

基于动态力学分析方法的马来酸酐改性 沥青黏弹特性研究

陈松,杨国明

(中海油炼化化工科学研究院(北京)有限公司,北京市 102209)

摘要:马来酸酐改性沥青在改善环氧树脂—沥青体系相容性方面具有重要的作用,该文对马来酸酐改性沥青进行动态力学分析,通过应变扫描确定线性黏弹范围。分别采用温度扫描、频率扫描得到不同加载条件下沥青动态力学温度谱和频率谱;通过稳态流动试验,并利用 Carreau 模型拟合计算得到改性沥青的零剪切黏度。研究结果表明:动态力学分析方法能够有效反映沥青黏弹特性的变化,经过马来酸酐改性,沥青的弹性特征增强,高温性能提高,温度敏感性减弱。

关键词:改性沥青;马来酸酐;流变性能;线性黏弹范围;动态力学分析

环氧树脂改性沥青是大跨径、正交异性钢桥面首选铺装材料之一,环氧沥青体系相容性、固化条件对桥面铺装工程质量有着重要的影响。研究发现,马来酸酐改性沥青,能够起到改善“环氧树脂—沥青”体系相容性的作用,同时本身含有的不饱和酸也可作为环氧树脂的固化剂成分,对调整体系固化条件具有重要的意义。马来酸酐改性属于沥青化学改性的一种,Duty 以及 Zherakova 提出了马来酸酐改性的化学反应机理,沥青分子与马来酸酐发生了 Diels—Alder 反应,反应过程中环状的顺丁烯酸酐接枝到沥青分子上,提高了沥青原有的极性;随后 Kang 等运用红外光谱等仪器分析方法,推测出马来酸酐改性过程中不仅存在双烯加成反应,同时还存在电子转移,沥青小分子共聚成大分子;此外 Herrington 等考察了沥青顺酐化前后流变性能变化趋势,认为改性后沥青的温度敏感性降低,弹性特征增强。

马来酸酐改性沥青可以通过改善沥青与环氧树脂体系的相容性,从而提高环氧沥青的使用性能,在研究过程中,部分学者发现沥青顺酐化反应后本身的黏弹特性发生了改变,但并没有对马来酸酐改性前后的沥青黏弹特性进行系统性研究。该文采用动态力学分析方法(DMA 方法),针对不同掺量马来酸酐改性前后,沥青在周期性应力(或应变)作用下的力学行为变化,得到不同应力、应变、时间、温度和频率范围内的动态黏弹性能数据,考察材料的流变特性,为更系统地研究

沥青顺酐化改性提供理论指导。

1 材料与试剂

1.1 材料

试验选取的基质沥青为中海油 AH—90[#] 重交道路沥青,性能指标见表 1。

表 1 基质沥青性能指标

技术指标	单位	测试结果	指标要求	试验方法
针入度(25℃)	0.1 mm	82	80~100	T0604
软化点	℃	45.2	≥45	T0606
延度(10℃)	cm	>100	≥45	T0605
动力黏度(60℃)	Pa·s	163	≥160	T0620
闪点	℃	280	≥245	T0611
RTFOT 质量变化	%	0.02	≤±0.08	T0610
后残 残留针入度比	%	74	≥57	T0604
留物 延度(10℃)	cm	23	≥8	T0605

1.2 仪器及试剂

试验仪器:TA AR2000ex 动态剪切流变仪;IKA RW16 basic 搅拌器;加热套、四口烧瓶、冷凝回流管。

试剂:马来酸酐(MAH)。

2 试验方法

2.1 改性沥青制备

反应在 1 000 mL 四口烧瓶中进行,其中 3 只瓶口分别连接搅拌器、冷凝回流管(60~70 ℃ 温水回流)、温度计,剩余 1 只瓶口为加料口。试验步骤:将基质沥青加入烧瓶中搅拌并缓慢升温到 160 ℃,冷凝回流水温控制在 65 ℃,按比例加入马来酸酐(加入量分别为:0%、2%、4%、6%、8%,共 5 组),调整转速为 300 r/min,控制反应温度为 150~160 ℃,反应 6 h 后结束,得到马来酸酐改性沥青样品。

2.2 黏弹特性评价方法

沥青路面在车轮荷载作用下将承受类似于正弦波形式的力,并且呈一定时间周期重复作用,通常人们将这种荷载产生的应力称为周期性交变应力。在这样的交变应力作用下,沥青这种黏弹性材料具有复杂的力学响应。近年来,由于研究手段和材料科学技术的进步,采用振动荷载研究分析黏弹性材料的力学响应成为越来越重要的方法与手段,通常称这类研究方法为黏弹性材料的动态力学分析。

该文采用 TA AR2000ex 动态剪切流变仪对马来酸酐改性前后的沥青进行动态流变数据的测试,首先通过对不同温度范围内改性沥青进行应变扫描,得到复数剪切模量随应变的变化趋势,从而确定顺酐化沥青的线性黏弹区,保证后面各流变数据测试均在线性黏弹范围内进行。

采用 DMA 方法对沥青样品进行动态频率扫描,试验过程中通过空气驱动施加交变正弦剪切荷载,选择应变控制模式,试验结果中得到的复数剪切模量 G^* ,由式(1)计算得到。

$$G^* = \frac{\tau_{\max} - \tau_{\min}}{\gamma_{\max} - \gamma_{\min}} \quad (1)$$

式中: τ_{\max} = $\frac{2T_{\max}}{\pi r^3}$ (Pa); $\gamma_{\max} = \frac{\delta_{\max} r}{h}$ (%); τ_{\max} 、 τ_{\min} 分别为最大、最小剪应力(Pa); γ_{\max} 、 γ_{\min} 分别为最大、最小剪应变(%); T_{\max} 为加载的最大扭矩(力)(Pa); r 为试件的半径(mm); δ_{\max} 为最大滞后相位角(rad); h 为试件的有效高度(mm)。

通过对试样进行温度扫描、频率扫描等典型流变测试,得到频率响应谱和温度响应谱,考察较宽频率范围或温度范围内材料的黏弹性力学行为,同时进行稳态流动试验,利用 Carreau 模型拟合计算马来酸酐改

性沥青的零剪切黏度,考察材料的高温黏弹特性。

3 结果与分析

3.1 线性黏弹区域的确定

动态力学分析过程中,当沥青处于小应变时表现出线性黏弹特征,即动态力学参数与应变变化不相关,而当沥青进入非线性黏弹区域时,动态力学数据对应变呈现出明显的依赖性,鉴于目前缺乏黏弹性材料非线性响应基础参数,动态力学分析数据的采集均要保证沥青材料处于线性黏弹区域。随着应变的增加,复数模量将呈现降低的趋势,美国高速公路战略研究计划(SHRP)研究规定,当复数剪切模量降低为初始值的 95% 时,对应的应变为材料的线性黏弹极限应变。中国技术人员通过对基质沥青及不同类型改性沥青的线性黏弹区域进行研究,发现试验温度、加载频率、改性剂种类等是影响线性黏弹区的主要因素。该文在 SHRP 规范以及前人研究的基础上,采用 25 mm 平行金属板作为夹具,试样厚度 1 mm,剪切速率 10 rad/s,在 50~80 ℃ 范围内,对含量为 2% 和 8% 马来酸酐改性沥青,在 0.1%~100% 应变范围内,分别测试复数剪切模量的变化,结果如图 1 所示。

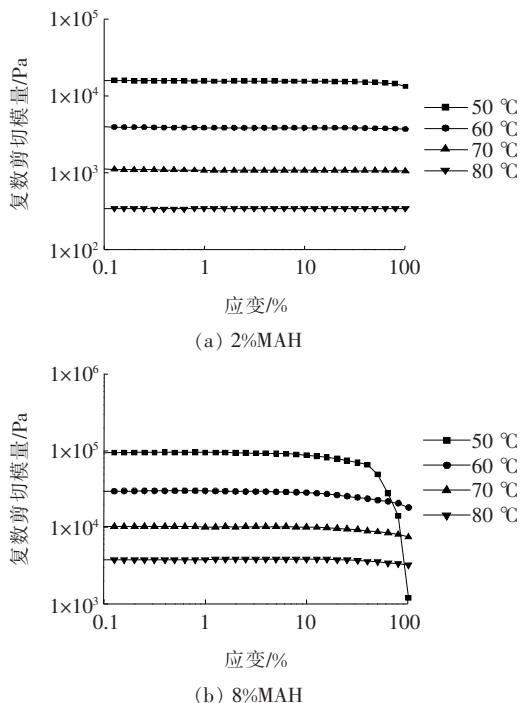


图 1 复数剪切模量随应变的变化

由图 1 可知:随着试验温度的升高,改性沥青线性黏弹范围增大,相同温度条件下,随着改性剂含量的增

大,线性黏弹范围减小。添加 8% MAH 在 50 °C 时为线性黏弹范围最小的样品,随着应变值增大,复数模量降低,当应变值增大至约 12% 后,复数模量减小为其最大值的 95%,即 12% 为该样品的线性黏弹极限应变,因此在该文试验条件范围内,统一设定应变值为 10% 进行动态力学参数的测定,满足动态力学分析方法中的线性黏弹特征假设。

3.2 动态力学温度谱测定

沥青不仅是黏弹材料,从化学结构角度来说,沥青具有典型的胶体结构,沥青质分子聚集成为胶核,表面吸附胶质后形成胶团,并分散在低分子量的油分中。根据胶团之间的聚集状态不同,沥青分子胶体结构分为溶胶型、凝胶型以及溶胶—凝胶型。不同的胶体结构状态会对沥青黏弹性质产生影响。前人研究表明:沥青经马来酸酐改性后,发生了 Diels—Alder 反应,顺丁烯二酸酐接枝到沥青分子上,同时由于分子共聚行为的发生,导致沥青胶体结构的变化,从而影响沥青原有的黏弹性质。由于沥青的力学行为是受温度条件制约的,因此,通过温度扫描可以得出连续温度条件下,复数剪切模量(G^*)、相位角(δ)、储存模量 G' 和损失模量 G'' 等一系列动态流变参数随温度的变化规律。温度扫描试验中的温度测试范围为 50~80 °C,根据 SHRP 规范以及线性黏弹范围的确定,采用直径为 25 mm 的平行金属板作为夹具,试样厚度为 1 mm,荷载作用频率为 10 rad/s,应变为 10%,得到动态力学温度谱,如图 2、3 所示。

弹性模量表征在交变应力作用下,沥青材料储存并可以释放的能量,黏性模量表征沥青材料在变形过程中,由于内部摩擦产生的以热的形式损失的能量。由图 2 可知:随着试验温度的升高,沥青的储存模量与损耗模量均呈现降低的趋势;相同测试温度下,随着马来酸酐掺量的增加,储存模量与损耗模量均增大,测试温度范围内,储存模量与损耗模量的变化率均降低,储存模量变化率高于损失模量变化率,表明通过马来酸酐改性,沥青的温度敏感性降低,且弹性特征较黏性特征变化更为明显。

由图 3 可知:沥青的复数剪切模量随着温度的升高而降低,相位角随温度的升高呈增加趋势,表明沥青的黏性特征随着温度的升高逐渐显现出来;随着马来酸酐掺量增加,改性沥青的复数剪切模量增大,相位角降低,劲度模量提高。这是由于沥青质分子通过顺酐化后,形成大量大分子胶核,改变了原有的沥青胶体体系,胶团数量的增加,导致分散到沥青油相中的颗粒数

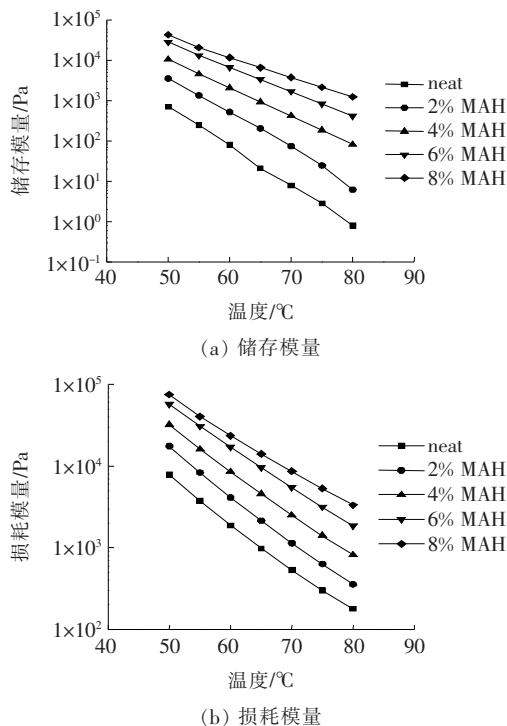


图 2 储存模量、损耗模量随温度的变化

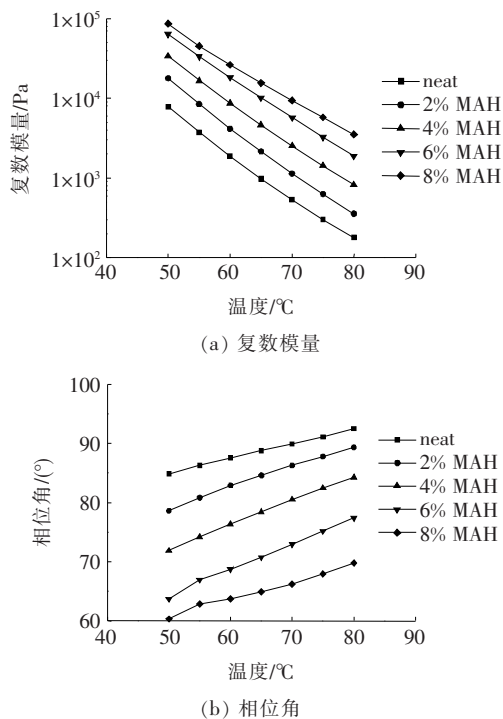


图 3 复数模量、相位角随温度的变化

量增加,相对运动的自由体积降低,从而劲度提高、弹性特征增强。

沥青材料的高温性能研究方面,SHRP 推荐采用车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 表征沥青在高温条件下抵抗永久变形的能力,不同掺量马来酸酐改性沥青车辙因子试

验结果如图 4 所示。

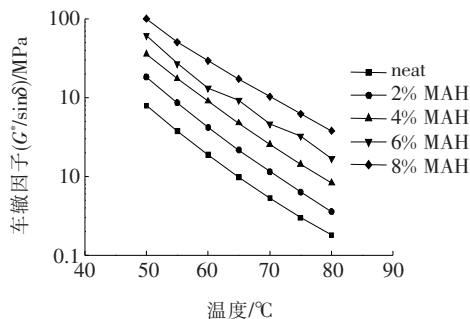


图 4 车辙因子随温度的变化

由图 4 可知:在测试温度范围内,沥青的车辙因子随着温度的升高而迅速降低,表明沥青抵抗高温永久变形的能力逐渐减弱。与基质沥青相比,随着马来酸酐剂量增加,改性沥青车辙因子升高,车辙因子随温度的变化率降低,表明马来酸酐的加入改善了基质沥青的温度敏感性。

3.3 动态力学频率谱测定

沥青的力学行为不仅受温度的影响,也受加载频率的影响,即沥青在路面上表现出来的特性受车辆行驶速度的影响。该文对沥青试样进行了频率扫描,考察加载频率对沥青流变特性的影响。频率扫描试验中频率测试范围为 0.1~100 Hz,测试温度选择常用评价夏季路表高温指标的 60 °C,采用直径为 25 mm 的平行金属板作为夹具,试样厚度为 1 mm,应变为 10%,得到动态力学频率谱,如图 5、6 所示。

由图 5、6 可知:沥青材料的复数剪切模量随荷载频率的增大而增大,尤其在低频区,对应于实际行车路面中的重载、低速路段,不同马来酸酐掺量下复数剪切模量差别较大,马来酸酐改性后能够明显提升沥青的劲度,根据相位角随着剪切频率的变化规律可以看出,随着剪切频率的增加,沥青材料性能的整体趋势向弹性特性发展,马来酸酐改性后表现得更加明显。

3.4 零剪切黏度计算

随着车辙等病害在路面早期服役过程中的频繁发生,技术人员对沥青及沥青混合料抗高温永久变形的评价方法进行了深入研究,目前 SHRP 规范中采用的车辙因子,经证明并不能全面评价沥青路面的高温性能,越来越多的研究者开始采用零剪切黏度(ZSV)来表征沥青的高温性能。该文通过测试 60 °C 下,黏度随剪切速率的变化得到稳态流动谱图,并利用 Carreau 模型进行参数拟合,计算得到不同马来酸酐掺量下,沥青的零剪切黏度数值,如图 7 所示。稳态流动试验采

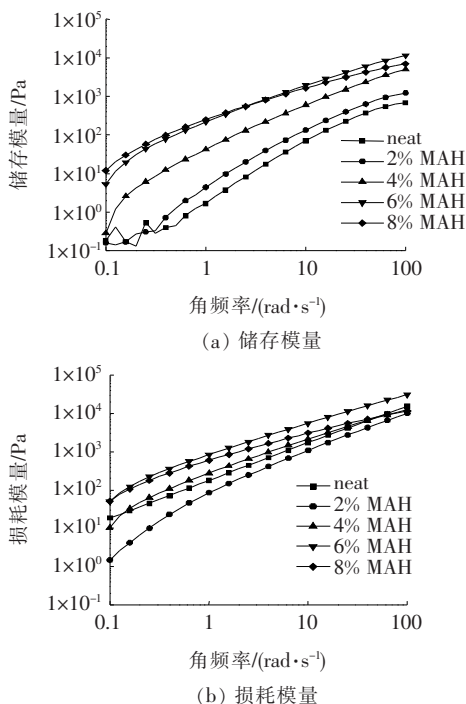


图 5 储存模量、损耗模量随剪切频率的变化

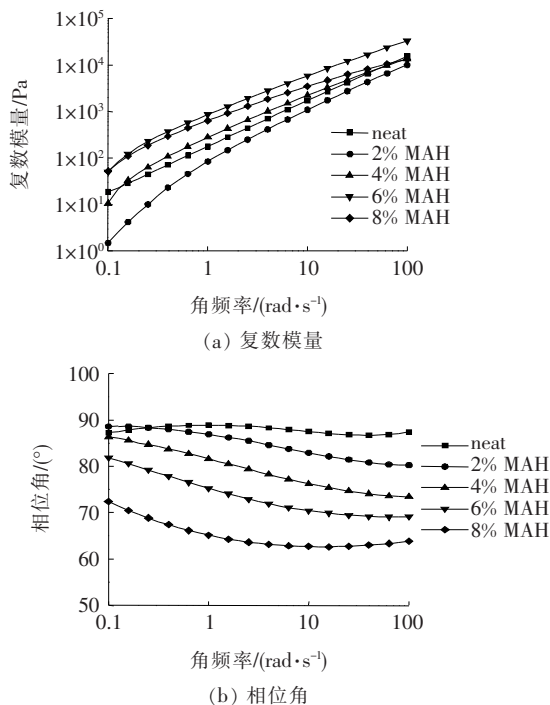


图 6 复数模量、相位角随剪切频率的变化

用 25 mm 平行金属板,试样厚度 1 mm,试验温度为 60 °C,剪切速率扫描范围设定为 $1 \times 10^{-3} \sim 100 \text{ s}^{-1}$ 。

Carreau 模型拟合公式如下:

$$\eta = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{[1 + (k\omega)^2]^{\frac{m}{2}}} + \eta_0 \quad (2)$$

式中: η 为黏度($\text{Pa} \cdot \text{s}$); η_0 为零剪切黏度($\text{Pa} \cdot \text{s}$); η_∞ 为无限大速率黏度($\text{Pa} \cdot \text{s}$); ω 为剪切速率($1/\text{s}$); k 和 m 为材料参数。

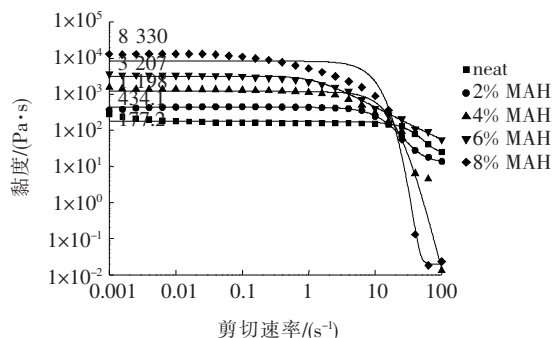


图 7 不同掺量马来酸酐改性沥青的稳态流动谱及 Carreau 模型拟合

由图 7 可知:5 个改性沥青样品的黏度均随着剪切速率升高而降低,通过 Carreau 模型进行拟合计算,得到了不同马来酸酐剂量下沥青的零剪切黏度,随着马来酸酐掺量增加,改性沥青的零剪切黏度增大,表明沥青高温性能提高,这点与前面结论一致,即沥青顺酐化后能够通过改变原有胶体结构进而增强弹性特征,改善高温性能。

4 结论

(1) 随着试验温度降低以及马来酸酐掺量增加,反应产物的线性黏弹范围减小,应变值为 10% 的条件下进行动态力学参数的测定,满足动态力学分析方法中的线性黏弹特征假设。

(2) 马来酸酐改性后的沥青复数剪切模量、储存模量以及损耗模量均增大,相位角减小,随着马来酸酐掺量增加,沥青零剪切黏度增大,表明马来酸酐在沥青改性过程中能够改变原有沥青的黏弹特性,提高沥青的高温性能。

参考文献:

[1] 付玮玮. 基于沥青黏弹性的弹性恢复率测量装置及试验方法研究[J]. 中外公路, 2020(2).
[2] 李志军,程国香. 桥面铺装技术及沥青铺装材料的现状与发展[J]. 石油沥青, 2006(3).

[3] 吕伟民. 钢桥桥面沥青铺装的现状与发展[J]. 中外公路, 2002(1).
[4] 朱吉鹏,陈志明,闵召辉,等. 环氧树脂改性沥青材料研究[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2004(4).
[5] 丛培良. 环氧沥青及其混合料的制备与性能研究[D]. 武汉理工大学博士学位论文, 2009.
[6] Cong P, Tian Y, Liu N, et al. Investigation of Epoxy—Resin—Modified Asphalt Binder[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(21): 434—442.
[7] Cong P, Yu J, Chen S. Effects of Epoxy Resin Contents on the Rheological Properties of Epoxy—Asphalt Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(6): 3 678—3 684.
[8] 黄坤,夏建陵,李梅,等. 热固性环氧沥青材料的制备及改性方法研究进展[J]. 热固性树脂, 2009(6).
[9] Zherakova G, Kochkan'an R. Reactivity and Structure Investigation of Coals in Reaction with Dienophiles[J]. Fuel, 1990, 69(7): 898—901.
[10] Duty R C, Liu H F. Study of the Reaction of Maleic Anhydride with Illinois Bituminous Coal[J]. Fuel, 1980, 59(8): 546—550.
[11] Kang Y, Wang F, Chen Z. Reaction of Asphalt and Maleic Anhydride: Kinetics and Mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 164(1): 230—237.
[12] Herrington P R, Wu Y, Forbes M C. Rheological Modification of Bitumen with Maleic Anhydride and Dicarboxylic Acids[J]. Fuel, 1999, 78(1): 101—110.
[13] 张肖宁. 沥青与沥青混合料的粘弹力学原理及应用[M]. 北京: 人民交通出版社, 2006.
[14] 迟凤霞,张肖宁,王丽健. DMA 在沥青流变性能研究中的应用[J]. 科学技术与工程, 2007(13).
[15] Airey G D, Rahimzadeh B, Collop A C. Linear Rheological Behavior of Bituminous Paving Materials[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2004, 16(3): 212—220.
[16] 彭妙娟,付杨. 改进的无单元 Galerkin 方法在沥青路面动态响应中的应用[J]. 中外公路, 2020(2).
[17] 郭咏梅,倪富健,肖鹏. 基于线黏弹范围的改性沥青动态流变性能[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2011(4).
[18] Bold B. 沥青零剪切黏度试验方法及计算模型研究[D]. 大连理工大学硕士学位论文, 2016.