

DOI:10.14048/j.issn.1671-2579.2023.05.043

不同类型抗剥落剂与橡胶复合改性沥青的流变性能研究

黄诗洪

(广西新发展交通集团有限公司,广西南宁 530000)

摘要:为了研究不同类型抗剥落剂对沥青的影响,该文拟使用两种不同的抗剥落剂(胺类和硅烷类)对橡胶粉改性沥青(AR)进行复合改性。通过车辙因子、恢复率、不可恢复蠕变柔量、劲度模量和蠕变速率等指标来评价胺类和硅烷类抗剥落剂/橡胶粉复合改性沥青的流变性能。研究结果表明:两种抗剥落剂均会提高AR的疲劳因子,从而降低AR的疲劳性能。同时硅烷类抗剥落剂提高了AR的高温PG等级,而两种抗剥落剂均不会影响AR的低温PG等级。此外,硅烷类抗剥落剂提高了AR的恢复率,降低了不可恢复蠕变柔量,而胺类抗剥落剂的加入影响效果则相反。同时,还观察到胺类和硅烷类抗剥落剂对低温抗裂性能有轻微影响。综上所述,抗剥落剂的种类对AR的流变性能有显著影响,在采用特定的抗剥落剂前应予以充分考虑。

关键字:改性沥青;橡胶粉;抗剥落剂;流变性能

中图分类号:U414

文献标志码:A

0 引言

由于普通沥青胶结料的性能和耐久性的局限性,加上交通流量和重型车辆的迅猛增加,在过去的几十年里,沥青工业中通过沥青改性技术来改善路面病害的技术已经成熟^[1-2]。一般来说,各种弹性体和塑型聚合物已经被用来改善沥青胶结料的流变性能。聚苯乙烯丁二烯共聚物(SBR)和苯乙烯—丁二烯—苯乙烯嵌段共聚物(SBS)等弹性体在沥青混合料的耐老化性能和高低温性能方面表现出良好的改善前景,而塑化剂如聚乙烯(PE)和乙烯—丙烯酸乙酯(EVA)则改善了沥青的高温性能^[3-5]。另外,由于橡胶粉(CR)低成本和环保等优点,CR沥青混合料已被广泛应用于路面工程^[6-7]。CR沥青混合料常见的制备方法分为湿法和干法,而采用干法制备可能会降低CR沥青混合料的水稳定性。由于液态抗剥落剂使用的简易性,常采用液态抗剥落剂来提高CR沥青混合料的水稳定性,而根据化学成分抗剥落剂可以分为胺类和硅烷类等。

胺类抗剥落剂的氨基以胺类、脂肪胺、取代胺和多胺的形式存在,其中至少有一个氢原子被芳基或烷基取代。在胺类抗剥落剂中,碳氢化合物一端亲油而另一端亲水。桥式理论认为氮官能团与带正电荷的钙、钾、铁、钠阳离子的化学键结合,长烃尾部可与沥青混合。分散理论解释了胺的孤对氨基电子与沥青质和树脂的酸性部分反应从而分散了团簇。换言之,释放出富含电子的极性组分与聚集体表面形成化学键,这种化学键比范德华键强得多,因此增加了沥青和骨料之间的附着力。另一种偶联剂硅烷类具有双官能团,它们分别与有机相和无机相反应,在两相之间形成桥梁,从而起偶联剂的作用。有机基团与沥青或聚合物反应,而水解基团与矿物形成连接体。有机官能团可以从高分子量的胺类到非胺类聚合基团,它们直接与二氧化硅的羟基反应形成Si—O—Si共价键。总之,硅烷在无机有机系统之间具有桥接作用。

近年来,Tang等^[8]比较了3种不同胺类(即烷基胺、脂肪胺、酰胺胺)的抗剥落剂对AR流变性能的影响。研究表明:抗剥落剂的加入改善了AR的高温性

收稿日期:2022-11-13

作者简介:黄诗洪,男,硕士,高级工程师.E-mail:418050904@qq.com

能,但在低温下抗裂性能会下降;徐永丽等^[9]研究了抗剥落剂对基质沥青和SBS改性沥青的性能影响,研究发现加入抗剥落剂后沥青的针入度和延度均有所下降;李存健等^[10]研究了不同掺量下非胺类抗剥落剂对SBS沥青及其混合料性能的影响。研究表明:抗剥落剂的加入改善了沥青混合料的低温性能和水稳定性能,而降低了其高温性能;王蕊丽^[11]评估了非胺类有机抗剥落剂对沥青材料的性能影响,结果表明抗剥落剂能改善沥青的温度敏感性,对其低温性能及老化性能均有提升,推荐的最佳掺量为4%;陈岭雄^[12]利用抗剥落剂和橡胶粉制备了复合改性沥青,采用正交试验确定了复合改性沥青的制备工艺。基于以前的文献调研可以发现,目前的研究大多集中于抗剥落剂/橡胶粉复合改性沥青的基本性能,对复合改性沥青的流变性质研究不多。同时,不同种类的抗剥落剂对AR的性能影响也有待进一步研究。

因此,本文评估了胺类和硅烷类抗剥落剂改性后AR在高低温条件下的流变特性。将胺类和硅烷类抗剥落剂与AR混合,在试验室中对其进行短期和长期老化。此后,采用动态剪切流变仪和弯曲梁流变仪评估改性沥青的流变性能。高温流变特性的评价指标采用车辙因子、恢复率和不可恢复蠕变柔量,中温性能评价指标为疲劳因子,而低温性能评价指标为劲度模量和蠕变速率。

1 原材料与试验方法

1.1 原材料

以70#沥青作为基质沥青,选择的橡胶粉目数为60目,将20%的橡胶粉与基质沥青混合,使橡胶颗粒充分溶解于沥青中制备AR,AR主要的性能指标如表1所示。用胺类和硅烷类两种抗剥落剂对AR进行了改性,抗剥落剂的性能指标如表2所示。

表1 AR基本性质

试验项目	单位	测试结果
针入度(25℃,100 g,5 s)	0.1 mm	45
软化点	℃	65
180℃旋转黏度	Pa·s	2.574
弹性恢复(15℃)	%	70

表2 抗剥落剂的物理化学指标

性质	闪点/ ℃	密度/ (g·cm ⁻³)	黏度/ (Pa·s)	溶解度
胺类	>218	0.98	0.8	
硅烷类	>80	1.01	0.4	与水相溶

1.2 沥青制备

将0.5%胺类和0.1%硅烷类抗剥落剂分别与AR复合,复合改性沥青的制备温度为150℃,剪切速率为4 000 rpm,剪切时间为30 min。此后,将制备好的复合改性沥青按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTGE20—2019)进行短期老化,随后,对短期老化后的沥青试样进行长期老化。采用两种不同老化程度的沥青(短期老化和长期老化)来评价含抗剥落剂的AR的高低温性能。

1.3 性能测试

采用动态剪切流变仪(DSR)对经过短期老化后的沥青试样进行测试,并以正弦振荡模式加载样品,进行高温性能等级(PG)的测定。沥青高温PG等级的确定取决于已确定的车辙因子 $G^*/\sin\delta$ (相当于短期老化沥青的2.2 kPa)。通过该试验方法可以评价抗剥落剂对AR高温PG等级的影响。中温疲劳试验以疲劳因子 $G^*\sin\delta$ 为评价指标,测试样品为长期老化后的沥青,测试温度为19~25℃。

在以往的研究中,发现与车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 相比,MSCR试验可以更好地评价聚合物改性沥青的车辙抵抗力。因此,本文仍然采用MSCR试验来评估在64℃下抗剥落剂对AR高温抗车辙性能的影响。所测试的沥青试样经过短期老化,且沥青试样的剪应力水平分别为0.1 kPa和3.2 kPa。

采用弯曲梁流变仪试验(BBR)对经过长期老化后沥青试样的低温PG等级进行评估,采用劲度模量(S)和蠕变速率(m)作为评价指标。在测试温度下相对应的低温PG等级为S小于300 MPa和 m 大于0.3,通过该试验方法可以评价抗剥落剂对AR低温PG等级的影响。

2 结果与讨论

2.1 疲劳性能

疲劳因子 $G^*\sin\delta$ 是Superpave沥青胶结料规范中定义的抗疲劳参数指标,其中对于长期老化的沥青样品应不大于5 000 kPa。图1为不同温度下不同

抗剥落剂对AR疲劳因子的影响,一般来说,疲劳因子越大沥青的抗疲劳性越差。

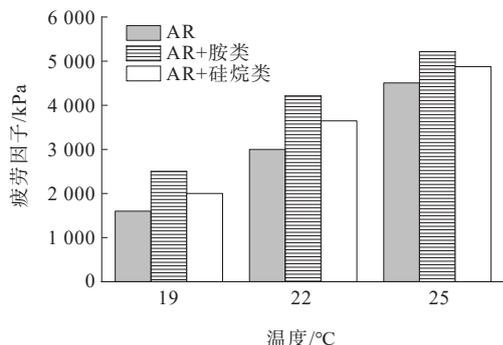


图1 不同抗剥落剂对AR疲劳因子的影响

由图1可知:①在AR中加入胺类和硅烷类抗剥落剂后,沥青的疲劳因子均增加,说明沥青的疲劳寿命总体下降;②添加胺类抗剥落剂后,疲劳因子的提升幅度大于添加硅烷类抗剥落剂后的提升幅度,说明不同抗剥落剂类型对AR疲劳性能的影响不同;③添加抗剥落剂后,沥青的完整性参数衰减速率增加而破坏应变降低,从而使沥青的疲劳性能有所下降。

2.2 Superpave PG 分级

胺类、硅烷类抗剥落剂改性前后AR的DSR试验结果如图2所示。由图2可知:①加入胺类抗剥落剂后,AR的高温破坏温度略有下降,说明沥青的刚度略有下降。这可能是由于胺类的氮电子弧与沥青质和树脂的酸性组分发生反应,导致沥青质分散,使得AR的刚度降低,从而对沥青胶结料起到软化作用。然而,上述效果只有在抗剥落剂达到一定剂量后才表现明显。在此用量之前,胺类的氨基与沥青酸酐之间的反应使有机凝胶形成,而有机凝胶在高温条件下是稳定存在的,并导致沥青刚度的增加。然而,随着抗剥落剂用量的增加,酸酐组分由于反应而在AR中不断减少,导致其硬度随掺量的增加而降低。由于加入胺类抗剥落剂后,可观察到高温破坏温度的轻微降低,因此本文推荐胺类抗剥落剂用量为0.5%;②硅烷类抗剥落剂的加入使沥青高温破坏温度明显升高,进一步提高了高温PG,说明硅烷类抗剥落剂能提高AR的高温性能。这是因为硅烷类抗剥落剂中的可水解基团与无机材料的羟基发生反应而形成共价键。在本研究中,在AR中加入硅烷类抗剥落剂,硅烷类抗剥落剂中的可水解基团与CR的炭黑组分中的羟基离子发生反应,形成大分子交联网络,使得硅烷改性后AR的刚度增加。

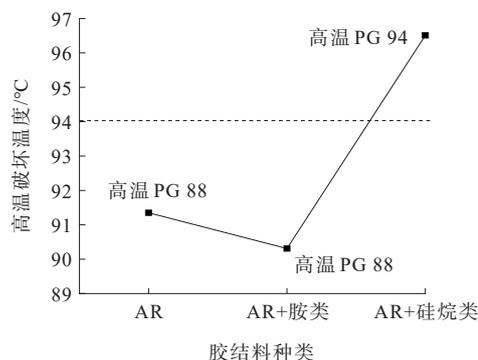


图2 不同抗剥落剂对AR高温PG的影响

不同抗剥落剂加入前后AR的低温PG评价结果如图3所示。以劲度模量(S)作为评价指标时,加入胺类和硅烷抗剥落剂后,观察到AR的低温失效温度略微上升,说明胺类和硅烷类抗剥落剂可能对AR的低温性能有轻微不利影响,这可能是由于抗剥落剂在低温下凝固而增加了沥青的脆性;当以 m 值作为评价指标时,加入胺类抗剥落剂后,观察到AR的低温失效温度略微上升,而加入硅烷抗剥落剂的结果相反。这可能是由于胺类和硅烷类抗剥落剂的功能不同,导致 S 值和 m 值的变化幅度和趋势不同。未改性、胺类、硅烷抗剥落剂改性AR的低温PG测定采用 m 值作为评价指标。总体来说,胺类抗剥落剂的加入并没有改变AR的高温PG,而添加硅烷抗剥落剂提高了AR的高温破坏温度(从91.35 °C提高到96.51 °C),从而使得AR的高温PG等级从88 °C提高到94 °C。此外,未改性、胺类、硅烷类抗剥落剂改性AR的低温PG均为-28 °C。

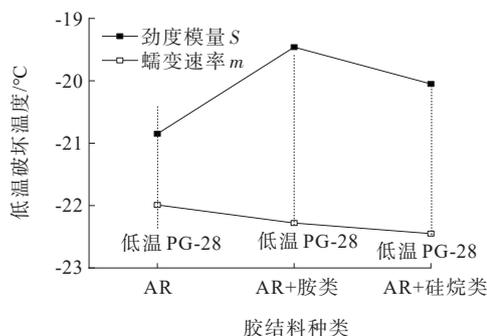


图3 不同抗剥落剂对AR低温PG的影响

2.3 MSCR 试验

图4表示在应力水平0.1 kPa和3.2 kPa下胺类、硅烷类抗剥落剂改性前后AR的恢复率(R)。应力水平0.1 kPa对应于沥青的黏弹性线性区域而应力水平3.2 kPa对应其黏弹性非线性区域。在应力水平0.1

kPa条件下,加入胺类抗剥落剂后,AR的 R 无明显变化,仅是略微降低,说明胺类抗剥落剂对AR车辙性能有不利影响。相反,硅烷类抗剥落剂的加入提高了AR的恢复率,提高了沥青的弹性恢复性能。在3.2 kPa水平下也有类似的趋势,胺类抗剥落剂降低了AR的 R ,而硅烷类抗剥落剂增强了AR的 R 。因此,可以推测在胺类抗剥落剂和硅烷类抗剥落剂作用下,AR的 R 分别下降和上升,这可能分别是由于沥青质分散作用和大分子网络的形成,与DSR试验结果一致。

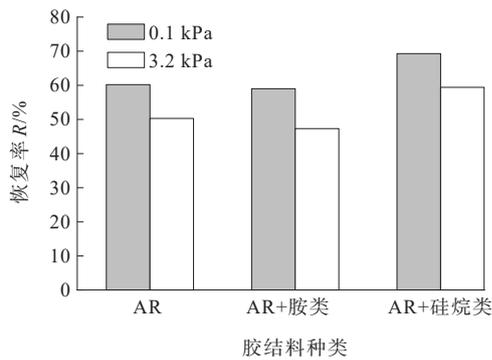


图4 不同抗剥落剂对AR恢复率的影响

图5为在AR中加入胺类、硅烷类抗剥落剂前后的不可恢复蠕变柔量(J_{nr})变化。在试验温度为64℃、应力水平为0.1 kPa和3.2 kPa时测试了沥青的 J_{nr} 值。 J_{nr} 是表征沥青抗车辙性能的一个重要参数。一般来说,沥青的 J_{nr} 值越高,抗车辙能力越差。在0.1 kPa应力水平下,胺类抗剥落剂的添加使得沥青的 J_{nr} 值增加。这进一步表明,胺类抗剥落剂会降低沥青的车辙抵抗力,而加入硅烷类抗剥落剂后,64℃时AR的 J_{nr} 下降,表明其车辙抵抗力较好。在3.2 kPa应力水平下也可以观察到类似的趋势。

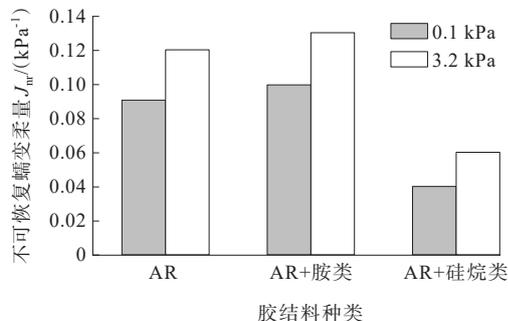


图5 不同抗剥落剂对AR不可恢复蠕变柔量的影响

2.4 BBR试验

图6为胺类、硅烷抗剥落剂改性前后AR的劲度

模量(S)在-6℃、-12℃、-18℃和-24℃的变化。

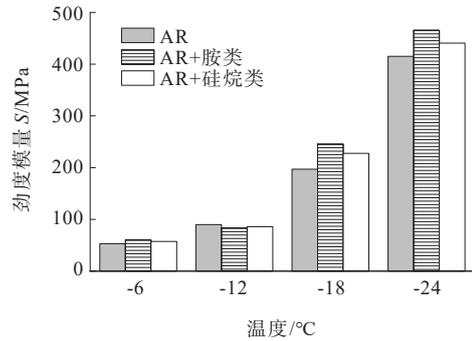


图6 不同抗剥落剂对AR劲度模量的影响

由图6可知:在-6℃和-12℃的测试温度下,胺类和硅烷类抗剥落剂对AR的 S 值影响较小。然而,随着温度降低到-18℃或-24℃,胺类、硅烷类抗剥落剂改性前后AR的 S 值相差较大,说明胺类和硅烷类抗剥落剂对AR的 S 值影响随着温度的降低而增大。在这些测试温度下,胺类和硅烷类抗剥落剂的 S 值均随测试温度的降低而上升,且加入胺类抗剥落剂的AR的 S 大于加入硅烷类抗剥落剂的AR。结果表明:在-18℃和-24℃时,胺类和硅烷类抗剥落剂均降低了AR的低温抗开裂能力。总的来说,测试温度在-6℃到-12℃时,胺类、硅烷类抗剥落剂能略微提高AR的低温抗开裂能力,如果低于这个温度,则胺类、硅烷类抗剥落剂对AR的低温性能有明显的不良影响。

图7为胺类、硅烷类抗剥落剂改性前后AR的蠕变速率(m)在-6℃、-12℃、-18℃和-24℃的变化。较高的 m 值有利于加快累积热应力的消散,从而提高沥青的低温性能。在-6℃的测试温度下,胺类和硅烷类抗剥落剂均提高了AR的 m 值,其中硅烷类抗剥落剂改性的AR的 m 值更高。此外,在-12℃的测试温度下,胺类抗剥落剂对AR的 m 值有明显的提高,在此温度下,硅烷类抗剥落剂对AR的 m 值影响不大。在-18℃和-24℃的测试温度下,与未改性的AR相比,胺类和硅烷类抗剥落剂对AR的 m 值均无显著影响。总的来说,胺类和硅烷类抗剥落剂都能提高AR在-6~-12℃温度范围的累积热应力消散,但超过这个温度,胺类和硅烷类抗剥落剂对AR的 m 值影响不大。因此,宜考虑实际路面工程中的低温温度条件选择合适的抗剥落剂种类。

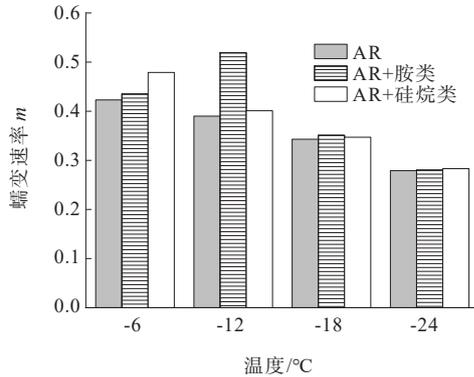


图7 不同抗剥落剂对AR蠕变速率的影响

3 结论

本文研究了胺类和硅烷类抗剥落剂对AR流变性能的影响。胺类抗剥落剂含有胺、脂肪胺、取代胺或多胺形式的胺基,而硅烷类抗剥落剂含有硅以及有机官能团和水解基团。胺类抗剥落剂的作用机理是桥接和分散,而硅烷类抗剥落剂的作用机理是偶联。结果表明,胺类抗剥落剂和硅烷类抗剥落剂对AR的流变性均有影响,进而影响沥青的性能。得出以下结论:

(1) 抗剥落剂对AR的疲劳因子有负面影响,且胺类抗剥落剂比硅烷类抗剥落剂对AR的抗疲劳性能影响更大。

(2) 硅烷类抗剥落剂的加入提高了AR的高温PG,高温PG等级从88℃提高到94℃,而胺类抗剥落剂对AR的高温PG没有影响。此外,研究发现胺类和硅烷类抗剥落剂对AR的低温PG没有影响,仍维持在-22℃。

(3) 在AR中加入胺类抗剥落剂后, R 呈下降趋势,而加入硅烷类抗剥落剂后 R 呈上升趋势。此外, J_m 的测试结果表明,用胺类抗剥落剂改性后的AR的抗车辙性能有所下降,而用硅烷类抗剥落剂改性后,其抗车辙性有所增强。

(4) 在-12℃以下,胺类和硅烷类抗剥落剂对低温抗开裂性能的影响较小,而在-12℃以上胺类和硅烷类抗剥落剂使得AR的低温抗开裂性能下降。

参考文献:

- [1] 熊辉,刘洪辉.纳米黏土改性沥青及其混合料性能研究[J].中外公路,2020,40(4):225-229.
- [2] 郑南翔,李楨,焦丽亚.橡胶沥青混合料抗反射裂缝性能研究[J].中外公路,2020,40(3):268-273.
- [3] 刘志前,黄世禄,孟凡涛.SBS改性沥青混合料Sup13在热-氧条件下老化性能研究[J].中外公路,2019,39(6):173-176.
- [4] 杨君.多聚磷酸/SBR复合改性沥青高低温性能抗老化能力研究[J].中外公路,2019,39(6):249-254.
- [5] 刘大路,陈辉强,何青蓬,等.PE-脱硫橡胶复合改性沥青高温性能研究[J].中外公路,2018,38(4):303-306.
- [6] WANG Q Z, WANG N N, TSENG M L, et al. Waste tire recycling assessment: Road application potential and carbon emissions reduction analysis of crumb rubber modified asphalt in China[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 249:119411.
- [7] TAHAMI S A, MIRHOSSEINI A F, DESSOUKY S, et al. The use of high content of fine crumb rubber in asphalt mixes using dry process[J]. Construction and Building Materials, 2019, 222:643-653.
- [8] TANG J C, ZHU C Z, ZHANG H L, et al. Effect of liquid ASAs on the rheological properties of crumb rubber modified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2019, 194:238-246.
- [9] 徐永丽,夏洋洋,李响.抗剥落剂对沥青和沥青混合料性能影响的分析[J].公路,2016,61(11):209-211.
- [10] 李存健,吴春生,杜本发.抗剥落剂对沥青及沥青混合料性能的影响研究[J].内蒙古公路与运输,2019(3):26-29.
- [11] 王蕊丽.抗剥落剂对沥青及沥青混凝土的改性作用研究[J].公路交通科技(应用技术版),2017,13(11):170-173.
- [12] 陈岭雄.橡胶粉与抗剥落剂复合改性沥青性能正交试验[J].公路工程,2015,40(3):275-278.