

张增平,黄 婷,朱友信,等. PU 软段结构类型对 PU 改性沥青性能的影响[J]. 长安大学学报(自然科学版),2021,41(6):1-9.
ZHANG Zeng-ping, HUANG Ting, ZHU You-xin, et al. Effects of PU soft segment structure type on properties of PU modified asphalt[J].
Journal of Chang'an University(Natural Science Edition), 2021, 41(6): 1-9.

DOI:10.19721/j.cnki.1671-8879.2021.06.001

PU 软段结构类型对 PU 改性沥青性能的影响

张增平¹,黄 婷¹,朱友信²,吕文江³,孙 佳¹

(1. 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; 2. 昭通市都香高速公路
投资开发有限公司,云南 昭通 657000; 3. 陕西省交通建设集团公司,陕西 西安 710075)

摘 要:为探究聚氨酯(PU)改性沥青软段结构与其性能之间的关联性,促进 PU 改性沥青在实际道路工程中的应用,分别选用聚己二酸乙二醇酯二醇(PEA)、聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)两种多元醇作为软段结构,以二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和对二邻氯苯胺甲烷(MOCA)为硬段结构制备 PU 预聚体及 PU 改性沥青。采用针入度、软化点及延度试验观察不同软段结构对 PU 改性沥青物理性能的提升效果,并通过动态剪切流变(DSR)试验、弯曲流变仪(BBR)试验分析 2 种类型 PU 改性沥青的流变性能。借助红外光谱(FTIR)试验和差示扫描量热(DSC)试验,探究不同软段结构 PU 改性沥青性能的微观机理。结果表明:不同软段结构对 PU 改性沥青性能改善效果存在差异,其中,聚酯型多元醇 PEA 作为 PU 预聚体软段结构可有效改善 PU 改性沥青的高温性能,聚醚型多元醇 PTMEG 则对 PU 改性沥青的低温性能提升效果显著;对比 2 种 PU 改性沥青红外光谱,发现聚酯型 PU 改性沥青 FTIR 曲线中具有更高的酯基(—C=O)吸收峰峰值,而聚醚型 PU 改性沥青中醚基(C—O—C)吸收峰更显著,官能团的差异导致不同软段结构类型对 PU 改性沥青性能提升效果存在差异;此外,使用玻璃态转化温度 T_g 衡量 PU 改性沥青低温性能时,使用聚醚型 PU 改性沥青低温性能优于聚酯型 PU 改性沥青。因此,在实际应用 PU 改性沥青时可根据性能要求选择相应的多元醇作为软段结构制备 PU 预聚体。

关键词:道路工程;聚氨酯改性沥青;软段结构;改性机理;流变性能

中图分类号:U414

文献标志码:A

文章编号:1671-8879(2021)06-0001-09

Effects of PU soft segment structure type on properties of PU modified asphalt

ZHANG Zeng-ping¹, HUANG Ting¹, ZHU You-xin², LYU Wen-jiang³, SUN Jia¹

(1. Key Laboratory of Highway Engineering in Special Region of Ministry of Education, Chang'an University,
Xi'an 710064, Shaanxi, China; 2. Zhaotong Duxiang Expressway Investment Development Co. Ltd.,
Zhaotong 657000, Yunnan, China; 3. Shaanxi Province Communication Construction
Group Co. Ltd, Xi'an 710075, Shaanxi, China)

Abstract: To study the relationship between soft segments of polyurethane (PU) and the

收稿日期:2020-06-23

基金项目:陕西省交通运输厅交通科研项目(17-06K);

北京工商大学塑料卫生与安全质量评价技术北京市重点实验室开放课题(QETHSP2020003)

作者简介:张增平(1981-),男,陕西蓝田人,教授,工学博士,E-mail:zhangzp1999@163.com。

properties of PU modified asphalt, and in order to promote the application of polyurethane modified asphalt in practical road engineering, two different types of polyols (poly ethylene-glycol-adipate (PEA), polytetrahydrofuran ether glycol (PTMEG)) were used as soft segments, diphenylmethane diisocyanate (MDI) and P-(bi-O-chloroaniline) methane (MOCA) were used as hard segment to synthesis PU prepolymer and PU modified asphalt. The penetration, softening point and ductility were used to reflect the improvement effect of different soft segment structure types on the physical properties of PU modified asphalt. Dynamic shear rheological (DSR) test and bending beam rheometer (BBR) test were used to test the rheological properties of PU modified asphalt. Meanwhile, Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) test and differential scanning calorimetry (DSC) test were used to analyzed different soft segments effect on the modification mechanism of PU modified asphalt. The results show that different soft segments have different effects on the properties of PU modified asphalt. Polyester polyol PEA as soft segment of PU can effectively improve the high temperature performance of PU modified asphalt. Meanwhile, polyether polyol PTMEG as soft segment of PU can improve the low temperature performance of PU modified asphalt. By comparing the FTIR curves of two kinds of PU modified asphalt, it is found that the FTIR curve of polyester PU modified asphalt has a higher (—C=O) peak value, while the (C—O—C) peak value of polyether PU modified asphalt is more significant, the difference of functional groups leads to the difference effect of soft segment structure types in improving performance of PU-modified asphalt. In addition, when the low temperature performance of PU modified asphalt is measured by the glass transition temperature T_g , it can be seen that the low temperature performance of the polyether type PU modified asphalt is better than that of the polyester type PU modified asphalt. So, in the practical application of PU modified asphalt, the corresponding polyols can be selected as soft segment structure to prepare PU prepolymers according to the performance requirements. 2 tabs, 11 figs, 28 refs.

Key words: road engineering; PU modified asphalt; soft segment; modification mechanism; rheological property

0 引言

为减少沥青路面病害、提高沥青材料路用性能,改性沥青被广泛应用于实际道路建设中^[1-3]。为更大程度地提高沥青性能,除应用较为广泛的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(styrene-butadiene-styrene block copolymer, SBS)、橡胶粉等高黏沥青改性剂外^[4-5],聚氨酯(PU)作为一种新兴的有机高分子材料,为沥青改性提供了新的思路与方法。PU是一类分子链上含有重复氨基甲酸酯(—NHCOO—)基团、软硬交替的多嵌段共聚物,是由多元醇和异氰酸酯等反应而得的产物^[6]。低聚物多元醇构成PU软段(软链段或柔性链段),决定了PU材料的低温和弹性性能;多异氰酸酯和小分子扩链剂(如二醇、二胺等)构成PU材料的硬段(硬链段或刚性链段),影响PU材料的力学性能,尤其是拉伸强

度、硬度和耐撕裂强度^[7]。PU材料特殊的软硬段交替结构使其结合了橡胶和塑料两类材料的优点,兼备耐油、耐腐蚀及韧性强等优点,同时可赋予沥青良好的力学性能^[8-9],因此,PU改性沥青在桥面铺装、防水工程、裂缝修补等方面表现出良好的应用前景。

目前,国内外学者已对PU改性沥青进行了相关研究。Zhang等通过黏度试验、动态剪切流变试验对热固性聚氨酯(TS-PU)改性沥青的性能进行研究,研究表明TS-PU可有效改善沥青的高温性能,且在造价上有显著优势^[10]。Yu等通过对短期老化前后的热塑性聚氨酯(TPU)改性沥青进行物理性能试验,试验结果表明,TPU材料可有效改善沥青热性能、高温储存稳定性和抗老化性能^[11]。金鑫等将PU、岩沥青(RA)和基质沥青(BA)按自定室内工艺流程制备PU复合改性沥青,通过动态剪切

流变试验及相关力学试验对 PU 复合改性沥青力学性能进行研究,研究表明,PU 可有效改善沥青的低温流变性能,且随着 PU 含量的增加,PU 复合改性沥青的三大指标均有所提高^[12]。张增平等通过傅里叶变换红外光谱、原子显微镜和动态剪切流变试验对 PU 改性沥青改性原理和流变性能进行研究,发现 PU 能使基质沥青中沥青质很好地被周围沥青分子溶解分散,有利于形成更稳定的体系,还可有效提高改性沥青的高温性能、降低沥青对温度及荷载作用频率的敏感性^[13]。孙敏等利用傅里叶变换红外光谱、动态热机械分析和差示扫描量热法试验对 PU 改性沥青的改性机理进行研究,研究表明,PU 改性沥青中主要存在 2 种反应,PU 材料中异氰酸酯与多元醇生成氨基甲酸酯反应,以及异氰酸酯与沥青质中芳香族化合物发生加成反应,2 种反应改变了沥青微观结构组成,从而提高 PU 改性沥青的力学性能^[14]。张争奇等通过多应力蠕变恢复试验和动态剪切流变试验对 SBS-PU 复合改性沥青性能进行研究,结果表明,SBS-PU 复合改性沥青具有优异的储存稳定性和高温流变性能,PU 改性沥青的化学改性过程有助于提高改性沥青性能^[15]。PU 改性沥青制备工艺复杂,剪切时间、剪切温度、剪切速率等制备参数均对其性能产生影响。为探讨 PU 改性沥青制备工艺对改性沥青性能影响,何俊辉等通过 PU 改性沥青混合料路用性能试验,测定不同制备参数的 PU 改性沥青软化点、车辙因子、延度、动力黏度及弹性恢复率指标,结果表明,剪切时间、剪切温度、剪切速率对 PU 改性沥青影响依次减小,且剪切时间对 PU 改性沥青高、低温性能影响最大^[16]。PU 改性沥青制备工艺和掺配比关系着其性能的优劣性,因此,部分研究者也将制备工艺参数和掺配比的优化作为 PU 改性沥青研究重点。李彩霞通过布氏黏度和荧光显微镜对 PU 改性沥青制备工艺参数进行研究,结果表明,为保证 PU 均匀分散于基质沥青中且达到良好改性效果,制备 PU 改性沥青的搅拌温度和时间应分别为 120 ℃ 和 10 min^[17]。吕文江等通过拉伸试验、荧光显微镜试验和沥青旋转黏度试验,确定 PU 改性沥青各组成原材料的最佳掺量和制备工艺参数,试验表明,当 PU 预聚体掺量为基质沥青掺量(质量分数,下同)35%、稀释剂掺量为 PU 预聚体掺量 6%、PU 加入后剪切搅拌时间为 5 min 时,PU 改性沥青可获得最佳改性效果^[18]。方滢等利用正交试验和直观分析法确定 PU 改性沥青最佳制备工艺,并通过分析 PU 改性

沥青三大指标、韧性、存储稳定性确定 PU 预聚体最佳掺量,试验结果表明,PU 改性沥青最佳制备工艺为单位制备量 400 g、剪切速率 4 000 r/min、剪切温度 150 ℃、剪切时间 40 min、最佳 PU 掺量为 6%^[19]。

综上所述,近年来有关 PU 材料应用于道路工程中的研究主要集中于 PU 改性沥青制备工艺的优化及复合改性上,缺乏 PU 预聚体分子结构类型与 PU 改性沥青性能关系的研究。然而,PU 性能的好坏在很大程度上取决于分子结构,尤其是不同软硬段基团的分子组成^[20-22]。因此,研究 PU 分子结构与 PU 改性沥青性能之间的关联性具有重要意义。同时,目前用于合成 PU 改性沥青的 PU 预聚体大部分为工业成品,并不能根据实际工程情况有针对性地提高 PU 改性沥青性能。鉴于此,为研究 PU 结构对 PU 改性沥青性能的提升效果,充分发挥 PU 材料在沥青改性中的作用,本文从 PU 预聚体软段结构角度出发,选用二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)分别与聚己二酸乙二醇酯二醇(PEA)、聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)合成不同软段结构的 PU 预聚体,并制备 PU 改性沥青。通过沥青常规性能试验、动态剪切流变(DSR)试验、弯曲流变仪(BBR)试验、红外光谱(FTIR)试验及差示扫描量热(DSC)试验,分析 PU 改性沥青软段结构与其性能之间的关联性,为根据实际工程情况制备性能优良的 PU 改性沥青,以及其推广应用提供理论指导。

1 试验材料与方法

1.1 原材料

选用济宁华凯树脂有限公司生产的聚酯型多元醇 PEA 和聚醚型多元醇 PTMEG 作为 PU 预聚体软段结构,MDI 作为 PU 预聚体异氰酸酯,PEA、PTMEG 的羟基值分别为 56.01、112.2 mg KOH/g,MDI 的异氰酸酯(NCO)质量分数为 33.6%,PEA、PTMEG、MDI 分子结构式如图 1 所示;采用对二邻氯苯胺甲烷(MOCA)作为扩链交联剂;选用双龙 70# 沥青作为基质沥青,相关技术指标按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20—2011)进行测试,相关技术指标符合《公路沥青路面施工技术规范》(JTG F40—2004),测试结果见表 1。

1.2 样品制备

1.2.1 PU 预聚体制备

基于笔者课题组前期的试验研究,并参考相关文献[23],选择最优 PU 预聚体制备工艺如下:首

先,将 PEA、PTMEG 在 110 ℃ 的条件下加热脱水 1.5 h 后冷却至室温备用。其次,将备用的 PEA 和 PTMEG 加入三口烧瓶并升温至 55 ℃。然后,缓慢将 MDI 加入其中,并升温至 75 ℃ 左右反应 2 h,制备 PEA+MDI 型 PU(PEM-PU)和 PTMEG+MDI 型 PU(PTM-PU)。最后,将制备好的 PU 预聚体在 100 ℃ 的条件下发育 2 h,放入密闭容器待用。PU 预聚体制备流程和样品如图 2、图 3 所示。

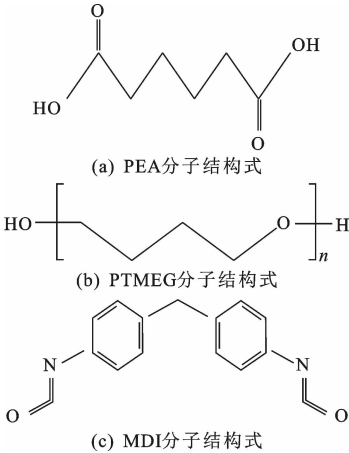


图 1 PU 预聚体原材料分子结构式

Fig. 1 Molecular structures of PU prepolymer raw materials

表 1 基质沥青(双龙 70#)测试指标

Tab. 1 Testing indexes of matrix asphalt (Shuanglong-70#)			
检测项目		规范要求	试验结果
针入度(25 ℃, 100 g, 5 s)/0.1 cm		60.0~80.0	68.2
延度(5 cm·min ⁻¹ , 15 ℃)/cm		≥100	>100
软化点(环球法)/℃		≥43.0	47.5
溶解度(三氯乙烯)/%		≥99.5	99.7
旋转薄膜烘箱试验 (163 ℃, 85 min)	质量损失/ %	±0.800	0.054
	残留针入度/ %	≥57.0	63.7
	残留延度/ cm	≥15	25

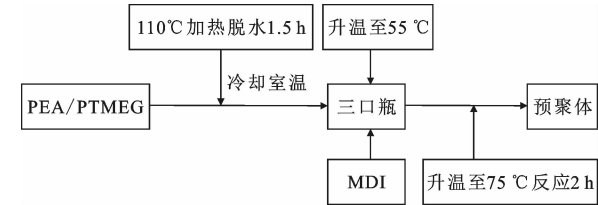


图 2 PU 预聚体制备流程

Fig. 2 Preparation flow of PU prepolymer

1.2.2 PU 改性沥青制备

选择最优 PU 改性沥青制备工艺如下^[17,24]:首先,将基质沥青放于烘箱中加热到 135 ℃ 备用;其次,将预热好的沥青使用剪切机进行剪切,剪切转速为 1 200 r/min、时间为 25 min;之后,将定量的对二邻氯苯胺甲烷(MOCA)按少量多次的方法先后加

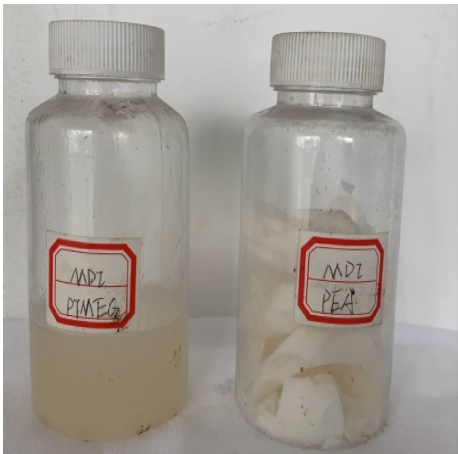


图 3 PU 预聚体

Fig. 3 PU prepolymer

入到沥青中,保持温度、转速不变并分别剪切 15、30 min;然后,将预备好的 PEM-PU 和 PTM-PU 少量多次地加入沥青中,保持温度、转速不变剪切 30 min;最后,将制备好的 PEM-PU 改性沥青和 PTM-PU 改性沥青放入 100 ℃ 的烘箱中保温发育 2.5 h 后备用。PU 改性沥青制备流程如图 4 所示。基质沥青和 PU 改性沥青照片见图 5。

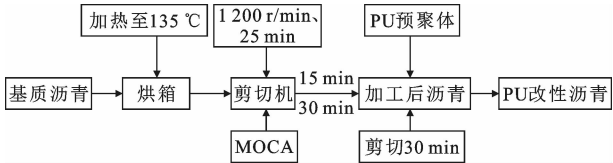


图 4 PU 改性沥青制备流程

Fig. 4 Preparation flow of PU modified asphalt



图 5 基质沥青及 PU 改性沥青

Fig. 5 Matrix and modified asphalts

1.3 试验方法

(1)凝胶渗透色谱(GPC)试验

使用 Waters 2414 型凝胶渗透色谱仪测试 PEM-PU、PTM-PU 分子量。

(2)动态剪切流变(DSR)试验

使用 SmartPave102 型动态剪切流变仪对

PEM-PU 改性沥青、PTM-PU 改性沥青进行温度扫描测试。试验温度范围为 40 ℃~80 ℃,荷载频率为 10 r/s,应变值 1%。

(3)弯曲流变仪(BBR)试验

使用 TE-BBR 流变仪对 PEM-PU 改性沥青、PTM-PU 改性沥青进行 BBR 试验。试验温度分别为-12 ℃、-18 ℃、-24 ℃,加载时长为 240 s,选择 60 s 的弯曲蠕变劲度模量 S 和蠕变速率 m 为评价指标。

(4)红外光谱(FTIR)试验

使用 Vertex70 红外光谱仪对 PEM-PU、PTM-PU、基质沥青、PEM-PU 改性沥青和 PTM-PU 改性沥青进行 FTIR 试验。扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} 。

(5)差示扫描量热(DSC)试验

采用 DSC200F3 型差示扫描量热仪获得 PEA-PU 改性沥青和 PTM-PU 改性沥青的热重曲线。升温速率为 10 K/min,氮气流量为 20 mL/min,温度范围为-30 ℃~100 ℃。

2 结果与讨论

2.1 PU 预聚体凝胶渗透色谱分析

聚合物分子量影响其性能,为保证本文研究中 PU 预聚体软段结构是影响 PU 改性沥青性能的主要因素,利用 GPC 试验对 PEM-PU、PTM-PU 分子量进行测试,试验结果如图 6 所示。由图 6 可知,PEM-PU 和 PTM-PU 的重均分子量(M_w)数值为 11 561、9 176,两者相对偏差为 19.9%。PU 预聚体分子量存在差异的原因是用于制备 PU 预聚体的软段结构不同,而这种差异对高聚物分子来说差异较小。在合成 PU 预聚体过程中除多元醇分子量存在差异外,其余原材料的分子量一致,且合成工艺相同。因此,PU 分子量差异将不作为影响 PU 改性沥青性能的主要因素考虑。

2.2 PU 软段结构对改性沥青物理性能的影响

表 2 为基质沥青、PEM-PU 改性沥青及 PTM-PU 改性沥青三大性能指标测试结果。由表 2 可知,基质沥青的针入度比 PTM-PU 改性沥青、PEM-PU 改性沥青高 19.4%、36.5%,软化点降低 25.4%、27.5%,延度降低 95.1%、86.7%。说明 PU 改性沥青的力学性能优于基质沥青,这是因为 PU 的硬链段提高了材料的强度,软链段使改性沥青具备良好的拉伸性能^[25]。对比 2 种改性沥青的三大指标发现,PEM-PU 改性沥青针入度比 PTM-PU 改性沥青低 21.3%,软化点高 2.9%,而延度

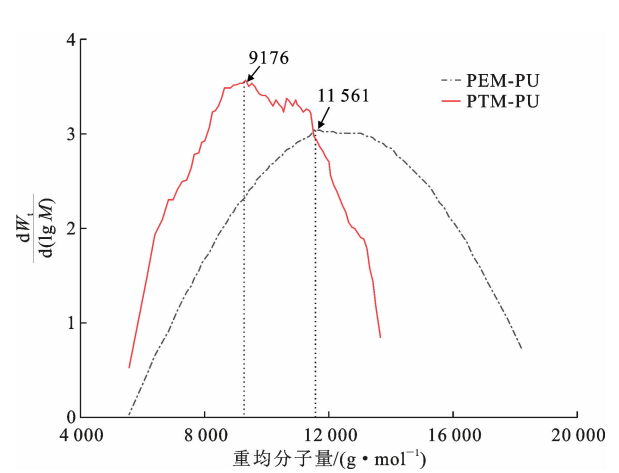


图 6 PU 预聚体分子量曲线

Fig. 6 Molecular weight curves of PU prepolymer

表 2 基质沥青及改性沥青三大性能指标

Tab. 2 Three performance indicators of matrix and modified asphalts

三大指标	基质 沥青	PTM-PU 改性沥青	PEM-PU 改性沥青
针入度(25 ℃,100 g,5 s)/0.1 mm	68.2	55.0	43.3
延度(5 cm · min ⁻¹ ,5 ℃)/cm	0.2	4.1	1.5
软化点(环球法)/℃	47.5	63.7	65.6

高 63.4%。聚酯型 PEM-PU 改性沥青在黏滞性和高温稳定性方面更具有优越性,而聚醚型 PTM-PU 改性沥青的低温性能更优异。原因在于 PU 大分子结构中除含有烃基和氨基甲酸酯基这 2 种特征基团外,还会因原材料种类不同(含有酯基和醚基等结构),PU 预聚体分子结构的差异导致其能发生改变,从而对 PU 改性沥青性能造成影响,聚酯型多元醇作为 PU 预聚体软段结构改善了 PU 改性沥青高温性能及黏滞性,聚醚型多元醇作为 PU 预聚体软段结构则提高了 PU 改性沥青的低温性能。

2.3 PU 软段结构对改性沥青流变性能的影响

2.3.1 动态剪切流变(DSR)试验

图 7 为温度扫描后获得的抗车辙因子 $G^*/\sin(\delta)$ 曲线,坐标轴交界处为(-25,35)。由图 7 可知,各类沥青的 $G^*/\sin(\delta)$ 均随温度升高而降低,并最终趋于 0。这是因为温度升高使沥青中化学组分和物质发生改变,沥青抵抗外力荷载的能力降低^[26],导致沥青 $G^*/\sin(\delta)$ 逐渐降低,最终丧失抵抗外力荷载变形能力。在相同温度下,PEM-UP 改性沥青 $G^*/\sin(\delta)$ 数值最大,约为基质沥青的 3.6 倍、PTM-PU 改性沥青的 1.1 倍。相较于 PTM-PU,PEM-PU 能更有效地改善沥青的高温性

能,此结果与沥青软化点试验结果相同。PU 在沥青体系中起到框架的作用,限制沥青流动变形的同时也提高了沥青分子的抗位错能力^[27]。高聚物的耐热性可用其软化温度和热分解温度来衡量,PU 软化温度主要取决于其化学结构组成、分子量大小及交联等因素。软段结构的差异主要影响 PU 预聚体化学结构组成,从化学结构角度分析可知,PEA 中存在酯基($-\text{C}=\text{O}$)官能团,该官能团热稳定性好,在高温状态下结构不易破坏^[22]。因此,使用聚酯型多元醇 PEA 作为 PU 预聚体软段结构可赋予 PU 改性沥青良好的高温稳定性。

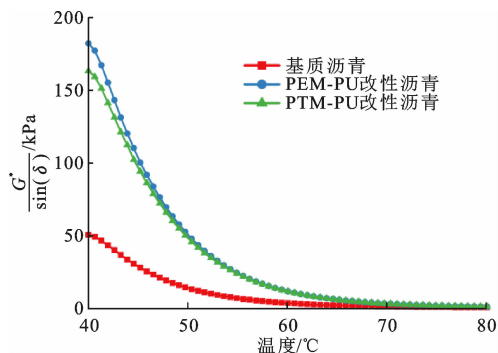


图7 基质沥青及改性沥青抗车辙因子曲线

Fig. 7 Rutting factor curves of matrix and modified asphalts

2.3.2 弯曲流变仪(BBR)试验

沥青在 $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度条件下的弯曲蠕变劲度模量 S 和蠕变速率 m 如图 8、图 9 所示。由图 8 可知:沥青材料 S 值随温度的降低呈升高趋势;但随温度降低,基质沥青、PEM-PU 改性沥青和 PTM-PU 改性沥青 S 值之间的差异明显增大。由图 9 可知,沥青材料 m 值变化趋势恰与 S 值变化趋势相反,但也呈现出基质沥青、PEM-PU 改性沥青和 PTM-PU 改性沥青 m 值之间的差异随温度降低增大的趋势。观察同一温度下沥青 S 值与 m 值,如 $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,PTM-PU 改性沥青 S 值比 PEM-PU 改性沥青低 4.6%, m 值则高 7.1%。这说明,使用聚酯型多元醇 PTMEG 作为 PU 预聚体软段结构可使 PU 改性沥青具有更优异的低温性能,该结论与沥青延度试验结果相一致。这是由于低温会破坏沥青分子链,使沥青柔顺性变差^[28]。PU 的低温弹性取决于大分子链和链段的柔顺性,PTMEG 中醚键自由旋转阻力小且可以将势能较大的 $\text{C}-\text{C}$ 键分开从而增强大分子链的柔顺性,PEA 中酯基的 $\text{C}-\text{O}$ 键虽然也可以自由旋转,但其自由旋转阻力相较于醚基大^[22],

因此 PTM-PU 改性沥青的低温性能优于 PEM-PU 改性沥青。

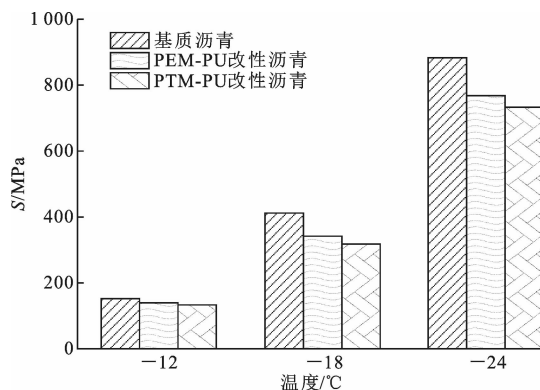


图8 蠕变劲度 S

Fig. 8 Creep stiffness S

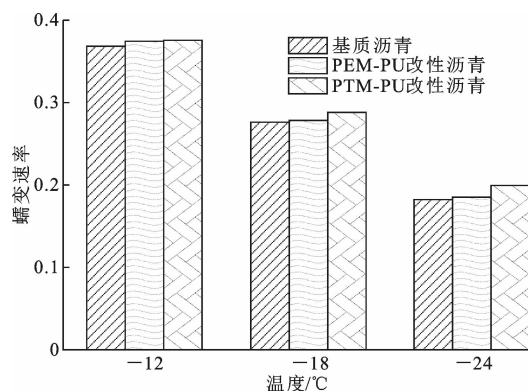


图9 蠕变速率 m

Fig. 9 Creep rate m

2.4 改性机理分析

2.4.1 红外光谱(FTIR)试验

通过对基质沥青和 PTM-PU 改性沥青、PEM-PU 改性沥青的物理性能、流变性能分析可知,PU 软段结构类型差异影响改性沥青的性能。为进一步验证软段结构类型对 PU 改性沥青性能的影响,使用 FTIR 试验从官能团角度出发,探究 2 种 PU 改性沥青存在的差异。图 10 为 PEM-PU、PTM-PU 及 2 种 PU 改性沥青试样红外光谱曲线。由图 10 可知,2 种 PU 预聚体及 PU 改性沥青 FTIR 曲线变化趋势相似,仅部分吸收峰存在差异。对比 PEA-PU 和 PTM-PU 的 FTIR 曲线发现,PEM-PU 在 1740 cm^{-1} 处的酯基 $-\text{C}=\text{O}$ 吸收峰峰值高于 PTM-PU。这表明 PEM-PU 中除在 PU 预聚体合成过程中产生的氨基甲酸酯基外,还存在其软段结构特有的酯羟基。酯羟基可以提高 PU 材料的热稳定性和高温抗变形能力,因此,PEM-PU 改性沥青高温稳定性优于 PTM-PU 改性沥青。PTM-PU 改

性沥青 FTIR 曲线在 $1\,130\text{ cm}^{-1}$ 处新增 C—O—C 吸收峰,说明聚醚型多元醇 PTMEG 的 C—O—C 官能团被引入到改性沥青中。C—O—C 官能团能够提高分子链的柔顺性,进而使得 PU 改性沥青具有更优异的低温性能。

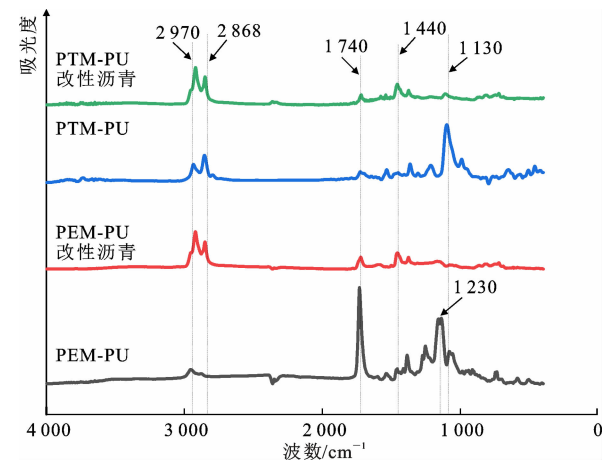


图 10 PU 与 PU 改性沥青的红外光谱曲线

Fig. 10 FTIR spectra of PU and PU modified asphalts

2.4.2 差示扫描量热(DSC)试验

图 11 为改性沥青与参比物温差为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所需供给的热量随温度变化曲线,选取 DSC 曲线在测试温度下第 1 个拐点作为沥青玻璃态转化温度 T_g 。由图 11 可知:在低温状态下,PTM-PU 改性沥青的 DSC 曲线相对于 PEM-PU 改性沥青变化幅度较小,说明在低温状态下 PTM-PU 改性沥青对温度的敏感性更小,是比较理想的 PU 改性沥青;PTM-PU 改性沥青、PEM-PU 改性沥青的 T_g 分别为 $-15.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-10.8\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明使用聚醚型多元醇 PTMEG 作为 PU 预聚体软段结构有利于提高 PU 改性沥青低温性能,此结论与 BBR 试验结论吻合。研究表明^[22],PU 预聚体 T_g 主要取决于软段结构性质和软段相的纯度,当软段相结构纯度趋于 100% 时,PU 预聚体 T_g 接近于其软段结构组成物的 T_g 数值。由于 PTMEG 的 T_g 低于 PEA,造成 PTM-PU 改性沥青 T_g 低于 PEM-PU 改性沥青。因此,在提高 PU 改性沥青低温性能方面,采用聚醚型 PU 改性沥青更合适。

3 结 语

(1)不同软段结构类型对 PU 改性沥青性能影响存在差异,PEM-PU 改性沥青高温性能优于 PTM-PU 改性沥青,而 PTM-PU 改性沥青低温性能优于 PEM-PU 改性沥青。

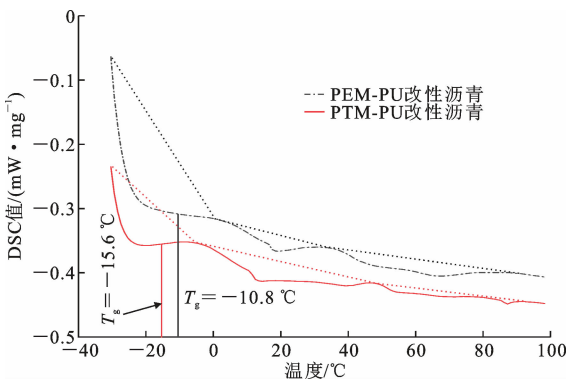


图 11 PU 改性沥青 DSC 曲线

Fig. 11 DSC curves of PU modified asphalts

(2)红外光谱中 PEM-PU 改性沥青具有更高的酯基(—C=O)吸收峰,而 PTM-PU 改性沥青中醚基(C—O—C)吸收峰更显著。官能团的不同会导致不同软段结构合成的 PU 沥青性能之间存在差异。

(3)PEM-PU、PTM-PU 预聚体 T_g 分别为 $-10.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-15.6\text{ }^{\circ}\text{C}$,使用聚醚型多元醇 PTMEG 作为 PU 预聚体软段结构可有效提高 PU 改性沥青低温性能,这与 BBR 试验所得结论一致。

(4)本文仅从 PU 软段结构对 PU 改性沥青的高温性能、低温性能影响方面展开研究,后续可增加储存稳定性、老化性能、疲劳性能等研究。同时,PU 改性沥青微观结构与宏观性能的关联也是未来研究的重点。

参考文献:

References:

[1] BAO L S,ZHANG X F,YU L,et al. Study on preventing from deformation diseases of Dolanit fiber asphalt concrete at road intersection[J]. Advanced Materials Research, 2011 (243/244/245/246/247/248/249):4131-4138.

[2] RIVERA-ARMENTA J L,SALAZAR-CRUZ B A,CHAVEZ-CINCO M Y,et al. Influence of chicken feather on the rheological properties and performance of modified asphalts[J]. Construction and Building Materials,2020,264:120128.

[3] 袁东东,蒋 玮,肖晶晶,等. 热氧老化作用对高黏改性沥青黏弹特性的影响[J]. 长安大学学报(自然科学版),2020,40(6):1-11.

YUAN Dong-dong, JIANG Wei, XIAO Jing-jing, et al. Thermal-oxygen aging effects on viscoelastic properties of high viscosity modified asphalt[J]. Jour-

- nal of Chang'an University (Natural Science Edition), 2020, 40(6): 1-11.
- [4] 蒋振雄. SBS 改性沥青指标体系研究综述[J]. 公路, 2019, 64(10): 272-277.
- JIANG Zhen-xiong. Review of indicator system for SBS modified asphalt[J]. Highway, 2019, 64(10): 272-277.
- [5] AMERI M, AFSHIN A, EBRAHIMZADEH-SHIRAZ M, et al. Effect of wax-based warm mix additives on fatigue and rutting performance of crumb rubber modified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2020, 262: 120882.
- [6] GENNEN S, GRIGNARD B, THOMASSIN J M, et al. Polyhydroxyurethane hydrogels: Synthesis and characterizations [J]. European Polymer Journal, 2016, 84: 849-862.
- [7] 山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- Shanxi Institute of Chemical Technology. Handbook of polyurethane elastomers[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [8] SUN M, ZHENG M L, QU G Z, et al. Performance of polyurethane modified asphalt and its mixtures[J]. Construction and Building Materials, 2018, 191: 386-397.
- [9] ZHU J Q, BIRGISSON B, KRINGOS N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges[J]. European Polymer Journal, 2014, 54: 18-38.
- [10] ZHANG Z P, SUN J, JIA M, et al. Study on a thermosetting polyurethane modified asphalt suitable for bridge deck pavements: Formula and properties[J]. Construction and Building Materials, 2020, 241: 118122.
- [11] YU R E, ZHU X J, ZHANG M R, et al. Investigation on the short-term aging-resistance of thermoplastic polyurethane-modified asphalt binders[J]. Polymers, 2018, 10(11): 1189.
- [12] 金鑫, 郭乃胜, 闫思檬, 等. 聚氨酯复合改性沥青的制备与性能研究[J]. 中国公路学报, 2021, 34(3): 80-94.
- JIN Xin, GUO Nai-sheng, YAN Si-meng, et al. Preparation and performance evaluation on polyurethane composite modified asphalt [J]. China Journal of Highway and Transport, 2021, 34(3): 80-94.
- [13] 张增平, 彭江, 朱永彪, 等. 聚氨酯改性沥青的制备及流变性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2020, 35(5): 15-17.
- ZHANG Zeng-ping, PENG Jiang, ZHU Yong-biao, et al. Preparation and rheological properties of polyurethane modified asphalt[J]. Polyurethane Industry, 2020, 35(5): 15-17.
- [14] 孙敏, 郑木莲, 毕玉峰, 等. 聚氨酯改性沥青改性机理和性能[J]. 交通运输工程学报, 2019, 19(2): 49-58.
- SUN Min, ZHENG Mu-lian, BI Yu-feng, et al. Modification mechanism and performance of polyurethane modified asphalt[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2019, 19(2): 49-58.
- [15] 张争奇, 田中男, 黄硕磊, 等. SBS-PU 高黏高弹沥青材料组成及工艺参数研究[J]. 建筑材料学报, 2020, 23(1): 100-107.
- ZHANG Zheng-qi, TIAN Zhong-nan, HUANG Shuo-lei, et al. Composition and process parameters of SBS-PU modified high-viscosity and high-elasticity asphalt [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(1): 100-107.
- [16] 何俊辉, 赵艳纳, 蒋恒, 等. 聚氨酯改性沥青制备与性能评价[J]. 公路, 2020, 65(2): 245-251.
- HE Jun-hui, ZHAO Yan-na, JIANG Heng, et al. Preparation and performance evaluation of polyurethane modified asphalt [J]. Highway, 2020, 65(2): 245-251.
- [17] 李彩霞. 聚氨酯改性沥青的制备及混合料路用性能评价[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2017, 41(6): 958-963.
- LI Cai-xia. Preparation of polyurethane modified asphalt and research on road performance evaluation of mixture[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Transportation Science & Engineering), 2017, 41(6): 958-963.
- [18] 吕文江, 彭江, 朱永彪, 等. 聚氨酯改性沥青制备工艺及混合料路用性能研究[J]. 公路, 2020, 65(3): 248-252.
- LYU Wen-jiang, PENG Jiang, ZHU Yong-biao, et al. Study on preparation technology of polyurethane modified asphalt and road performance of mixture[J]. Highway, 2020, 65(3): 248-252.
- [19] 方滢, 谢玮珺, 杨建华. 聚氨酯预聚物改性沥青的制备及其流变行为[J]. 功能材料, 2019, 50(6): 6197-6205.
- FANG Ying, XIE Wei-jun, YANG Jian-hua. Preparation

tion and rheological behavior of polyurethane pre-polymer modified asphalt[J]. Journal of Functional Materials,2019,50(6):6197-6205.

[20] 李春涛,叶小机,唐 兴. 硬段结构对聚氨酯弹性体操作性能及力学性能的影响[J]. 聚氨酯工业,2018,33(5):41-43.

LI Chun-tao, YE Xiao-ji, TANG Xing. The effect of hard segment structure on processing performance and mechanical properties of polyurethane elastomers [J]. Polyurethane Industry,2018,33(5):41-43.

[21] 张成彬,向 平,王 鹏,等. 硬段结构对 IPDI 型聚氨酯弹性体结构与性能的影响[J]. 塑料,2017,46(1):39-42.

ZHANG Cheng-bin, XIANG Ping, WANG Peng, et al. Effect of hard segment on the structure and properties of IPDI-type polyurethane elastomer[J]. Plastics,2017,46(1):39-42.

[22] 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2012.

LIU Yi-jun. Polyurethane resin and its application [M]. Beijing:Chemical Industry Press,2012.

[23] 张 琴,华成明,唐进伟,等. MDI 在聚氨酯预聚体中的应用[J]. 中国涂料,2010,25(1):41-43.

ZHANG Qin, HUA Cheng-ming, TANG Jin-wei, et al. Use of MDI in PU prepolymer[J]. China Coat-

ings,2010,25(1):41-43.

[24] ZHANG Z P,SUN J,HUANG Z G,et al. A laboratory study of epoxy/polyurethane modified asphalt binders and mixtures suitable for flexible bridge deck pavement[J]. Construction and Building Materials, 2021,274:122084.

[25] XIA L,CAO D W,ZHANG H Y,et al. Study on the classical and rheological properties of castor oil-polyurethane pre polymer (C-PU) modified asphalt [J]. Construction and Building Materials, 2016, 112: 949-955.

[26] 申爱琴. 道路工程材料[M]. 北京:人民交通出版社,2010.

SHEN Ai-qin. Road engineering materials[M]. Beijing:China Communications Press,2010.

[27] ZHANG Z P,SUN J,JIA M,et al. Effects of polyurethane thermoplastic elastomer on properties of asphalt binder and asphalt mixture[J]. Journal of Materials in Civil Engineering,2021,33(3):04020477.

[28] 刘向东. 木质素基聚氨酯改性沥青及混合料路用性能研究[J]. 中外公路,2018,38(6):294-297.

LIU Xiang-dong. Study on influence of lignin-based polyurethane modified asphalt and mixture on road performance[J]. Journal of China & Foreign Highway,2018,38(6):294-297.