

多聚磷酸复合 SBS 改性沥青耐老化性能研究

陈钊¹, 杜鑫^{1*}, 李良²

(1. 广西北投公路建设投资集团有限公司, 广西南宁 530000; 2. 广西交通设计集团有限公司)

摘要:为了研究老化对多聚磷酸(PPA)复配 SBS 改性沥青流变性能的影响,选择 1.2% PPA+3.0% SBS 复配改性沥青作为研究对象,并以 4.0% SBS 和 1.5% PPA 单一改性沥青作对比,采用旋转薄膜加热试验(RTFOT)和压力老化容器加速沥青老化试验(PAV)模拟沥青的短期老化和长期老化,采用动态剪切流变仪(DSR)和弯曲梁流变仪(BBR)研究不同改性沥青老化前后的高低温性能。结果表明:老化可以使多聚磷酸复配 SBS 改性沥青的高温性能提高,但是对其低温性能具有不利影响;多聚磷酸复配 SBS 改性沥青可以改善单一 PPA 或 SBS 改性沥青的高温抗老化能力,但是其低温抗老化能力却低于单一 PPA 或 SBS 改性沥青,因此推荐在高温地区采用多聚磷酸复配 SBS 改性沥青,但是在寒区尽量避免采用复配改性沥青,可以采用单一 PPA 或 SBS 改性沥青。

关键词:多聚磷酸; SBS; 复配改性沥青; 耐老化; 高温性能; 低温性能

1 前言

目前中国交通基础设施建设取得了巨大的成就,截至 2019 年底,高速公路车道里程达到 14.96 万 km,为中国“交通强国”的建设奠定了坚实的基础。中国已建成的高速公路中有 90% 以上为沥青路面,其中沥青作为胶结料是沥青路面材料的重要组成之一,提高沥青的路用性能一直是道路工程领域的研究热点,一般通过添加改性剂来提升沥青的路用性能。目前,广泛应用于沥青中的改性剂有苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、橡胶粉、树脂等。其中,具有代表性的改性剂为 SBS,它可有效改善沥青的高温性能及低温性能,且具有较为均衡的综合性能。但是 SBS 改性剂与基质沥青之间的改性为物理共混,并无发生明显的化学反应,导致 SBS 改性沥青存在热储存稳定性不足、改性剂与基质沥青相容性差的缺陷。由于化学改性剂能够与基质沥青发生化学反应生成稳定的化学键或基团,因此,可以采用化学改性剂复配 SBS 改性沥青的方式解决 SBS 改性沥青热储存稳定性与相容性差的问题。多聚磷酸(PPA)是一种价格低廉、工艺简单的酸性化学改性剂,其化学式为 $H_6P_4O_{13}$,将其作为改性剂制备的改性沥青具有优良的路用性能。王利强

等研究了不同掺量 PPA 和 SBS 复合改性沥青的路用性能,结果表明 2.0% SBS+0.5% PPA 复合改性沥青可以代替 4.0% SBS 单独改性沥青;王永宁等通过红外光谱试验研究了 PPA 复配 SBS 改性沥青的微观性能,结果表明随着 PPA 掺量的增加,复合改性沥青 966 cm^{-1} 处的 C=C 特征吸收峰及 $1\ 030\text{ cm}^{-1}$ 处的 S=O 特征吸收峰呈先增加后减小的趋势,且当 PPA 掺量为 0.75% 时最大;宋小金等研究了 PPA 复合 SBS 改性沥青混合料的路用性能,结果表明,相比 SBS 改性沥青混合料,加入 PPA 可以有效提高改性沥青混合料的高温稳定性,两者的水稳定性相差不大,但是 PPA 的加入使改性沥青混合料的低温性能略有下降。

综上,研究者针对 PPA 复配 SBS 改性沥青的流变性能、微观性能及其混合料性能开展了较多的研究工作,但是研究老化对多聚磷酸复配 SBS 改性沥青相关性能的影响较少。在改性沥青的拌和、运输、摊铺、碾压以及开放使用中均伴随有沥青的老化,且老化对沥青路面路用性能具有重要影响。因此,该文选择 PPA 复配 SBS 改性沥青进行室内试验模拟沥青的实际老化作用,研究老化对多聚磷酸复配 SBS 改性沥青流变性能的影响,并以单一 PPA 改性沥青和 SBS 改性沥青作为参照组进行研究。

收稿日期:2020-11-23

作者简介:陈钊,男,硕士,高级工程师。

* 通信作者:杜鑫,男,硕士,工程师。

2 原材料与试验方法

2.1 原材料

选择 SK-90# 作为基质沥青,其基本性能指标见表 1。PPA 单一改性沥青中改性剂掺量为 1.5%,SBS 单一改性沥青中改性剂掺量为 4.0%,PPA 复配 SBS 改性沥青中 PPA 掺量为 1.2%,SBS 掺量为 3.0%,上述各改性剂的掺量均为改性剂占基质沥青质量的百分比。PPA 纯度为 110%;SBS 为线形改性剂。

表 1 SK-90# 基本性能指标

性能指标	单位	试验结果	规范要求
针入度(25℃)	0.1 mm	86	80~100
软化点	℃	47.1	≥45
延度/(10℃)	cm	115	—
延度(15℃)	cm	>100	≥100
RTFOT (163℃)	残留针入度比	64.3	≥57
	延度(10℃)	9.5	≥8
	软化点	51.2	—

2.2 改性沥青制备方法

(1) 单一 PPA 或 SBS 改性沥青的制备:将基质沥青加热至 165℃,分别称取一定质量的改性剂(1.5%的 PPA 或 4.0%的 SBS),将改性剂加入基质沥青中搅拌溶胀 30 min,待溶胀完全后,采用高速剪切乳化机以 5 000 r/min 的转速,170℃的温度剪切 65 min,剪切完成后置于 175℃烘箱中发育 35 min。

(2) 多聚磷酸复配 SBS 改性沥青的制备:首先将基质沥青加热至 165℃,称取 3.0%基质沥青质量的 SBS 改性剂,加入基质沥青中搅拌溶胀 30 min,将温度升至 170℃,采用高速剪切乳化机以 5 000 r/min 的转速剪切 65 min,然后加入基质沥青质量 1.2%的 PPA,继续在 170℃、5 000 r/min 的转速下剪切 65 min,剪切完成后置于 175℃烘箱中发育 35 min。

制备得到的不同改性沥青的基本性能见表 2。

表 2 改性沥青的基本性能指标

改性沥青	针入度(25℃)/(0.1 mm)	软化点/℃	延度(5℃)/cm
1.5%PPA	53.4	56.8	5.6
4.0%SBS	63.0	68.2	30.1
1.2%PPA+3.0%SBS	53.2	72.3	11.5

2.3 老化试验

(1) 短期老化试验:采用旋转薄膜加热试验(RT-

FOT)模拟不同改性沥青的短期老化现象,根据 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》,称取 35 g 改性沥青试样于盛样瓶中,老化温度为 163℃,转速为 15 r/min,空气流速为 4 000 mL/min,总持续时间为 85 min。

(2) 长期老化试验:采用压力老化容器加速沥青老化试验(PAV)模拟不同改性沥青的长期老化现象,根据 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》,称取 50 g 旋转薄膜加热试验后的残留物于盛样盘中,老化温度为 100℃,施加空气压力 2.1 MPa,整个老化过程持续 20 h。

2.4 性能试验

(1) 温度扫描试验:使用动态剪切流变仪(DSR)进行温度扫描试验,采用应变控制模式,设置频率为 10 rad/s,温度为 40~70℃,温度间隔 5℃。对于原样沥青和 RTFOT 后的试样,直径为 25 mm,间隙为 1 mm;对于 PAV 后的试样,直径为 8 mm,间隙为 2 mm。

(2) 弯曲蠕变劲度试验:使用弯曲梁流变仪(BBR)进行弯曲蠕变劲度试验,选择试验温度为-12、-18、-24℃。

3 结果与讨论

3.1 老化对改性沥青高温流变性能的影响

3.1.1 车辙因子

美国战略公路研究计划(SHRP)提出采用车辙因子($G^*/\sin\delta$)来表征沥青的高温抗变形能力, $G^*/\sin\delta$ 越大,说明沥青抵抗高温变形的能力越强。图 1 为 1.5%PPA、4.0%SBS 和 1.2%PPA+3.0%SBS 改性沥青在原样、RTFOT 和 PAV 3 种状态下车辙因子随着温度的变化过程。由图 1 可以看出:在相同温度条件下,改性沥青的车辙因子由大到小的排序为:1.2%PPA+3.0%SBS>4.0%SBS>1.5%PPA,即多聚磷酸复配 SBS 改性沥青的高温抗变形能力要优于单一 PPA 或 SBS 改性沥青。随着温度的增加,不同改性沥青的车辙因子逐渐减小,这是因为随着温度升高,使改性沥青自身内部分子间的相互作用力减弱,从而导致各沥青中的弹性成分向黏性成分转换,即温度越高,改性沥青越易呈现黏流态,因此其高温抗变形能力减弱。老化后,不同改性沥青的车辙因子都出现明显的增长趋势,说明老化后改性沥青的高温抗变形能力增强,这是因为老化导致改性沥青的内部组分出现变化,表现

为轻质组分挥发,重质组分增加,沥青的稠度增加,导致沥青变硬,从而使改性沥青在高温下的变形量变小。且PAV后改性沥青的车辙因子高于RTFOT后的,说明老化程度越深,对改性沥青的高温抗变形能力影响越大。

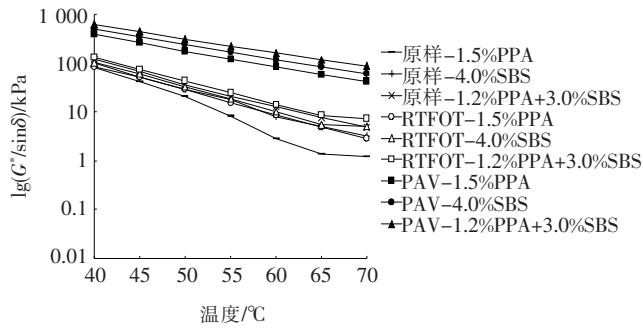


图1 改性沥青的车辙因子

3.1.2 高温抗老化性指标分析

采用车辙因子老化指数(RFAI)来表征不同改性沥青的高温抗老化性指标,其计算公式如式(1)所示:

$$RFAI = \frac{\text{老化后沥青车辙因子} - \text{原样沥青车辙因子}}{\text{原样沥青车辙因子}} \times 100\%$$

(1)

车辙因子老化指数越大,说明沥青老化程度越严重。根据式(1)计算不同改性沥青在不同温度下的老化指数如图2所示。

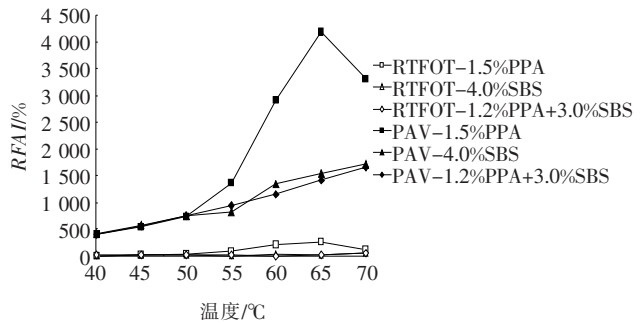


图2 不同老化状态下的RFAI

由图2可以看出:PAV和RTFOT后改性沥青的老化指数随温度变化的趋势相同,对于单一PPA或SBS改性沥青在温度变化时老化指数的变化不稳定,而对于多聚磷酸复配SBS改性沥青,温度升高,老化指数变大,说明温度升高,多聚磷酸复配SBS改性沥青的抗老化能力变弱。且在温度变化过程中,多聚磷酸复配SBS改性沥青的老化指数低于单一PPA或SBS改性沥青的老化指数,说明相比单一PPA或SBS改性沥青,多聚磷酸复配SBS改性沥青具有更强的抗

老化能力,这是因为在SBS沥青加入PPA改性剂后,PPA与SBS改性沥青中的基质沥青发生了接枝、磷酸酯化等反应,使沥青中的胶质向沥青质转化,沥青中的重质组分增加,同时,PPA与SBS发生反应生成新的官能团,所以老化过程中多聚磷酸复配SBS改性沥青的高温抗老化能力变强。

3.2 老化对改性沥青低温流变性能的影响

3.2.1 蠕变劲度和蠕变速率

SHRP计划采用BBR试验来评价沥青低温流变性能,并提出使用蠕变劲度(S)和蠕变速率(m)作为低温评价指标。蠕变劲度越小,沥青的低温变形能力越好;蠕变速率越大,沥青的低温抗裂性越好。图3、4为1.5%PPA、4.0%SBS和1.2%PPA+3.0%SBS改性沥青在原样、RTFOT和PAV3种状态下蠕变劲度和蠕变速率随着温度的变化情况。

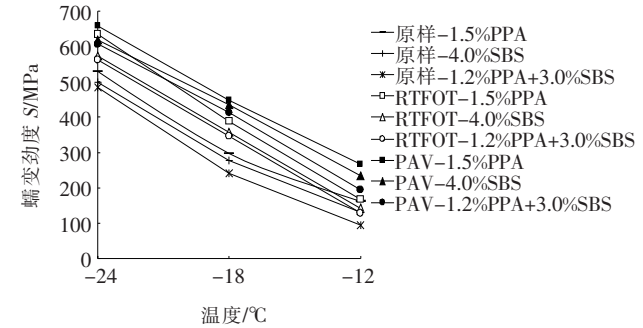


图3 改性沥青的蠕变劲度

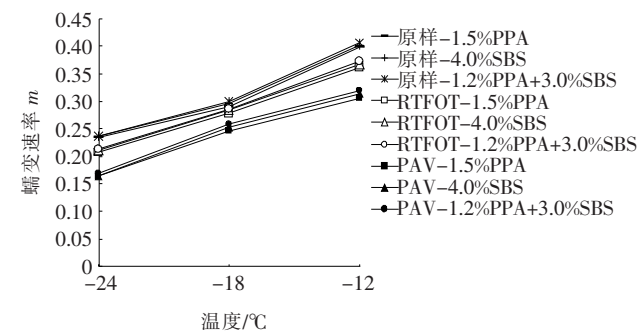


图4 改性沥青的蠕变速率

由图3、4可以看出:温度降低,3种改性沥青的蠕变劲度增大,蠕变速率降低,说明温度降低会使改性沥青的低温延展性和应力松弛能力降低。相比单一PPA改性沥青,多聚磷酸复配SBS改性沥青的蠕变劲度更小,蠕变速率更大,但复配改性沥青与SBS改性沥青的蠕变劲度和蠕变速率相差不大,说明采用多聚磷酸复配SBS改性沥青可以显著改性单一PPA改性沥青的低温性能,且对单一SBS改性沥青低温性能的影响不大。老化后,3种改性沥青的蠕变劲度上升,蠕

变速率下降,说明老化使改性沥青的低温性能变差,沥青变脆,耐久性变差。

3.2.2 低温抗老化性指标分析

采用蠕变劲度老化指数(SAI)和蠕变速率老化指数(MAI)来表征不同改性沥青的低温抗老化性指标,计算公式如式(2)、(3)所示:

$$SAI = \frac{\text{老化后沥青蠕变劲度} - \text{原样沥青蠕变劲度}}{\text{原样沥青蠕变劲度}} \times 100\%$$

(2)

$$MAI = \frac{\text{老化后沥青蠕变速率} - \text{原样沥青蠕变速率}}{\text{原样沥青蠕变速率}} \times 100\%$$

(3)

蠕变劲度老化指数和蠕变速率老化指数越大,说明沥青的老化程度越严重。根据式(2)、(3)计算不同改性沥青在不同温度下的 SAI 和 MAI,结果如图 5、6 所示。

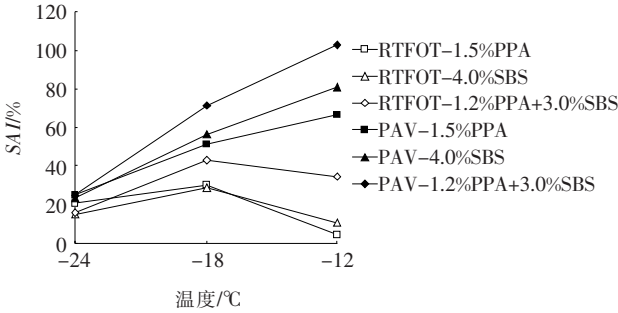


图 5 不同老化状态下的 SAI

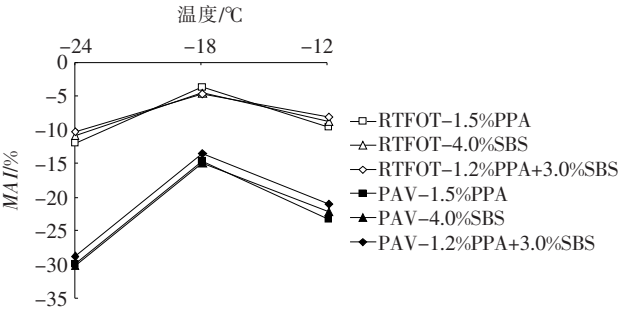


图 6 不同老化状态下的 MAI

由图 5、6 可以看出:短期老化后,单一 PPA 或 SBS 改性沥青的老化程度相差不大,多聚磷酸复配 SBS 改性沥青的老化程度严重;长期老化后,MAI 表征的 3 种改性沥青老化程度相当,而 SAI 表征的老化严重程度强弱排序为:1.2%PPA+3.0%SBS>4.0%

SBS>1.5%PPA,说明用 MAI 表征沥青的抗老化程度区别不大,因此该文建议采用 SAI 表征沥青低温的抗老化程度。

4 结论

(1) 老化作用使多聚磷酸复配 SBS 改性沥青变硬、变脆,使多聚磷酸复配 SBS 改性沥青的高温抗变形能力提高,但是对其低温性能具有不利影响。

(2) 多聚磷酸复配 SBS 改性沥青的高温抗老化能力高于单一 PPA 或 SBS 改性沥青的高温抗老化能力,且温度升高,沥青的高温抗老化能力变弱。

(3) 多聚磷酸复配 SBS 改性沥青的低温抗老化能力低于单一 PPA 或 SBS 改性沥青的低温抗老化能力。

(4) 推荐在高温地区采用多聚磷酸复配 SBS 改性沥青,但是在寒区尽量避免采用复配改性沥青,可以采用单一多聚磷酸或 SBS 改性沥青。

参考文献:

[1] 郭诗惠,刘炳. 纳米材料复配对 SBS 改性沥青流变及抗老化性能的影响[J]. 中外公路,2019(3).

[2] 袁东东,蒋玮,肖晶晶,等. SBS、橡胶和高黏改性沥青流变性能对比[J]. 长安大学学报(自然科学版),2020(1).

[3] 次仁拉姆. 橡胶粉/废塑料复合改性沥青的性能研究[J]. 中外公路,2020(2).

[4] 陈杨杰,张雄飞. 聚氨酯增韧改性环氧树脂作为混凝土裂缝快速修补材料的研究[J]. 中外公路,2019(4).

[5] 周志刚,陈功鸿,张红波,等. 胶粉/高黏剂复合改性 SBS 沥青的性能与改性机理[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版),2020(2).

[6] 李丽平,丁文霞,卢小丽. 多聚磷酸与 SBS 复合改性沥青及其混合料抗老化性能研究[J]. 公路工程,2016(6).

[7] 张增平,贾猛,魏龙,等. 多聚磷酸改性沥青的研究进展[J]. 中外公路,2016(2).

[8] 王利强,王岚,李超,等. PPA&SBS 复合改性沥青高温性能试验研究[J]. 公路工程,2017(5).

[9] 王永宁,李波,李鹏,等. 外加剂对多聚磷酸复配 SBS 改性沥青性能的影响[J]. 中外公路,2018(3).

[10] 宋小金,樊亮. 多聚磷酸与 SBS 复合改性沥青混合料的路用性能研究[J]. 中外公路,2016(4).

[11] Henglong Zhang, Zihao Chen, Guoqing et al. Evaluation of Aging Behaviors of Asphalt Binders through Different Rheological Indices[J]. Fuel, 2018, 221: 78-88.