

文章编号:1671-8879(2008)06-0001-04

改性沥青性能指标合理测试时间的确定

陈拴发^{1,2}, 周燕², 陈华鑫^{1,2}, 廖卫东³

(1. 长安大学材料科学与工程学院, 陕西西安 710061; 2. 长安大学特殊地区公路工程教育部重点实验室, 陕西西安 710064; 3. 湖北省汉十高速公路管理处, 湖北武汉 430051)

摘要:通过对不同存储条件下聚合物改性沥青的针入度、软化点、延度和粘度等技术指标的测试, 分析了改性沥青各项评价指标随时间的变化规律。结果表明:软化点随着时间的延长而降低, 低温延度指标则随存储方法的不同而有差异; 高温存储的改性沥青改性完成在 12 h 内, 其值随时间增长呈下降趋势, 而常温存储的沥青则基本无变化, 但 12 h 后两种方式基本都趋于稳定; 为了合理评价改性沥青质量, 应在改性沥青成型 12 h 后再进行性能指标的测试。

关键词:道路工程; 改性沥青; 路用性能; 合理测试时间

中图分类号:U416.2 **文献标志码:**A

Reasonable testing time determination of modified asphalt performance

CHEN Shuan-fa^{1,2}, ZHOU Yan², CHEN Hua-xin^{1,2}, LIAO Wei-dong³

(1. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, Shaanxi, China; 2. Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China; 3. Hanshi Highway Administration of Hubei Province, Wuhan 430051, Hubei, China)

Abstract: According to the technological results of penetration, soft point, ductility and viscosity on polymer modified asphalt, the asphalt performance at different testing times was analyzed, and the mechanism and microstructure characteristics were discussed. The researches show that the soft point has downward trend along with the time, the low-temperature ductility is different with the change of storage method; the result of high temperature storage after 12 hours of being modified shows downward trend along with the time, while it does not change under the normal temperature storage, the two instances all express stable condition after 12 hours. Accordingly, the technological results should be tested after the time that the asphalt has been modified for 12 hours. 3 tabs, 4 figs, 10 refs.

Key words: road engineering; modified asphalt; road performance; reasonable testing time

0 引言

改性沥青质量的合理控制与材料组成、评价方法、测试时间等密切相关。在实际使用中, 由于各种

原因, 改性沥青往往需要较长时间的储存, 这时沥青的性能会发生一些变化。目前, 国内外对聚合物改性沥青储存稳定性的研究也大都局限于某一个方面, 如软化点的衰减机理^[1]、热存储稳定性^[2-4]等, 其

收稿日期: 2007-12-15

基金项目: 国家西部交通建设科技项目(200631800005)

作者简介: 陈拴发(1963-), 男, 陕西长武人, 教授, 博士研究生导师, 工学博士, E-mail: chenshuanfa@sohu.com.

评价方法可分为 3 类:第 1 类是通过模拟实际应用条件下沥青发生离析和凝聚的过程,利用沥青品质下降程度来评价储存稳定性,如离析试验、LASTL 等;第 2 类是通过对改性沥青内部结构的观察分析来评价存储稳定性,如红外光谱法、SEML、TEML 等;第 3 类是化学分析的方法,如热分析法^[5-6]。尽管方法较多,但目前还没有一套被共同认可的完善的评价方法,特别是还没有一套把沥青材料路用性能与存储稳定性紧密联系在一起的方法^[7]。为此,本文通过测试不同存储条件下改性沥青的各项常规试验指标(针入度、软化点、延度和布氏粘度),分析改性沥青在存储过程中性能的变化,并由此提出改性沥青的合理测试时间,这对合理评价改性沥青的使用品质具有重要意义。

1 试验用原材料及改性沥青的制备

1.1 试验用原材料

试验采用中海-110 基质沥青,星型 SBS(改性剂 A)和改性剂 B 复合改性,并加入相容剂(改性剂 R)和含氢、氧、硫、磷等元素的稳定剂(改性剂 W)。基质沥青的基本技术指标如表 1 所示。

表 1 基质沥青的基本指标

针入度(25℃,100 g,5 s)/(0.1 mm)	110.6
软化点/℃	43.4
延度(10℃,5 cm/min)/cm	>150
延度(5℃,5 cm/min)/cm	5.58

1.2 改性沥青的制备

改性沥青的制备是将基质沥青加热到 170℃,加入预定比例的聚合物改性剂,用剪切机在 6 000 r/min 低转速下剪切,使其充分溶胀。改性剂在剪切作用下逐渐变细,最终以微米级颗粒均匀分散于沥青中,最后加入一定量的稳定剂和相容剂。制样过程中,在停止剪切后抽真空 30 min,以消除高速剪切带入的大量气泡。最后将制得的改性沥青一次性成型为两组试件:一组放置在常温下(A1 试件);一组放入 140℃ 的烘箱中(A2 试件)。每隔一定时间测试这两组试件的沥青指标。

2 试验结果分析

改性沥青从生产到应用一般放置时间为 1~3 d,存储温度约为 140℃。因此,本文首先测试新鲜改性沥青在热存储(或常温)条件下 6、12、24、36、48、60 h 常规指标的变化,以评价其在存储过程中

的性能变化,其试验结果见表 2。

表 2 A1 与 A2 试件的沥青指标随时间的变化

各指标值		时间/h						
		0	6	12	24	36	48	60
A1 试件	针入度/ (0.1 mm)	86.6	79.2	79.4	81.3	81.6	82.8	83.2
	软化点/℃	83.1	82.6	81.3	80.8	80.2	80.3	80.0
	5℃延度/cm	60.66	56.66	57.20	57.30	57.40	57.30	57.20
A2 试件	针入度/ (0.1 mm)	86.6	82.8	83.0	84.3	85.6	85.3	86.3
	软化点/℃	83.1	81.9	81.5	80.9	80.2	78.9	78.2
	5℃延度/cm	60.66	60.25	50.74	49.63	50.51	49.58	49.81

2.1 针入度指标

A1、A2 试件针入度(25℃)的变化见图 1。

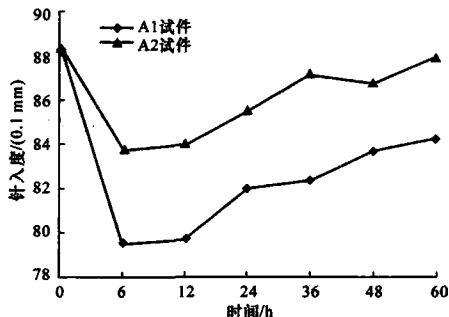


图 1 A1、A2 试件针入度随时间的变化曲线

针入度试验作为一种剪切蠕变试验,评价的是沥青的表观粘度,反映了沥青在荷载作用下的变形能力。由图 1 可以看出,A1、A2 试件的针入度曲线呈类似的变化规律,即在改性完成后一段时间内针入度指标并不稳定。分析其原因可知,聚合物加入沥青后,吸收和吸附了大量的饱和分、芳香分,使得剩余的沥青性质发生了极大的变化。此外,聚合物表面还吸附了较多未用于溶胀的油分,形成了以聚合物微小颗粒为分散相,油分为分散介质的胶团。所以,改性后的沥青可以认为是沥青胶团与改性剂胶团共同作用形成的胶体物质。但在发育过程中,由于撤去了剪力场的作用,SBS 链段被恢复、接枝,形成了细小的网络结构,更多的“毛絮”聚集到一起,使得聚合物颗粒增大及两相界面层减弱^[8],改性沥青的结构与性质不稳定。因此宏观表现为,A1、A2 试件在改性完成 0~6 h 内,针入度迅速减小,说明新的沥青胶体结构的平衡和改性剂的溶胀平衡还未形成;6~12 h 期间两种胶团平衡继续形成;12 h 之后,沥青与聚合物改性剂处于均相的相容状态,宏观表现为针入度指标稳定(在误差范围内变化)。

2.2 软化点指标

A1、A2 试件软化点随时间的变化见图 2。

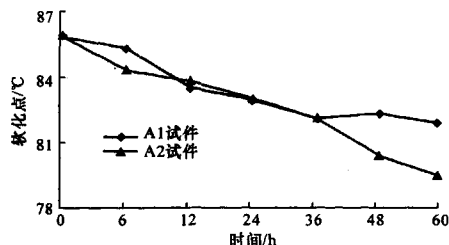


图2 A1、A2 试件软化点随时间的变化曲线

从图2可以看到,A1、A2 试件沥青的软化点均出现下降的趋势,但是在 36 h 后,常温放置的沥青(A1 试件)软化点趋于稳定,而 A2 试件继续下降。研究表明,改性沥青的流变性质易受到各种因素的影响,如改性剂掺量(改性剂质量与沥青质量之比)、改性剂的性质、改性沥青的混合时间、温度及存储过程等,并且这些因素对改性沥青的软化点将产生 20℃~30℃的影响^[9]。

改性沥青的混合大都是在高温下进行的,而在高温时聚合物相有能力被较多的软沥青质溶胀,改性沥青从高温降到常温后,聚合物相的溶胀能力随温度的降低而下降。但由于从高温到常温的降温过程中降温速率较快,因此仍有大部分软沥青质没有及时析出,继续保留在聚合物相中,这使聚合物相的体积分数增大。通常聚合物相的体积分数对改性沥青的软化点有很大影响,体积分数越大,软化点也就越高。当改性沥青在常温下长期存放时,虽然软沥青质与改性剂均已固结,但这种固结只是相对的。本该析出的软沥青质仍会遵从热力学定律从聚合物相中慢慢析出,尽管速度很慢,但只要时间足够长,就会有相当数量的软沥青质从聚合物相中析出,使聚合物相的粒径及面积百分率都比存放前减小,从而造成聚合物相的体积分数减小,软化点就会比存放前降低。改性沥青在高温下存储后软化点也会降低,同样是因为聚合物相的粒径减小。

2.3 低温延度指标

A1、A2 试件的沥青低温延度(5℃)随时间的变化见图3。

A1、A2 试件的沥青低温延度比基质沥青提高较多,说明聚合物能明显降低沥青的温度敏感性。A2 试件沥青在 0~12 h 内低温延度下降明显,进一步说明在 0~12 h 内新的沥青胶体结构的平衡和改性剂的溶胀平衡还未形成。因此,改性沥青的结构与性质不稳定,12 h 后 A2 试件的延度平稳下降,说

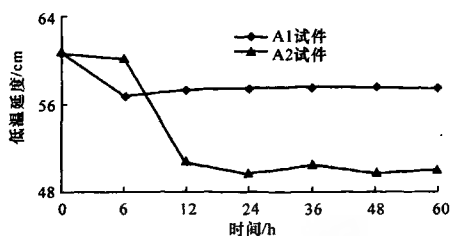


图3 A1、A2 试件低温延度随时间的变化曲线

明新的平衡已经形成,但聚合物微粒中所积累的应力在热存储过程中由于分子热运动而释放,聚合物之间相互作用力下降,所以延度也会减小。A1 试件沥青在改性后 0~6 h 内延度有所下降,但随时间变化不大,说明常温存储下聚合物微粒中应力的释放不明显,即常温存储对低温延度影响较小。

2.4 常温下存储的改性沥青粘度随时间的变化

常温下存储的改性沥青粘度(135℃)随时间的变化如表3和图4所示。

表3 常温存储改性沥青粘度随时间的变化

时间/h	0	6	12	24	36	48	60
粘度/(Pa·s)	1.554	1.566	1.554	1.515	1.483	1.431	1.376

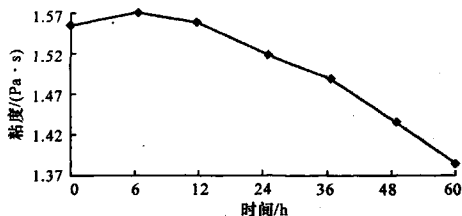


图4 改性沥青粘度随时间的变化曲线

研究表明,改性沥青的粘度除了受基质沥青粘度的影响外,还受到聚合物相在改性沥青中所占体积分数和与聚合物相在沥青中分布形状有关的最大固相分率两个因素的影响^[10]。在流变学中有 100 多个用于解释悬浮液流变性质与结构的关系式,而 Krieger-Dougherty 方程式(KD 方程)可以较好地表征改性沥青流变性质与聚合物相显微结构的关系,其关系式为

$$\eta_{PMA} = \eta_A (1 - \varphi_P \varphi_m)^{-2} \quad (1)$$

式中: η_{PMA} 为聚合物改性沥青的粘度; η_A 为基质沥青的粘度; φ_P 为聚合物相在聚合物改性沥青中所占的体积分数; φ_m 为最大固相分率。

φ_P 越大,改性沥青的粘度越高,这种增加不是线性增加的,尤其当 φ_P 接近于最大固相分率时, φ_P 的少许增加会使改性沥青的粘度增加很多。

最大固相分率 φ_m 与 φ_P 相反, φ_m 越小,改性沥青的粘度越大,当 φ_m 变小后,较少的聚合物相分率就

可接近最大固相分率,从而使改性沥青粘度增大。研究表明,当聚合物相在沥青中呈现丝状或其他不规则形状时, φ_m 会变得很小;另外,当聚合物相在改性沥青中的混溶性增加时,扩散程度提高,聚合物相粒径减小,相界面越来越模糊,界面层厚度越来越大,界面层在聚合物相中所占的比例也就越来越大,此时聚合物相的粘度主要是由界面层的粘度决定,而界面层的粘度介于聚合物与沥青之间,这就造成聚合物相的粘度比混溶性不好时的粘度要小很多。

总的来说,常温存储的改性沥青粘度出现先增后降的现象,充分说明聚合物在改性完成后继续溶胀,使得溶胀率变大,粘度变大。但混溶性增加时,扩散程度提高,聚合物相粒径减小,宏观表现为粘度减小,即0~12 h期间是改性沥青继续溶胀时间。

3 结 语

(1)对于聚合物改性沥青,无论是常温存储还是稳定高温存储,在0~12 h期间都存在继续溶胀的现象,宏观表现为针入度、软化点、延度和粘度等指标在该时间段的不稳定性。因此,在测试改性沥青指标时应避开0~12 h这段时域,或应等改性沥青充分溶胀后再进行相关指标的测试,以免造成较大试验误差。

(2)无论是常温存储还是高温存储,聚合物改性沥青的软化点会随着时间的延长而出现降低趋势。而对于低温延度指标,在改性完成12 h后,高温存储的改性沥青延度随时间增长而缓慢下降,常温存储沥青则基本无变化。

参考文献:

References:

- [1] 原健安,钟青华,纪东. SBS改性沥青热储存过程中软化点衰减机理分析[J]. 石油沥青,2003,17(2):39-41.
YUAN Jian-an, ZHONG Qing-hua, JI Dong. Research on the softening point decreasing mechanism of SBS modified asphalt during hot storage [J]. Petroleum Asphalt,2003,17(2):39-41.
- [2] 熊萍,郝培文,高传明. SBS聚合物改性沥青技术性能[J]. 长安大学学报:自然科学版,2005,25(1):10-14.
XIONG Ping, HAO Pei-wen, GAO Chuan-ming. Pavement performance of SBS modified asphalt [J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition,2005,25(1):10-14.
- [3] 姬杨蓓蓓,陈华鑫,鲍燕妮. 改性沥青存储稳定性试验方法与指标[J]. 同济大学学报:自然科学版,2006,34(8):1035-1039.
JI-YANG Bei-bei, CHEN Hua-xin, BAO Yan-ni. Experiment and index of storage stability of modified asphalt [J]. Journal of Tongji University: Natural Science,2006,34(8):1035-1039.
- [4] 李套岭,孙立军,张宏超. SBS改性沥青存贮稳定性评价方法与指标[J]. 建筑材料学报,2002,5(2):137-140.
LI Tao-ling, SUN Li-jun, ZHANG Hong-chao. Study of evaluation methods and indexes for storage stability of SBS modified asphalt [J]. Journal of Building Materials,2002,5(2):137-140.
- [5] 曾凡奇,黄晓明,李海军. 沥青性能的DSC评价方法[J]. 交通运输工程学报,2005,5(4):37-42.
ZENG Fan-qi, HUANG Xiao-ming, LI Hai-jun. Evaluation method of differential scanning calorimetry for asphalt performance [J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering,2005,5(4):37-42.
- [6] 袁燕,肖云,张肖宁. SBS改性沥青剪切发育过程的动态力学热分析[J]. 中国公路学报,2006,19(3):29-33.
YUAN Yan, XIAO Yun, ZHANG Xiao-ning. Dynamic mechanical thermal analysis of shearing and developing process of SBS modified asphalt [J]. China Journal of Highway and Transport, 2006,19(3):29-33.
- [7] 钱科,傅大放,刘举正. 聚合物改性沥青的储存稳定性[J]. 石油沥青,2003,17(3):1-8.
QIAN Ke, FU Da-fang, LIU Ju-zheng. Storage stability of polymer modified asphalt [J]. Petroleum Asphalt,2003,17(3):1-8.
- [8] 肖云,袁燕,张肖宁. SBS微观分散状态与改性沥青性能的关系[J]. 华南理工大学学报:自然科学版,2005,33(8):83-86.
XIAO Yun, YUAN Yan, ZHANG Xiao-ning. Relationship between the micro disperse state of SBS and the performance of modified asphalt [J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition,2005,33(8):83-86.
- [9] Brion B Y, Tanguy A. Paving asphalt polymer blends, relationship between composition, structure and properties [J]. Association of Asphalt Paving Technologists,1988,57:41-64.
- [10] 黄卫东,孙立军,游宏. SBS改性沥青流变性质与显微结构的关系[J]. 同济大学学报,2003,31(8):916-920.
HUANG Wei-dong, SUN Li-jun, YOU Hong. Relationship between rheological properties and micro-structure of SBS modified asphalt [J]. Journal of Tongji University,2003,31(8):916-920.