

张增平,陈俐企,黄 婷,等.用于排水沥青路面的高黏度改性沥青的制备及性能[J].长安大学学报(自然科学版),2023,43(1):1-9.
ZHANG Zeng-ping, CHEN Li-qi, HUANG Ting, et al. Preparation and performance of high-viscosity modified asphalt for drainage asphalt pavement[J]. Journal of Chang'an University(Natural Science Edition), 2023, 43(1): 1-9.

DOI:10.19721/j.cnki.1671-8879.2023.01.001

用于排水沥青路面的高黏度改性 沥青的制备及性能

张增平,陈俐企,黄 婷,班孝义,刘 浩

(长安大学 教育部特殊地区公路工程重点实验室,陕西 西安 710064)

摘 要:为制备出适用于排水沥青路面的高黏度改性沥青,并降低使用成本,运用熔融共混工艺,将苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、天然增黏树脂(TR)以及少量增塑剂混炼得到新型热塑性高黏度改性剂(N-HVM),用其制备新型高黏度改性沥青(N-HVA),并对其改性效果进行研究。选用传统 TPS-HVA、SINOTPS-HVA 作为对照组进行对比分析。首先通过针入度、软化点、5℃延度、60℃动力黏度、135℃布氏黏度、弹性恢复试验研究不同 N-HVM 掺量对沥青常规物理性能的影响,确定出 N-HVM 的最佳掺量范围;其次通过黏度试验分析高黏度改性沥青的黏流特性,借助傅里叶变换红外光谱(FTIR)试验、差示扫描量热(DSC)试验探析高黏度改性沥青的改性机理;最后利用动态剪切流变(DSR)试验和弯曲梁流变(BBR)试验评价高黏度改性沥青的高低温流变性能。试验结果表明:N-HVM 最佳掺量(质量分数,下同)范围为 14%~18.5%,制备的高黏度改性沥青常规物理性能满足规范要求。N-HVM 的成本仅为市售高黏改性剂 TPS、SINOTPS 的 30.8%、67.1%,能够显著降低高黏度改性沥青的使用成本。基质沥青与 N-HVM 共混过程中既存在物理改性,同时伴随有化学反应的发生。N-HVA 的黏流活化能 E_a 小于 TPS-HVA、SINOTPS-HVA,具有更好的温度稳定性及施工和易性。相比于 TPS 和 SINOTPS, N-HVM 对沥青的高低温性能改善效果更为显著,改性后的沥青具有优异的高温抗车辙性能和低温柔韧性。

关键词:道路工程;高黏度改性剂;改性机理;流变性能;高黏度改性沥青

中图分类号:U414

文献标志码:A

文章编号:1671-8879(2023)01-0001-09

Preparation and performance of high-viscosity modified asphalt for drainage asphalt pavement

ZHANG Zeng-ping, CHEN Li-qi, HUANG Ting, BAN Xiao-yi, LIU Hao

(Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education,

Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China)

Abstract: To prepare a high-viscosity modifier for drainage asphalt pavements and reduce the preparation cost, a new high-viscosity modifier (N-HVM) was obtained by blending styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS), terpene resin (TR), and a small amount of plasticizer

收稿日期:2022-05-16

基金项目:北京市重点实验室开放课题项目(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。

using melt blending process, the new high-viscosity asphalt (N-HVA) was prepared, and the modification effect was studied. Traditional TPS-HVA and SINOTPS-HVA were selected as the control group for comparative analysis. Firstly, the effects of different N-HVM dosing on the general physical properties of asphalt were investigated by needle penetration, softening point, 5 °C ductility, 60 °C dynamic viscosity, 135 °C Brookfield viscosity, and elastic recovery tests, the optimal dosing range of N-HVM was clarified. Secondly, the viscous-flow characteristics of high-viscosity modified asphalt were analyzed by viscosity test, and the modification mechanism of high-viscosity modified asphalt was analyzed by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) test and differential scanning calorimetry (DSC) test. Finally, the dynamic shear rheology (DSR) and bending beam rheology (BBR) tests were used, to evaluate the high and low-temperature rheological properties of high-viscosity modified asphalt. The results show that the optimum N-HVM dosage (mass fraction, the same below) range from 14% to 18.5%, and the conventional physical properties of the prepared high-viscosity modified asphalt meet the specification requirements. The cost of N-HVM is only 30.8% and 67.1% of commercially available high-viscosity modifiers TPS and SINOTPS, which can significantly reduce the cost of using high-viscosity modified asphalt. Both physical modifications and chemical reactions occur during the blending process of base asphalt with N-HVM. The viscous flow activation energy E_η of N-HVA is smaller than TPS-HVA and SINOTPS-HVA, which has better temperature stability and construction ease. Compared with TPS and SINOTPS, N-HVM has a more significant effect on the high and low-temperature performance improvement of asphalt, and the modified asphalt has excellent high-temperature rutting resistance and low-temperature flexibility. 4 tabs, 10 figs, 22 refs.

Key words: road engineering; high-viscosity modifier; modification mechanism; rheological properties; high-viscosity modified asphalt

0 引言

随着“海绵城市”项目建设的提出与发展,排水沥青路面凭借优良的服务功能受到了越来越多的关注,在国外拥有“顶级功能路面”之称^[1-2]。排水沥青路面采用单一粒径碎石为主、按照嵌挤机理形成的具有骨架-空隙结构的开级配沥青混合料,这种结构的特点是空隙率大,压实后空隙率在 18% 以上,具有迅速排除路表水,减小行车路面水膜厚度,提高路面与轮胎之间的摩擦力,吸声降噪,提高行车安全性和舒适性的特征^[3-4]。但大空隙率也导致沥青结合料与空气、水分、光等环境因素接触面积增大,在多种不利因素耦合作用下,容易引起沥青的老化或加速沥青从集料表面剥离,进而导致路面病害的发生。另外,排水沥青混合料中粗集料含量可达 80% 以上,而细集料较少,结构强度主要来源于粗集料形成的嵌挤骨架和沥青结合料的黏结力,为此要求结合料对集料有高强度的黏结性和抗剥离性,普通沥青无法满足实际应用要求^[5]。为保证沥青混合料具有良

好的耐久性能,保持路面的整体性,减少路面病害的发生,应选用高黏度改性沥青作为沥青结合料,增强对集料的裹覆能力及黏结强度。

高黏度改性沥青可以显著提高排水沥青混合料的抗水损、抗车辙和抗飞散破坏,提高路面耐久性,被广泛应用于排水沥青路面中^[6-7]。其制备方法主要是通过物理剪切将一种或多种改性剂分散在沥青中。苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)作为一种传统沥青改性剂,能显著提高沥青的高温抗车辙、低温柔韧性、耐老化等性能,是目前应用最为广泛的聚合物改性材料之一^[8-9],其中利用 SBS 与其他聚合物复合改性制备高黏度改性沥青是提高沥青路用性能、降低施工成本的有效途径之一。Zhang 等利用 SBS、增塑剂、交联剂制备得到一种新型高黏度改性沥青,研究发现交联剂的使用能促使聚合物网状结构的形成,提高改性沥青的抗老化性能,增塑剂能够促进 SBS 在沥青中的溶胀与分散,进一步提升交联剂的作用效果,但降低了改性沥青的抗车辙性能^[10]。丛玉凤等利用 SBS 与 C9 石油树脂对基

质沥青进行复合改性,研究发现 C9 石油树脂能显著提高 SBS 改性剂与基质沥青之间的亲和力,促使网状结构的形成,改性沥青的感温性能、高温性能相较于 SBS 改性沥青有显著提升,但低温性能、抗老化性能改善不明显^[11]。张争奇等利用聚氨酯(PU)、SBS、基质沥青作为原材料,采用共混复合改性技术制备一种新型 SBS-PU 高黏高弹沥青,研究发现 PU 与 SBS 复合改性赋予沥青优异的黏弹性能,PU 在沥青化学改性过程帮助复合改性沥青获得良好的储存稳定性和高温稳定性^[12]。Sangiorgi 等采用干拌法将橡胶粉投入 SBS 改性沥青混合料中制备橡胶多孔沥青混合料,研究发现橡胶粉的加入显著提高沥青与集料之间的黏结力,提高了混合料低温抗裂性能,并且在不掺加纤维的情况下能保证混合料具有良好的透水性^[13]。为进一步简化高黏度改性沥青的制备工艺,直投式高黏改性剂的发展引起众多学者的关注。日本大有株式会社研制的高黏度改性剂 TPS,不仅普遍应用在日本排水沥青道路的实际工程中,还被中国和韩国等一些亚洲国家引入使用,均取得了较好的使用效果^[14]。广东化学工业研究院利用橡胶、增塑剂以及增黏剂研制出新型高黏度改性剂 HVM-700,用其制成的高黏度改性沥青高低温性能以及储存稳定性良好,且改性剂熔点较低,易于施工拌和^[15]。深圳市海川实业股份有限公司开发出一种新型高黏度改性剂 SINOTPS 使沥青结合料的高低温性能及耐久性能得到了明显改善^[16]。

综上所述,中国对于高黏度改性沥青的研究虽然取得了明显的进步,但大部分高黏度改性沥青的制备工艺复杂,阻碍了其在实际工程中的推广应用,且生产的高黏度改性剂改性效果良莠不齐,综合性能平衡性较差。高性能的高黏度改性剂仍需从国外大量进口,然而进口价格昂贵且难以适应中国独特的交通环境与气候条件,因此,排水型沥青路面在中国的发展和推广倍受制约。如何在降低改性成本、简化制备工艺的同时保证高黏度改性沥青的性能要求,成为目前研究的热点和难点。因此,有必要研制一种性能优异且价格低廉的高黏度改性剂。

天然增黏树脂(TR)具有增塑、疏水、耐稀酸稀碱、耐热、耐光、增黏和抗老化等良好性能,与橡胶、各类弹性体如 SBS、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)等相容性良好且价格低廉。Zhou 等利用天然增黏树脂、SBS 增塑剂以及稳定剂对基质沥青进行复合改性,获得的高黏度改性沥青具有优良

的高温抗车辙性能和抗永久变形能力,改性剂在沥青中充分溶胀并均匀分散,有效提高了改性沥青的高温稳定性^[17]。但其制备工艺复杂,不利于工程推广应用。因此,本文采用熔融共混工艺将 SBS、TR 以及少量增塑剂混炼得到热塑性高黏度改性剂(N-HVM),并用其制备新型高黏度改性沥青(N-HVA),旨在满足高黏度改性沥青性能要求的前提下,降低改性成本并简化制备工艺。本文首先通过常规物理性能试验对不同掺量的 N-HVA 性能进行研究,并确定 N-HVM 最优掺量。其次通过动态剪切流变(DSR)试验、弯曲梁流变(BBR)试验、黏度试验、傅里叶变换红外光谱(FTIR)及差示扫描量热(DSC)技术探究 N-HVA 的高低温流变性能、黏流特性及改性机理,并与传统 TPS-HVA、SINOTPS-HVA 对比分析,综合评价 N-HVA 的路用性能,以期为 N-HVM 应用于排水性沥青路面提供试验支撑。

1 试验材料和试验方法

1.1 原材料

基质沥青采用山东京博 A 级 70 号沥青,其主要性能指标见表 1,SBS 改性剂为山东济南鲁文昊化工有限公司研发的线形 SBS,嵌段比 S/B 为 40:60,选用广东东莞大树橡胶有限公司生产的天然增黏树脂,软化点为 100℃~120℃,增塑剂为一种有机酯类化合物,纯度达到 99.5%,稳定剂选用一种粉末状固体,其主要成分为硫磺。此外,还选用传统 TPS-HVA、SINOTPS-HVA 进行对比分析。

表 1 基质沥青主要性能指标
Tab. 1 Main performance indicators of base asphalt

测试项目		测试值	技术指标
针入度(25℃,100 g,5 s)/0.1 mm		68.5	60.0~80.0
延度(5 cm·min ⁻¹ ,15℃)/cm		>100	≥100
软化点(环球法)/℃		49	≥45
密度/(g·cm ⁻³)		1.028	实测记录
旋转薄膜烘箱试验 (163℃,85 min)	质量损失/%	0.049	±0.800
	残留针入度比/%	60.3	≥57.0
	残留延度比/cm	40	≥20

1.2 试验样品制备

1.2.1 N-HVM 的制备

基于课题组前期试验,参考已有研究成果,确定 N-HVM 制备工艺如下:首先用粉碎机将线形 SBS、TR 粉碎成粉末,倒入搅拌容器中,用玻璃棒搅拌 2 min,之后加入增塑剂,搅拌混合均匀后倒入双螺

杆挤出机,挤出成型,剪切成粒即得到 N-HVM,制备流程如图 1 所示,N-HVM、TPS、SINOTPS 形貌如图 2 所示。

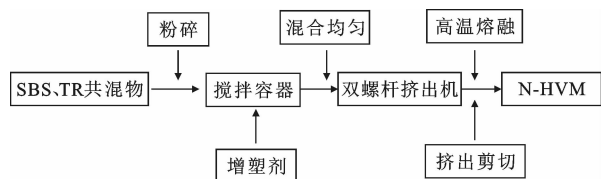


图 1 N-HVM 制备流程

Fig. 1 Preparation processes of N-HVM

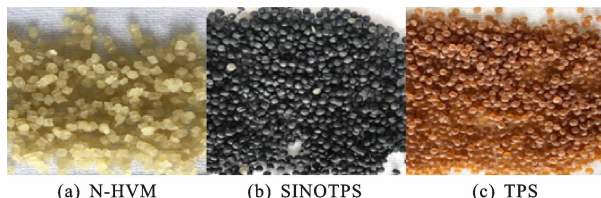


图 2 改性剂形貌

Fig. 2 Modifier appearance

1.2.2 高黏度改性沥青的制备

拟定 N-HVM 掺量(外掺,质量分数,下同)为 8%、12%、16%、20%,稳定剂掺量为 0.2%(外掺),制备工艺如下。

溶胀阶段:将基质沥青加热至 150 ℃,将 N-HVM 少量多次加入到沥青中,慢速搅拌溶胀 1 h。

剪切分散:升温至 170 ℃,使用剪切机在转速 4 500 r/min 下剪切 45 min,之后加入定量的稳定剂继续剪切搅拌 10 min。

发育阶段:制备好的试样置于 160 ℃ 的烘箱中保温发育 1 h,备用。

制备流程如图 3 所示。按商家推荐,拟定 TPS、SINOTPS 掺量均为 16%(外掺),在上述相同制备工艺下制备 TPS-HVA、SINOTPS-HVA。

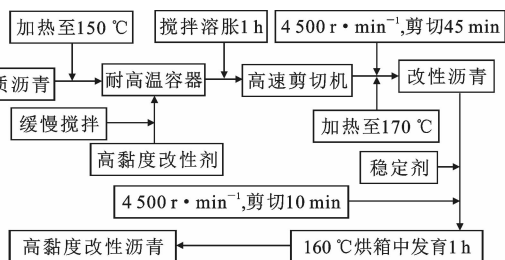


图 3 新型高黏度改性沥青制备流程

Fig. 3 Preparation processes of new high viscosity modified asphalt

1.3 试验方法

1.3.1 常规物理性能测试

研究不同 N-HVM 掺量对沥青针入度、软化点、5 ℃延度、60 ℃动力黏度、135 ℃布氏黏度、弹性

恢复性能的影响,确定 N-HVM 最佳掺量范围。

1.3.2 黏度试验

使用 NDJ-1F Brookfield 型旋转黏度计,采用 Brookfield 黏度法评价高黏度改性沥青黏流特性,测试温度范围为 105 ℃~180 ℃,温度间隔为 15 ℃。

1.3.3 DSR 试验

采用 SmartPave102 型动态剪切流变仪,对不同沥青结合料进行温度扫描试验,扫描频率固定 10 rad/s,温度扫描范围为 58 ℃~82 ℃,升温速率为 2 ℃/min。

1.3.4 BBR 试验

使用 TE-BBR 弯曲梁流变仪对经 RTFOT+PAV 老化后的沥青结合料进行弯曲蠕变劲度试验。试验温度为 -12 ℃、-18 ℃、-24 ℃,加载时长 240 s,选择 60 s 的弯曲蠕变劲度模量 S 和蠕变速率 m 作为评价沥青低温性能指标。

1.3.5 FTIR 试验

采用 Vertex70 型红外光谱仪对沥青结合料进行 FTIR 试验,扫描频率为 32 次/min,波数为 4 000~400 cm^{-1} 。

1.3.6 DSC 试验

利用差示扫描量热仪观察沥青结合料聚集态随温度变化的情况,测试温度范围为 -40 ℃~140 ℃,升温速率为 10 ℃·min⁻¹,保护气体选用氮气。

2 结果与分析

2.1 N-HVM 最佳掺量

不同 N-HVM 掺量制备的高黏度改性沥青常规物理性能试验结果如表 2 所示。由表 2 可知,随着 N-HVM 掺量的增加,沥青结合料的软化点、动力黏度、135 ℃表观黏度、弹性恢复指标都得到了提高,而针入度值不断减小,表明沥青随 N-HVM 掺量的增加黏稠度增大,塑性增强,高温稳定性和弹性恢复性能稳步提高,这是由于 N-HVM 高温条件下通过剪切搅拌分散在沥青中,吸收沥青中的轻质组分,充分溶胀并形成连续的空间网状结构,使得沥青性能得到改善。而延度呈现先增加后减少的趋势,原因是适量的 N-HVM 在共混体系中形成相对稳定的网状结构,过多的 N-HVM 导致其不能充分溶胀,从而导致体系低温性能下降。

另外,根据《排水沥青路面设计与施工技术规范》(JTG/T 3350-03—2020)对高黏度改性沥青各性能指标的要求,将同时满足各性能指标的掺量范围确定为 N-HVM 最佳掺量,如图 4 所示。由图 4

表 2 N-HVM 掺量对沥青物理性能的影响

Tab. 2 Effects of N-HVM dosing on physical properties of asphalt

沥青性能指标	不同 N-HVM 掺量(%)下的指标值			
	8	12	16	20
针入度(25 ℃,100 g,5 s)/0.01 mm	52.3	50.7	45.1	43.2
软化点/℃	73.4	83.6	91.5	92.3
延度(5 ℃,5 cm·min ⁻¹)/cm	30.2	39.7	46.9	44.6
动力黏度(60 ℃)/(Pa·s)	13 091	40 125	59 903	71 275
弹性恢复(25 ℃)/%	86.9	94.8	97.7	98.9
布氏黏度(135 ℃)/(Pa·s)	1.03	1.36	2.08	3.20

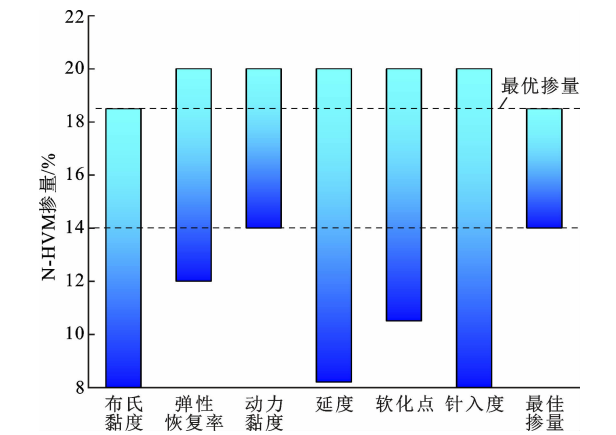


图 4 N-HVM 最优掺量

Fig. 4 Suitable dosage of N-HVM

可知,N-HVM 最优掺量在 14%~18.5%之间,最优掺量下限越低越利于降低高黏度改性沥青的生产成本,相比于 TPS、SINOTPS 最佳掺量范围 15%~18%,15%~17%,N-HVM 在制备高黏度改性沥青方面更经济。3 种高黏改性剂成本分析如表 3 所示,N-HVM 成本仅为 TPS、SINOTPS 的 30.8%、67.1%,具有显著的价格优势。此外,N-HVM 最优掺量的上下限为 4.5%,此差值越大,表明越容易保证高黏度改性沥青生产质量,因此,使用 N-HVM 更易保证生产质量。综合考虑经济因素与性能要求,本研究拟定 N-HVM 掺量为 16%(外掺)制备 N-HVA,与 TPS-HVA、SINOTPS-HVA 进行性能对比分析。

2.2 常规性能对比分析

高黏度改性沥青常规性能试验结果如表 4 所示。由表 4 可知:N-HVA 的针入度值最小,表明其黏稠度最大,原因是 N-HVM 通过剪切搅拌分散于沥青中,吸收更多沥青中的轻质组分产生溶胀反应,导致 N-HVA 中重组分相对含量最高,宏观表现为沥青稠度最大、塑性增强^[18];N-HVA 软化点达到

表 3 高黏度改性剂成本分析

Tab. 3 Cost analysis of high-viscosity modifiers 元·t⁻¹

高黏度改性剂种类	TPS	SINOTPS	N-HVM
价格	61 000	28 000	18 786

表 4 高黏度改性沥青常规性能试验结果

Tab. 4 Conventional performance test results of high viscosity modified asphalt

沥青类型	针入度(25 ℃,100 g,5 s)/0.1 mm	软化点/℃	延度(5 ℃,5 cm·min ⁻¹)/cm	60 ℃动力黏度/(Pa·s)
N-HVA	45.1	91.5	46.9	59 903
SINOTPS-HVA	47.5	88.5	45.6	54 628
TPS-HVA	50.6	91.0	46.0	55 869

了 91.5 ℃,延度达到了 46.9 cm,均高于另外 2 种高黏度改性沥青,N-HVM 通过机械剪切均匀分布于沥青中形成致密连续的网状结构,赋予 N-HVA 良好的高低温性能;60 ℃动力黏度是高黏度改性沥青能否适用于大空隙排水路面的关键评价指标,3 种高黏度改性沥青的 60 ℃动力黏度均大于 50 000 Pa·s,表明 N-HVA 满足排水沥青路面对动力黏度指标的使用要求。

2.3 黏流特性分析

表观黏度是衡量沥青结合料施工和易性的有效标准之一。不同沥青结合料布氏黏度试验结果如图 5 所示。由图 5 可知,3 种高黏度改性沥青黏温曲线几乎重合,随着温度的升高,表观黏度均呈现出先急剧下降后变缓的趋势,微观解释为沥青分子的热运动随温度升高而活跃,另外,由于动能的增加导致沥青内部出现更多的“孔”,即自由体积,沥青分子之间的相互作用力降低,分子链更容易发生移动和变形^[19]。宏观表现为沥青结合料随着温度升高转变为流体,所能承受的剪应力减小,表观黏度随之下降。3 种高黏度改性沥青的 170 ℃布氏黏度值均小于 3 Pa·s,满足施工和易性要求。

黏流活化能 E_a 是用来研究材料流变特性的重要参数之一,可用来表征材料流动的难易程度^[20]。结合现有黏温曲线通过 Arrhenius 方程计算得到的黏流活化能可以用来评价沥青结合料的黏流特性及温度敏感性,计算如下

$$\eta(T) = A e^{\frac{E_a}{RT}}$$

(1)

式中: $\eta(T)$ 为温度 $T(K)$ 时沥青的表观黏度(Pa·s); A 为阿伦尼乌斯常数; R 为气体常数。

为了更直观地分析沥青黏度、黏流活化能和温度之间的关系,对式(1)两边取对数,得到

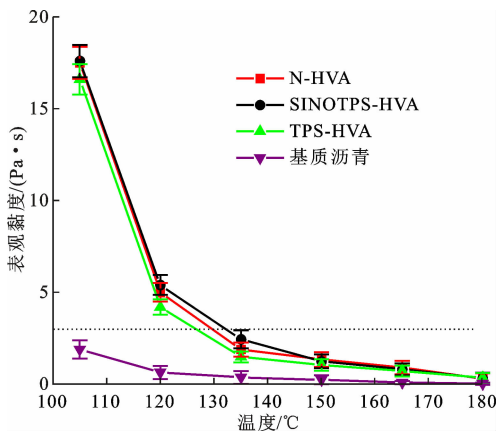
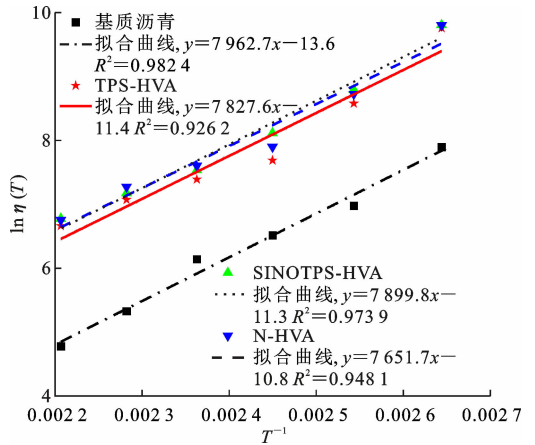


图5 不同沥青的表现黏度-温度曲线

Fig. 5 Apparent viscosity-temperature curves of different asphalt

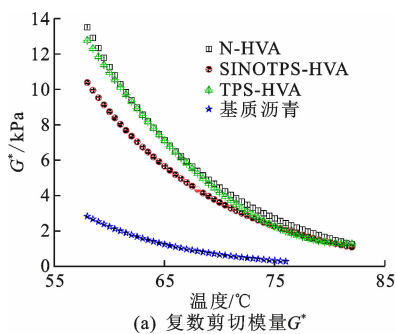
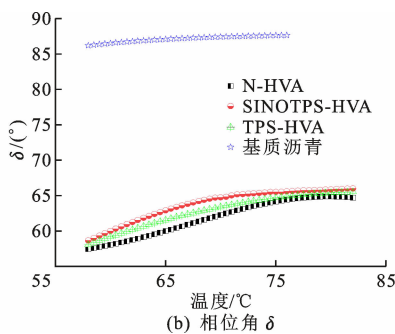
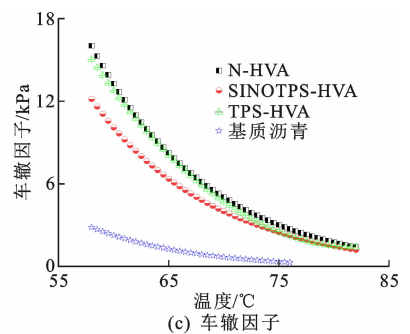
图6 不同沥青结合料 $\ln \eta(T) \cdot T^{-1}$ 关系Fig. 6 Relationships between $\ln \eta(T) \cdot T^{-1}$ for different asphalt binders

$$\ln \eta(T) = \ln A + \frac{E_{\eta}}{R} \frac{1}{T} \quad (2)$$

从式(2)可知, $1/T$ 与 $\ln \eta(T)$ 呈线性关系, 通过线性拟合得到直线的斜率 E_{η}/R , 从而得到不同沥青的 E_{η} , 其值越大, 表明沥青结合料的温度敏感性越大, 拟合结果如图6所示。由图6可知, 4种沥青结合料的线性相关性均大于0.92, 表明 Arrhenius 方程能够很好地描述沥青表现黏度与温度之间的关系。相比于基质沥青, 高黏度改性剂的加入使得沥青结合料 E_{η} 值出现不同程度降低, 温度敏感性得到改善, 相比于 TPS-HVA、SINOTPS-HVA, N-HVA 的 E_{η} 值最小, 表明其温度稳定性最好。同时, N-HVA 分子链段克服位垒改变位置所需能量越小, 高温条件下流动性良好, 更好实现沥青与石料均匀以及沥青混合料的碾压成型。综上分析, N-HVA 的温度稳定性及施工和易性最好。

2.4 高温流变性能

通过 DSR 试验得到复数剪切模量 G^* 和相位角 δ 可以用来表征沥青结合料的黏弹特性, 4种沥青结合料温度扫描试验结果如图7所示。

(a) 复数剪切模量 G^* (b) 相位角 δ 

(c) 车辙因子

图7 不同沥青温度扫描试验结果

Fig. 7 Temperature scanning experiment results of different asphalts

由图7可知, 4种沥青结合料的 G^* 及 $G^*/\sin(\delta)$ 值均随着温度的升高先大幅度下降而后趋于平缓。温度升高, 沥青材料由高弹态向黏流态转变, 抗变形能力下降。高黏度改性剂的掺加使得复合沥青体系内弹性部分增多, 沥青结合料 G^* 及 $G^*/\sin(\delta)$ 值得到显著提高, 提高了沥青的高温抗车辙能力。N-HVA 的 G^* 及 $G^*/\sin(\delta)$ 值均高于 SINOTPS-HVA, 与 TPS-HVA 相差不大, 表明自制新型高黏改性沥青具有良好的高温抗变形能力。各沥青材料的相位角随着温度的升高总体呈上升趋势, 这表明沥青材料的流动性越强, 表现出更多的不可恢复黏性成分。同一温度条件下, 3种高黏度改性沥青的 δ 值远小于基质沥青, 表明高黏度改性沥青中弹性部分占比较基质沥青有显著提升, 高黏度改性剂的加入赋予沥青体系中更多的弹性成分, 相同温度条件下 N-HVA 的 δ 值最小, 说明 N-HVA 中弹性成份所占的比例更高。

2.5 低温流变性能

影响到沥青路面在低温环境下的使用性能。4种沥青结合料的弯曲蠕变劲度试验结果如图8所示。

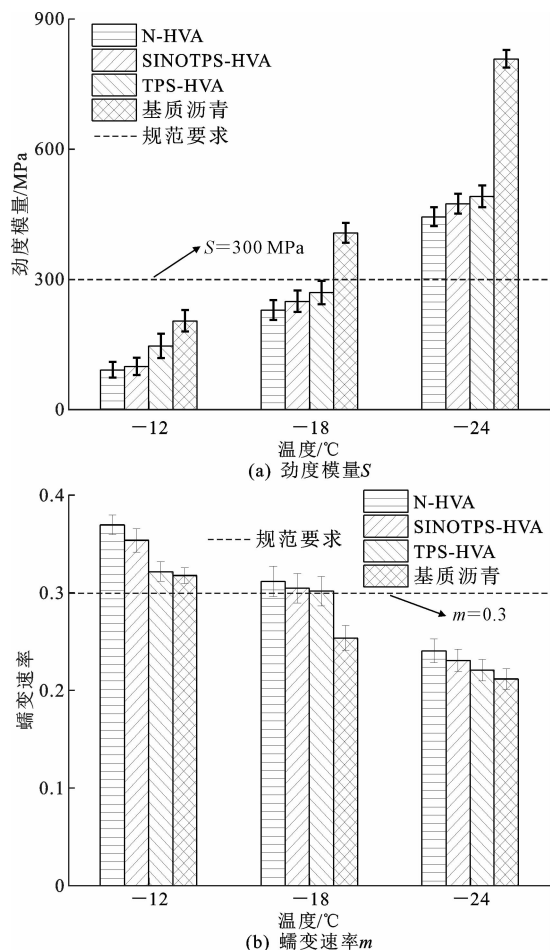


图 8 不同沥青弯曲梁流变试验结果

Fig. 8 Rheological test results of different asphalt bending beams

由图 8 可知,4 种沥青结合料的 S 值随着温度的降低均出现不同程度的增大,相同温度条件下,N-HVA 的 S 值小于 TPS-HVA、SINOTPS-HVA,表明其具有更好的低温柔韧性,这与低温延度试验结果相一致。4 种沥青结合料的 m 值随温度变化趋势与 S 值变化趋势相反,同一温度条件下,N-HVA 的 m 值大于 TPS-HVA、SINOTPS-HVA,说明其具有更好的应力松弛能力,低温环境下的弹性恢复能力更强。另外,规范要求沥青材料应满足 $S \leq 300$ MPa, $m \geq 0.3$,可见 3 种高黏度改性沥青在 -18 °C 时均能满足规范要求,N-HVM、TPS、SINOTPS 的加入均能提高沥青低温抗裂性能,有效减少沥青路面低温开裂现象。其中 N-HVM 对沥青结合料低温改善效果更为优异。

2.6 改性机理研究

2.6.1 FTIR 试验

改性前后沥青结合料及改性剂 FTIR 试验结果如图 9 所示。通过分析 N-HVA 和基质沥青的红外光谱图发现,二者成分主要包括长链烷烃、芳香族化

合物、脂肪烃及各种衍生物。N-HVA 中 965 cm^{-1} 出现的弱吸收峰在基质沥青红外光谱图中并未出现,除此之外,2 种沥青结合料的主要吸收峰极为相似,仅表现出强度上的简单叠加或减弱。SBS 红外光谱图中 966 cm^{-1} 出现的尖锐吸收峰对应 SBS 中聚丁二烯链段,为反式—CH 烯烃面外弯曲振动吸收峰引起; 693 cm^{-1} 处的吸收峰对应聚苯乙烯链段,为顺式—CH 烯烃弯曲振动引起^[21],这 2 处在 N-HVA 中以峰强度减弱形式出现,原因为改性过程中,SBS 在含硫稳定剂的引发作用下发生硫化交联,C=C 双键不断被打开,使得 SBS 自身相互交联形成稳定的三维空间网状结构;SBS 中聚丁二烯链段的双键或双键邻位的亚甲基在含硫稳定剂的作用下与沥青中的羰基、羧基、羟基、酯基等活性基团发生反应,使沥青接枝到 SBS 上生成 SBS-沥青接枝物,提高沥青体系的稳定性^[17]。TR 光谱图中的吸收峰均在 N-HVA 中体现出来,TR 中的极性基团发生双极化后,与基质沥青中的偶极基团相互作用,从而提高沥青体系的黏度。含硫稳定剂红外光谱图中 1726 cm^{-1} 处吸收峰为羰基 C=O 芳香酯的伸缩振动引起,但此吸收峰在 N-HVA 中并未出现,推测其引发基质沥青与 SBS 之间发生化学反应从而导致该吸收峰的消失。基于以上分析,N-HVM 制备过程以物理改性为主,同时伴随化学反应的发生。

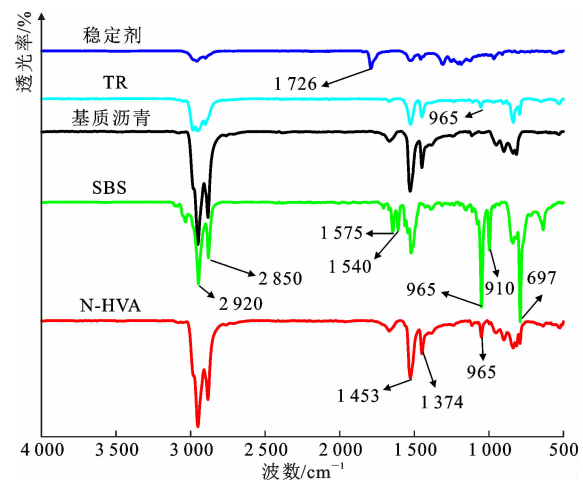


图 9 不同沥青红外光谱图

Fig. 9 Infrared transmittance spectrum of different asphalts

2.6.2 DSC 试验

DSC 可测定沥青胶结料聚集态随温度变化的情况,进而表征沥青胶结料的改性机理。沥青胶结料相态变化在 DSC 曲线上表现为峰的产生,如图 10 所示。由图 10 可知,2 种沥青结合料的 DSC 曲线均存在 2 个吸热峰,说明在升温过程中,沥青结合

料发生玻璃态、黏弹态、黏流态 3 种相态的变化,吸热峰起始温度 O 、结束温度 E ,吸热峰面积代表熵变 ΔH ,其值大小反映了沥青胶结料相态转变程度。 N -HVM 的掺加使得吸热峰的峰形发生变化且降低了峰面积,说明 N -HVA 组分中聚集态转变程度低,固液相转变比例少,表明 N -HVM 的掺加减少了沥青体系中易发生聚集态转变组分含量,这是由于沥青结合料组分与 N -HVM 较为亲和,这种亲和作用抑制了这些组分发生相态转变, N -HVA 体系热稳定性增强,高温性能得到改善。另外, N -HVM 的掺加降低了沥青结合料玻璃化转变温度 T_g ,低温下分子链更加柔韧,通过弹性变形有效释放温度变化引起的内部应力,减少低温开裂现象^[22]。

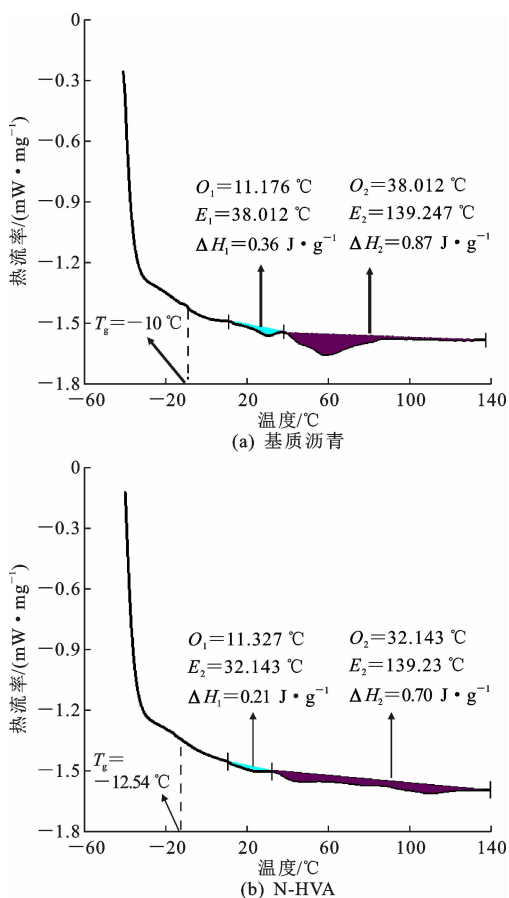


图 10 沥青结合料 DSC 曲线

Fig. 10 DSC curves of asphalt binder

3 结 语

(1) 选用 SBS、TR、增塑剂为原材料制备性能优良的 N -HVM,具有显著的价格优势,其最佳掺量为 14%~18.5%。

(2) 添加 N -HVM 使得复合沥青体系的温度敏感性得到显著改善,同时满足施工和易性的要求。

相比于 TPS-HVA、SINOTPS-HVA、 N -HVA 中弹性部分占比更多,具有更好的高温抗车辙性能和低温柔韧性能。

(3) N -HVA 制备过程中以物理改性为主,同时伴有化学反应的发生, N -HVM 的掺加减少了沥青体系中易发生聚集态转变组分含量,提高了沥青体系的热稳定性。

(4) 本文仅从高黏度改性沥青改性机理、黏流特性及高低温性能等方面展开研究,未涉及其老化性能。后续可通过测试其沥青混合料的各项性能指标,并结合铺筑试验路段的方式,系统的评价 N -HVA 在实际工程中的应用能力。

参考文献:

References:

- [1] ABOUFOUL M, GARCIA A. Factors affecting hydraulic conductivity of asphalt mixture[J]. Materials and Structures, 2016, 50(2): 1-16.
- [2] MONROSE J, TOTA-MAHARAJ K. Technological review of permeable pavement systems for applications in small island developing states[J]. CLEAN — Soil, Air, Water, 2018, 46(9): 1700168.
- [3] SHI J T, FAN W Y, LIN Y, et al. Effects of surfactant warm-mix additives on the rheological properties of high-viscosity asphalt[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2020, 2020: 1-11.
- [4] SHI J T, ZHAO P H, FAN W Y, et al. Facile preparation and application performance evaluation of SBS/C9 petroleum resin blends as modifier for high viscosity asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2020, 262: 120073.
- [5] ZHENG X, EASA S M, JI T, et al. Influence of warm-mix additives on physical, rheological, and morphological properties of high-viscosity asphalt[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2019, 31(2): 4018365.
- [6] 黄卫东, 高 杰, 郝庚任, 等. 高黏 SBS 改性沥青的流变性能与化学特性[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(5): 1024-1031, 1038.
- [7] HUANG Wei-dong, GAO Jie, HAO Geng-ren, et al. Rheological properties and chemical properties of high viscosity SBS modified asphalt [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(5): 1024-1031, 1038.
- [7] HU J Y, MA T, ZHU Y H, et al. High-viscosity modified asphalt mixtures for double-layer porous asphalt pavement: Design optimization and evaluation metrics[J]. Construction and Building Materials,

- 2021,271;121893.
- [8] WANG S, HUANG W D, KANG A H. Evaluation of aging characteristics of high-viscosity asphalt; Rheological properties, rutting resistance, temperature sensitivity, homogeneity, and chemical composition[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2021, 33(7):4021149.
- [9] SHIRINI B, IMANINASAB R. Performance evaluation of rubberized and SBS modified porous asphalt mixtures[J]. Construction and Building Materials, 2016, 107:165-171.
- [10] ZHANG F, HU C B. Preparation and properties of high viscosity modified asphalt[J]. Polymer Composites, 2017, 38(5):936-946.
- [11] 丛玉凤,徐磊,黄玮,等. SBS-C9 石油树脂改性沥青的研究[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(3):602-605.
CONG Yu-feng, XU Lei, HUANG Wei, et al. Study on modification of asphalt by SBS-C9 petroleum resin[J]. Journal of Building Materials, 2016, 19(3):602-605.
- [12] 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.
- [13] SANGIORGI C, ESKANDARSEFAT S, TATARANNI P, et al. A complete laboratory assessment of crumb rubber porous asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2017, 132:500-507.
- [14] 张锐,黄晓明,侯曙光. 新型沥青添加剂 TPS 的性能[J]. 交通运输工程学报, 2006, 6(4):36-40.
ZHANG Rui, HUANG Xiao-ming, HOU Shu-guang. Performances of new type asphalt additive TPS[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2006, 6(4):36-40.
- [15] 李伟浩,麦裕良,陆云,等. 高粘度沥青改性剂 HVM-700 的研制[J]. 广东化工, 2010, 37(9):1-2.
LI Wei-hao, MAI Yu-liang, LU Yun, et al. Development of high viscosity asphalt modifier HVM-700[J]. Guangdong Chemical Industry, 2010, 37(9):1-2.
- [16] 徐世国,何唯平. 排水沥青混合料高黏改性沥青研究[J]. 公路, 2016, 61(3):166-170.
- XU Shi-guo, HE Wei-ping. Research on the high-viscosity modified asphalt of porous asphalt mixture[J]. Highway, 2016, 61(3):166-170.
- [17] ZHOU Z G, CHEN G H. Preparation, performance, and modification mechanism of high viscosity modified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2021, 310:125007.
- [18] 周志刚,陈功鸿,张红波,等. 橡胶粉/SBS 与高黏剂复合改性沥青的制备及性能研究[J]. 材料导报, 2021, 35(6):6093-6099.
ZHOU Zhi-gang, CHEN Gong-hong, ZHANG Hong-bo, et al. Study on the preparation and properties of modified asphalt by rubber powder/SBS and high viscosity modifier composite[J]. Materials Reports, 2021, 35(6):6093-6099.
- [19] DING Z, ZHANG J, LI P L, et al. Analysis of viscous flow properties of styrene-butadiene-styrene-modified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2019, 229:116881.
- [20] 栗培龙,马莉霞,冯振刚,等. 基于 Arrhenius 方程的老化沥青流变特性[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2017, 37(5):1-7, 14.
LI Pei-long, MA Li-xia, FENG Zhen-gang, et al. Rheological properties of aged asphalt based on Arrhenius equation[J]. Journal of Chang'an University (Natural Science Edition), 2017, 37(5):1-7, 14.
- [21] 宋琿,陈小江,张新玉,等. 采用衰减全反射红外光谱检测改性沥青的 SBS 掺量及其老化降解程度[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(7):2211-2220.
SONG Hui, CHEN Xiao-jiang, ZHANG Xin-yu, et al. Characterizing SBS content and degradation rate of modified asphalt using ATR-FTIR[J]. Journal of Central South University of Science and Technology, 2021, 52(7):2211-2220.
- [22] 曹丽萍,谭忆秋,董泽蛟,等. 应用玻璃化转变温度评价 SBS 改性沥青低温性能[J]. 中国公路学报, 2006, 19(2):1-6.
CAO Li-ping, TAN Yi-qiu, DONG Ze-jiao, et al. Evaluation for low temperature performance of SBS modified asphalt using glass transition temperature[J]. China Journal of Highway and Transport, 2006, 19(2):1-6.