Changes of properties of rubberbitumens produced with different types of crumb rubber during storage*, Material Science Conference, 9 September 2002, Veszprém, Hungary
- [6] **Sz. Bíró**, L. Bartha, Gy. Deák, E. Fantó: *Analysis of the spring relaxation of rubberbitumens produced with different types of crumb rubber*, Interfaces 2002 International Conference, September 16-18, 2002, Budapest, Hungary
- [7] **Sz. Bíró**, A. Geiger, L. Bartha, Gy. Deák, N. Miskolczi: *Production methods of rubberbitumens*, MicroCAD 2003 International Conference, 6-7 March 2003, Miskolc, Hungary
- [8] A. Geiger, **Sz. Bíró**, L. Bartha, Gy. Deák, N. Miskolczi: *Study of rubberbitumens*, MicroCAD 2003 International Conference, 6-7 March 2003, Miskolc, Hungary
- [9] N. Miskolczi, **Sz. Bíró**, L. Bartha, Gy. Deák: *Thermal degradation of waste polyolefins in tube reactor*, MicroCAD 2003 International Conference, 6-7 March 2003, Miskolc, Hungary
- [10] **Bíró Sz.**, Geiger A., Bartha L., Deák Gy., Murguly T.: *SBS-sel és gumiőrleménnyel módosított építőipari bitumenek reológiai vizsgálata*, Műszaki Kémiai Napok, 2003 április 8-10, Veszprém, Magyarország

- [11] Geiger A., **Bíró Sz.**, Bartha L., Deák , Murguly T.: *Polimerrel módosított építőipari bitumenek előállítási eljárásai*, Műszaki Kémiai Napok, 2003 április 8-10, Veszprém, Magyarország
- [12] P. Kovács, **Sz. Bíró**, A. Dallos; *Thermodynamic of Adsorption of Aromatics on Zeolite by Inverse Gas Chromatography*, 5<sup>th</sup> Balaton Symposium on High-Performance Separation Methods, 3-5 September, 2003, Siófok, Hungary
- [13] **Sz. Bíró**, A. Geiger, L. Bartha, Gy. Deák, E. Fantó: *Analysis of elastic properties of rubber-bitumen compositions produced with different types of crumb rubber*, The 6<sup>th</sup> Italian Conference on Chemical and Process Engineering, 8-11 June 2003, Pisa, Italy
- [14] A. Geiger, **Sz. Bíró**, L. Bartha, Gy. Deák, E. Fantó: *Viscosity of rubber-bitumen compositions during storage*, The 6<sup>th</sup> Italian Conference on Chemical and Process Engineering, 8-11 June 2003, Pisa, Italy
- [15] N. Miskolczi, L. Bartha, **Sz. Bíró**, L. Bartha, Gy. Deák: *Thermal and catalytic degradation of waste polyolefins*, The 6<sup>th</sup> Italian Conference on Chemical and Process Engineering, 8-11 June 2003, Pisa, Italy
- [16] A. Geiger, **Sz. Bíró**, L. Bartha, Gy. Deák, N. Miskolczi: *Study of stability of rubberbitumens*, 42<sup>st</sup> microsposium on macromolecules, 64<sup>th</sup> meeting Degradation, Stabilization and Recycling of Polymers, 14 - 17 July 2003, Prague, Czech Republic
- [17] **Sz. Bíró**, A. Geiger, L. Bartha, Gy. Deák, N. Miskolczi: *Reological study of rubber containing bituminous compositions*, 42<sup>st</sup> microsposium on macromolecules, 64<sup>th</sup> meeting Degradation, Stabilization and Recycling of Polymers, 14 - 17 July 2003, Prague, Czech Republic
- [18] N. Miskolczi, L. Bartha, Gy. Deák, **Sz. Bíró**, A. Geiger, B. Jóver: *Thermal recycling of polyolefin wastes*, 42<sup>st</sup> microsposium on macromolecules, 64<sup>th</sup> meeting Degradation, Stabilization and Recycling of Polymers, 14 - 17 July 2003, Prague, Czech Republic
- [19] E. Fantó, **Sz. Bíró**, R. Durgó, L. Bartha, Gy. Deak: *Effect of storage time on rheological properties of crumb rubber modified bitumen*, Asphalt rubber 2003 conference, 2-4 December, 2003, Brasilia, Brazil
- [20] **Sz. Bíró**, L. Bartha: *Chemically stabilized rubberbitumens*, 11-12 March, 2004, Tata, Hungary
- [21] **Bíró Sz.**, Geiger A., Fazekas B., Buda B., Bartha L., Deák Gy.: *Gumiőrleménnyel módosított bitumenek előállítási eljárásai*, Műszaki Kémiai Napok, 2004 április 20-22, Veszprém, Magyarország
- [22] Geiger A., Thury P., **Bíró Sz.**, Buda B., Bartha L., Deák Gy.: *Gumibitumenek nyíró- és húzó erőkkel szembeni viselkedése*, Műszaki Kémiai Napok, 2004 április 20-22, Veszprém, Magyarország
- [23] Fazekas B., **Bíró Sz.**, Geiger A., Buda B., Bartha L., Deák Gy.: *Különböző szemcseméret-tartományú gumiőrlemények hatása a gumibitumenek tulajdonságaira*, Műszaki Kémiai Napok, 2004 április 20-22, Veszprém, Magyarország
- [24] B. Buda, B. Fazekas, **Sz. Bíró**, L. Bartha, Gy. Deák: *Gumibitumenek hidegoldali tulajdonságainak vizsgálata*, Műszaki Kémiai Napok, 2004 április 20-22, Veszprém, Magyarország
- [25] A. Geiger, **Sz. Bíró**, N. Miskolczi, L. Bartha, Gy. Deák: *Changing of viscosity of rubberbitumen in storage time*, 4<sup>th</sup> International Meeting of the Hellenic Society of Rheology, 27-29 June 2004, Athen, Greece
- [26] N. Miskolczi, **Sz. Bíró**, A. Geiger, L. Bartha, Gy. Deak: *The change of rheological properties of waste polymers in thermal degradation*, 4<sup>th</sup> International Meeting of the Hellenic Society of Rheology, 27-29 June 2004, Athen, Greece
- [27] **Sz. Bíró**, A. Geiger, N. Miskolczi, L. Bartha, Gy. Deak: *Performance of asphalt rubber versus shear stress*, 4<sup>th</sup> International Meeting of the Hellenic Society of Rheology, 27-29 June 2004, Athen, Greece
- [28] **Sz. Bíró**: *Chemically stabilized rubberbitumens*, World Petroleum Congress 1<sup>th</sup> Youth Forum, 18-20 October 2004, Beijing, China

- [29] **Sz. Bíró**, A. Geiger, L. Bartha, Gy. Deák: *New aspects of rubberbitumen technology*, 13<sup>th</sup> ETRA Conference on tyre recycling, 3-5 March, 2005, Brussels, Belgium
- [30] Fazekas B., Buda B., Geiger A., **Bíró Sz.**, Deák Gy., Bartha L.: *A gomitartalom hatása a bitumenes kötőanyagok tulajdonságaira*, Műszaki Kémiai Napok, 2005 április 26-28, Veszprém, Magyarország
- [31] Geiger A., Fazekas B., Buda B., **Bíró Sz.**, Deák Gy., Bartha L.: *Bitumenarányok hatása a kémiaailag stabilizált gumibitumenek rugalmas tulajdonságaira*, Műszaki Kémiai Napok, 2005 április 26-28, Veszprém, Magyarország
- [32] **Sz. Bíró**, A. Geiger, L. Bartha, Gy. Deák, N. Miskolczi: *Crumb rubber as active bitumen modifying agent*, WasteTech-2005 Congress, 31 May - 3 June 2005, Moscow, Russia
- [33] A. Geiger, **Sz. Bíró**, L. Bartha, Gy. Deák, N. Miskolczi: *Performance of waste polymer modified bitumens*, WasteTech-2005 Congress, 31 May - 3 June 2005, Moscow, Russia