

JAN KRÓL¹⁾

NOWA METODA ANALIZY MIKROSTRUKTURY ASFALTÓW MODYFIKOWANYCH POLIMERAMI²⁾

STRESZCZENIE. W artykule przedstawiono założenia opracowanej przez autora nowej metody oceny mikrostruktury asfaltów modyfikowanych polimerami. Przedstawiono właściwości mikrostruktury polimeroasfaltów i czynniki wpływające na kształtowanie układów polimerowo-asfaltowych. Omówiono dwie metody oceny mikrostruktury asfaltów modyfikowanych polimerami: metodę jakościową wykorzystującą do oceny obrazy wzorcowe oraz metodę ilościową, w której stosuje się matematyczny opis cząstek polimeru rozproszonych w asfalcie. W artykule omówiono procesy przekształceń stosowane do zarejestrowanych obrazów, które ułatwiają wyodrębnienie cząstek fazy polimerowej z matrycy asfaltowej. Do opisu mikrostruktury asfaltów modyfikowanych polimerami, wykorzystano obrazy z mikroskopu fluorescencyjnego w połączeniu z komputerową analizą obrazu, która pozwala na zautomatyzowaną ocenę dużej ilości obrazów oraz eliminuje czynnik autosugestii podczas analizy.

1. WPROWADZENIE

Wzrastające natężenie ruchu samochodowego, zwiększające się obciążenie osi samochodowych oraz wzrastające wymagania użytkowników dróg stawiają przed drogownictwem konieczność modernizacji istniejącej sieci drogowej i budowy nowych dróg spełniających podwyższone standardy. Nawierzchnie asfaltowe stanowią około

¹⁾ dr inż. – Katedra Inżynierii Materiałów Budowlanych, Wydział Inżynierii Lądowej, Politechnika Warszawska

²⁾ pracę wykonano w ramach projektu badawczego N506 003 32/0353

95 % dróg o utwardzonej nawierzchni oraz w zależności od regionu i lokalnych warunków stanowią 60 - 70 % nawierzchni autostrad. Budowa trwałych asfaltowych nawierzchni drogowych dla ruchu ciężkiego coraz częściej wymaga stosowania wysokiej jakości asfaltów modyfikowanych polimerami o rozszerzonym zakresie lepkości sprężystości, podwyższonej sztywności w wysokich temperaturach eksploatacyjnych oraz zwiększonej plastyczności w zakresie temperatur ujemnych.

Powszechnie znany jest korzystny wpływ modyfikacji asfaltów polimerami, które tworzą z asfaltem dyspersyjny układ polimerowo-asfaltowy [1]. Obserwuje się dużą różnorodność polimeroasfaltów pochodzących z poszczególnych partii produkcyjnych i od różnych producentów, która jest wynikiem stosowania różnych asfaltów i polimerów o różnym stopniu kompatybilności [2]. Modyfikacja asfaltów polimerami wymaga, aby mikrostruktura polimeroasfaltów była jednorodna i niezmienna w czasie. Niezmiennosc właściwości reologicznych można łączyć ze stałością struktury wewnętrznej polimeroasfaltu, którą możemy ocenić stosując zaawansowane techniki pomiarowe np. mikroskop fluorescencyjny i analizę obrazu [3, 4].

Autor opracował metodę oceny mikrostruktury asfaltów modyfikowanych polimerami wykorzystując podstawowe założenia stereologii. Opis stereologiczny umożliwia scharakteryzowanie mikrostruktury asfaltów modyfikowanych w sposób matematyczny, poprzez geometryczny opis jednostek strukturalnych. Taki sposób opisu materiału nazywa się analizą ilościową, która pozwala w wymierny sposób porównać mikrostrukturę materiału z jego właściwościami. Do opisu mikrostruktury asfaltów modyfikowanych polimerami wykorzystano mikroskop fluorescencyjny i metodę komputerowej analizy obrazu, która pozwala na zautomatyzowaną ocenę dużej ilości obrazów oraz eliminuje czynnik autosugestii podczas analizy.

2. MIKROSTRUKTURA MODYFIKOWANYCH LEPISZCZY ASFALTOWYCH

W literaturze można spotkać dwa określenia stosowane przy wizualnej ocenie mikrostruktury i jednorodności polimeroasfaltów. W literaturze anglojęzycznej najczęściej stosowanymi terminami są *morphology* tj. morfologia lub *microstructure* tj. mikrostruktura. Terminy te znajdują zastosowanie przy wizualnej charakterystyce układów wytworzonych przez wzajemne oddziaływanie polimeru z asfaltem, a ich charakter zależy od materiałów użytych podczas modyfikacji, składu grupowego asfaltu, właściwości polimeru i jego zawartości oraz zastosowanej technologii modyfikacji.

Do opisu mikrostruktury asfaltów modyfikowanych i określenia relacji pomiędzy mikrostrukturą i właściwościami reologicznymi można zastosować różne techniki mikroskopowe. Do opisu mikrostruktury i homogeniczności układu w skali laboratoryjnej i przemysłowej najczęściej stosuje się mikroskop optyczny z przystawką fluorescencyjną. Takie samo zastosowanie mogą pełnić w skali badawczo-laboratoryjnej mikroskopy skaningowe (CLSM), elektronowe o obniżonej temperaturze obserwacji (ESEM) i działające w podczerwieni. Zalecanymi technikami badawczymi do obserwacji mikrostruktury polimeroasfaltów są mikroskopy optyczne

z obiektami o dużej odległości roboczej oraz mikroskopy elektronowe umożliwiające badania w ujemnych temperaturach używane głównie w biomedycynie i inżynierii materiałowej [5, 6].

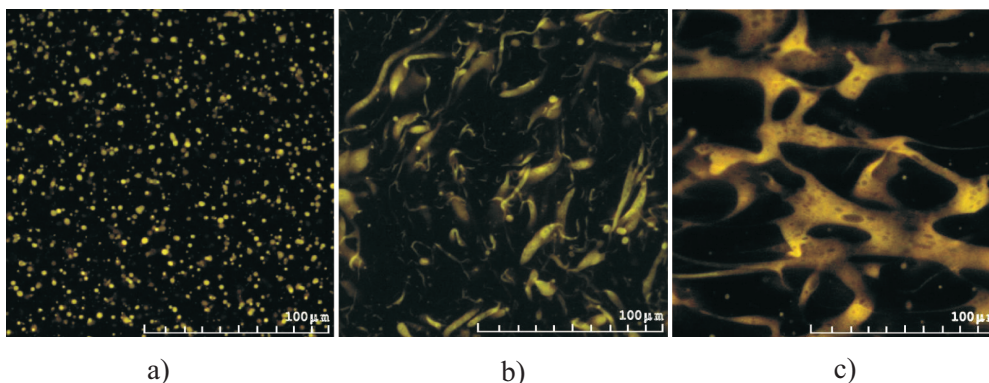
Przy wizualnej ocenie dyspersji polimeru w lepiszczu asfaltowym pod mikroskopem fluorescencyjnym z jednoczesnym oświetleniem próbki światłem ultrafioletowym nie określa się szczegółowych wymagań dotyczących powiększenia, które może zawierać się w przedziale od 25 do 500 razy. Z przeprowadzonych badań wynika, że obserwacje większości struktur można prowadzić przy 100 lub 200-krotnym powiększeniu. Dla bardzo kompatybilnych układów polimerowo-asfaltowych o dużym stopniu zdyspergowania polimeru korzystne może być prowadzenie obserwacji przy powiększeniu 400-krotnym.

Metoda wizualnej oceny zdyspergowania polimeru w polimeroasfalcie wykorzystuje zjawisko różnego wzbudzenia fluorescencyjnego (iluminacji) materiałów oświetlonych światłem ultrafioletowym. Zgodnie z prawem Stokesa światło wzbudzone będzie miało większą długość fal niż światło wzbudzające, w skutek czego filtr dzielnika światła skutecznie rozdziela te dwa światła, odbijając światło wzbudzające, a przepuszczając tylko światło wzbudzone. W wyniku oświetlania próbki asfaltu modyfikowanego światłem UV z zastosowaniem filtrów optycznych zauważalna jest różnica w świeceniu fazy polimerowej i asfaltowej. Fazę polimerową można obserwować w kolorze jasnożółtym lub złotym natomiast fazę asfaltową w kolorze czarnym lub ciemnobrązowym [7 - 11].

Podczas obserwacji mikrostruktury pod mikroskopem optycznym przy niskim stopniu modyfikacji polimerem można obserwować w asfalcie modyfikowanym niewielkie sferyczne cząstki spęczniałego polimeru równomiernie rozproszone (układ dyspersyjny) w ciągłej fazie asfaltowej. Wraz ze wzrostem zawartości polimeru w asfalcie można zaobserwować pojawienie się układu odwróconego o ciągłej fazie polimerowej. Nie istnieje jednoznaczna zależność pomiędzy zawartością polimeru, a pojawieniem się ciągłej fazy, ponieważ jest to uzależnione od asfaltu wyjściowego i typu polimeru. Natomiast w wielu przypadkach daje się obserwować powstawanie ciągłej fazy polimerowej już przy ilości 6 % polimeru SBS (styren-butadien-styren) [12] lub 5 - 6 % polimeru SEBS (styren-etylobutylen-styren) [13, 14] (rys. 1). Polimery o większej masie cząsteczkowej tworzą w asfalcie układy rozproszone o większej średnicy w porównaniu do polimerów o mniejszej masie cząsteczkowej. Jest to spowodowane gorszą rozpuszczalnością w asfalcie polimerów o wyższej masie cząsteczkowej [15].

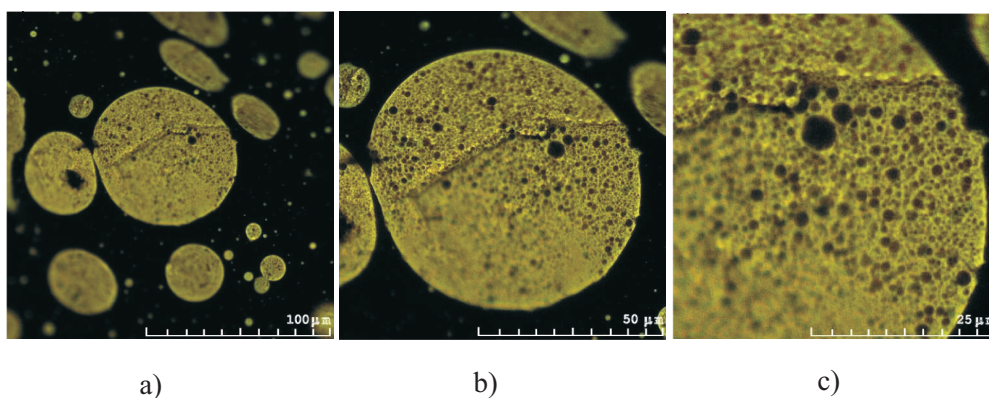
Obserwacja mikrostruktury polimeroasfaltów w mikroskopie elektronowym pozwala na obserwację mikrostruktury w większym powiększeniu. Przy powiększeniu większym niż 1000× można zaobserwować wewnętrzną budowę cząstki polimeru o charakterystycznym układzie przypominającym „plaster miodu”. W powiększeniu tym ujawnia się wewnętrzna budowa „plastra miodu” złożonego z małych cząsteczek polimeru o średnicy 10 nm. Przy takim powiększeniu zauważalne są również pojedyncze cząsteczki polimeru równomiernie rozproszone w matrycy asfaltowej [16].

Kuliste cząstki polimeru o budowie „plastra miodu” częściej występują w mieszaninach fizycznych niż układach usieciowanych, co można łączyć z rozpuszczalnością polimeru w asfalcie. Badania nad budową cząstek polimeru wykazały, że wewnętrzne przestrzenie w „plastrze miodu” zawierają związki aromatyczne, które pełnią zasadniczą rolę w procesie rozpuszczania i pęcznienia polimeru [16] (rys. 2).



Rys.1. Obrazy mikrostruktury asfaltów modyfikowanego polimerem SBS zarejestrowane w mikroskopie fluorescencyjnym: a) asfalt modyfikowany 3 % SBS, b) asfalt modyfikowany 6% SBS, c) asfalt modyfikowany 9 % SBS

Fig.1. Microstructure of SBS polymer modified bitumen obtained from fluorescent microscope: a) bitumen modified 3 % SBS, b) bitumen modified 6 % SBS, c) bitumen modified 9 % SBS



Rys.2. Obraz mikrostruktury o charakterystycznej budowie „plastra miodu” asfaltu modyfikowanego polimerem SBS o słabej rozpuszczalności zarejestrowany w mikroskopie fluorescencyjnym: a), b), c) kolejne powiększenia

Fig.2. “Honeycomb” type microstructure from fluorescent microscope of bitumen modified by pure blending SBS polymer: a), b), c) following magnifications

Charakter mikrostruktury modyfikowanych lepiszczy asfaltowych obserwowany przy pomocy mikroskopu optycznego zależy w dużym stopniu od temperatury obserwacji i temperatury materiału. Próbką polimeroasfaltu w temperaturze otoczenia charakteryzuje się zdecydowanie odmienną mikrostrukturą w porównaniu do mikrostruktury zarejestrowanej w wysokiej temperaturze. Różnice w zarejestrowanych obrazach mikrostruktur mogą być skutkiem różnic w strukturze samego polimeru i różnego stopnia oddziaływania molekularnego pomiędzy polimerem i asfaltem. Zachowanie odpowiedniej proporcji obu faz i ich przestrzenny układ w skali mikrostrukturalnej może wywierać wpływ na właściwości reologiczne polimeroasfaltów [13].

Na podstawie obserwacji morfologicznych i oceny właściwości reologicznych polimeroasfaltów można stwierdzić, że w układach dyspersyjnych gdzie asfalt stanowi fazę ciągłą, o właściwościach polimeroasfaltu w dużej mierze decydują właściwości reologiczne fazy asfaltowej. Przy układach odwróconych gdzie fazę ciągłą stanowi polimer w postaci przestrzennej sieci, właściwości polimeroasfaltu są określone właściwościami spęczniałej fazy polimerowej i temperaturą zeszklenia polimeru [17, 18]. Dla asfaltów modyfikowanych o ciągłej fazie polimerowej obserwuje się wzrost wartości zespolonego modułu sztywności i temperatury mięknięcia wg PiK , natomiast dla polimeroasfaltów, w których obserwuje się dyspersyjne rozproszenie cząstek polimeru w matrycy asfaltowej wartości właściwości reologicznych są niższe. Różnice w zachowaniu się polimeroasfaltów łączy się z charakterem obrazu mikrostruktury, która najczęściej uzależniona jest od stopnia modyfikacji asfaltu [19].

Powszechnie przyjęto twierdzenie, że poprawna modyfikacja to taka w efekcie, której zostały poprawione właściwości reologiczne asfaltu, a mikrostruktura jest stabilna w czasie. Podczas procesu modyfikacji dąży się do uzyskania możliwie jednorodnych mieszanin polimero-asfaltowych. Przyjmuje się, że im lepiej zdyspergowany polimer w asfalcie tym mieszanina jest bardziej odporna na segregację. Twierdzenie to stanowi warunek konieczny, lecz niewystarczający trwałej modyfikacji. Istnieje możliwość uzyskania identycznych mikrostruktur z różnymi polimerami lub z różną zawartością polimeru, co nie stanowi gwarancji identycznego zachowania się polimeroasfaltów w czasie, w warunkach wysokiej temperatury [20].

Modyfikacja asfaltów zmienną zawartością polimeru SBS powoduje wytworzenie w polimeroasfalcie układów mikrostrukturalnych o zróżnicowanym charakterze. Ocena mikrostruktury najczęściej wykonuje się w sposób jakościowy podając w sposób opisowy informację o rozproszeniu cząstek polimeru. Za korzystniejsze przyjmuje się polimeroasfalty tworzące mikrostrukturę o drobniejszych cząsteczkach. Lepsze rozproszenie i ujednorodnienie związane jest ze składem grupowym asfaltu wyjściowego. Asfalt wyjściowy o większej zawartości składników aromatycznych i mniejszej zawartości asfaltenów charakteryzuje się lepszą kompatybilnością i bardziej jednorodną mikrostrukturą [21]. Odmiennie doświadczenia dotyczą stosowania jako modyfikatora polimeru SEBS. W ocenie wizualnej przy zróżnicowanym stopniu modyfikacji nie występują różnice w charakterze mikrostruktury, zwłaszcza w końcowym etapie procesu modyfikacji. Podczas składowania polimeroasfaltu na gorąco

w dłuższym okresie czasu zauważalny jest stopniowy wzrost wielkości cząstek polimeru przy stopniu modyfikacji powyżej 5 %. Początkowy brak różnic i dalsze zmiany wynikające ze stabilności koloidalnej powodują ograniczenia w możliwości interpretacji wyników i nie pozwalają jednoznacznie wnioskować o stabilności układu. Z obserwacji mikrostruktury polimeroasfaltów modyfikowanych SEBS wynika, że układy dyspersyjne cząstek polimeru o kulistym kształcie są charakterystyczne dla układów o ograniczonej mieszalności, a siły oddziaływania międzyfazowego w takich układach są bardzo małe [14].

Wraz ze wzrostem zawartości polimeru w asfalcie, najczęściej obserwuje się przejście z układu rozproszonego, przez układ o wzajemnie przenikających się fazach do układu odwróconego gdzie fazę ciągłą stanowi polimer. Przy trudno rozpuszczających się w asfalcie polimerach wraz ze wzrostem jego zawartości może nie wytworzyć się ciągła faza polimerowa, a polimer o wysokim stopniu zdyspergowania może działać jak wypełniacz [22].

Do oceny jednorodności lepiszczy modyfikowanych polimerem najczęściej wykorzystuje się mikroskop fluorescencyjny. Badania morfologiczne stanowią podstawę identyfikacji procesów zachodzących zarówno w trakcie modyfikacji i składowania lepiszcza jak i podczas badań naukowych. Pozwalają na ocenę złożonego procesu degradacji polimeru w polimeroasfalcie przy jednoczesnym uwzględnieniu procesów zachodzących w fazie asfaltowej [23]. We wszystkich pracach przeważają analizy opisowe opierające się na doświadczeniu własnym badacza i na danych z literatury. Ten typ oceny określa się mianem analizy jakościowej.

Na podstawie obserwacji mikrostruktury, podejmuje się próby opisu relacji zachodzących pomiędzy mikrostrukturą polimeroasfaltu a procesem modyfikacji. W sposób opisowy koreluje się otrzymanie usieciowanej stabilnej mikrostruktury z asfaltem wyjściowym typu żel oraz niestabilnej mikrostruktury o małym stopniu zdyspergowania polimeru z wyjściowym asfaltem typu zol [24].

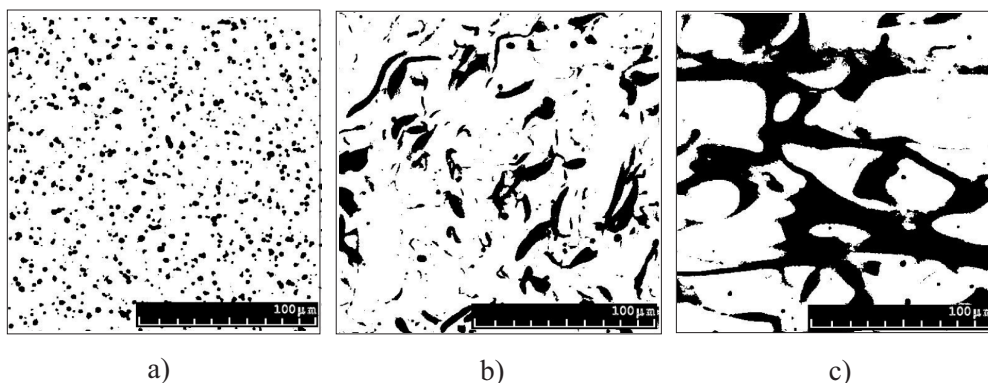
Proces modyfikacji asfaltu polimerem przebiega często w obecności innych dodatków chemicznych np. kwasu polifosforowego. Z obserwacji pod mikroskopem fluorescencyjnym wynika, że ciągła matryca asfaltowo-kwasowa daje obraz o kolorze żółto-brązowym w porównaniu do czystego asfaltu o kolorze ciemnobrązowym do czarnego. Polimer rozproszony w matrycy asfaltowej daje się obserwować jako jasno żółta faza rozproszona o różnym stopniu zdyspergowania.

Innym dodatkiem poprawiającym jednorodność i stopień rozdrobnienia polimeru SBS w matrycy asfaltowej jest dodatek siarki. Jako dodatek sieciujący, siarka (5 %) poprawia stabilność termiczną mieszaniny. Lepiszczka bez dodatku siarki wykazują brak stabilności koloidalnej w teście tubowym, co znajduje potwierdzenie podczas wizualnej oceny mikrostruktury. Faza polimerowa o charakterze rozproszonych skupisk polimeru w fazie asfaltowej w funkcji czasu wykazuje tendencję do grupowania się i separacji. Efekt ten nie występuje przy lepiszczach z dodatkiem siarki. Lepiszczka te po czasie mieszania 1h wykazują bardzo dobre ujednorodnienie bez widocznej tendencji do separacji cząstek polimeru [25].

Techniki obserwacji mikroskopowych można również zastosować do oceny jednorodności mikrostruktury asfaltów modyfikowanych miazgą gumową. Przy takiej modyfikacji, obserwacji poddaje się fazę rozproszoną gumy, pęczniejącą pod wpływem lżejszych frakcji asfaltowych. Przy pomocy jakościowej analizy obrazów można zarejestrować zmiany kształtu cząstek miazgi gumowej, co znajduje zastosowanie w ocenie jednorodności lepiscza, ocenie zachodzących procesów pęcznienia i stabilności termicznej w czasie składowania [26].

Badania mikrostruktury wykonane przez autora wykazały, że przy zróżnicowanym stopniu modyfikacji nie można analizować porównawczo kształtu ziaren lub układu sieci fazy polimerowej. W takim przypadku, zasadne jest przeprowadzenie analizy ilościowej pola powierzchni spęczniałego polimeru w lepisczu. Na podstawie obliczeń pola powierzchni metodą analizy obrazu, jakie zajmuje polimer w stosunku do całkowitej powierzchni próbki, obserwuje się znaczną różnicą pomiędzy spęczniałym polimerem i polimerem wprowadzonym do lepiscza [17].

Na rysunku 3 pokazano obrazy, uzyskane przy pomocy programu do komputerowej analizy obrazu, przedstawiające wyodrębnioną fazę polimerową z asfaltu modyfikowanego zmienną ilością polimeru SBS.

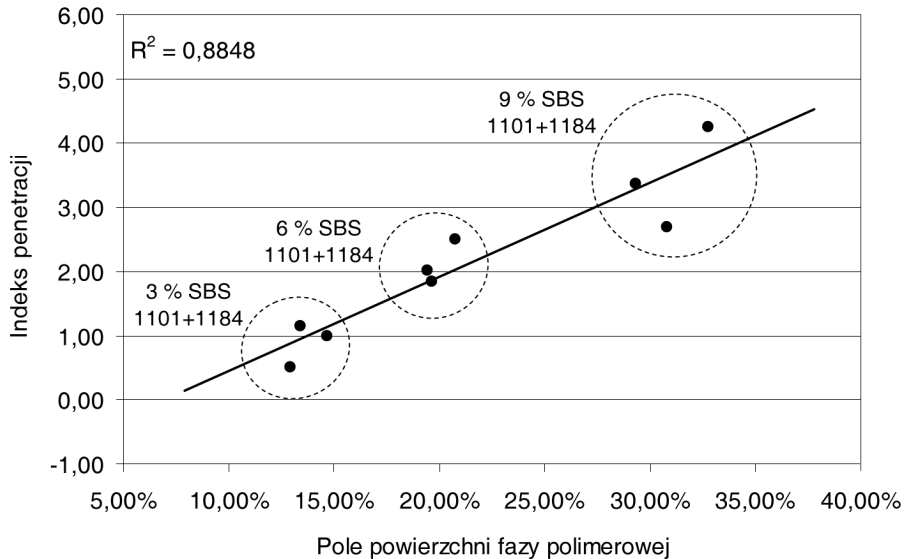


Rys.3. Obrazy wyodrębnionej fazy polimerowej z asfaltu modyfikowanego dodatkiem polimeru SBS: a) asfalt modyfikowany 3 % SBS, b) asfalt modyfikowany 6 % SBS, c) asfalt modyfikowany 9 % SBS

Fig.3. Polymer phase separated from bitumen modified different amount of SBS polymer: a) bitumen modified 3 % SBS, b) bitumen modified 6 % SBS, c) bitumen modified 9 % SBS

Na podstawie obserwacji mikrostruktury można zauważyć, że wraz ze wzrostem stopnia modyfikacji w polimeroasfaltach wzrasta stopień nieuporządkowania w układzie mikrostrukturalnym. Przypuszcza się, że ma to związek z kompatybilnością asfaltu z polimerem. W skali mikrostruktury asfalt i elastomer tworzą układ dwufazowy złożony z fazy bogatej w polimer absorbującej część maltenów oraz fazy bogatej

w asfaltach i inne składniki nie zaabsorbowane przez polimer [27, 28]. Badania potwierdziły, że kopolimer SBS może absorbować składniki asfaltu aż do około 9-krotności swojej objętości, lecz ta zdolność absorpcji zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia polimeru [29, 30]. Badania prowadzone przez autora w Politechnice Warszawskiej wykazały, że w lepiszczach modyfikowanych mieszaninami polimerów SBS następuje wzrost wartości indeksów penetracji wraz ze wzrostem stopnia modyfikacji, wyrażonym jako pole powierzchni fazy polimerowej (rys. 4).



Rys.4. Wartość indeksu penetracji w funkcji pola powierzchni spęczniałej fazy polimerowej w lepiszczach modyfikowanych polimerem SBS 1101 i SBS 1184 [31]

Fig.4. Penetration index vs. area of swollen polymer phase for bitumen modified by polymer SBS 1101 and SBS 1184 mixtures [31]

Na rysunku 4 punkty znajdujące się w obszarach ograniczonych linią przerywaną oznaczają wartości indeksu penetracji lepiszczy przed starzeniem, po starzeniu technologicznym i starzeniu eksploatacyjnym. Modyfikacja przeprowadzona z zastosowaniem mieszaniny polimerów wykazuje brak znacznych zmian w wartościach indeksów penetracji w wyniku procesów starzenia przy danym stopniu modyfikacji. Jest to związane z niezmiennym udziałem fazy polimerowej w lepiszczu i stałym układem mikrostrukturalnym. Na podstawie analizy właściwości lepkosprężystych w funkcji objętości fazy polimerowej ze zmiennym stopniem modyfikacji (3, 6, 9 %) można wnioskować o stopniu kompatybilności układu: polimer–asfalt [31].

3. BADANIA MIKROSTRUKTURY POLIMEROASFALTÓW

3.1. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

W wyniku prowadzonych prac badaniom poddano trzy rodzaje polimeroasfaltów produkowanych przemysłowo: 30B, 80B i 80C od trzech krajowych producentów.

Próbkę asfaltu modyfikowanego ogrzewano przez 30 min. do temperatury 180 °C i ujednorodniono mieszając szklaną bagietką około 1 - 3 min. Szkiełka mikroskopowe ogrzewano w suszarce laboratoryjnej do tej samej temperatury, co lepiszcza. Za pomocą szklanej bagietki umieszczano dwie oddzielne krople lepiszcza na szkiełku. Każdą kroplę przykrywano szkiełkiem nakrywkowym otrzymując preparat o średnicy około 20 mm i grubości nie mniej niż 0,5 mm i nie więcej niż 1,5 mm. Tak przygotowany preparat umieszczano w temperaturze pokojowej do ostygnięcia. Procedurę przygotowania preparatów przeprowadzano w tym samym czasie, co przygotowanie próbek do badań reologicznych w celu uniknięcia powtórnego rozgrzewania lepiszcza.

Preparat umieszczano na stoliku mikroskopu tak, aby środek preparatu znajdował się pod obiektywem. Na podstawie wstępnych obserwacji, doświadczalnie dobrano powiększenie obiektywu, uwzględniając średni rozmiar obserwowanych cząstek polimeru. W badaniach zastosowano obiektyw Nikon CFI Plan Fluor 20x, który pozwala prowadzić obserwacje z 200-krotnym powiększeniem. Obserwację przeprowadzono kolejno na dwóch preparatach przygotowanych jednocześnie z tej samej próbki lepiszcza, w 5 do 10 miejscach preparatu. Kolejne obserwowane obrazy były rejestrowane przy pomocy kamery cyfrowej Nikon DS-5M-L1 o wysokiej rozdzielczości 5 mln dpi. Kamera wraz z układem optycznym została wyskalowana w sposób umożliwiający późniejsze przetwarzanie obrazu w jednostkach metrycznych. Przyjęto zasadę akwizycji zdjęć na planie krzyża, po jednym zdjęciu w środku preparatu i cztery zdjęcia równo oddalone od środka w każdą stronę. Jeśli zdjęcie zarejestrowane w ustalonym miejscu preparatu było nieostre lub częściowo nieostre wykonywano zdjęcie w innym miejscu o lepszych warunkach ekspozycji. Przy rejestracji obrazu stosowano rozdzielczość kamery równą 1,23 Mpix zapisując obraz o wymiarach 1280 × 960 pix. Pliki będące reprezentacją obserwowanych obrazów zapisano w postaci cyfrowej w formacie JPEG przy niskiej kompresji. Zastosowanie takich parametrów zapisu zdjęć pozwoliło na około 10-krotne zmniejszenie objętości pliku. Zapis w formacie JPG, z powodu braku drobnych szczegółów o ostrych krawędziach, nie powoduje istotnej utraty informacji. Jedynie ok. 6 % pikseli przy takich warunkach zapisu zmienia swoją wartość i to zaledwie o około ± 1 w 256-stopniowej skali szarości [32]. Zapis ten nie wpływa na dokładność prowadzonych analiz w trakcie operacji morfologicznych na obrazach przedstawiających mikrostrukturę polimeroasfaltów.

3.2. METODA JAKOŚCIOWEJ OCENY MIKROSTRUKTURY POLIMEROASFALTÓW

W 2003 roku została wprowadzona przez Europejski Komitet Normalizacji (CEN) norma EN 13632 ujednolicająca sposób wizualnej oceny rozproszenia polimeru w lepiszczu modyfikowanym [33].

Na podstawie obserwacji obrazu mikroskopowego, mikrostruktura polimeroasfaltu powinna być opisana według oznaczeń literowych charakteryzujących dyspersyjny układ polimer-asfalt. W załączniku A.3 do normy PN-EN 13632 podano dziesięć wzorców przedstawiających typowe układy polimerowo-asfaltowe do porównawczej oceny ciągłości faz (polimerowej i asfaltowej), jednorodności dyspersyjnego układu polimerowo-asfaltowego, wielkości oraz kształtu cząstek fazy rozproszonej. Zastosowano następujące oznaczenia literowe:

1. Ciągłość fazy: P – ciągła faza polimerowa,
 B – ciągła faza asfaltowa,
 X – ciągłość obu faz.
2. Opis faz: H – jednorodny,
 I – niejednorodny.
3. Opis rozmiaru: S – małe (< 10 μm),
 M – średnie (od 10 μm do 100 μm),
 L – duże (> 100 μm).
4. Opis kształtu: r – okrągłe, obłe,
 s – podłużne,
 o – inne.

Metoda przedstawiona w normie, należy do jakościowych metod opisu struktury i pozwala identyfikować zmiany i zjawiska zachodzące w lepiszczu modyfikowanym na podstawie wzorców. Wiąże się to często z bardzo subiektywną oceną i wymaga pewności, że obraz porównawczy jest rzeczywistym przykładem identyfikowanego zjawiska. Metoda jakościowa ponadto nie pozwala w sposób bezpośredni powiązać struktury z właściwościami analizowanego materiału, ponieważ do jej opisu nie stosuje kodu liczbowego.

3.3. METODYKA ILOŚCIOWEJ OCENY MIKROSTRUKTURY POLIMEROASFALTÓW

W literaturze bardzo mało jest informacji dotyczących wpływu mikrostruktury na właściwości lepiszczy asfaltowych modyfikowanych polimerami, a w szczególności danych dotyczących cech geometrycznych fazy polimerowej rozproszonej w matrycy asfaltowej i wzajemnych relacji zachodzących między nimi. Zaproponowana przez autora w pracy metoda badawcza odpowiada współczesnym trendom inżynierii materiałów budowlanych i wykorzystuje dobrze znane techniki ilościowej oceny mikrostruktury innych materiałów, takich jak: stopy metali lub materiały kompozytowe.

Liczne publikacje dotyczą oceny mikrostruktury stopów metali gdzie ocenie poddaje się mikrostrukturę materiału z wyszczególnieniem poszczególnych faz. Stosując metodę analizy obrazu można identyfikować poszczególne składniki strukturalne różnych stopów metali i poprzez różnorodne procesy technologiczne i obróbkę mechaniczną kształtować właściwości na etapie oceny mikrostruktury [34, 35]. Analizę obrazu coraz częściej stosuje się do oceny właściwości materiałów zwartych oraz sypkich. Na podstawie analizy rozproszenia cząstek ciekłych kryształów [36] w polimerach lub materiałów sypkich [37] można wnioskować o właściwościach materiałów. Ciekawe wykorzystanie metody analizy obrazu dotyczy również budowlanych kompozytów cementowych i polimerowo-cementowych. W pracy [38] proponuje się wykorzystanie komputerowej analizy obrazu w diagnostyce rys w kompozytach o matrycy cementowej, a praca [39] podaje przykład zastosowania stereologicznej metody oceny podłoża w systemach naprawczych na podstawie fraktografii ilościowej. Coraz częściej analiza układu strukturalnego materiału jest stosowana przy przewidywaniu jego właściwości, a metody wykorzystywane podczas prowadzenia takiej analizy na przestrzeni czasu ewaluowały od metody do nowej dziedziny naukowej [40, 41].

Przedstawiony w pracy ilościowy opis mikrostruktury polimeroasfaltu wykorzystuje kwantyfikatory znane ze stereologicznego opisu mikrostruktury stopów metali. Z zarejestrowanymi obrazami polimeroasfaltów postępuje się identycznie, doprowadzając w pierwszej kolejności zarejestrowane obrazy mikroskopowe do postaci binarnej, a następnie poddaje się je analizie ilościowej.

Przetworzoną, wyodrębnioną fazę polimeru w lepisczu asfaltowym można opisać w sposób matematyczny wyodrębniając pole powierzchni spęczniejącej fazy polimerowej zawartej w asfalcie oraz współczynnik kształtu i zmienności kształtu cząstek.

Mikrostruktura asfaltów modyfikowanych polimerem wykazuje często charakter ziarnisty, dlatego autor poszukiwał miar geometrycznych odpowiednich dla struktur ziarnistych o odizolowanych cząstkach.

3.4. KOMPUTEROWA ANALIZA OBRAZU

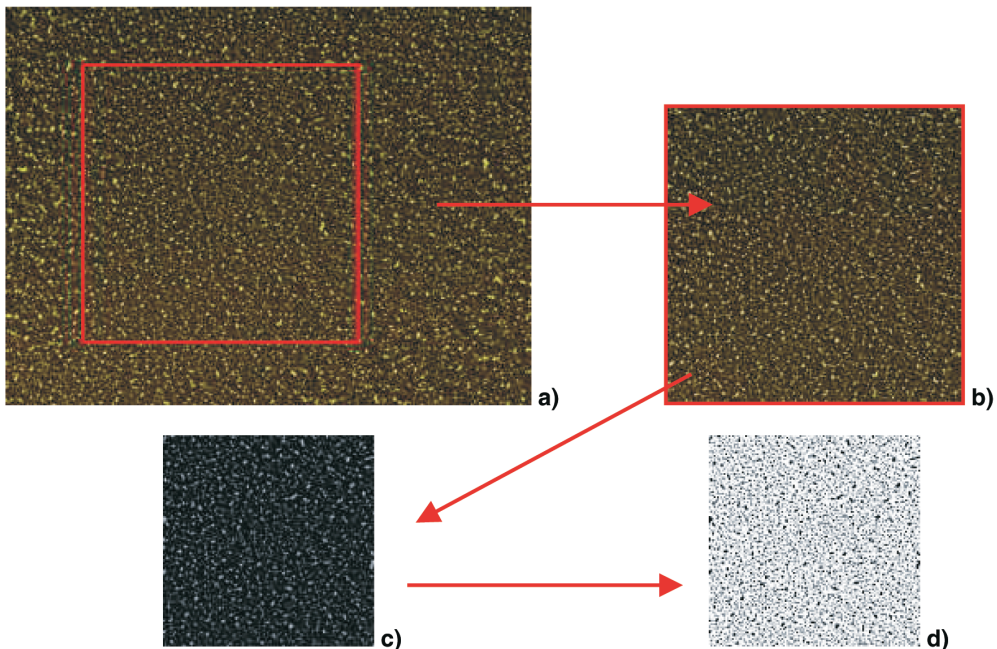
W pracy zastosowano automatyczny proces analizy obrazu do oceny mikrostruktury polimeroasfaltów. Przyjęto założenie, że obraz może być zarejestrowany przy pomocy dowolnie wyskalowanego układu optycznego wyposażonego w kamerę cyfrową, a proces akwizycji odbywa się ręcznie. Natomiast automatycznej analizie poddawany jest obraz zapisany w postaci cyfrowej na twardym dysku komputera wyposażonego w program do analizy obrazu.

W wyniku prowadzonych prac autor opracował procedurę umożliwiającą automatyzację pomiaru wielkości charakterystycznych dla układów ziarnistych. Procedura składa się z trzech etapów:

- etap I – przygotowanie obrazu do binaryzacji,
- etap II – automatyczna binaryzacja,
- etap III – pomiar.

Przygotowanie obrazu do binaryzacji – etap I

W pierwszym etapie z zarejestrowanego obrazu o rozmiarach 1280×960 pix wybierany jest interaktywnie obszar o najlepszej ostrości (rys. 5a). W tym obszarze ustawiana jest ramka o rozmiarach 712×712 pix. Obraz zostaje przycięty do zaznaczonego obszaru jak na rysunku 5b i sprowadzony do 256 odcieni szarości. Obraz szary zostaje poddany przekształceniom morfologicznym, w celu zapewnienia jednakowych warunków automatycznej binaryzacji wszystkich analizowanych obrazów. W pierwszej kolejności obraz szary poddaje się działaniu filtra medianowego w celu usunięcia szumów z obrazu.

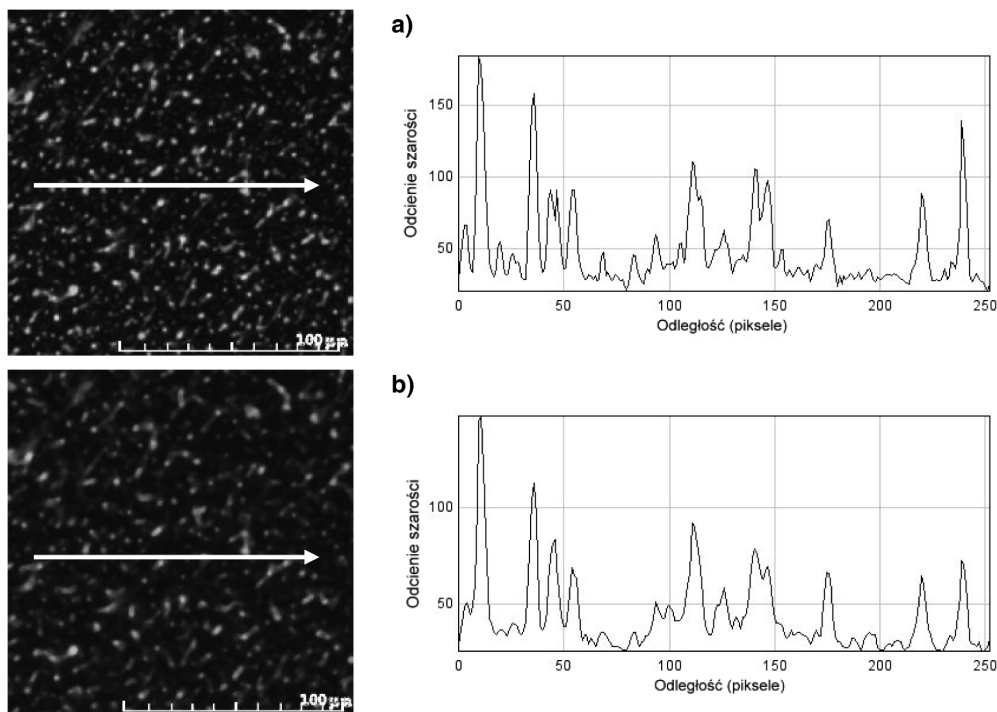


Rys.5. Procedura wyboru obszaru do pomiaru: a) zarejestrowany kamerą obraz o 24-bitowej głębi kolorów, o rozmiarze 1280×960 pix z zaznaczoną ramką 712×712 pix, b) przycięty obszar obrazu do wielkości 712×712 pix, 24 bity, c) obraz 8-bitowy o 256 odcieniach szarości po operacjach morfologicznych i przycięciu ramki do rozmiaru 512×512 pix, d) obraz 2-bitowy, czarno-biały po binaryzacji

Fig.5. Procedure selection of measured area: a) image captured by camera on 1280×960 pix size of 24 bits color, with 712×712 pix frame marked, b) 24 bits color image cropped to 712×712 size, c) 8 bits grayscale image after morphological operations cropped to 512×512 size, d) 2 bits binary image

Na rysunku 6a został przedstawiony przykładowy obraz mikrostruktury polimeroasfaltu przed zastosowaniem filtra medianowego, a na rysunku 6b przedstawiono obraz mikrostruktury po zastosowaniu filtra medianowego usuwającego szumy z obrazu.

Dla przedstawionych obrazów załączono profile obrazujące rozkład odcieni szarości wzdłuż zaznaczonej linii. Dla obrazu przed zastosowaniem filtra medianowego można zauważyć na profilu dużą lokalną zmienność odcieni szarości. Dla obrazu, po usunięciu szumów filtrem medianowym, linia pokazująca rozkład odcieni szarości wykazuje mniejsze zróżnicowanie w obszarze lokalnym z zachowaniem pierwotnego charakteru w obszarze globalnym.

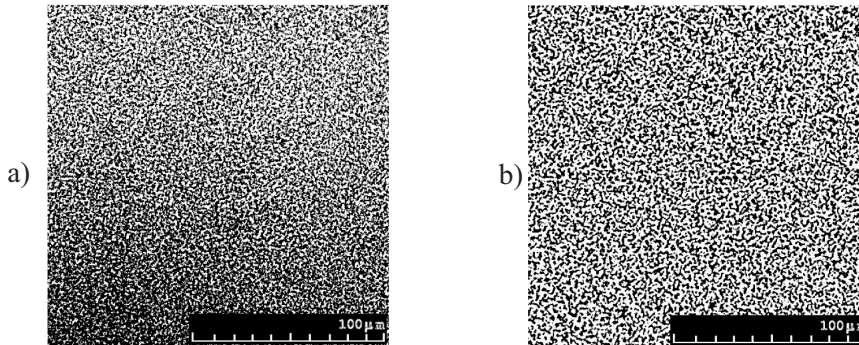


Rys.6. Przykładowy obraz mikrostruktury polimeroasfaltu przed zastosowaniem filtra medianowego (a) oraz po zastosowaniu filtra medianowego usuwającego szumy z obrazu (b)
 Fig.6. Example of polymer modified bitumen microstructure before median filter (a) and after median filter with noise correction (b)

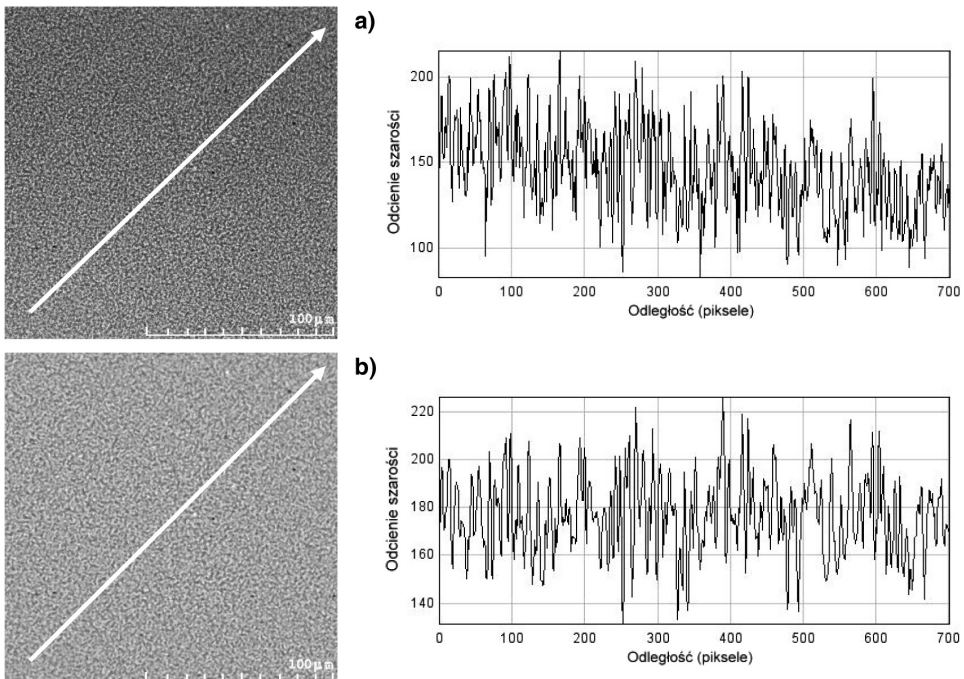
W następnym kroku obraz poddaje się operacji korekcji cienia w celu wyeliminowania różnic w naświetleniu obrazu, które uniemożliwiają poprawne przeprowadzenie binaryzacji. Przykład binaryzacji przeprowadzonej na obrazie o nierównomiernym naświetleniu przedstawiono na rysunku 7a, natomiast obrazu po korekcji cienia na rysunku 7b.

Przeprowadzenie binaryzacji na obrazie o nierównomiernym naświetleniu bez korekcji cienia może powodować błąd obliczeń wielkości mikrostrukuralnych. Wynika to z niemożności ustawienia progu detekcji (odcinka) na takim poziomie, aby nie pokrywał się z tłem. Na rysunku 8 przedstawiono przykład obrazu mikroskopowego przed

korekcją cienia (a) i po korekcji cienia (b). Ocena nierównomierności naświetlenia obrazu w 256-stopniowej skali odcieni szarości jest trudna. Można ją ułatwić analizując profil rozkładu odcieni szarości przed wykonaniem binaryzacji.



Rys.7. Przykład binaryzacji obrazu o nierównomiernym naświetleniu:
 a) obraz przed operacją korekcji cienia, b) obraz po operacji korekcji cienia
 Fig.7. Example of binary image with non uniform exposition:
 a) image before shadow correction, b) image after shadow correction



Rys.8. Przykład obrazu szarego przed korekcją cienia z nachylonym profilem rozkładu odcieni szarości (a) oraz po korekcji cienia z poziomym profilem rozkładu odcieni szarości (b)
 Fig.8. Example of grey image before shadow correction with sloping grey value profile (a) and image after shadow correction with horizontal grey value profile (b)

Obraz przedstawiony na rysunku 8a w dolnym lewym rogu charakteryzuje się jaśniejszym obszarem stopniowo przechodzącym w obszar ciemniejszy, wzdłuż przekątnej biegnącej do prawego górnego rogu. Bezpośrednia ocena nierównomierności naświetlenia często stwarza duże trudności, spowodowane małym zróżnicowaniem szczegółów na obserwowanym obrazie. W takich przypadkach pomocne są narzędzia analizy obrazu, pozwalające na ocenę rozkładu odcieni szarości na całym analizowanym obszarze. Na rysunku 8a przedstawiającym profil rozkładu odcieni szarości można zauważyć charakterystyczne nachylenie całego profilu. Takie nachylenie uniemożliwia prawidłowe przeprowadzenie binaryzacji. Przy ustawieniu zbyt wysokiego progu odcięcia (~ 170) w lewym dolnym rogu obrazu, uzyskuje się prawidłowy obraz cząstek polimeru, natomiast w prawym górnym rogu są one niewidoczne. W celu uwypuklenia cząstek polimeru w prawym górnym rogu obrazu należałoby ustawić próg odcięcia na poziomie ~ 135 . Taka binaryzacja powoduje prawidłowy obraz cząstek w prawym górnym rogu, natomiast powoduje błędne zaliczenie obszaru tła do fazy polimerowej. Efekt takiej binaryzacji przedstawiono na rysunku 7.

W celu eliminacji niekorzystnego wpływu nierównomiernego naświetlenia, należy logicznie podzielić obraz na dwie płaszczyzny: płaszczyznę cienia i płaszczyznę właściwej struktury. Różnice między płaszczyznami dotyczą jedynie sposobu wyodrębnienia z obrazu obszarów objętych cieniem. Lokalne zmiany poziomu szarości wywołane przez cień są stosunkowo niewielkie. Dlatego przynależność danego piksela do cienia może być stwierdzona jedynie na podstawie globalnej analizy całego obrazu. Istotne zróżnicowanie poziomów szarości o charakterze lokalnym świadczy o występowaniu w tym miejscu granic między różnymi elementami struktury. W związku z tym dla wyodrębnienia obszarów objętych cieniem bardzo przydatne są metody oparte na przekształceniach nieliniowych. Przekształcenia te, bowiem silnie tłumią lokalne zmiany stopnia szarości nie wpływając równocześnie na zmiany o charakterze globalnym [42].

Skorygowany obraz z wyrównanym cieniem centralnie przycinano ramką do rozmiaru 512×512 pix, aby wyeliminować zakłócenia brzegowe po przeprowadzonych operacjach. Tak przetworzony obraz był wyostrzony filtrem, który wydobywał najjaśniejsze elementy obrazu odpowiadające fazie polimerowej. Na koniec histogram obrazu był normalizowany.

Automatyczna binaryzacja – etap II

Obraz szary po przekształceniach morfologicznych (rys. 5c) został poddany automatycznej binaryzacji (rys. 5d) z wykorzystaniem funkcji analizy histogramu przy ustaleniu progu detekcji.

Pomiar – etap III

W trzecim etapie obrazy binarne zostały poddane analizie ilościowej, w wyniku której opisano matematycznie cząstki polimeru rozproszone w matrycy asfaltowej.

3.5. OPIS MIKROSTRUKTURY POLIMEROASFALTÓW NA PODSTAWIE KOMPUTEROWEJ ANALIZY OBRAZU

Opis mikrostruktury polimeroasfaltu na podstawie komputerowej analizy obrazu został dokonany na podstawie opisu fazy polimerowej w lepiszczu modyfikowanym. Stosowano następujące właściwości:

- pole powierzchni cząstki polimeru,
- obwód cząstki polimeru,
- średnica główna minimalnej możliwej do opisanie elipsy opisanej na cząsteczce polimeru,
- średnica drugorzędna minimalnej możliwej do opisanie elipsy opisanej na cząsteczce polimeru,
- współczynnik obłości W_o obliczony wg wzoru:

$$W_o = \frac{4\pi \cdot \text{pole powierzchni}}{\text{obwód}^2}, \quad (1)$$

- liczba cząstek na mm^2 .

Na podstawie tych wielkości, rozproszenie cząstek polimeru w matrycy asfaltowej, scharakteryzowano za pomocą następujących cech:

- udział powierzchniowy – opisujący udział procentowy badanej fazy polimerowej w stosunku do całkowitej analizowanej powierzchni,
- pole powierzchni cząstki polimeru wyrażone w μm^2 ,
- obwód cząstki polimeru wyrażona w μm ,
- współczynnik wydłużenia obliczony jako stosunek średnicy drugorzędnej do średnicy głównej elipsy optymalnie opisanej na cząsteczce polimeru; wartość 1,0 oznacza idealny okrąg i jest charakterystyczna dla niewydłużonych cząstek polimeru,
- współczynnik obłości; wartość 1,0 oznacza idealny okrąg cząstki polimeru,
- ilość cząstek polimeru na mm^2 powierzchni lepiszcza.

Dla każdej cechy opisującej mikrostrukturę polimeroasfaltów została policzona średnia ważona uwzględniająca cztery rozmiary cząstek polimeru w odniesieniu do udziału procentowego, jaki stanowi w całej próbce. Średnia ważona C_{morf} została policzona wg wzoru:

$$C_{morf} = \frac{100}{\frac{A_1}{C_1} + \frac{A_2}{C_2} + \frac{A_3}{C_3} + \frac{A_4}{C_4}}, \quad (2)$$

gdzie:

- A_1, A_2, A_3, A_4 – udział procentowy cząstek o wielkości z zakresu od 1 do 4 w stosunku do całkowitej powierzchni fazy polimerowej,
- C_1, C_2, C_3, C_4 – średnia ważona cechy opisującej cząstkę o wielkości z zakresu od 1 do 4.

Obliczenie średnich ważonych z uwzględnieniem udziału procentowego pozwala uwzględnić wpływ dominującej cechy morfologicznej w całej populacji cząstek. Uniezależnia tym samym opis mikrostrukturalny od ilości cząstek polimeru i udziału fazy polimerowej w lepiszczu.

W celu określenia wpływu danej cechy morfologicznej na właściwości reologiczne lepiszczy asfaltowych uzyskane wartości podzielono i uszeregowano w zakresy. Dla każdej cechy dobrano empirycznie zakresy przedziałów wartości i oznaczono je kolejno A, B, C, D, E. Niezależnie od cechy, zakres A odpowiada największym wartościom danej cechy, a zakres E wartościom najmniejszym. Przy ustalaniu zakresów starano się zachować stałą różnicę pomiędzy wartościami przedziałów lub wielokrotność najmniejszej wartości. Przedziały wartości zakresów użytych do klasyfikacji polimeroasfaltów na podstawie cech morfologicznych przedstawiono w tablicy. Opis polimeroasfaltu za pomocą cech morfologicznych ma charakter klasyfikacyjny i nie istnieją współzależności pomiędzy klasami. Każdy rodzaj polimeroasfaltu może być scharakteryzowany przy pomocy innej wartości danej cechy w zależności o charakteru mikrostruktury.

Tablica. Przedziały wartości zakresów użytych do klasyfikacji polimeroasfaltów na podstawie cech morfologicznych
Table. Morphological characteristic interval ranges used to polymer modified bitumen gradation

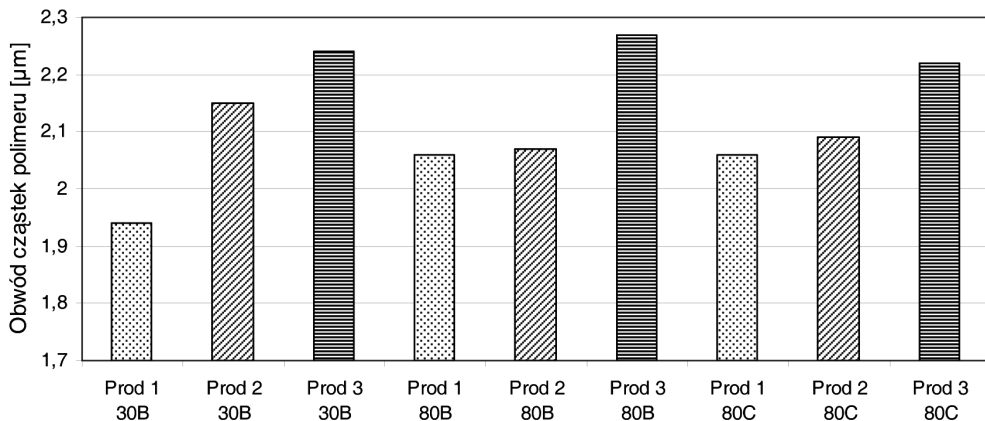
Cechy morfologiczne	Zakres użyty do klasyfikacji				
	A	B	C	D	E
Średnia ważona Pole powierzchni cząstki polimeru	≥ 10	$< 10 \text{ i } \geq 2,8$	$< 2,8 \text{ i } \geq 1,4$	$< 1,4 \text{ i } \geq 0,7$	$< 0,7$
Średnia ważona Obwód	≥ 20	$< 20 \text{ i } \geq 10$	$< 10 \text{ i } \geq 6$	$< 6 \text{ i } \geq 4$	< 4
Średnia ważona Średnica główna	≥ 5	$< 5 \text{ i } \geq 3$	$< 3 \text{ i } \geq 2$	$< 2 \text{ i } \geq 1,4$	$< 1,4$
Średnia ważona Średnica drugorzędna	≥ 5	$< 5 \text{ i } \geq 2,4$	$< 2,4 \text{ i } \geq 1,2$	$< 1,2 \text{ i } \geq 0,7$	$< 0,7$
Wydłużenie (elipsa)	$\geq 0,8$	$< 0,8 \text{ i } \geq 0,7$	$< 0,7 \text{ i } \geq 0,55$	$< 0,55 \text{ i } \geq 0,5$	$< 0,5$
Średnia ważona Współczynnik obłości	$\geq 0,8$	$< 0,8 \text{ i } \geq 0,7$	$< 0,7 \text{ i } \geq 0,5$	$< 0,5 \text{ i } \geq 0,3$	$< 0,3$
Średnia liczba cząstek na mm^2	≥ 300	$< 300 \text{ i } \geq 200$	$< 200 \text{ i } \geq 150$	$< 150 \text{ i } \geq 100$	< 100

Mikrostrukturę asfaltów modyfikowanych polimerami ogólnie scharakteryzowano na podstawie powierzchni fazy polimerowej szczegółowo wyodrębniając cztery grupy cząstek polimeru o innym zakresie rozmiaru. W każdej z grup, przy użyciu metody komputerowej analizy obrazu, przeprowadzono pełną charakterystykę właściwości poszczególnych cząstek

Podział na grupy przeprowadzono na podstawie analizy wyników badań pola powierzchni fazy polimerowej w lepiszczu. Stwierdzono, że pole powierzchni fazy polimerowej jest niewystarczającą miarą do opisu mikrostruktury fazy polimerowej a szczegółowy opis właściwości poszczególnych cząstek w całej populacji jest obarczony dużym błędem. W związku z tym, rozdzielono cząstki polimeru w lepiszczu na grupy z uwzględnieniem ich rozmiaru (pola powierzchni cząsteczki fazy polimerowej w μm^2), przez co uzyskano podział pokazujący różnice w proporcjach pomiędzy cząstkami. Wyodrębniono cztery grupy wg rozmiaru cząstek polimeru o powierzchni:

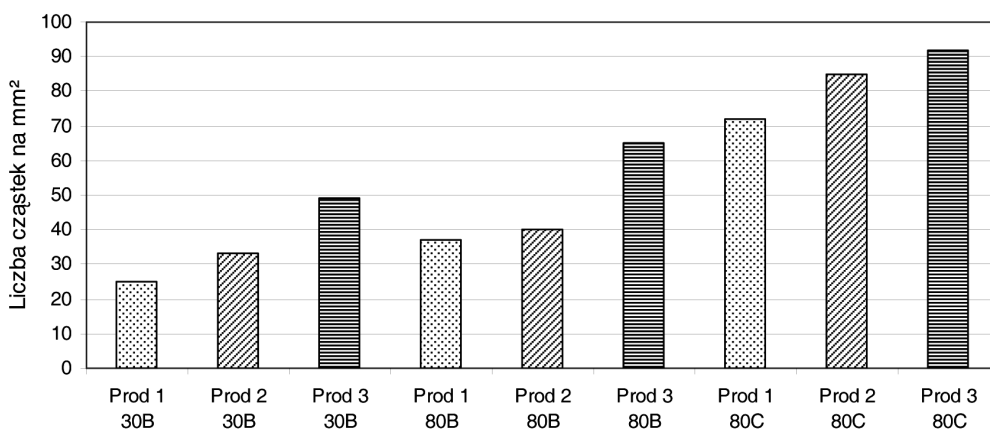
- od 0 do $1,00 \mu\text{m}^2$,
- od $1,01$ do $10 \mu\text{m}^2$,
- od $10,01$ do $100 \mu\text{m}^2$,
- powyżej $100,01 \mu\text{m}^2$.

Opis matematyczny wyodrębnionych cząstek polimeru umożliwia w wymierny sposób scharakteryzowanie właściwości mikrostruktury lepiszczy modyfikowanych i porównanie cech morfologicznych poszczególnych lepiszczy. Przykłady porównania właściwości morfologicznych dla badanych lepiszczy przedstawiono na rysunkach 9, 10 i 11.



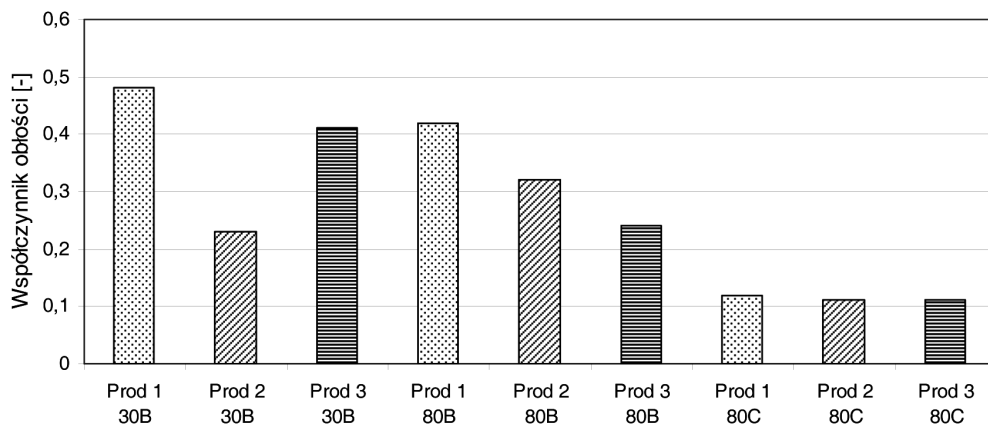
Rys.9. Różnice w wartości obwodu cząstek polimeru o rozmiarze do $1,00 \mu\text{m}^2$
 Fig.9. Differences of value of polymer particle perimeter for dimension up to $1,00 \mu\text{m}^2$

Na podstawie porównania przedstawionego na rysunku 9 można stwierdzić, że polimeroasfalty różnych producentów charakteryzują się zmiennymi wartościami obwodu cząstek polimeru o wymiarach do $1,00 \mu\text{m}^2$. Można przypuszczać, że niezależnie od rodzaju lepiszcza wpływ na obwód cząstek polimeru w lepiszczu ma charakterystyczny dla danego producenta sposób produkcji. Największymi wartościami obwodu cząstek polimeru charakteryzują się lepiszcza wytwarzane przez Producenta 3. Zależność ta różnicuje polimeroasfalty w zakresie najmniejszych cząstek polimeru, których udział ilościowy w lepiszczu jest zróżnicowany i może przyjmować różne wartości.



Rys.10. Różnice w liczbie cząstek polimeru o rozmiarze od $1,01$ do $10 \mu\text{m}^2$ przypadających na mm^2 powierzchni próbki

Fig.10. Differences of value of quantity of polymer particle per square millimeter for dimension range from 1.01 to $10 \mu\text{m}^2$



Rys.11. Różnice w wartości współczynnika obłości cząstek polimeru o rozmiarze od $10,01$ do $100 \mu\text{m}^2$

Fig.11. Differences of value of particle circularity for dimension range from 10.01 to $100 \mu\text{m}^2$

Na podstawie porównania właściwości przedstawionego na rysunku 10 można określić wpływ twardości lepiszcza (penetracji) i stopnia modyfikacji na liczbę cząstek polimeru w jednostce powierzchni (μm^2). Można stwierdzić, że wraz ze wzrostem stopnia modyfikacji wzrasta liczba cząstek polimeru rozproszonych w matrycy asfaltowej. Zależność ta uzasadniona jest ilością wprowadzonego polimeru podczas procesu produkcji i przekłada się na wytworzenie odpowiednio dużej liczby cząstek przy jednoczesnym założeniu, że stopień zdyspergowania jest, co najmniej taki sam jak dla lepiszczy o niższym stopniu modyfikacji. Wzrost liczby cząstek polimeru można zaobserwować również dla lepiszczy o penetracji $80 \cdot 0,1$ mm. Może mieć to związek z lepszą rozpuszczalnością polimeru w asfaltach miękkich, w których polimer pod wpływem dużej zawartości frakcji olejowej w większym stopniu pęcznieje i daje się zdyspergować. W podsumowaniu stwierdzić można, że polimeroasfalty każdego producenta mają różny stopień zdyspergowania, co obrazuje liczba cząstek przypadająca na mm^2 . Najwyższą liczbą cząstek charakteryzują się lepiszcza Producenta 3 w danej grupie twardości (rys. 10).

Na podstawie porównania przedstawionego na rysunku 11 można stwierdzić również wpływ twardości lepiszcza i stopnia modyfikacji na kształt cząstek polimeru określony wartością współczynnika obłości. Można stwierdzić, że wraz ze wzrostem stopnia modyfikacji wzrasta wydłużenie cząstek polimeru. Szczególnie widoczne jest to na przykładzie lepiszczy rodzaju 80C. Takie właściwości mikrostruktury można tłumaczyć większą liczbą cząstek polimeru, które w wyniku usieciowania tworzą układ rozproszonych cząstek o małych rozmiarach i wydłużonym kształcie. Wszystkie badane polimeroasfalty rodzaju 80C bez względu na pochodzenie wykazywały takie zależności. Ponadto w badanych lepiszczach, wraz ze wzrostem penetracji wzrasta foremność cząstek polimeru rozproszonych w asfalcie. Zależność tą można łączyć, podobnie jak liczbę cząstek, z rozpuszczalnością polimeru w asfalcie.

4. PODSUMOWANIE

Proponowana ilościowa analiza mikrostruktury asfaltów modyfikowanych polimerami dostarcza informacji na temat rozproszenia polimeru w asfalcie. Opracowana metoda oceny, bez żadnych dodatkowych badań, w istotny sposób obiektywizuje tradycyjne metody wizualnej oceny. Zaletą opisywanej metody oceny mikrostruktury asfaltów modyfikowanych polimerami jest mała wrażliwość na zmiany warunków ekspozycji podczas zapisu obrazu z mikroskopu.

Wykorzystując metodę analizy obrazu można kontrolować proces modyfikacji polimeroasfaltów oraz monitorować stałość i charakter dyspersyjnego układu polimer – asfalt. Możliwa jest również pełna automatyzacja procesu analizy i klasyfikacji asfaltów modyfikowanych polimerami na podstawie ich mikrostruktury. Wymaga to jednak przygotowania w ściśle określony sposób próbki polimeroasfaltu i właściwej rejestracji obrazu.

Zaproponowana przez autora, ilościowa analiza mikrostruktury polimeroasfaltów na podstawie obrazów mikroskopowych jest dobrą metodą identyfikacji zmian w morfologii badanych lepiszczach modyfikowanych. Opracowana metoda eliminuje czynnik autosugestii podczas oceny i pozwala na poszukiwanie ilościowych zależności pomiędzy układem mikrostrukturalnym i właściwościami reologicznymi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] *Bahia H.U., Hanson D.I., Zeng M., Zhai H., Khatri M.A., Anderson R.M.*: Characterization Of Modified Asphalt Binders In Superpave Mix Design. NCHRP Report, **459**, 2001
- [2] *Martinez-Boza F., Partal P., Navarro F.J., Gallegos C.*: Rheology and microstructure of asphalt binders. *Rheology Acta*, **40**, 2001, 135-141
- [3] *Król J.*: Wpływ mikrostruktury polimeroasfaltów drogowych na właściwości reologiczne. Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa 2008
- [4] *Pilat J., Król J.*: Analysis of changing polymer modified bitumen microstructure by image analyses after ageing. *Advance in Materials Science and Restoration*, **2**, 2007, 141-149
- [5] *Gareth M., Davis A.*: Fluorometric Characterization of Asphalts. SHRP Report, A-649, 1993
- [6] *Pilat J., Król J.*: Wpływ procesów starzenia na zmianę struktury polimeroasfaltów drogowych na podstawie analizy obrazu. Konferencja IPPT-PAN „Badania Mechanicznych Właściwości Materiałów i Konstrukcji”, Zakopane 2005
- [7] *Wegan V.*: Effect of Design Parameters on Polymer Modified Bituminous Mixtures. Danish Road Institute, Report **108**, 2001
- [8] *Wegan V., Brulé B.*: The Structure of Polymer Modified Binders and Corresponding Asphalt Mixtures. Danish Road Institute, Report **92**, 1999
- [9] *Wegan V., Nielsen B.C.*: Microstructure of polymer modified binders in bituminous mixtures. Danish Road Institute, Report **109**, 2001
- [10] *Wegan V., Nielsen B.C.*: Microstructure of polymer modified binders in bituminous mixtures. 2nd Euroasphalt & Eurobitume Congress. Barcelona Proceedings, Paper No. **105**, 2000
- [11] *Gawel I., Kalabińska M., Pilat J.*: Asfalty drogowe. WKŁ, Warszawa 2001
- [12] *Lu X., Isacson U.*: Modification of road bitumens with thermoplastic polymers. *Polymer Testing*, **20**, 2001, 77-86
- [13] *Isacson U., Lu X.*: Characterization of bitumens modified with SEBS, EVA and EBA polymers. *Journal Of Materials Science*, **34**, 1999, 3737-3745

- [14] Polacco G., Muscente A., Biondi D., Santini S.: Effect of composition on the properties of SEBS modified asphalts. *European Polymer Journal*, **42**, 2006, 1113-1121
- [15] Polacco G., Berlincioni S., Biondi D., Stastna J., Zanzotto L.: Asphalt modification with different polyethylene-based polymers. *European Polymer Journal*, **41**, 2005, 2831-2844
- [16] Wilson A., Fuchs G., Scramoncin C., Martin D., Planche J.P.: Localization of the Polymer Phase in Bitumen-Polymer Blends by Field Emission Cryo-Scanning Electron Microscopy. *Energy & Fuels*, **14**, 2000, 575-584
- [17] García-Morales M., Partal P., Navarro F.J., Martínez-Boza F., Gallegos C., González N., González N., Muñoz M.E.: Viscous properties and microstructure of recycled eva modified bitumen. *Fuel*, **83**, 2004, 31-38
- [18] Pérez-Lepe A., Martínez-Boza F.J., Gallegos C.: Influence of Polymer Concentration on the Microstructure and Rheological Properties of High-Density Polyethylene (HDPE)-Modified Bitumen. *Energy & Fuels*, **19**, 2005, 1148-1152
- [19] García-Morales M., Partal P., Navarro F.J., Gallegos C.: Effect of waste polymer addition on the rheology of modified bitumen. *Fuel*, **85**, 2006, 936-943
- [20] Lu X., Isacsson U., Ekblad J.: Phase separation of SBS polymer modified bitumens. *Journal of Materials in Civil Engineering*, **2**, 1999, 51-57
- [21] Airey G.D.: Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens. *Fuel*, **82**, 2003, 1709-1719
- [22] Airey G.D.: Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens. *Construction and Building Materials*, **16**, 2002, 473-487
- [23] Navarro F.J., Partal P., Martínez-Boza F., Gallegos C.: Effect of composition and processing on the linear viscoelasticity of synthetic binders. *European Polymer Journal*, **41**, 2005, 1429-1438
- [24] Giavarini C., De Filippis P., Santarelli M.L., Scarsella M.: Production of stable polypropylene modified bitumens. *Fuel*, **6**, 1996, 681-686
- [25] Wen G., Zhang Y., Zhang Y., Sun K., Fan Y.: Rheological characterization of storage-stable SBS-modified asphalts. *Polymer Testing*, **21**, 2002, 295-302
- [26] Frantzis P.: Crumb Rubber-Bitumen Interactions Cold-Stage Optical Microscopy. *Journal of Materials in Civil Engineering*, **9/10**, 2003, 419-426
- [27] Airey G.D.: Styrene butadiene styrene polymer modification of road bitumens. *Journal of Materials Science*, **39**, 2004, 951-959
- [28] Loeber L., Muller G., Morel J., Sutton O.: Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach. *Fuel*, **13**, 1998, 1443-1450
- [29] Association Mondiale de la Route (AIPCR), Comité Technique des Routes Souples (C8): Emploi des liants bitumineux modifiés, des bitumes spéciaux et des bitumes avec additifs en techniques routières. *Routers, Roads*, **203**, 1999

- [30] *Pilat J., Król J.*: Zmiany struktury asfaltów modyfikowanych w wyniku starzenia na podstawie analizy obrazu. III Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Nowoczesne technologie w budownictwie drogowym”, Poznań 2005
- [31] *Pilat J., Król J., Sarnowski M.*: Badania mikrostruktury asfaltów modyfikowanych w mikroskopie fluorescencyjnym. 52 Konferencja KILiW PAN, Krynica 2006
- [32] *Gądek A.*: Komputerowa analiza obrazu regeneratu kostnego w metodzie Ilizarowa. FOTOBIT, Kraków 2005
- [33] *Pilat J., Król J.*: Wizualna ocena zdyspersgowania polimeru w asfaltach modyfikowanych. *Drogownictwo*, **9**, 2005, 273-275
- [34] *Liddell C.M., Summers C.J., Gokhale A.M.*: Stereological estimation of the morphology distribution of ZnS clusters for photonic crystal applications. *Materials Characterization*, **50**, 2003, 69-79
- [35] *Świdarska-Środa A., Wejrzanowski T., Kurzydłowski K.J., Wyrzykowski J.W.*: Quantitative analysis of Al₂O₃ particles in Al₃Ti/Al₂O₃/Al composites. *Materials Characterization*, **51**, 2003, 95-100
- [36] *Qamar I., Siddiqi H.M., Husain S.W.*: Image Analysis of Polymer-Dispersed Liquid Crystals. *Materials Characterization*, **44**, 2000, 285-289
- [37] *Nazar A.M., Silva F.A., Ammann J.J.*: Image processing for particle characterization. *Materials Characterization*, **36**, 1996, 165-173
- [38] *Glinicki M., Litorowicz A.*: Diagnostyka rys w kompozytach o matrycy cementowej metodą komputerowej analizy obrazu. *Drogi i Mosty*, **3**, 2007, 45-77
- [39] *Garbacz A.*: Nieniszczące badania betonopodobnych kompozytów polimerowych za pomocą fal sprężystych - ocena skuteczności napraw. *Prace naukowe, budownictwo*, **147**, OWPW, Warszawa 2007
- [40] *Ralph B., Kurzydłowski K.J.*: The philosophy of microscopic quantification. *Materials Characterization*, **38**, 1997, 217-227
- [41] *Ryś J.*: Stereologia materiałów. Fotobit-Design, Kraków 1995
- [42] *Wojnar L., Kurzydłowski J.K., Szala J.*: Praktyka analizy obrazu. Polskie Towarzystwo Stereologiczne, Kraków 2002

PODZIĘKOWANIE

Praca powstała dzięki pomocy finansowej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu promotorskiego nr N506 003 32/0353. Praca naukowa została sfinansowana ze środków na naukę w latach 2007 - 2008 jako projekt badawczy.

NEW METHOD OF ANALYSIS OF POLYMER MODIFIED BITUMEN MICROSTRUCTURE

Abstract

The paper presents a new method of assessment of polymer modified bitumen microstructure. Properties of microstructure of polymer modified bitumen and factors influencing properties of polymer-bitumen system are discussed. Two methods of evaluations of microstructure are presented: the qualitative method based on the model images and the quantitative method based on the mathematical description of polymer particle dispersed in bitumen matrix.

Morphological operations performed on captured images in order to separate polymer phase dispersed in bitumen are described. In this study images obtained from fluorescent microscope are analysed with computer image analysis program. The computer image analysis method enables automation of the processing of large number of images and allows an exclusion of human suggestion factor.