

改性沥青微观结构及低温性能的研究*

韩吉伟¹, 崔亚楠², 李震², 赵琳²

(1.内蒙古电力科学研究院, 呼和浩特 010020; 2.内蒙古工业大学 土木工程学院, 呼和浩特 010051)

摘要: 利用红外光谱(IR)、原子力显微镜(AFM)和弯曲梁流变仪(BBR)研究了3种道路工程常用沥青(基质沥青、SBS改性沥青和胶粉改性沥青)的微观结构和低温性能,分析了改性剂对沥青性能的作用机理。结果表明,改性剂与沥青发生了物理共混和化学改性双重作用,形成稳定的结构,具有良好的相容性。改性剂与沥青形成的特定结构可以很好地吸附沥青中的轻组分,使沥青黏度增大。BBR实验发现,改性沥青的低温性能优于基质沥青,且不同种类沥青的低温性能的适用温度范围不同,为寒冷地区道路建设中沥青种类的选择提供了依据。

关键词: 改性沥青; 红外光谱; 原子力显微镜; 弯曲梁流变实验

中图分类号: U414

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2017.02.025

0 引言

裂缝是沥青路面的主要破坏形式之一,它严重影响沥青路面的使用寿命,具有极大的危害性^[1-2]。沥青的低温性能是影响沥青混合料低温抗裂性能的最主要的因素,常规的沥青实验中还没有沥青在低温区的温度敏感性指标,而是采用针入度指数PI来对沥青的感温性进行预测,但是这种方法会存在较大的误差,并不能科学准确的来反映沥青在对应温度区间的温度敏感性。美国SHRP(strategic highway research program)计划中的低温弯曲梁流变实验(bending beam rheometer, BBR)可以直接充分的反映环境温度和时间对沥青材料低温性能的影响^[3-5]。Kim^[6]研制出沥青开裂设备,通过该设备得到的沥青开裂温度可以较好的评价沥青低温性能。王立志^[7]对12种沥青的进行了弯曲梁流变实验来反映沥青的低温流变性能。封基良^[8]采用Burgers模型反映沥青的本构关系,模拟出沥青在BBR小梁弯曲的蠕变规律,同时利用DPS统计软件对其进行非线性回归,求得沥青粘弹性的参数。

本文通过宏观与微观相结合的方法,对道路工程常用的基质沥青、SBS改性沥青和胶粉改性沥青分别进行了红外光谱实验、原子力显微镜观测和弯曲梁流变实验。研究了3种沥青的化学组成、微观结构和低温性能,进而揭示改性剂对沥青性能的作用机理。

1 实验

1.1 实验材料

本文采用滨州70#基质沥青,成品的壳牌SBS改性沥青和胶粉改性沥青。胶粉改性沥青采用的基质是滨州90#沥青,改性剂为80目废旧橡胶粉,掺量为

12%。沥青基本指标见表1。

表1 沥青材料基本指标

Table 1 The basic indicators of asphalt

技术指标	基质沥青 (JZ)	SBS改性 沥青(SBS)	胶粉改性 沥青(JF)
针入度(25℃, 5s, 100g) 0.1mm	76.3	62.0	65.9
针入度指数PI	-0.4388	-0.0995	-0.1180
软化点/℃	48.9	62.1	73.9
延度(10℃, 5cm/min)/cm	45.1	54.4	32.2
闪点(COC)/℃	346	269	277

1.2 实验

1.2.1 沥青红外光谱实验

红外光谱实验(Infrared Spectroscopy, IR)采用美国Nicolet公司的FT-IR Nexus 670型傅里叶变换红外光谱仪对3种沥青进行测试。光谱测试范围为4000~400 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数为32次。

沥青样品制备采用压片法,步骤为:(1)将3种沥青溶于三氯乙烯中配成质量分数为5%的溶液;(2)采用天津市拓普仪器有限公司FW-4A型粉末压片机制作若干干燥的空白KBr片,置于干燥环境备用;(3)分别将3种沥青溶液滴在空白KBr片上,置于红外灯下干燥;(4)对沥青样品进行红外扫描。

1.2.2 沥青原子力显微镜测试

沥青原子力显微镜测试(atomic force microscope, AFM)采用本原公司CSPM4000扫描探针显微镜对3种沥青微观形貌进行表征,成像模式采用轻敲式。

沥青样品制备步骤为:(1)将3种沥青溶于三氯乙

* 收到初稿日期:2016-02-28

收到修改稿日期:2016-12-20

通讯作者:崔亚楠, E-mail: yanancui@aliyun.com

作者简介:韩吉伟(1989-),男,内蒙古赤峰人,硕士研究生,从事土木工程材料研究。

烯中配成沥青和有机溶剂质量体积比为 10 g : 100 mL 的溶液;(2)分别将 3 种沥青均匀滴在干净的载玻片上置于红外灯下干燥;(3)对沥青样品进行原子力显微镜测试。

1.2.3 沥青弯曲梁流变实验

沥青弯曲梁流变实验(BBR)采用美国 CANNON 公司的低温弯曲梁流变仪对 3 种沥青进行弯曲梁流变实验。实验参照《公路工程沥青及沥青混合料实验规程(JTG E20 2011)》中沥青弯曲蠕变刚度实验(弯曲梁

流变仪法)的方法。实验温度为-12,-18 和-24 ℃。

2 实验结果分析

2.1 沥青红外光谱实验结果分析

红外光谱法^[9-11]在研究聚合物和石油沥青化学结构分析研究中广泛被应用。它是根据各种物质的红外特征吸收峰的位置、数目、相对强度以及形状等参数,来推断样品中存在的基团,并确定其分子结构的一种方法。3 种沥青红外光谱图见图 1 所示。

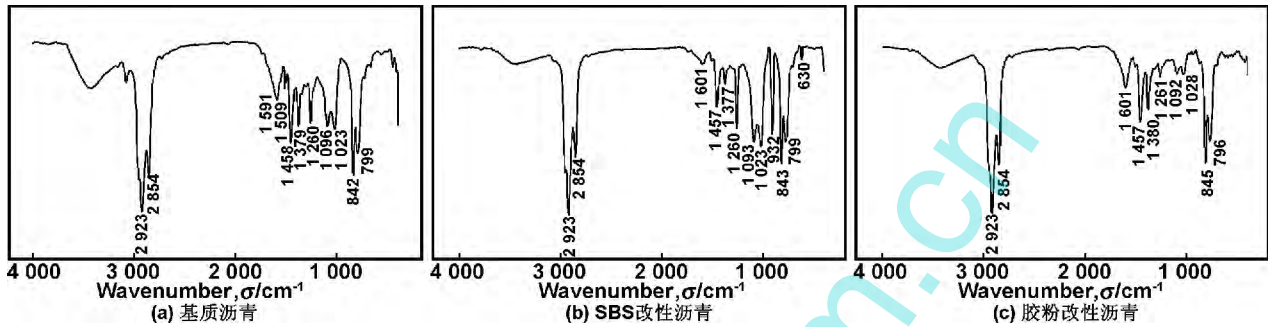


图 1 3 种沥青红外光谱图

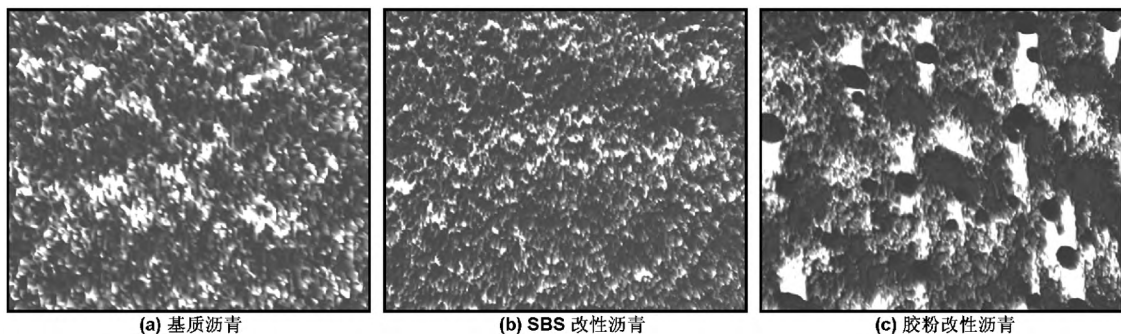
Fig 1 IR of three asphalts

由图 1 对比发现:(1)基质沥青红外光谱图在 2 800~3 000 cm⁻¹ 范围内的红外光谱出现较强的吸收峰,这是由于烷烃和环烷烃的 C—H 振动引起的,其中吸收最强的是—CH₂—。2 923 cm⁻¹与 2 854 cm⁻¹ 处的吸收峰是由—CH₂—伸缩振动引起的。1 591 与 1 509 cm⁻¹ 处的吸收峰一部分是由 C=O 双键的振动引起的,另一部分是由苯环骨架振动(共轭双键 C=C)引起的。1 458 和 1 379 cm⁻¹ 处的吸收峰是由 C—H₃和—CH₂—中 C—H 面内伸缩振动引起的。1 260, 1 096 和 1 023 cm⁻¹ 是由于 C—O 伸缩振动引起的。842 和 799 cm⁻¹ 处的吸收峰都是苯环上 C—H 面外摇摆振动引起的;(2)SBS 改性沥青的红外光谱图主要特征峰和基质沥青相似,说明改性剂对沥青改性主要以物理作用为主。在指纹区可明显发现 SBS 改性沥青与基质沥青的吸收峰不同。SBS 改性沥青 932 和 630 cm⁻¹ 处出现吸收峰,这是由于 SBS 改性剂的加入引起的,SBS 改性剂中含有聚丁二烯和苯乙烯,932 和 630 cm⁻¹ 处出现吸收峰可做为它们的特征峰。同时部分峰值的强度和位置有所变化,说明 SBS 改性剂与沥

青共混后部分发生化学反应;(3)胶粉改性沥青的红外光谱图主要峰值与基质沥青一致,但是个别峰值的强度发生明显减小的现象,这是由于加入胶粉以后使沥青的分子结构发生改变,形成更加稳定的结构,说明废轮胎胶粉与沥青共混后既存在物理相容,又有化学反应;(4)3 种沥青的主要特征峰基本一致,说明不同种类的沥青的组分含有的官能团是基本一致的,主要由烷烃、环烷烃、芳香族以及杂原子衍生物等构成。

2.2 沥青原子力显微镜观测结果分析

原子力显微镜^[12-14]是利用原子、分子间的相互作用力来观测物体表面微观形貌的一种技术,以更高的分辨率、更宽的工作范围和更简便的操作方法等优点在科学领域中得到了广泛的应用,为研究沥青的微细观结构提供了一种新的途径。目前国内外一些道路工作者已经采用 AFM 对添加剂对沥青改性以及沥青经过热、氧、光老化前后微观形貌变化情况进行了一些研究,从纳观尺度对沥青的细观结构进行观测。3 种沥青表面微观三维结构形态见图 2 所示,图中暗区为凹坑,亮区为凸起。



(a) 基质沥青

(b) SBS 改性沥青

(c) 胶粉改性沥青

图 2 3 种沥青三维原子力图

Fig 2 AFM three-dimensional-image of three asphalts

由图 2(a)可以看出,基质沥青表面微观形态相对平整,均匀度较好,其表面分布明暗相间的区域,接近“蜂形”结构,研究表明^[15]这些“蜂形”结构是沥青质的胶团没有完全分散在分散介质中而形成的。由图 2(b)可以看出,SBS 改性沥青表面微观呈现网状结构,SBS 改性剂为苯乙烯(S)-丁二烯(B)-苯乙烯(S)的嵌段共聚物,互相交联,并吸收沥青中的轻组分溶胀形成较稳定的三维网状结构,这种网状结构能有效改变沥青的弹性、塑性和延展性,同时能够更好的吸附沥青,使其黏度增大,进而改善了沥青的低温性能。由图 3(c)可以看出,

胶粉改性沥青中可清楚的看到凸起的胶粉颗粒(白色),一般胶粉沥青制作过程中要经过高温搅拌和发育,橡胶颗粒在沥青轻组分中溶胀吸附,发生脱硫和降解,使胶粉以微粒和链状形式均匀分散在沥青基体中,沥青获得更好的韧性和抗裂性。低温时,由于胶粉颗粒和沥青的模量差异,造成应力集中,会诱发大量的银纹和剪切带,消耗大量的能量,提高了沥青的可塑性和冲击强度,而较大的胶粉颗粒能防止单个银纹的产生和断裂,进而改善了沥青低温性能。

2.3 沥青弯曲梁流变实验结果分析

沥青弯曲梁流变实验^[16]中以蠕变劲度模量 S 和蠕变速率 m 来表征混合料的低温抗裂性能,蠕变劲度模量 S 是沥青抵抗恒定荷载的度量,反映沥青抵抗永久变形的能力,蠕变速率 m 是荷载作用后沥青劲度变化的度量(劲度的对数与时间对数曲线的斜率的绝对值),它反映沥青劲度的时间敏感性及应力松弛性能。 S 越大同时 m 越小,则当温度下降使沥青路面产生收缩时,材料的劲度的变化和拉应力减小较慢,低温开裂的可能性较大。考虑到内蒙古地区的温度特点,实验温度为 -12 , -18 和 -24 $^{\circ}\text{C}$ 。3 种沥青弯曲梁流变实验结果见图 3 所示。

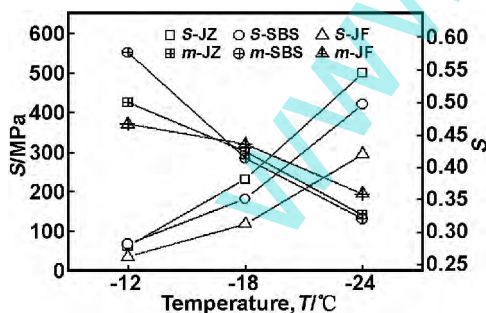


图 3 3 种沥青不同温度下的 S 值和 m 值

Fig 3 S and m value of three asphalts in different temperatures

由图 1 可以看出,(1) 3 种沥青的蠕变劲度模量 S 随着温度的降低而增大,蠕变速率 m 随着温度的降低而降低。说明随着温度的降低,3 种沥青的抗低温性能降低。这是因为低温条件下沥青呈玻璃态,沥青分子链几乎被冻结,不能迅速地重新取向或移动^[17],同时随着温度下降沥青的应力松弛能力也降低;(2)

SHRP 规范规定 60 s 时劲度模量 $S(60) < 300$ MPa,蠕变速率 $m > 0.300$ 时,沥青材料在冬季路面最低温度不高于该温度以下 6 $^{\circ}\text{C}$ 的地区是适用的。由 BBR 实验结果可知以上 3 种沥青低温等级可达到 -24 $^{\circ}\text{C}$ 。同一温度下,蠕变劲度模量 S 值呈现:基质沥青 $>$ SBS 改性沥青 $>$ 胶粉改性沥青,蠕变速率 m 呈现: -12 $^{\circ}\text{C}$ 时 SBS 改性沥青 $>$ 基质沥青 $>$ 胶粉改性沥青, -18 和 -24 $^{\circ}\text{C}$ 时胶粉改性沥青 $>$ 基质沥青 $>$ SBS 改性沥青。改性沥青的低温性能总体上比基质沥青好,说明改性剂与沥青发生反应可形成更具有弹性的结构,提高沥青的抗变形能力,明显改善了沥青的低温性能;(3) 从蠕变劲度模量 S 值看胶粉改性沥青的低温性能最好,SBS 改性沥青次之;从蠕变速率 m 值看 SBS 改性沥青和胶粉改性沥青在不同温度区段表现出低温性能比基质沥青好。说明不同种类的改性沥青适应的低温区范围不同,它们在各自的温度范围内表现出低温性能的优势;(4) 3 种沥青的蠕变劲度模量 S 和蠕变速率 m 随温度的变化量和变化率不同。以蠕变劲度模量 S 为例, $-12 \sim -18$ $^{\circ}\text{C}$ 与 $-18 \sim -24$ $^{\circ}\text{C}$ 相比, $-12 \sim -18$ $^{\circ}\text{C}$ 时 3 种沥青的蠕变劲度模量 S 的变化率明显大于 $-18 \sim -24$ $^{\circ}\text{C}$,但变化量呈现相反的规律。说明随着温度的降低,蠕变劲度模量 S 的变化量虽然大,但是变化率是趋于缓和的。这是因为随着温度降低,沥青中分子运动的能量变低,结构运动被禁锢,因此相对稳定。

3 结论

(1) 通过 IR 测试,发现改性剂对沥青既有物理共混又有化学改性,进而提高了沥青的稳定性和抗变形能力,不同种类的沥青的组分含有的官能团是基本一致的。

(2) 通过 AFM 观测,发现每种改性剂以特定的结构形态存在于沥青中,二者具有良好的相容性,这种形态可以更好的吸附沥青,提高沥青的低温弹性、韧性,进而改善了沥青的低温性能;

(3) BBR 实验发现,SBS 改性沥青和胶粉改性沥青的低温性能优于基质沥青,且不同种类沥青的低温性能的适用温度范围不同,可为寒冷地区道路建设中沥青种类的选择提供依据。

参考文献:

- [1] Sudo Lutfi Teixeira Jamilla Emi, Kim Yong-Rak, Souza Flavio V, et al. Multiscale Model for Asphalt Mixtures Subjected to Cracking and Viscoelastic Deformation[J]. Transportation Research Record, 2014, (2447): 136-145.
- [2] Hesp Simon A M, Soleimani Abdolrasoul, Subramani Sathish, et al. Asphalt pavement cracking: analysis of extraordinary life cycle variability in eastern and northeast-

- ern Ontario[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2009, 10(3): 209-227.
- [3] Moon Ki Hoon, Falchetto Augusto Cannone, Marasteanu Mihai O. Investigation of limiting criteria for low temperature cracking of asphalt mixture[J]. KSCE Journal of Civil Engineering, 2014, 18(1): 172-181.
- [4] Johnson Kelli-Anne N, Hesp Simon A M. Effect of waste engine oil residue on quality and durability of SHRP materials reference library binders[J]. Transportation Research Record, 2014, (2444):102-109.
- [5] Jones ZacGary, Romero Pedro, VanFrank Kevin. Development of low-temperature performance specifications for asphalt mixtures using the bending beam rheometer[J]. Road Materials and Pavement Design, 2014, 15(3): 574-587.
- [6] Kim S. Direct measurement of asphalt binder thermal cracking[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2005, 17(6): 632-639.
- [7] Wang Lizhi. Evaluation methodology of temperature susceptibility for paving asphalt [D]. Shandong: China University of Petroleum, 2009:37-82.
王立志.道路沥青温度敏感性评价方法的研究[D].山东:中国石油大学(华东),2009:37-82.
- [8] Feng Jiliang. Rheological analysis of asphalt tested by bending beam rheometer[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Transportation Science & Engineering), 2006, 30(2): 205-208.
封基良.沥青 BBR 小梁实验的流变分析[J].武汉理工大学学报(交通科学与工程版),2006,30(2):205-208.
- [9] Sun Daquan, Zhang Liwen. Quantitative determination of SBS content in SBS modified asphalt[J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(1):180-184.
孙大权,张立文. SBS 改性沥青中 SBS 含量测试方法研究[J].建筑材料学报,2013,16(1):180-184.
- [10] Feng Zhengang. Study on performance and mechanism of ultraviolet absorber modified bitumen[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013.
冯振刚.紫外吸收剂对沥青性能的影响及其作用机理研究[D].武汉:武汉理工大学,2013.
- [11] Dinesh R Katti, Amir Ghavibazoo, Him Bandhu Upadhyay, et al. Engineering physical properties of asphalt binders through nanoclay-asphalt interactions[J]. Journal of Material Civil Engineering, 2014, 26: 1-9.
- [12] Giessibl F J. Advances in atomic force microscopy[J]. Reviews of Modern Physics, 2003, 75(3): 949-983.
- [13] Pauli T, Grimes R W, Beemer A G T, et al. Morphology of asphalts, asphalts fractions and model wax-doped asphalts studied by atomic force microscopy[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2011, 12(4): 291-309.
- [14] Zhang H, Wang H, Yu J. Effect of aging on morphology of organo-montmorillonite modified bitumen by atomic force microscopy[J]. Microsc, 2011, 242: 37-45.
- [15] Loeber L, Sutton O, Morel J, et al. New direct observations of asphalts and asphalt binder by scanning electron microscopy and atomic force microscopy[J]. Journal of Microscopy, 1996, 182: 32-39.
- [16] Aflaki Sassan, Hajikarimi Pouria, Fini Ellie H, et al. Comparing effects of biobinder with other asphalt modifiers on low-temperature characteristics of asphalt[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2014, 26(3): 429-439.
- [17] Gao Cuilan, Wang Peng. Production mechanism of asphalt pavement reflection cracks and evaluation of stress absorbing layer asphalt performance [J]. Journal of Shandong Jianzhu University, 2010, 25(2): 353-354.
高翠兰,王鹏.沥青路面反射裂缝产生机理及沥青性能评价[J].山东建筑大学学报,2010,25(2):353-354.

Research on microstructure and low temperature performance of modified asphalt

HAN Jiwei¹, CUI Yanan², LI Zhen², ZHAO Lin²

(1. Inner Mongolia Electric Power Research Institute, Huhhot 010020, China;

2. College of Civil Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051, China)

Abstract: The infrared spectroscopy (IR), atomic force microscope (AFM) and bending beam rheometer (BBR) were used to study microstructure and low temperature performance of three asphalts (matrix asphalt, SBS modified asphalt and rubber powder modified asphalt), and the modified mechanism were analysed. The results showed that modifier can be evenly mixed with asphalt by both physical blending and chemical reaction form an integrated structure. This structure can adsorb light components of asphalt commendably so that the viscosity of asphalt was increased. BBR test results showed that the low temperature performance of modified asphalt was better than matrix asphalt, and it has different applicable temperature range for different kinds of asphalt, so it can provide the selection basis for the asphalt type in cold area road construction.

Key words: modified asphalt; infrared spectroscopy; atomic force microscope; bending beam rheometer