

紫外光固化聚氨酯改性沥青及其 混合料自愈合性能研究

贾军红, 刘大昌

(湖北联投鄂威投资有限公司, 湖北 鄂州 436045)

摘要:针对当下微胶囊、钢纤维加热路面等自愈合路面在愈合次数、能耗、加热时间把握等方面面临的挑战,该文采用在紫外光下具有自愈合性能的聚氨酯作为改性剂制备紫外光固化聚氨酯改性沥青(UV-PU 沥青)。分别采用动态剪切流变、低温小梁弯曲和四点弯曲疲劳试验对沥青胶结料、沥青砂浆和沥青混合料的自愈合性能进行研究。结果显示:室内试验时 UV-PU 沥青并未表现出特殊的自愈合性能,但经过一定时间日照后,其沥青砂浆及沥青混合料均表现出优于其他沥青砂浆及混合料的自愈合性能。

关键词: 道路工程; 紫外光固化聚氨酯; 自愈合; 强度恢复率; 沥青砂浆

中图分类号: U414

文献标志码: A

2019年召开的香山科学会议第S54次学术会议聚焦长寿命路面做出了一系列的探讨^[1]。其中长寿命路面材料是决定路面是否能具有长寿命的关键因素之一。路面在长期荷载作用下会产生疲劳开裂,疲劳开裂是单次荷载作用下不断产生的微裂缝累积而成的^[2]。从沥青混合料的自愈合入手,是一种实现路面长寿命的新思路。

早在1967年Bazin等^[3]就提出了沥青混合料具有自愈合性能。半个多世纪以来,关于沥青混合料自愈合的研究主要集中在自愈合机理、自愈合评价方法及提高愈合能力3个方面^[4-5]。目前国内外已经提出了诸多用于提高沥青混合料自愈合能力的方法。

目前主流的自愈合路面主要包括通过微胶囊包裹黏结剂拌入沥青混合料实现的主动型自愈合路面和通过加入金属纤维等材料,以电磁感性、微波等方式加热路面改变混合料自愈合环境的被动型自愈合路面^[6-8]。张雷^[9]制备了一种多腔室结构、修复剂含量高的微胶囊,它能够显著提高沥青混合料的自愈合能力;孙艺涵^[10]在采用钢纤维作为填料的基础上,研发了以钢渣作为骨料的“集料放热性自愈合沥青混合料”。但以上两种自愈合路线其愈合方式主要通过外部黏结剂或提供超出正常服役条件的外部环境来提高沥青的愈合性能,均具有一定的局限性。如何提高胶结料在常规服役条件下的自愈合性能成为了研究的突破点。

李江等^[11]通过灰关联分析发现沥青种类是影响自愈合性能最显著的因子;高超^[12]分析了修复时间、温度、聚合物三个因素对沥青材料自愈合性能的影响;Notani^[13]通过在沥青中添加废旧墨粉获得了具有良好自愈合性能的改性沥青混合料。当下高分子材料自愈合的研究发现,一种被称为紫外光固化聚氨酯的材料在紫外光作用下其内部的壳聚糖环体会开环产生自由基,可以与损伤时产生的自由基键接在一起实现自愈合^[14-15]。该材料目前已经在汽车涂层中取得了较好的应用^[16]。当前聚氨酯材料在沥青改性、聚氨酯混合料透水路面等方面已有了部分研究,但鲜有针对聚氨酯改性沥青自愈合性能的研究^[17-18]。

基于此,该文制备紫外光固化聚氨酯改性沥青,从沥青胶结料、沥青砂浆和沥青混合料3个维度研究其在正常服役条件下的自愈合性能及其影响因素。

1 试验原材料及方案

1.1 原材料

采用4种沥青进行研究,分别是中海油70#重交通基质沥青、SBS掺量为5%的SBS改性沥青、聚氨酯改性沥青和紫外光固化聚氨酯改性沥青,以70#沥青、SBS沥青、PU沥青和UV-PU沥青表示。双组分聚氨酯(PU)由普通脂肪族二异氰酸酯单体与聚酯多元醇聚合而成。紫外光固化聚氨酯为含有氧杂环丁烷取代

基壳聚糖基团的聚氨酯。PU 及 UV-PU 掺量均为 5%，改性沥青通过高速剪切制备而得。沥青基本性能见表 1。

表 1 沥青基本性能指标

沥青	针入度(25℃)/ (0.1 mm)	软化点/ ℃	延度(5℃)/ cm
70# 沥青	65.2	52.1	>100 (15℃)
SBS 沥青	51.7	83.6	34.2
PU 沥青	52.3	81.4	41.3
UV-PU 沥青	53.9	79.5	39.7

粗集料为玄武岩,细集料为石灰岩,采用石灰石矿粉作为填料。按照沥青:细集料:矿粉=1:5:1 制备沥青砂浆;采用 AC-13 级配制备沥青混合料。所得沥青砂浆以 70# 砂浆、SBS 砂浆、PU 砂浆、UV-PU 砂浆表示;沥青混合料以 70# 混合料、SBS 混合料、PU 混合料、UV-PU 混合料表示。原材料级配见表 2。

表 2 原材料级配

筛孔尺寸/mm	筛孔通过率/%	
	AC-13	沥青砂浆
16	100	
13.2	95.3	—
9.5	71.2	—
4.75	40.6	100
2.36	27.5	83.2
1.18	22.1	53.7
0.6	18.5	32.4
0.3	13.8	25.6
0.15	8.7	15.1
0.075	5.9	10.3

1.2 试验方案

试验对沥青在使用过程中的 3 种形态,沥青胶结料、沥青砂浆和沥青混合料的自愈合性能分别进行研究。

1.2.1 沥青胶结料

采用动态剪切流变仪的时间扫描研究沥青胶结料在不同损伤度下的自愈合性能。采用应变控制模式,应变控制为 10%,加载频率为 10 Hz,8 mm 平行板,沥青厚度为 2 mm,在室温下进行加载。采用加载—愈合—加载的方式进行试验。对不同损伤度下沥青胶结料的愈合性能进行研究。预设 15%、30%、60% 三级损伤度。当沥青复数模量($|G^*|$)损失值达到预设

损伤度时,停止加载。给予沥青胶结料 600 s 的愈合时间。愈合时间结束后,继续加载,并记录沥青胶结料复数模量。

1.2.2 沥青砂浆

采用小梁三点弯曲试验研究沥青砂浆在不同愈合时间下的自愈合性能。首先制备尺寸为 125 mm×15 mm×10 mm 的沥青砂浆小梁试件,通过弯曲梁流变仪在-20℃条件下进行加载,直至试件产生从施力点到顶端的破坏裂纹,记录此时荷载值(F_0)并计算其抗弯拉强度(R_0)。将加载后的试件置于日光下 60 min、120 min、240 min 进行愈合。将愈合后的小梁试件继续进行三点弯曲试验,记录其产生破坏裂纹时的荷载值(F_1)并计算其抗弯拉强度(R_1)。沥青砂浆愈合指数($I_{\text{砂浆}}$)计算如式(1)所示。

$$I_{\text{砂浆}} = R_1 / R_0 \tag{1}$$

1.2.3 沥青混合料

采用四点弯曲疲劳试验研究沥青混合料不同损伤度、不同愈合时间下的自愈合性能。首先制备尺寸为 380 mm×50 mm×63 mm 的沥青混合料小梁试件;选用正弦波加载,控制应变为 500×10^{-6} ,加载频率为 10 Hz,在室温下进行试验。预设 15%、30%、60% 三级损伤度。当沥青混合料的劲度模量(S)损失值达到预设损伤度时,停止加载。将加载后的小梁试件置于日光下 6 h、12 h、24 h 进行愈合。将愈合后的沥青混合料小梁试件继续进行弯曲疲劳加载,并记录沥青混合料劲度模量。

1.2.4 愈合指数计算

沥青胶结料及沥青混合料考虑了愈合时间的影响,其性能衰变如图 1 所示。

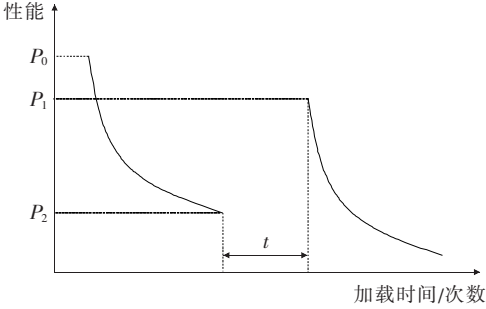


图 1 愈合指数计算示意图

图 1 中 P_2 为材料达到预定损伤度时的性能指标; t 为规定的愈合时间。

选用强度恢复率作为评价其自愈合性能的愈合指数,计算如式(2)所示:

$$I = P_1 / P_0 \tag{2}$$

式中: I 为愈合指数,对于沥青胶结料和沥青混合料分别表示为 $I_{\text{沥青}}$ 、 $I_{\text{混合料}}$; P_0 为初始性能指标,对于沥青胶结料和沥青混合料分别表示复数模量、劲度模量; P_1 为愈合后性能指标,对于沥青胶结料和沥青混合料分别表示复数模量、劲度模量。

2 结果及讨论

2.1 沥青自愈合性能

根据式(2)计算可得4种胶结料在不同损伤度下的愈合指数 $I_{\text{沥青}}$ 如图2所示。

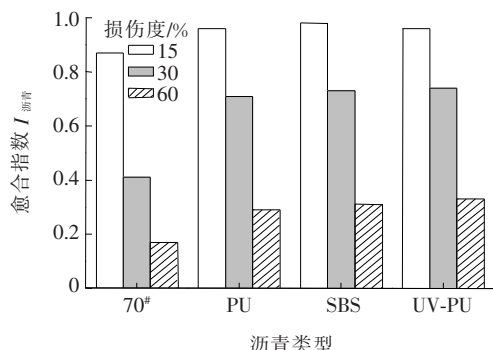


图2 4种沥青不同损伤度下的愈合指数

从图2可以看出,对于4种沥青,其愈合指数均随着损伤度的增加而降低。在相同损伤度下,愈合性能为SBS沥青>PU沥青 \approx UV-PU沥青>70#沥青。SBS沥青、PU沥青、UV-PU沥青3种沥青的愈合指数总体接近,但仍能看出SBS沥青相较于另外两种沥青有一定的愈合优势。70#沥青的愈合性能最差,且随着损伤度的增加,70#沥青的愈合指数与另外3种沥青间的差距逐步拉大。

原因在于:3种改性沥青中的大分子改性剂具有优于基质沥青的弹性恢复能力,且SBS改性后在沥青体系内发生溶胀,形成了具有较好抗力和恢复性能的网状结构。而由于室内试验环境以及仅持续600s的愈合时间,使得UV-PU沥青中的紫外光固化聚氨酯的自愈合性能未能有充足的条件和时间发挥,致使其表现与另外两种改性沥青近似。基质沥青流动性较大,致使其自愈合性能表现不佳。

2.2 沥青砂浆自愈合性能

4种沥青砂浆在不同日照时间(愈合时间)下的愈合指数 $I_{\text{砂浆}}$ 结果如图3所示。

从图3可以看出:对于4种沥青砂浆,其愈合指数均随着愈合时间的延长而增加。在相同愈合时间下,愈合性能为UV-PU砂浆>SBS砂浆>PU砂浆>

70#砂浆。随着光照时间的增加,UV-PU砂浆的愈合性能相较于其他3种沥青砂浆的愈合性能增加更快。

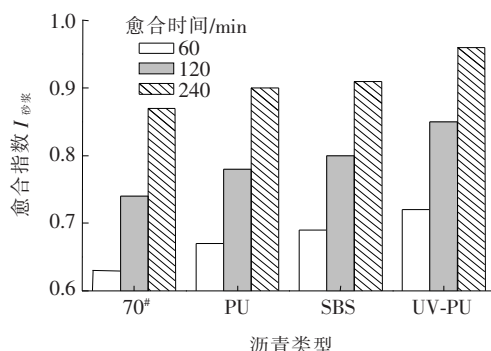


图3 4种沥青砂浆不同愈合时间下的愈合指数

随着愈合时间增加,4种沥青砂浆的抗弯拉强度测试结果如图4所示。

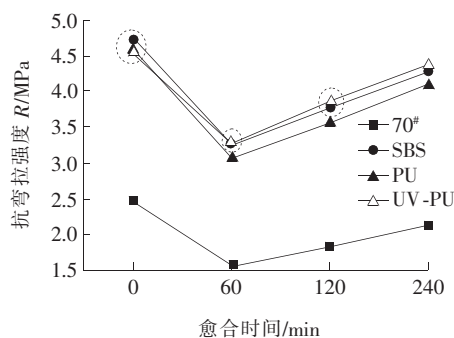


图4 4种沥青砂浆不同愈合时间下的抗弯拉强度

从图4可以看出:3种改性沥青砂浆的抗弯拉强度相对接近,远大于基质沥青砂浆的强度。此外,可以看出初始时,SBS砂浆的抗弯拉强度最高,大于两种聚氨酯改性沥青砂浆。在破坏愈合60min后,UV-PU砂浆开始表现出其在日照下优于SBS砂浆和PU砂浆的自愈合性能,此时其抗弯拉强度与SBS砂浆近似并大于PU砂浆抗弯拉强度。当愈合时间大于120min时,UV-PU砂浆的抗弯拉强度在绝对数值上已经优于SBS砂浆。

以上现象出现的原因在于:紫外光固化聚氨酯中的亮聚糖环体在紫外线的照射下会出现自由基,新出现的自由基与氧杂环丁烷在损伤断裂时产生的自由基链接,实现分子级别的快速修复。其修复速度大于SBS改性沥青中靠自身模量和黏弹特性实现的自修复。且随着经受的日照时间延长,在损伤断裂处产生的自由基越多,其愈合效果相较于SBS砂浆都有更好的提升。

2.3 沥青混合料自愈合性能

4种沥青混合料在不同日照时间(愈合时间)下的

愈合指数如图 5 所示。

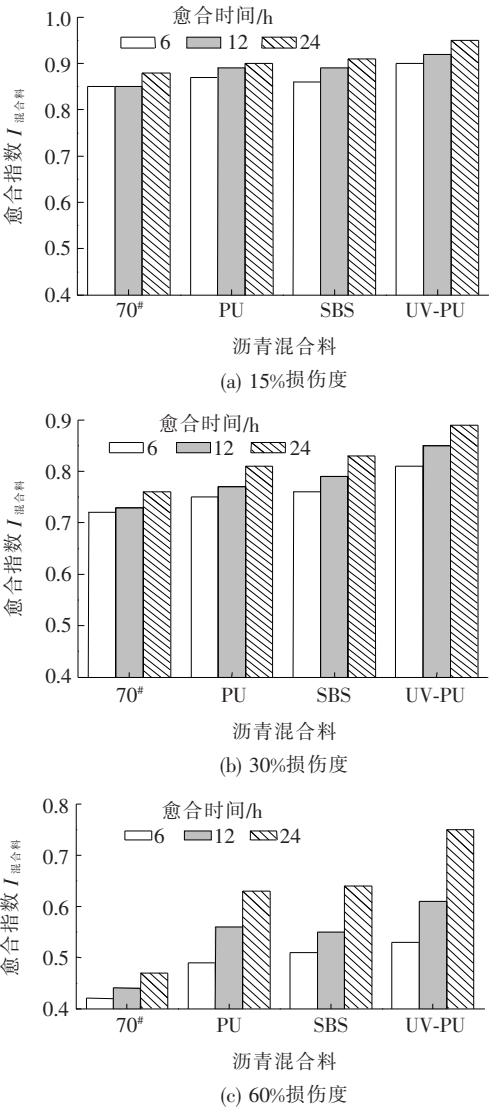


图 5 4 种沥青混合料在不同损伤度及愈合时间下的愈合指数

表 3 为 4 种沥青混合料的初始劲度模量和在不同损伤度和愈合时间下的劲度模量。

以 30% 损伤度为例,比较图 3、5 可以发现,4 种沥青混合料愈合指数的关系与沥青砂浆愈合指数的关系相同,均为 UV-PU 混合料>SBS 混合料>PU 混合料>70# 混合料。随着愈合时间的增加,UV-PU 混合料愈合指数增加的幅度相较于另外 3 种沥青混合料显著提高。对比表 3 中劲度模量数据可以发现:UV-PU 混合料、SBS 混合料、PU 混合料、70# 混合料 4 种混合料的劲度模量在愈合时间 6 h 时分别为初始值的 81%、76%、75%和 72%,在愈合时间 12 h 时分别为初始值的 85%、79%、77%和 73%,均超过了劲度模量为初始值的 70%。

对比 15%、30%及 60%这 3 个损伤度,可以发现 4 种沥青混合料的自愈合性能均随着损伤度的增加急速下降。当损伤度为 15%时,4 种沥青混合料的愈合指数均达到 80%以上;而当损伤度为 60%时,70# 混合料在 24 h 条件下的愈合指数低于 0.5,UV-PU 混合料的 24 h 愈合指数低于 0.8。但对比发现,相较于其他 3 种沥青混合料在损伤度为 60%时愈合指数的大幅下降,UV-PU 混合料在损伤度为 60%时的愈合指数相较于损伤度为 30%下降较少,且随着愈合时间(日照时间)的增加,UV-PU 混合料的愈合指数仍表现出较大的增长潜能。具体表现为在损伤度为 60%时,UV-PU 混合料、SBS 混合料、PU 混合料 3 种沥青混合料的 24 h 愈合指数(75%、64%、63%)相较于 12 h 愈合指数(61%、55%、56%)分别增加了 14%、9%和 7%,即 UV-PU 混合料在日照(紫外光)作用下仍有进一步愈合的潜力。

表 3 沥青混合料在不同损伤度及愈合时间下的劲度模量

沥青混合料	劲度模量/MPa									
	初始值	15%损伤度			30%损伤度			60%损伤度		
		6 h	12 h	24 h	6 h	12 h	24 h	6 h	12 h	24 h
70# 混合料	8 605.4	7 314.6	7 314.6	7 572.8	6 195.9	6 281.9	6 540.1	3 614.3	3 786.4	4 044.5
SBS 混合料	10 522.7	9 049.5	9 365.2	9 575.7	7 997.3	8 312.9	8 733.8	5 366.6	5 787.5	6 734.5
PU 混合料	10 043.5	8 737.8	8 938.7	9 039.2	7 532.6	7 733.5	8 135.2	4 921.3	5 624.4	6 327.4
UV-PU 混合料	10 004.2	9 003.8	9 203.9	9 504.0	8 103.4	8 503.6	8 903.7	5 302.2	6 102.6	7 503.2

3 结论

对于沥青胶结料、沥青砂浆和沥青混合料 3 种形

态,研究了在紫外光作用下,紫外光固化聚氨酯改性沥青相较于其他 3 种常用沥青的自愈合性能。从损伤度、愈合时间(日照时间)两个角度分析了沥青及其混合料愈合性能的变化。得到以下主要结论:

(1) 随着损伤度增加,4种沥青的自愈合能力均有所下降。SBS沥青表现出最佳的自愈合性能,紫外光固化聚氨酯改性沥青的自愈合性能略弱于聚氨酯改性沥青,但优于基质沥青。

(2) 随着外部条件(光照)的介入,紫外光固化聚氨酯的自愈合性能开始发挥作用,使得初始抗弯拉强度较低的UV-PU砂浆在愈合指数和愈合后的抗弯拉强度绝对值两方面均优于SBS砂浆。

(3) 紫外光固化聚氨酯在紫外光下的自愈合性能在混合料中同样发挥性能,使得UV-PU混合料在不同损伤度和愈合时间下均取得了最佳的愈合效果。此外,结果表明沥青混合料中的自愈合强度大部分都在愈合的初始阶段形成。

(4) UV-PU混合料在紫外光作用下相较于其他沥青混合料的愈合潜能更大,即发生有效愈合的时间更长,在长寿命周期中能够实现更好的愈合效果。

(5) 由于沥青胶结料试验全程在室内进行,紫外光固化聚氨酯在沥青胶结料试验中并未表现出其自愈合优势,在砂浆及混合料试验中表现出了其在紫外光下可自愈合的优势。说明需要提供足够紫外光条件才能充分发挥UV-PU混合料的自愈合优势。

参考文献:

[1] 沙爱民,蒋玮,王文通,等.面向智慧道路建造的新型路面材料设计与展望[J].科学通报,2020,65(30):3259—3269.

[2] 万九鸣.基于融雪化冰及自愈合功能的磨耗层材料制备与性能研究[D].武汉:武汉理工大学,2019.

[3] BAZIN P, SAUNIER J B. Deformability, Fatigue and Healing Properties of Asphalt Mixes[C]. Intl. Conf. Struct. Design Asphalt Pvmnts,1967:438—451.

[4] 孙大权,张立文,梁果.沥青混凝土疲劳损伤自愈合行为研究进展(1)——自愈合行为机理与表征方法[J].石油沥青,2011,25(5):7—11.

[5] 彭文举,张瑶瑶.微波与感应加热对沥青混合料自愈特性影响研究[J].中外公路,2019,39(5):215—221.

[6] 韦万峰,周胜波,谭华,等.沥青及其混合料自愈合性能试验研究[J].公路,2020,65(3):253—258.

[7] 刘富春.导电沥青混合料电热及自愈合特性研究[D].石家庄:河北工程大学,2019.

[8] 王燕春.自修复微胶囊在沥青混合料中的应用[J].中外公路,2019,39(3):275—280.

[9] 张雷.多腔室自愈合胶囊的制备及其对沥青混凝土性能影响的研究[D].武汉:武汉理工大学,2019.

[10] 孙艺涵.沥青及沥青混合料自愈合特性研究[D].武汉:武汉理工大学,2017.

[11] 李江,余胜军,李诗琦,等.基于自愈合性能的沥青混合料设计因子研究[J].公路交通科技,2019,36(6):10—16.

[12] 高超,陆国阳,龚明辉,等.自愈合沥青设计的可行性及评价方法研究[J].中外公路,2013,33(3):244—247.

[13] NOTANI M A, MOKHTARNEJAD M. Investigating the Rheological and Self-Healing Capability of Toner-Modified Asphalt Binder[J]. Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials,2020,173(3):123—131.

[14] 巴森,王宪委,范芳欣,等.紫外光固化聚氨酯自愈合涂层的合成和性能研究[J].表面技术,2019,48(9):280—286.

[15] GHOSH B,CHELLAPPAN K V, URBAN M W. Self-Healing Inside a Scratch of Oxetane-Substituted Chitosan-Polyurethane (OXE-CHI-PUR) Networks [J]. Journal of Materials Chemistry,2011,21(38):14473—14486.

[16] 王明存,朱海荣.高分子材料自修复机理的研究进展[J].材料导报,2012,26(11):89—95.

[17] 刘颖,辛星.道路用聚氨酯改性沥青的制备工艺研究[J].中外公路,2015,35(5):255—259.

[18] 王元元,刘燕燕,何顺顺,等.聚氨酯碎石和透水砖两种人行铺装结构及性能对比[J].中外公路,2020,40(5):42—46.