

纳米碳酸钙/二氧化钛与 SBS 复合改性沥青 流变性能研究

崔平

(山西省交通规划勘察设计院有限公司, 山西 太原 030012)

摘要:利用高速剪切法制备纳米 $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2/\text{SBS}$ 复合改性沥青,采用正交试验,通过常规性能试验确定复合改性沥青中 3 种改性剂的最佳配比,并对比分析了基质沥青、SBS 改性沥青和复合改性沥青高温和低温时的流变性能。结果显示:复合改性沥青中改性剂的最佳配比为:1% 纳米 TiO_2 + 4% 纳米 CaCO_3 + 4% SBS;与基质沥青和 SBS 改性沥青相比,复合改性沥青具有更好的高温抗车辙能力,但耐疲劳性能低于 SBS 改性沥青;复合改性沥青的施工温度比基质沥青和 SBS 改性沥青分别高 20 °C 和 5 °C;复合改性沥青的低温性能优于基质沥青,但比 SBS 改性沥青的低温性能差。

关键词:道路工程; 纳米 TiO_2 ; 纳米 CaCO_3 ; SBS 改性剂; 复合改性沥青; 流变性能

由于纳米材料具有特殊的表面特性,将纳米材料用于沥青改性,能较好地改善沥青诸多方面的性能。相关研究表明:将纳米 TiO_2 单掺在沥青中时,纳米粒子能均匀分散在沥青中,且能有效提高沥青的高温性能,但由于纳米 TiO_2 价格较高,大掺量的纳米 TiO_2 会抬高工程造价,因此如何在保证沥青优良性能的同时减少纳米 TiO_2 的掺量至关重要。而纳米 CaCO_3 由于价格低廉,受到众多学者的关注,将纳米 TiO_2 和纳米 CaCO_3 同时用于沥青改性,不仅能提高沥青的高温性能,而且能降低工程造价。纳米 $\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3$ 复合改性虽然改善了沥青的高温性能,但对沥青低温性能的改善作用不大,而 SBS 作为一种聚合物改性剂,具有良好的柔韧性和变形能力,能同时改善沥青的高低温性能。因此用纳米 TiO_2 、纳米 CaCO_3 和 SBS 改性剂对基质沥青进行复合改性,有望同时改善沥青的高低温性能。该文通过在基质沥青中添加纳米 TiO_2 、纳米 CaCO_3 和 SBS,通过试验研究复合改性沥青的高

低温流变性能。

1 试验

1.1 原材料

沥青选用 HK70[#] 基质沥青,基本技术指标如表 1 所示。SBS 改性剂选用星型 SBS,具有良好的物理力学性能;纳米 TiO_2 的平均粒径小于 30 nm,比表面积大于 30 m²/g;纳米 CaCO_3 外观为白色粉末状固体,平均粒径为 15~40 nm,比表面积大于 50 m²/g。

1.2 复合改性沥青的制备

将基质沥青加热至 160 °C 后,加入纳米 TiO_2 和纳米 CaCO_3 颗粒,并用玻璃棒手动搅拌 5 min,待纳米颗粒均分分布在沥青中后,保持恒温 160 °C,再加入 SBS 改性剂,同时利用高速剪切机以 5 000 r/min 的速率剪切 45 min,制得纳米 $\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3/\text{SBS}$ 复合改性沥青。

表 1 基质沥青的基本技术指标

项目	针入度(25 °C, 100 g, 5 s)/(0.1 mm)	软化点/°C	延度(5 cm/min, 5 °C)/cm	闪点/°C	RTFOT 后质量损失/%
实测值	74.2	49.5	>6.9	285.0	0.62
技术标准	60.0~80.0	≥46.0	>0	≥260.0	±0.8

2 改性沥青剂量确定

考虑到试验的重复性和复杂性,该文采用正交试验,以沥青3大指标为标准,确定纳米TiO₂、纳米CaCO₃和SBS3种改性剂的最佳掺量组合,试验结果如表2所示,正交试验极差分析结果如表3所示。

从表2、3可以看出:影响软化点的因素主次顺序依次为:纳米CaCO₃>SBS>纳米TiO₂,影响延度的因素主次顺序依次为:SBS>纳米CaCO₃>纳米

TiO₂。改性沥青软化点随着纳米CaCO₃和SBS掺量的增多呈现先上升后降低的变化趋势,而从纳米TiO₂掺量对软化点的影响推断,随着TiO₂掺量的增多,软化点会持续增长。针对软化点得到的优化试验方案为:1%纳米TiO₂+4%纳米CaCO₃+4%SBS。同理得到针对低温延度的优化试验方案为:1%纳米TiO₂+4%纳米CaCO₃+4%SBS和2%纳米TiO₂+3%纳米CaCO₃+4%SBS。综合沥青性能和经济性,考虑复合改性沥青改性剂最佳组合方案为:1%纳米TiO₂+4%纳米CaCO₃+4%SBS。

表2 复合改性沥青常规性能试验结果

序号	改性剂掺量/%			针入度(25℃, 100 g,5 s)/(0.1 mm)	软化点/ ℃	延度(5 cm/min, 5℃)/cm
	CaCO ₃	TiO ₂	SBS			
1	3	0.0	2	58.6	65.4	49.2
2	3	1.0	3	62.8	72.6	91.8
3	3	2.0	4	52.8	70.3	>100
4	4	0.0	3	63.7	75.8	84.6
5	4	1.0	4	62.1	77.6	>100
6	4	2.0	2	54.0	75.4	39.2
7	5	0.0	4	61.3	68.8	95.5
8	5	1.0	2	55.4	63.5	36.3
9	5	2.0	3	60.7	73.2	89.7

表3 正交试验极差计算结果

指标	极差 R		
	CaCO ₃	TiO ₂	SBS
软化点	6.600	2.735	5.536
延度	7.700	2.985	59.025

3 高温流变性能

3.1 DSR 试验

采用 Bohlin Gemin II 型动态剪切流变仪,对基质沥青、SBS 改性沥青和复合改性沥青进行温度扫描,测定相位角δ、复数剪切模量G*、车辙因子G*/sinδ和疲劳因子G*·sinδ随温度的变化曲线,试验结果如图1所示。

从图1可以看出:当温度相同时,纳米TiO₂、纳米CaCO₃和SBS复合改性能大幅降低沥青的δ,同时使G*、G*/sinδ和G*·sinδ大幅提升。当温度为60℃时,复合改性沥青的G*/sinδ比基质沥青和SBS改性沥青大39.9、19.1kPa;当温度为40℃时,复合改性

沥青的G*·sinδ比基质沥青和SBS改性沥青大22.4、5.3kPa。表明纳米材料的加入极大地改善了沥青的高温性能,使沥青混合料的高温抗车辙能力大幅提升,但会降低沥青混合料的耐疲劳性能。解释原因主要为:纳米材料具有较大的比表面积和较高的表面能,表面原子活性高,能吸附沥青中的某些组分,使改性剂和沥青之间的黏结更牢固;另外高速剪切作用使沥青的某些化学键发生断裂,而纳米粒子表面的原子占比较大,沥青中断裂的化学键会与纳米粒子表面的原子重新结合形成新的稳定结构,使复合改性沥青整体的黏结力增强,同时柔韧性降低,因此使沥青混合料的高温抗车辙能力增强,耐疲劳性能降低。

随着温度的升高,复合改性沥青的δ逐渐增大,G*、G*/sinδ和G*·sinδ逐渐减小,最后趋于稳定,沥青是典型的感温性材料,随着温度的升高,沥青自由体积增大,逐渐由高弹态转变为黏流态,试验时沥青试样所受的剪应力减小,因此造成δ降低,G*、G*/sinδ和G*·sinδ增大的现象。温度越高,3种沥青各指标之间的差别越小,表明高温下复合改性引起的沥青高

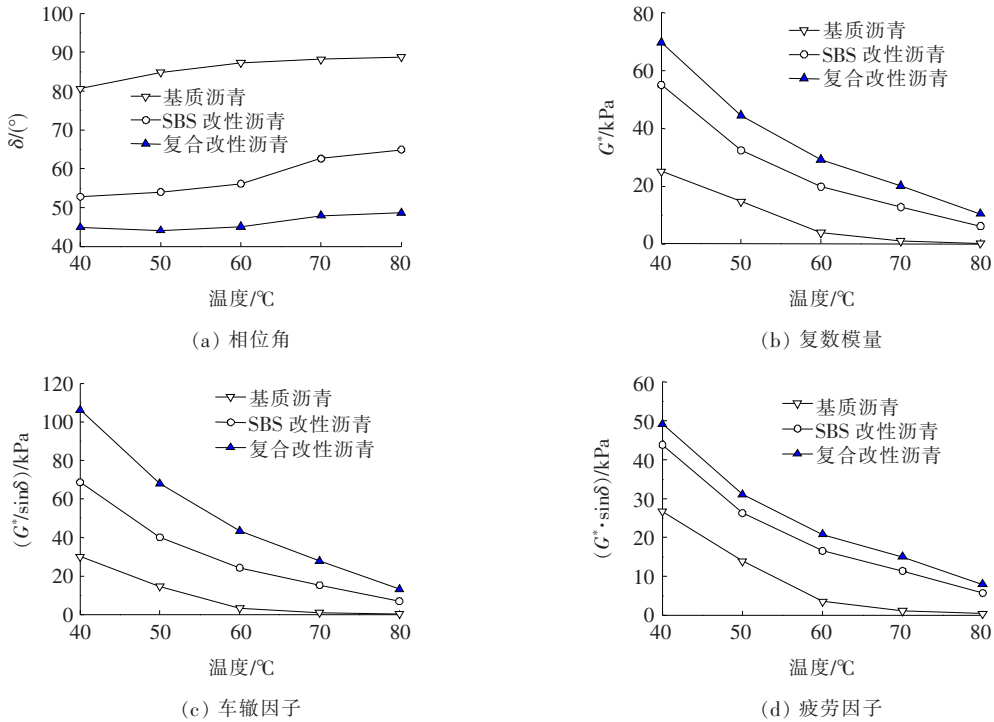


图 1 DSR 试验结果

温性能改变相对较小,主要是因为:温度较高时沥青处于较高的黏流态,此时改性作用引起的黏流态向高弹态的转变不明显,因此沥青的高温流变性改变较小。

3.2 布氏黏度试验

复合改性剂的加入对沥青起到了物理增强和化学增强作用,从而引起沥青黏度的变化,黏度又影响着沥青混合料的施工温度。采用布氏黏度计(Brookfield),控制试验温度为 105~175℃,以 10℃为间隔进行变化,测定基质沥青、SBS 改性沥青和复合改性沥青黏度随温度的变化曲线,试验结果如图 2 所示。

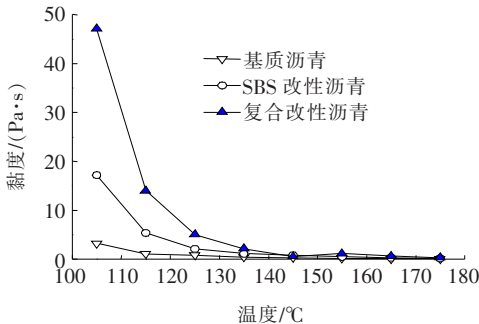


图 2 布氏黏度试验结果

从图 2 可以看出:沥青黏度随着温度的升高逐渐降低,当温度超过 145℃后,黏度随温度的变化较小,趋于稳定。当温度相同时,经改性后沥青黏度大幅提升,其中复合改性沥青的黏度大于 SBS 改性沥青,当

温度较低时这一现象更加明显。纳米材料和 SBS 对沥青的改性作用机理不同,SBS 热熔到沥青中能与沥青颗粒相互作用形成稳定的三维网络结构,而纳米材料的再加入能起到物理和化学改性作用,进一步增加了沥青的稠度,使沥青的黏流态降低,因此黏度增大。

参照相关规范,以 $(0.17 \pm 0.02) \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 和 $(0.28 \pm 0.02) \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 分别作为沥青混合料拌和温度和碾压温度范围的控制指标,利用式(1)回归得到当温度高于 135℃时沥青的黏温曲线方程,并计算 3 种沥青施工温度的控制范围,结果如表 4 所示。

$$\eta = AT^b \quad (1)$$

式中: η 为黏度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$); T 为温度 ($^{\circ}\text{C}$); A 、 b 为回归常数。

从表 4 可以看出:3 种沥青黏度与温度之间有良好的乘幂关系,回归得到的黏温曲线方程合理。复合改性使沥青混合料的施工温度升高,其中复合改性沥青的拌和温度比基质沥青和 SBS 改性沥青分别高约 20、4℃,碾压温度比基质沥青和 SBS 改性沥青分别高约 20、5℃。

4 低温流变性能

采用弯曲梁流变仪 TE-BBR 对基质沥青、SBS 改性沥青和复合改性沥青进行 BBR 试验,得到 -12、

表 4 黏温曲线回归及施工温度计算结果

沥青种类	回归结果		拌和温度/℃		碾压温度/℃	
	回归方程	相关性系数 R^2	下限	上限	下限	上限
基质沥青	$\eta=7\times10^{14}T^{-7.085}$	0.987 2	157.4	162.8	147.6	150.6
SBS 改性沥青	$\eta=2\times10^{15}T^{-7.160}$	0.996 1	172.9	178.6	165.5	162.2
复合改性沥青	$\eta=8\times10^{18}T^{-8.730}$	0.983 2	176.9	181.8	170.7	167.9

−18 和 −24 ℃ 时的弯曲劲度模量 S 和蠕变曲线斜率 m , 研究复合改性对沥青低温流变性能的影响, 试验结果如表 5 所示。

从表 5 可以看出: 温度越低, 沥青的蠕变劲度模量 S 值越大。纳米 $\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3/\text{SBS}$ 复合改性沥青的蠕变劲度模量在 −12、−18 和 −24 ℃ 时分别比基质

沥青减小了 21%、23% 和 8%。蠕变曲线斜率 m 值随温度的降低逐渐减小, 其中复合改性沥青的蠕变曲线斜率 m 值大于基质沥青, 但小于 SBS 改性沥青, 表明复合改性能明显降低低温时沥青内部产生的温缩应力, 改善沥青的低温性能, 但相比于 SBS 改性沥青, 纳米材料的加入会使低温性能降低。

表 5 复合改性沥青的 S 值和 m 值

沥青种类	蠕变劲度模量 S/MPa			蠕变曲线斜率 m		
	−12 ℃	−18 ℃	−24 ℃	−12 ℃	−18 ℃	−24 ℃
基质沥青	115.0	348	699	0.400	0.305	0.195
SBS 改性沥青	85.4	255	632	0.465	0.343	0.232
复合改性沥青	90.8	268	644	0.452	0.329	0.215

5 结论

(1) 通过正交试验分析, 得到纳米 $\text{TiO}_2/\text{CaCO}_3/\text{SBS}$ 复合改性沥青中改性剂最佳配方为: 1% 纳米 $\text{TiO}_2+4\%$ 纳米 $\text{CaCO}_3+4\%$ SBS。

(2) 复合改性沥青的相位角 δ 小于基质沥青和 SBS 改性沥青, 而复数模量 G^* 、车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 和疲劳因子 $G^*\cdot\sin\delta$ 大于基质沥青和 SBS 改性沥青, 表明纳米改性能改善沥青的高温抗车辙性能, 同时降低耐疲劳性能。

(3) 纳米改性提高了沥青的黏度和施工温度, 复合改性沥青的施工温度分别比基质沥青和 SBS 改性沥青高约 20、5 ℃。

(4) 复合改性沥青的蠕变劲度模量 S 值小于基质沥青, 但大于 SBS 改性沥青; 复合改性沥青的蠕变曲线斜率 m 值大于基质沥青, 但小于 SBS 改性沥青, 表

明复合改性能提高沥青低温性能, 但提高幅度小于 SBS 改性沥青。

参考文献:

[1] 杨仲尼, 李增杰, 李帅. 纳米碳酸钙对道路石油沥青流变特性的影响[J]. 中外公路, 2019(4).

[2] 叶中辰, 武星. 纳米 SiO_2 改性沥青老化性能及黏温特性研究[J]. 中外公路, 2017(6).

[3] 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).

[4] 杨仲尼, 李增杰, 李帅. 纳米碳酸钙对道路石油沥青流变特性的影响[J]. 中外公路, 2019(4).

[5] 杨太兰. 纳米改性沥青研究现状和发展前景[J]. 工程与材料科学, 2014(11).

[6] 常海洲, 张洪亮. 纳米 CaCO_3/SBS 复合改性沥青性能与机理的研究[J]. 公路交通科技(应用技术版), 2013(11).

[7] 陈华鑫, 周燕, 王秉刚. SBS 改性沥青老化后的动态力学性能[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2009(1).