



VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS

KELIŲ KATEDRA

Simona Bitarytė

**PARAFINŲ KIEKIO ĮTAKOS BITUMO REOLOGINĖMS SAVYBĖMS IR
JAUTRUMO ŠALČIUI TYRIMAS**

**INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF PARAFFIN CONTENT ON THE
REOLOGICAL PROPERTIES AND COLD SENSITIVITY OF BITUMEN**

Baigiamasis magistro darbas

Kelių ir geležinkelių inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 6211EX039

Kelių ir geležinkelių inžinerijos specializacija

Statybos inžinerijos studijų kryptis

Vilnius, 2021

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS
KELIŲ KATEDRA

TVIRTINU
Katedros vedėjas

(Parašas)

Viktoras Vorobjovas

(Vardas, pavardė)

(Data)

Simona Bitarytė

**PARAFINŲ KIEKIO ĮTAKOS BITUMO REOLOGINĖMS SAVYBĖMS IR
JAUTRUMO ŠALČIUI TYRIMAS**

**INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF PARAFFIN CONTENT ON THE
RHEOLOGICAL PROPERTIES AND COLD SENSITIVITY OF BITUMEN**

Baigiamasis magistro darbas

Kelių ir geležinkelių inžinerijos studijų programa, valstybinis kodas 6211EX039

Kelių ir geležinkelių inžinerijos specializacija

Statybos inžinerijos studijų kryptis

Vadovas: prof. dr. Audrius Vaitkus

(Parašas)

(Data)

Lietuvių kalbos konsultantas: dr. Aušra Žemienė

(Parašas)

(Data)

Vilnius, 2021

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS
APLINKOS INŽINERIJOS FAKULTETAS
KELIŲ KATEDRA

Statybos inžinerija studijų kryptis

Keliai ir geležinkeliai studijų programa,

valstybinis kodas 6211EX039

TVIRTINU
Katedros vedėjas

(Parašas)

Viktoras Vorobjovas

(Vardas, pavardė)

(Data)

**BAIGIAMOJO MAGISTRO DARBO
UŽDUOTIS**

.....Nr.

Vilnius

Studentui (ei) Simonai Bitarytei

(Vardas, pavardė)

Baigiamojo darbo tema: . Parafinų kiekio įtakos bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui tyrimas

patvirtinta 2021 m. kovo 4 d. dekanu potvarkiu Nr. 41 ap

Baigiamojo darbo užbaigimo terminas 2021 m. gegužės 21 d.

BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS:

Atlikti naujausių mokslinių straipsnių analizę apie ribinius parafininio vaško kiekius, turinčius poveikį bitumo funkcionavimui.

Atlikti mokslinių tyrimų analizę apie pridėtinio parafininio vaško įtaką bitumo bei asfalto fizikinėms ir funkcinėms savybėms.

Atlikti naujausių mokslinių straipsnių analizę apie parafininio vaško kiekio nustatymo metodus.

Atlikti parafininio vaško kiekio įtaką bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui eksperimentinį tyrimą.

Atlikti eksperimentinių tyrimų rezultatų analizę ir interpretaciją.

Pateikti išvadas ir rekomendacijas dėl parafininio vaško kiekio įtakos bitumui reologinėms savybėms ir atsparumui šalčiui.

Baigiamojo darbo rengimo konsultantai:

.....

.....

(Moksl. laipsnis/pedag. vardas, vardas, pavardė)

Vadovas

.....

(Parašas)

.....

(Moksl. laipsnis/pedag.vardas, vardas, pavardė)

Užduotį gavau

.....

(Parašas)

.....

(Vardas, pavardė)

.....

(Data)

ANOTACIJA LIETUVIŲ KALBA

Vilniaus Gedimino technikos universitetas
Aplinkos inžinerijos fakultetas
Kelių katedra

ISBN ISSN
Egz. sk.
Data-.....-.....

Antrosios pakopos studijų **Kelių ir geležinkelių** programos magistro baigiamasis darbas
Pavadinimas **Parafinų kiekio įtakos bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui tyrimas**
Autorius **Simona Bitarytė**
Vadovas **Audrius Vaitkus**

Kalba: lietuvių

Anotacija

Keičiantis suvokimui apie parafininį vašką, palaipsniui keitėsi ir parafininio vaško kiekio nustatymo metodai, tačiau vis dar nėra priimtos bendros nuomonės dėl parafininio vaško ribinių verčių, turinčių neigiamą įtaką bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui. Šiame baigiamajame magistro darbe siekiama nustatyti natūraliai esančių parafininio vaško kiekio įtaką bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui, bei pridėtinio parafininio vaško įtaką bitumo reologinėms savybėms. Šiam tikslui pasiekti darbe analizuojami ribiniai parafininio vaško kiekiai, turintys poveikį bitumo funkcionavimui. Apžvelgiama kitų šalių patirtis apie pridėtinio parafininio vaško įtaką bitumo bei asfalto fizikinėms ir funkcinėms savybėms, atliekama analizė apie parafininio vaško kiekio nustatymo metodus. Tyrimo metu nustatomas parafininio vaško kiekis bitume su infraraudonųjų spindulių spektroskopija, taikant Furje transformaciją. Tyrimo rezultatų analize nustatoma natūralaus parafininio vaško kiekio įtaka bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui, bei pridėtinio parafininio vaško poveikis bitumo reologinėms savybėms. Darbo apimtis – 79 puslapiai be priedų, 51 paveikslas, 11 lentelių.

Prasminiai žodžiai: bitumas, dinaminis šlyties reometras, jautrumas šalčiui, infraraudonųjų spindulių spektroskopija, makroparafininis vaškas, mikroparafininis vaškas, parafininis vaškas, reologinės savybės.

ANOTACIJA UŽSIENIO KALBA

Vilnius Gediminas Technical University
Faculty of Environmental Engineering
Department of Roads

ISBN ISSN
Copies No.
Date-.....-.....

Master Degree Studies **Roads and Railways** study programme Master Thesis

Title **Investigation of the Influence of Paraffin Content on the Rheological Properties and Cold Sensitivity of Bitumen**

Author **Simona Bitarytė**

Academic supervisor **Audrius Vaitkus**

Thesis language: Lithuanian

Annotation

As the perception of paraffin wax has changed, so have the methods for determining the paraffin wax content, but there is still no consensus on the limit values for paraffin wax, which have a negative effect on the rheological properties and cold sensitivity of bitumen. The aim of this master thesis is to determine the influence of the content of natural paraffin wax on the rheological properties and cold sensitivity of bitumen, and the influence of added paraffin wax on the rheological properties of bitumen. In order to implement this aim, there is analyzed the marginal content of paraffin wax that affects the functioning of bitumen. The experience of foreign countries on the influence of added paraffin wax on the physical and functional properties of bitumen and asphalt is reviewed, and the methods of determining the paraffin wax content in bitumen. The study determines the content of paraffin wax in bitumen by Fourier Transform Infrared spectroscopy. The analysis of the results of the research determines the influence of the content of natural paraffin wax on the rheological properties and cold sensitivity of bitumen, as well as the effect of added paraffin wax on the rheological properties of bitumen. This master thesis includes 79 pages, 51 figures, 11 tables.

Keywords: bitumen, cold sensitivity, dynamic shear rheometer, Fourier Transform Infrared spectroscopy, macroparaffins, microparaffins, paraffin wax, rheological properties

(Baigiamojo darbo sąžiningumo deklaracijos forma)

VILNIAUS GEDIMINO TECHNIKOS UNIVERSITETAS

Simona Bitarytė, 20154060

(Studento vardas ir pavardė, studento pažymėjimo Nr.)

Aplinkos inžinerijos fakultetas

(Fakultetas)

Keliai ir geležinkeliai, KmF-19

(Studijų programa, akademinė grupė)

BAIGIAMOJO DARBO (PROJEKTO)

SĄŽININGUMO DEKLARACIJA

2021 m. gegužės 21 d.

Patvirtinu, kad mano baigiamasis darbas tema „Parafinų kiekio įtakos bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui tyrimas“ patvirtintas 2021 m. kovo 04 d. dekanų potvarkiu Nr. 41ap, yra savarankiškai parašytas. Šiame darbe pateikta medžiaga nėra plagijuota. Tiesiogiai ar netiesiogiai panaudotos kitų šaltinių citatos pažymėtos literatūros nuorodose.

Mano darbo vadovas profesorius daktaras Audrius Vaitkus.

Kitų asmenų indėlio į parengtą baigiamąjį darbą nėra. Jokių įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs (-usi).

(Parašas)

Simona Bitarytė

(Vardas ir pavardė)

Santrumpos

DSR – dinaminis šlyties reometras (angl. *dynamic shear rheometer*);

FTIR – infraraudonųjų spindulio spektroskopija, taikant Furjė transformaciją (angl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*);

LVE ribos – tiesiškai tampriai klampaus būvio ribos (angl. *linear viscoelastic range*);

PAV – metodas, imituojantis ilgalaikį bitumo sendinimo procesą naudojant slėginį sendinimo indą (angl. *Pressure Ageing Vessel*);

PG – bitumo eksploatacinių charakteristikų reikalavimai (angl. *performance grade*);

PMB – polimerais modifikuotas bitumas (angl. *Polymer Modified binder*);

RTFOT – metodas, imituojantis trumpalaikį bitumo sendinimo procesą veikiant šilumai ir orui (angl. *Rolling Thin Film Test*);

TLC-FID – plonasluoksnė chromatografija su liepsnos jonizacijos detektoriumi (angl. *Thin-layer Chromatography with Flame-Ionization Detection*).

Turinys

IVADAS	14
1. PARAFININIO VAŠKO ĮTAKOS BITUMO FUNKCIONAVIMUI TYRIMŲ ANALIZĖ	16
1.1. Bitumo gamyba iš naftos.....	16
1.2. Parafininių vaškų rūšys, savybės ir poveikis bitumo funkcionavimui.....	17
1.3. Pridėtinio parafininio vaško įtaką bitumo bei asfalto fizikinėms ir funkcinėms savybėms.....	20
1.4. Parafininio vaško kiekio nustatymo metodai	22
1.5. Pirmojo skyriaus išvados.....	27
2. EKSPERIMENTINIS TYRIMAS PARAFININIO VAŠKO KIEKIO ĮTAKAI BITUMO REOLOGINĖMS SAVYBĖMS IR JAUTRUMO ŠALČIUI NUSTATYTI.....	29
2.1. Tyrimo objektas.....	29
2.2. Tyrimo metodika	29
2.3. Cheminė sudėtis	33
2.3.1. Parafininio vaško kiekis	33
2.3.2. Komponentinės sudėties nustatymas.....	35
2.4. Reologinės savybės	36
2.4.1. Penetracijos nustatymas	36
2.4.2. Minkštėjimo temperatūros nustatymas.....	37
2.4.3. Dinaminės klampos nustatymas	39
2.4.4. Aukščiausia kritinė temperatūra.....	42
2.4.5. Nuovargio kritinė temperatūra	42
2.4.6. Vidutinės atsikūrusios deformacijos ir vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykio nustatymas	43
2.5. Jautrumas šalčiui	43
2.6. Bitumo modifikavimas pridėtinio parafininiu vašku	44
2.7. Antrojo skyriaus išvados	45
3. EKSPERIMENTINIO TYRIMO REZULTATAI IR VERTINIMAS	46
3.1. Natūraliai esančio parafininio vaško kiekio įtaka bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui	46
3.1.1. Bitumo cheminės savybės	46
3.1.2. Bitumo reologinės savybės.....	50
3.2.3. Jautrumas šalčiui	62

3.1.4. Natūraliai esančio parafininio vaško įtakos bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui interpretacija.....	64
3.2. Pridėtinio parafininio vaško kiekio įtaka bitumo reologinėms savybėms	65
3.2.1. Bitumo cheminės savybės	65
3.2.2. Bitumo reologinės savybės	69
3.3. Trečiojo skyriaus išvados	71
BENDROSIOS IŠVADOS IR REKOMENDACIJOS	74
LITERATŪRA.....	76

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Bitume esančio parafininio vaško kiekio nustatymo metodai	26
2 lentelė. Eksperimentiniam laboratoriniam tyrimui pasirinkti bitumai.....	29
3 lentelė. Pridėtinis parafininis vaškas	29
4 lentelė. Bitumo koloidinis nestabilumo rodiklis.....	50
5 lentelė. Bitumų penetracijos, minkštėjimo temperatūros ir klampos esant 135 °C temperatūrai savybės	50
6 lentelė. Bitumų tiesiškai tampriai klampaus būvio ribos.....	54
7 lentelė. Nesendinto ir po trumpalaikio sendinimo bitumų aukščiausios kritinės temperatūros	55
8 lentelė. Po ilgalaikio sendinimo bitumų kritinės temperatūros įvertinti atsparumą nuovargiui	57
9 lentelė. Bitumų vidutinės atsikūrusios deformacijos ir vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis esant 60 °C temperatūrai ir 0,1 kPa ir 3,2 Pa įtempiams.....	59
10 lentelė. Bitumų įtempių relaksacijos modulio ir jo kitimo rodiklis po 60 s esant -14 °C temperatūrai	62
11 lentelė. Didesnio parafininio vaško kiekio poveikis bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui.....	64

Paveikslų sąrašas

1 pav. a) makroparafininis vaškas b) mikroparafininis vaškas.....	18
2 pav. Parafininių vaškų rūšys bitume.....	18
3 pav. Parafininio vaško kiekio nustatymo grafikas DSC metodu	25
4 pav. Pirmojo etapo eksperimentinio tyrimo schema	32
5 pav. Antrojo etapo eksperimentinio tyrimo schema.....	33
6 pav. a) infraraudonųjų spindulių spektroskopija, taikant Furjė transformaciją b) bitumo bandinys uždedamas ant deimanto paviršiaus	34
7 pav. Parafininio vaško kiekio nustatymas, apskaičiuotas integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1}	34
8 pav. Parafininio vaško kiekio nustatymas ties bangos skaičiumi 720 cm^{-1}	35
9 pav. a) Bitumo mėginys ištirpintas toluene b) bitumo mėginys padengiamas ant silikagelinių chromatografinių strypelių c) silikagelinių chromatografiniai strypeliai įdėti į chromatografą IATROSCAN MK 6s	36
10 pav. Penetrometras.....	37
11 pav. Penetracijos bandymo principas	37
12 pav. Minkštėjimo temperatūros nustatymo prietaisas	38
13 pav. Žalvariniai žiedai ant metalinės plokštelės pripildytu bitumu	38
14 pav. Viskozometras	39
15 pav. Bitumas supilamas į stiklinius indus trumpalaikiui sendinimui	40
16 pav. Bitumas lėkštelėje ilgalaikiui sendinimui	40
17 pav. Dinaminis šlyties reometras.....	41
18 pav. Bandymas dinaminio šlyties reometru.....	42
19 pav. a) bandinys silikoninėje formelėje b) bandinys išimtas iš formelės c) bandinys paruoštas bandymams dinaminio šlyties reometru tarp 4 mm skersmens plokštelių	44
20 pav. Pridėtiniai parafinai.....	44
21 pav. Bitumo modifikavimas pridėtinio parafininio vašku a) pridėtinis parafininis vaškas suberiamas į iškaitintą bitumą b) kaitinamo bitumo ir pridėtinio parafininio vaško maišymas didelio maišymo greičio maišytuvu.....	45
22 pav. Parafininio vaško kiekis bitume pagal IR absorbciją ties bangos skaičiumi 720 cm^{-1}	46
23 pav. Parafininio vaško kiekis bitume pagal IR absorbciją ties bangos skaičiumi 720 cm^{-1}	46

24 pav. Parafininio vaško kiekis bitumų pagal IR absorbciją, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1}	47
25 pav. Parafininio vaško kiekis bitumo 50/70_1 pagal IR absorbciją, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1}	47
26 pav. Parafininio vaško kiekis bitumo 50/70_2 pagal IR absorbciją, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1}	48
27 pav. Parafininio vaško kiekis bitumo PMB 25/55-60_1 pagal IR absorbciją, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1}	48
28 pav. Parafininio vaško kiekis bitumo PMB 25/55-60_2 pagal IR absorbciją, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1}	49
29 pav. Bitumų komponentinė sudėtis	49
30 pav. Bitumo penetracijos esant $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio	51
31 pav. Bitumo minkštėjimo temperatūros priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio	52
32 pav. Bitumų klampos esant $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio	52
33 pav. Bitumas neišlaikė bandinio formos	53
34 pav. Nesendintų bitumų aukščiausios kritinės temperatūros priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio	56
35 pav. Po trumpalaikio sendinimo bitumų aukščiausios kritinės temperatūros priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio	56
36 pav. Po ilgalaikio sendinimo bitumų kritinės temperatūros, įvertinančios bitumo atsparumą nuovargiui, priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio	58
37 pav. Bitumų vidutinių atsikūrusių deformacijų esant $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai ir įtempiui $0,1\text{ kPa}$ priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio	59
38 pav. Bitumų vidutinės atsikūrusios deformacijos esant $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai ir įtempiui $3,2\text{ kPa}$ priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio	60
39 pav. Bitumo vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykio esant $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai ir įtempiui $0,1\text{ kPa}$ priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio	61
40 pav. Bitumo vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykio esant $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai ir įtempiui $3,2\text{ kPa}$ priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio	62
41 pav. Bitumų įtempių relaksacijos modulio po 60 s esant $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio	63

42 pav. Bitumų įtempių relaksacijos modulio rodiklio po 60 s esant -14 °C temperatūrai priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio	63
43 pav. Referencinio bitumo 50/70_1 ir pridėtiniu parafininio vašku modifikuoto bitumo 50/70_1 parafininio vaško kiekis ties bangos skaičiumi 720 cm ⁻¹	66
44 pav. Referencinio bitumo 50/70_1 ir pridėtiniu parafininio vašku modifikuoto bitumo 50/70_1 parafininio vaško kiekis ties bangos skaičiumi 720 cm ⁻¹	66
45 pav. Referencinio bitumo 50/70_1 ir pridėtiniu parafininio vašku modifikuoto bitumo 50/70_1 parafininio vaško kiekis apskaičiuotas integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm ⁻¹ iki 707 cm ⁻¹	67
46 pav. Parafininio vaško kiekis bitumo 50/70_1+3,0 % FT I pagal IR absorbciją, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm ⁻¹ iki 707 cm ⁻¹	67
47 pav. Parafininio vaško kiekis bitumo 50/70_1+3,0 % FT II pagal IR absorbciją, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm ⁻¹ iki 707 cm ⁻¹	68
48 pav. Parafininio vaško kiekis bitumo 50/70_1+3,0 % FT III pagal IR absorbciją, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm ⁻¹ iki 707 cm ⁻¹	68
49 pav. Referencinio bitumo 50/70_1 ir pridėtiniu parafininio vašku modifikuoto bitumo 50/70_1 klampa esant 135 °C	69
50 pav. Referencinio bitumo 50/70_1, pridėtiniais parafininiais vaškais modifikuoto bitumo 50/70_1 ir polimerais modifikuotų bitumų vidutinės atsikūrusios deformacijos esant 60 °C temperatūrai ir įtempiams 0,1 kPa ir 3,2 kPa	70
51 pav. Referencinio bitumo 50/70_1, pridėtiniais parafininiais vaškais modifikuoto bitumo 50/70_1 ir polimerais modifikuotų bitumų vidutinės atsikūrusios deformacijos esant 60 °C temperatūrai ir įtempiams 0,1 kPa ir 3,2 kPa	71

IVADAS

Bitumas – organinė medžiaga, gaunama kaip šalutinis produktas perdirbant naftą arba išgaunama iš bitumo telkinių. Priklausomai nuo naftos kilmės ir rafinavimo proceso, bitumas pasižymi skirtinga chemine sudėtimi, fizikinėmis ir mechaninėmis savybėmis. Pastebėta, kad iš nafteninės naftos išgautas bitumas savo sudėtyje turi mažesnę parafininio vaško kiekį ir pasižymi geresnėmis reologinėmis savybėmis ir mažesniu jautrumu šalčiui nei iš parafininės naftos išgautas bitumas. Esant dideliame parafininio vaško kiekiui bitume, jis pradeda kristalizuotis, dėl to bitumas tampa klampesnis, standesnis (ypač esant žemoms temperatūroms), mažiau elastingesnis. Toks bitumas pasižymi nepakankama adhezija su asfalto mišinio komponentais – užpildu. Tai sąlygoja pirmalaikių plyšių atsirimą asfalto dangose. Kita vertus, parafininis vaškas gali pagerinti bitumo ir asfalto savybes. Vis dažniau parafininis vaškas naudojamas kaip bitumo priedas, siekiant sumažinti gaminamo asfalto mišinio temperatūrą bei mažesnėmis sąnaudomis pasiekti normatyvinį asfalto mišinio sluoksnio sutankinimą.

Nors parafininio vaško poveikio bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui tema visame pasaulyje plačiai analizuojama jau nuo XX a., bet dėl sudėtingos bitumo struktūros ir tarp mokslininkų besikeičiančio suvokimo apie parafininį vašką, palaipsniui keitėsi ir parafininio vaško kiekio nustatymo metodai. Kadangi skirtingais metodais gauti rezultatai negali būti tarpusavyje lyginami, tai sąlygojo skirtingą parafininio vaško poveikio bitumo funkcinėms savybėms sampratą, t. y. vis dar nėra priimtos bendros nuomonės dėl parafininio vaško ribinių verčių, turinčių neigiamą įtaką bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui.

Darbo tyrimo objektas – dviejų rūšių bitumai: kelių bitumas ir polimerais modifikuotas bitumas iš trijų skirtingų gamintojų (tiekėjų) ir skirtingų gamybos laikotarpių (iš viso tirti 4 bitumai: du kelių bitumai 50/70 ir du polimerais modifikuoti bitumai PMB 25/55-60).

Baigiamojo darbo tikslas – nustatyti natūraliai esančių parafininio vaško kiekio įtaką bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui bei pridėtinio parafininio vaško įtaką bitumo reologinėms savybėms.

Darbo tikslui pasiekti sprendžiami šie uždaviniai:

1. Atlikti naujausių mokslinių straipsnių analizę apie ribinius parafininio vaško kiekius, turinčius poveikį bitumo funkcionavimui.
2. Atlikti mokslinių tyrimų analizę apie pridėtinio parafininio vaško įtaką bitumo bei asfalto fizikinėms ir funkcinėms savybėms.

3. Atlikti naujausių mokslinių straipsnių analizę apie parafininio vaško kiekio nustatymo metodus.
4. Atlikti parafininio vaško kiekio įtaką bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui eksperimentinį tyrimą.
5. Atlikti eksperimentinių tyrimų rezultatų analizę ir interpretaciją.
6. Pateikti išvadas ir rekomendacijas dėl parafininio vaško kiekio įtakos bitumui reologinėms savybėms ir atsparumui šalčiui.

Darbo mokslinis naujumas – įtaka bitumo reologinėms savybėms ir jautrumas šalčiui vertinamas nuo parafininio vaško kiekio, nustatytu su infraraudonųjų spindulių spektroskopija, taikant Furjė transformaciją.

2020 metais parašytas straipsnis tema „Vaško kiekio poveikio bitumo ir asfalto dangos funkcionavimui teorinis tyrimas“ ir pristatytas Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Mokslas – Lietuvos ateitis“.

2021 m. kovo 26 d. Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijoje „Mokslas – Lietuvos ateitis“ skaitytas pranešimas tema „Parafinų kiekio įtakos bitumo reologinėms savybėms tyrimas“.

2021 m. gegužės 11 d. Lietuvos mokslų tarybos konferencijoje „Studentų mokslinė konferencija 2021“ skaitytas pranešimas tema „Parafininio vaško poveikio bitumo reologinėms savybėms tyrimas“.

1. PARAFININIO VAŠKO ĮTAKOS BITUMO FUNKCIONAVIMUI TYRIMŲ ANALIZĖ

1.1. Bitumo gamyba iš naftos

Nafta – žemės plutoje per daugybę metų susidaręs alyvos konsistencijos degusis skystis, randamas nuosėdinės kilmės aktytose uolienose, smėlyje, smiltainyje ir klintyse (Baltrėnas *et. al.*, 2007, Paliukaitė, 2014).

Nafta sudaryta iš daug skirtingų molekulinės masės angliavandenilių junginių, kurie nulemia cheminę sudėtį, fizines savybes ir naftos vertę. Angliavandenilių junginiai sudaryti iš anglies ir vandenilio elementų, tačiau vienas nuo kito skiriasi anglies ir vandenilio atomų skaičiumi molekulėje ir jų ryšiais. Taip pat naftoje yra funkcinių grupių, turinčių organinių junginių t. y. su anglimi ir vandeniliu yra sieros, deguonis ir azotas. Be to randama vandens, mineralinių priemaišų (smėlio, molio dalelių) ir mineralinių druskų (kalcio ir magnio chloridų ištirpusių vandenyje) ir pelenų (įvairių druskų, hidroksidų ir kt.) (Baltrėnas *et. al.*, 2007, Paliukaitė, 2014).

Naftos perdirbimo gamykloje išskiriama iki 15–20 komponentų, pavyzdžiui, benzinas, žibalas, dyzelinas, parafinas, bitumas ir kt. Norint išskirti komponentus, naftos perdirbimo gamyklos susideda bent iš dviejų blokų: technologinių įrenginių ir talpų (rezervuarų) ir siurblių.

Naftos perdirbimo procesą sudaro du etapai (Baltrėnas *et. al.*, 2007):

1. Pirminiu perdirbimu paruošiama nafta (druskų šalinimas ir išgarinimas) ir vyksta pagrindinis naftos išskirstymas į frakcijas (rektifikacija), pvz. dujas, dyzeliną, mazutą ir pan. Naftos rektifikacija veikia rektifikacijos kolonose. Pašalinus vandenį ir druskas iš naftos, nafta pašildoma iki temperatūros, kurioje išgaruoja norima atskirti naftos frakcija. Kad būtų užtikrintas visiškai angliavandenilių, esančių žalios naftos mišinyje, garavimas, žalia nafta pašildoma iki 350 °C. Naftos garai pumpuojami į frakcionuojančios kolonos pagrindą, kuriame garai pradeda kilti ir vesti. Angliavandeniliai kondensuojasi skysčiu skirtinguose kolonos aukščiuose, pasiekus garų virimo temperatūrą.

2. Antrinio perdirbimo metu iš pirminiuose procesuose gauto mazuto gaunami šviesieji naftos produktai. Šiuo etapu atliekant cheminius perdirbimo procesus gerinama esamų produktų kokybė ir gamini nauji produktai.

Taigi, priklausomai nuo naftos kilmės ir perdirbimo proceso, priklausys galutinių produktų, o tarp jų ir bitumo cheminės, fizikinės ir mechaninės savybės.

1.2. Parafininių vaškų rūšys, savybės ir poveikis bitumo funkcionavimui

Bitumas yra svarbi statybinė medžiaga dažniausiai naudojama kelių dangų tiesybai ir stogo dangai. Bitumas – organinė medžiaga, gaunama kaip šalutinis produktas perdirbant naftą arba išgaunant natūraliuoju būdu. Ji apibūdinama kaip klampi arba pusiau kieta, nelaki vandeniui rišioji medžiaga. Priklausomai nuo naftos kilmės ir rafinavimo proceso, bitumas pasižymi skirtinga chemine sudėtimi, fizikinėmis ir mechaninėmis savybėmis. Pastebėta, kad bitumo cheminę sudėtį sudaro ne tik įvairūs didelės molinės masės angliavandeniai, turintys aromatinių angliavandenilių fragmentus bei likusias funkcinės grupes, kuriose aptinkami ir kiti heteroatomai (siera, azotas, deguonis ir kt.), tačiau skirtingo kiekio ir rūšies parafininiai vaškai (Edwards, 2009; Paliukaitė, 2014).

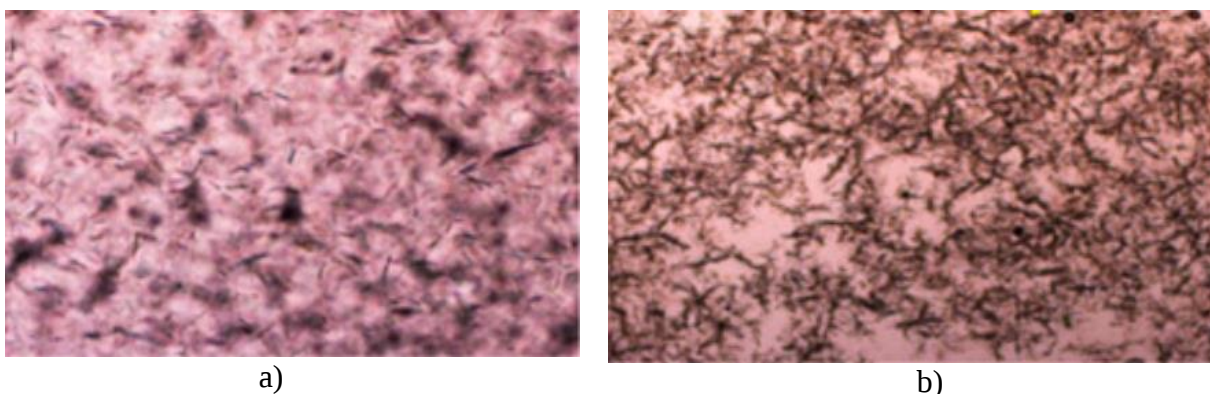
Parafininis vaškas – sudėtingas, didelės molekulinės masės arba didelės anglies kiekio alkanų mišinys, susidedantis iš tiesių, šakotų arba ciklinių grandinių. Aplinkos temperatūroje parafininis vaškas yra kietas, tačiau esant aukštesnei temperatūrai, jis virsta mažo klampumo skysčiu. Parafininis vaškas naftos pramonėje apibūdinamas kaip organinis junginys, kristalinė medžiaga, kurios tirpumo temperatūra yra aukštesnė nei 25 °C (Edwards *et al.* 2011). Jau nuo XX a. yra analizuojamas parafininio vaško poveikis bitumo cheminei sudėčiai ir reologinei elgsenai. Bėgant metams, mokslininkų požiūris į parafininį vašką keitėsi. Dauguma mokslininkų nustatė, kad parafininis vaškas ir jo kristalizacija turi neigiamą poveikį bitumo funkcionavimui: padidina bitumo klampumą, sumažina elastingumą, atsparumą temperatūriniais plyšiams ir adheziją tarp bitumo ir užpildo. Kita vertus, bitume parafininis vaškas dėl savo lydymosi sumažina asfalto mišinio klampą, dėl to sumažėja asfalto dangos energija maišant ir tiesiant asfaltą, o eksploataavimo metu parafininis vaškas aukštesnėje temperatūroje padidina bitumo standumą ir asfalto dangos atsparumą provėžoms (Baskent *et al.*, 2020; Edwards ir Redelius, 2003; Lu *et al.*, 2008).

Bitume parafininis vaškas gali būti natūralus (liekana iš naftos) ir pridėtinis. Natūralus parafininis vaškas yra beveik visų bitumų sudėtinė dalis, nes susidaro bitumo gamybos metu ir jo kiekis priklauso nuo bitumo gamybai naudojamos naftos rūšies, savybių bei išgavimo (distiliavimo) technologijos (Canestrari *et al.*, 2013; Oner *et al.*, 2016; Soenen *et al.*, 2013). Todėl bitume esantis parafininis vaškas gali turėti skirtingą poveikį pagaminto bitumo cheminei sudėčiai, reologinei elgsenai ir jautrumo šalčiui. Išskiriamos dvi parafininio vaško rūšys:

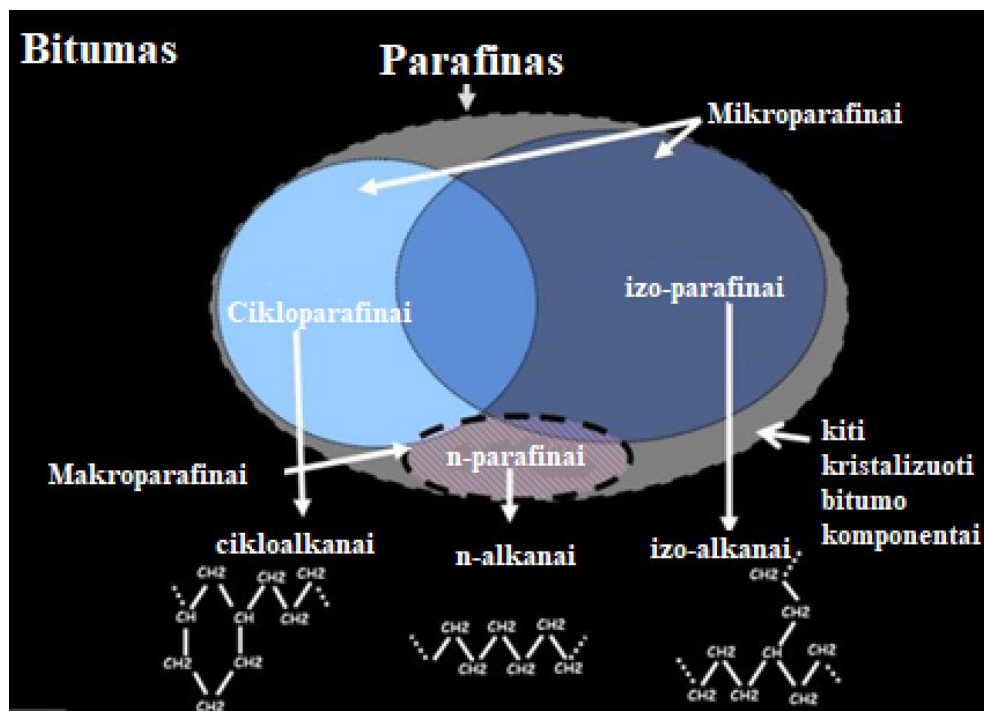
1. Makroparafininis vaškas arba pagal struktūrą vadinamas makrokristalinis parafininis vaškas (1a pav.). Jis sudarytas iš n-parafinų (n-alkanų) su nedideliu kiekiu izo-parafinų ir ciklo-parafinų kiekiais (2 pav.). Makroparafininio vaško grandinę sudaro C18–C36 anglies atomų deriniai, kurie kristalizuojasi kaip didelės plokščios plokštelės ar adatos. Makroparafininio vaško tirpumo temperatūra

yra apie 50–70 °C, tačiau bitume parafininio vaško tirpumo temperatūra sumažėja apie 20–30 °C (Edwards *et al.*; 2003; Lu *et al.*, 2005; Lu *et al.*, 2008; Oner *et al.*, 2016; Rehan *et al.*, 2016; Soenen *et al.*, 2013; Wong *et al.*, 2009).

2. Mikroparafininis vaškas ir (arba) amorfinis arba pagal struktūrą vadinamas mikrokristalinis parafininis vaškas (1b pav.). Jis daugiausiai sudarytas iš naftenų, izo-parafinų ir ciklo-parafinų (2 pav.). Mikroparafininio vaško grandinę sudaro C30–C60 anglies atomų deriniai, kurie kristalizuojasi kaip mažos mikroskopinės adatos. Mikroparafininis vaškas pasižymi aukšta vidutine molekuline mase, todėl jam būdinga mažiau išsiskirianti tirpumo temperatūros zona ir didesnis klampumas nei makroparafininui vašku (Edwards *et al.*, 2003; Lu *et al.*, 2008; Oner *et al.*, 2016; Rehan *et al.*, 2016; Samieadel *et al.*, 2020, Schmets, 2010).



1 pav. a) makroparafininis vaškas b) mikroparafininis vaškas



2 pav. Parafininųjų vaškų rūšys bitume

Parafininio vaško kristalizacija turi įtakos tirpumo temperatūrai. Makroparafininis vaškas, kurį daugiausiai sudaro n-alkanai, molekulės išsidėsto lygiagrečia grandine, dėl ko aukštesnės temperatūros sąlygose gali susidaryti kristalo gardelė su aukštesne minkštėjimo temperatūra. Dėl šios priežasties, makroparafininis vaškas lemia bitumo trapumą. Mikroparafininio vaško alkano grandinės išsišakojusios, todėl neleidžia susidaryti kristalinei gardelei ir lemia mažesnę kristalizaciją bei žemesnę tirpumo temperatūrą nei makroparafinas. Kad parafininis vaškas neturėtų neigiamo poveikio bitumo savybėms, būtina kontroliuoti šiuos bitumo parametrus (Edwards, 2007; Edwards *et al.*; 2011):

1. bitumo kilmę, cheminę sudėtį ir reologines savybes;
2. parafininių vašků kiekį bitume;
3. parafininių vašků cheminę sudėtį ir kristalinę struktūrą.

Siekiant kontroliuoti parafininio vaško kiekį bitume, Europos šalys parafininio vaško kiekį riboja iki 2,2 % pagal standarto LST EN 12606-1 reikalavimus. Kinijoje pagal standarto JTG F40-2004 reikalavimus bitumas kvalifikuojamas į tris klases pagal parafininio vaško kiekį (Wong *et al.*, 2009):

- 1) A klasė – parafininio vaško kiekis bitume ne didesnis nei 2,2 %. Bitumas skirtas didelio eismo intensyvumo kelių dangai tiesti;
- 2) B klasė – parafininio vaško kiekis bitume ne didesnis nei 3,0 %. Bitumas skirtas mažesnio eismo intensyvumo kelių dangai tiesti;
- 3) C klasė – parafininio vaško kiekis bitume ne didesnis nei 4,5 %. Bitumas skirtas mažo eismo intensyvumo kelių dangai tiesti.

Oner *et al.* (2016) siekė nustatyti iš skirtingų šaltinių išgautame bitume esantį parafininio vaško kiekį ir jo poveikį reologinėms savybėms. Tyrimo metu bitume 50/70 (Turkija) ir bitume 70/100 (Irakas ir Rusija) esantis parafininio vaško kiekis nustatytas dviem metodais: DSC tyrimo metodu ir pagal standarto EN 12606-1 reikalavimus. Pirmuoju tyrimo metodu gauta, kad bitume 50/70 parafininis vaškas sudaro 2,61 % (Turkija), o bitume 70/100 – 3,27 % (Irakas) ir 4,04 % (Rusija). Tuo tarpu pagal standarto EN 12606-1 reikalavimus nustatytas bitume esantis parafininio vaško kiekis buvo ženkliai mažesnis: bitume 50/70 – 0,80 % (Turkija), bitume 70/100 – 1,12 % (Irakas) ir 2,30 % (Rusija). Bitume esančio parafininio vaško poveikis bitumo funkcionavimui buvo įvertintas pagal minkštėjimo temperatūrą, penetraciją, klampą, plastiškumą, taip pat atsparumą provėžoms, jautrumu temperatūriniais plyšiams, vidutines atsikūrusias deformacijas ir vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykį. Remiantis gautais bandymų rezultatais nustatyta, kad bitumai, kuriuose yra nustatytas didesnis parafininio vaško kiekis pasižymi didesniu klampumu ir jautrumu temperatūrai. Tačiau nebuvo nustatytas ryšys tarp bitumo jautrumo šalčiui ir parafininio vaško kiekio. Tuo tarpu

esant aukštai temperatūrai parafininio vaško kiekis iki 3,27 % pagal standartą LST EN 12606-1 padidina bitumo atsparumą provėžoms. Tačiau esant didesniai nei 3,27 % parafininio vaško kiekiui bitumas tampa jautrus provėžų susidarymui. Taip pat pabrėžtina, kad parafininio vaško kiekis turėjo teigiamą įtaką bitumo vidutinėms atsikūrusios deformacijoms ir vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykio rezultatams.

Wong *et. al.* (2009) analizavo parafininio vaško kiekio poveikį reologinėms savybėms pagal bitumo eksploatacinių savybių charakteristikas. Tyrimo metu buvo analizuoti septyni bitumai kurių penetracijos vertė yra nuo 60 iki 70 dmm. Tyrimo rezultatai parodė, kad bitumai, kuriuose nustatytas parafininio vaško kiekis yra apie 2,2 % pagal bitumo eksploatavimo savybes atitinka PG 70 kategoriją, o bitumai turintys parafininio vaško apie 3,0 % atitinka PG 64 kategoriją pagal bitumo eksploatavimo savybes. Autoriai nurodė, kad nors parafininis vaškas turi neigiamą poveikį bitumo reologinėms savybėms, tačiau nėra nustatyta, kad tai turi reikšmingą įtaką asfalto mišinių savybėms.

1.3. Pridėtinio parafininio vaško įtaką bitumo bei asfalto fizikinėms ir funkcinėms savybėms

Pagal kitų šalių mokslininkų atliktus tyrimus, nustatyta kad mikroparafininis vaškas pagerina bitumo funkcionavimą, todėl tam tikrais atvejais į bitumą yra pridamas pridėtinis makroparafininis vaškas, tačiau turintis mikroparafininio vaško savybes (kristalizuojasi kaip mažos mikroskopinės adatos) pvz., FT (*Fischer-Tropsch*) parafininis vaškas arba montano vaškas (Edwards *et al.*, 2006). Šie pridėtiniai parafininiai vašakai daugiausiai naudojami siekiant sumažinti asfalto mišinio maišymo temperatūrą, kas lemia mažesnes CO₂ emisijas, neturint neigiamo poveikio bitumo senėjimui ir reologinėms savybėms (Edwards, 2008).

Struktūriškai FT parafininis vaškas yra panašus į bitume gamybos metu susidariusį makroparafininį vašką, tačiau kristalizuojasi kaip mikroparafininiai vašakai (staigiai nesumažėja minkštėjimo temperatūra). Tačiau FT parafininis vaškas turi didesnę kiekį n-alkanų, kas padidina bitumo minkštėjimo temperatūrą iki 65–120 °C. Tačiau dėl savo makroparafininio vaško struktūros turi poveikį bitumo reologinėms savybėms: padidina bitumo minkštėjimo temperatūrą ir tankį esant žemesnei nei 100 °C. Esant aukštesnei kaip 100 °C temperatūrai FT vašakai lemia mažesnę bitumo klampumą, kas sąlygoja iki 30 °C mažesnę asfalto mišinio tankinimo temperatūrą (Edwards, 2008; Iwański ir Mazurek, 2014; Simnofske *et al.*, 2016).

Montano vaškas yra iš dalies bitumizuotas iškastinio esterio vaškas, kurį galima išgauti iš rudųjų anglių. Jis turi sudėtingesnę struktūrą lyginant su FT parafininio vašku ir gaminamas įvairių

rūšių priklausomai nuo naudojimo srities (naudojamas kaip asfalto mišinio priedas pagerinti sukibimą tarp bitumo ir užpildų arba sumažinti temperatūrą klojant asfalto mišinį). Montano vaškai naudojami siekiant pagerinti adheziją tarp bitumo ir užpildo. Tipiškų montano vaško produktų lydymosi temperatūra yra 75–125 °C (Edwards, 2008; Iwański *et al.*, 2017).

Lenkijos mokslininkai Iwanski ir Mazurek (2013) analizavo 1,5 %, 2,5 %, 3,0 % ir 4,0 % FT parafininio vaško modifikuotą bitumą 35/50 (natūralaus parafininio vaško kiekis nežinomas). Tyrimo rezultatai parodė, kad esant 2,0 % pridėtinio parafininio vaško žymiai sumažėja bitumo plastinės deformacijos, o 3,0 % pridėtinio parafininio vaško kiekis daro neigiamą poveikį bitumo vidutinėms atsikūrusios deformacijoms ir vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykiui. Tačiau atlikę daugiakriterinį vertinimą, nustatyta, kad geriausios bitumo 35/50 bitumo savybės gaunamos pridėjus 2,5 % FT parafininio vaško. Toks bitumas taikytinas asfalto mišinių gamybai didelio eismo intensyvumo keliams tiesti. Taip pat pabrėžtina, kad su šiuo bitumu 125 °C temperatūroje pasiekiamas geresnis asfalto sluoksnių sutankinimas nei su referenciniu bitumu 35/50.

Fazaeli *et al.* (2012) analizavo 1,0 %, 2,0 %, 2,5 %, 3,0 % ir 4,0 % FT parafininio vašku (Sasobit) modifikuoto bitumo PG 58-22 savybes aukštoje ir žemoje temperatūroje. Bitumo modifikavimas pridėtinio parafininio vašku buvo atliktas 130 °C temperatūroje, maišant su mažo maišymo greičio maišytuvu 300 aps./min. greičiu 10 min. Tyrimo metu buvo nustatomas atsparumas provėžoms, nuovargiui ir temperatūriniam plyšimui. Tyrimo rezultatai parodė, kad FT parafininis vaškas pagerina bitumo savybes aukštoje temperatūroje (48 – 82 °C), t. y. padidina atsparumą liekamosioms deformacijoms ir sumažina klampumą, kas lemia mažesnę asfalto mišinio maišymo ir tankinimo temperatūrą. Tačiau esant vidutinėms (19 – 34 °C) ir žemoms (-24 – -6 °C) temperatūroms FT parafininio vaško įterpimas neturi didelės įtakos bitumo funkcionavimui.

Liu (2013) analizavo pridėtinio FT parafininio vaško įtaką bitumo fizikinėms ir reologinėms savybėms. Tyrimo metu PG70-22 bitumas buvo modifikuotas 1,0 %, 2,0 %, 3,0 %, 4,0 % ir 5,0 % FT parafininio vašku. Tyrimo rezultatai parodė, kad žemose temperatūrose parafininis vaškas sumažina bitumo plastiškumą ir padidina standumą, o tai turi neigiamą poveikį eksploatacinėms savybėms ir atsparumui nuovargiui. Tačiau aukštoje temperatūroje FT parafininis vaškas sumažina klampumą sumažindamas asfalto mišinio maišymo temperatūrą.

Lu *et al.* (2004) atliko tyrimą modifikuojant bitumus 50/70, 70/100 ir 160/220 su pridėtinio parafininio vašku. Modifikavimui taikyti skirtingi kiekiai, atsižvelgiant į bitumų gamybos šaltinį, kintantys nuo 0 % iki 6,0 %. Bitumo modifikavimas pridėtinio parafininio vašku buvo atliktas 120 °C temperatūroje, maišant 400 aps./min. greičiu 30 min. Tyrimo metu atlikti penetracijos, plastiškumo,

klampos, atsparumo provėžoms, nuovargiui ir temperatūriniams plyšiams bandymai. Nustatyta, kad bitumo savybės žemose temperatūrose (standumas, trapumo riba pagal Frasą, atsparumas temperatūriniams plyšiams) nėra tiesiogiai susijusios su pridėtinio parafininio vaško kiekiu. Tačiau galima pabrėžti, kad bitumas su nedideliu 2,4 % parafininio vaško kiekiu, pasižymi didesniu atsparumu temperatūriniams plyšiams lyginant su etaloniniu bitumu, t. y. be pridėtinio parafininio vašku. Pabrėžtina, kad žemose temperatūrose nustatant parafininio vaško įtaką bitumo ir asfalto mišinių savybėms reikia atsižvelgti į parafininio vaško struktūrą ir bitumo sudėtį.

Edwards *et al.* (2005) analizavo 0–6,0 % pridėtinio parafininio vaško Sasobit įtaką bitumo 160/220 senėjimo procesui. Atlikti tyrimai parodė, kad pridėtinis parafininio vaško kiekis po sendinimo sumažina fizinio kietėjimo indeksą ir neturi arba mažai turi teigiamos įtakos senėjimo procesui.

Apibendrinant šiame poskyryje pateiktus kitų šalių mokslininkų atliktus tyrimus nustatyta, kad didesnis nei 3,0 % pridėtinio parafininio vaško kiekis turi neigiamą poveikį bitumo savybėms: žemoje temperatūroje sumažėja atsparumas temperatūriniams plyšiams, sumažina bitumo standumą ir plastiškumą, to pasekoje sumažėja atsparumas nuovargiui.

1.4. Parafininio vaško kiekio nustatymo metodai

Bitumas yra medžiaga, sudaryta iš organinių junginių, kurie yra įvairūs didelės molinės (600–1500 g/mol) masės angliavandeniliai, turintys aromatinių angliavandenilių fragmentus ir likusias frakcines grupes, kuriose be anglies ir vandenilio aptinkami tokie heteratomai kaip siera, azotas ir deguonis. Bitume taip pat randamas nedidelis kiekis metalų: vanadis, nikelis, geležis, magnis ir kalcis, kurie yra neorganinių druskų, oksidų arba kompleksų su organiniais junginiais pavidalu. Esant skirtingai naftos kilmei, bitumo gamybos technologijoms ir fizikinėms savybėms, bitumo elementinė sudėtis dažniausiai kinta ribose (Paliukaitė 2014):

- anglis 82–88 %;
- vandenilis 8–11 %;
- siera 0–6 %;
- deguonis 0–1,5 %;
- azotas 0–1 %.

Iš atliktų mokslinių tyrimų žinoma, kad bitumo komponentinė sudėtis skiriasi priklausomai nuo naftos kilmės ir rafinavimo proceso. Pagal komponentinę sudėtį bitumą sudaro organinių junginių frakcijos: asfaltenai, dervos, aromatiniai ir sotieji angliavandeniliai. Bitumo komponentinę sudėtį galima išskirti į dvi grupes: maltenus ir asfaltenus. Maltenai klasifikuojami dar į sočiuosius

angliavandenilius, aromatinius angliavandenilius ir dervas (Baskent *et al.*, 2020; Paliukaitė, 2014; Samieadel *et al.*, 2020).

Asfaltenai – tai amorfiškai kietos tamsios dalelės, kurių dydis yra 5–30 μm . Jie sudaro 5–25 % bitumo dalies. Asfaltenai yra laikomi pagrindine bitumo komponentinės sudėties dalimi ir turi didelį poveikį reologinėms savybėms: didėjant jų kiekiui, bitumas tampa klampesnis, sumažėja penetracija ir minkštėjimo temperatūra (Porto *et al.*, 2019).

Dervos yra tamsiai rudos spalvos, kieti (arba pusiau kieti) junginiai, sudarantys 30–45 % bitumo dalies. Jos yra tirpios n-heptane ir struktūriškai bei kompoziciškai panašios į asfaltenus, išskyrus molinę masę, kuri yra mažesnė. Dervos suteikia bitumui adhezinės savybės, tamprumą ir atsparumą vandeniui (Porto *et al.*, 2019).

Aromatiniai angliavandeniliai sudaro didžiausią bitumo dalį (apie 40–65 %). Aromatiniai angliavandeniliai yra tamsiai rudos spalvos. Jie kartu su sočiais angliavandeniliais laikomi bitumo plastifikatoriais (Porto *et al.*, 2019).

Sotieji angliavandeniliai sudaro 0–15 % bitumo sudėties. Sotieji angliavandeniliai yra gelsvos ar baltos spalvos, sudaryti iš paprasčiausių angliavandenilių su viengubais cheminiais ryšiais. Jie gali būti linijinės arba šakotos struktūros, kurioje vyrauja alifatiniai junginiai. Didėjant sočiųjų angliavandenilių kiekiui, mažėja bitumo kompleksinis šlyties modulis ir padidėja fazės kampas (Paliukaitė, 2014; Porto *et al.* 2019).

Nors žinoma, kad prie asfaltelių priskiriami mikroparafininiai vašakai, o prie sočiųjų angliavandenilių makroparafininiai vašakai, vis dėlto mokslininkai susiduria su parafininio vaško kiekio nustatymo iššūkiu. Bėgant metams keitėsi mokslininkų suvokimas apie parafininį vašką, kas sąlygojo ir parafininio vaško kiekio nustatymo metodų kitimą. Kadangi skirtingais metodais gauti rezultatai negali būti tarpusavyje lyginami, tai lėmė skirtingą parafininio vaško poveikio bitumo kokybei sampratą. To pasekoje vis dar nėra priimtos bendros nuomonės dėl parafininio vaško ribinių verčių, turinčių neigiamą poveikį bitumo reologinėms savybėms.

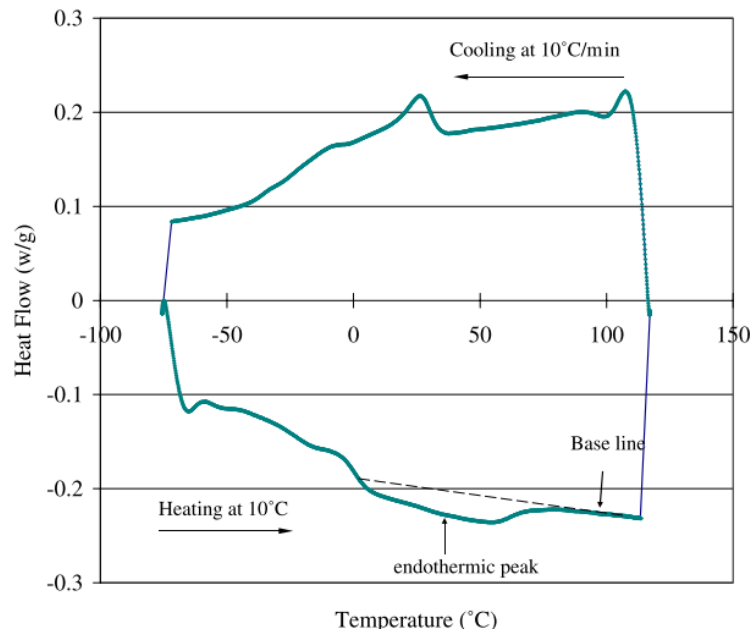
Kadangi parafininis vaškas dažnai neatsiejamas nuo kristalizacijos, parafininio vaško kiekio nustatymo metodai buvo dažnai grindžiami kristalizacijos nustatymu. Norint nustatyti bitume esantį parafininio vaško kiekį dažniausiai naudojami du Europos standartai LST EN 12606-1 „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Parafino kiekio nustatymas. 1 dalis. Distiliavimo metodas“ ir EN 12606-2 „Bitumen and bituminous binders – Determination of the paraffin wax content - Part 2: Method by extraction (liet. LST EN 12606-2. „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Parafino kiekio nustatymas. 2 dalis. Ekstrahavimo metodas“ (nuo 2020 m. lietuviška standarto versija negalioja).

Standartas EN 12606-1 yra sukurtas pagal DIN 52015 vokiečių metodą. Šiuo metodu nustatomas makroparafininio vaško kiekis. Įrangos komplektą sudaro distiliavimo įrenginys, elektrinis aušintuvas, termostatas ir kompresorinis šaldymas.

Bandymą sudaro du etapai. Bandiniui naudojamas 25 g bitumo bandinys. Pirmajame etape distiliavimo įrenginyje bitumas kaitinamas aukštesnėje nei 500 °C temperatūroje kol atsiranda molekulių įtrūkiai ir gaunamas bitumo distiliatas. Antrajame bandymo etape distiliatas ištirpinamas eterio ir etanolio tirpiklyje santykiu 1:1. Tuomet temperatūra sumažinama iki –20 °C. Šioje temperatūroje prasideda makroparafininio vaško kristalizacija. Išsikristalizavęs makroparafininis vaškas perfiltruojamas ir nustatomas jo kiekis. Remiantis pagal šią metodiką gautais rezultatais nustatyta, kad makroparafininio vaško kiekis bitume neturėtų sudaryti daugiau kaip 2,2 % (Lu ir Redelius, 2006; Lu *et al.*, 2007; Rehan *et al.*, 2016; Wong ir Li, 2009).

Kitas standartas EN 12606-2 apima 3 etapus. Pirmajame etape naudojant naftos spiritą iš bitumo išekstrahuojami asfaltenai. Antrajame etape su oleumu išekstrahuojami didžiausi aromatinių angliavandenilių junginiai, o trečiajame etape parafininis vaškas iškristalizuojamas eterio ir etanolio mišinyje santykiu 1:1 –20 °C temperatūroje. Bandymo metu registruojami makroparafininiai vaškai. Remiantis pagal šią metodiką gautais rezultatais nustatyta, kad makroparafininio vaško kiekis bitume neturėtų sudaryti daugiau kaip 4,5 % (Lu *et al.*, 2007; Lu *et al.*, 2008).

Siekiant tiksliau nustatyti parafininio vaško kiekį bitume, buvo sukurti kiti tyrimo metodai. Vienas iš jų – diferencinės skenavimo kalorimetrijos (angl. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) metodas. Taikant šį metodą naudojama Mettler TA3000 sistema. 15 mg bitumo bandinys, esantis atidengtoje lėkštelėje, dedamas į DSC kamerą, pripildyta azotu. Kameroje bandinys šildomas iki 110 °C temperatūros, o po to atšaldomas 10 °C/min greičiu iki –110 °C. Bandymo metu (aušinimo ir kaitinimo ciklais) registruojama visa išsikristalizavusi medžiaga (parafininis vaškas) ir nustatomas parafininio vaško kiekis bitume (3 pav.). Taip pat galima paminėti, kad tarp DSC ir LST EN 12606-1 yra koreliacija nustatant parafininio vaško kiekį (Edwards *et al.*, 2006; Lu ir Redelius, 2007; Oner *et al.*, 2016).



3 pav. Parafininio vaško kiekio nustatymo grafikas DSC metodu

Naujausias metodas, kaip nustatyti parafininio vaško kiekį bitume, yra plonasluoksnio chromatografijos su liepsnos jonizacija detektoriumi (angl. *Thin-layer Chromatography with Flame-Ionization Detection*, TLC-FID) (Iatroscan) metodas įterpiant MEK (metiletilo ketodas). Šį metodą sudaro du etapai: pirmajame etape nuo bitumo atskiriamos sočiųjų riebalų rūgštys naudojant n-heptano tirpalą. Antrajame etape esant žemai temperatūrai parafininiai vašakai atskiriami nuo sočiųjų frakcijų naudojant MEK tirpiklį ir jų kiekis nustatomas TLC-FIC metodu. Bandymo metu registruojami parafininiai vašakai, kurių grandinę sudaro C20–C40, taip pat aptinkami izoalkanai ir cikloalkanai, kurių tirpumo temperatūra yra aukšta ir yra tirpūs n-heptane. Taip pat galima paminėti, kad tarp TLC-FID metodo įterpiant MEK ir DSC yra koreliacija nustatant parafininio vaško kiekį (Lu *et al.* 2008).

Visi aukščiau aptarti parafininio vaško kiekio nustatymo metodai reikalauja didelių resursų ir yra imlūs laikui. Taip pat su šiais metodais nėra nustatomas visas makrokristalinių ir mikrokristalinių parafininio vaško kiekis. Siekiant greičiau nustatyti bitume esantį parafininį vašką, naudojama infraraudonųjų spindulių spektroskopija, taikant Furjė transformaciją (angl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* FTIR).

Rezultatų patikimumui ir atkartojamumui užtikrinti infraraudonųjų spindulių spektroskopija atliekama naudojant atspindžio priedą (angl. *Attenuated Total Reflection* ATR), kuris susilpnina atspindžio signalą pašalindamas „triukšmą“. Bandymu metu naudojamas 1 g bitumo bandinys, kuris uždedamas ant deimanto taip, kad mėginys visiškai padengtų deimanto plotą. Atvėsus bandiniui atliekami 32 skenavimai ir išvedamas bendras vidurkis, kai bangos ilgis nuo 4000 cm⁻¹ iki 400 cm⁻¹, o

skiriamoji geba – 4. Bangos skaičius nuo 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1} integruojamu plotu arba smailės aukščiu (IR absorbcija) ties bangos skaičiumi 720 cm^{-1} esančios parodo bitume esantį amorfinės ir (arba) kristalinės struktūros parafininio vaško kiekį (Deka *et al.*, 2018; Edwards *et al.*, 2005; Weigal *et al.*, 2018). Pastebėta, kad esant didesniai parafininio vaško kiekiui, ir susidarant kristalizacijai, ties bangos skaičiumi 730 cm^{-1} atsiranda nauja IR absorbcija. Taip pat galima paminėti, kad tarp bandymo naudojant infraraudonųjų spindulių spektroskopiją, taikant Furjė transformaciją ir DSC metodo yra koreliacija nustatant parafininio vaško kiekį (Deka *et al.* 2018).

Bitume esančio parafininio vaško kiekio nustatymo metodų suvestinė pateikiama 1 lentelėje.

1 lentelė. Bitume esančio parafininio vaško kiekio nustatymo metodai

Parafininio vaško kiekio nustatymo metodas	Parafininio vaško rūšies nustatymas	Apibūdinimas
Distiliavimo metodu pagal standarto LST EN 12606-1 reikalavimus	makroparafininis vaškas	Bandymas reikalauja didelių resursų ir imlus laikui; Nustatyta koreliacija su DSC metodu; Nustatyta, kad pagal šią metodiką nustatytas makroparafininio vaško kiekis turi neigiamą poveikį bitumo savybėms, kai jo kiekis viršija 2,2 %.
Ekstrahavimo metodu pagal standarto EN 12606-2 reikalavimus	makroparafininis vaškas	Bandymas reikalauja didelių resursų ir imlus laikui; Nustatyta, kad pagal šią metodiką nustatytas makroparafininio vaško kiekis turi neigiamą poveikį bitumo savybėms, kai jo kiekis viršija 4,5 %.
Diferencinės skenavimo kalorimetrijos metodu	makroparafininis ir mikroparafininis vaškas	Bandymas reikalauja didelių resursų ir imlus laikui; Nustatyta koreliacija su metodais pagal standartą LST EN 12606-1, TLC-FID kartu taikant MEK ir bandymu su infraraudonųjų spindulių spektroskopiją, taikant Furjė transformaciją; Taikant šią metodiką nėra nustatytas ribinis parafininio vaško kiekis, turintis neigiamą poveikį bitumo savybėms.
TLC-FID kartu taikant MEK metodą	Makroparafininis ir mikroparafininis vaškas, kurių grandinę sudaro C20–C40, izoalkanus ir cikloalkanus	Bandymas reikalauja didelių resursų ir imlus laikui; Nustatyta koreliacija su DSC metodu; Taikant šią metodiką nėra nustatytas ribinis parafininio vaško kiekis, turintis neigiamą poveikį bitumo savybėms.
bandymas su infraraudonųjų spindulių spektroskopiją, taikant Furjė transformaciją	makroparafininis ir mikroparafininis vaškas	Greitas bandymo atlikimas; Nustatyta koreliacija su DSC metodu; Taikant šią metodiką nėra nustatytas ribinis parafininio vaško kiekis, turintis neigiamą poveikį bitumo savybėms.

1.5. Pirmojo skyriaus išvados

1. Atlikus literatūros analizę nustatyta, kad parafininis vaškas bitume gali būti tiek natūralus (liekana iš naftos), tiek pridėtinis. Bitume natūraliai esantis parafininis vaškas yra dviejų rūšių:

- Makroparafininis vaškas;
- Mikroparafininis vaškas ir (arba) amorfinis.

Tuo tarpu pridėtinis parafininis vaškas visada yra makroparafininis vaškas, tačiau turi mikroparafininio vaško savybes (kristalizuojasi kaip mažos mikroskopinės adatos).

2. Atlikus mokslo tiriamųjų darbų, susijusių su parafininio vaško kiekio nustatymo metodais, analizę, identifikuoti penki parafininio vaško kiekio nustatymo metodai:

- distiliavimo metodu pagal standarto LSTE EN 12606-1 reikalavimus;
- ekstrahavimo metodu pagal standarto EN 12606-2 reikalavimus,
- diferencinės skenavimo kalorimetrijos metodu,
- TLC-FID kartu taikant MEK metodą;
- bandymas su infraraudonųjų spindulių spektroskopija, taikant Furjė transformaciją.

Tačiau šiais metodais nustatomos skirtingos parafininio vaško rūšys, to pasekoje gaunant skirtingus parafininio vaško kiekius. Dėl šios priežasties vis dar nėra visuotinai pripažintos nuomonės dėl ribinio parafininio vaško kiekio, neturinčio neigiamo poveikio bitumo ir asfalto mišinio funkcionavimui.

3. Siekiant apriboti natūralaus (bitumo gamybos metu susidariusio) parafininio vaško neigiamą poveikį bitumo funkcionavimui, makroparafininis vaško kiekis, nustatytas pagal standartų LST EN 12606-1 ir EN 12606-2 reikalavimus, atitinkamai neturi būti didesnis nei 2,2 % ir 4,5 %. Ribojant parafininio vaško kiekį visada reikia atsižvelgti į jo rūšį.

4. Remiantis kitų mokslininkų atliktais tyrimais nustatyta, kad parafininiai vašakai turi neigiamą arba teigiamą poveikį bitumo ir asfalto mišinio funkcionavimui priklausomai nuo parafininio vaško rūšies (makroparafininiai ir mikroparafininiai ir (arba) amorfiniai vašakai) ir jo kiekio bitume. Atsižvelgus į pridedamą parafininio vaško rūšį ir kiekį, gali būti pagerinamas bitumo atsparumas provėžų susidarymui, atsparumas temperatūriniams plyšiams, taip pat sumažinama asfalto mišinio maišymo ir klojimo temperatūra.

5. Pridėtinis parafininio vaško modifikuoto bitumo funkcionavimas, užtikrinantis asfalto mišinio ilgaamžiškumą bei ekonominę naudą, pasiekiamas bitumo modifikavimui taikant optimalų, techniškai

ir ekonomiškai pagrįstą parafininio vaško kiekį. Tačiau visais atvejais pridedamo parafino kiekis neturi būti didesnis nei 3,0 %.

2. EKSPERIMENTINIS TYRIMAS PARAFININIO VAŠKO KIEKIO ĮTAKAI BITUMO REOLOGINĖMS SAVYBĖMS IR JAUTRUMO ŠALČIUI NUSTATYTI

2.1. Tyrimo objektas

Šis eksperimentinis tyrimas gali būti skirstomas į du etapus. Pirmajame etape eksperimentiniam laboratoriniam tyrimui pasirinkta analizuoti dviejų rūšių bitumus: kelių bitumą 50/70 ir polimerais modifikuotas bitumą PMB 25/55-60. Iš viso tirta po du kiekvienos rūšies bitumus, besiskiriančius gamintoju (tiekėju) ir gamybos laikotarpiu (2 lentelė). Pasirinktų rūšių bitumai yra bene dažniausiai kelių tiesyboje naudojami bitumai. Bitumas 50/70 naudojamas asfalto pagrindo sluoksniui ir asfalto apatiniam sluoksniui įrengti taikytino asfaltbetonio gamybai, o polimerais modifikuotas bitumas PMB 25/55-60 naudojamas asfalto viršutiniam sluoksniui įrengti taikytino skaldos ir mastikos asfalto mišinio gamybai.

2 lentelė. Eksperimentiniam laboratoriniam tyrimui pasirinkti bitumai.

Bitumas	Gamintojas (tiekėjas)	Metai	Žymėjimas
50/70	A	2016	50/70_1
	B	2019	50/70_2
PMB 25/55-60	A	2017	PMB 25/55-60_1
	C	2020	PMB 25/55-60_2

Antrojo eksperimentinio tyrimo etapu tiriamas kelių bitumas 50/70_1 modifikuotas su trijų skirtingų gamintojų parafininiais vaškais. Pridėtiniai parafininiai vašakai yra tos pačios rūšies FT parafininiai vašakai, tačiau jų dalelių dydžiai yra skirtingi. Atsižvelgiant į atliktą analizę, nuspręsta bitumą 50/70_1 modifikuoti su 3,0 % pridėtinio parafininio vašku (3 lentelė).

3 lentelė. Pridėtinis parafininis vaškas

Pridėtinio parafino kodas	Gamintojas	Dalelės dydis, mm
FT I	Gamintojas I	~ 3,0
FT II	Gamintojas II	~ 0,5
FT III	Gamintojas III	~ 0,1

2.2. Tyrimo metodika

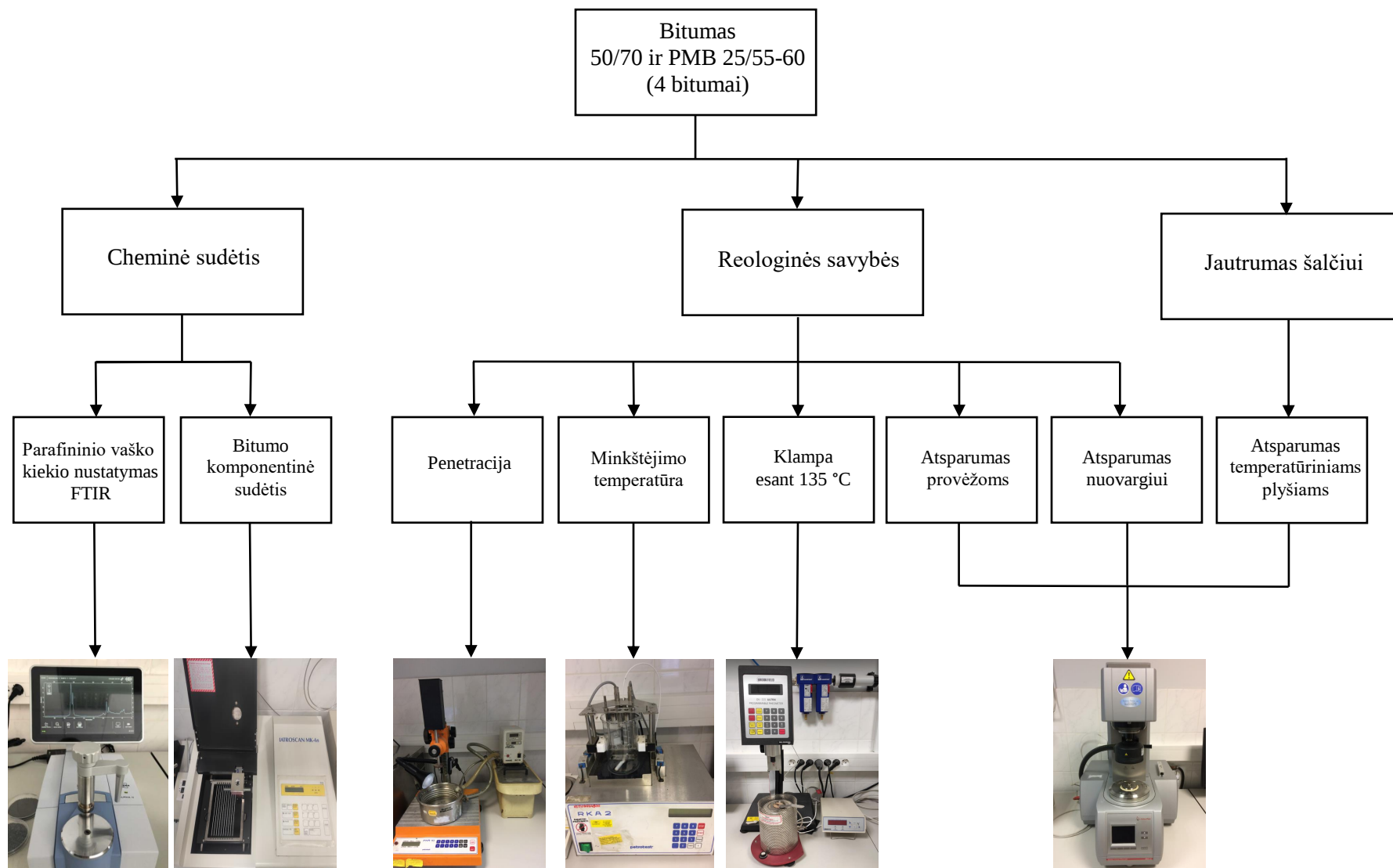
Parafininio vaško poveikio bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui tyrimas atliktas Vilniaus Gedimino technikos universiteto Aplinkos inžinerijos fakulteto Kelių tyrimo instituto Automobilių kelių mokslo laboratorijoje. Tyrimo metu bitumo cheminė sudėtis, reologinės savybės ir jautrumas šalčiui įvertintas remiantis bitume esančiu parafininio vaško kiekiu. Pirmojo etapo eksperimentinio tyrimo vykdymo schema pavaizduota 4 paveiksle. Tyrimo metu nustatytos šios savybės:

- Cheminė sudėtis:
 - parafininio vaško kiekis (Infraraudonųjų spindulių spektroskopija FTIR);
 - komponentinė sudėtis (Instruction Manual for Iatroscan MK 6/6s pagal „Bitumo komponentinės sudėties tvarkos aprašą“).
- Reologinės savybės:
 - penetracija pagal standarto LST EN 1426. Bitumas ir bituminiai rišikliai. Adatos penetracijos nustatymas reikalavimus;
 - minkštėjimo temperatūra pagal standarto LST EN 1427. Bitumas ir bituminiai rišikliai. Minkštėjimo temperatūros nustatymas. Žiedo ir rutulio metodas reikalavimus;
 - dinaminė klampa pagal standarto LST EN 13302. Bitumas ir bituminiai rišikliai. Bituminio rišiklio dinaminės klampos nustatymas naudojant sukujį klampomatį reikalavimus;
 - aukščiausia kritinė temperatūra pagal standartų AASHTO T315–20. *Determining the Reological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Reolometer (DSR)* ir LST EN 14770. Bitumas ir bituminiai rišikliai. Kompleksinio šlyties modulio ir fazės kampo nustatymas. Dinaminis šlyties reometras reikalavimus. Atsparumas provėžų susidarymui ($G^*/\sin\delta=1,0$ kPa);
 - aukščiausia kritinė temperatūra pagal standartų AASHTO T315–20. *Determining the Reological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Reolometer (DSR)* ir LST EN 14770. Bitumas ir bituminiai rišikliai. Kompleksinio šlyties modulio ir fazės kampo nustatymas. Atsparumas provėžų susidarymui ($G^*/\sin\delta=2,2$ kPa);
 - nuovargio kritinės temperatūra pagal standartų AASHTO T315–20. *Determining the Reological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Reolometer (DSR)* ir LST EN 14770. Bitumas ir bituminiai rišikliai. Kompleksinio šlyties modulio ir fazės kampo nustatymas. Dinaminis šlyties reometras reikalavimus.

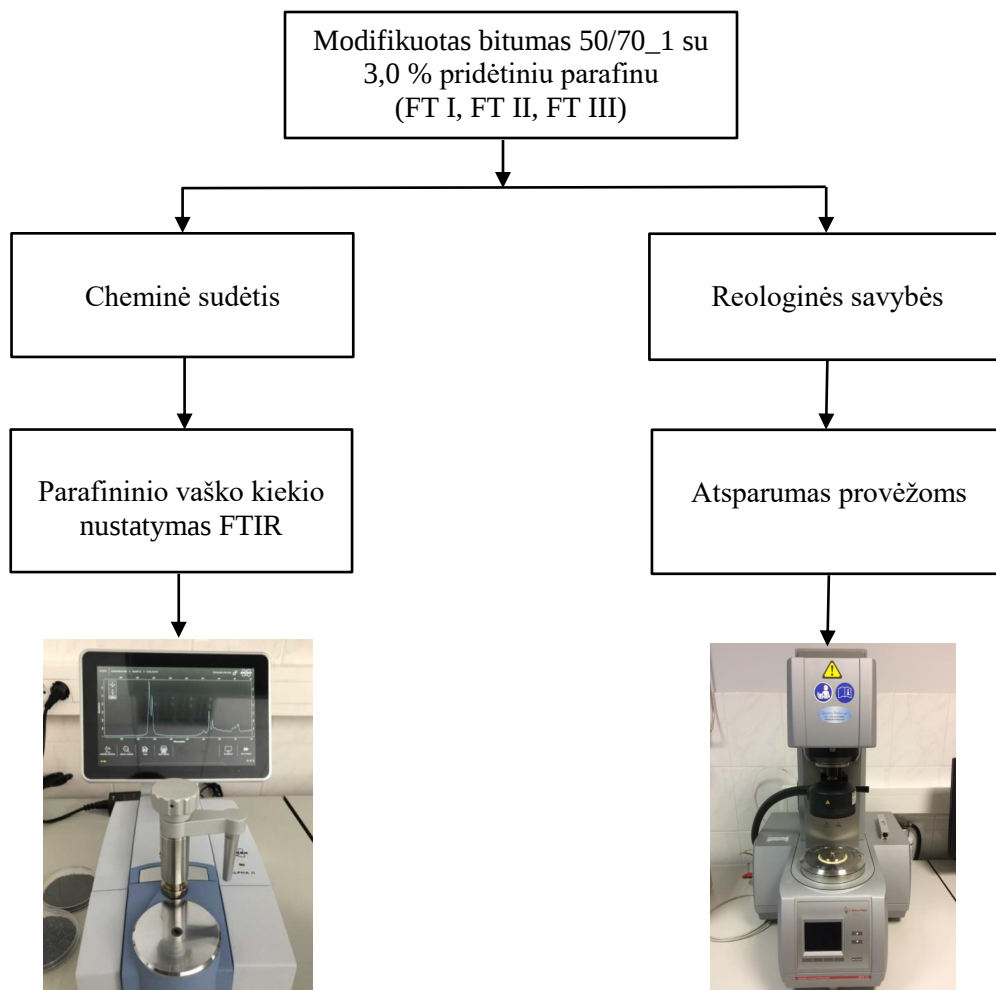
- vidutinės atsikūrusios deformacijos ir vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis pagal standartų AASHTO T 350–19. *Multiple Stress Creep Recover (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR)* ir LST EN 16659. Bitumas ir bituminiai rišikliai. Valkšnumo ir atsikūrimo bandymas, veikiant kartoniniais įtempiais reikalavimus.
- Jautrumas šalčiui:
 - bitumo relaksacijos modulio ir jo kitimo rodiklio nustatymas pagal dr. Juditos Gražulytės disertaciją „Bitumo įtempių relaksacijos modulio taikymas asfalto dangų atsparumui temperatūriniais plyšiams vertinti” pateiktus metodikos reikalavimus.

Modifikuoto kelių bitumo 50/70_1 su 3,0 % pridėtiniais parafininiais vaškais eksperimentinio tyrimo vykdymo schema pavaizduota 5 paveiksle. Tyrimo metu nustatytos šios savybės:

- Cheminė sudėtis:
 - Parafininio vaško kiekis (Infraraudonųjų spindulių spektroskopija FTIR);
- Reologinės savybės:
 - dinaminė klampa pagal standarto LST EN 13302. Bitumas ir bituminiai rišikliai Bituminio rišiklio dinaminės klamos nustatymas naudojant sukų klampomatį reikalavimus;
 - vidutinės atsikūrusios deformacijos ir vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis pagal standartų AASHTO T 350–19. *Multiple Stress Creep Recover (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR)* ir LST EN 16659. Bitumas ir bituminiai rišikliai. Valkšnumo ir atsikūrimo bandymas, veikiant kartoniniais įtempiais reikalavimus.



4 pav. Pirmojo etapo eksperimentinio tyrimo schema



5 pav. Antrojo etapo eksperimentinio tyrimo schema

2.3. Cheminė sudėtis

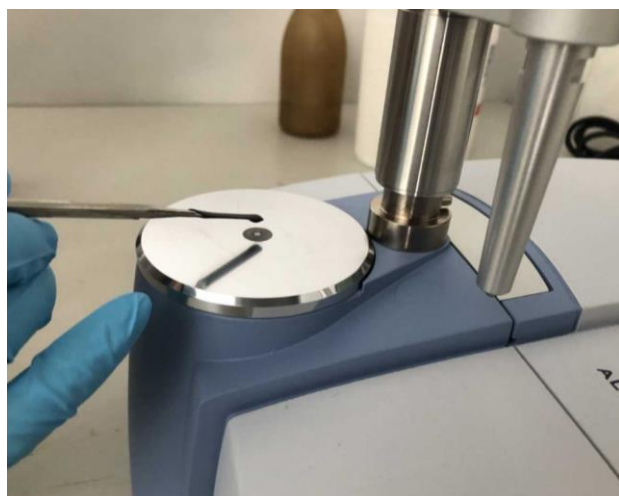
2.3.1. Parafininio vaško kiekis

Parafininio vaško kiekis nustatytas atliekant infraraudonųjų spindulių spektroskopiją taikant Furjė transformaciją (FTIR). Bandymo atlikimui naudotas Bruker ALPHA II prietaisas (6a pav.). Siekiant užtikrinti kokybiškus ir tikslius rezultatus taip pat naudotas atspindžio priedas ATR.

Bandiniui paruošti bitumas iškaitintas krosnelėje, gerai išmaišytas ir su stikline lazdele uždėtas 1 g bitumo ant deimanto, kad visiškai padengtų plotą (6b pav.). Bandiniui atvėsus buvo atlikti 32 skenavimai ir apskaičiuojamas bendras vidurkis, kai bangos skaičius nuo 4000 cm^{-1} iki 400 cm^{-1} , o skiriamoji geba 4.



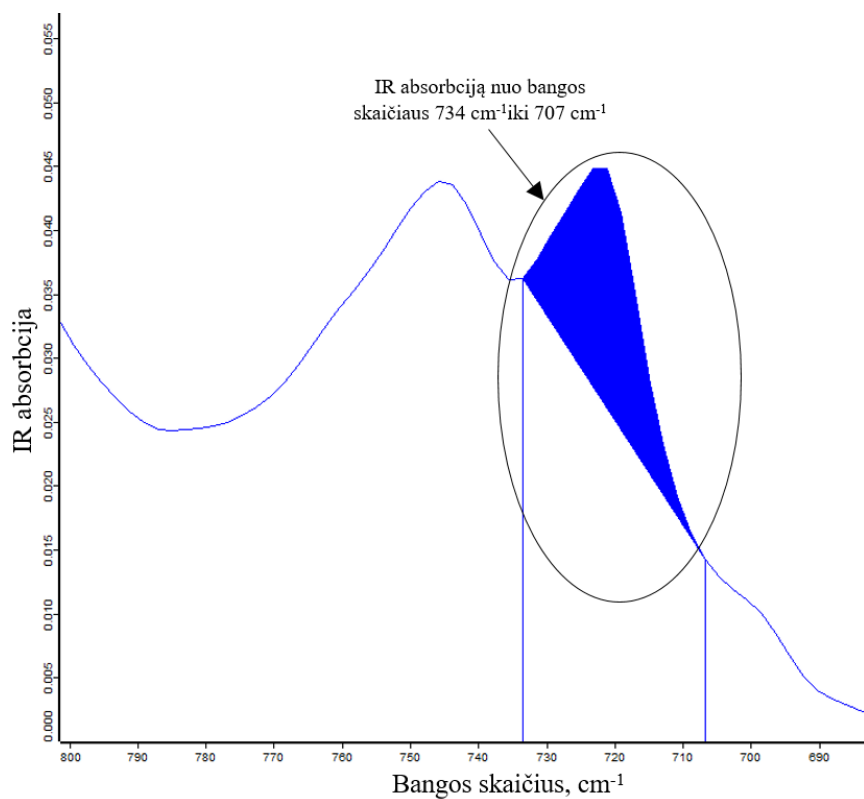
a)



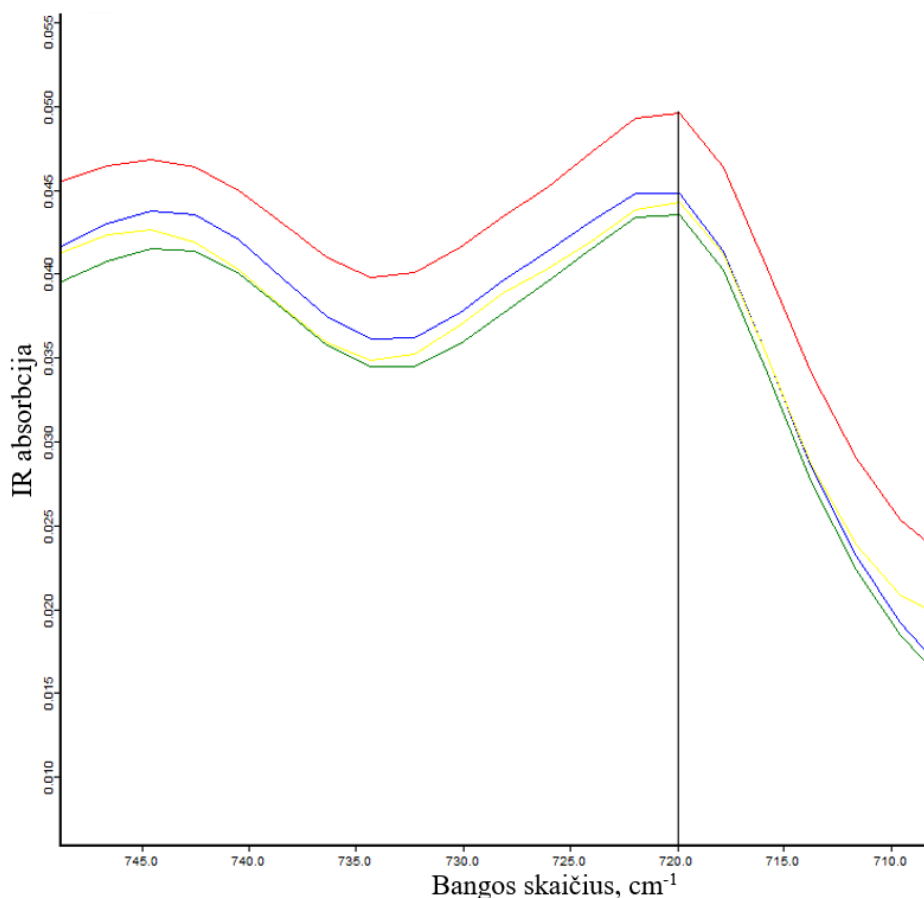
b)

6 pav. a) infraraudonųjų spindulių spektroskopija, taikant Furjė transformaciją b) bitumo bandinys uždedamas ant deimanto paviršiaus

Parafininio vaško kiekis (amorfinės ir (arba) kristalinės struktūros) nustatomas apskaičiuojant integruojant plotą nuo bangos skaičiaus nuo 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1} (7 pav.) arba IR absorbciją ties bangos skaičiumi 720 cm^{-1} (8 pav.) (Deka et al., 2018; Weigel et al., 2018).



7 pav. Parafininio vaško kiekio nustatymas, apskaičiuotas integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1}



8 pav. Parafininio vaško kiekio nustatymas ties bangos skaičiumi 720 cm⁻¹

2.3.2. Komponentinės sudėties nustatymas

Bitumo komponentinė sudėtis (asfaltenai, dervos, sotieji ir aromatiniai angliavandeniliai) nustatoma chromatografu IATROSCAN MK 6/6S pagal „Bitumo komponentinės sudėties tvarkos aprašą“.

Bandiniui paruošti bitumas iškaitintas krosnelėje, atsverta apie 0,05 g bitumo ir ištirpintas 1,0 % toluene priklausomai nuo gautos bitumo masės (9a pav.). Iš paruošto bandinio paimtas 1,0 ml bitumo mėginys ir padengtas ant silikagelinių chromatografinių strypelių (9b pav.).

Bnadymui atlikti naudotos trys ryškinimo kameros su skirtingomis cheminėmis medžiagomis. Ryškinimo kameroje naudoti šie tirpikliai:

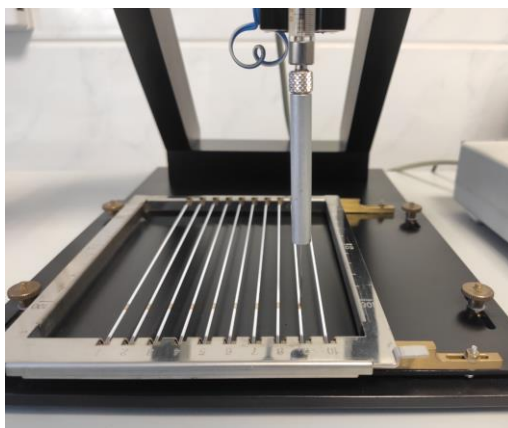
1. n-heptanas (100 %);
2. toluenas – n-heptanas tirpalas (procentinis santykis 80/20 %);
3. metileno chloridas – metanolio tirpalas (procentinis santykis 95/5 %);

Pirmoje ryškinimo kameroje bitumo bandinį veikiant n-heptanu, išsiskiria lengviausi bitumo komponentai – sotieji angliavandeniliai; antroje ryškinimo kameroje veikiant toluene ir n-heptano

tirpale išsiskiria aromatiniai angliavandeniliai; trečioje ryškinimo kameroje veikiant metileno chloride ir metanolio tirpalu, išsiskiria dervos, asfaltenai dėl didelės molinės masės ir stiprios sąveikos su silikageliu lieka strypelio apačioje absorbavę ant silikagelio paviršiaus (9c pav.).



a)



b)



c)

9 pav. a) Bitumo mėginys ištirpintas toluene b) bitumo mėginys padengiamas ant silikagolinių chromatografinių strypelių c) silikagolinių chromatografiniai strypeliai įdėti į chromatografą IATROSCAN MK 6s

Tirpiklių paveiktų chromatografiniai strypeliai įdėti į chromatografą ir vykdytas skenavimas naudojant liepsnos-jonazacijos detektorius. Detektorius leidžia kokybiškai nustatyti jonų srautą, kuris atsiranda vandenilio liepsnoje degant medžiagai per visa strypelio ilgį (x pav.). Bitumo komponentinės sudėties tyrimo rezultatas – išskiriami keturi bitumo komponentai: asfaltenai, dervos, sotieji ir aromatiniai angliavandeniliai bei nustatyta jų procentinė sudėtis ir bitumo koloidinis nestabilumo rodiklis I_c :

$$I_c = \frac{\text{sotieji angliavandeniai} + \text{asfaltenai}}{\text{dervos} + \text{aromatiniai angliavandeniliai}}$$

2.4. Reologinės savybės

2.4.1. Penetracijos nustatymas

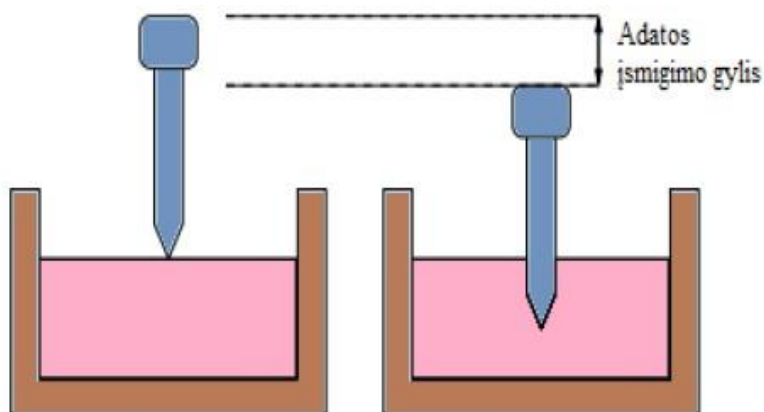
Penetracijos bandymas atliktas su Petrotest PNR 10 įranga (10 pav.) pagal standarto LST EN 1426 „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Penetracijos adatos būdu nustatymas“ reikalavimus.

Bandiniui paruošti bitumas iškaitintas krosnelėje ir supilstytas į bandinio indą atvėsti. Bandinys 60 min vėsintas kambario temperatūroje, vėliau tiek pat laiko bandinys laikytas 25 °C temperatūroje vandens vonelėje. Vėliau bandinys įdėtas į penetracijos įrenginį. Adata pritvirtinta prie penetrometro, nuleista iki bandinio viršaus ir veikiama 100 g paleista smigti į bitumo bandinį 5 s. Atstumas, kiek

adata įsminga per 5 s, yra penetracijos bandymo reikšmė, kuri išreiškiama 0,1 mm (11 pav.). Penetracijos bandymas atliktas tris kartus ir skaičiuotas gautų reikšmių vidurkis. Atliekant kiekvieną matavimą naudota švari adata ir bandinys pasuktas, kad adata smigtų vis į kitą bandinio dalį (atstumas tarp smigimų turi būti ne mažiau nei 1 cm).



10 pav. Penetrometras



11 pav. Penetracijos bandymo principas

2.4.2. Minkštėjimo temperatūros nustatymas

Minkštėjimo temperatūros bandymas atliktas su prietaisu Petrotest RKA 2 (12 Pav.) pagal standarto LST EN 1427 „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Minkštėjimo temperatūros nustatymas. Žiedo ir rutulio metodus“ reikalavimus.

Bandiniui paruošti bitumas iškaitintas krosnelėje ir supilti į mažus, žalvarinius žiedus taip, kad jie būtų šiek tiek perpildyti (13 pav.). Bitumui atvėsus bandinys sulygintas su žiedų kraštais (panaikinamas perpildyto bitumo sluoksnis), įdėtas į vandens vonelę ir laikytas 5 °C temperatūroje 15 minučių. Po to uždėti plieniniai rutuliukai ir didinama vandens temperatūra 5 °C per minutę greičiu. Didėjant temperatūrai minkštėja bitumas ir rutuliukai kartu su bitumu pamažu grimzta link plokštelės. Temperatūra fiksuojama, kai bitumas paliečia plokštelę. Ši temperatūra ir vadinama bitumo minkštėjimo temperatūra.



12 pav. Minkštėjimo temperatūros nustatymo prietaisas



13 pav. Žalvariniai žiedai ant metalinės plokštelės pripildyti bitumu

2.4.3. Dinaminės klamos nustatymas

Dinaminės klamos nustatymas atliktas su viskozometru Brookfield DV-III ULTRA (14 pav.) pagal standarto LST EN 13302 „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Dinaminės klamos nustatymas naudojant sukų klampomatį“ reikalavimus.

Bandiniui paruošti bitumas iškaitintas krosnelėje ir supilstytas į bandinių indelius po 10 g. Atvėsus bandiniui indelis su bitumu įdėtas į viskozimetrą ir kartu su vėliu kaitintas 135 °C temperatūroje apie 15 minučių. Įkaitus bitumui iki klamos nustatymo temperatūros vėliu pradamas sukuti 2 Hz dažniu. Nusistovėjus dažniui, nustatoma dinaminė klampa (mPa·s). Bandymas atliktas 3 kartus.



14 pav. Viskozometras

Bitumo reologinės savybės nustatytos tiesiškai tampriai klampaus būvio ribose su dinaminio šlyties reometru (DSR). Reologinės savybės nustatytos su nesendintu bitumu, po trumpalaikio sendinimo (RTFOT) bitumu ir po ilgalaikio sendinimo (PAV) bitumu.

Bitumo trumpalaikis sendinimas atliktas pagal standarto LST EN 12607-1 „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Atsparumo kietėjimui veikiant šilumai ir orui nustatymas. 1 dalis. RTFOT metodas“ reikalavimus.

Sendinimo metu bitumas iškaitintas ir supilstytas į stiklinius indelius po $35 \pm 0,5$ g. Atvėsus bitumui įdėtas į trumpalaikio sendinimo prietaisą ir veikiant šilumai ir orui bitumas sendintas 75 minutes 163 ± 1 °C temperatūroje, kai oro slėgis 4 l/m (15 pav.).



15 pav. Bitumas supilamas į stiklinius indus trumpalaikiui sendinimui

Bitumo ilgalaikis sendinimas atliektas po trumpalaikio sendinimo pagal standarto LST EN 14769. „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Pagreitinotas ilgalaikis sendinimas, naudojant slėginį sendinimo indą“ reikalavimus.

Po trumpalaikio sendinimo bitumas supilstytas į lėkšteles po $50,0 \pm 0,5$ g ir įdėti į prietaisą, kuriame veikiant 2,10 MPa slėgiui, 100 °C temperatūroje sendinta 20 val. Vėliau bitumas perpiltas į indelius ir įdėtas į vakuumini prietaisą, kuriame 175 ± 5 °C, 30 min, veikiant 25 kPa slėgiui ištrauktas bitume susidaręs oras (16 pav.).



16 pav. Bitumas lėkštelėje ilgalaikiui sendinimui

Bitumo tiesiškai tampriai klampaus būvio ribos (LVE) nustatytos pagal standartų AASHTO T315–20. „*Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Reolometer (DSR)*“ ir LST EN 14770. „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Kompleksinio šlyties modulio ir fazės kampo nustatymas. Dinaminis šlyties reometras“ reikalavimus (17 pav.).

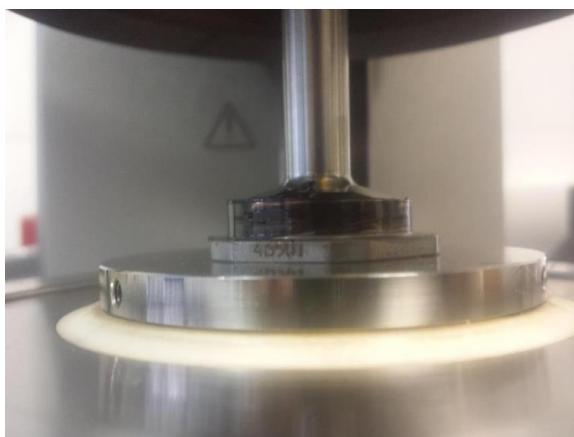


17 pav. Dinaminis šlyties reometras

LVE ribos nustatytos nesendintam, po trumpalaikio sendinimo ir po ilgalaikio sendinimo bitumams. Bitumas iškaitintas ir supilsys tas į silikonines formeles. Kelių bitumas po išpylimo į formeles laikytas ne trumpiau 2 val., o polimerų modifikuotas bitumas ne trumpiau nei 12 val. Nesendintiems ir po trumpalaikio sendinimo bandymas atliktas su 25 mm skersmens bandiniu (16 pav.), o po ilgalaikio sendinimo su 8 mm skersmens bandiniu.

LVE ribos nustatomos tam tikrose temperatūrose, esant pastoviam dažniui (10 rad/s), keičiant deformacijas (nesendintiems ir po trumpalaikio sendinimo 1–50 %, o po ilgalaikio sendinimo 0,2–3,0 %) (16 pav.). LVE riba nustatyta, kai kompleksinis šlyties modulis (G^*), tampraus komponento (tariamo) šlyties modulis (G') ar klampaus komponento (menamo) šlyties modulis (G'') nuo pradinės vertės sumažėja 5 %.

Tolimesniuose bandymuose taikomos deformacijos parenkamos pagal nustatytas LVE ribas.



18 pav. Bandymas dinaminio šlyties reometru

2.4.4. Aukščiausia kritinė temperatūra

Aukščiausia kritinė temperatūra nustatyta su dinaminio šlyties reometru pagal standartų AASHTO T315–20. „*Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Reolometer (DSR)*“ ir LST EN 14770. „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Kompleksinio šlyties modulio ir fazės kampo nustatymas. Dinaminis šlyties reometras“ reikalavimus. Bandymas atliktas su nesendintu ir po trumpalaikio sendinimo bitumu siekiant nustatyti aukščiausią septynių dienų aukščiausios asfalto dangos temperatūros vidurkį, t. y. aukščiausią asfalto dangos temperatūrą, kuriai esant bitumas funkcionuotų be deformacijų. Pagal nustatytą temperatūrą sprendžiama apie bitumo atsparumą provėžų susidarymui.

Bitumo bandinys paruoštas taip pat kaip LVE bandymui. Bandymo metu taikytos deformacijos parinktos pagal nustatytų LVE ribų rezultatus, taip kad bitumas būtų tiesiškai tampriai klampaus būvio ribose. Bandymas atliekamas 10 rad/s dažniu, kadangi atitinka 90 km/val greitį judančios transporto priemonės poveikį. Kelių bitumai tiriami nuo 64 °C iki 76 °C temperatūros, o polimerais modifikuoti bitumai – nuo 76 °C iki 88 °C temperatūros, kai plokštelės skersmuo 25 mm, o tarp viršutinės ir apatinės plokštelės paliktas 1 mm tarpelis. Aukščiausios kritinės temperatūros nustatymo ribinė sąlyga nesendintam bitumui yra kai $G^*/\sin\delta=1,0$ kPa, o po trumpalaikio sendinimo pasendintam bitumui – $G^*/\sin\delta=2,2$ kPa.

2.4.5. Nuovargio kritinė temperatūra

Nuovargio kritinė temperatūra nustatyta su dinaminio šlyties reometru pagal standartų AASHTO T315–20. „*Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Reolometer (DSR)*“ ir LST EN 14770. „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Kompleksinio šlyties modulio ir

fazės kampo nustatymas. Dinaminis šlyties reometras“ reikalavimus. Bandymas atliktas su ilgalaikio sendinimo bitumu siekiant nustatyti atsparumą nuovargiui.

Bitumo bandinys paruoštas taip pat kaip LVE bandymui. Bandymo metu taikytos deformacijos parinktos pagal nustatytą LVE ribų rezultatus, taip kad bitumas būtų tiesiškai tamptariai klampaus būvio ribose. Bandymas atliekamas 10 rad/s dažniu, kadangi atitinka 90 km/val greitį judančios transporto priemonės poveikį. Bitumai tiriami nuo 28 °C iki 10 °C temperatūros, , kai plokštelės skersmuo 8 mm, o tarp viršutinės ir apatinės plokštelės paliktas 2 mm tarpelis. Nuovargio kritinės temperatūros ribinė sąlyga yra kai $G^* \cdot \sin \delta = 5000$ kPa.

2.4.6. Vidutinės atsikūrusios deformacijos ir vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykio nustatymas

Vidutinės atsikūrusios deformacijos ir vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis nustatytas su dinaminio šlyties reometru pagal standartų AASHTO T 350–19. *Multiple Stress Creep Recover (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR)* ir LST EN 16659. „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Valkšnumo ir atsikūrimo bandymas, veikiant kartoniniais įtempiais“ reikalavimus.

Po trumpalaikio sendinimo bitumas iškaitintas ir supilstytas į 25 mm skersmens silikonines formeles. Bandymas atliktas 60 °C temperatūroje esant 10 rad/s dažniui. Bandiniui iš pradžių suteikiami 0,1 kPa įtempiai ir leista atsistatyti 9 sekundes, taip kartojant 10 ciklų, tada padidinta iki 3,2 kPa įtempių, leista atsistatyti 9 sekundes ir vėl kartojama 10 ciklų.

2.5. Jautrumas šalčiui

Bitumo relaksacijos modulio ir jo kitimo rodiklio nustatytas su dinaminio šlyties reometru pagal dr. Juditos Gražulytės disertacijos „Bitumo įtempių relaksacijos modulio taikymas asfalto dangų atsparumui temperatūriniais plyšiams vertinti“ pateiktus metodikos reikalavimus.

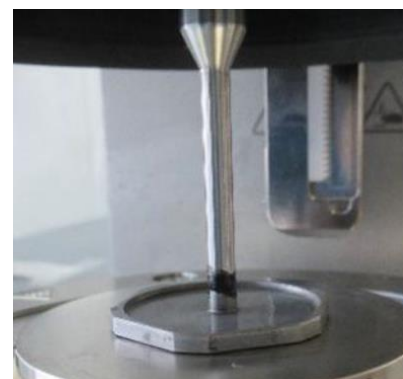
Po ilgalaikio sendinimo bitumas iškaitintas ir supilstytas į 4 mm skersmens silikonines formeles (19 pav.). Bandymas atliktas prie -14 °C temperatūros esant 0,001 deformacijoms. Bitumo relaksacijos modulio ir jo kitimo rodiklis nustatytas po 60 s.



a)



b)



c)

19 pav. a) bandinys silikoninėje formelėje b) bandinys išimtas iš formelės c) bandinys paruoštas bandymams dinaminiu šlyties reometru tarp 4 mm skersmens plokštelių

2.6. Bitumo modifikavimas pridėtiniu parafininiu vašku

Antrojo etapo eksperimentinio tyrimo metu, bitumas 50/70_1 modifikuotas su 3,0 % pridėtiniais parafininiais vaškais (FT I, FT II ir FT III) (20 pav.). Bandiniui paruošti bitumas iškaitintas krosnelėje pagal standarto LST EN 12594 reikalavimus, pridėtinis parafininis vaškas suberiamas į įkaitintą bitumą ir maišomas 30 min. didelio maišymo greičio maišytuvu 400 aps./min. greičiu (21 pav.).



FT I

FT II

FT III

20 pav. Pridėtiniai parafinai



a)



b)

21 pav. Bitumo modifikavimas pridėtiniu parafininio vašku a) pridėtinis parafininis vaškas suberiamas į iškaitintą bitumą b) kaitinamo bitumo ir pridėtinio parafininio vaško maišymas didelio maišymo greičio maišytuvu

2.7. Antrojo skyriaus išvados

1. Parengtas eksperimentinis tyrimas, kuriuo siekiama nustatyti įtaką bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui nuo parafininio vaško kiekio nustatytu su infraraudonųjų spindulių spektroskopiją, taikant Furjė transformaciją.

2. Parengtas eksperimentinis tyrimas išskaidytas į du etapus:

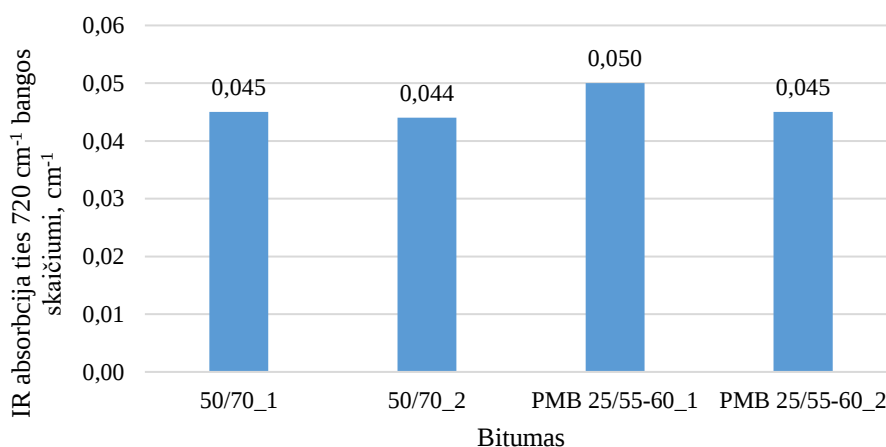
- natūraliai esančio parafininio vaško kiekio įtaka bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui;
- pridėtinio parafininio vaško kiekio įtaka bitumo reologinėms savybėms.

3. EKSPERIMENTINIO TYRIMO REZULTATAI IR VERTINIMAS

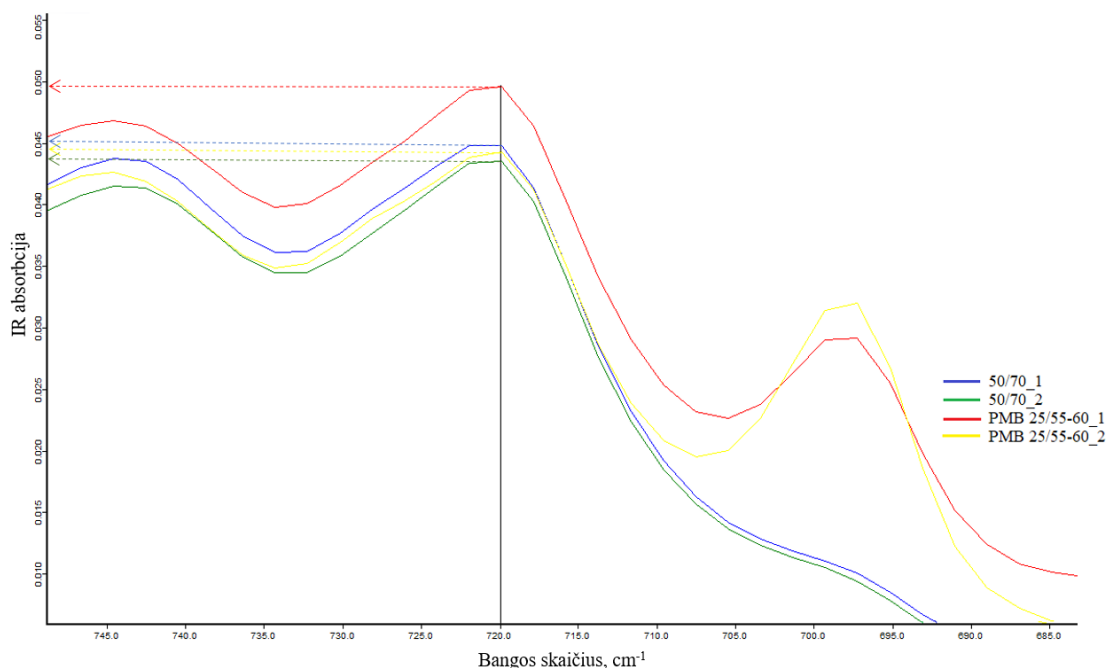
3.1. Natūraliai esančio parafininio vaško kiekio įtaka bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui

3.1.1. Bitumo cheminės savybės

Bitume esantis parafininio vaško kiekis nustatytas naudojant infraraudonųjų spindulių spektroskopiją taikant Furjė transformaciją. Parafininio vaško kiekis pagal bangos skaičių 720 cm^{-1} didžiausia IR absorbcija yra bitumo PMB 25/55-60_1 (0,050), o mažiausia kelių bitumo 50/70_2 (0,044) (22, 23 pav.).

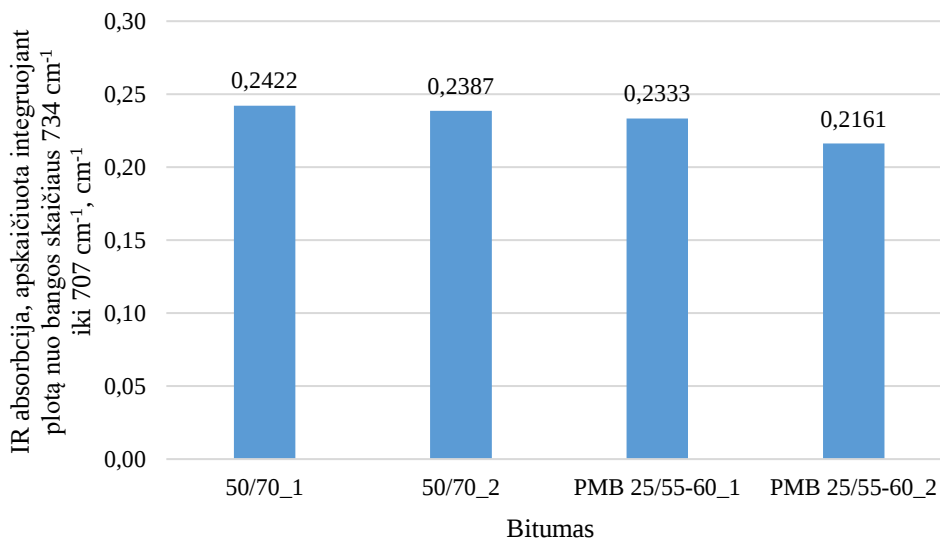


22 pav. Parafininio vaško kiekis bitume pagal IR absorbciją ties bangos skaičiumi 720 cm^{-1}

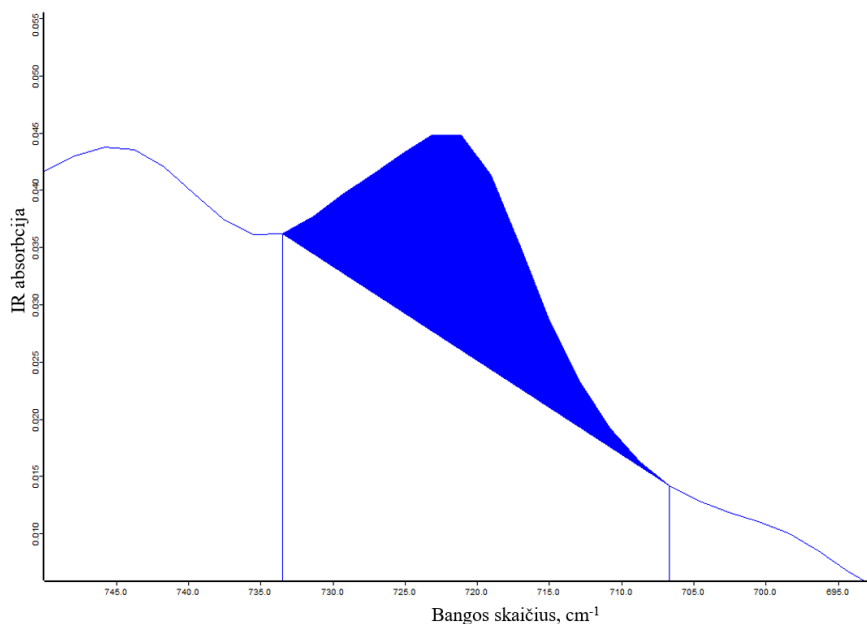


23 pav. Parafininio vaško kiekis bitume pagal IR absorbciją ties bangos skaičiumi 720 cm^{-1}

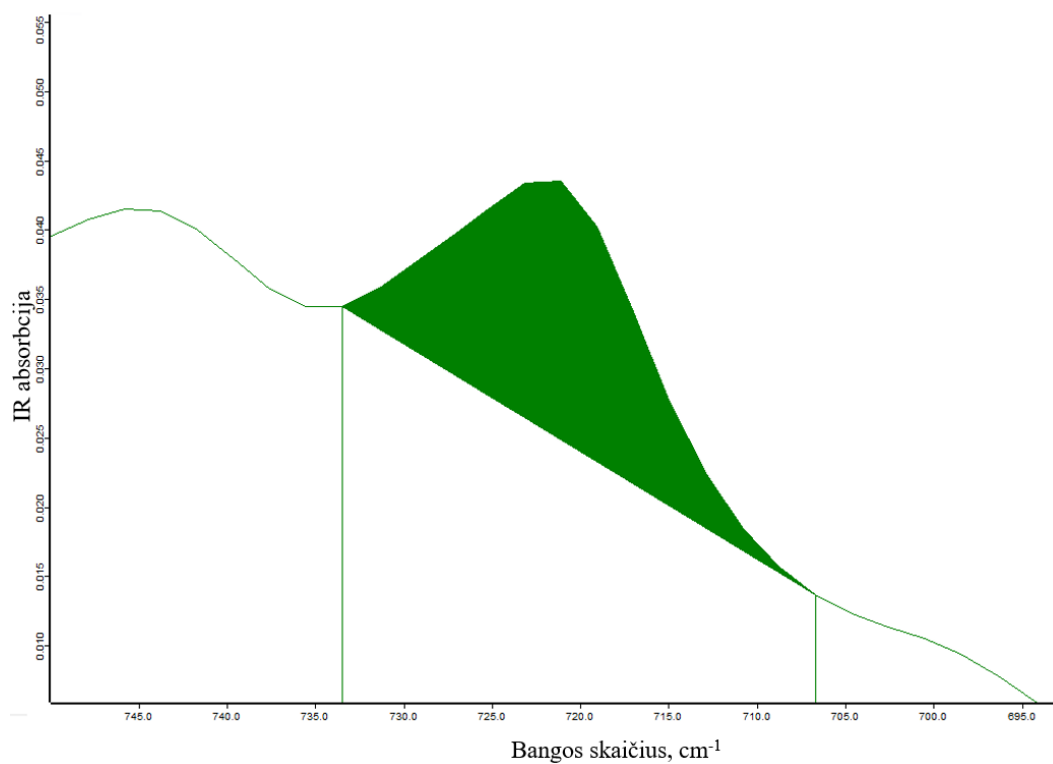
Vis dėl to parafininio vaško kiekis pagal bangos skaičių 720 cm^{-1} nenusako bendrą parafininio vaško kiekį, kadangi esant didesnei kristalizacijai atsiranda IR absorbcija ties bangos skaičiumi 730 cm^{-1} . Todėl šiame tyrime etape toliau parafininio vaško poveikį reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui vertinsime pagal apskaičiuotą integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1} ir sugerties vieneto plotą (IR absorbcija). Šiuo metodu didžiausias parafininio vaško kiekis nustatytas kelių bitumui 50/70_1 ($0,2422\text{ cm}^{-1}$), o mažiausias – polimerais modifikuotam bitumui PMB 25/55-60_2 ($0,2161\text{ cm}^{-1}$) (24, 25, 26, 27, 28 pav.).



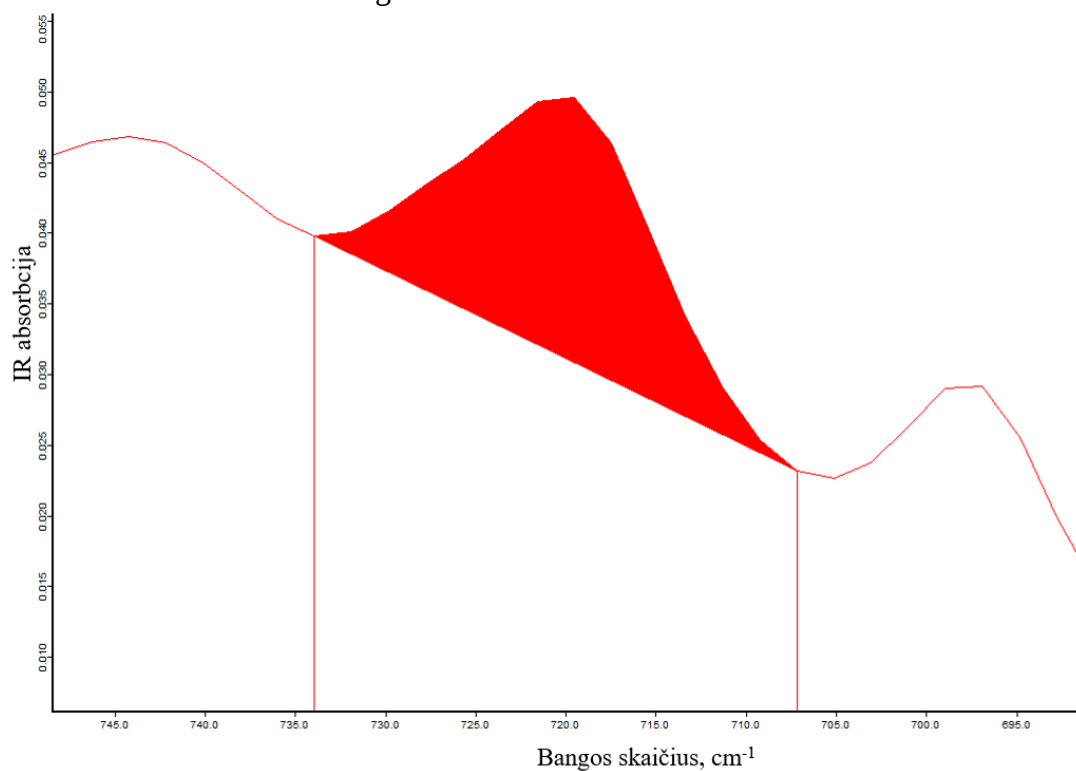
24 pav. Parafininio vaško kiekis bitumų pagal IR absorbciją, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1}



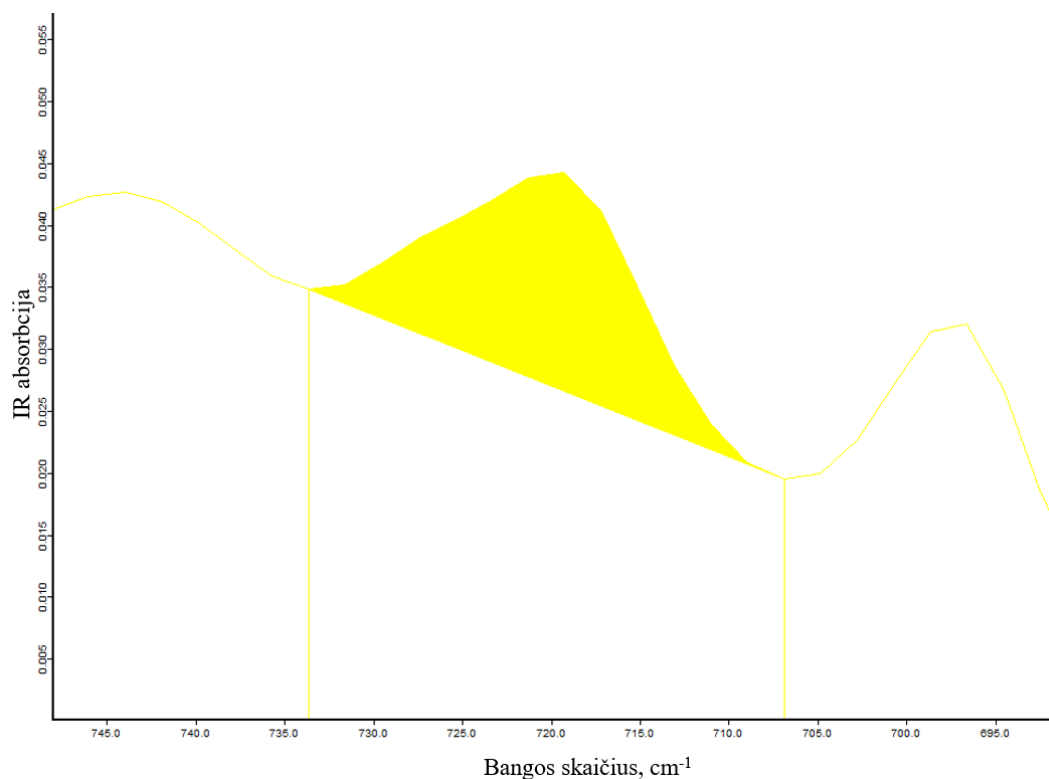
25 pav. Parafininio vaško kiekis bitumo 50/70_1 pagal IR absorbciją, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1}



26 pav. Parafininio vaško kiekis bitumo 50/70_2 pagal IR absorbciją, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm⁻¹ iki 707 cm⁻¹

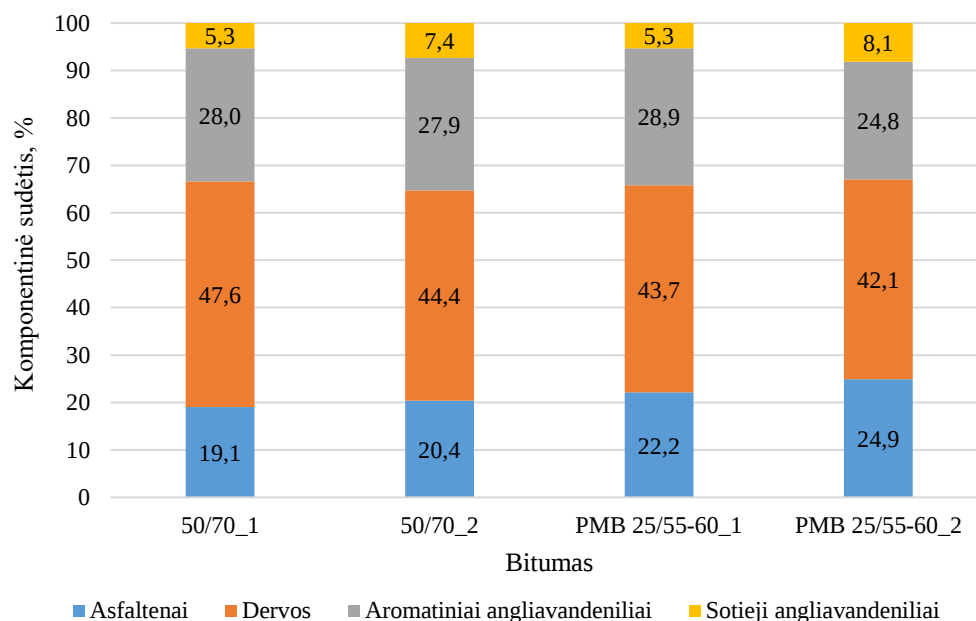


27 pav. Parafininio vaško kiekis bitumo PMB 25/55-60_1 pagal IR absorbciją, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm⁻¹ iki 707 cm⁻¹



28 pav. Parafininio vaško kiekis bitumo PMB 25/55-60_2 pagal IR absorbciją, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm⁻¹ iki 707 cm⁻¹

Bitumų komponentinė sudėtis pavaizduota 29 paveiksle, o jų koloidinis nestabilumo rodiklis 4 lentelėje. Pagal bitumo koloidinio nestabilumo rodiklį nustatyta, kad visi tirtieji bitumai yra koloidiškai stabilios struktūros, nes rodiklis tenkina jam keliamus reikalavimus, t. y. kinta intervale nuo 0,22 iki 0,50.



29 pav. Bitumų komponentinė sudėtis

4 lentelė. Bitumo koloidinis nestabilumo rodiklis

Bitumas	Koloidinis nestabilumo rodiklis I_c
50/70_1	0,3227
50/70_2	0,3839
PMB 25/55-60_1	0,3787
PMB 25/55-60_2	0,4934

Palyginus bitumo komponentinės sudėties rezultatus su IR absorbcija, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1} nustatyta, kad kuo didesnė IR absorbcija, tuo bitume yra mažesnis asfaltenu kiekis. Kuo asfaltenu kiekis yra didesnis, tuo bitumo kokybė aukštesnė.

Apibendrinant tirtųjų bitumų cheminių savybių rezultatus nustatyta, kad kelių bitume 50/70 yra nuo 2 % iki 12 % didesnis parafininio vaško kiekis nei polimerais modifikuotame bitume PMB 25/55-60. Žemiau pateikiami nuo didžiausio iki mažiausio parafininio vaško kiekio išreitinguoti tirtieji bitumai:

- 50/70_1 ($0,2422\text{ cm}^{-1}$);
- 50/70_2 ($0,2387\text{ cm}^{-1}$);
- PMB 25/55-60_1 ($0,2333\text{ cm}^{-1}$).
- ;PMB 25/55-60_2 ($0,2161\text{ cm}^{-1}$).

3.1.2. Bitumo reologinės savybės

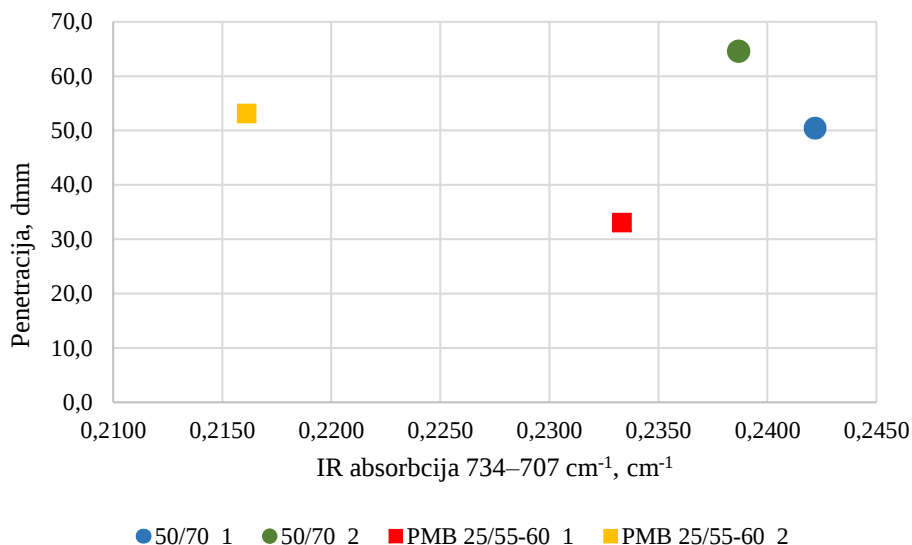
5 lentelėje pateikti bitumų penetracijos esant $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai, minkštėjimo temperatūros ir klampos esant $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai rezultatai.

5 lentelė. Bitumų penetracijos, minkštėjimo temperatūros ir klampos esant $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai savybės

Bitumas	Penetracija, dmm	Minkštėjimo temperatūra, $^{\circ}\text{C}$	Klampa esant $135\text{ }^{\circ}\text{C}$, mPa·s
50/70_1	50,5	51,7	492
50/70_2	64,6	49,3	379
PMB 25/55-60_1	33,1	66,0	1508
PMB 25/55-60_2	53,2	76,3	2509

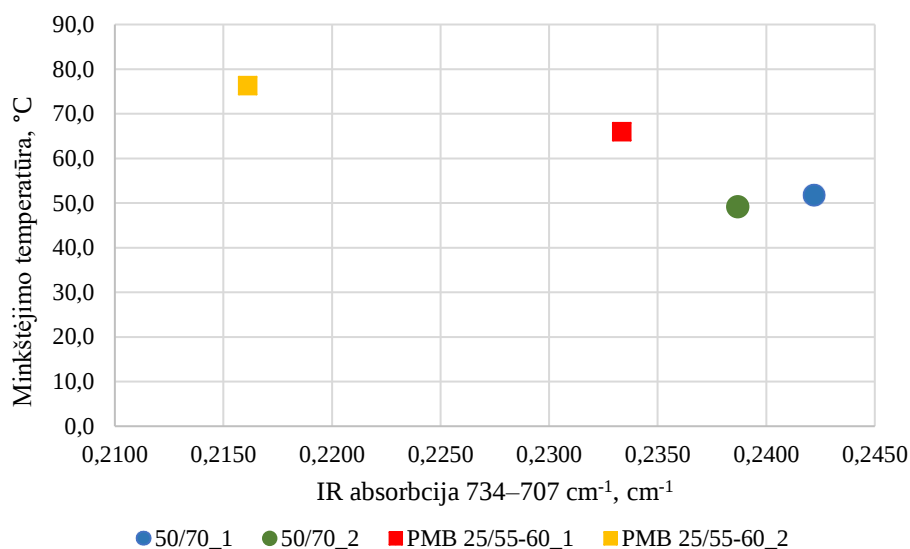
Iš 5 lentelės matyti, kad aukščiausia penetracijos verte esant $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai pasižymi bitumas 50/70_2 (64,6 dmm), o žemiausia – polimerais modifikuotas bitumas PMB 25/55-60_1 (33,1 dmm). Iš 30 paveikslo matyti, kad kelių bitumo 50/70_1, kuriame nustatytas didesnis parafininio vaško kiekis nei bitume 50/70_2, penetracijos vertė yra 14,1 dmm mažesnė nei bitumo 50/70_2. Tokia pati tendencija pastebima ir su polimerais modifikuotu bitumu PMB 25/55-60. Polimerais modifikuoto

bitumo PMB 25/55-60_1, kurio parafininio vaško kiekis didesnis nei bitumo PMB 25/55-60_2, penetracijos vertė yra 20,1 dmm mažesnė nei bitumui PMB 25/55-60_2 (53,2 dmm). Tačiau pabrėžtina, kad visi tirtieji bitumai tenkino jiems keliamus penetracijos esant 25 °C temperatūrai reikalavimus pagal TRA BITUMAS 08/14.



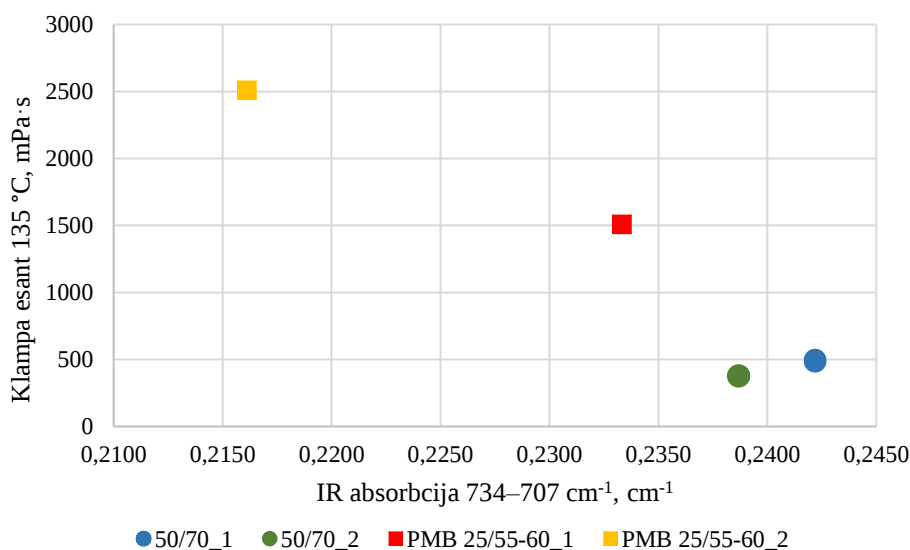
30 pav. Bitumo penetracijos esant 25 °C temperatūrai priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio

Kaip matyti iš 5 lentelės, mažiausia minkštėjimo temperatūra nustatyta bitumui 50/70_2 (49,3 °C), aukščiausia – polimerais modifikuotam bitumui PMB 25/55-60_2 (76,3 °C). 31 paveiksle pateikti duomenys leidžia daryti prielaidą, kad nenustatytas ryšys tarp bitume esančio parafininio vaško kiekio ir minkštėjimo temperatūros. Kelių bitumo 50/70_1, turinčio didesnę parafininio vaško kiekį nei bitumas 50/70_2, minkštėjimo temperatūra nustatyta tik 2,4 °C aukštesnė nei bitumo 50/70_2. Tačiau polimerais modifikuoto bitumo PM 25/55-60_1, kurio parafininio vaško kiekis nustatytas didesnis nei PMB 25/55-60_2, minkštėjimo temperatūra nustatyta 10,3 °C mažesnė nei PMB 25/55-60_2. Atkreiptinas dėmesys, kad visi tirtieji bitumai tenkino jiems keliamus minkštėjimo temperatūros reikalavimus pagal TRA BITUMAS 08/14.



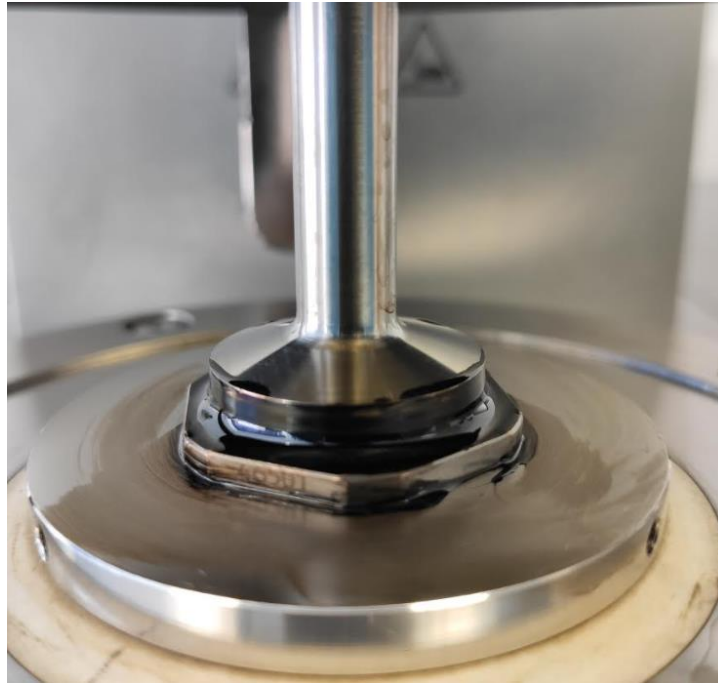
31 pav. Bitumo minkštėjimo temperatūros priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio

Iš 5 lentelės matyti, kad mažiausia bitumo klampa esant 135 °C temperatūrai pasižymi kelių bitumas 50/70_2 (379 mPa·s), o didžiausia – polimerais modifikuotas bitumas PMB 25/55-60_2 (2509 mPa·s). Iš 32 paveikslo matyti, kad tarp bitumo parafininio vaško kiekio ir klamos esant 135 °C temperatūrai nėra koreliacijos. Kelių bitumo 50/70_1, pasižyminčio didžiausiu parafininio vaško kiekiu, klampa esant 135 °C temperatūrai nustatyta didesnė lyginant su kelių bitumu 50/70_2 (atitinkamai 492 mPa·s ir 379 mPa·s). Tuo tarpu, polimerais modifikuoto bitumo PMB 25/55-60_1, kuriame nustatytas didesnis parafininio vaško kiekis nei bitume PMB 25/55-60_2, klampa esant 135 °C temperatūrai yra mažesnė nei bitumo PMB 25/55-60_1 (atitinkamai 1508 mPa·s ir 2509 mPa·s).



32 pav. Bitumų klamos esant 135 °C temperatūrai priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio

Atliekant nesendintų ir po trumpalaikio sendinimo bitumų aukščiausios kritinės temperatūros ir po ilgalaikio sendinimo bitumų kritinės temperatūros nustatymo bandymus, reologinės savybės nustatomos tiesiškai tampriai klampiame būvyje. Nustatytos bitumų tiesiškai tampriai klampaus būvio deformacijos pateiktos 6 lentelėje. Pabrėžtina, kad nustatant nesendinto ir po trumpalaikio sendinimo bitumo 50/70 tiesiškai tampriai klampų būvį, bitumas 76 C temperatūroje neišlaikė bandinio formos (bandinys išteko (33 pav.)).



33 pav. Bitumas neišlaikė bandinio formos

6 lentelė. Bitumų tiesiškai tampriai klampaus būvio ribos

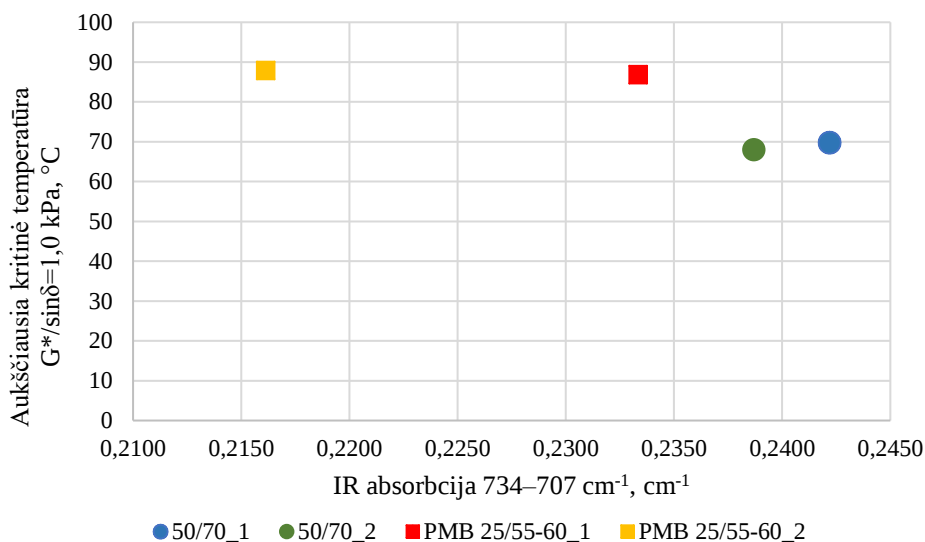
Bitumas	Temperatūra, °C									
	10		28		64		76		88	
	Deformacijos tiesiškai tampriai klampiame būvyje, %									
	Pradžia	Pabaiga	Pradžia	Pabaiga	Pradžia	Pabaiga	Pradžia	Pabaiga	Pradžia	Pabaiga
50/70_1	-	-	-	-	1,0	6,0	1,0	20,0	-	-
50/70_RTFOT_1	-	-	-	-	1,0	8,0	1,0	20,0	-	-
50/70_RTFOT+PAV_1	0,2	0,6	0,2	1,4	-	-	-	-	-	-
50/70_2	-	-	-	-	1,0	6,0	1,0	20,0	-	-
50/70_RTFOT_2	-	-	-	-	1,0	8,0	1,0	20,0	-	-
50/70_RTFOT+PAV_2	0,2	0,6	0,2	1,4	-	-	-	-	-	-
PMB 25/55-60_1	-	-	-	-	-	-	1,0	10,0	1,0	10,0
PMB 25/55-60_RTFOT_1	-	-	-	-	-	-	1,0	10,0	1,0	20,0
PMB 25/55-60_RTFOT+PAV_1	0,2	0,6	0,2	1,2	-	-	-	-	-	-
PMB 25/55-60_2	-	-	-	-	-	-	1,0	10,0	1,0	10,0
PMB 25/55-60_RTFOT_2	-	-	-	-	-	-	1,0	10,0	1,0	20,0
PMB 25/55-60_RTFOT+PAV_2	0,2	0,6	0,2	1,2	-	-	-	-	-	-

Nesendintų ir po trumpalaikio sendinimo bitumų aukščiausios kritinės temperatūros pateiktos 7 lentelėje. Iš lentelės matyti, kad nesendinto kelių bitumo 50/70_1 aukščiausia kritinė temperatūra yra 1,7 °C didesnė lyginant su kelių bitumu 50/70_2 (atitinkamai 69,8 °C ir 68,1 °C). Nesendinto polimerais modifikuoto bitumo PMB 25/55-60_1 aukščiausia kritinė temperatūra yra 1,0 °C mažesnė nei bitumo PMB 25/55-60_2 (atitinkamai 86,9 °C ir 87,9 °C). Tokia pati tendencija matoma analizuojant ir bitumus po trumpalaikio sendinimo. Kelių bitumo 50/70_1 aukščiausia kritinė temperatūra yra didesnė 1,1 °C lyginant su kelių bitumu 50/70_2 (atitinkamai 68,9 °C ir 67,8 °C), o polimerais modifikuoto bitumo PMB 25/55-60_1 aukščiausia kritinė temperatūra yra 1,6 °C mažesnė nei bitumo PMB 25/55-60_2 (atitinkamai 83,6 °C ir 85,2 °C). Kuo aukštesnė aukščiausia kritinė temperatūra, tuo bitumas yra atsparesnis provėžų susidarymui.

7 lentelė. Nesendinto ir po trumpalaikio sendinimo bitumų aukščiausios kritinės temperatūros

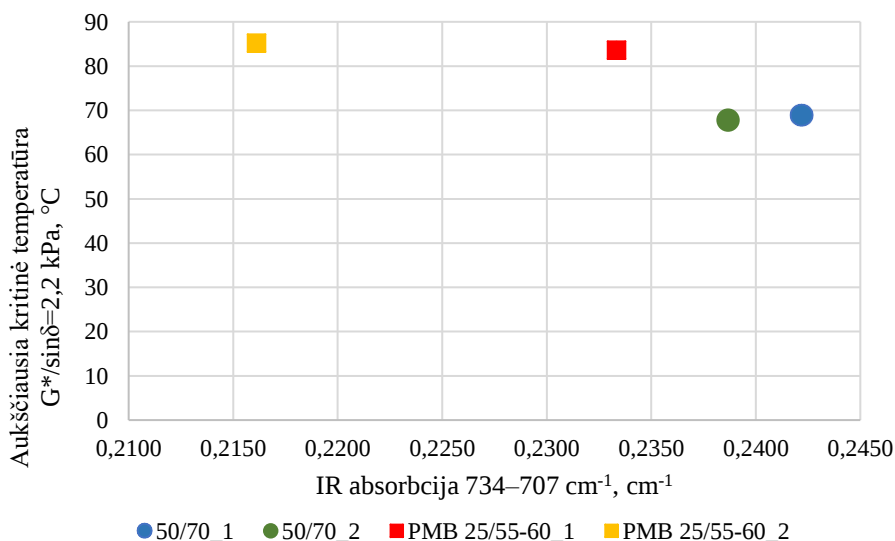
Bitumas	Temperatūra, °C	G*/sinδ, kPa		Aukščiausia kritinė temperatūra, °C	
		nesendintas	RTFOT	G*/sinδ=1,0 kPa (nesendintas)	G*/sinδ=2,2 kPa (RTFOT)
50/70_1	64	2,03	3,92	69,8	68,9
	70	0,97	1,81		
	76	0,48	0,87		
50/70_2	64	1,57	3,32	68,1	67,8
	70	0,73	1,55		
	76	0,37	0,76		
PMB 25/55-60_1	76	2,64	4,48	86,9	83,6
	82	1,52	2,49		
	88	0,88	1,39		
PMB 25/55-60_2	76	2,68	4,20	87,9	85,2
	82	1,70	2,72		
	88	0,99	1,74		

Iš 34 paveikslo matyti, kad tarp nesendinto bitumo parafininio vaško kiekio ir aukščiausios kritinės temperatūros nėra koreliacijos. Kelių bitumo 50/70_1, pasižyminčio didžiausiu parafininio vaško kiekiu, aukščiausia kritinė temperatūra yra tik 1,7 °C aukštesnė nei kelių bitumo 50/70_2, bet daugiau nei 17,0 °C mažesnė nei tirtųjų polimerais modifikuotų bitumų. Tuo tarpu polimerais modifikuoto bitumo PMB 25/55-60_1, kuriame nustatytas didesnis parafininio vaško kiekis lyginant su PMB 25/55-60_2, aukščiausia kritinė temperatūra yra 1,0 °C mažesnė nei bitumo PMB 25/55-60_2 (atitinkamai 86,9 °C ir 87,9 °C).



34 pav. Nesendintų bitumų aukščiausios kritinės temperatūros priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio

Iš 35 paveikslo matyti, kad po trumpalaikio sendinimo bitumo parafininio vaško kiekio ir aukščiausios kritinės temperatūros taip pat nėra koreliacijos. Kelių bitumo 50/70_1, pasižyminčio didžiausiu parafininio vaško kiekiu, aukščiausia kritinė temperatūra yra tik 1,1 °C aukštesnė nei kelių bitumo 50/70_2, bet daugiau nei 14 °C mažesnė nei tirtųjų polimerais modifikuotų bitumų. Tuo tarpu polimerais modifikuoto bitumo PMB 25/55-60_1, kuriame nustatytas didesnis parafininio vaško kiekis lyginant su PMB 25/55-60_2, aukščiausia kritinė temperatūra yra 1,6 °C mažesnė nei bitumo PMB 25/55-60_2 (atitinkamai 83,6 °C ir 85,2 °C).



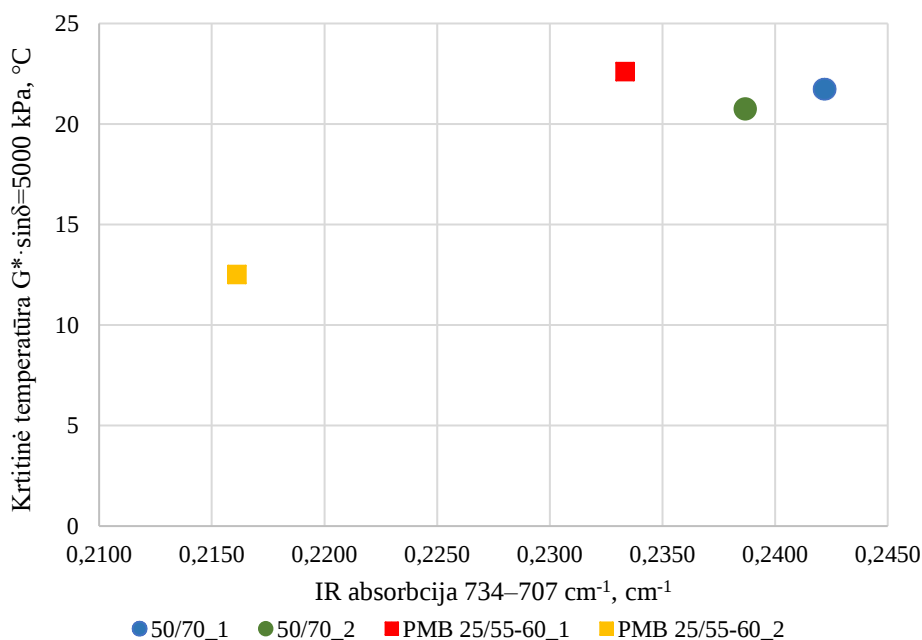
35 pav. Po trumpalaikio sendinimo bitumų aukščiausios kritinės temperatūros priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio

Po ilgalaikio sendinimo bitumų kritinė temperatūra, pagal kurią vertinamas bitumo atsparumas nuovargiui, pateikta 8 lentelėje. Iš lentelės matyti, kad kelių bitumo 50/70_1 kritinė temperatūra, pagal kurią vertinamas bitumo atsparumas nuovargiui, yra tik 0,9 °C didesnė lyginant su kelių bitumu 50/70_2 (atitinkamai 21,7 °C ir 20,8 °C). Polimerais modifikuoto bitumo PMB 25/55-60_1 kritinė temperatūra, pagal kurią vertinamas bitumo atsparumas nuovargiui, yra net 10,1 °C aukštesnė nei bitumo PMB 25/55-60_2 (atitinkamai 22,6 °C ir 12,5 °C). Kuo žemesnė kritinė temperatūra esant ribinei sąlygai $G^* \cdot \sin \delta = 5000$ kPa, tuo bitumas yra atsparesnis nuovargiui.

8 lentelė. Po ilgalaikio sendinimo bitumų kritinės temperatūros įvertinti atsparumą nuovargiui

Bitumas	Temperatūra, °C	$G^* \cdot \sin \delta$ (RTFOT+PAV), kPa	Kritinė temperatūra įvertinti atsparumą nuovargiui, °C
			$G^* \cdot \sin \delta = 5000$ kPa (RTFOT+PAV)
50/70_1	10	16916	21,7
	16	9357	
	22	4807	
	28	2281	
50/70_2	10	14813	20,8
	16	8161	
	22	4183	
	28	2001	
PMB 25/55-60_1	10	16318	22,6
	16	9533	
	22	5259	
	28	2728	
PMB 25/55-60_2	10	6164	12,5
	16	3394	
	22	1777	
	28	887	

Iš 36 paveikslo matyti, kad parafininio vaško kiekis turi įtakos bitumo kritinei temperatūrai, pagal kurią vertinamas bitumo atsparumas nuovargiui. Kelių bitumo 50/70_1, pasižyminčio didžiausiu parafininio vaško kiekiu, kritinė temperatūra yra tik 0,9 °C didesnė lyginant su kelių bitumu 50/70_2 (atitinkamai 21,7 °C ir 20,8 °C). Taip pat polimerais modifikuotas bitumo PMB 25/55-60_1, kurio parafininio vaško kiekis yra 8 % didesnis nei bitumo PMB 25/55-60_2, kritinė temperatūra, įvertinanti bitumo atsparumą nuovargiui yra net 10,1 °C didesnė nei bitumo PMB 25/55-60_2 (atitinkamai 22,6 °C ir 12,5 °C).



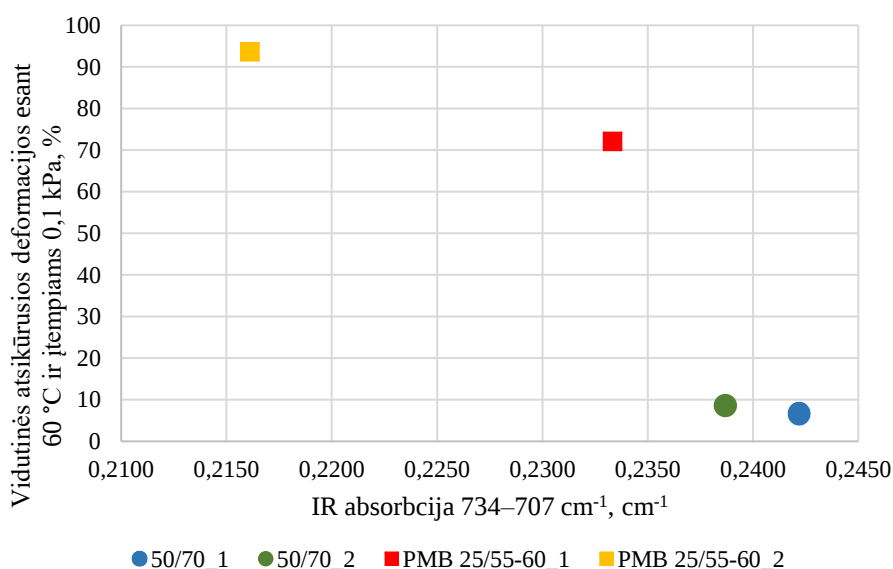
36 pav. Po ilgalaikio sendinimo bitumų kritinės temperatūros, įvertinančios bitumo atsparumą nuovargiui, priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio

9 lentelėje pateiktos bitumų vidutinės atsikūrusios deformacijos ir vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis esant 60 °C temperatūrai, kai įtempiai yra 0,1 kPa ir 3,2 kPa. Mažiausios vidutinės atsikūrusios deformacijos esant 60 °C temperatūrai ir įtempiams 0,1 kPa ir 3,2 kPa nustatytos kelių bitumui 50/70_1 (atitinkamai 6,66 % ir 1,35 %), o didžiausios – polimerais modifikuotam bitumui PMB 25/55-60_2 (93,63 kPa ir 88,93 kPa). Mažiausias vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis esant 60 °C temperatūrai ir įtempiams 0,1 kPa ir 3,2 kPa nustatytas polimerais modifikuotam bitumui PMB 25/55-60_2 (atitinkami 0,02 1/kPa ir 0,04 1/kPa), o didžiausias – kelių bitumui 50/70_2 (atitinkamai 1,44 1/kPa ir 1,67 1/kPa).

Pagal 37 paveikslą matyti, kad kelių bitumo 50/70_1, pasižyminčio didžiausiu parafininio vaško kiekiu, vidutinės atsikūrusios deformacijos esant 60 °C temperatūrai ir įtempiui 0,1 kPa yra tik 1,95 % mažesnės lyginant su kelių bitumu 50/70_2 (atitinkamai 6,66 % ir 8,61 %). Tuo tarpu, polimerais modifikuoto bitumo PMB 25/55-60_1, kuriame nustatytas didesnis parafininio vaško kiekis nei bitume PMB 25/55-60_2, vidutinės atsikūrusios deformacijos esant 60 °C temperatūrai ir įtempiui 0,1 kPa yra 21,51 % mažesnės nei bitumo PMB 25/55-60_2 (atitinkamai 72,12 % ir 93,63 %). Kuo didesnės vidutinės atsikūrusios deformacijos, tuo bitumas atsparesnis liekamosioms deformacijoms (provėžoms), nes bitumas greičiau atsistato po apkrovos pašalinimo.

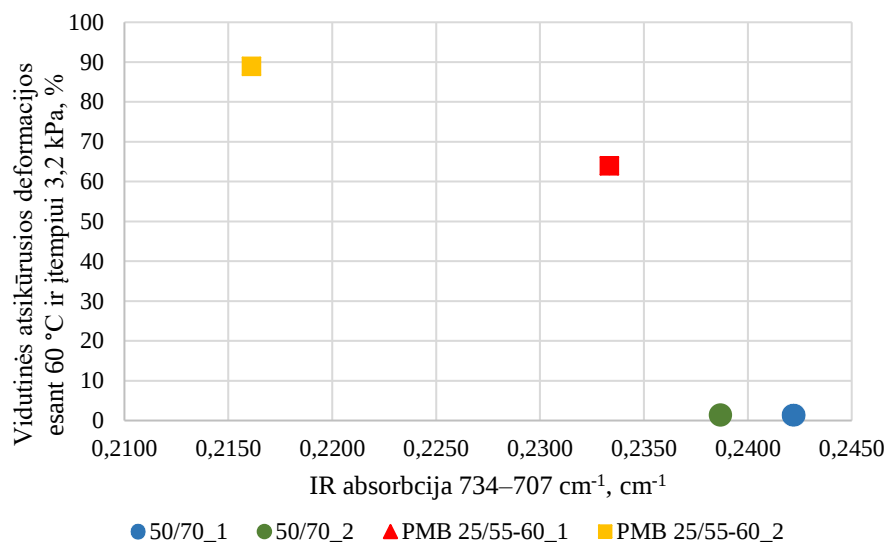
9 lentelė. Bitumų vidutinės atsikūrusios deformacijos ir vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis esant 60 °C temperatūrai ir 0,1 kPa ir 3,2 Pa įtempimams

Bitumas	Vidutinės atsikūrusios deformacijos R esant 60 °C, %		Vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis Jnr esant 60 °C, 1/kPa	
	Įtempiai 0,1 kPa	Įtempiai 3,2 kPa	Įtempiai 0,1 kPa	Įtempiai 3,2 kPa
50/70_1	6,66	1,35	1,35	1,53
50/70_2	8,61	1,45	1,44	1,67
PMB 25/55-60_1	72,12	63,91	0,07	0,09
PMB 25/55-60_2	93,63	88,93	0,02	0,04



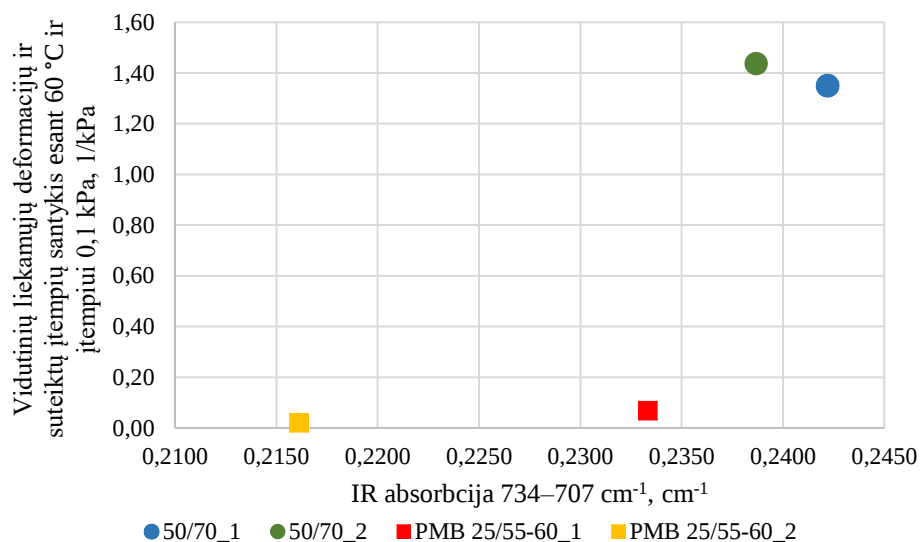
37 pav. Bitumų vidutinių atsikūrusių deformacijų esant 60 °C temperatūrai ir įtempimui 0,1 kPa priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio

Iš 38 paveikslo matyti, kad kelių bitumo 50/70_1, pasižyminčio didžiausiu parafininio vaško kiekiu, vidutinės atsikūrusios deformacijos esant 60 °C temperatūrai ir įtempimui 3,2 kPa yra tik 0,1 % mažesnės lyginant su kelių bitumu 50/70_2 (atitinkamai 1,35 % ir 1,45 %). Tuo tarpu, polimerais modifikuoto bitumo PMB 25/55-60_1, kuriame nustatytas didesnis parafininio vaško kiekis nei bitume PMB 25/55-60-2, vidutinės atsikūrusios deformacijos esant 60 °C temperatūrai ir įtempimui 3,2 kPa yra 25,02 % mažesnės nei bitumo PMB 25/55-60_2 (atitinkamai 63,91 % ir 88,93 %).



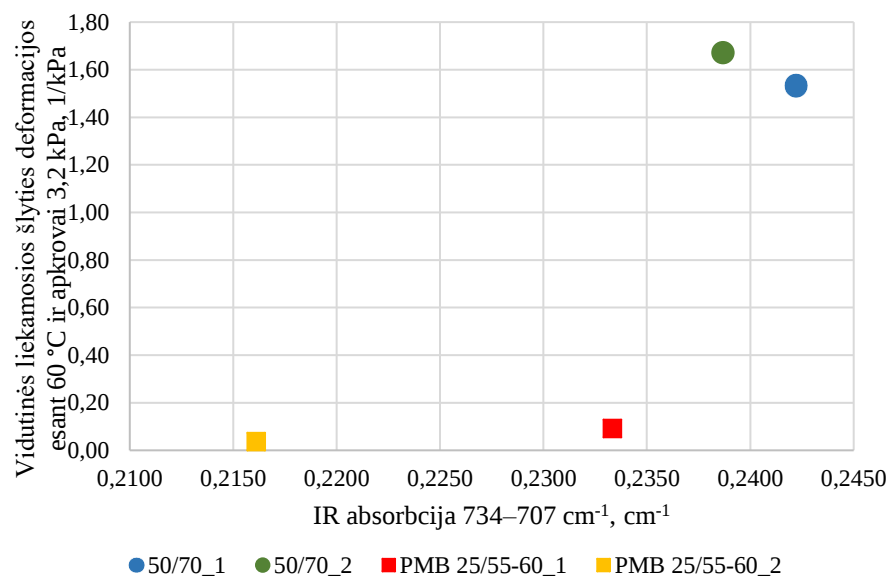
38 pav. Bitumų vidutinės atsikūrusios deformacijos esant 60 °C temperatūrai ir įtempiui 3,2 kPa priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio

Iš 39 paveikslo matyti, kad kelių bitumo 50/70_1, kurio parafininio vaško kiekis didesnis nei bitume 50/70_2, vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis esant 60 °C temperatūrai ir įtempiui 0,1 kPa yra tik 0,09 1/kPa mažesnis nei kelių bitumo 50/70_2 (atitinkamai 1,35 1/kPa ir 1,44 1/kPa). Tačiau, polimerais modifikuotas bitumo PMB 25/55-60_1, kuriame nustatytas didesnis parafininio vaško kiekis nei bitume PMB 25/55-60_2, vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis esant 60 °C temperatūrai ir įtempiui 0,1 kPa yra 0,05 1/kPa didesnis nei bitumo PMB 25/55-60_2 (atitinkamai 0,07 1/kPa ir 0,02 1/kPa). Atkreiptinas dėmesys, kad skirtumas tarp tos pačios rūšies, bet skirtingų gamintojų ir gaminimo laikotarpio pagaminto bitumo vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykių nėra reikšmingas analizuojant bitumą 50/70, tačiau bitumo PMB 25/55-60 atveju rezultatai skiriasi 3,5 karto. Kuo mažesnis vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis, tuo bitumas atsparesnis liekamosioms deformacijoms (provėžoms).



39 pav. Bitumo vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykio esant 60 °C temperatūrai ir įtempiui 0,1 kPa priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio

40 paveiksle pavaizduota, kad kelių bitumo 50/70_1, kurio parafininio vaško kiekis didesnis nei bitume 50/70_2, vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis esant 60 °C temperatūrai ir įtempiui 3,2 kPa yra tik 0,14 1/kPa mažesnis nei kelių bitumo 50/70_2 (atitinkamai 1,53 1/kPa ir 1,67 1/kPa). Tačiau polimerais modifikuoto bitumo PMB 25/55-60_1, kuriame nustatytas didesnis parafininio vaško kiekis nei bitumo PMB 25/55-60_2, vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykio esant 60 °C temperatūrai ir įtempiui 3,2 kPa yra 0,05 1/kPa didesnis nei bitumo PMB 25/55-60_2 (atitinkamai 0,09 1/kPa ir 0,04 1/kPa). Atkreiptinas dėmesys, kad skirtumas tarp tos pačios rūšies, bet skirtingų gamintojų ir gamavimo laikotarpio pagaminto bitumo vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykių nėra reikšmingas analizuojant bitumą 50/70, tačiau bitumo PMB 25/55-60 atveju rezultatai skiriasi 2,25 karto.



40 pav. Bitumo vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykio esant 60 °C temperatūrai ir įtempiui 3,2 kPa priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio

3.2.3. Jautrumas šalčiui

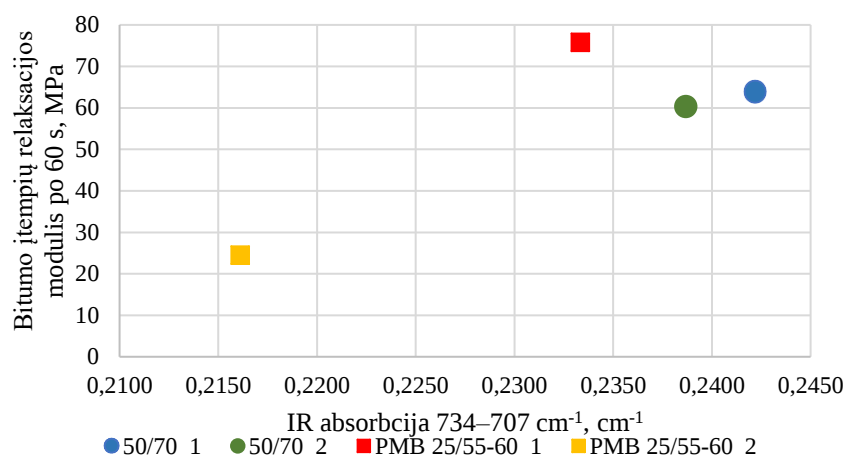
10 lentelėje pateiktas bitumų įtempių relaksacijos modulis ir jo kitimo rodiklis po 60 s esant -14 °C temperatūrai. Mažiausias bitumo įtempių relaksacijos modulis po 60 s nustatytas polimerais modifikuotam bitumui PMB 25/55-60_2 (24,5 MPa), o didžiausias – PMB 25/55-60_1 (75,8 MPa). Didžiausias bitumo įtempių relaksacijos modulio kitimo rodiklis po 60 s esant -14 °C temperatūrai nustatytas kelių bitumui 50/70_2 (0,330), o mažiausias polimerais modifikuotam bitumui PMB 25/55-60_1 (0,311). Kuo mažesnis bitumo įtempių relaksacijos modulis ir kuo didesnis bitumo įtempių relaksacijos modulio kitimo rodiklis, tuo bitumas yra atsparesnis temperatūrinių plyšių susidarymui.

10 lentelė. Bitumų įtempių relaksacijos modulio ir jo kitimo rodiklis po 60 s esant -14 °C temperatūrai

Bitumas	Bitumo įtempių relaksacijos modulis po 60 s esant -14 °C temperatūrai, MPa	Bitumo įtempių relaksacijos modulio kitimo rodiklis po 60 s esant -14 °C temperatūrai
50/70_1	64,0	0,326
50/70_2	60,4	0,330
PMB 25/55-60_1	75,8	0,311
PMB 25/55-60_2	24,5	0,323

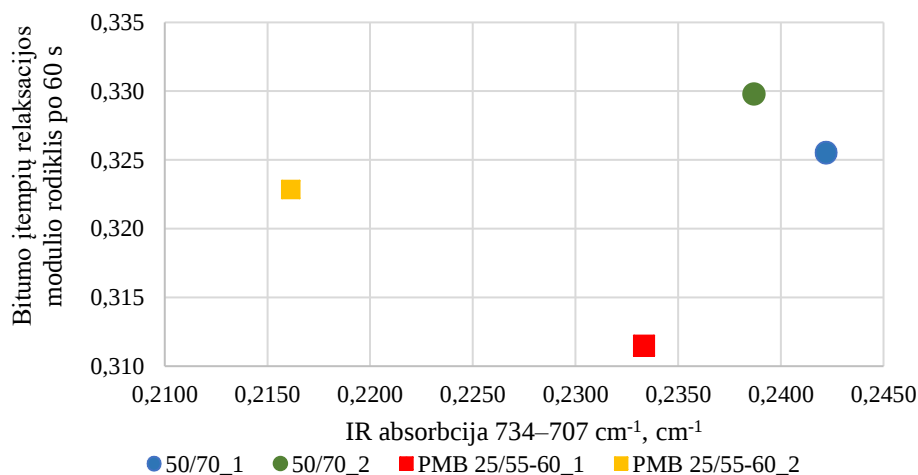
41 paveiksle pavaizduota, kad tarp bitumų įtempių relaksacijos modulio po 60 s esant -14 °C temperatūrai ir parafininio vaško kiekio yra kitimo tendencija. Kelių bitumo 50/70_1, kurio parafininio vaško kiekis yra didesnis nei bitumo 50/70_2, įtempių relaksacijos modulis po 60 s esant -14 °C temperatūrai yra 4,4 MPa didesnis nei kelių bitumo 50/70_2 (atitinkamai 64,0 MPa ir 60,4 MPa). Taip

pat polimerais modifikuoto bitumo PMB 25/55-60_1, kuris turi didesnę parafininio vaško kiekį nei bitumas PMB 25/55-60_2, įtempių relaksacijos modulis po 60 s esant -14 °C temperatūrai yra ženkliai (51,3 MPa) didesnis nei bitumo PMB 25/55-60_2 (atitinkamai 75,8 °C ir 24,5 °C).



41 pav. Bitumų įtempių relaksacijos modulio po 60 s esant -14 °C temperatūrai priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio

Iš 42 paveikslo matyti, kad bitumų įtempių relaksacijos modulio rodiklis po 60 s esant -14 °C temperatūrai turi priklausomybę nuo parafininio vaško kiekio. Kelių bitumo 50/70_1, pasižyminčio didžiausiu parafininio vaško kiekiu, įtempių relaksacijos modulio kitimo rodiklis po 60 s esant -14 °C temperatūrai yra 0,004 mažesnis nei kelių bitumo 50/70_2 (atitinkamai 0,326 ir 0,330). Taip pat polimerais modifikuoto bitumo PMB 25/55-60_1, kuriame nustatytas didesnis parafininio vaško kiekis nei bitume PMB 25/55-60_2, įtempių relaksacijos modulio kitimo rodiklis po 60 s esant -14 °C temperatūrai yra 0,012 mažesnis nei bitumo PMB 25/55-60_1 (atitinkamai 0,311 ir 0,323).



42 pav. Bitumų įtempių relaksacijos modulio rodiklio po 60 s esant -14 °C temperatūrai priklausomybė nuo parafininio vaško kiekio

3.1.4. Natūraliai esančio parafininio vaško įtakos bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui interpretacija

Siekiant geriau įvertinti parafininio vaško kiekio poveikį bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui, apibendrinti atlikto tyrimo rezultatai pateikti 11 lentelėje. Šioje lentelėje pavaizduojama kokią poveikį (teigiamą, neigiamą ar neturi poveikio) bitumo reologinėms savybėms turi didėjantis parafininio vaško kiekis kelių bitumui 50/70 ir polimerais modifikuotam bitumui PMB 25/55-60. Lentelėje nepateikta parafininio vaško poveikis bitumo penetracijos ir minkštėjimo temperatūros savybėms, kadangi bitumo rūšis nustatoma pagal šias savybes (TRA BITUMAS 08/14).

11 lentelė. Didesnio parafininio vaško kiekio poveikis bitumo reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui

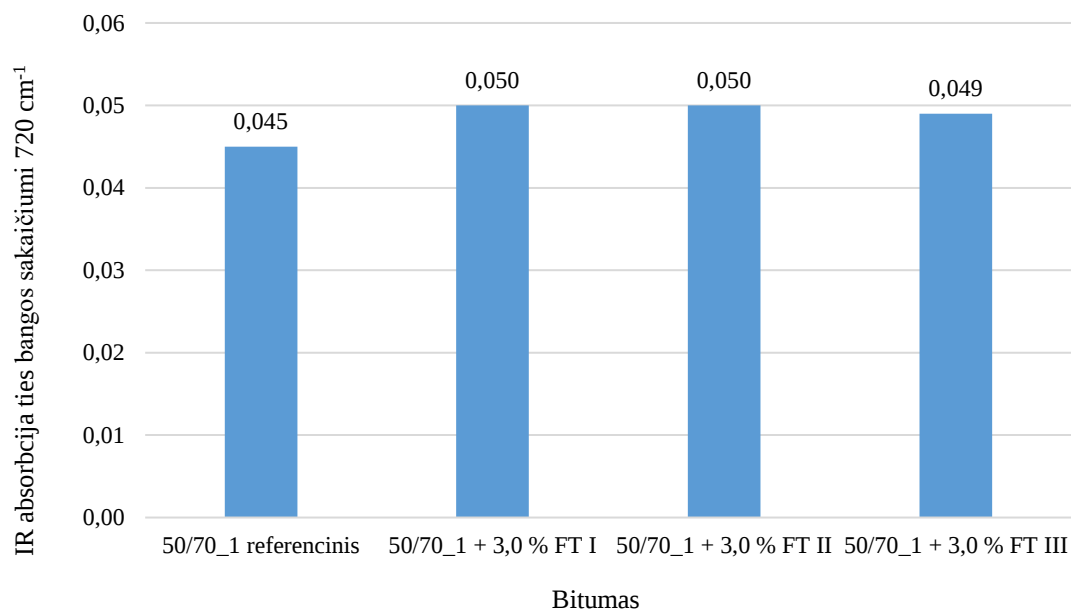
Reologinės savybės ir jautrumas šalčiui	Teigiamas poveikis		Neigiamas poveikis		Neturi poveikio	
	50/70	PMB 25/55-60	50/70	PMB 25/55-60	50/70	PMB 25/55-60
Klampa esant 135 °C		+			+	
Aukščiausia kritinė temperatūra (nesendintam bitumui)					+	+
Aukščiausia kritinė temperatūra (bitumui po trumpalaikio sendinimo)					+	+
Kritinė temperatūra, įvertinanti atsparumą nuovargiui (bitumui po ilgalaikio sendinimo)				+	+	
Vidutinės atsikūrusios deformacijos esant 60 °C ir įtempiui 0,1 kPa				+	+	
Vidutinės atsikūrusios deformacijos esant 60 °C ir įtempiui 3,2 kPa				+	+	
Vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis esant 60 °C ir įtempiui 0,1 kPa				+	+	

Vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis esant 60 °C ir įtempiui 3,2 kPa				+	+	
Bitumų įtempių relaksacijos modulis po 60 s esant -14 °C temperatūrai				+	+	
Bitumų įtempių relaksacijos modulio kitimo rodiklis po 60 s esant -14 °C temperatūrai				+	+	

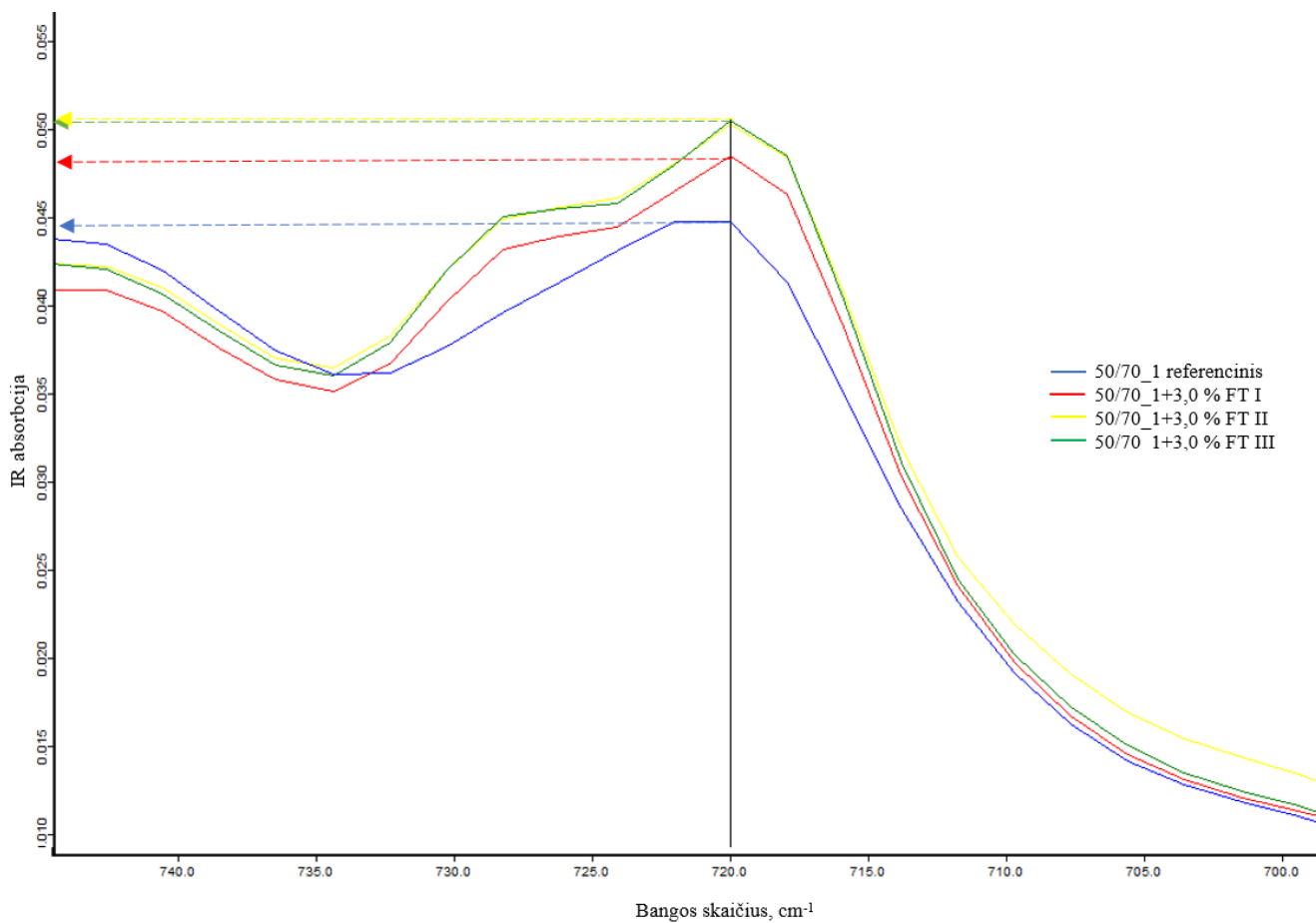
3.2. Pridėtinio parafininio vaško kiekio įtaka bitumo reologinėms savybėms

3.2.1. Bitumo cheminės savybės

I bitumą 50/70_1 buvo įdėtas vienodas kiekis (3,0 %), tačiau skirtingų rūšių pridėtinis parafininis vaškas (FT I, FT II, FT III). Parafininio vaško kiekis nustatytas su infraraudonųjų spindulių spektroskopija, taikant Furjė transformaciją. Iš 43, 44 paveikslų matyti, tarp modifikuotų pridėtinio parafininio vaško kiekio, bitumo IR absorbcijos vertės ties bangos skaičiumi 720 cm^{-1} (atitinkamai 0,050, 0,050 ir 0,049) yra praktiškai vienodos, tačiau lyginant su referenciniu bitumu 50/70_1, kurio IR absorbcijos vertė ties bangos skaičiumi 720 cm^{-1} nustatyta 0,045, pridėtinio parafininio vaško modifikuoto bitumo 50/70_1 IR absorbcija padidėjo daugiau nei 8,9 %. Taip pat 44 paveiksle matyti, kad ties bangos skaičiumi 728 cm^{-1} pridėtiniais parafiniais vaškais modifikuoto bitumo 50/70_1 atsiranda IR absorbcija, kuri atsiranda kristalizuojantis parafininiui vašku.

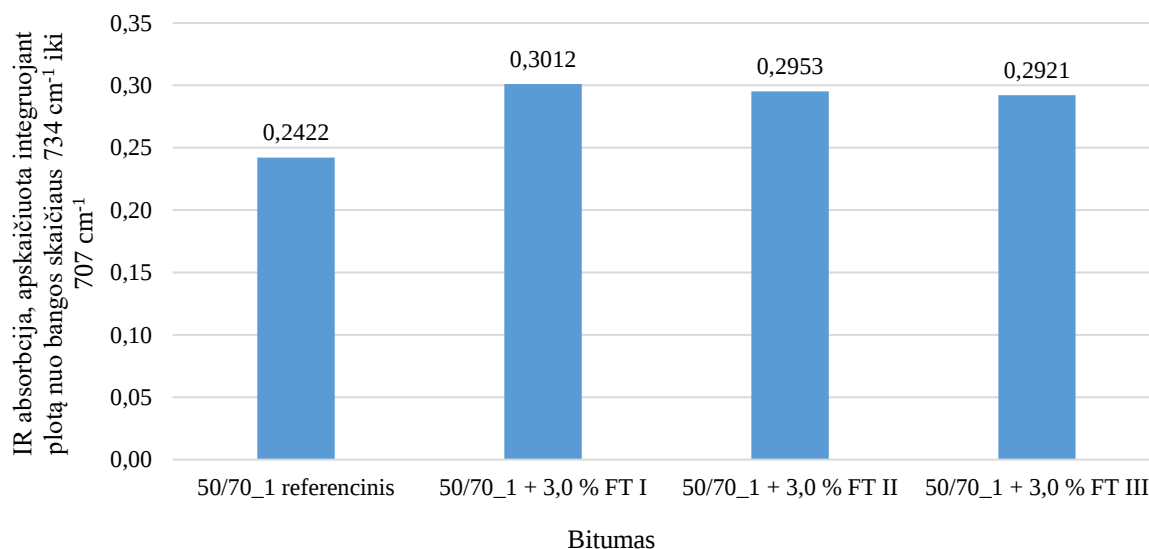


43 pav. Referencinio bitumo 50/70_1 ir pridėtiniu parafininu vašku modifikuoto bitumo 50/70_1 parafininio vaško kiekis ties bangos skaičiumi 720 cm⁻¹

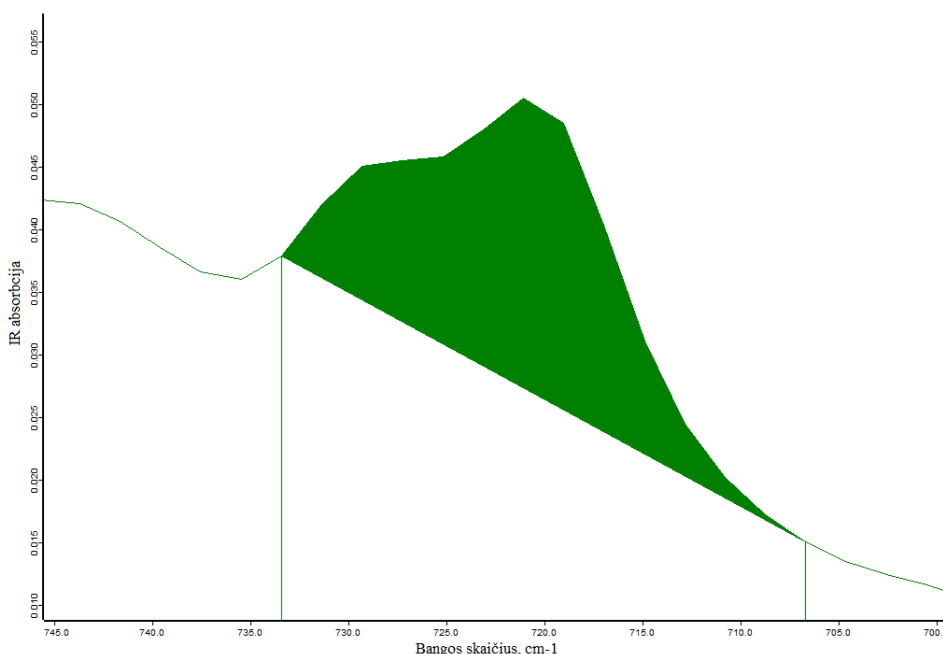


44 pav. Referencinio bitumo 50/70_1 ir pridėtiniu parafininu vašku modifikuoto bitumo 50/70_1 parafininio vaško kiekis ties bangos skaičiumi 720 cm⁻¹

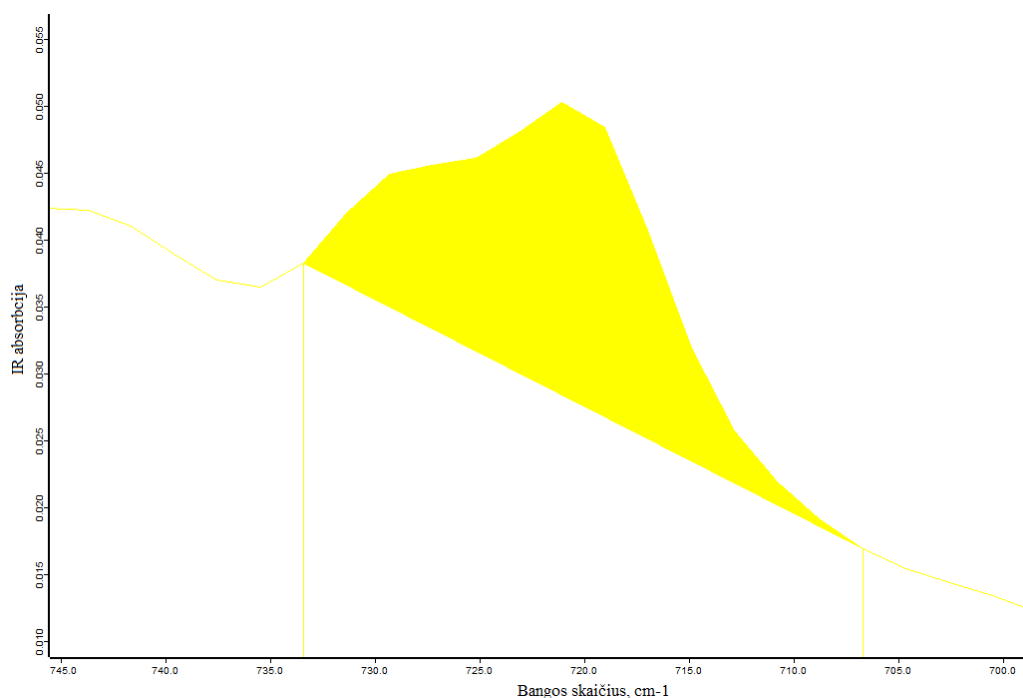
Iš 45 paveikslo matyti, kad modifikuoto pridėtiniais parafininiais vaškais (FT I, FT II ir FT III) bitumo 50/70_1 IR absorbcijos vertės, apskaičiuotos integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1} , nustatytos skirtingos (atitinkamai $0,3012\text{ cm}^{-1}$, $0,2953\text{ cm}^{-1}$ ir $0,2921\text{ cm}^{-1}$) (46, 47, 48 pav). Lyginant su referenciniu bitumu 50/70_1, kurio IR absorbcijos vertė, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1} yra $0,2422\text{ cm}^{-1}$, pridėtinio parafininio vašku modifikuoto bitumo 50/70_1 IR absorbcija padidėjo daugiau nei 20,6 %.



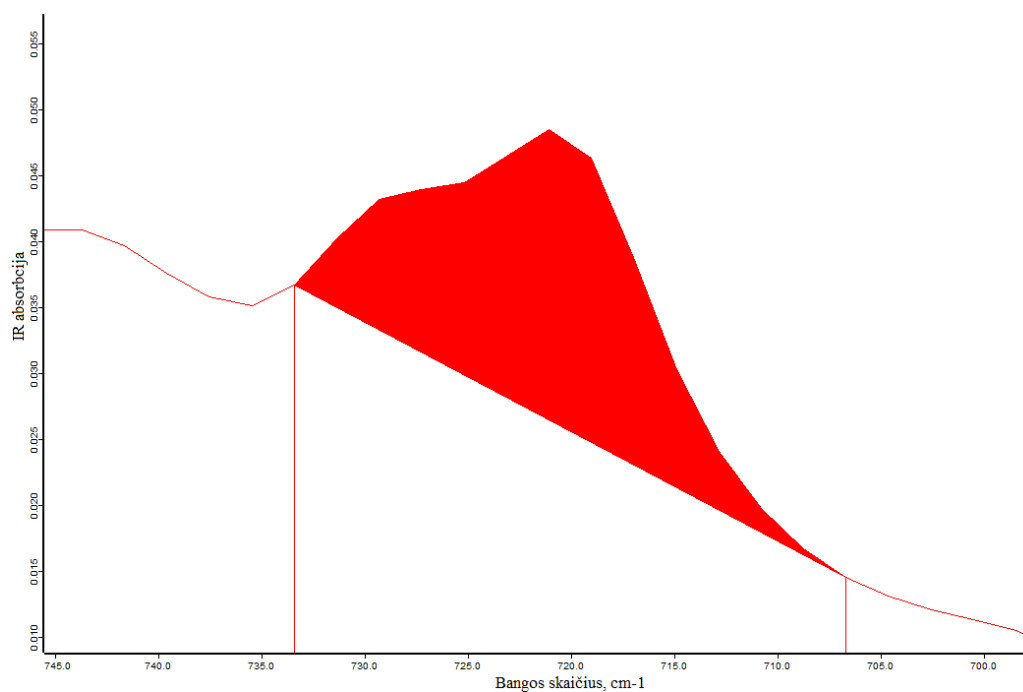
45 pav. Referencinio bitumo 50/70_1 ir pridėtinio parafininio vašku modifikuoto bitumo 50/70_1 parafininio vaško kiekis apskaičiuotas integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1}



46 pav. Parafininio vaško kiekis bitumo 50/70_1+3,0 % FT I pagal IR absorbciją, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1}



47 pav. Parafininio vaško kiekis bitumo 50/70_1+3,0 % FT II pagal IR absorbciją, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm⁻¹ iki 707 cm⁻¹



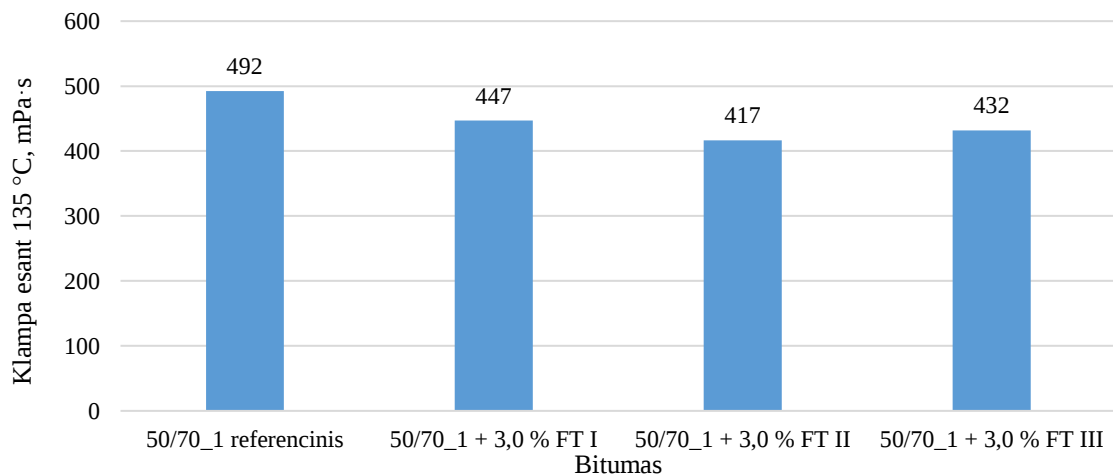
48 pav. Parafininio vaško kiekis bitumo 50/70_1+3,0 % FT III pagal IR absorbciją, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm⁻¹ iki 707 cm⁻¹

Apibendrinant modifikuoto bitumo 50/70_1 su 3,0 % pridėtiniais parafininiais vaškais (FT I, FT II ir FT III) nustatyta, kad didžiausias parafininis vaško kiekis yra bitume 50/70_1 + 3,0 % FT I (0,050 ir 0,3012 cm⁻¹), o mažiausias bitume 50/70_1 + 3,0 % FT III (0,049 ir 0,2921 cm⁻¹).

3.2.2. Bitumo reologinės savybės

Nustatant 3,0 % pridėtinio parafininio vaško įtaką bitumo 50/70_1 reologinėms savybėms, nustatyta klampa esant 135 °C ir atsparumas provėžoms pagal vidutines atsikūrusias deformacijas ir vidutinių liekamųjų deformacijų ir įtempių santykį esant 60 °C ir įtempiams 0,1 kPa ir 3,2 kPa.

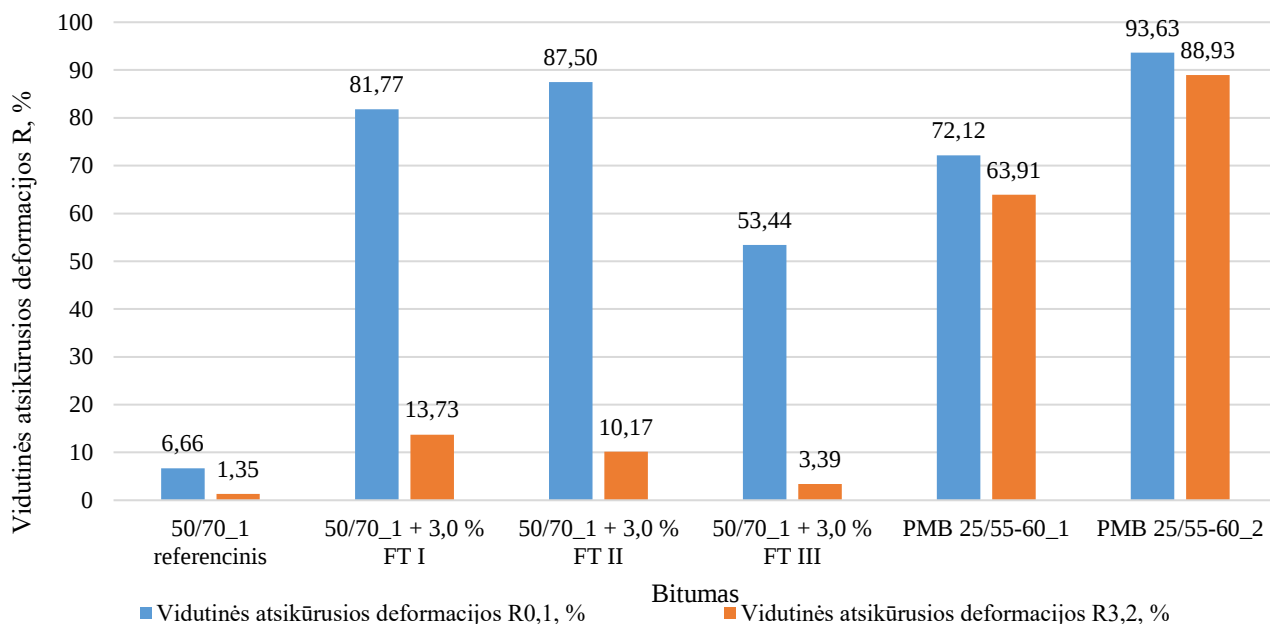
Iš 49 paveikslo matyti, kad mažiausia klampa esant 135 °C nustatyta modifikuoto bitumo 50/70_1 su pridėtinio parafininiu vašku FT II (417 mPa·s), o didžiausia su pridėtinio parafininiu vašku FT I (447 mPa·s). Lyginant su referenciniu bitumu, bitumo modifikuoto pridėtinio parafininiu vašku, klampa esant 135 °C sumažėjo nuo 9,1 % iki 15,2 %.



49 pav. Referencinio bitumo 50/70_1 ir pridėtinio parafininiu vašku modifikuoto bitumo 50/70_1 klampa esant 135 °C

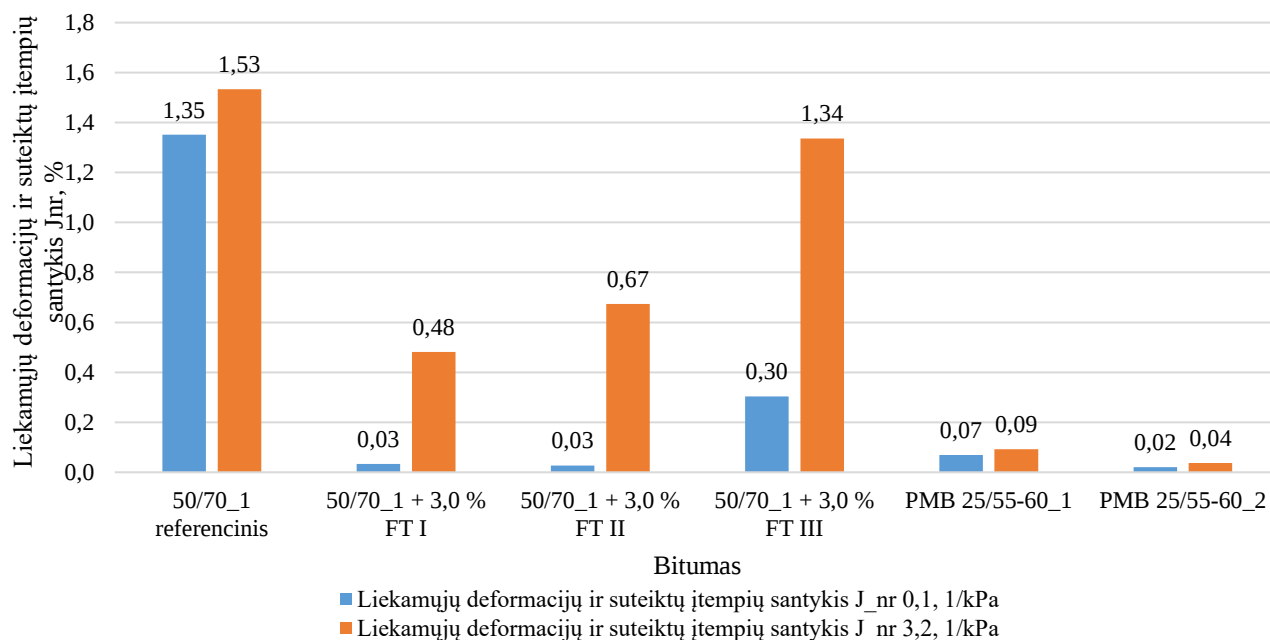
Iš 50 paveikslo matyti, kad bitumo 50/70_1 su pridėtinio parafininiu vašku vidutinės atsikūrios deformacijos esant 60 °C ir 0,1 kPa ir 3,2 kPa vertės padidėjo. Didžiausia vidutinės atsikūrios deformacijos esant 60 °C ir 0,1 kPa vertė nustatyta bitumo 50/70_1 + 3,0% FT II (87,50 %), o mažiausia 50/70_1 + 3,0% FT III (53,44 %). Lyginant su referenciniu bitumu 50/70_1 vidutinės atsikūrios deformacijos esant 60 °C ir 0,1 kPa vertės padidėjo daugiau nei 8 kartus. Didžiausia vidutinės atsikūrios deformacijos esant 60 °C ir 3,2 kPa vertė nustatyta bitumo 50/70_1 + 3,0% FT I (13,73 %), o mažiausia 50/70_1 + 3,0% FT III (3,39 %). Lyginant su referenciniu bitumu 50/70_1 vidutinės atsikūrios deformacijos esant 60 °C ir 3,2 kPa vertės padidėjo daugiau nei 2,5 kartus. Palyginus bitumo 50/70_1 su pridėtinio parafininiu vašku (3,0 %) vidutinės atsikūrusios deformacijos esant 60 °C ir įtempiams 0,1 kPa šių bitumų funkcionavimas yra panašus su polimerais modifikuoto bitumo PMB 25/55-60. Vis dėl to, pridėtinio parafininiu vašku modifikuoto bitumo 50/70_1 vidutinės

atsikūrusios deformacijos esant 60 °C ir įtempiams 3,2 kPa pridėtinis parafininis vaškas lėmė prastesnį funkcionavimą nei polimerais modifikuoto bitumo PMB 25/55-60.



50 pav. Referencinio bitumo 50/70_1, pridėtiniais parafininiais vaškais modifikuoto bitumo 50/70_1 ir polimerais modifikuotų bitumų vidutinės atsikūrusios deformacijos esant 60 °C temperatūrai ir įtempiais 0,1 kPa ir 3,2 kPa

Iš 51 paveikslo matyti, kad bitumo 50/70_1 su pridėtinio parafininiu vašku liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykių esant 60 °C ir 0,1 kPa ir 3,2 kPa vertės sumažėjo. Didžiausia liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykio esant 60 °C ir 0,1 kPa vertė nustatyta bitumo 50/70_1 + 3,0 % FT III (0,30 1/kPa), o mažiausios 50/70_1 + 3,0% FT I ir 50/70_1 + 3,0% FT II (0,03 1/kPa). Lyginant su referenciniu bitumu 50/70_1 liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykių esant 60 °C ir 0,1 kPa vertės sumažėjo daugiau nei 4,5 karto. Didžiausia liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykio esant 60 °C ir 3,2 kPa vertė nustatyta bitumo 50/70_1 + 3,0% FT III (1,34 1/kPa), o mažiausia 50/70_1 + 3,0% FT I (0,48 1/kPa). Lyginant su referenciniu bitumu 50/70_1 liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis esant 60 °C ir 3,2 kPa vertės sumažėjo daugiau nei 14,1 %. Palyginus bitumo 50/70_1 su pridėtinio parafininiu vašku FT I ir FT II (3,0 %) liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis esant 60 °C ir įtempiams 0,1 kPa šių bitumų funkcionavimas yra panašus su polimerais modifikuoto bitumo PMB 25/55-60. Vis dėl to, pridėtinio parafininiu vašku modifikuoto bitumo 50/70_1 liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis esant 60 °C ir įtempiams 3,2 kPa pridėtinis parafininis vaškas lėmė prastesnį funkcionavimą nei polimerais modifikuoto bitumo PMB 25/55-60.



51 pav. Referencinio bitumo 50/70_1, pridėtiniais parafininiais vaškais modifikuoto bitumo 50/70_1 ir polimerais modifikuotų bitumų vidutinės atsikūrusios deformacijos esant 60 °C temperatūrai ir įtempiais 0,1 kPa ir 3,2 kPa

3.3. Trečiojo skyriaus išvados

1. Išanalizavus infraraudonųjų spindulių spektroskopu taikant Furjė transformaciją gautus tiriamųjų bitumų spektrus nustatyta, kad vertinant parafininio vaško kiekį bitume pagal IR absorbciją ties bangos skaičiumi 720 cm^{-1} gali būti gaunamas skirtingas suvokimas apie bitume esantį parafininio vaško kiekį nei vertinant pagal IR absorbciją nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1} (šiam tyrime tą pačią IR absorbciją ties bangos skaičiumi 720 cm^{-1} turinčių bitumų IR absorbcija, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1} , skyrėsi apie 12 %). Todėl rekomenduojame IR absorbciją, apskaičiuotą integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1} , laikyti pagrindiniu rodikliu vertinant parafininio vaško kiekį bitume.

2. Nustatyta, kad pagal IR absorbciją, apskaičiuotą integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1} , tirtuosiuose kelių bitumuose 50/70 yra 2–12 % daugiau parafininio vaško nei polimerais modifikuotuose bitumuose PMB 25/55-60. Didžiausias parafininio vaško kiekis ($0,2422\text{ cm}^{-1}$) nustatytas tiriant bitumą 50/70, pagamintą A gamintojo (tiekėjo), o mažiausias ($0,2161\text{ cm}^{-1}$) – tiriant polimerais modifikuotą bitumą PMB 25/55-60, pagamintą C gamintojo (tiekėjo).

3. Palyginus bitumo komponentinės sudėties rezultatus su IR absorbcija, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1} , nustatyta, kad didėjant parafininio vaško kiekiui asfaltenu kiekis mažėja nepriklausomai nuo bitumo rūšies.

4. Išanalizavus parafininio vaško kiekio poveikį bitumo 50/70 reologinėms savybėms nustatyta, kad didesnis parafino kiekis neturi reikšmingo poveikio šios rūšies bitumo funkcionavimui išskyrus penetraciją. Infraraudonųjų spindulių IR absorbcijai, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1} , esant $0,2387\text{ cm}^{-1}$ penetracija nustatyta didesnė $64,6\text{ dmm}$, nei kai IR absorbcijos vertė yra $0,2422\text{ cm}^{-1}$, penetracija nustatyta $50,5\text{ dmm}$, t. y. bitumas su didesniu parafiniu vašku yra standesnis (kietesnis).

5. Tyrimo metu nustatyta, kad didesnis parafininio vaško kiekis neturi poveikio polimerais modifikuoto bitumo PMB 25/55-60 minkštėjimo temperatūrai ir aukščiausiai kritinei temperatūrai, tačiau turi reikšmingą neigiamą poveikį kritinei temperatūrai, įvertinančiai atsparumą nuovargiui, vidutinėms atsikūrusioms deformacijoms bei bitumo įtempių relaksacijos moduliui ir jo kitimo rodikliui. Dėl to, asfalto dangose, įrengtose su polimerais modifikuotu bitumu PMB 25/55-60, pasižyminčiu didesniu parafininio vaško kiekiu (pavyzdžiui su $0,2333\text{ cm}^{-1}$ infraraudonųjų spindulių IR absorbcija), turėtų būti stebimas didesnis nuovargio plyšių, provėžų bei temperatūrinių plyšių mastas nei asfalto dangose, įrengtose su tos pačios rūšies bitumu, bet pasižyminčiu mažesniu parafininio vaško kiekiu (pavyzdžiui, su $0,2161\text{ cm}^{-1}$ infraraudonųjų spindulių IR absorbcija). Tai būtina patikrinti vykdant tolimesnius mokslinius tyrimus.

6. Išanalizavus pridėtiniais parafininiais vaškais (3,0 %) modifikuoto bitumo 50/70_1 parafininio vaško kiekį infraraudonųjų spindulių spektroskopu, taikant Furjė transformaciją nustatyta, kad vertinant parafininio vaško kiekį bitume pagal IR absorbciją ties bangos skaičiumi 720 cm^{-1} parafininio vaško kiekis padidėjo daugiau nei 8,9 % lyginant su referenciniu bitumu, o vertinant pagal IR absorbciją, apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1} – 20,6 %. Taip pat nustatyta pridėtinio parafininio vaško bitume 50/70_1 kristalizacija ties bangos skaičiumi 728 cm^{-1} .

7. Išanalizavus pridėtiniais parafininiais vaškais (3,0 %) modifikuoto bitumo 50/70_1 klampą esant $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ nustatyta, kad lyginant su referenciniu bitumu 50/70_1 klampa sumažėjo daugiau nei 9,1 %, tai reiškia, kad pridėtiniai parafininiai vašakai sumažina asfalto mišinio maišymo ir klojimo temperatūrą.

8. Pridėtinio parafininio vašku (3,0 %) modifikuoto bitumo 50/70_1 vidutinės atsikūrusios deformacijos esant $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai, ir įtempiui $0,1\text{ kPa}$ padidėja daugiau nei 8 kartus, o įtempiui $3,2\text{ kPa}$ padidėja daugiau nei 2,5 karto, lyginant su referenciniu bitumu 50/70_1. Taip pat liekamųjų

deformacijų ir suteiktų įtempių santykis esant 60 °C temperatūrai ir įtempiui 0,1 kPa sumažėja daugiau nei 4,5 karto, o įtempiui 3,2 kPa sumažėja daugiau nei 0,12 karto. Tai parodo bitumo su prid4tiniu parafininiu vašku didesnę atsparumą provėžoms.

9. Palyginus bitumo 50/70_1 su pridėtinu parafininiu vašku (3,0 %) vidutines atsikūrusias deformacijas ir liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykį su polimerais modifikuoto bitumo PMB 25/55-60 rezultatais nustatyta, kad esant 0,1 kPa įtempiams šių bitumų funkcionavimas yra panašus, tačiau įtempius padidinus iki 3,2 kPa 3,0 % pridėtinio parafininio vaško pridėjimas lėmė prastesnę funkcionavimą nei PMB 25/55-60 be pridėtinio parafininio vaško.

BENDROSIOS IŠVADOS IR REKOMENDACIJOS

1. Atlikus literatūros analizę nustatyta, kad parafininis vaškas bitume gali būti tiek natūralus (liekana iš naftos), tiek pridėtinis. Bitume natūraliai esantis parafininis vaškas yra dviejų rūšių:

- makroparafininis vaškas;
- mikroparafininis vaškas ir (arba) amorfinis.

Pridėtinis parafininis vaškas visada yra makroparafininis vaškas, tačiau turi mikroparafininio vaško savybių (kristalizuojasi kaip mažos mikroskopinės adatos).

2. Siekiant apriboti makroparafininio vaško (liekanos iš naftos) neigiamą poveikį bitumo funkcionavimui, jo kiekis, nustatytas pagal standartų LST EN 12606-1 ir EN 12606-2 reikalavimus, atitinkamai neturi būti didesnis nei 2,2 % ir 4,5 %, o pridėtinio parafininio vaško, taikomo bitumo modifikavimui, kiekis neturi viršyti 3,0 %. Ribojant parafininio vaško kiekį visada reikia atsižvelgti į jo rūšį.

3. Remiantis kitų mokslininkų atliktais tyrimais nustatyta, kad parafininio vaško poveikis bitumo ir asfalto mišinio funkcionavimui priklauso nuo parafininio vaško rūšies (makroparafininiai ir mikroparafininiai vašakai ir (arba) amorfiniai vašakai) ir jo kiekio bitume. Neviršijus pridėtinio parafininio vaško kiekio, pridėtinis parafininis vaško kiekis pagerina bitumo atsparumą provėžų susidarymui, atsparumą temperatūriniams plyšiams ir sumažina asfalto mišinio maišymo ir klojimo temperatūrą.

4. Atlikus mokslo tiriamųjų darbų, susijusių su parafininio vaško kiekio nustatymo metodais, analizę, identifikuoti penki parafininio vaško kiekio nustatymo metodai:

- distiliavimo metodu pagal standarto LSTE EN 12606-1 reikalavimus;
- ekstrahavimo metodu pagal standarto EN 12606-2 reikalavimus,
- diferencinės skenavimo kalorimetrijos metodu,
- TLC-FID kartu taikant MEK metodą;
- bandymas su infraraudonųjų spindulių spektroskopija, taikant Furjė transformaciją.

Tačiau šiais metodais nustatomos skirtingos parafininio vaško rūšys, todėl gaunami skirtingi parafininio vaško kiekiai. Dėl šios priežasties vis dar nėra visuotinai pripažintos nuomonės dėl ribinio parafininio vaško kiekio, neturinčio neigiamo poveikio bitumo ir asfalto mišinio funkcionavimui.

5. Šiame tyrime tirtų bitumo rūšių IR absorbcija, ties bangos skaičiumi 720 cm^{-1} ir apskaičiuota integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1} , skyrėsi apie 12 %. Rekomenduojama IR absorbciją, apskaičiuotą integruojant plotą nuo bangos skaičiaus 734 cm^{-1} iki 707 cm^{-1} , laikyti

pagrindiniu rodikliu vertinant parafininio vaško kiekį bitume infraraudonųjų spindulių spektroskopu, taikant Furjė transformaciją.

6. Išanalizavus bitume parafininio vaško kiekio poveikį bitumo 50/70 reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui nustatyta, kad didesnis ($0,0035\text{ cm}^{-1}$) parafininio vaško kiekis (IR absorbcija) neturi reikšmingo poveikio bitumo 50/70 funkcionavimui, išskyrus penetraciją. Bitume, kuriame yra mažesnis parafininio vaško kiekis (IR absorbcijai) ($0,2387\text{ cm}^{-1}$), penetracija yra didesnė 64,6 dmm, lyginant su bitumu, kuriame parafininio vaško kiekis (IR absorbcija) yra didesnis $0,2422\text{ cm}^{-1}$, penetracija nustatyta mažesnė 50,5 dmm.

7. Išanalizavus parafininio vaško kiekio poveikį bitumo PMB 25/55-60 reologinėms savybėms ir jautrumo šalčiui nustatyta, kad didesnis parafininio vaško kiekis (IR absorbcija) neturi poveikio tik minkštėjimo temperatūrai ir aukščiausiai kritinei temperatūrai. Esant didesniai parafininio vaško kiekiui (IR absorbcijai) ($0,2333\text{ cm}^{-1}$) bitume kritinė temperatūra, įvertinanti nuovargį, nustatyta didesnė ($22,6\text{ }^{\circ}\text{C}$), lyginant su mažesniu parafininio vaško kiekiu turinčio bitumo ($0,2161\text{ cm}^{-1}$) ($12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Taip pat esant bitume didesniai parafininio vaško kiekiui (IR absorbcijai) vidutinės atsikūrusios deformacijos nustatytos mažesnės (esant 0,1 kPa įtempiui atitinkamai 72,1 %, 93,6 % ir esant 3,2 kPa įtempiui 63,9 % ir 88,9 %), vidutinių liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis padidėjo (atitinkamai esant 0,1 kPa įtempiui 0,07 1/kPa, 0,02 1/kPa ir esant 3,2 kPa įtempiui 0,09 1/kPa, 0,04 1/kPa), o bitumo įtempių relaksacijos modulis nustatytas didesnis (atitinkamai 75,8 kPa ir 24,5 kPa), o jo kitimo rodiklis mažesnis (atitinkamai 0,311 ir 0,323).

8. Nustatyta, kad pridėtinis parafininis vaškas (3,0 %) sumažina bitumo 50/70 klampą daugiau nei 9,1 % ir pagerina bitumo atsparumą provėžoms. Vidutinės atsikūrusios deformacijos esant $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai ir įtempiui 0,1 kPa vertės padidėja daugiau nei 8 kartus, o esant įtempiui 3,2 kPa padidėja daugiau nei 2,5 karto. Taip pat liekamųjų deformacijų ir suteiktų įtempių santykis esant $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrai ir įtempiui 0,1 kPa vertės sumažėja daugiau nei 4,5 karto, tačiau esant įtempiui 3,2 kPa neturi reikšmingo poveikio (sumažėjo daugiau nei 0,12 karto).

9. Siekiant geriau įvertinti natūralaus ir pridėtinio parafininio vaško įtaką bitumo funkcionavimui, rekomenduojama sukurti metodą parafininio vaško atpažįstamumui ir sudaryti duomenų bazę su gero funkcionavimo bitumo IR absorbcijų ribomis naudojant infraraudonųjų spindulių spektroskopiją, taikant Furjė transformaciją.

LITERATŪRA

AASHTO T315–20. „*Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR)*“.

AASHTO T 350–19. *Multiple Stress Creep Recover (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR)*“.

Baltrėnas, P., Vaišis, V. (2007). Naftos produktų sorbentai aplinkosaugoje. 163 p.

Baskent, E., Ozkul, M. H. (2020). Investigation of effect of bitumen chemical composition, elastomeric polymer and paraffin wax additives on the properties of bitumen by using response surface method, *Construction and Building Materials*, 234: 117414. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117414.

Canestrari, F., Graziani, A., Pannunzio, V., Bahia, H. U. (2013). Rheological properties of bitumi- nous binders with synthetic wax, *International Journal of Pavement Research and Technology*, 6(1), 15–21.

Deka, B., Sharma, R., Mandal, A., Mahto, V. (2018). Synthesis and evaluation of oleic acid based polymeric additive as pour point depressant to improve flow properties of Indian waxy crude oil, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 170(June): 105–111. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.06.053.

Edwards, Y. (2007). Rheological effects of commercial waxes and polyphosphoric acid in bitumen 160/220 – high and medium temperature performance, *Construction and Building Materials* 21: 1899–1908. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2006.07.012.

Edwards, Y. (2009). Influence of Waxes on Bitumen and Asphalt Concrete Mixture Performance. *KTH Architecture and the Built Environment*. DOI 10.1080/14680629.2009.9690197.

Edwards, Y., Isacsson, U. (2011). Wax in Bitumen Wax in Bitumen, *Road Materials and Pavement Design* 0629: 2164–7402. DOI: 10.1080/14680629.2005.9690009.

Edwards, Y., Redelius, P. (2003). Rheological Effects of Waxes in Bitumen, *Energy & Fuels* 17(3). DOI: 10.1021/ef020202b.

Edwards, Y., Tasdemir, Y., Isacsson, U. (2005). Influence of Commercial Waxes on Bitumen Aging, *Energy & Fuel* (3): 2519–2525. DOI: 10.1021/ef050166r.

EN 12606-2:2002 „Bitumen and bituminous binders – Determination of the paraffin wax content – Part 2: Method by extraction“.

Fazaeli, H., Behbahani, H., Amini, A. A., Rahmani, J., Yadollahi, G. (2012). High and Low Temperature Properties of FT-Paraffin-Modified Bitumen, *Materials Science and Engineering* DOI: 10.1155/2012/406791.

Gražulytė, J. (2019). Bitumo įtempių relaksacijos modulio taikymas asfalto dangų atsparumui temperatūriniais plyšiams vertinti *Daktaro disertacija*. Vilnius: Vilniaus Gedimino technikos universitetas.

Iwański, M., Mazurek, G. (2014). Structuring role of F-T synthetic wax in bitumen, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences* 62(3): 525–534. DOI: 10.2478/bpasts-2014-0057.

Iwański, M., Mrugała, J., Chomicz-Kowalska, A. (2017). Optimization of composition of asphalt concrete with synthetic wax modified foamed bitumen in scope of resistance to climatic conditions, *Procedia Engineering* 172: 409–416. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.02.008.

Lietuvos automobilių kelių direkcijos prie Susisiekimo ministerijos direktoriaus 2015-03-17 įsakymas Nr. V-86 „Dėl automobilių kelių bitumų ir polimerais modifikuotų bitumų techninių reikalavimų aprašo TRA BITUMAS 08/14 patvirtinimo“ (TAR, 2014-03-17, NR. 3158).

Liu, S. (2013). Study of physical and rheological properties of wax modified binders using classic and SHRP testing methods, *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences* 20(April): 132–138.

LST EN 12606-1:2015 „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Parafino kiekio nustatymas. 1 dalis. Distiliavimo metodas“.

LST EN 12607-1:2015 „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Atsparumo kietėjimui veikiant šilumai ir orui nustatymas. 1 dalis. RTFOT metodas“.

LST EN 13302:2018 „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Dinaminės klampos nustatymas naudojant sukų klampomatį“.

LST EN 1426:2015 „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Penetracijos adatos būdu nustatymas“.

LST EN 1427:2015 „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Minkštėjimo temperatūros nustatymas. Žiedo ir rutulio metodas“.

LST EN 14769:2012 „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Pagreitintas ilgalaikis sendinimas, naudojant slėginį sendinimo indą“.

LST EN 14770:2012 „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Kompleksinio šlyties modulio ir fazės kampo nustatymas. Dinaminis šlyties reometras“.

LST EN 16659:2016 „Bitumas ir bituminiai rišikliai. Valkšnumo ir atsikūrimo bandymas, veikiant kartoniniais įtempiais“.

- Lu, X., Redelius, P. (2007). Effect of bitumen wax on asphalt mixture performance, 21: 1961–1970. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2006.05.048.
- Lu, X., Kalman, B., Redelius, P. (2008). A new test method for determination of wax content in crude oils, residues and bitumens, 87: 1543–1551. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.08.019.
- Lu, X., Kalman, B., Redelius, P. (2008). A Simple Test Method For Determination Of Waxes In Crude Oils And Bitumen, : 1–12.
- Lu, X., Langton, M., Olofsson, P., Redelius, P. (2005). Wax morphology in bitumen. *Journal of Materials Science*, 40(8), 1893–1900. doi:10.1007/s10853-005-1208-4.
- Lu, X., Soenen, H., Redelius, P. (2004). Impact Of Bitumen Wax On Asphalt Performance – Low Performance – Low Temperature Cracking, *3rd Eurasphalt & Eurobitume Congress Vienna 2004*. DOI: 10.13140/2.1.3052.6722.
- Oner, J., Sengoz, B., Maidanova, N., Topal, A., Malkoc, G. (2016). Evaluation of rheological effects of waxes on bitumen from different sources, (June). DOI: 10.14311/EE.2016.086 .
- Paliukaitė, M. (2014). Bitumo savybių kitimo įtaka asfalto dangos funkcionavimui *Daktaro disertacija*. Vilnius: Vilniaus Gedimino technikos universitetas.
- Porto, M., Caputo, P., Loise, V., Eskandarsefat, S., Teltayev, B., Rossi, C. O. (2019). Bitumen and Bitumen Modification : A Review on Latest Advances *Applied sciences* DOI: 10.3390/app9040742
- Edwards, Y., Redelius, P. 2003. Rheological Effects of Waxes in Bitumen. *Energy & Fuels*. DOI: 10.1021/ef020202b.
- Rehan, M., Nizami, A., Taylan, O., Al-Sasi, B. O., Demirbas, A. (2016). Determination of wax content in crude oil, *Petroleum Science and Technology* 34(9): 799–804. DOI: 10.1080/10916466.2016.1169287.
- Samieadel, A., Fini, E. H. (2020). Interplay between wax and polyphosphoric acid and its effect on bitumen thermomechanical properties, *Construction and Building Materials* 243: 118194. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118194.
- Schmets, A. (2010). On the existence of wax-induced phase separation in bitumen, *International Journal of Pavement Engineering* ISSN: 8436. DOI: 10.1080/10298436.2010.488730 .
- Simnofske, D., Mollenhauer, K., Butz, T., Oelkers, C. (2016). Benefits of F-T wax based warm asphalt mixes for short-term binder aging and pavement durability *6th Eurasphalt & Eurobitume Congress*.

Soenen, H., Besamusca, J., Fischer, H. R., Poulikakos, L. D., Planche, J., Das, P. K., Chailleux, E. (2013). Laboratory investigation of bitumen based on round robin DSC and AFM tests *Materials and Structures* 47(7), 1205–1220. doi:10.1617/s11527-013-0123-4

Weigel, S., Stephan, D. (2018). Bitumen Characterization with Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Multivariate Evaluation : Prediction of Various Physical and Chemical Parameters, *Energy & Fuels* (32): 10439–10442. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b02096 .

Wong, W., Li, G. (2009). Analysis of the effect of wax content on bitumen under performance grade classification *Construction and Building Materials* 23(7): 2504–2510. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2009.02.030