

基于细观结构的 OMMT/SBS 改性沥青 存储稳定性研究

王锋, 安雷生

(中建三局投资发展公司设计管理部, 湖北 武汉 430000)

摘要:为研究 OMMT/SBS 改性沥青的存储稳定性,对比分析离析试验的冷切法和热融法的显微试样图像中 SBS 的细观形态结构,改进荧光显微试样制备方法;将试样在 130、60℃下储存 12、24、48、96、168 h,比较宏观指标——软化点增量的变化规律。采用图像拼接技术处理景深过大的荧光显微图像,发现 SBS 在早期是颗粒小而多,随着存储时间的增加其最大粒径尺寸逐渐变大。采用离析增量指标定量分析改性沥青的存储稳定性,130、60℃两种温度下改性沥青的离析率依次降低,说明存储温度对离析效果影响大。

关键词:OMMT/SBS 改性沥青;存储稳定性;荧光显微法

1 前言

目前,道路柔性铺装中使用最为广泛的改性沥青是 SBS 改性沥青,但 SBS 和沥青的相容性较差,在高温下 SBS 容易从沥青中分离出来,严重影响了使用性能。OMMT(有机纳米蒙脱土)是一种层状硅酸盐黏土,容易与 SBS 形成纳米复合材料,从而提高 SBS 改性沥青的存储稳定性。

孙洪福等分析离析试验前后的荧光图片,对 SBS 改性沥青热储存稳定性定性试验指标进行了评价分析;黄卫东、杨群、Gonzalez 运用荧光显微法,对 SBS 改性沥青细观结构图像进行图像识别,可以将目标区从图像中分离出来,并能手动计算测量目标的面积、粒径尺寸等,然而由于影响图像采集效果的因素不定,处理图像的方式各不相同,尤其是人为甄别改性剂区域的随机性和不定性,最终导致细观数据的评价和选取标准难以统一,显微结构数据的量化分析困难。

该文借助图像处理软件,比较显微试样冷切法和热融法的图像,改进荧光显微试验方法,以保证所采集的细观图像的真实性、统一性以及图像处理的精确化、标准化,对 OMMT/SBS 改性沥青细观结构进行较深层次的量化研究。

2 试验材料的性能

(1) OMMT 由于具有较强的亲油性及较小的表面自由能,使得其与沥青的相容性大大增加,此次试验采用的 OMMT 具体参数见表 1。

表 1 OMMT 性能参数

技术指标	单位	数值	技术指标	单位	数值
蒙脱石含量	%	96~99	平均粒径	mm	75
表观密度	g/cm ³	0.35	干粉粒度	目	<200
径厚比		200	含湿量	%	≤3

(2) 沥青和改性剂分别是壳牌 70# 基质沥青、星型 SBS,具体性能指标如表 2、3 所示。

表 2 基质沥青基本指标

软化点/ ℃	针入度/ mm	弹性恢复/%	当量软化 点/℃	当量脆 点/℃
46.1	6.85	4.5	49.54	-16.8

表 3 星型 SBS 改性剂的技术指标

嵌段比	延伸率/ %	扯断永久 变形/%	邵尔 硬度	分子量
30/70	650	30	77	<20×10 ⁴

3 荧光显微法的改进

改性沥青的存储稳定性指存储过程中改性剂与沥青不发生分离的性能。稳定性的评价按照空间尺度分为3种:宏观方法、细观方法和微观方法。宏观方法采用JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》中T0661—2017的聚合物改性沥青离析试验方法,以软化点作为指标评价存储稳定性。微观方法主要是针对改性剂的特征官能团,如孙大全利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)技术,将 699 cm^{-1} 与 810 cm^{-1} 处红外光谱特征峰吸收面积比作为SBS含量定量分析指标;耿九光利用凝胶渗透色谱法(GPC)对改性沥青中SBS含量进行了测试,测量值与真实值的相对误差不超过5%;赵洪波采用了核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)法,认为SBS特征峰和基质沥青峰的积分面积之比与SBS实际掺量呈线性关系。

以上方法的缺点是不能反映改性沥青中SBS实际形态。荧光显微法是细观分析方法的一种,利用SBS与沥青在荧光光源照射下反射不同波长的原理,SBS呈现出黄色,沥青呈现黑色。

3.1 离析试样的制备

步骤如下:①制备OMMT/SBS改性沥青。加热基质沥青至 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$,然后掺入质量分数为3.5%的星型SBS改性剂、质量分数为5%的OMMT,然后溶胀、高速剪切、搅拌发育;②恒温存储。将制备好的OMMT/SBS改性沥青分别倒入30根铝管,分成2批,每批15根铝管,将2批铝管分别放入两种温度条件($120, 60\text{ }^{\circ}\text{C}$)下进行储存,并在5个储存时间点(12、24、48、96、168 h)分别取出每批中的3根试管(平行试验);③制备荧光显微试样。从恒温箱中取出铝管,截取铝管的上下三分点处断面;④在荧光显微镜下观测试样并保存图像;⑤处理图像。

3.2 试样制备方法

采用热融法和冷切法制备荧光显微试样。热融法是利用沥青高温液化的特性,将沥青试样加热融化后滴在载玻片上,立刻盖上盖玻片轻压使之水平,荧光显微图像如图1(a)所示。冷切法是将沥青在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温环境下冷冻12 h,利用沥青的低温脆化特性劈裂出平整光滑面,该方法的优点在于荧光显微成像只与沥青表面层有关,可以不用考虑试样厚度。荧光显微图像如图1(b)所示。

如图1(a)所示,采用热融法获得的图像SBS呈现

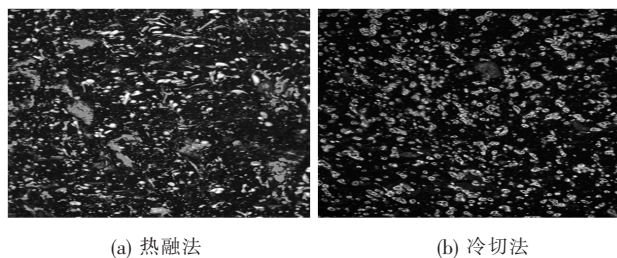


图1 制备试样的荧光显微图像

出拉丝状,局部区域呈涂抹状,说明盖玻片与沥青间产生了滑移;另一方面,对试样热融的过程相当于重新搅拌。两者在试验中均难以控制,主观影响因素大。如图1(b)所示,采用冷切法获得的图像SBS呈现出颗粒状,很好地保持了沥青中的SBS形态。因此,以下试样采用冷切法制备。

4 试验结果分析

4.1 软化点指标

采用T0606—2017试验的软化点增量表征沥青存储稳定性的宏观指标,OMMT/SBS改性沥青和SBS改性沥青的软化点如图2所示。

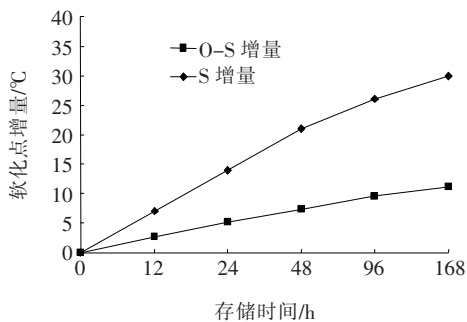


图2 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 各存储时间点的软化点增量

在初始状态下,OMMT/SBS改性沥青、SBS改性沥青的软化点分别为 $90.1, 77.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明OMMT可以提高SBS改性沥青的软化点。图2表明:两种改性沥青随着存储时间的增加软化点增量逐渐增大,在168 h时,SBS改性沥青的软化点增量达到 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,OMMT/SBS改性沥青软化点增量为 $11.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明OMMT提高了SBS改性沥青的存储稳定性。SBS被物理剪切混杂于沥青中,根据能量最低原理,体系有自发地降低表面能的趋势,导致SBS微粒有选择地在其表面吸附OMMT,降低其表面能。因此,在SBS改性沥青中加入OMMT,可以提高SBS与沥青界面相结合能力。

4.2 定性分析

图像拼接指拍摄过程中摄像头暂时固定,先按照顺序分别拍摄几个分镜头,之后通过图像拼接算法将分镜头照片拼接融合为一张照片的过程。在进行图像叠加之前,对待叠加图像进行预处理来减少外界噪声等一些不必要的干扰,再通过分析参考图像和待配准的图像相同区域的信息确定两幅图像之间的变换关系。

对于表面平整性较差的样本,由于受荧光显微镜景深大的影响,对焦过程中会出现局部清晰而某些部位较模糊的现象,可以通过连续对焦拍摄后合成一张清晰的组合图像,原理如图 3 所示。SBS 斑点的黄色色度、亮度不同,与背景的对比不明显,因此先调节亮度和对比度,再利用阈值以某一色度作标准,凡是比该值大的颜色就会转换成白色,低于该值的颜色就转换成黑色,将荧光显微图转换为黑白图。最后拾取白色区域(SBS)和总区域(SBS+沥青),统计其像素点,如图 4 所示。

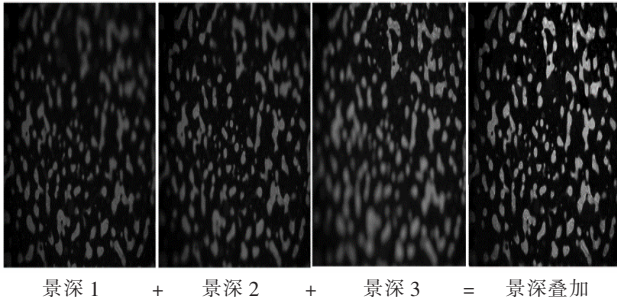


图 3 景深叠加的原理

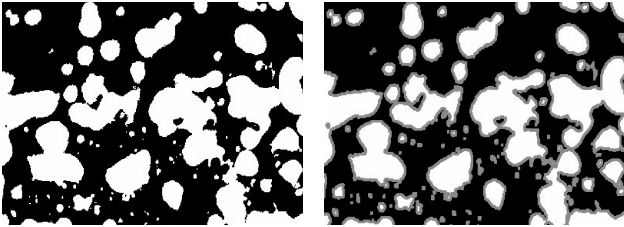


图 4 拾取白色区域图示

图 5、6 为 OMMT/SBS 改性沥青结构显微照片,放大倍数为 200 倍。由图 5、6 可以看到:沥青中 SBS 在早期是密密麻麻的小颗粒,随着存储时间的增加其最大粒径尺寸也逐渐增加。相同存储时间下,130℃ 时 SBS 的圆度、粒径远大于 60℃ 时 SBS 的圆度,存储温度为 60℃ 的 SBS 呈现出带状,这是因为温度低沥青分子间的作用力大,SBS 收缩的阻尼大,经过 168 h 后 SBS 没有收缩成团。根据平均场理论,沥青从均相

逐渐冷却至旋节区,分散的 SBS 向附近大的 SBS 团蠕动,SBS 相最大粒径的面积逐渐增大,表现为 SBS 在沥青中横向移动。SBS 的密度为 0.93 g/cm³,小于沥青相,表现为 SBS 在重力作用下竖向移动,最终在宏观上表现为改性沥青的离析现象。

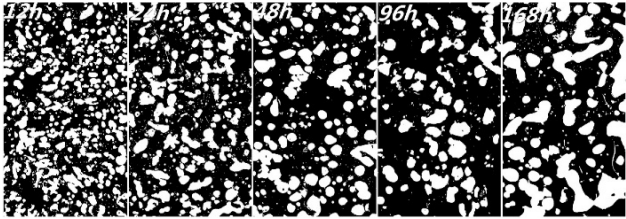


图 5 OMMT/SBS 改性沥青 130℃ 时不同时间的荧光显微图

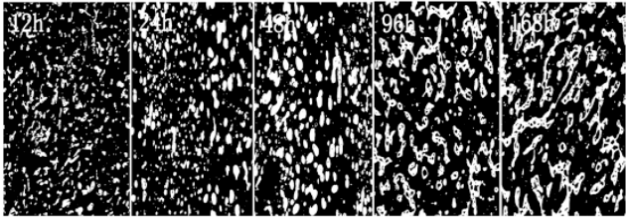


图 6 OMMT/SBS 改性沥青 60℃ 时不同时间的荧光显微图

4.3 定量分析

离析增量的计算公式如下所示:

$$SI = S_{白}/S_{总} - X_{白}/X_{总} \tag{1}$$

其中: $S_{白}$ 、 $X_{白}$ 分别为铝管上、下三分点处荧光显微图像中白色区域的像素点; $S_{总}$ 、 $X_{总}$ 分别为铝管上、下三分点处荧光显微图像的总像素点。

提取图 5、6 数据,制成表 4。由表 4 可知:相同的存储时间,存储温度为 130℃ 时的 SBS 面积比比 60℃ 的 SBS 面积比高,存储温度为 130℃ 时的 SI 比 60℃ 的高,说明存储温度对离析效果影响大,60℃ 时有轻微离析,130℃ 离析较严重。离析速率先增加后降低,离析量主要发生于前 48 h,尤其是前 12 h,130、60℃ 两种存储温度下前 12 h 的 SI 分别为 2.0%、0.6%,在 168 h 时基本趋于平稳,最终稳定为 6.3%、1.4%。

5 结论

(1) 在聚合物改性沥青离析试验方法的基础上,提出了存储稳定性的细观评价指标 SI 。采用图像拼接技术处理景深大的问题,并提出了基于像素点的图像面积计算方法,此方法具有快速、准确、直观的特点。比较冷切法和热融法的显微试样图像中 SBS 的细观

表4 离析试样的荧光显微图参数

试样	SBS 像素点	总像素点	SBS 面积比/%	SI/ %	试样	SBS 像素点	总像素点	SBS 面积比/%	SI/ %
130-168-X	46 813	200 208	23.38	6.3	60-168-X	46 759	199 044	23.49	1.4
130-168-S	43 449	146 448	29.67		60-168-S	37 614	151 016	24.91	
130-96-X	44 558	196 608	22.66	5.4	60-96-X	50 265	208 165	24.15	1.3
130-96-S	56 094	199 562	28.11		60-96-S	51 749	203 304	25.45	
130-48-X	47 182	198 660	23.75	3.6	60-48-X	53 668	200 984	26.70	1.2
130-48-S	42 787	156 220	27.39		60-48-S	39 173	140 250	27.93	
130-24-X	47 208	203 304	23.22	3.2	60-24-X	43 542	198 790	21.90	0.9
130-24-S	39 939	151 437	26.37		60-24-S	24 690	108 371	22.78	
130-12-X	36 412	197 890	18.40	2.0	60-12-X	29 417	139 194	21.13	0.6
130-12-S	27 003	132 192	20.43		60-12-S	27 612	126 945	21.75	

形态结构,认为冷切法更能够反映SBS的细观结构。

(2) SBS随着时间的增加其最大粒径尺寸由小变大,相同存储时间下130℃时改性沥青中SBS的圆度、粒径大于60℃时改性沥青中SBS的圆度和粒径。

(3) OMMT可以提高SBS改性沥青的软化点和存储稳定性。OMMT/SBS改性沥青的离析速率先增加后降低,离析量主要发生于前48 h,尤其是前12 h,130、60℃两种存储温度下前12 h的SI分别为2.0%、0.6%,在168 h时基本趋于平稳,最终稳定在6.3%、1.4%。

参考文献:

[1] Yu,J Y,Feng P C,et al. Effect of Organo-Nontmorillonite on Aging Properties of Asphalt[J]. Construction and Building Materials,2009,23 (7):2 636-2 640.

[2] Han N F,Zhou D J,Tang X D. Preparation and Properties of OMMT/SBS Modified Bitumen[J]. Advanced Materials Research,2011,168/169/170: 852-855.

[3] 刘大梁,包双雁. 有机化蒙脱土改善SBS改性沥青性能的研究[J]. 建筑材料学报,2007(4).

[4] 孙洪福,王暖绪. SBS改性沥青储存稳定性指标评价[J]. 山东交通科技,2011(6).

[5] 黄卫东,孙立军. 聚合物改性沥青显微结构及量化研究[J]. 公路交通科技,2002(3).

[6] 杨群,殷巍. 基于微观结构量化的SBS改性沥青分析[J]. 同济大学学报(自然科学版),2012(8).

[7] Gonzalez Rafael C,Woods Richard E. Digital Image Processing[M]. New Jersey:Pearson Education Inc,2007:28-30.

[8] 孙大权,张立文. SBS改性沥青中SBS含量测试方法研究[J]. 建筑材料学报,2013(1).

[9] 耿九光,原健安,王乾. 基于GPC法的改性沥青SBS含量测试方法研究[J]. 应用化工,2013(9).

[10] 赵红波,柴晓飞,王岳华,等. H-NMR法对改性沥青中SBS含量精确测试的研究[J]. 波谱学杂志,2017(3).

[11] He Cangrong. Interaction between Two Sliders in a System with Rate-and State-Dependent Friction [J]. Science China Earth Sciences,2003,46(2):67-74.

[12] 陈军,于新,孟令国. SBS改性沥青热存储性能衰减规律研究[J]. 中外公路,2017(1).

[13] Ouyang C F,Wang S F,Zhang Y,et al. Preparation and Properties of Styrene-Butadiene-Styrene Copolymer / Kaolinite Clay Compound and Asphalt Modified with the Compound[J]. Polymer Degradation and Stability,2005,87(2):309-317.

[14] 潘子阳. 基于360°全景的图像拼接技术研究[D]. 合肥工业大学硕士学位论文,2017.

[15] 彭辉彬. 草木灰和消石灰改性沥青性能对比研究[J]. 中外公路,2020(4).

[16] 任钰芳,孙皓,颜可珍,等. SBR/TLA复合改性沥青混合料性能试验研究[J]. 中外公路,2020(2).