

文章编号:1007-9629(2021)06-1265-06

伊朗岩沥青改性沥青的微观特性及性能

金鑫¹, 郭乃胜¹, 孙思威², 宋承哲³, 尤占平⁴

(1.大连海事大学 交通运输工程学院, 辽宁 大连 116026; 2.辽宁省交通科学研究院有限责任公司, 辽宁 沈阳 110000; 3.辽宁省交通规划设计院有限责任公司, 辽宁 沈阳 110111; 4.密歇根理工大学 土木与环境工程系, 密歇根 霍顿 MI49931)

摘要:以伊朗岩沥青(IRA)为改性剂,制备了IRA掺量为5%~20%的IRA改性沥青(IRAMA),分析了IRA、IRAMA的微观特性,测试了IRAMA的路用性能,研究了IRAMA的流变性能.结果表明:IRA表面的极性基团使其具有极强的吸附力和稳定的化学性质,IRA与基质沥青的反应属于物理共混;随着IRA掺量的增大,循环荷载作用下IRAMA的弹性响应越好,高温条件下其抗永久变形能力越强;IRA的掺入提高了沥青的高温性能.

关键词:伊朗岩沥青;微观特性;热性能;流变性能

中图分类号:U414

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2021.06.019

Microstructure Characteristic and Properties of Iranian Rock Asphalt Modified Asphalt

JIN Xin¹, GUO Naisheng¹, SUN Siwei², SONG Chengzhe³, YOU Zhanping⁴

(1. College of Transportation Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China; 2. Liaoning Transportation Research Institute Co., Ltd., Shenyang 110000, China; 3. Liaoning Provincial Transportation Planning and Design Institute Co., Ltd., Shenyang 110111, China; 4. Department of Civil and Environmental Engineering, Michigan Technological University, Houghton MI49931, USA)

Abstract: Iranian rock asphalt (IRA) modified asphalts (IRAMA) with IRA content of 5%–20% as modifier were successfully prepared. The microstructure characteristics of IRA and IRAMA were analyzed. The road performance of IRAMA was tested. The rheological properties of IRAMA were analyzed. The results indicate that the polar groups on the surface of IRA make it of strong adsorption capacity and stable chemical properties. The reaction between IRA and base asphalt belongs to physical blending. With the increasing of IRA content, the better the elastic response of IRAMA under cyclic load, the stronger the permanent deformation resistance under high temperature. The addition of IRA improves the high temperature performance of asphalt.

Key words: Iranian rock asphalt; microstructure characteristic; thermal performance; rheological property

岩沥青(RA)属于天然沥青,由于RA自身易挥发组分含量较少,沥青质含量较高,而基质沥青极易将沥青质溶胀后分散,以形成胶束中心的形式来进一步提高沥青分子间的内聚能^[1],因此已有大量研究

已验证了RA的掺入可以达到延长道路使用寿命的效果^[2].伊朗岩沥青(IRA)因其沥青含量高,软化点较高,尤其是具有价格优势,开始逐渐得到了关注.遗憾的是目前国内外关于IRA改性沥青(IRAMA)的

收稿日期:2020-08-10; 修订日期:2020-09-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51308084);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(3132017029);大连海事大学“双一流”建设专项(BSCXXM021);辽宁公路科技创新重点科研项目(201701)

第一作者:金鑫(1988—),男,辽宁沈阳人,大连海事大学博士生.E-mail:jinxinzzz@126.com

通讯作者:郭乃胜(1978—),男,辽宁鞍山人,大连海事大学教授,博士生导师,博士.E-mail:naishengguo@126.com

研究相对较少^[3-5]。

Ameri等^[6-8]提出IRA的掺入能改善基质沥青的高温性能,但IRA无法实现与基质沥青的完全相容。Wang等^[9]发现IRA改性沥青的抗疲劳性能优于聚烯烃改性沥青,但疲劳寿命却不及SBS改性沥青。王之乐^[10]认为IRA的掺入,增大了改性体系中胶质及沥青质的含量,从而提高了基质沥青的高温稳定性和抗老化性能,但降低了其低温性能。

尽管针对IRA与基质沥青共混性和流变性能的研究较多,但鲜有对IRA矿物组成的充分研究,尤其缺乏对IRA微观特性的分析。鉴于此,本文以辽河A-90道路石油沥青和IRA为原料,采用前混合工艺制备了IRAMA,分析了IRA和IRAMA的微观特性,测试了IRAMA的路用性能,研究了IRAMA的流变性能。

1 试验

1.1 原材料

基质沥青(BA)采用辽河A-90道路石油沥青,其性能符合JTGE20—2011《公路沥青路面施工技术规范》对2-2区A级沥青的性能要求,其技术性能见表1。改性剂选用中东伊朗岩沥青(IRA),其技术性能见表2。

表1 基质沥青技术性能
Table1 Technical properties of BA

	Index	Test result	JTG E20—2011
Virgin	Penetration (25 °C)/(0.1 mm)	80	80—100
	Softening point/°C	48	≥44
	Ductility (5 °C)/cm	8.6	
	Flash point /°C	254	≥245
	Density (15 °C)/(g·cm ⁻³)	1.003	
	Solution (chloral)/%	99.87	≥99.5
RTFOT	Mass loss rate /%	0.05	≤±0.8
	Penetration ratio (25 °C)/%	73.2	≥57
	Ductility (5 °C)/cm	2.3	≥8

表2 IRA的技术性能
Table 2 Technical properties of IRA

Index	Test result	JTG E20—2011
Density (15 °C)/(g·cm ⁻³)	1.02	0—10
Flash point /°C	235	≥90
Softening point /°C	189	170—200
Mesh number	80	
w(ash) /%	0.8	≤1

1.2 IRAMA的制备

将一定量的IRA缓慢倒入已预热至150 °C的基质沥青中,在3 000 r/min下剪切30~40 min,再在5 000 r/min下剪切10 min,倒入铝杯中,待测。根据文献[11-12],IRA的掺量¹⁾(w_{IRA})应介于10%~20%,因此本文设计 $w_{\text{IRA}}=5\%、10\%、15\%、20\%$,并将试样分别命名为IRAMA5、IRAMA10、IRAMA15、IRAMA20。

1.3 试验方法

用日本电子IT300型扫描电镜(SEM)观察IRA的微观形貌,观测前对试样预先进行喷金处理。采用德国布鲁克D8型X射线衍射仪(XRD),设置扫描范围为5°~75°,步宽为0.02°,模式为步进扫描。采用日本岛津IR100型傅里叶红外光谱仪(FTIR),扫描次数为32次,分辨率为4 cm⁻¹,ATR模式。采用美国TAQ50型热重分析仪(TG),试样质量3~5 mg, N₂氛围,以20 °C/min的速率升温至800 °C。采用美国TAQ20型差热扫描量热仪(DSC),样品质量为(5±1)mg, N₂氛围,以10 °C/min速率升温至130 °C,恒温2 min,接着以10 °C/min速率降温至-70 °C,恒温1 min,再以10 °C/min升温至160 °C。在温度扫描模式下进行动态剪切流变(DSR)试验,加载频率为10 rad/s,应变控制为12%,计算车辙因子($G^*/\sin \delta$)来评价IRAMA的高温性能。弯曲梁流变试验(BBR)温度为-14~-24 °C,得到蠕变劲度模量(S)和蠕变速率(m)来评价IRAMA的低温性能。

在DSR的应力-恢复模式下,进行多应力重复蠕变试验(MSCR)。在初始试验温度64 °C下,先对RTFOT短期老化后的沥青试样加载1 s,再卸载9 s,此为1个循环。试验中先对试样施加1.0 kPa的应力(p),重复循环10次,再将应力增大到3.2 kPa,继续重复循环10次,得到应变恢复比率(R)和不可恢复蠕变柔量(J_{nr})。

2 结果与讨论

2.1 IRA的微观特性

2.1.1 XRD分析

IRA的XRD图谱见图1。由图1可见:IRA中含有方解石(CaCO₃)、石英(SiO₂)和斜长石等矿物相,且方解石含量最高;还存在少量的硫酸盐、氧化铝、碳酸镁和氧化铁,以及少量的钠、锶、钡等金属氧化物,这表明IRA中存在碱性矿物元素。酸性石油沥青与碱性矿物之间存在物理吸附和化学吸附,因此若将IRA掺入沥青混合料中,由于矿物元素的存在,

1) 文中涉及的掺量等均为质量分数。

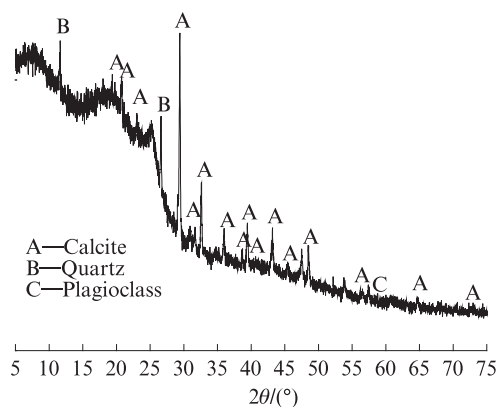


图1 IRA的XRD图谱
Fig. 1 XRD pattern of IRA

将进一步提高沥青与集料的附着力和抗剥离性能。

2.1.2 SEM分析

IRA的SEM照片见图2。由图2可见:IRA的颗粒不均匀(见图2(a));随着放大倍率的增大,IRA的粒径为20~200 μm,大颗粒表面相对平整、解理清晰,且有细小颗粒团簇附着。

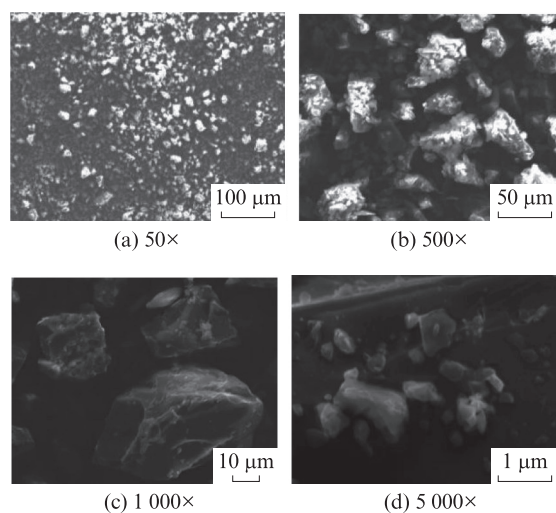


图2 IRA的SEM照片
Fig. 2 SEM images of IRA

2.1.3 FTIR分析

IRA的FTIR图谱见图3。由图3可见:IRA的FTIR图谱中宽吸收带主要集中在3 634 cm^{-1} 处,这是由—OH拉伸引起的; CH_2 基团的C—H在2 920~2 848 cm^{-1} 之间发生了强烈的拉伸振动;1 551 cm^{-1} 处的吸收峰归属芳香环中C=C的拉伸振动;在1 453 cm^{-1} 处的吸收峰为C—H面内弯曲振动;1 300~1 000 cm^{-1} 之间为芳香环中C—O的振动;指纹图谱区域650~910 cm^{-1} 之间的峰属于芳香环的振动。由此可见,IRA极性较强,可以有效提高沥青在集料表面的吸附能力,从而可提高沥青的抗水剥离能力^[12]。

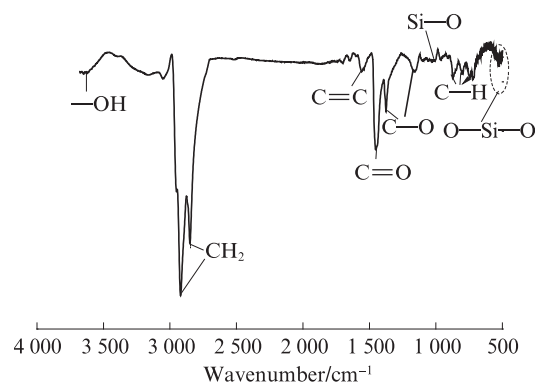


图3 IRA的FTIR图谱
Fig. 3 FTIR spectrum of IRA

2.2 IRAMA的微观特性

2.2.1 FTIR分析

不同IRA掺量IRAMA的FTIR图谱见图4。由图4可见:与BA相比,IRAMA并未出现明显的化学键减弱和消失,说明IRA对基质沥青的改性仅为硬质沥青在基质沥青中简单分散的物理改性,此过程不存在化学作用;2 358、2 341 cm^{-1} 处的弱峰是空气中 CO_2 的相关振动峰,属于干扰峰。

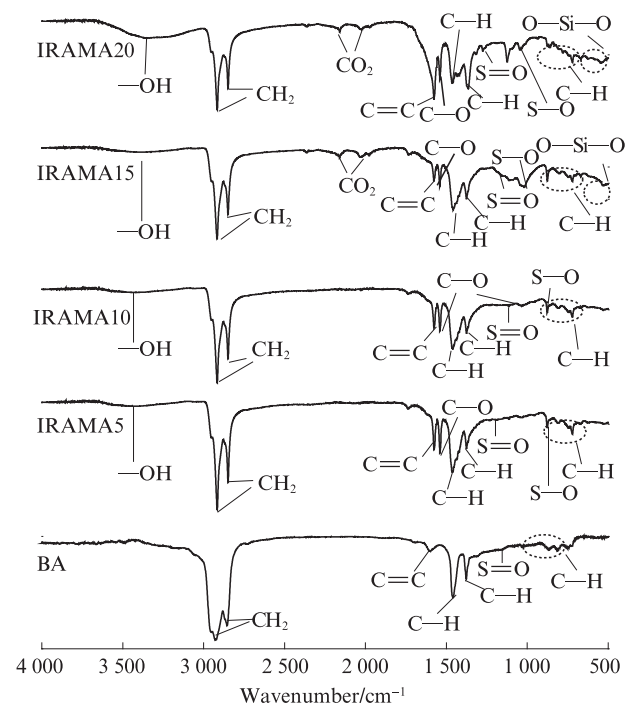


图4 不同IRA掺量IRAMA的FTIR图谱
Fig. 4 FTIR spectra of IRAMA with different w_{IRA}

2.2.2 TG分析

试样的TG曲线见图5。由图5(a)可见:在室温~340.7℃,IRA无较大的质量损失;随着温度的升高,其热失重速率增大;从416.3℃开始,IRA的分解最为剧烈;温度达到470℃之后,IRA中的有机成分完全分

解,热失重速率迅速降低.由图5(b)可见,IRA的加入显著提高了IRAMA的热稳定性.在升温过程中,范德华力减小,使基质沥青的物理结构和化学组分发生变化,随着IRA掺量的增加,IRAMA形成了多相体系,从而改变了基质沥青的配伍性,使改性沥青在升温过程中热量降低,有效提高了其高温稳定性.

2.2.3 DSC分析

图6为试样的DSC曲线.由图6可见:基质沥青与IRAMA的热流量的差异不明显,表明IRA改性沥

青与基质沥青的结构本质相同;随着IRA掺量的增大,改性沥青的热流量先增大后降低,IRAMA15的热流量最大,表明其热稳定性较优;随着IRA掺量的增大,改性沥青的玻璃化转变发生滞后,玻璃化转变温度(T_g)随之升高,表明IRA的掺入使基质沥青中的黏弹比例发生了变化.这主要是因为IRA中的无机组分与沥青中的饱和分以及芳香分结合后,使沥青质的含量增大,同时沥青组分的相态转变加快,玻璃化转变组分增加,从而降低了沥青的低温抗裂性能.

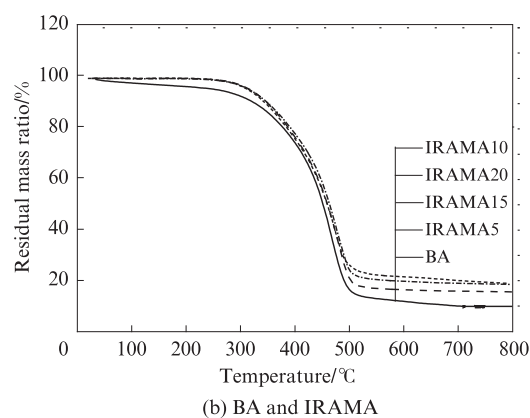
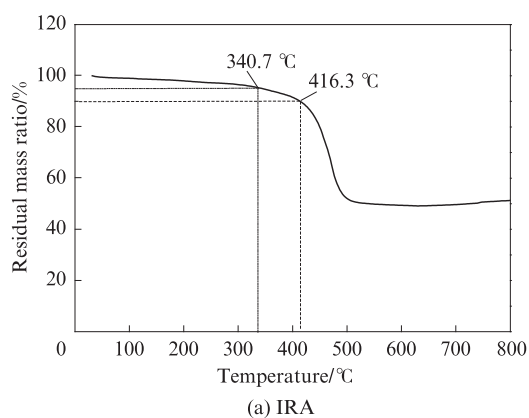


图5 试样的TG曲线
Fig. 5 TG curves of samples

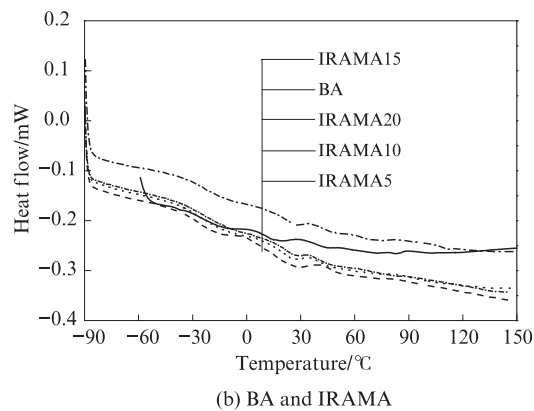
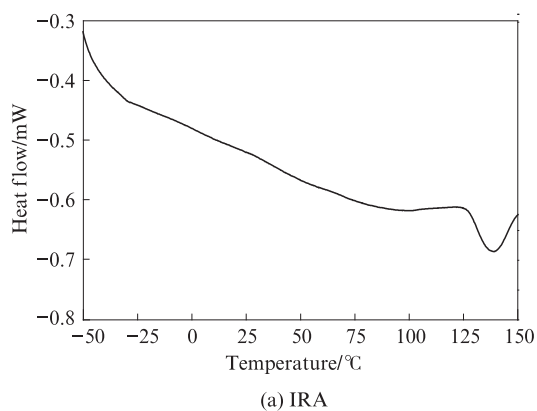


图6 试样的DSC曲线
Fig. 6 DSC curves of samples

2.3 IRAMA的高温流变性能

沥青胶结料的高温流变特性与沥青混合料抗车辙性能密切相关^[13-16].试样的车辙因子见图7.由图7可见:试样的 $G^*/\sin \delta$ 均随着温度的升高而逐渐减小;在52~64 °C, $G^*/\sin \delta$ 下降速率较快,随着温度的继续升高, $G^*/\sin \delta$ 的下降速率趋于平缓;IRAMA15和IRAMA20的高温等级均可达到88 °C;相同温度下,IRAMA20具有更大的车辙因子.由此表明,IRA在提高改性沥青的高温性能方面占主导作用.从使用条件以及经济效益综合考虑,当IRA掺量为15%

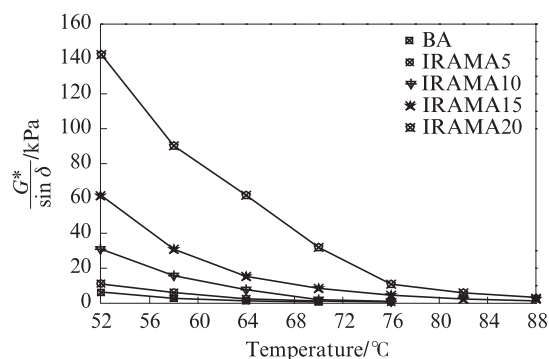


图7 试样的车辙因子
Fig. 7 $G^*/\sin \delta$ of samples

时,其对中高温条件下改性沥青的 $G^*/\sin \delta$ 改善效果相对较好。

2.4 IRAMA的多应力蠕变试验

64 °C下试样的不可恢复应变(ϵ)曲线见图8.由图8可见:随着IRA掺量的增大,改性沥青的不可恢复应变呈下降趋势;基质沥青的不可恢复应变最大,IRAMA15与IRAMA20不可恢复应变差异较小.表明IRA掺量越大,循环荷载作用下IRAMA的弹性响应越好。

试样的应变恢复率和不可恢复蠕变柔量见图9.由图9可见:IRA的掺入在一定程度上提升了沥青的应变恢复率 R ;IRA的掺量超过5%后,改性沥青具有更好的抗永久变形能力;随着IRA掺量的增加,不可恢复蠕变柔量 J_{nr} 减小,这说明IRA的掺入,增强了沥青在高温条件下的抗永久变形能力;当IRA的掺量超过15%后,对基质沥青的抗永久变形能力提升不明显,且将会严重影响沥青的流动性及低温性能,这与热分析结果一致。

2.5 IRAMA的低温流变性能

试样的蠕变劲度模量(S)和蠕变速率(m)见图10.由图10可见:在 $-14\sim-22$ °C,随着温度的降

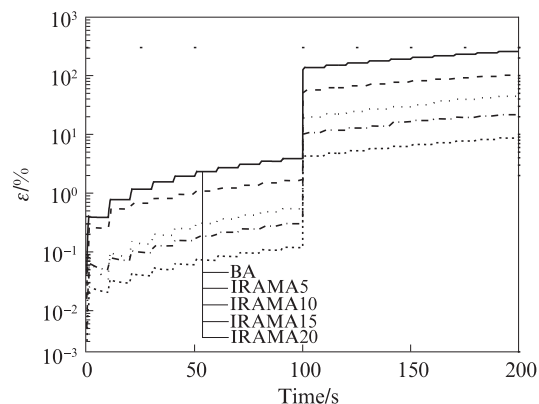
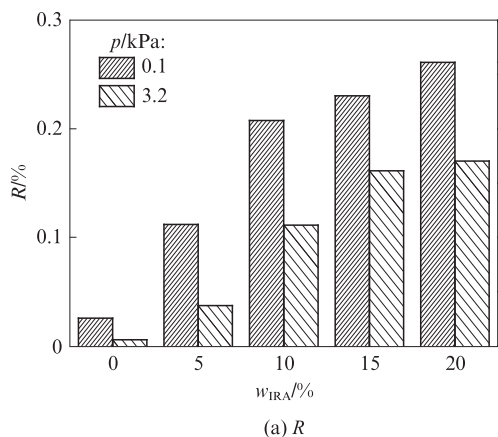


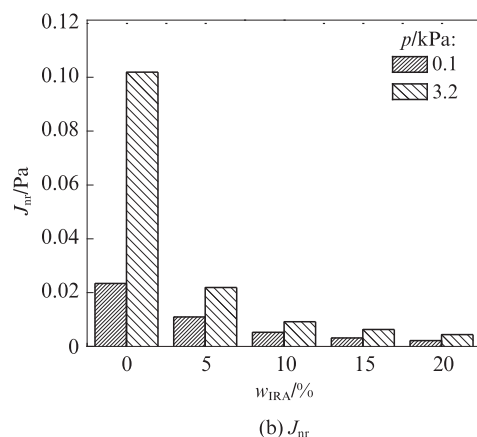
图8 64 °C下试样的不可恢复应变曲线

Fig. 8 Unrecoverable strain curves of samples at 64°C

低,不同试样的 S 迅速增大, m 逐渐减小;随着IRA掺量的增大,IRAMA的 S 增大, m 降低.由此可见,IRA的掺入及其掺量的增大对改性沥青的低温抗裂性能具有不利的影响.其主要原因是随着IRA掺量的增大,改性沥青的 T_g 逐渐升高,而随着温度的下降,改性沥青分子中链段刚性持续增大.推荐IRA的适宜掺量不超过15%。



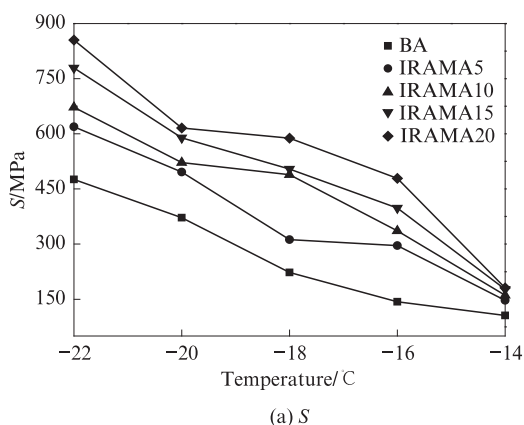
(a) R



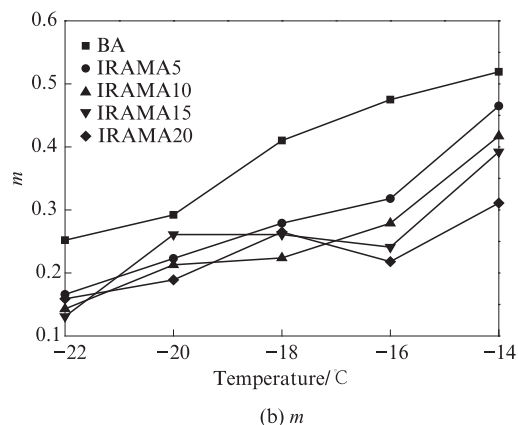
(b) J_{nr}

图9 试样的应变恢复比率和不可恢复蠕变柔量

Fig. 9 R and J_{nr} of samples



(a) S



(b) m

图10 试样的蠕变劲度模量和蠕变速率

Fig. 10 S and m of samples

3 结论

(1) 伊朗岩沥青(IRA)表面的极性官能团使其具有极强的吸附力和稳定的化学性质,IRA改性沥青(IRAMA)中IRA与基质沥青为物理共混。

(2) 随着IRA掺量的增大,循环荷载作用下IRAMA的弹性响应越好,高温条件下其抗永久变形能力越强。

(3) IRA的掺入提高了沥青的高温性能。随着IRA掺量的增大,IRAMA的玻璃化转变温度 T_g 逐渐升高,改性沥青变得硬而脆,从而影响沥青的机械性能和低温流变性能。从改性沥青性能与经济效益综合考虑,推荐IRA掺量不宜超过15%。

参考文献:

- [1] HALL R. Encyclopedia of islands [M]. Berkeley: University California Press, 2009:454-460.
- [2] LI R, KARKI P, HAO P. Fatigue and self-healing characterization of asphalt composites containing rock asphalts [J]. Construction and Building Materials, 2020, 230:116835.
- [3] REN J, XUE B, ZHANG L, et al. Characterization and prediction of rutting resistance of rock asphalt mixture under the coupling effect of water and high-temperature [J]. Construction and Building Materials, 2020, 254:119316.
- [4] SUARYANA N. Performance evaluation of stone matrix asphalt using Indonesian natural rock asphalt as stabilizer [J]. International Journal of Pavement Research and Technology, 2016, 9(5):387-392.
- [5] 吴怀睿, 叶奋, 徐晓龙. 布敦岩沥青无机粉粒微观特征及改性机理研究 [J]. 西南交通大学学报, 2018, 54(3):556-564.
WU Huairui, YE Fen, XU Xiaolong. Research on microstructure characteristics and modification mechanism of inorganic fine particles in Buton rock asphalt [J]. Journal of Southwest Jiaotong University, 2018, 54(3):556-564. (in Chinese)
- [6] AMERRI M, MANSOURIAN A, ASHANI S S, et al. Technical study on the Iranian gilsonite as an additive for modification of asphalt binders used in pavement construction [J]. Construction and Building Materials, 2011, 25(3):1379-1387.
- [7] 孙秋健, 车淳万. 伊朗天然岩沥青的共混性与其化学组成的关系 [J]. 石油沥青, 2012, 26(5):64-67.
SUN Qiujian, CHE Chunwan. Relationship of Iranian rock asphalt's applicability of pre-mixing with its chemical composition [J]. Petroleum Asphalt, 2012, 26(5):64-67. (in Chinese)
- [8] HUANG W T, XU G Y. Experimental study of high temperature properties and rheological behavior of Iranian rock asphalt [J]. Advanced Materials Research, 2013, 671-674:1277-1281.
- [9] WANG C, WANG H, ZHAO L O, et al. Experimental study on rheological characteristics and performance of high modulus asphalt binder with different modifiers [J]. Construction and Building Materials, 2017, 155:26-36.
- [10] 王之乐. 伊朗岩沥青改性高模量沥青微观机理与性能分析 [J]. 新型建筑材料, 2019, 46(2):80-84.
WANG Zhile. Micro mechanism and performance analysis of high modulus asphalt modified by Iranian rock asphalt [J]. New Building Materials, 2019, 46(2):80-84. (in Chinese)
- [11] 曾梦澜, 陈伟, 朱艳贵, 等. 布敦岩沥青湿法工艺掺量对改性沥青混合料性能的影响 [J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2018, 45(11):94-101.
ZENG Menglan, CHEN Wei, ZHU Yanggui, et al. Effects of proportion of Buton rock asphalt on performance of modified asphalt mixture with wet method [J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences), 2018, 45(11):94-101. (in Chinese)
- [12] 张国庆. 基于经济性能分析的岩沥青合理掺量研究 [J]. 公路交通科技(应用技术版), 2013, 9(4):56-59.
ZHANG Guoqing. Study on reasonable content of rock asphalt based on economic performance analysis [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development (Applied Technology), 2013, 9(4):56-59. (in Chinese)
- [13] 罗浩原, 欧阳铨霏, 冷慧康, 等. 基于临界裂纹尖端位移的沥青胶结料抗疲劳性能评价 [J]. 建筑材料学报, 2020, 23(4):969-977.
LUO Haoyuan, OUYANG Chengfei, LENG Huikang, et al. Fatigue performance evaluation of asphalt binder based on critical crack tip opening displacement [J]. Journal of Building Materials, 2020, 23(4):969-977. (in Chinese)
- [14] LI R X, KARKI P, HAO P W, et al. Rheological and low temperature properties of asphalt composites containing rock asphalts [J]. Construction and Building Materials, 2015, 96:47-54.
- [15] YU X, LIU S J, DONG F Q. Comparative assessment of rheological property characteristics for unfoamed and foamed asphalt binder [J]. Construction and Building Materials, 2016, 122:354-361.
- [16] 任东亚, 梅煜康, 张家康, 等. 无缝伸缩缝沥青胶结料高温性能指标区分评价 [J]. 建筑材料学报, 2021, 24(2):440-446.
REN Dongya, MEI Yukang, ZHANG Jiakang, et al. Distinguishing evaluation of high temperature performance index of seamless expansion joint asphalt binder [J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(2):440-446. (in Chinese)