

DOI:10.14048/j.issn.1671-2579.2022.01.039

SBS 改性沥青的物理性能与中低温流变性研究

崔东霞, 申力涛, 庞瑾瑜*

(山西省交通科技研发有限公司, 山西 太原 030006)

摘要: 该文对 SBS 聚合物改性沥青(PMB)在中低温下的物理性能与流变性能进行研究。结果表明:PMB 在 60 ℃时表现为假塑性流体,而未改性沥青则更像牛顿流体。低频率下, SBS 改性沥青的储能模量曲线斜率接近 2,损耗模量近似 1,表明聚合物改性剂与沥青基具有较强的相互作用和良好的相容性。SBS 改性沥青的储能模量与损耗模量的关系满足 HAN 曲线,表明其为均一系统。SBS 改性剂与沥青基的交联结构可根据 MacKintosh 理论确定,改性沥青的动态模量和聚合物改性剂的含量具有较好的相关性,表明 PMB 具有较强的黏弹性和稳定的网络结构。聚合物改性沥青从黏性到弹性的过渡温度(VET)随着改性聚合物含量的增加而增加,表明 PMB 具有较强的抗开裂能力,尤其当聚合物改性剂的掺量超过 5%时。测试了聚合物改性沥青样品的物理力学性能,其与流变性测试的结果一致。

关键词: 聚合物改性沥青;流变学;中低温;复数黏度;动态模量

1 前言

极端的大气条件、车辆荷载增加、交通负荷增大等因素导致了沥青材料在应用中出现低温开裂、疲劳和高温车辙等问题,缩短了道路的使用寿命,也增加了使

用者的风险。低温开裂、疲劳、高温车辙等现象与沥青材料的内聚强度、物理性能和黏弹性性能等密切相关。

沥青材料的性能主要根据其胶态结构和化学成分来确定。从路面性能的角度来研究沥青的流动和变形特性非常重要^[1]。对于沥青流变学特性的研究方法主要为旋转和振荡测量系统。在旋转和振荡测量系统

于平稳,最后又递减,总体上递增; m_{pl} 随压实度的增大线性减小,相关性好。

参考文献:

- [1] 沈珠江. 土体结构性的数学模型——21 世纪土力学的核心问题[J]. 岩土工程学报,1996(1):95-97.
- [2] 邵生俊,陶虎,许萍. 黄土结构性力学特性研究与应用的探讨[J]. 岩土力学,2011,32(S2):42-50.
- [3] 刘家顺. 高速铁路粉质粘土地基静、动力特性及沉降规律研究[D]. 辽宁工程技术大学博士学位论文,2015.
- [4] DESAI C S. Mechanics of Materials and Interfaces—the Disturbed State Concept[M]. CRC Press,2001.
- [5] 邓国华. 真三轴条件下黄土的结构性参数及结构性本构关系研究[D]. 西安理工大学博士学位论文,2009.
- [6] 邓国华,邵生俊,陈昌禄,等. 一个可考虑球应力和剪应力

共同作用的结构性参数[J]. 岩土力学,2012,33(8):2 310-2 314.

- [7] 吴小锋,李光范,胡伟,等. 基于综合结构势概念的海口原状红黏土 K-G 模型修正[J]. 工程地质学报,2013,21(6):973-980.
- [8] 殷志祥,高哲,冯瑶. 真三维应力状态下锦州粉质黏土结构性演化规律试验研究[J]. 工业建筑,2016,46(5):108-113.
- [9] 张向东,刘家顺,张哲诚. 动荷载作用下阜新风积土结构性参数试验研究[J]. 工业建筑,2013,43(8):83-89.
- [10] 王亮. 干湿循环作用下红粘土强度衰减特性及裂缝扩展规律研究[D]. 贵州大学硕士学位论文,2015.
- [11] 褚卫军. 干湿循环作用下红粘土胀缩变形特性及裂缝扩展规律研究[D]. 贵州大学硕士学位论文,2015.
- [12] JTG D30—2015 公路路基设计规范[S].

收稿日期:2021-04-17(修改稿)

基金项目:山西省科技成果转化引导专项(编号:201804D121023)

作者简介:崔东霞,女,硕士,高级工程师. E-mail:105505198@qq.com

* 通信作者:庞瑾瑜,女,博士,高级工程师. E-mail:249949720@qq.com

中,确定了材料的变形和流动行为。流变仪可测量应变和应力之间的定性和定量关系^[2]。振荡试验从根本上提供了复数黏度 η^* 、剪切模量 G^* 和相角 δ 。 η^* 是沥青材料在特定剪应力和比温度下的稠度值,它表征了沥青材料的结构和触变性能; G^* 提供了沥青材料在各种频率-温度组合下其整体抗变形能力的测量方法; δ 给出了沥青材料弹性或黏性单元的测量^[3]。

对于聚合物改性沥青(以下简称 PMB)而言,不相容和不稳定会离析,导致出现富聚合物相和富沥青相,这主要是由于聚合物与沥青之间存在显著差异^[4]。离析、分离过程会导致聚合物改性沥青的性能失效,表现为高温下的车辙性能较差,中低温下的疲劳和热裂性能较差^[5]。常规的试验方法不能直接量化聚合物改性沥青内部的离析,人们发展了许多流变学方法来表征 PMB 的相容性,这是识别聚合物/沥青共混物相容性最有效的方法^[6]。

目前研究主要集中于沥青黏结剂的高温性能与复合模量、相角之间的相关性,采用流变试验对沥青中低温性能进行试验的研究较少。该文采用流变学试验方法研究 PMB 在中低温范围内的物理和流变性能,计算流变参数,如频率及温度对流变学参数的影响、HAN 图、黏性-弹性过渡温度(VET)等。

2 试验方案

2.1 原材料与测试仪器

沥青:AH-90[#],荷兰生产,软化点、针入度和延度分别为 46.3℃、83.5DMM(25℃)和 100 cm(25℃)。聚合物改性剂:包含 80%(质量比)SBS 和 20%(质量比)加速剂的混合物。其中 SBS:1301 级,中国生产,SBS1301 是含有 30%(质量比)苯乙烯的线性聚合物,Mw 为 110 000 Da。加速剂:牌号 DS-MAP,中国生产。

旋转流变仪:TA-DHR-1,美国生产。

2.2 聚合物改性沥青的制备

AH-90[#] 沥青在 125℃ 温度下加热至完全流动。然后在 180℃、4 500 r/min 高速搅拌条件下,将聚合物改性剂加入 AH-90[#] 沥青中,搅拌 30 min,使其分散均匀。

2.3 流变性测试

采用流变仪(平行板、直径 8 mm)对聚合物改性沥青进行温度扫描和频率扫描试验,测试不同状态下的流变学各参数值。其中:频率扫描试验在 60℃ 进

行,温度扫描试验在 10 rad/s 条件下进行,并对各种模式进行 3 次重复测试,以保证测量数据的可靠性。

2.4 PMB 的物理性能与储存稳定性

物理性能测试:采用 GB/T4508、ASTMD36 和 D5 三种测试方法分别测量软化点、针入度和延度。

储存稳定性的测试:采用 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》中 T0661 聚合物改性沥青离析试验方法进行测试。仅使用上部和下部来测量其软化点。如果它们之间的软化点差异小于 2.5℃,则可以认为样品具有良好的贮存稳定性。

3 结果与讨论

3.1 试验参数确定

在进行振荡测量之前,进行应力扫描测试,以确定所施加的应力和应变的参数。若黏弹性完全由符合胡克定律的理想弹性体和符合牛顿定律的理想黏性体组合来描述,称之为线性黏弹性,应变与应力在任一时刻均成正比。应变有临界值(γ_0),低于该值时,模量是恒定的数据,不随应变而变化,这意味着此时流体的流变特性与应变无关。如图 1 所示,当振荡应变较低时,储能模量保持恒定,然后随着应变的增加而急剧减小。因此,在线性黏弹性体系中,振荡应变低于 1%。选择合适的应力,进行动态剪切模量的振荡流变测量。

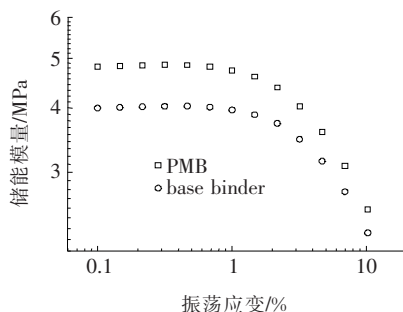


图 1 储能模量随振荡应变的变化

3.2 频率对 PMB 流变性能的影响

图 2 为 60℃ 温度下频率变化对 PMB 复数黏度的影响。复数黏度随频率的增加而减小,表示剪切变稀的流变特性,表明 PMB 在 60℃ 时表现为假塑性流体。采用 SBS 对基质沥青进行改性,复数黏度随聚合物 SBS 含量的增加而升高。当聚合物含量低于 3% 时,样品在低频率下表现得更像牛顿流体,其中黏度受频率的影响较小。当聚合物的含量高于 5% 时,复数黏度显著增加且表现出明显的剪切稀化。

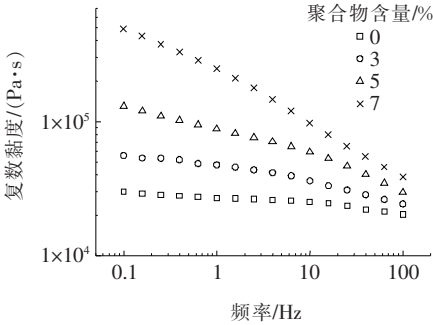


图 2 复数黏度随频率的变化

根据线性黏弹性的经典理论,动态模量在低频时具有相关关系,用方程(1)、(2)表示^[7]:

$$G'(f)|_{f \rightarrow 0} = J_e^0 \eta_0^2 (2\pi f)^2 \quad (1)$$

$$G''(f)|_{f \rightarrow 0} = \eta_0 (2\pi f) \quad (2)$$

式中: J_e^0 为稳定剪切柔度; η_0 为零剪切黏度; f 为频率。

基于这些方程,在非常低的频率下, G' 曲线和 G'' 曲线的斜率分别为 2 和 1。该理论适用于单组分单分散体系,单分散共混体系曲线斜率较小。频率对储能模量和损耗模量的影响如图 3 所示。显然,模量随聚合物的含量及振荡频率提高而增加。对于储能模量,聚合物含量低于 3% 时,低频下的曲线斜率接近 2,而对于含有 5% 和 7% 聚合物的沥青而言,曲线斜率相对较小。不同聚合物改性剂用量下的沥青样本,其损耗模量都遵循经典理论的方程。低频时曲线斜率接近于 1,由此可推断出聚合物含量低于 3% 时,聚合物改性剂和沥青具有较强的相互作用及优异的相容性。随着

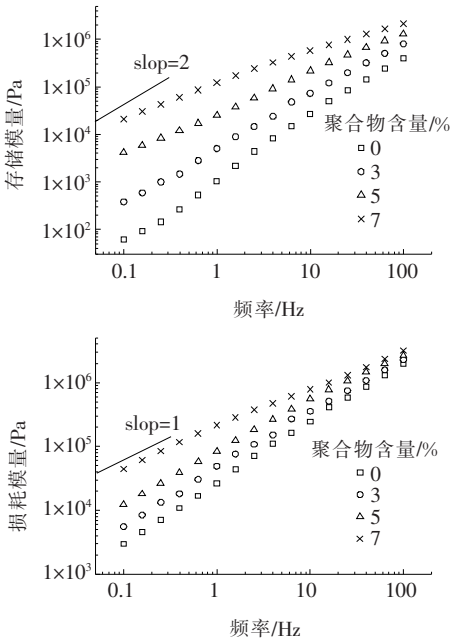


图 3 存储模量(G')和损耗模量(G'')随频率的变化

聚合物改性剂的含量增高,特别是超过 7% 时,相容性略有降低。如果聚合物的含量持续上升,则在共混体系中发生相分离的机会。

对于单分散混合体系,储能模量和损耗模量在低频具有式(3)的关系,被称为 HAN 图。

$$\log G' \propto 2 \log G'' \quad (3)$$

图 4 为不同含量聚合物改性沥青样本的 HAN 图。所有曲线均显示 $\log G'$ 和 $\log G''$ 之间存在一定的线性关系,表明聚合物改性剂与沥青材料之间存在相互作用,可得到均相体系^[8]。在相同的损耗模量下,储能模量值较大时,可表示该聚合物改性沥青具有较好的低温性能。随着聚合物改性剂用量的增加, $\log G'$ 值逐渐增大,表明一定用量范围内,聚合物改性剂有助于改善沥青材料的低温性能。此外,在聚合物改性剂用量为 5%~7% 时, $\log G'$ 值之间的差异逐渐减小,暗示了当聚合物含量超过某一范围时,PMB 的流变性能不会显著提高,5% 可以是聚合物改性剂用量的最佳值。

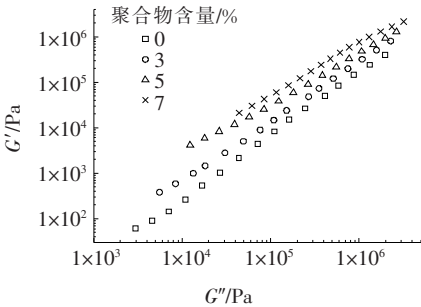


图 4 聚合物改性沥青的 HAN 曲线

3.3 温度对 PMB 流变学性能的影响

如图 5 所示,聚合物改性沥青的复数黏度随温度的升高而降低。原因为温度的升高会引起聚合物分子的卷曲,导致缔合结构的脱水和破坏,体系的黏度会降低。与 PMB 相比,未改性沥青的复数黏度曲线的斜率较大。未改性沥青与 PMB 的复数黏度曲线在 21℃ 处有一个交叉点,在该温度以下,复数黏度随聚合物含量的增加而降低。在此温度以上,PMB 的复数黏度

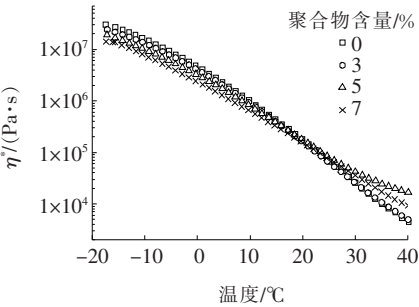


图 5 复数黏度随温度的变化

比未改性沥青的黏度高得多。由此可推断聚合物改性剂的加入有助于改善沥青材料的低温性能。当聚合物含量为 3% 时,在中段温度下,该曲线与未改性沥青的曲线重叠,根据这一现象,聚合物改性剂的推荐用量应在 3% 以上。

黏性—弹性过渡温度(VET)被定义为相角 45° 时所处温度。在该温度下,复合剪切模量(G')的弹性分量等于黏性组分(G'')。法国研究报告显示^[9]:在服役几年后,沥青材料的表面开裂性与 VET 之间存在较

强的相关性。图 6 为各测试样本的 VET 温度。图 6 表明:随着聚合物改性剂用量的增加, G' 与 G'' 之间的交叉温度由 4.6 °C 提高至 10.9 °C,模量值由 16.7 MPa 下降到 3.7 MPa。在 VET 温度以上,材料以黏滞为主,损耗模量占优势。当聚合物改性剂的用量大于 5% 时,储能模量与损耗模量的差值变小。与未改性沥青相比,PMB 的储能模量下降缓慢,VET 温度下曲线斜率相对较小。由此可说明 PMB 具有很强的抗表面开裂能力。

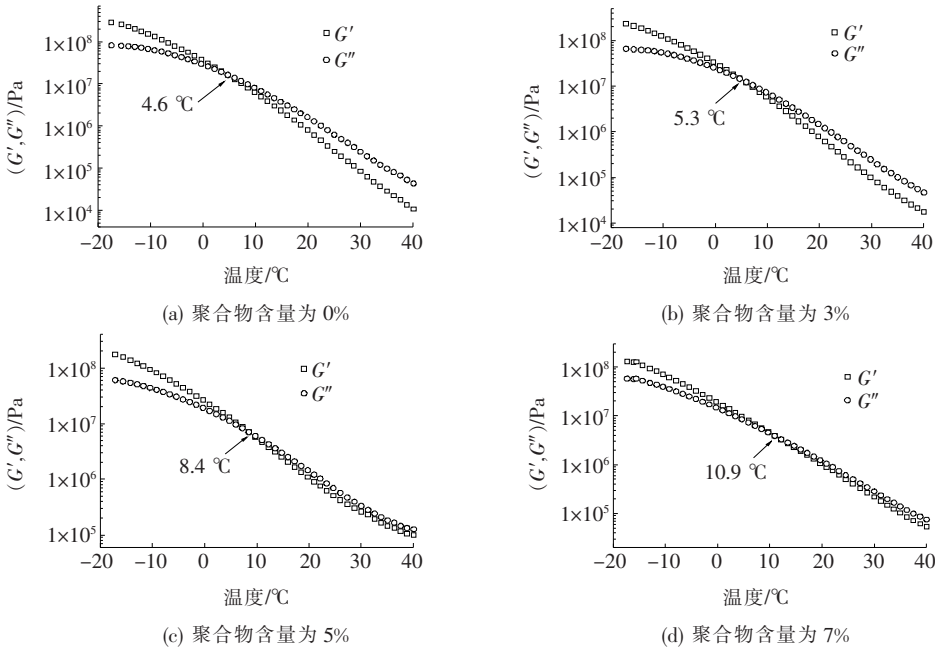


图 6 不同聚合物含量的 PMB 的交叉点

根据 MacKintosh 理论^[10],储能模量和损耗模量与改性剂的用量相关,由式(4)、(5)表示:

$$G' = p \cdot ca \tag{4}$$

$$G'' = q \cdot cb \tag{5}$$

上述方程可转换为以下方程:

$$\log G' = \log p + a \log c \tag{6}$$

$$\log G'' = \log q + b \log c \tag{7}$$

式中: a, b 为储能模量、损耗模量与改性剂用量的关系。较高的 a, b 值意味着改性剂的加入量对储能模量、损耗模量的影响较大。 p 和 q 分别与弹性系数和黏性系数有关; c 为改性剂用量。

试验测定了聚合物改性剂用量为 0%~7% 的 PMB 的储能模量与损耗模量,见图 7。以图中数据为基础,建立方程(8)、(9),表明 PMB 的数据与 MacKintosh 理论吻合较好。与单一的 SBS 改性沥青^[11]相比, a, b 值较高,说明 PMB 具有较强的黏弹性和稳定

的网络结构。

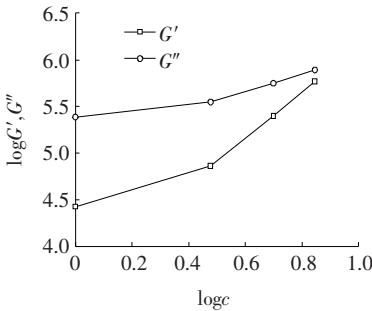


图 7 储能模量和损耗模量随聚合物含量的变化

$$\log G' = 5.10 + 0.93 \log c \tag{8}$$

$$\log G'' = 3.69 + 2.45 \log c \tag{9}$$

3.4 PMB 的物理力学性能与储存稳定性

表 1 为 PMB 的各项物理性能与储存稳定性测试结果。软化点和延度随着聚合物改性剂用量的增加逐渐增加,针入度的变化趋势相反。当聚合物改性剂的

含量为 5% 时,软化点达到 65.5 ℃,延度为 43.2 cm,有效改善了沥青材料的工艺性能。聚合物改性剂的用量增加,沥青材料的工艺参数也逐渐优化。沥青样品软化点之间的差异越大,混合物中的相分离越高,是因为 PMB 中的聚合物改性剂上浮增加了顶部样品的软化点。因此,可用软化点之间的差异表明混合物的稳定程度。测试结果表明所有的 PMB 样品均具有良好的储存稳定性,上部与下部软化点差异均小于 1.5 ℃。

表 1 PMB 的物理性能与储存稳定性

聚合物 含量/%	软化点/ ℃	针入度 (25 ℃)/ dmm	针入度 (5 ℃)/ cm	黏度/ (Pa · s)	储存稳 定性/ %
0	46.3	83.9	—	0.5	—
3	52.1	69.5	26.7	1.1	0.5
5	65.5	62.8	43.2	1.6	0.7
7	69.8	59.3	51.9	1.9	1.4

黏度常用来表征沥青基材料的流动特性,由表 1 可知,135 ℃ 下,沥青样品的黏度随聚合物改性剂用量的增加而增加,聚合物改性剂的使用,增加了材料结构的内聚力,这一结果与流变测试结果是一致的。此外,沥青材料的延度随聚合物改性剂的用量增加而增加,可在一定程度上反映出该沥青材料具有良好的低温性能,这一点与文中前述内容也是一致的。

4 结 论

(1) PMB 在 60 ℃ 时表现为假塑性流体。添加聚合物改性剂后,复数黏度随聚合物含量的增加而升高。当聚合物含量低于 3% 时,样品在低频率下表现得更像牛顿流体,聚合物改性剂和沥青具有较强的相互作用及优异的相容性。

(2) 随着聚合物改性剂用量的增加,logG' 值逐渐增大,表明一定用量范围内,聚合物改性剂有助于改善沥青材料的低温性能。此外,聚合物改性剂用量为 5%~7% 时,logG' 值之间的差异逐渐减小,5% 可以是聚合物改性剂用量的最佳值。

(3) VET 温度随着聚合物含量的增加而增加,表明 PMB 具有较强的抗表面开裂的能力,特别是当聚合物改性剂用量大于 5% (质量比) 时。

(4) 随着聚合物改性剂的加入,PMB 的软化点和

低温韧性显著提高。储存后上部与下部的软化点差异均小于 1.5 ℃,显示出优异的储存稳定性。

参考文献:

[1] Airey, GD. Rheological Properties of Styrene Butadiene Styrene Polymer Modified Road Bitumens [J]. Fuel, 2003, 82: 1 709—1 719.

[2] Botella, R., Perez—Jimenez, F E., Mirò, R.. Application of a Strain Sweep Test to Assess Fatigue Behavior of Asphalt Binders[J]. Constr. Build. Mater, 2012, 36: 906—912.

[3] Luo Weihua, Zhang Yihan, Cong Peiliang . Investigation on Physical and High Temperature Rheology Properties of Asphalt Binder Adding Waste Oil and Polymers[J]. Constr. Build. Mater, 2017, 144: 13—24.

[4] Gonzalez, O., Munoz, M E., Santamaria, A., et al. Rheology and Stability of Bitumen/EVA Blends [J]. Eur. Polym. J., 2004, 40: 2 365—2 372.

[5] Ouyang, C F., Wang, SF., Zhang, Y., et al. Thermo—Rheological Properties and Storage Stability of SEBS/Kaolinite Clay Compound Modified Asphalts[J]. Eur. Polym. J., 2006, 42: 446—457.

[6] Wen, G., Zhang, Y., Zhang, Y., et al. Rheological Characterization of Storage—Stable SBS—Modified Asphalts [J]. Polym. Test., 2002, 21: 295—302.

[7] John D. Ferry, Henry S. Myers. Viscoelastic Properties of Polymers[J]. J. Electrochem. Soc., 1961, 108: 142—143.

[8] Zhang, Y., Zuo, M., Song, Y., et al. Dynamic Rheology and Dielectric Relaxation of Poly(Vinylidene Fluoride)/Poly(Methyl Methacrylate) Blends[J]. Compos. Sci. Technol, 2015, 106: 39—46.

[9] Migliori, F., Ramond, G., Ballie, M., et al. Correlations between the Thermal Stress Cracking of Bituminous Mixes and their Binders' Rheological Characteristics. In Eurobitume Workshop on Performance Related Properties for Bituminous Binders, Luxemburg, 1999.

[10] MacKintosh, FC., Ks, J., Janmey, PA.. Elasticity of Semiflexible Biopolymer Networks [J]. Phys. Rev. Lett, 1995, 75: 4 425—4 428.

[11] Pang Jinyu, Du Sujun, Chang Runtian, et al. The Properties of SBS—Modified Asphalt Binder in the Presence of Dithiodimorpholine and Tetraethyl Thiuram Disulphide [J]. Road Materials and Pavement Design, 2016, 17(2): 466—476.