

文章编号:1671-8879(2020)01-0058-10

干法环氧沥青固化行为及其混合料性能评价

李悦^{1,2},张艳君³,曹东伟²,贾晓鹏³,杜荣杰⁴,董锐⁴

(1. 重庆交通大学 土木工程学院,重庆 400074; 2. 中路高科(北京)公路技术有限公司,北京 100088;

3. 中路交建(北京)工程材料技术有限公司,北京 100088; 4. 齐鲁交通发展集团有限公司,山东 济南 250000)

摘要:为了解决传统环氧沥青稳定性差、易离析、需现场制备、应用要求严格以及应用工序复杂等问题,对一种自制干法环氧材料及其混合料性能进行研究评价。采用光学显微镜观察干法环氧材料与沥青比例分别为 1:2、1:3、1:4 时的分散性,并观察最优比例下干法环氧沥青的固化状态;采用非等温差示扫描量热(DSC)试验分析其固化行为,以及不同固化时间材料的固化程度,应用 DoseResp 模型拟合出固化程度与时间的关系曲线;通过固化行为分析,初步确定混合料养生温度及时间,并对混合料性能进行研究。研究表明:当干法环氧材料与沥青比例为 1:3 时,其分散密集且无明显结团现象,在 150 °C 条件下随着时间增长,逐渐形成稳定的网状交联结构;不同升温速率条件下,升温速率越高,固化热越小,固化反应越不充分;通过 Kissinger 方程和 Ozawa 方程计算该干法环氧材料的固化反应近似 1 级反应,反应放热集中且容易进行;DoseResp 模型对干法环氧材料固化反应转化百分率的拟合精度较高,在实际应用中可以通过该拟合模型初步判断其固化程度,对研究和应用中时间控制有较好的指导作用;干法环氧沥青混合料马歇尔稳定度可达 53.34 kN;60 °C 车辙动稳定度可达 42 000 次,70 °C 车辙动稳定度可达 25 200 次;冻融劈裂强度比大于 100%;浸水残留稳定度大于 90%;低温弯曲性能满足要求。

关键词:道路工程;固化行为;混合料性能;差示扫描量热;室内试验;干法环氧

中图分类号:U414

文献标志码:A

DOI:10.19721/j.cnki.1671-8879.2020.01.006

Curing behavior of dry method epoxy asphalt and its mixture performance

LI Yue^{1,2}, ZHANG Yan-jun³, CAO Dong-wei², JIA Xiao-peng³,
DU Rong-jie⁴, DONG Rui⁴

(1. School of Civil Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China; 2. Zhonglu Gaoke (Beijing) Road Technology Co., Ltd., Beijing 100088, China; 3. Zhonglu Jiaojian (Beijing) Engineering Materials Technology Co., Ltd., Beijing 100088, China; 4. Qilu Transportation Development Group Co., Ltd., Jinan 250000, Shandong, China)

Abstract: In order to solve the problems of poor stability, easy segregation, on-site preparation, strict application requirements and complicated application procedures of epoxy asphalt and its mixture, the performance of a self-made dry epoxy material and its mixture was studied. At first, the dispersity of dry epoxy material and asphalt with optical microscope were observed when the

收稿日期:2019-08-19

基金项目:科技部国际合作项目(2016YFE0108200);河北省科技示范工程项目(H-2014-1)

作者简介:李悦(1989-),女,河北邢台人,工学博士研究生,E-mail:yueli_89@163.com。

通讯作者:张艳君(1982-),女,内蒙古包头人,副研究员,工学博士,E-mail:33474672@qq.com。

ratios were 1 : 2, 1 : 3 and 1 : 4, then the best ratio for the curing state of dry epoxy asphalt was found. Non-isothermal DSC test was used to analyze the curing behavior and the curing degree of materials with different curing times. DoseResp model was used to make the relationship curve between the curing degree and time. The temperature and time of mixed material to maintain health through the curing behavior were determined preliminarily and the mixture performance was studied. The results show that when the ratio of dry epoxy material to asphalt is 1 : 3, the dispersion is dense and there is no obvious agglomeration phenomenon, and a stable network cross-linked structure is gradually formed with the increase of time at 150 °C. Under different heating rates, the higher the heating rate, the lower the curing heat and the less full the curing reaction. The curing reaction of the dry epoxy material is calculated approximate the first-order reaction, which is heat concentrated and easy to carry out, by Kissinger equation and Ozawa equation. DoseResp model has a high accuracy in fitting the conversion percentage of the curing reaction of the dry epoxy material. In practical application, the model can be used to preliminarily determine the degree of solidification, which has a good guiding effect on time control in research and application. Marshall stability of the dry epoxy asphalt mixture can reach 53.34 kN, the dynamic stability of rut at 60 °C can reach 42 000 times, and that at 70 °C can reach 25 200 times, and the freeze-thaw strength ratio is greater than 100%, residual stability of immersion is greater than 90%, low temperature bending performance meets the requirements. 7 tabs, 8 figs, 27 refs.

Key words: road engineering; curing behavior; mixture performance; differential scanning calorimetry; laboratory test; dry method epoxy

0 引言

环氧沥青是一种将环氧树脂、固化剂与沥青按比例混合,在一定的养生条件下,随着时间增长,逐渐发生固化反应形成的一种不可逆的热固性材料,其从根本上改善了传统改性沥青材料处于高温状态时变形或者恢复流淌的热塑性本质。环氧沥青具有优良的高温稳定性、较长的使用寿命、优异的黏结性及密水等特点,是一种性能优良的高等级道路及钢桥面铺装用材料。常见的环氧沥青主要包括以日本大有建设株式会社研制的 TAF-Epoxy 三组分高温型环氧沥青和以美国 ChemCo Systems 公司为代表的双组分中温型环氧沥青^[1]。近十年来,中国具有自主知识产权的环氧沥青制备技术逐渐成熟,并成功应用于武汉天兴洲大桥、天津富民桥等^[2]。

基于环氧材料的固化特性,目前国内外传统的环氧沥青改性技术均为湿法改性技术,即应用时现场将环氧树脂和固化剂加入到沥青中制备出环氧沥青,再与石料拌和成为环氧沥青混合料。传统湿法环氧沥青混合料的制备对剂量、温度和控制时间的控制比较严格,增加了配制工艺的复杂性。另外,在环氧沥青的制备过程中,环氧树脂和沥青的相容性一直以来都是关注的重点。环氧沥青制备中常用的双酚

A类环氧树脂,其介电常数为3.9,属于极性材料,而沥青的介电常数通常在2.6~3.0之间,属于非极性材料或弱极性材料。两者在溶解度参数、分子构成等方面差异所导致的不相容问题一直以来都是环氧沥青制备及应用的难题。而在实际应用中环氧沥青的稳定性也较难控制,若直接在沥青中加入环氧树脂及固化剂,一般难以形成稳定的、高强度环氧沥青材料。因此诸多学者考虑在环氧沥青中加入一些新的介质来减小因极性差异导致的不相容问题。其主要解决办法包括:对沥青进行顺酐化改性、选择相容性更好的固化剂以及添加增溶剂。

顺酐化改性主要是利用不饱和酸和酯对沥青改性,增大沥青的极性,使其与环氧树脂这一极性材料相容性更好。徐燕等通过对普通沥青进行顺酐化改性,以达到增加沥青和树脂的相容性,但其顺酐转化率仅能达到50%~60%,残留顺酐不仅影响使用环境,也降低了原材料的利用率^[3]。王飞等利用正交设计试验研究反应温度、顺酐浓度以及搅拌速率对转化率的影响,研究表明,顺酐转化率只与温度有关,与搅拌速率和顺酐浓度无关^[4]。贾辉等研究了环氧沥青的绿色制备技术,通过加入聚合物中和剂以中和未反应的游离酸酐,得到对沥青起改性作用的酯类聚合物,解决了顺酐化沥青中顺酐残留的问

题,在一定程度上提高了沥青与环氧树脂的相溶性^[5]。上述学者对沥青顺酐化改性进行了深入研究,但由于不同品牌沥青性能差异等问题,仍难以形成质量优异的稳定产品进行推广应用。同时,沥青的分子量在经历顺酐化改性后增大,黏度增加,这增加了树脂与沥青的混合难度,在应用中增大了结块和离析的风险。

目前研究大多采用长链脂肪酸或酸酐作为环氧固化剂^[6-7],这是因为其一端具有与沥青相溶性好的脂肪族非极性长碳链,另一端具有与环氧树脂相溶性好的羧基等极性基团^[8]。Yu等采用甲基四氯邻苯二甲酸酐作为固化剂,掺入SBS改性沥青中,并研究其不同掺比条件下对环氧沥青的性能影响^[9]。周威等采用长链脂肪族二元羧酸为主体固化剂,使沥青细化成 $1\ \mu\text{m}$ 大小的球体分散在环氧树脂连续相中^[10]。但其制备的材料抵抗温度及水损害的能力不佳。Zhao等对酸酐类固化剂甲基四氢苯酐(MeTHPA)进行固化动力学及热性能表征^[11]。Bao等对桐油酸酐(TOA)的固化特性进行表征^[12]。在此基础上,晏永等复配甲基四氢苯酐以及桐油酸酐,所制备的环氧沥青体系可兼顾高低温性能;但进一步研究显示,复配甲基四氢苯酐和桐油酸酐的固化剂,固化后沥青的微观粒径不如单独使用长链脂肪族二元羧酸时均匀,其大小相差10倍左右,固化剂的选择对环氧沥青相溶性影响较大^[13]。黄坤等研究了不同固化剂对沥青相溶性的影响,发现脂肪族羧酸和沥青中的饱和烷烃相溶性较好,其制备的环氧沥青相溶性优于用环状酸酐改性的环氧沥青^[14]。总体来说,对于固化剂的选择,一方面要考虑增溶作用,同时还需保证固化反应时间、速度及固化反应产物,两方面兼顾难度较大。

利用增溶剂来改善环氧树脂与沥青的相溶性方面,美国及日本最早提出用松焦油或煤焦油作为增溶剂,但由于此类非活性增溶剂具有致癌性,且所制备的环氧沥青会逐渐变脆,因此并没有后续应用^[15]。Bradley等通过对几种钾盐与环氧物质发生酯化反应,制备出含长脂肪链和端环氧基团的增溶剂^[16]。Hijikata等制备出由环氧氯丙烷及支链脂肪醇合成的增溶剂,该增溶剂同样含端环氧基团,从而提高沥青与环氧之间的相溶性^[17]。雷振跃等采用含十八碳共轭三烯酸的桐油和强极性环氧树脂制备一种增溶剂,并对其含量与环氧沥青的性能影响进行研究,发现随着增溶剂含量的增加,环氧沥青的断裂伸长率会显著降低^[18]。

丛培良等通过添加表面活性剂降低环氧树脂与沥青间的界面张力,进一步改善了环氧树脂在沥青中的分散与稳定性^[19]。匡志娟等对环氧树脂、增溶剂、沥青的比例进行研究,虽然加入增溶剂后环氧树脂和沥青可以更好混溶,但在一定范围内也影响了沥青的针入度^[20]。

以上对环氧沥青制备的研究虽然一定程度提高了环氧沥青的稳定性和相溶性,但并没有从根本上解决其制备时的各种问题,应用过程中仍难以形成具有稳定结构的环氧沥青。基于以上原因,本文采用一种自制干法环氧材料,该材料将环氧树脂、固化剂等改性材料固体化,可直接投入沥青混合料中拌和,以制备成环氧沥青混合料,无需额外制备环氧沥青,从根本上解决环氧沥青制备带来的问题,在实际应用中减少环氧沥青的制备步骤。针对该干法环氧材料,本文通过荧光分散性观测其微观分散状态,差示扫描量热(DSC)非等温对其固化行为进行分析,并进行固化反应动力学研究和固化程度研究。采用环氧EA-10级配制备环氧沥青混合料,对其混合料路用性能进行初步评价,为后续干法环氧沥青混合料的研究及应用提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验自制的干法环氧材料由双酚A型环氧树脂、固化剂、促进剂、流动助剂和填料的混合物制成,其中固化剂与双酚A型环氧树脂的质量比为1:2。其加工制备方法为:将树脂、固化剂、促进剂、流动助剂、填料及其他助剂混合均匀后,加入到双螺杆挤出机中,在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下混炼熔融挤出,将挤出的物料冷却压片、破碎后用磨粉机研磨并过筛制成。该材料为白色细颗粒状,见图1。



图1 干法环氧颗粒

Fig. 1 Epoxy particles of dry method

试验沥青采用昆仑70#基质沥青,粗集料岩石

类型为玄武岩,细集料为石灰岩,矿粉由优质石灰岩磨制而成,其技术指标见表 1~表 4。测试方法参考《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTGE20—2011)、《公路工程集料试验规程》(JTGE42—2005)。

表 1 昆仑 70# 基质沥青技术指标

Tab. 1 Technical indicators of Kunlun 70# matrix asphalt

项目	技术指标	技术要求	
针入度(25 ℃, 5 s, 100 g)/0.1 mm	59	40~60	
针入度指数	-0.8	-1.5~1.0	
延度(5 cm·min ⁻¹ , 15 ℃)/cm	>100	≥100	
软化点(TR&B)/℃	50.5	≥49.0	
60 ℃动力黏度/(Pa·s)	201.3	≥200.0	
薄膜烘箱老化(TFOT)后残留物	质量变化/%	-0.2	≤0.8
	针入度比(25 ℃)/%	64	≥63
	延度(5 cm·min ⁻¹ , 10 ℃)/cm	6	≥4

表 2 粗集料技术指标

Tab. 2 Technical indicators of coarse aggregate

项目	技术指标		技术要求
	粒径[4.75, 9.5)mm	粒径[9.5, 13.2)mm	
表观相对密度	2.933	2.932	≥2.600
毛体积相对密度	2.869	2.883	
吸水率/%	0.77	0.58	≤2.00
软弱颗粒含量/%	2.3	0.7	≤3.0
石料压碎值/%		8.5	≤26.0
大于 0.075 mm 颗粒含量/%	0.3	0.4	≤1.0
针片状颗粒含量/%		8.9	≤12.0
	13.6		≤18.0

表 3 细集料技术指标

Tab. 3 Technical indicators of fine aggregate

项目	技术指标	技术要求
表观相对密度	2.762	≥2.500
毛体积相对密度	2.676	
棱角性(流动时间)/s	35.5	≥30.0

表 4 矿粉技术指标

Tab. 4 Technical indicators of mineral powder

项目	技术指标	技术要求
表观相对密度	2.686	≥2.500
不同筛孔孔径(mm)下的通过率/%	0.6	100
	0.15	96
	0.075	95

表 5 干法环氧混合料 EA-10 级配

Tab. 5 EA-10 grade of dry method epoxy resin mixture

筛孔孔径/mm	13.2	9.5	4.75	2.36	1.18	0.6	0.3	0.15	0.075
通过率/%	100	99.3	77.2	59.8	45.1	27.8	18.6	14.3	11.7

1.2 试验方法

1.2.1 分散性分析

分散性分析采用德国 Carl Zeiss 公司生产的 Axio Scope A1 型光学显微镜,如图 2(a)所示。采用电动搅拌机制备干法改性环氧沥青,观测干法环氧材料在沥青内部的形态和分散性。将干法环氧材料与加热到 150 ℃的昆仑 70# 基质沥青分别以 1:4、1:3、1:2 的比例混合,电动搅拌机以 500 r/min 匀速搅拌均匀。取适量的环氧沥青滴到载玻片上,轻轻盖上盖玻片并压匀,试样如图 2(b)所示。将载玻片置于物镜下,调整物镜的放大倍数,观察试样的分散状态。

1.2.2 固化行为及固化程度分析

固化行为分析采用 TA Q100 差示扫描量热仪进行非等温试验,如图 2(c)所示。样品质量 5~10 mg,采用 4 种升温速率为 5、10、15、20 ℃/min,升温范围为 25 ℃~300 ℃,氮气氛围。

固化程度研究同样采用 TA Q100 差示扫描量热仪。首先将干法环氧材料在 150 ℃条件下分别固化 20、40、60、80、100、120 min 后置于常温下,用手持式电钻分别将不同固化时间的干法环氧材料研磨成细小颗粒,如图 2(d)所示。之后进行非等温 DSC 试验,升温速率为 10 ℃/min,样品质量 5~10 mg,升温范围 25 ℃~300 ℃,氮气氛围。

1.2.3 混合料性能验证

混合料级配采用干法环氧 EA-10 级配,具体级配见表 5,油石比为 6.0%,干法环氧材料掺量(质量分数,下同)为石料的 2.0%内掺。拌和方式为:先将干法环氧材料和常温矿粉拌和均匀(无需烘料),拌缸加入石料和沥青拌和后,加入矿粉和干法环氧混合物拌和均匀,烘料温度 150 ℃,拌和温度 150 ℃,击实碾压成型温度 145 ℃~150 ℃。依据规范^[21]中的要求制备试件,如图 2(e)、图 2(f)所示,之后进行混合料性能试验。

2 结果与讨论

2.1 分散性分析

为观察不同制备比例下干法环氧材料在沥青中的分散性,将干法环氧材料与沥青搅拌均匀后观察其微观分散状态,如图 3 所示。

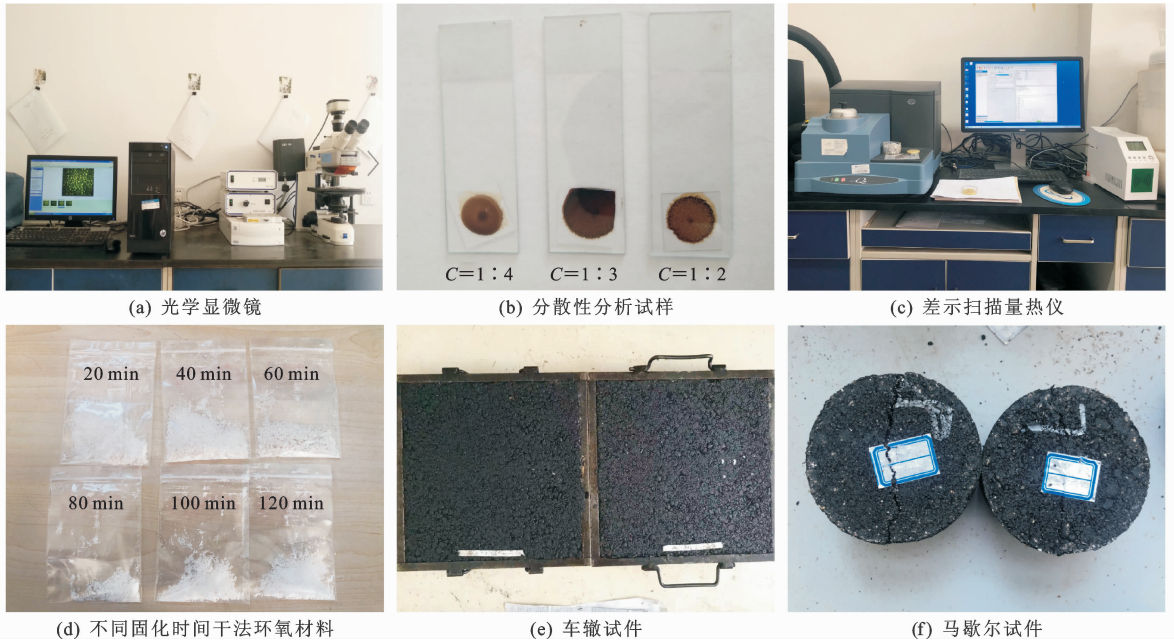


图2 试验试样及设备

Fig. 2 Samples and equipments of test

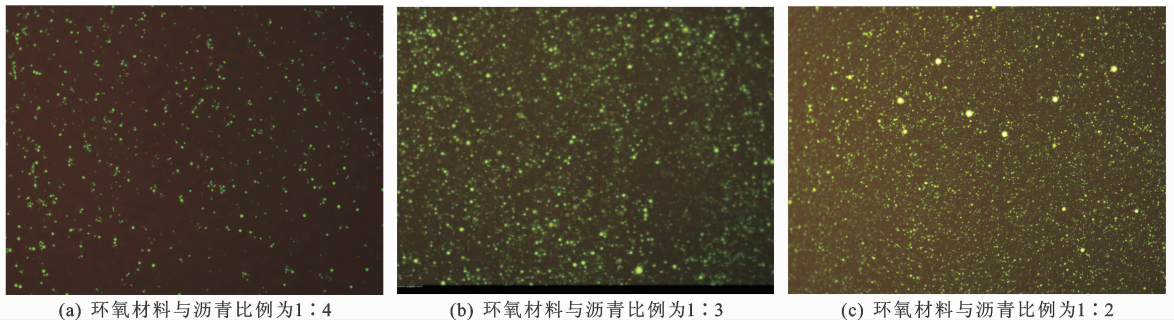


图3 不同掺比时分散状态

Fig. 3 Dispersion at different mixing ratios

由图3可知,3种比例下干法改性剂在基质沥青中可以均匀分散。在相同的制备条件下,当干法环氧改性剂与沥青比例 C 为1:4时,改性剂无法密集的分布于沥青中;当比例为1:3时,其分布均匀且密集,随着掺量进一步增大,由于体系中改性剂含量过多,黏性增大,在制备中易出现结团的现象。如图3(c),改性剂均匀分布于沥青中的

同时,出现了结团的改性剂颗粒。综合荧光显微分散性观察,当干法环氧改性剂与沥青比例为1:3时,其分散性最佳。

为观察150℃养护条件下,不同养护时间干法环氧颗粒的分散状态,将干法环氧颗粒与沥青比例为1:3时制备的环氧沥青,并对不同固化时间下的分散状态进行观察,如图4所示。

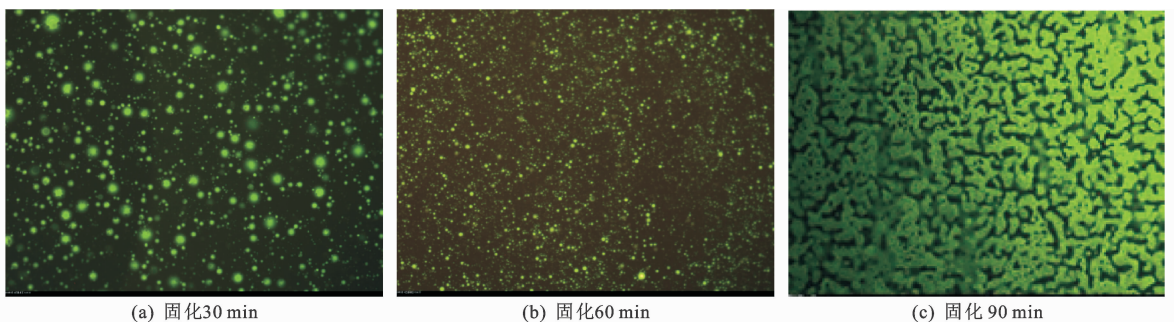


图4 不同固化时间分散状态显微观测

Fig. 4 Microscopic observation of dispersed state at different curing times

由图 4 可以看出,干法环氧材料在最初加入沥青中时分散均匀,但颗粒较大,随着时间的推移,干法环氧材料逐渐分散成为小颗粒并且均匀分布于沥青当中,随后逐渐反应并形成交联的网状结构,将沥青包裹于干法环氧树脂中。

2.2 固化行为分析

2.2.1 固化行为

对干法环氧材料进行非等温 DSC 试验研究,从 DSC 图谱中得到不同升温速率 q 下,固化放热峰的初始温度 T_i 、峰值温度 T_p 、终点温度 T_f 以及整个固化过程中的固化热 ΔH 。不同升温速率下干法环氧材料 DSC 固化反应热曲线如图 5 所示。

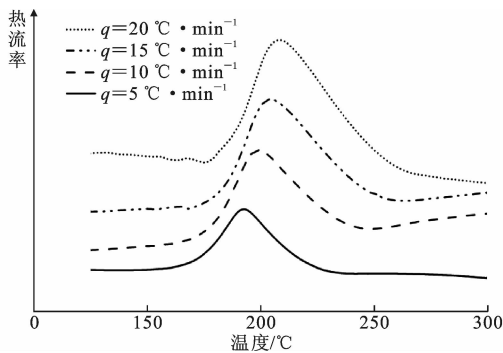


图 5 不同升温速率下 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves at different heating rates

由于环氧的固化反应为放热反应,当固化所产生的热量不能及时清除时,会出现热量的聚集,从而导致固化中的环氧温度急剧上升,体现在图 5 中 4 个不同升温速率下的放热峰不同。

从图 5 可以看出,升温速率对干法环氧材料的固化温度和固化热有明显影响。随着升温速率由 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 逐渐提升至 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,其初始反应温度、固化反应的峰值温度和终点温度也逐渐升高,放热曲线向高温方向移动,固化温度范围也呈现放宽的趋势。干法环氧材料固化时随着升温速率加快,热流率增加,单位时间内的热效应增大,从而导致热惯性随之增大,材料在较低温度时还未反应温度便已经上升,因此,导致放热峰向高温方向移动,且全部反应完成相对于低升温速率而言需要更多的时间,增大了反应的温度差。随着升温速率的提升,干法环氧材料的固化热降低,这是由于较低的升温速率条件下,干法环氧材料有充分的固化反应时间,单位时间内固化反应更加充分,而高升温速率条件下,单位时间内固化反应越不充分,单位质量材料反应所释放的热量越低,即固化热也越低。

2.2.2 固化反应动力学方程

DSC 试验可以在不涉及动力学函数的前提下,研究材料固化反应的特性和动力学参数,其中较为常用的参数为材料的活化能 E_a 、反应级数 n 和指前因子 A 。材料的表观活化能表示活化分子的能量与所有分子能量的差值,是判断固化反应可否进行的能量参数。本文通过 Kissinger 方程和 Ozawa 方程来计算该材料的表观活化能 E_a ,同时计算出材料的指前因子 A ,通过 Crane 方程计算出该材料固化体系的固化反应级数 n 。

(1) Kissinger 方程计算固化反应动力学参数

Kissinger 方程如下

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_p} \quad (1)$$

式中: β 为升温速率 (K/s); T_p 为峰值温度 (K); E_a 为活化能 (kJ/mol); R 为理想气体常数, R 取 $8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

根据干法环氧材料 DSC 试验的 4 个不同升温速率及其峰值温度,由 $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ 对 $1/T_p$ 作图,对 4 个点进行线性回归,其计算式为

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -2\,727.969\left(\frac{1}{T_p}\right) + 5.483 \quad R^2 = 0.998 \quad (2)$$

式中: R^2 为判定系数。

拟合结果如图 6(a) 所示。通过 Kissinger 方程推导出的计算公式的截距求得指前因子 A 为 0.656×10^6 ,根据斜率求得材料活化能 E_a 为 22.680 。

(2) Ozawa 方程计算固化反应动力学参数

Ozawa 方程如下

$$\lg \beta = \lg\left(\frac{AE_a}{RG(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT_p} \quad (3)$$

式中: $G(\alpha)$ 为积分机理函数。

由于不同升温速率下各放热峰的峰值温度 T_p 处各 α 值近似相等,故 $G(\alpha)$ 在式(3)中表现为一个恒定值。与 Kissinger 方程类似,由 $\lg \beta$ 对 $1/T_p$ 作图,对 4 个点进行线性回归,其计算式为

$$\lg \beta = -1\,356.568 \frac{1}{T_p} + 7.843 \quad R^2 = 0.998 \quad (4)$$

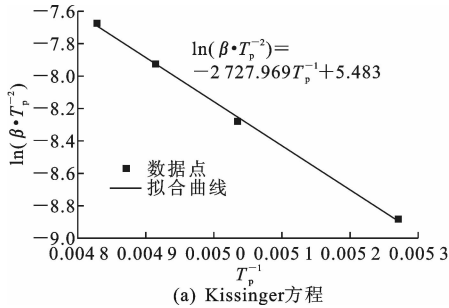
拟合结果如图 6(b) 所示,其斜率可以得出活化能 E_a 的值。由 Ozawa 方程计算出活化能 E_a 为 24.696 。

(3) Crane 方程计算固化反应级数

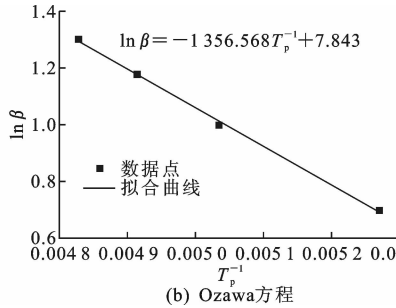
Crane 方程如下

$$\frac{d \ln \beta}{d T_p^{-1}} = - \left(\frac{E_a}{nR} + 2T_p \right) \quad (5)$$

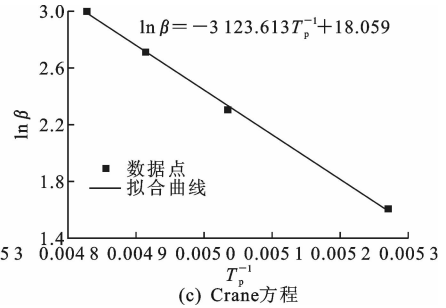
通常在 Crane 方程计算固化反应级数时,当 $E_a/(nR) \gg 2T_p$ 时, $2T_p$ 可以忽略不计。因此由 $\ln \beta$



(a) Kissinger方程



(b) Ozawa方程



(c) Crane方程

图6 线性拟合

Fig. 6 Linear fitting

表6 固化动力学参数计算结果

Tab. 6 Calculation results of curing kinetics parameters

固化动力学参数	Kissinger 方程			Ozawa 方程	
	E_a	A	n	E_a	n
参数值	22.680	0.656×10^6	0.873	24.696	0.951

由上述固化动力学参数计算结果可知,4种升温速率下拟合曲线的线性相关系数均接近于常数1,说明采用 Kissinger 方程、Ozawa 方程和 Crane 方程对干法环氧材料进行热分析动力学参数的求解是可行的。Kissinger 方程计算出材料活化能低于 Ozawa 方程。通过 Kissinger 方程和 Ozawa 方程计算所得的固化反应级数 n 均接近 1,这表明该干法环氧颗粒的固化反应近似 1 级反应,反应放热集中且容易进行,这与 DSC 曲线中出现单峰的结果相一致,该干法环氧材料适于在沥青混合料中应用。由于其固化反应级数为非整数,表明该材料的固化体系为复杂反应。

2.2.3 固化程度

为了实际验证干法环氧颗粒固化程度与固化反应时间的关系,本文采用升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的非等温 DSC 试验对 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,不同固化时间的干法环氧颗粒进行固化行为研究,并对不同固化时间的固化热与未发生固化反应的固化热进行差值转换,得到材料在不同固化时间条件下的固化百分率,如图 7 所示。

环氧树脂的固化反应主要是分子链上的基团之间发生协同运动所引起的^[22-23]。由图 7 可以看出,干法环氧材料的固化百分率与时间的曲线在整个固化反应过程中呈 S 形,属于典型的自催化

对 $1/T_p$ 作图,对 4 个点进行线性回归,其计算式为

$$\ln \beta = -3123.613 \frac{1}{T_p} + 18.059 \quad R^2 = 0.998 \quad (6)$$

线性拟合结果如图 6(c) 所示,通过其斜率即可以求出固化反应级数 n 。干法环氧固化动力学参数计算结果如表 6 所示。

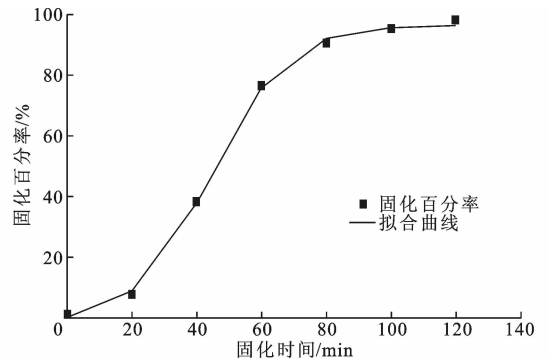


图7 不同固化时间固化百分率

Fig. 7 Percentages of curing at different curing times

反应特征^[24]。在固化反应初期,干法环氧材料的固化速率较小,固化时间在 20 min 时,其固化百分率仅发生了 4%。在固化反应中期,材料的固化百分率呈现急速增长的趋势,固化时间在 60 min 时,固化百分率已经达到 65%,即在 40 min 的时间内固化百分率增加了 61%,这是由于随着时间的增长,环氧基团逐渐打开,固化反应过程中生成的羟基对后续固化过程起到催化作用,具体表现为:在固化剂所提供的酸性条件下,环氧树脂和固化剂在发生酯化反应同时,环氧基与羟基反应生成醚。在这一阶段,具有较高分子的环氧树脂低聚物逐渐在整个体系中产生不均匀的微凝胶,并不断增大,此时体系黏度也逐渐增大,随着固化反应的进行,环氧树脂逐渐达到凝胶点,在热固化反应的过程中逐渐转化为不溶不熔的凝胶体系。在固化反应的后期,固化百分率的增加速度逐渐降低,说明此时干法环氧树脂体系在经过溶胶和凝胶过程

后,逐渐生成交联的立体网状结构,使得分子间反应更加困难,降低了固化速率,固化反应的自催化控制逐渐降低,继而转为扩散控制。

针对固化百分率随时间变化的 S 形曲线,利用 Origin 软件 S 形曲线模型中的 DoseResp 模型对固化百分率进行非线性拟合。

DoseResp 模型拟合如下

$$y = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + 10^{(\lg t_0 - t)^p}} \quad (7)$$

式中: y 为干法环氧材料的固化百分率(%); t 为固化反应时间(min); A_1 (模型曲线底部渐近线)、 A_2 (模型曲线顶部渐近线)、 $\lg t_0$ (曲线中心)、 p (曲线中心点的斜率)均为模型参数。

图 7 拟合曲线反映了 DoseResp 模型对固化百分率的拟合情况,该拟合式为

$$y = -0.029 + \frac{0.949}{1 + 10^{(44.502 - t) \times 0.037}} \quad R^2 = 0.998 \quad (8)$$

DoseResp 模型对固化百分率的拟合判定系数 $R^2 = 0.998$,通常对于回归分析,拟合式的 R^2 越接近于 1,则认为其拟合效果越好。对于数理统计分析中的非线性拟合, R^2 更多的是说明自变量与因变量线性相关的紧密程度^[25]。因此,本文对 DoseResp 模型拟合式和实测点的残差进行分析,来验证模型拟合的合理性和可靠性,如图 8 所示。

由图 8 可以看出,无论是拟合函数固化百分率还是固化时间,其残差值均不超过 ± 0.02 。经计算,该拟合结果的残差平方和为 0.811×10^{-3} 。当预测值和实际采集到数据残差的平方和尽可能小时,认为该拟合效果较好^[26]。由图 8(a)可以看出,因变量的拟合值,即拟合函数的固化百分率对于其残差值来说相互独立,各点在 $-0.02 \sim 0.02$ 内分布无趋势。图 8(b)残差分布状况与图 8(a)相似,说明选用 DoseResp 模型对干法环氧材料固化反应转化百分率的拟合精度较高。

2.3 干法环氧沥青混合料性能

在固化行为研究中,通过 Kissinger 方程和 Ozawa 方程计算所得干法环氧沥青材料的固化反应的级数 n 均接近 1,其固化反应近似 1 级反应,反应放热集中且容易进行,适于应用在沥青混合料中。当升温速率越低,干法环氧材料固化反应越完全,单位质量放热越多。升温速率为 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,固化反应的起始温度为 $147.65 \text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时,固化反应的峰值温度在 $207.12 \text{ }^\circ\text{C}$,初步考虑干法环氧混合料的反应温度控制在 $147 \text{ }^\circ\text{C} \sim 207 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

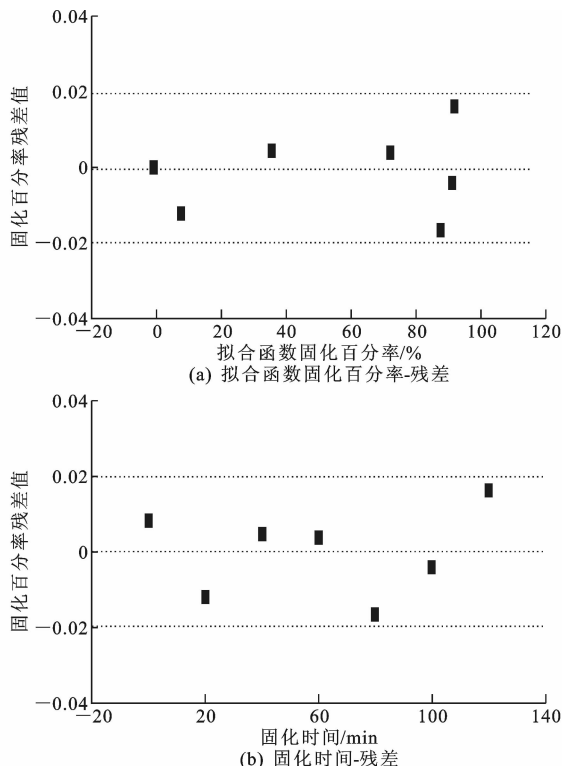


图 8 DoseResp 模型拟合残差

Fig. 8 Fitting residual of DoseResp model

在干法环氧沥青混合料应用中,为延长固化反应时间,保证固化反应完全,同时降低高温对沥青的老化作用,本文选用拌和温度为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 。在固化程度研究中,当干法环氧材料在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下养生 120 min 时,其固化程度达到 93.37%,固化反应近乎完全。因此,在混合料性能研究中,干法环氧沥青混合料成型完成后,于 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下养护 120 min,再按照规范进行混合料性能试验,其性能试验结果如表 7 所示。

表 7 混合料性能试验结果

Tab. 7 Mixture performance test results

指标	测试值	技术要求
稳定度/kN	53.34	≥ 40.00
流值/mm	2.1	1.5~5.0
浸水残留稳定度/kN	48.03	
残留稳定度比/%	90.05	
劈裂抗拉强度/MPa	1.97	
冻融劈裂抗拉强度/MPa	2.19	
冻融劈裂强度比/%	111.17	≥ 80.00
车辙动稳定度($60 \text{ }^\circ\text{C}$)/次	42 000	
车辙动稳定度($70 \text{ }^\circ\text{C}$)/次	25 200	$\geq 6 000$
低温弯曲最大弯拉应变/ 10^{-6}	3 110	$\geq 3 000$
抗拉强度/MPa	9.55	

由表 7 可知,干法环氧沥青混合料的各项性能指标均高于《公路钢桥面铺装设计与施工技术规范》

(JTG/T 3364-02—2009)中对环氧沥青混合料的性能要求。混合料的马歇尔稳定度主要用于测定混合料的稳定性和抗塑性变形能力,干法环氧改性沥青混合料的马歇尔稳定度可达 53.34 kN,高于环氧沥青混合料性能要求,说明其稳定性优异,抗塑性变形能力强。

沥青路面高温稳定性指在高温环境条件下,路面结构在行车荷载反复作用下能够抵抗永久变形的性能。沥青混合料高温稳定性的形成主要来源于矿质集料颗粒间的嵌锁作用及高温下沥青与矿料的黏结力^[27]。经试验验证,该干法环氧沥青混合料的 60℃车辙动稳定度可达 42 000 次,70℃车辙动稳定度可达 25 200 次,高于技术要求 4.2 倍。这与干法环氧材料对矿料较强的黏结能力以及其特有的热固性性能有关。

铺装层在长期浸水或者冻融循环的破坏与车辆动态荷载的不断作用下,积水不断地浸入铺装层表面的空隙中,由于动水压力的反复循环,铺装层积水渐渐渗入到沥青结合料与矿质集料的界面上,大大减弱了沥青的黏附性,沥青膜从矿质集料的表面剥离开来,混合料逐渐变得松散进而导致铺装层的推挤变形、坑槽等损坏。本文通过混合料浸水残留稳定度比评价高温下干法环氧改性沥青混合料的抗水损害能力,通过冻融劈裂强度比来评价其低温冰冻后的抗水损害性能。经试验验证,混合料浸水残留稳定度比为 90.05%,浸水循环后稳定度仍能达到 48.03 kN;混合料冻融劈裂强度比为 111.17%,该比值大于 1 是因为在进行冻融劈裂循环试验时,随着时间的增长,环氧沥青混合料相当于二次养生,使其固化程度更加完全,强度随着时间的增长逐渐增大,且冻融循环对其强度的损伤小于随时间变化其强度的增长幅度。

沥青作为一种具有温度敏感性的弹塑性材料,其力学性能会随着温度的变化而变化,当温度降低时,沥青混合料的劲度和强度明显增加,同时沥青混合料的变形能力也会因为刚性增大而明显降低。铺装层的低温性能反映了材料在低温条件下抵抗变形破坏的能力。经试验验证,干法环氧改性沥青混合料的低温弯曲最大弯拉应变变为 $3\ 110 \times 10^{-6}$,满足对改性沥青混合料的要求值,说明其在低温条件下抵抗变形能力较好。此外,将小梁试件裂缝处分开观察其断面,很多断裂处是混合料中的集料发生断裂,由此可以看出,低温条件下干法环氧改性沥青混合料的沥青与集料黏结较牢固。

3 结 语

(1)干法环氧材料与沥青比例为 1:3 时分散性最佳,且随时间增长,会逐渐分散成小颗粒并且均匀的分布于沥青中,随后形成交联的网状结构,材料的热固性得以发挥。

(2)非等温 DSC 研究显示,升温速率越高,干法环氧材料固化热越小,固化反应越不充分。计算得出干法环氧材料固化反应级数接近 1,反应放热集中且容易进行,适于在沥青混合料中应用。干法环氧材料固化反应为自催化反应,DoseResp 模型可以较准确拟合材料的固化程度,为实际应用中控制应用时间、判断固化程度提供参考。

(3)干法环氧沥青混合料制备简单。干法环氧沥青混合料性能验证表明:其马歇尔稳定度可达 53.34 kN;60℃车辙动稳定度可达 42 000 次,70℃车辙动稳定度可达 25 200 次;混合料冻融劈裂强度比大于 100%;浸水残留稳定度大于 90%;低温弯曲性能满足要求。干法环氧材料独特的热固性可保证其固化后受外界环境的影响较小,路用性能良好,高温条件及水损害、低温冻融条件下性能指标优异。

(4)本文突破以往传统,先制备环氧沥青再制备混合料,对自制干法环氧沥青材料的固化行为及混合料性能进行研究,该材料省去了环氧沥青的制备步骤,避免了使用中由于沥青与树脂不相溶所导致的应用不便,可为环氧材料的研究与应用提供参考。但是该干法环氧颗粒固化程度是基于一种升温速率得出的,并未做更多模型的对比。混合料性能研究仅基于实验室常用环氧级配及油石比条件下分析,后续将开展更多试验验证和改进模型分析,并对混合料级配进一步优化;同时进一步改进材料配方,使其更好地应用于高等级道路以及钢桥面铺装建设中。

参考文献:

References:

- [1] PREJEAN G W. Epoxy functionalized ethylene copolymer asphalt reaction products: United States, Patent application 15/746169[P]. 2018-07-26.
- [2] 赵锋军. 大跨径钢箱梁桥面沥青铺装设计方法研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2012.
ZHAO Feng-jun. The research on design method for steel deck asphalt pavement on large-span steel box beam bridge[D]. Changsha: Hunan University, 2012.
- [3] 徐 燕. 沥青增韧环氧树脂的制备与性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.

- XU Yan. Preparation and performance study of toughening epoxy by bitumen[D]. Shanghai: Donghua University, 2014.
- [4] 王 飞, 亢 阳, 陈志明. 正交设计法优选沥青顺酐化制备工艺[J]. 化工时刊, 2010, 24(4): 1-3, 8.
WANG Fei, KANG Yang, CHEN Zhi-ming. Optimization of preparation technology of maleic anhydride modified asphalt by orthogonal test[J]. Chemical Industry Times, 2010, 24(4): 1-3, 8.
- [5] 贾 辉, 陈志明, 亢 阳, 等. 高性能环氧沥青材料的绿色制备技术[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2008, 38(3): 496-499.
JIA Hui, CHEN Zhi-ming, KANG Yang, et al. Green preparation techniques of high performance epoxy asphalt [J]. Journal of Southeast University: Natural Science Edition, 2008, 38(3): 496-499.
- [6] 夏建陵, 李守海, 杨雪娟, 等. 一种生物基增容增韧剂改性环氧沥青材料的制备方法: 中国. CN102964856A [P]. 2013-03-13.
XIA Jian-ling, LI Shou-hai, YANG Xue-juan, et al. A preparation method of epoxy asphalt modified by biocompatibilizer and toughener: China, CN102964856A [P]. 2013-03-13.
- [7] CUBUK M, GURU M, CUBUK M K. Improvement of bitumen performance with epoxy resin[J]. Fuel, 2009, 88(7): 1324-1328.
- [8] 晏 永, 封基良, 郭荣鑫, 等. 环氧沥青相容性研究进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(7): 42-44.
YAN Yong, FENG Ji-liang, GUO Rong-xin, et al. Research progress on compatibility of epoxy asphalt[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(7): 42-44.
- [9] YU J, CONG P, WU S. Laboratory investigation of the properties of asphalt modified with epoxy resin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 113(6): 3557-3563.
- [10] 周 威, 赵 辉, 文 俊, 等. 柔性固化剂对环氧沥青结构和性能影响的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2011, 33(7): 28-31.
ZHOU Wei, ZHAO Hui, WEN Jun, et al. Study on effects of flexible curing agent on the structure and performance of epoxy-asphalt[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2011, 33(7): 28-31.
- [11] ZHAO H, GAO J, LI Y, et al. Curing kinetics and thermal property characterization of bisphenol-F epoxy resin and MeTHPA system[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2003, 74(1): 227-236.
- [12] BAO S, SHEN S, LIANG G, et al. Curing behavior of epoxy resin/tung oil anhydride exfoliated nanocomposite by differential scanning calorimetry[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(6): 3822-3829.
- [13] 晏 永, 郭大进, 封基良, 等. 钢桥铺装用环氧沥青的研究现状及展望[J]. 公路交通科技, 2016, 33(9): 69-77.
YAN Yong, GUO Da-jin, FENG Ji-liang, et al. Research status and prospect of epoxy asphalt for steel box girder bridge pavement[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2016, 33(9): 69-77.
- [14] 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, 24(6): 50-54.
HUANG Kun, XIA Jian-ling, LI Mei, et al. Advance in preparation and modification methods of thermosetting epoxy asphalt materials [J]. Thermosetting Resins, 2009, 24(6): 50-54.
- [15] 李 款, 潘友强, 张 辉, 等. 钢桥面铺装用环氧沥青相容性研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(9): 1534-1540.
LI Kuan, PAN You-qiang, ZHANG Hui, et al. Research progress of compatibility of epoxy asphalt for steel deck pavement[J]. Materials Review, 2018, 32(9): 1534-1540.
- [16] BRADLEY T F, SOMMER H J. Compositions containing epoxy esters and bituminous materials: U. S. Patent 3015635[P]. 1962-01-02.
- [17] HIJIKATA K, SAKAGUCHI K. Epoxy resin-bitumen material composition; U. S. Patent 4360608[P]. 1982-11-23.
- [18] 雷振跃, 周 威, 赵 辉, 等. 活性增容剂对环氧沥青性能影响的研究[J]. 胶体与聚合物, 2011, 29(2): 84-87.
LEI Zhen-yue, ZHOU Wei, ZHAO Hui, et al. The effect of an active compatibilizer on epoxy-asphalt system[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2011, 29(2): 84-87.
- [19] 丛培良. 环氧沥青及其混合料的制备与性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2009.
CONG Pei-liang. Preparation and properties of epoxy asphalt and its mixture[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2009.
- [20] 匡志娟, 杨 隽, 周立民, 等. 环氧沥青材料的制备及其性能研究[J]. 化工时刊, 2011, 25(9): 4-5, 8.
KUANG Zhi-juan, YANG Jun, ZHOU Li-min, et al. Preparation and performance of epoxy asphalt materials[J]. Chemical Industry Times, 2011, 25(9): 4-5, 8.