

多聚磷酸/SBR 复合改性沥青高温低温性能抗老化能力研究

杨君

(湖北省交通规划设计院股份有限公司 十堰分院, 湖北 十堰 442000)

摘要: 为掌握多聚磷酸(PPA)/SBR 复合改性沥青高温低温性能抗老化能力,制备不同类型改性沥青进行长期老化,进而采用针入度、动态剪切流变(DSR)和弯曲梁流变(BBR)试验研究其高温低温性能,并与未老化沥青对比。结果表明:PPA/SBR 复合能改善 SBR 或 PPA 改性沥青的高温性能抗老化能力,且随 PPA 掺量的增加效果逐渐变好,但试验温度提高时各沥青高温性能抗老化能力减弱;随着试验频率的提高,各沥青高温性能抗老化能力呈先增强后基本不变趋势,同时 PPA/SBR 复合对 SBR 改性沥青或 PPA 改性沥青高温变形恢复性能抗老化能力的频率敏感性基本无影响,但能降低其高温抗变形性能抗老化能力对频率的敏感程度;PPA 改性沥青、PPA/SBR 复合改性沥青和 SBR 改性沥青的低温性能抗老化能力和温度敏感性依次变差,且对于 PPA/SBR 复合改性沥青,PPA 掺量增加时上述两方面性能变好,此外,试验温度降低时各沥青低温性能抗老化能力增强。

关键词: 多聚磷酸; SBR; 复合改性沥青; 高温性能; 低温性能; 老化

1 引言

采用改性沥青是提高沥青路面使用寿命最有效的方式之一,目前中国广泛采用 SBS 和 SBR 等聚合物对沥青进行改性,尽管研究已发现聚合物改性沥青高温、低温和抗疲劳等性能良好,但由于聚合物密度、极性和分子结构等与沥青存有差异,造成聚合物与沥青相容性差,高温储存时容易离析。近年来,化学改性沥青取得较大发展,化学改性剂能与沥青发生化学反应生成较为稳定的化学键或化学基团,较好地弥补了聚合物改性沥青储存稳定性较差这一缺点,其中化学改性剂 PPA 改性沥青在国内外取得了较多的成果与应用。

研究发现,PPA 改性沥青能有效提高沥青高温性能和储存稳定性,但对其低温性能不利,而采用 SBR 能明显提高沥青低温性能,因此采用 PPA 和 SBR 对沥青进行复合改性能兼顾两者优点,对提高沥青性能有重要意义。现有研究已涉及 PPA/SBR 复合改性沥青及沥青混合料的高温性能、低温性能及改性机理等,但关于 PPA/SBR 复合改性沥青高温低温性能抗老化能力的研究较为少见。为此,该文制备不同类型改性沥

青进行长期老化,进而通过针入度、DSR 和 BBR 试验研究其高温低温性能,并与未老化沥青对比以确定其抗老化能力。

2 试验

2.1 原材料

(1) 沥青。试验用基质沥青为壳牌 90# A 级道路石油沥青,主要技术指标如表 1 所示。

表 1 基质沥青主要技术指标

指标	单位	试验结果	规范要求
针入度(25℃)	0.1 mm	87.3	80~100
延度(15℃)	cm	>100	>100
软化点(R&B)	℃	47.2	≥45
60℃动力黏度	Pa·s	169	≥160
溶解度	%	99.9	≥99.5
质量变化	%	0.12	≤±0.8
RTFOT 后 残留针入度比(25℃)	%	61	≥57
残留延度(10℃)	cm	9.8	≥8

收稿日期:2018-12-26

作者简介:杨君,男,大学本科,工程师,E-mail:472284108@qq.com

(2) PPA 和 SBR。试验用浓度为 110% 的 PPA，掺量为基质沥青质量的 0.5%~2.0%，主要技术指标

如表 2 所示。SBR 为粉末状，掺量为基质沥青质量的 2.5%，主要指标如表 3 所示。

表 2 PPA 主要技术指标

P ₂ O ₅ 浓度/%	25 ℃ 密度/(g·cm ⁻³)	沸点/℃	表面张力/(N·cm ⁻¹)	比热容/[J·(g·℃) ⁻¹]	25 ℃ 蒸气压/Pa
81.2	1.803	440	9.8	1.498	2.79

表 3 SBR 主要技术指标

细度/目	分子量/万	结合苯乙烯质量分数/%	生胶门尼黏度/(Pa·s)
≤40	20~30	20~35	45~65

2.2 改性沥青制备工艺

将基质沥青加热至 160~165 ℃，加入 SBR 或 PPA 改性剂后使用玻璃棒以 60 r/min 速率搅拌 20 min 使 SBR 或 PPA 溶解，提高加热温度至 170~175 ℃，使用高速剪切机以 5 000 r/min 速率剪切 30 min，并移入 165 ℃烘箱中发育 120 min，制得 SBR 或 PPA 改性沥青。对于复合改性则是首先制备 SBR 改性沥青(无发育)，进而加入 PPA 在相同温度和剪切速率下继续剪切 30 min，移入 165 ℃烘箱发育 120 min，即可制得 SBR/PPA 复合改性沥青。

2.3 老化沥青制备

按表 4 制备 A~F 共 6 种类型改性沥青，使用 RTFOT 在 163 ℃条件下保温 85 min 模拟短期老化，进而以 RTFOT 后沥青为原样沥青进行 PAV 试验(压力 2.1 MPa，温度 100 ℃，时间 20 h)，即可制得长期老化沥青。

表 4 改性沥青类型

沥青类型	SBR 掺量/%	PPA 掺量/%
A	2.5	0
B	0	2.0
C	2.5	0.5
D	2.5	1.0
E	2.5	1.5
F	2.5	2.0

3 PPA/SBR 复合改性沥青高温性能抗老化能力

3.1 基于针入度试验的高温性能抗老化能力分析

对原样和长期老化后的 A~F 共 6 种沥青分别进

行 25 ℃针入度试验，进而根据式(1)计算残留针入度比表征其高温性能抗老化能力，结果如图 1 所示。

残留针入度比=老化沥青针入度/原样沥青针入度 (1)

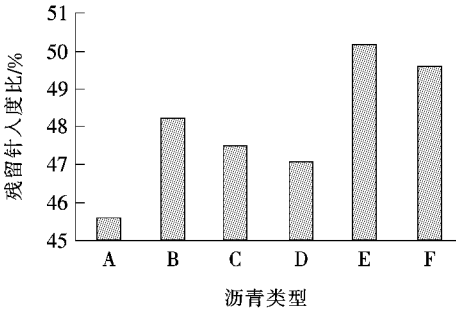


图 1 不同沥青残留针入度比

由图 1 可知：长期老化后，6 种沥青中 A 残留针入度比最低，表明 PPA 改性沥青或 PPA/SBR 复合改性沥青的高温性能抗老化能力强于 SBR 改性沥青。但对于 PPA 掺量逐渐增加的 C、D、E 和 F 共 4 种 PPA/SBR 复合改性沥青，其残留针入度比未呈现明显规律，这可能是由于针入度为经验性指标，用于改性沥青高温性能评价时误差较大的缘故。

3.2 基于 DSR 试验的高温性能抗老化能力分析

考虑到基于经验性的指标针入度用于评价改性沥青高温性能时可能误差较大。为此，美国 SHRP 计划提出采用 DSR 评价不同温度和频率条件下沥青高温流变性能，其能得出表征沥青中弹性成分比例的相位角(δ)和表征沥青高温抗变形能力的复数模量(G^*)等指标，其中 δ 越小，沥青越接近弹性体，变形恢复能力好， G^* 越大，沥青高温抗变形能力越好。故该文进一步采用 DSR 试验对老化前后沥青的高温流变性能指标进行测试，并根据式(2)、(3)分别计算相位角老化指数和复数模量老化指数表征其高温性能抗老化能力。

相位角老化指数=老化沥青相位角/原样沥青相位角 (2)

复数模量老化指数=老化沥青复数模量/原样沥青复数模量 (3)

3.2.1 不同试验温度下高温性能抗老化能力

分别对原样和长期老化后的 A~F 共 6 种沥青进行 58、64、70、76 和 82 °C 条件下 DSR 试验,频率为 10 rad/s,得出其相位角老化指数和复数模量老化指数分别如图 2、3 所示。

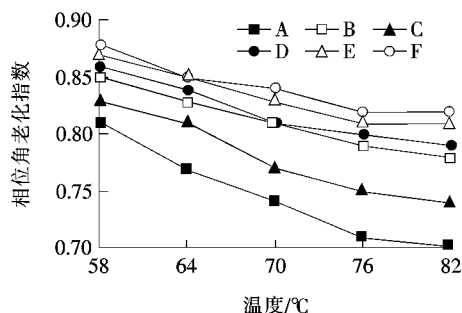


图 2 不同温度下沥青相位角老化指数

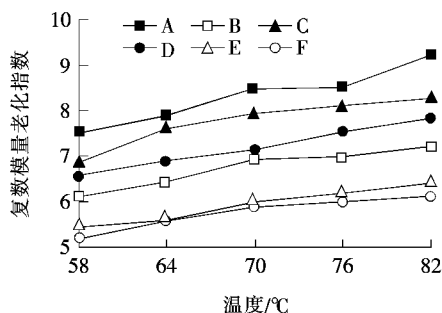


图 3 不同温度下沥青复数模量老化指数

由图 2、3 可知:

(1) 老化能改善沥青高温性能,且试验温度提高时效果明显。A~F 共 6 种沥青相位角老化指数均小于 1,表明老化后沥青弹性特征更明显,而复数模量老化指数均大于 1,表明老化后沥青高温抗变形能力增强,同时试验温度提高时相位角老化指数下降,复数模量老化指数提高,此时沥青高温性能增强。

(2) PPA 改性沥青高温性能抗老化能力优于 SBR 改性沥青。对比 A 和 B 两种沥青可知,各个试验温度下 A 沥青相位角老化指数均高于 B 沥青,复数模量老化指数则较其低,表明老化对 A 沥青相位角和复数模量造成的变化量相对较小,高温流变性能与原沥青更为接近。

(3) PPA/SBR 复合能改善 SBR 或 PPA 改性沥青的高温性能抗老化能力,且随 PPA 掺量的增加效果逐渐变好,但 PPA 掺量超过 1.5% 后改善幅度降低。对比 A 和 C、D、E、F 沥青发现,在 SBR 沥青中掺入不同质量的 PPA 后其相位角老化指数提高,复数模量老化指数降低,而对比 B 和 F 沥青发现,PPA 掺量相同

时,掺有 SBR 的 F 沥青相位角老化指数更高,复数模量老化指数则更低。分析原因为掺入 PPA 后与沥青发生接枝、磷酸酯化和环化反应,使沥青胶质向沥青质转变,沥青重质成分比例提高,同时 PPA 与 SBR 复合体系会形成新官能团,SBR 自身也存在交联反应,故老化过程中 PPA/SBR 复合改性沥青热稳定性提高,高温性能抗老化能力变好,但 PPA 掺量超过一定范围后,沥青中轻质组分已较少,此时继续增加 PPA 掺量其提高作用降低。

(4) 随着试验温度的升高,A~F 共 6 种沥青的相位角老化指数逐渐降低,复数模量老化指数逐渐升高,表明环境温度越高沥青高温性能抗老化能力越弱,但 6 种沥青中掺入 PPA 的沥青老化指数指标对温度的敏感性减弱,且随 PPA 掺量的提高效果更加明显,其中试验温度由 58 °C 提高到 82 °C 时,相位角和复数模量老化指数的变化率如图 4 所示。

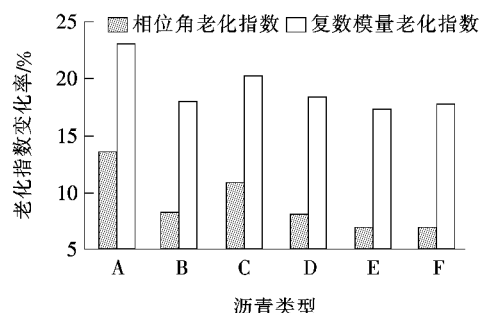


图 4 温度升高时相位角和复数模量老化指数变化率

3.2.2 不同试验频率下高温性能抗老化能力

分别使用 DSR 对原样和长期老化后的 A~F 共 6 种沥青进行 1~100 rad/s 范围频率扫描,温度 64 °C,得出频率为 1、5、10、30、50、70 和 100 rad/s 时对应的相位角老化指数和复数模量老化指数分别如图 5、6 所示。

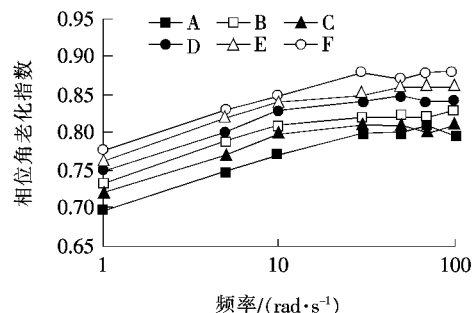


图 5 不同频率下沥青相位角老化指数

由图 5、6 可知:

(1) 与不同温度下试验结果一致,不同试验频率

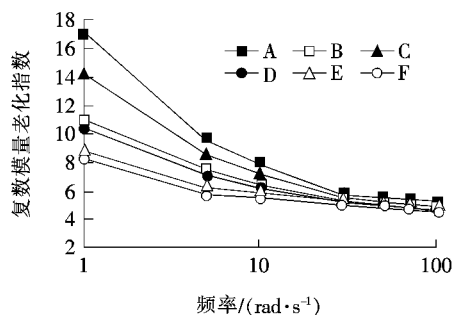


图 6 不同频率下沥青复数模量老化指数

下老化沥青高温性能均优于原样沥青,且 PPA 改性沥青高温性能抗老化能力优于 SBR 改性沥青,同时在 SBR 改性沥青中掺入 PPA 时其高温性能抗老化能力得到改善,且 PPA 掺量越高,效果越好。

(2) 随着试验频率的提高,沥青高温性能抗老化能力呈先增强后基本不变趋势,但在增强阶段抗老化能力提高速率随频率的提高呈降低趋势。在 1~30 rad/s 频率范围内,频率提高时相位角和复数模量老化指数分别增加和减小,但增加或减小速率逐渐降低,其中频率由 1 rad/s 增加至 5 rad/s 及由 5 rad/s 增加至 30 rad/s 时,相位角和复数模量老化指数变化率如图 7 所示。此外,在 30~100 rad/s 频率范围内,频率提高时相位角和复数模量老化指数基本不变。

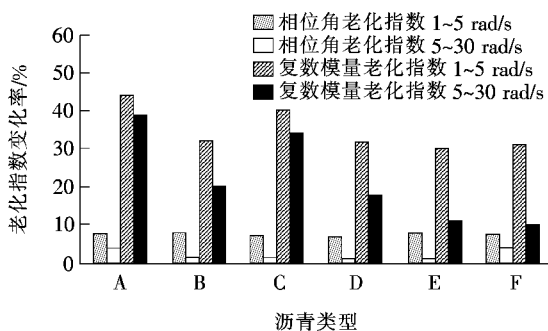


图 7 频率升高时相位角和复数模量老化指数变化率

(3) PPA/SBR 复合对 SBR 改性沥青或 PPA 改性沥青高温变形恢复性能抗老化能力的频率敏感性基本无影响,但能降低其高温抗变形性能抗老化能力对频率的敏感程度,且随 PPA 掺量的增加降低效果提高。试验频率在 1~100 rad/s 范围变化时,各个频率下 A~F 共 6 种沥青两两间相位角老化指数差值变化较小,而两两间复数模量老化指数差值逐渐减小,频率为 100 rad/s 时 6 种沥青复数模量老化指数已基本接近,其中 PPA/SBR 复合改性沥青的复数模量老化指数随频率变化曲线的平均斜率较 SBR 改性沥青或 PPA 改性沥青小,且 PPA 掺量越高其平均斜率越小。

4 PPA/SBR 复合改性沥青低温性能抗老化能力

美国 SHRP 计划提出采用 BBR 评价不同温度下沥青低温流变性能,其能得出低温下表征沥青抗变形能力的指标蠕变劲度(S)和表征沥青应力松弛能力的指标蠕变速率(m),其中 S 越小,沥青柔性特性越明显,变形能力好, m 越大,沥青应力松弛能力越强,低温抗裂性好。该文采用 BBR 试验对老化前后沥青的低温流变性能指标进行测试,并根据式(4)、(5)分别计算蠕变劲度老化指数和蠕变速率老化指数表征其低温性能抗老化能力。

蠕变劲度老化指数 = 老化沥青蠕变劲度 / 原样沥青蠕变劲度 (4)

蠕变速率老化指数 = 老化沥青蠕变速率 / 原样沥青蠕变速率 (5)

分别对原样和长期老化后的 A~F 共 6 种沥青进行 -12、-18、-24 和 -30 °C 条件下 BBR 试验,得出其蠕变劲度老化指数和蠕变速率老化指数分别如图 8、9 所示。

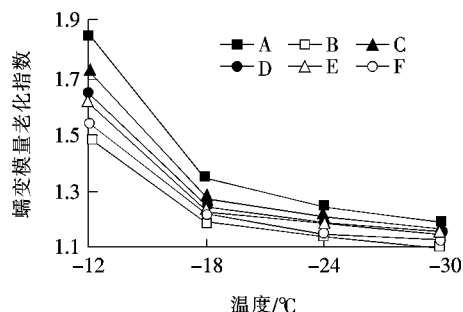


图 8 不同温度下沥青蠕变模量老化指数

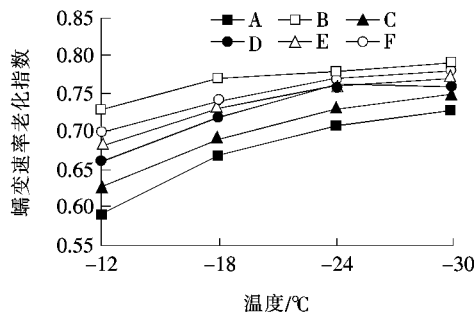


图 9 不同温度下沥青蠕变速率老化指数

由图 8、9 可知:

(1) 老化对沥青低温性能有不利影响,但试验温度降低时影响降低。A~F 共 6 种沥青蠕变模量老化指数大于 1,表明老化增强了沥青的硬脆特性,而蠕变

速率模量老化指数小于1,表明老化后沥青应力松弛能力变差,同时试验温度降低时蠕变模量老化指数下降,蠕变速率老化指数提高,此时老化沥青低温性能与原沥青逐渐接近。

(2) A~F共6种沥青中PPA改性沥青低温性能抗老化能力最好,SBR改性沥青最差,同时在SBR改性沥青中掺入PPA进行复合改性时其低温性能抗老化能力得到改善,且随PPA掺量的增加改善效果变好。各个试验温度下,B沥青蠕变模量和蠕变速率老化指数分别最低和最高,A沥青则与B沥青正好相反,C、D、E和F沥青两老化指数指标则介于A沥青和B沥青之间,且其蠕变模量老化指数依次减小,蠕变速率老化指数依次增大。分析原因在于PPA对沥青的改性机理属化学改性,即与沥青发生化学反应使其重质组分比例增加,热稳定性提高,故老化造成的轻质组分挥发较小,低温性能变化也相对较低,而SBR对沥青的改性机理属物理共混,即通过SBR对轻质组分的吸附溶胀,在沥青中形成SBR分散相,低温产生裂纹时其逐渐发展至SBR颗粒,此时拉伸SBR,由于SBR具有良好变形能力,因而消耗和吸收了大量能量,故沥青低温性能提高,但老化过程会造成SBR裂解变为小分子,改性作用逐渐消失,故老化后低温性能下降明显。

(3) 随着试验温度降低,A~F共6种沥青的蠕变模量老化指数逐渐降低,蠕变速率老化指数逐渐升高,表明沥青因环境温度越低其低温性能抗老化能力越强,分析原因为温度降低时沥青硬脆性提高迅速,此时老化对沥青硬脆性的影响降低。

(4) A~F共6种沥青中PPA改性沥青的低温性能温度敏感性最弱,SBR最强,同时在SBR改性沥青中掺入PPA进行复合改性时其低温性能温度敏感性降低,且随PPA掺量的增加降低效果明显,故结合前述成果可知,温度降低时PPA对SBR改性沥青低温性能抗老化能力的改善效果减弱。其中温度由 -12°C 降低至 -18°C ,蠕变模量和蠕变速率老化指数变化率如图10所示。

5 结论

(1) 老化能改善沥青高温性能,但对其低温性能不利,同时对高温性能的改善作用随试验温度的提高而提高,对低温性能的不利影响随试验温度的降低而降低。

(2) PPA改性沥青高温性能抗老化能力优于

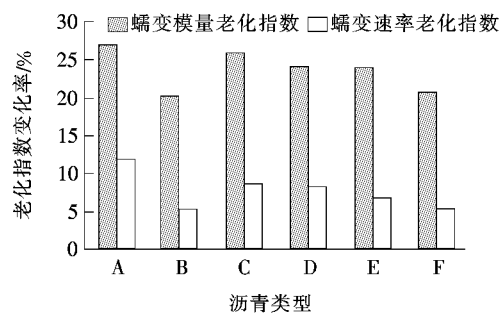


图10 温度降低时蠕变模量和蠕变速率老化指数变化率

SBR改性沥青,而PPA/SBR复合能改善SBR或PPA改性沥青的高温性能抗老化能力,且随PPA掺量的增加效果逐渐变好,但掺量超过1.5%时改善幅度降低。此外,试验温度提高时各沥青高温性能抗老化能力减弱。

(3) 随着试验频率的提高,各沥青高温性能抗老化能力呈先增强后基本不变趋势,且在增强阶段抗老化能力提高速率随频率的提高呈降低趋势;PPA/SBR复合对SBR改性沥青或PPA改性沥青高温变形恢复性能抗老化能力的频率敏感性基本无影响,但能降低其高温抗变形性能抗老化能力对频率的敏感程度,且随PPA掺量的增加降低效果提高。

(4) PPA改性沥青、PPA/SBR复合改性沥青和SBR改性沥青的低温性能抗老化能力和温度敏感性依次变差,且对于PPA/SBR复合改性沥青,PPA掺量增加时上述两方面性能变好,但试验温度降低时PPA对SBR改性沥青低温性能抗老化能力的改善效果减弱。此外,试验温度降低时各沥青低温性能抗老化能力增强。

参考文献:

- [1] 寇长江,肖鹏,康爱红,等.SBS改性沥青高温流变性能与相态结构的关系[J].材料科学与工程学报,2017(6).
- [2] 王岚,胡江三,陈刚.聚合物改性沥青及混合料高低温性能试验研究[J].公路工程,2014(4).
- [3] 张敏江,陈刚,焦兴华.SBR改性沥青在寒冷地区的路用性能[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2009(5).
- [4] 孟勇军.不同嵌段比的SBS改性沥青流变性能研究[D].哈尔滨工业大学博士学位论文,2008.
- [5] DaquanSun, WeiminLu. Investigation and Improvement of Storage Stability of SBS Modified Asphalt[J].Liquid Fuels Technology, 2003, 21(5-6):901-910.
- [6] 游金梅.多聚磷酸以及多聚磷酸与SBS复合改性沥青混合料路用性能研究[J].公路工程,2014(6).
- [7] Pamplona T F, Sobreiro F P, Faxina A L, et al. High-Temperature Rheological Properties of PPA-Modified Asphalt Binders of Different Sources[J].Transportes, 2012, 20(4).

尺寸效应与成型工艺对无机结合料稳定材料 无侧限抗压强度的影响

邹桂莲¹, 吴欣¹, 刘新海²

(1.华南理工大学 土木与交通学院, 广东 广州 510640; 2.广东华路交通科技有限公司)

摘要: 无侧限抗压强度是无机结合料稳定材料配合比设计的关键指标,而试件尺寸与成型工艺影响无侧限抗压强度。目前现行规范中对非标准尺寸的试件与标准试件之间的强度换算关系未给出明确说明。再者,规范中的静压成型试件的压实度偏低,导致现场路面基层的强度高于室内试验的强度值,试验室配合比设计的指导性出现偏差。采用天然集料与再生集料,研究试件尺寸、成型工艺、压实度对水泥稳定材料(Cement Stabilized Material, CSM)与水泥粉煤灰稳定材料(Cement Flyash Stabilizing Material, CFSM)无侧限抗压强度的影响。试验结果表明:无机结合料稳定材料存在显著的尺寸效应,强度随试件尺寸的增加而增大,7 d无侧限抗压强度 $R_{\phi 150\text{ mm}}/R_{\phi 100\text{ mm}}=1.35$,再生集料无机结合料稳定材料的无侧限抗压强度高于天然集料,但不影响这一换算关系,并分析了尺寸效应产生的机理。压实度提高,抗压强度迅速增长。相同压实度条件下,旋转压实成型试件的强度略高于静压成型试件强度。建议 CSM 和 CFSM 室内配合比设计阶段采用旋转压实法成型试件,压实次数由实测的压实曲线确定。

关键词: 无机结合料稳定材料; 无侧限抗压强度; 再生集料; 尺寸效应; 成型工艺

无侧限抗压强度表征无机结合料稳定类材料的承载能力,是无机结合料稳定材料配合比设计的决定性

指标。已有研究表明:试件尺寸与成型条件是影响土木工程材料强度的主要因素。受室内试验条件与现场

- *****
- [8] Singh D, Ashish P K, Kataware A, et al. Evaluating Performance of PPA — and — Elvaloy — Modified Binder Containing WMA Additives and Lime Using MSCR and LAS tests[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2017, 29(8).
- [9] Liu H, Chang R, Zhang M, et al. Study on Low Temperature Performance of Polyphosphoric Acid Modified Asphalt and Asphalt Mixture[J]. Hunan Daxue Xuebao/ journal of Hunan University Natural Sciences, 2017, 44(5): 104—112.
- [10] 丁海波, 周刚, 王火明. 多聚磷酸对沥青化学组分与路用性能的影响[J]. 中外公路, 2014(4).
- [11] 曹晓娟, 张振兴, 郝培文, 等. 多聚磷酸对沥青混合料高温性能影响研究[J]. 武汉理工大学学报, 2014(6).
- [12] 赵毅, 陈玉欣, 秦旻, 等. SBR 改性沥青混合料低温稳定性研究[J]. 公路工程, 2014(2).
- [13] 刘红瑛, 常睿, 张铭铭, 等. 多聚磷酸改性沥青及其混合料低温性能研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2017(5).
- [14] 刘红瑛, 常睿, 王春, 等. 多聚磷酸复合改性沥青混合料的路用性能[J]. 建筑材料学报, 2017(2).
- [15] 张涛, 李东兴. 多聚磷酸与 SBR 复合改性沥青混合料性能及改性机理[J]. 公路工程, 2016(3).
- [16] 王云普, 张峰. 多聚磷酸与 SBR 复配改性国产 90 号沥青的研究[J]. 石油炼制与化工, 2007(9).
- [17] Liang P, Liang M, Fan W, et al. Improving Thermo — Rheological Behavior and Compatibility of SBR Modified Asphalt by Addition of Polyphosphoric Acid (PPA) [J]. Construction & Building Materials, 2017, 139: 183—192.
- [18] Domingos M D I, Faxina A L. High — Temperature Properties and Modeling of Asphalt Binders Modified with SBR Copolymer and PPA in the Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) Test[J]. APPLIED RHEOLOGY, 2016, 26(5).
- [19] 刘红瑛, 张振兴, 常睿, 等. 多聚磷酸改性沥青流变特性及改性机理[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2016(12).

收稿日期: 2019-04-17

基金项目: 国家科技支撑计划项目(编号: 2014BAC07B03)

作者简介: 邹桂莲, 女, 博士, 教授. E-mail: glzhou@scut.edu.cn