

LLDPE—SBS 复合改性沥青微观特性及路用性能评价^{*}

俞骏晖¹, 董元帅^{2,3}, 侯芸^{2,3}, 朱云升¹, 谷利宙¹

(1.武汉理工大学, 湖北 武汉 430063; 2.中国交建公路路面养护技术研发中心, 北京 100089;

3.中咨公路养护检测技术有限公司, 北京 100089)

摘要:为减轻或防止沥青路面在大交通量及频繁极端气候条件下出现车辙病害与水损害,通过正交试验,分析了 LLDPE、SBS 改性剂掺量对沥青针入度、延度、软化点、离析软化点差的影响,确定改性剂最佳掺量并制备 LLDPE—SBS 复合改性沥青;通过 DSC 试验及傅里叶变换红外光谱分析该复合改性沥青的微观性能,同时通过车辙试验、浸水马歇尔试验、冻融劈裂试验、小梁弯曲试验分析其路用性能。结果表明,LLDPE—SBS 复合改性沥青以物理改性为主,具有良好的物理稳定性及高温稳定性,LLDPE 在体系中分散较均匀,路用性能优越。

关键词:公路;LLDPE—SBS 复合改性沥青;微观性能;路用性能

中图分类号:U416.217

文献标志码:A

文章编号:1671—2668(2018)03—0051—04

高密度聚乙烯(PE)是世界上使用最多的合成树脂。根据分子量大小、聚合度、支链结构等不同,可将 PE 分为高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)三类,其中 LLDPE 以其优越的抗拉伸、抗穿透、抗撕裂、抗低温冲击、耐热、耐酸碱、耐有机溶剂、隔湿透气等性能在聚乙烯所有市场都得到了广泛应用。该文通过确定改性剂 LLDPE 及 SBS 最佳掺量制备 LLDPE—SBS 复合改性沥青,从微观角度分析该复合改性沥青的温度稳定性,并通过试验验证其路用性能。

1 LLDPE—SBS 复合改性沥青制备

制备工艺如下:制备温度为 170 ℃;剪切速率为 5 000 r/min;溶胀时间为 30 min;剪切时间为 60 min;发育温度为 175 ℃;发育搅拌转速为 1 500 r/min;发育时间为 90 min;各添加剂掺量取推荐合理范围内中值。

采用正交试验设计方法,拟定三因素为 LLDPE 掺量、SBS 掺量、SBS 稳定剂掺量,每个因素下设 3 个水平。试验方案见表 1,测试结果见表 2。

综合分析,SBS 稳定剂掺量对针入度、软化点、延度三大指标的影响甚小,对离析软化点差的影响显著,其最佳掺量为 0.20%。从针入度、软化点、延度指标考虑,SBS 掺量宜为 3.8%。LLDPE 掺量不

表 1 正交试验方案

试验号	LLDPE 掺量	SBS 掺量	SBS 稳定剂掺量	试验号	LLDPE 掺量	SBS 掺量	SBS 稳定剂掺量
1	1.7	3.4	0.15	6	1.9	3.8	0.15
2	1.7	3.6	0.20	7	2.1	3.4	0.25
3	1.7	3.8	0.25	8	2.1	3.6	0.15
4	1.9	3.4	0.20	9	2.1	3.8	0.20
5	1.9	3.6	0.25				

表 2 正交试验结果

试验号	针入度(25 ℃)/ (0.1 mm)	软化点/ ℃	延度(5 ℃)/ cm	离析软化 点差/℃
1	59.3	58.8	23.8	1.7
2	58.0	60.7	26.3	1.5
3	56.5	63.2	28.3	3.4
4	56.8	59.6	22.1	1.5
5	53.8	62.7	24.1	6.0
6	53.3	63.1	26.7	2.4
7	52.4	60.8	21.2	5.0
8	52.0	61.7	22.8	3.1
9	50.5	63.8	23.1	4.1

宜太多,也不宜过少,应与 SBS 掺量、SBS 稳定剂掺量达到一种“和谐默契”的状态,即 LLDPE 掺量尽可能多、针入度尽可能小、软化点尽可能高、离析软

^{*} 基金项目:国家自然科学基金项目(E51408446)

化点差尽可能小。为确定 LLDPE 掺量,在保证 SBS 掺量为 3.8%、SBS 稳定剂掺量为 0.2% 的条件下,分别对 1.7%、1.9%、2.1% LLDPE 掺量进行试验,结果见表 3。

表 3 不同 LLDPE 掺量下的试验结果

试验号	LLDPE 掺量/%	针入度 (25℃)/(0.1 mm)	软化点/℃	延度 (5℃)/cm	离析软化点差/℃
1	1.7	56.3	62.7	28.4	1.7
2	1.9	52.7	63.4	26.6	1.9
3	2.1	50.5	63.8	23.1	4.0

从表 3 可看出,对比第一组与第二组试验结果,第一组中针入度和延度较大,软化点稍小;第二组中 LLDPE 掺量比第一组大,针入度和延度减小、软化点和离析软化点差升高。两组试验结果均在合理的可接受范围内。对比第二组与第三组试验结果,第三组中 LLDPE 掺量比第二组大,改性剂总掺量超过体系界限,离析软化点差急剧升高到不能接受的程度,且延度下降较多。综合分析,第二组优于第一组与第三组。因此,改性剂最佳掺量采用第二组配方,即 LLDPE 掺量为 1.9%、SBS 掺量为 3.8%、SBS 稳定剂掺量为 0.2%。

2 LLDPE-SBS 复合沥青微观特性研究

通过 DSC(差示扫描量热分析)试验、FTIR(傅里叶变换红外光谱)分析,从微观角度分析 LLDPE-SBS 复合改性沥青的温度稳定性。DSC 试验是在 DAT(差热分析)基础上兴起的一种迅捷、可靠的热分析技术,DSC 曲线上吸收峰的位置、大小、个数等能反映物质的微观性质,可依据 DSC 从微观角度分析物质的物理力学性质及温度稳定性等。红外光谱分析是确定物质分子结构和鉴别化合物极其可靠的手段,傅里叶变换红外光谱仪基于傅里叶变换原理研发而成,其性能比普通光谱仪更优越。

2.1 DSC 试验及分析

采用美国 PerkinElmer 生产的 Pyris1DSC,试验温度为 0~200℃,升温速率为 10℃/min。不同沥青 DSC 试验结果见表 4,基质沥青 DSC 曲线见图 1,LLDPE-SBS 复合改性沥青 DSC 曲线见图 2。

从图 1 与图 2 可看出:在 0~90℃(为沥青路面日常温度)范围内,基质沥青有两处明显的吸热峰,第一处为 48.80~53.91℃,第二处为 70.59~75.79℃,

表 4 不同沥青 DSC 试验结果

沥青种类	吸热峰	起始值/℃	终止值/℃	峰值/℃	焓变/(J·g ⁻¹)
基质沥青	1	48.80	53.91	51.07	0.099 1
	2	70.59	75.79	73.30	0.099 7
复合改性沥青	1	18.55	20.00	19.51	0.145 6

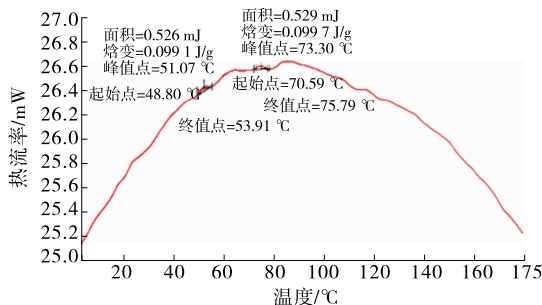


图 1 基质沥青 DSC 曲线

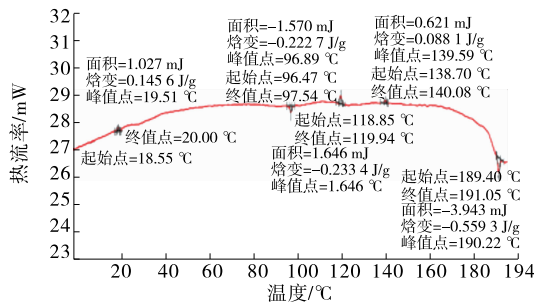


图 2 LLDPE-SBS 复合改性沥青 DSC 曲线

总焓变为 0.198 8 J/g;复合改性沥青有一处明显的吸热峰,位于 18.55~20.00℃,总焓变为 0.145 6 J/g,小于基质沥青在该区间的焓变,说明在该区间复合改性沥青具有更好的高温稳定性。

沥青本身为结构成分复杂的混合物,复合改性沥青制备时又使用了改性剂与添加剂等物质,其结构成分更复杂。图 2 中,在 96.99 与 190.22℃附近有两处明显的放热峰,由于试验采用 DSC-TGA 联合测定,无法确定这两处放热峰的出现是由于体系比热容的变化还是物质分解所造成。有关资料显示,LLDPE 的吸热峰约为 120℃,图 2 中 120℃左右出现的吸热峰可印证复合改性沥青中 LLDPE 的存在。又因为进行 DSC 试验时基质沥青与复合改性沥青均为随机取样,且量较少(5 mg 左右),DSC 曲线上 LLDPE 吸热峰的出现某种程度上说明复合改性沥青体系中 LLDPE 已剪碎到很细的程度且与沥青混合较均匀。

2.2 傅里叶变换红外光谱分析

使用美国 Thermo Nicolet 生产的 Nexus 智能

型傅立叶变换红外光谱仪,其波长范围,近红外为 $10\,000\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$ ($1\sim2.5\text{ }\mu\text{m}$),中红外为 $4\,000\sim400\text{ cm}^{-1}$ ($2.5\sim25\text{ }\mu\text{m}$),远红外为 $400\sim100\text{ cm}^{-1}$ ($25\sim200\text{ }\mu\text{m}$);最高分辨率达 0.019 cm^{-1} ,可实现快速扫描(1次/s),可检测样品大小为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。3种沥青样品均采用溴化钾压片进行试验采谱,基质沥青红外光谱见图3,SBS改性沥青红外光谱见图4,LLDPE-SBS复合改性沥青红外光谱见图5。

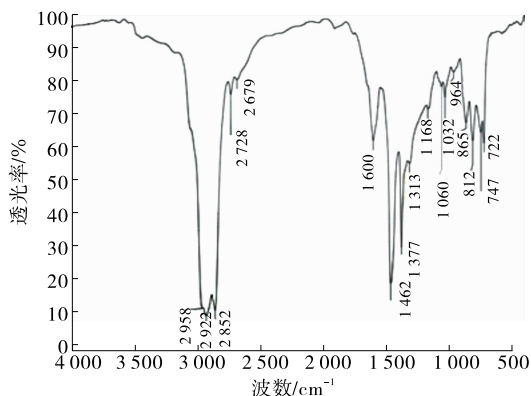


图3 基质沥青的红外光谱

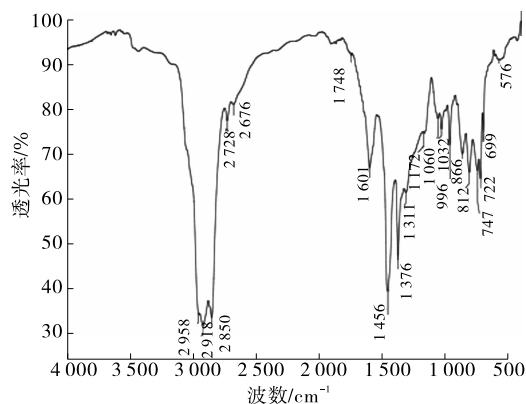


图4 SBS改性沥青的红外光谱

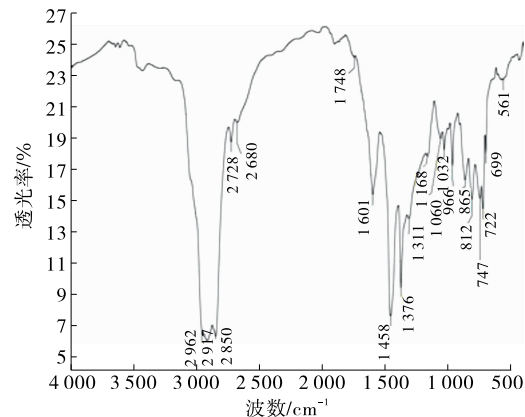


图5 LLDPE-SBS复合改性沥青的红外光谱

从图3可看出:基质沥青在 $2\,960\text{ cm}^{-1}$ 处出现—CH伸缩振动吸收峰;在 $2\,922$ 与 $2\,852\text{ cm}^{-1}$ 处出现极强的吸收峰,为—CH₂的C—H不对称及对称伸缩振动吸收峰;在 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰由C=C双键伸缩振动引起; $1\,460\text{ cm}^{-1}$ 处为—CH₂—剪式振动吸收峰; $1\,377\text{ cm}^{-1}$ 处为—CH₃剪式振动吸收峰。 $1\,032\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰由亚砷基团S=O振动产生;其他小于 $1\,000\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰主要由不饱和C—H(=C—H)面外弯曲振动产生; 722 cm^{-1} 处吸收峰为饱和亚甲基面内摇摆产生。可见,基质沥青主要由饱和及不饱和碳链构成。

从图4可以看出:SBS改性沥青在 $2\,918$ 与 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处出现极强的吸收峰,为—CH₂的C—H不对称及对称伸缩振动吸收峰; $1\,456\text{ cm}^{-1}$ 处为—CH₂—剪式振动吸收峰; $1\,376\text{ cm}^{-1}$ 处为—CH₃剪式振动吸收峰; $1\,311\text{ cm}^{-1}$ 处为=C—H振动吸收峰; $1\,601\text{ cm}^{-1}$ 处为双键(C=C)伸缩振动吸收峰。 $1\,032\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰由亚砷基团S=O振动产生; 996 cm^{-1} 处出现强烈的C=C扭曲振动特征吸收峰,为SBS特性峰。图3和图4的图像基本吻合,除SBS中C=C双键在 996 cm^{-1} 处特征吸收峰外,未见明显的吸收峰产生。表明SBS加入沥青后没有发生明显的化学反应,没有新的官能团产生。

从图5可看出:LLDPE-SBS复合改性沥青的红外光谱图像与图4基本吻合,吸收峰数量、强度一致, $1\,376\text{ cm}^{-1}$ 处出现—CH₃剪式振动吸收峰,为LLDPE特征峰。说明加入LLDPE后改性沥青体系没有发生明显的化学反应,没有新的官能团产生。

3 LLDPE-SBS复合沥青路用性能评价

为研究LLDPE-SBS复合改性沥青混合料的性能,利用SBS改性沥青及SK90[#]基质沥青进行试验对比分析,采用AC-16级配,沥青用量为4.6%。为方便分析,将LLDPE-SBS复合改性沥青混合料记为LAC,SBS改性沥青混合料记为SAC,SK90[#]基质沥青混合料记为JAC。

3.1 高温稳定性

按照规范对3种沥青混合料进行车辙试验,试验结果见表5。

从表5可看出:动稳定度、综合稳定系数均为LAC>SAC>JAC,3种沥青混合料高温稳定性优

劣排序为 LAC>SAC>JAC。

表5 沥青混合料车辙试验结果

混合料类型	$D_{45}/$ mm	$D_{60}/$ mm	动稳定度/ (次·mm ⁻¹)	综合稳定 系数
JAC	4.858	5.329	1 337.58	275.33
SAC	2.178	2.316	4 565.22	2 096.06
LAC	1.736	1.838	6 176.47	3 557.87

3.2 水稳定性

按照规范对3种沥青混合料进行浸水马歇尔试验与冻融劈裂试验,试验结果见表6、表7。

表6 沥青混合料浸水马歇尔试验结果

混合料类型	稳定度/kN		残留稳定度/%
	35 min	48 h	
JAC	11.23	8.74	77.83
SAC	13.70	11.31	82.55
LAC	14.88	12.96	87.10

表7 沥青混合料冻融劈裂试验结果

混合料类型	劈裂抗拉强度/MPa		冻融劈裂 强度比/%
	未冻融	冻融后	
JAC	0.615	0.446	72.5
SAC	0.903	0.727	80.5
LAC	1.086	0.902	83.1

从表6、表7可看出:冻融与未冻融的劈裂抗拉强度、冻融劈裂抗拉强度比均为 LAC>SAC>JAC,3种沥青混合料水稳定性优劣排序为 LAC>SAC>JAC。

3.3 低温性能

按照规范对3种沥青混合料进行小梁弯曲试验,试验结果见表8。

表8 沥青混合料小梁弯曲试验结果

混合料类型	最大荷载/N	跨中挠度/mm	抗弯拉强度/MPa	破坏应变/ $\mu\epsilon$	劲度模量/MPa
JAC	752.2	0.463	6.17	2 431	2 536.7
SAC	1 077.6	0.604	8.89	3 161	2 813.6
LAC	1 132.1	0.531	9.38	2 778	3 377.6

从表8可看出:破坏时,LAC最大荷载、抗弯拉强度、劲度模量均显著高于JAC与SAC。

4 结论

(1) LLDPE-SBS复合改性沥青的最佳配方

为 LLDPE 1.9%、SBS 3.8%、SBS 稳定剂 0.2%。

(2) 复合改性沥青比基质沥青具有更好的高温稳定性,且复合改性沥青体系中 LLDPE 与沥青混合较均匀。

(3) SBS 改性沥青中 SBS 与沥青只是物理共混状态,而 LLDPE-SBS 复合改性沥青中 LLDPE、SBS 均未与沥青发生化学反应。

(4) LLDPE-SBS 复合改性沥青混合料的高温稳定性和水稳定性极好;在极限应变理论下,其低温抗裂性稍差于 SBS 改性沥青混合料,但在可接受范围内。

参考文献:

- [1] Dong F, Zhao W, Zhang Y, et al. Influence of SBS and asphalt on SBS dispersion and the performance of modified asphalt[J]. Construction & Building Materials, 2014, 62.
- [2] Kók B V, Çolak H. Laboratory comparison of the crumb-rubber and SBS modified bitumen and hot mix asphalt[J]. Construction & Building Materials, 2011, 25(8).
- [3] 梁海泉. 新型聚合道路石油沥青及其混合料路用性能研究[J]. 化工管理, 2016(5).
- [4] 李晓娟, 韩微微, 刘洪辉. SBS 及粒化物掺量对改性沥青性能指标影响研究[J]. 路基工程, 2015(4).
- [5] 程培峰, 史书铨. HDPE 改性沥青试验室制备工艺及性能研究[J]. 中外公路, 2014, 34(2).
- [6] 黄春蕾, 杨旗. 低密度聚乙烯(LDPE)对沥青粘弹性影响[J]. 公路工程, 2014, 39(6).
- [7] 张争奇. 聚乙烯塑料改性沥青[J]. 重庆交通大学学报: 自然科学版, 2000, 19(4).
- [8] 崔荣华. SBS 与 PPA 复合改性沥青胶结料性能研究[J]. 公路与汽运, 2018(1).
- [9] 韩绍宇. 增韧复合改性沥青抗裂下面层的设计与应用[J]. 公路与汽运, 2017(5).
- [10] 李耿良, 黄文元. 增韧改性沥青抗裂增强功能层研究[J]. 公路与汽运, 2018(1).
- [11] 李炎炎. 就地热再生 PE 改性沥青混合料性能研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2010.
- [12] 裴建中. 沥青路面细观结构特性与衰变行为[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [13] 宋晓燕, 刘国杰, 杜月宗. 用动态力学方法分析 SBS 改性沥青的流变性质[A]. 天津市市政(公路)工程研究院院庆五十五周年论文选集(1950~2005)下册[C]. 2005.

收稿日期: 2017-12-04