

doi: 10.3969/j.issn.1002-0268.2017.05.002

基于 Han 曲线的橡胶沥青结合料相态结构研究

何立平¹, 魏建国², 刘乐平¹, 邓家喜¹

(1. 广西交通科学研究院有限公司 广西道路结构与材料重点实验室, 广西 南宁 530007;

2. 长沙理工大学 交通运输工程学院, 湖南 长沙 410004)

摘要: 根据橡胶沥青结合料的动态剪切流变试验变异性大的缺点, 采用不同平行板间隙和不同目数的胶粉, 研究不同温度和频率扫描下, 橡胶沥青的复数剪切模量、相位角和相分离温度。结果表明: 采用 10% 最大复数剪切模量作为橡胶沥青结合料动态剪切流变试验的应变控制条件能保证其结果符合线黏弹性假设, 采用 2 mm 平行板间隙能获得试验结果的可重复性; 随着橡胶粉粒径的减小, 高温条件下橡胶沥青结合料 Han 曲线斜率逐渐增大, 100 目细度橡胶粉改性沥青出现相分离温度为 70 ℃, 而 40, 60 目及 80 目胶粉制备的改性沥青相分离温度为 60 ℃; 不同温度-频率谱条件下的存储模量曲线出现平台区的温度与 Han 曲线所反映的相分离温度一致。

关键词: 道路工程; 橡胶沥青结合料; 动态剪切流变仪; 相态结构; Han 曲线

中图分类号: U414.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0268 (2017) 05-0010-09

Study on Phase Structure of Rubber Asphalt Binder Based on Han Curve

HE Li-ping¹, WEI Jian-guo², LIU Le-ping¹, DENG Jia-xi¹

(1. Guangxi Key Lab of Road Structure and Materials, Guangxi Transport Research Institute Co., Ltd., Nanning Guangxi 530007, China; 2. School of Traffic and Transportation Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha Hunan 410004, China)

Abstract: According to the disadvantage of large variability of the dynamic shear rheological test for rubber asphalt binder, the complex shear modulus, phase angle and phase separation temperature of rubber asphalt are investigated with different gaps of parallel-plate and different meshed rubber powder which are scanned under different temperatures and frequencies. The result shows that (1) using 10% maximal complex shear modulus as strain-control condition for the dynamic shear rheological test of rubber asphalt binder can ensure the result meets linear viscoelastic assumption, the repeatability of the test result can be obtained with 2 mm gap of parallel-plate; (2) the slope of Han curve of rubber asphalt binder is increased at high temperature with the decrease of the particle size of rubber powder, the phase separation temperature of the modified asphalt with 100 mesh rubber powder is 70 ℃, while the phase separation temperature of the modified asphalt with the mesh number of 40, 60 and 80 of rubber powder is 60 ℃; (3) the temperature in platform area of the storage modulus curve under different temperature-frequency spectrum is consistent with the phase separation temperature reflected by Han curve.

Key words: road engineering; rubber asphalt binder; dynamic shear rheometer (DSR); phase structure; Han curve

收稿日期: 2016-05-30

基金项目: 交通运输部西部交通建设科技项目 (201131878812280); 广西道路结构与材料重点实验室 2013 年开放课题项目 (2013gxjgclkf-004)

作者简介: 何立平 (1977-), 男, 湖北公安人, 高级工程师. (513386147@qq.com)

0 引言

废旧轮胎橡胶粉改性沥青(简称“橡胶沥青”)具有良好的高温稳定性、低温抗裂性能及弹性恢复能力,同时具有良好的环境及经济效益。早在1998年,美国便已在亚利桑那州、佛罗里达州及德克萨斯州等地修筑超过1.1万km的橡胶沥青路面,而在南非,约有60%以上的沥青路面采用橡胶沥青,部分路面在修筑20~30年后仍具有良好的使用性能^[1-2]。在我国,橡胶沥青的大面积应用相对较晚,2011年,在广西境内修筑了国内目前采用橡胶沥青路面最长的隆林至百色高速公路(177.516 km),该工程总计消耗超过20万条工业废旧轮胎。

随着多年的发展,国内外各科研机构对橡胶沥青反应机理、生产工艺、复合改性技术、配合比设计理念及施工关键技术等方面进行了大量的研究并取得了相应的研究成果^[3-10],但对橡胶沥青结合料黏弹特性方面的研究则相对较少^[11-13]。Charles J. Glover等人^[14-17]采用SHRP技术对橡胶沥青不通过温度区间的流变性能变化规律进行了研究,研究结果表明橡胶沥青流变参数依赖于胶粉掺量、粒径及基质沥青种类,这些因素是控制其性能的主要因素。改性沥青等聚合物共混物的相态结构对其各项性能均具有很大的影响,而目前对橡胶沥青结合料的相态结构方面研究较少,因此,系统性的对其进行相态结构的研究是十分必要的。

1 原材料

试验用沥青胶结料主要采用泰普克AH70[#]石油沥青及SBS I-D型改性沥青,其性能指标见表1和表2。而废旧轮胎橡胶粉采用某省交通科学研究院自产胶粉,其各项物理化学指标符合相关技术规范要求。

表1 基质沥青主要技术指标
Tab.1 Main technical indices of base asphalt

试验项目	泰普克70 [#] 石油沥青	检验方法
针入度(25℃, 100 g, 5 s)/0.1 mm	61.8	T0604
针入度指数PI	0.3	T0604
延度(5 cm/min, 15℃)/cm	141	T0605
软化点 $T_{R\&B}$ /℃	51.2	T0606
闪点/℃	308	T0611

2 橡胶沥青结合料 DSR 试验方法

有研究表明,采用ASSHTO技术规范中的试验

表2 SBSI-D改性沥青主要技术指标

Tab.2 Main technical indices of SBS-D modified asphalt

试验项目	技术要求	实测结果	检验方法
针入度(25℃, 100 g, 5 s)/0.1 mm	30~60	42.3	T0604
针入度指数PI	≥0	0.12	T0604
相关系数	≥0.997	0.998 1	T0604
延度(5 cm/min, 5℃)/cm	≥20	23.2	T0605
软化点 $T_{R\&B}$ /℃	≥60	78.1	T0606
运动黏度(135℃)/(Pa·s)	≤3	2.6	T0625
闪点/℃	≥230	316	T0611
弹性恢复(25℃)%	≥75	79	T0662
TFOT后质量变化/%	≤±1.0	-0.3	T0609
针入度比(25℃)/%	≥65	69	T0609/T0604
延度(5 cm/min, 5℃)/cm	≥15	22	T0609/T0605

方法进行橡胶沥青结合料动态剪切流变试验,其试验结果的变异系数高达28%~35%,除此以外,对于橡胶沥青结合料动态剪切流变试验过程中其试验结果是否符合线黏弹性假设也是目前研究所未涉及的。因此,基于橡胶沥青本身性质的特殊性,若要将动态力学分析(Dynamic Mechanical Analysis, DMA)方法运用于橡胶沥青相态结构及黏弹性能的研究,其DSR试验方法需进行单独研究。

动态剪切流变仪是SHRP计划中重要的测试设备,试验过程中应变控制范围、平行板尺寸、平行板间隙及剪切速率大小均会对试验结果造成影响。本次橡胶沥青结合料采用未进行短期老化处理试样,故采用25 mm直径平行板进行试验,剪切速率则采用SHRP标准试验中的10 rad/s。橡胶沥青结合料动态剪切流变试验结果须满足线黏弹性假设,其应变控制范围需通过试验进行确定,而平行板间隙影响着试验结果的真实性及稳定性,同样需进行试验研究。

为分析橡胶沥青线黏弹性范围,即DSR试验过程中的应变控制范围,本文分别对SBS改性沥青、基质沥青及由表3中外掺20%的不同粒径橡胶粉制备的4种橡胶沥青进行应变扫描及温度扫描试验。

表3 废旧轮胎橡胶粉粒径

Tab.3 Particle size of waste tire rubber powder

胶粉编号	100目	80目	60目	40目
胶粉目数/目	80~100	60~80	40~60	30~40
胶粉粒径/mm	0.15~0.18	0.18~0.25	0.25~0.425	0.425~0.60

2.1 橡胶沥青结合料 DSR 试验应变控制范围的确定

目前动态剪切流变试验确定沥青材料的线黏弹性范围主要有动态应变扫描和利用叠加原理考查两

种。动态应变扫描试验简单易行, SHRP 研究认为在应变不断增大的过程中, 沥青材料的复数剪切模量值的减小量不超过最大复数剪切模量值的 10% 即认为沥青材料处于线性黏弹范围, 并且该方法被 AASHTO 试验规范采纳, 本文采用该方法进行试验应变范围的确定方式。

2. 1. 1 沥青膜厚度对橡胶沥青线黏弹性范围的影响

考虑到 SHRP 计划中对颗粒与沥青膜厚度之间的相关要求及平行板间隙一般不宜大于 2 mm 的使用建议, 分别对 60 目及 40 目橡胶粉制备的橡胶沥青进行 0.1% ~ 100% 范围内的 60 °C 应变扫描。试验过程中 60 目采用 1 mm 及 1.5 mm 两组沥青膜厚度, 40 目沥青膜厚度分别采用 1.5 mm 及 2 mm, 试验结果如图 1 所示。

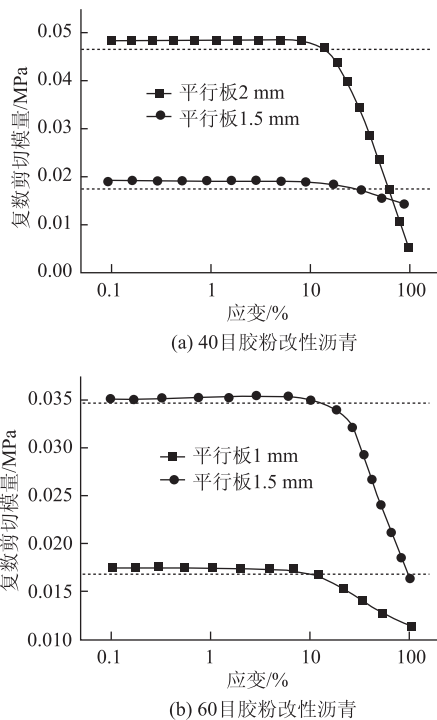


图 1 不同平行板间隙条件下橡胶沥青应变扫描试验结果

Fig. 1 Result of strain scan test of rubber asphalt with different gaps of parallel-plate

由图 1 可以看出, 不同沥青膜厚度的 40 目及 60 目橡胶沥青在线黏弹性应变区间内复数剪切模量随应变的增加发展较为平缓, 当临近和进入非线性黏弹性应变区间内时复数剪切模量急剧下降。两种橡胶沥青在较大沥青膜厚度条件下的复数剪切模量均远大于较小沥青膜厚度条件下的复数剪切模量, 这是由于较大橡胶粉颗粒被过小的平行板间距约束了其相互作用效果及排列, 从而导致其不能对橡胶沥青的黏弹特性进行有效反映。伴随着复数剪切模量

的减小, 两种橡胶沥青在较小的沥青膜厚度条件下线黏弹性应变范围均有所减小, 这与 SHRP 计划中动态剪切流变试验的初衷是相悖的。因此, 橡胶沥青动态剪切流变试验过程中应选用较大的平行板间隙以保证能良好地反映其真实的黏弹特性, 使橡胶沥青具有较大的线黏弹性应变范围。

2. 1. 2 温度对橡胶沥青线黏弹性范围的影响

为确定橡胶沥青动态剪切流变试验中的应变控制范围, 对外掺剂量 20% 的 40, 60 目及 100 目不同粒径橡胶粉条件下制备的橡胶沥青进行 30 °C 和 60 °C 条件下的 0.1% ~ 100% 应变扫描试验, 三者选用的沥青膜厚度分别为 2, 1.5 mm 和 1 mm。试验结果如图 2 所示。

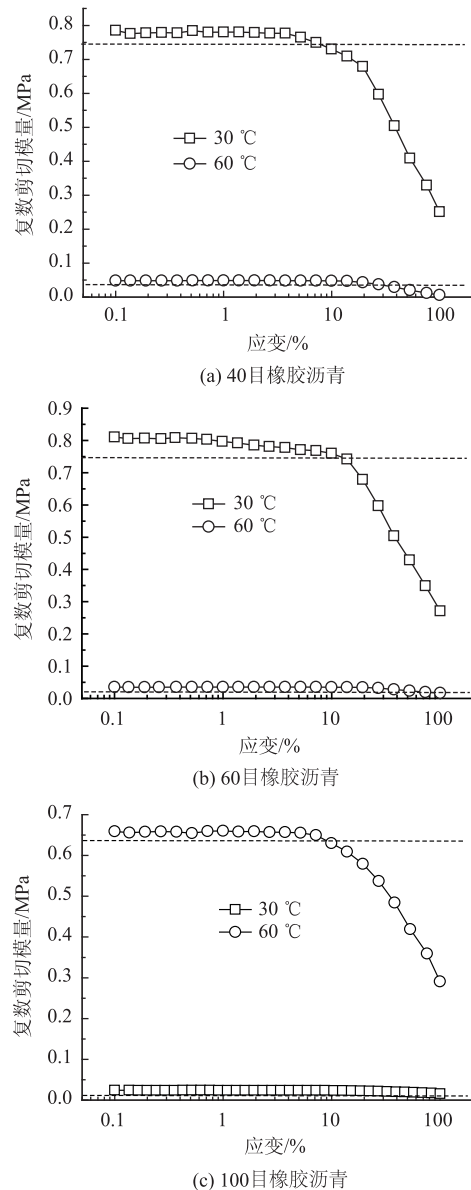


图 2 不同温度下的橡胶沥青应变扫描曲线

Fig. 2 Strain scan curves of rubber asphalt rubber powder

由图2可以看出,尽管采用不同的平行板厚度,但当采用沥青膜厚度为最大橡胶颗粒粒径的3倍以上时,3种不同粒径废旧轮胎橡胶粉制备的橡胶沥青30℃及60℃条件下的线黏弹性区间基本相同,这便证明当沥青膜厚度大于橡胶粉颗粒的3倍时其对橡胶沥青线黏弹性区间基本无影响。同时由不同橡胶粉细度的橡胶沥青30℃及60℃线性黏弹性应变范围可以看出,30℃条件下3种不同橡胶沥青均在12%~15%的区间内符合线黏弹性假设,而60℃条件下3种橡胶沥青线黏弹性约在20%~30%区间内符合线黏弹性假设,在较低的温度下橡胶沥青线黏弹性区间缩小可能是由于随着温度的降低沥青特性逐步向玻璃态转变导致的。同时由不同温度的应变扫描可以看出,当沥青膜厚度保持在橡胶粉粒径的3倍以上时,其在10%的应变条件下均符合线性黏弹性假设。

2.2 橡胶沥青结合料 DSR 试验平行板间隙的确定

ASTM D7175-08 中规定在测试沥青黏弹特性试验过程中试样中包含的颗粒材料粒径不宜大于试验过程中设定平行板间隙的1/4,因而在1mm平行板间隙条件下试验结果变异程度大且无法真实反映其黏弹性能。因而,本文采用表3中不同规格的4种胶粉进行橡胶沥青结合料制备,并对其进行变平行板间隙条件的温度扫描试验,其试验分组如表4所示。

表4 温度扫描试验平行板间隙

Tab.4 Gap of parallel plate for temperature scan test

胶粉编号	泰普克 70 [#]	80 目	60 目	40 目
试验平行板	0.5, 1,	1, 1.5	1, 1.5,	1.5, 2,
间隙/mm	1.5		2	2.5

对表4方案中的各组合条件下的橡胶沥青进行3组平行温度扫描试验,温度扫描区间58~82℃,温度间隔为4℃,通过试验结果确定不同平行板间隙对试验结果变异性及黏弹特性真实反映性的影响规律。

2.2.1 平行板间隙对复数剪切模量的影响

依照表4中试验分组进行温度扫描试验,其复数剪切模量平均值及变异系数如表5及表6所示。由表5及表6可以看出,不同平行板间隙对橡胶沥青复数剪切模量及试验结果变异程度有以下影响:

(1) 基质沥青及橡胶沥青复数剪切模量 G^* 均呈现先随平行板间隙增加随后逐渐平缓的变化趋势,这是因为较小的平行板间隙约束条件过于严苛导致沥青复数剪切模量不能反映其真实情况。基质沥青

复数剪切模量的变化幅度远小于橡胶沥青,这是由于橡胶沥青中存在较大的橡胶粉颗粒,过低的平行板间隙影响了颗粒的有效排列,从而导致试验复数剪切模量变小。

(2) 随着平行板间隙的增加,基质沥青及橡胶沥青的复数模量随平行板间隙达到一定程度而不再增加,这证明动态剪切流变试验中存在一个临界平行板间隙,在此间隙条件下能基本反映沥青的抗剪切能力。对于不同橡胶粉细度橡胶粉制备的橡胶沥青而言,1.5mm的平行板间隙便能较好地反映60目橡胶沥青的抗剪切能力,而相应的40目橡胶沥青可采用2mm平行板间隙。值得一提的是,在2.5mm平行板间隙条件的40目橡胶沥青试验过程中出现过异常试样,即当温度达到一定程度时模量迅速降低,试验结果与平行试样差距较大,这是因为过大的平行板间隙条件下橡胶沥青也有可能产生失稳导致沥青从侧面流出。

(3) 基质沥青由于其良好的均匀性,且复数剪切模量受平行板间隙影响极小,因此其变异系数一般介于0%~4%之间。而橡胶沥青试验数据变异程度对平行板间隙的反应极为敏感,如采用1mm条件下的60目橡胶沥青及1.5mm条件下的40目橡胶沥青变异系数便高达18%~46%,这显然是不利于试验的重现性。随着平行板间隙的增大,橡胶沥青变异系数同样呈现先迅速降低后趋于平缓的变化趋势,这是因为平行板间隙增大在减小约束条件对胶粉颗粒的影响,而档间隙增加到一定程度则不再具有进一步影响。目前,我国采用的胶粉一般为20~80目,采用2mm平行板间隙作为试验条件可将动态剪切流变试验中的变异水平有效的控制在5%以内,能有效确保橡胶沥青动态剪切流变试验的有效性。

2.2.2 平行板间隙对相位角的影响

相位角表征的黏弹性材料在应力作用下应变产生落后于应力的程度。在正弦波的外力作用下,当相位角为0°时,应力应变同步,被测物为完全弹性材料;当相位角为90°时,应变落后应力半个加载周期,被测物属于完全黏性材料。对沥青胶结料来说,在其测试参数条件相同的情况下,相位角越小越好。不同平行板间隙对相位角的影响规律如图3所示。由图3所示,基质沥青与橡胶沥青相位角随平行板间隙增加所呈现的变化规律存在差异,其相位角对平行板间隙的变化并不敏感,而橡胶沥青则体现较强的敏感性。从3种橡胶粉改性沥青的相位角变化曲线可以看出,随着平行板间隙的增大,橡胶沥青

的相位角敏感程度增强,体现为随温度的升高相位角变化幅度更大,这说明过小的平行板间隙限制了颗粒的移动,从而导致其相位角不敏感。同时从 60

目及 40 目橡胶沥青相位角变化规律可以看出,平行板间隙增加到一定程度时,橡胶沥青相位角的温度敏感性增加便不再明显。

表 5 温度扫描试验复数剪切模量试验平均值

Tab. 5 Average value of complex shear modulus in temperature scan test

沥青类型	不同温度下复数剪切模量 G^*/Pa						
	58/℃	62/℃	66/℃	70/℃	74/℃	78/℃	82/℃
基质沥青 (0.5 mm)	4 625.1	2 866.9	1 763.6	1 081.8	700.8	445.5	308.4
基质沥青 (1 mm)	5 174.3	3 174.9	1 992.5	1 267.1	779.4	516	341.3
基质沥青 (1.5 mm)	5 284	3 199.9	1 993.4	1 272.6	789.2	521.4	343.9
80 目橡胶沥青 (1 mm)	15 465.3	10 945	7 964.2	5 832.1	4 220.8	3 120.1	2 321.8
80 目橡胶沥青 (1.5 mm)	33 654.7	24 698	18 922.7	13 703.7	9 965.6	7 689.4	5 447.8
60 目橡胶沥青 (1 mm)	12 592	9 365.5	7 293.5	5 724.667	4 570.367	3 640.3	2 939.067
60 目橡胶沥青 (1.5 mm)	37 343.7	27 774	20 613.7	16 478	11 648.7	8 495.5	5 959.8
60 目橡胶沥青 (2 mm)	38 901.3	28 798.3	21 339.7	16 756.3	12 107.7	8 828.7	6 212.1
40 目橡胶沥青 (1.5 mm)	27 374	19 787.7	14 522.5	10 610	7 597.4	5 577.2	4 065.3
40 目橡胶沥青 (2 mm)	39 963	29 131	21 199	15 458	11 066	7 798.8	5 086.6
40 目橡胶沥青 (2.5 mm)	39 110	28 293.4	20 482.9	15 007.2	10 822.1	7 544.5	5 035

表 6 温度扫描试验复数剪切模量变异系数

Tab. 6 Variable coefficient of complex shear modulus in temperature scan test

沥青类型	不同温度下复数剪切模量变异系数/Pa						
	58/℃	62/℃	66/℃	70/℃	74/℃	78/℃	82/℃
基质沥青 (0.5 mm)	1.01	1.83	2.42	3.09	2.88	1.65	3.6
基质沥青 (1 mm)	2.18	2.02	1.91	1.42	2.37	1.54	2.67
基质沥青 (1.5 mm)	1.16	1.16	1.12	1.27	1.2	0.8	1.44
80 目橡胶沥青 (1 mm)	6.38	5.85	6.23	5.08	6.76	7.11	8.81
80 目橡胶沥青 (1.5 mm)	4.58	4.07	4.33	4.17	3.69	2.94	2.95
60 目橡胶沥青 (1 mm)	45.67	45.76	44.15	39.18	32.44	26.54	18.04
60 目橡胶沥青 (1.5 mm)	1.04	0.71	1.16	0.99	2.5	1.8	0.39
60 目橡胶沥青 (2 mm)	2.99	2.31	0.97	1.71	1.41	1.31	1.21
40 目橡胶沥青 (1.5 mm)	32.55	34.18	35.08	35.55	36.06	36.01	34.77
40 目橡胶沥青 (2 mm)	1.17	1.87	2.4	2.43	3.28	4.08	3.19
40 目橡胶沥青 (2.5 mm)	1.91	2.84	5.48	4.28	3.43	4.92	2.15

整体而言,结合平行板间隙对性能反映真实程度及变异程度的影响,可以认为对于掺入粒径 30 目橡胶粉的橡胶沥青而言平行板间隙宜取 2 mm 平行板间隙,采用 10% 应变控制模式下进行动态剪切流变试验是合理的。

3 橡胶沥青结合料相态结构变化规律研究

3.1 Han 曲线应用基础

对于黏弹性材料普遍存在应力松弛现象,应力-应变响应是相对滞后的。当材料处于线黏弹性区间,其应力-应变响应满足波兹曼 (Blotzmann) 叠加原理。1982 年, Han 基于此原理对 $\lg G'(\omega) \sim \lg G''(\omega)$ 关系进行了推导,二者的关系曲线也被称为 Han 曲线。建立的线性黏弹性经典理论认为当 ω 趋向于

0 时,频率末端区域动态黏弹性能满足以下公式:

$$G'(\omega) |_{\omega \rightarrow 0} = \omega^2 \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \tau^2 d\ln \tau = J_e^0 \eta_0^2 \omega^2, \quad (1)$$

$$G''(\omega) |_{\omega \rightarrow 0} = \omega \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \tau d\ln \tau = \eta_0^2 \omega, \quad (2)$$

式中, $H(\tau)$ 为松弛时间谱; $G'(\omega)$ 为储存模量; $G''(\omega)$ 为损失模量; τ 为松弛时间; ω 为频率; J_e^0 为稳态剪切柔量; η_0 为零剪切黏度。

由式 (1) 及式 (2) 便可得出稳态剪切柔量与零剪切黏度的计算公式:

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} G' = \lim_{\omega \rightarrow 0} G''/\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \tau d\ln \tau, \quad (3)$$

$$J_e^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} [G'(\omega) | / | G^*(i\omega) |^2] =$$

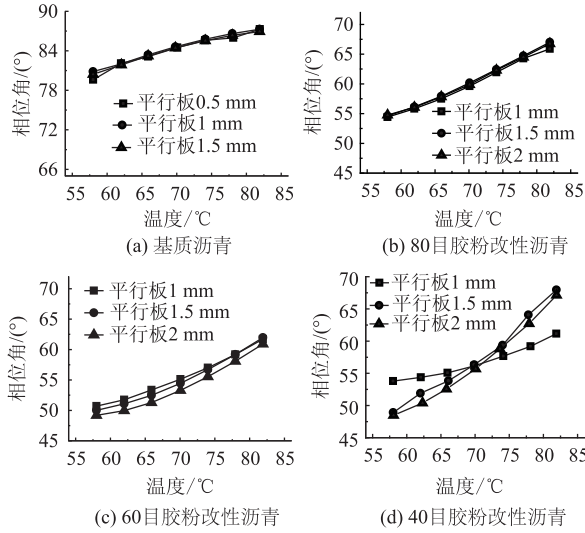


图3 基质沥青和不同目数橡胶沥青的相位角

Fig. 3 Phase angles of base asphalt and rubber asphalt with different meshes of rubber powder

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \tau^2 d \ln \tau / \left[\int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \tau d \ln \tau \right]^2. \quad (4)$$

由式 (3) 便可得到:

$$\lg G' = 2 \lg G'' + \lg J_e^0. \quad (5)$$

根据 Doi 及 Edwards 提出的管道模型, J_e^0 可以由平台模量 G_N^0 给出:

$$J_e^0 = 6 / (5 G_N^0). \quad (6)$$

将式 (6) 代入式 (5) 中, 得到适用于均相聚聚合物的黏弹函数关系:

$$\lg G' = 2 \lg G'' + \lg [6 / (5 G_N^0)]. \quad (7)$$

平台模量与温度及密度存在以下关系:

$$G_N^0 = \rho R T / M_c, \quad (8)$$

式中, ρ 为密度; R 为普适气体常数; M_c 为缠结分子量; T 为温度。

将式 (8) 代入式 (7) 中可得到:

$$\lg G' = 2 \lg G'' + \lg [6 M_c / (5 \rho R T)]. \quad (9)$$

同时, 根据 Rouse 模型, 得到类似的均相聚合物黏弹体系函数关系为:

$$\lg G' = 2 \lg G'' + \lg [5 M / (4 \rho R T)], \quad (10)$$

式中 M 为分子量。

由于密度与温度之间存在近乎反比例关系, 则 $\rho_1 T_1 \approx \rho_2 T_2$, 式 (13) 及式 (14) 表示 $\lg G'(\omega) \sim \lg G''(\omega)$ 关系曲线斜率为 2 且几乎不存在温度依赖性。

此外, 由式 (1) 和式 (2) 可以得到 $\lg G'(\omega) \sim \lg(\omega)$ 及 $\lg G''(\omega) \sim \lg(\omega)$ 同样呈显现关系, 其斜率分别为 2 和 1。其关系式如下:

$$\lg G' = 2 \lg \omega + \lg (J_e^0 \eta_0^2), \quad (11)$$

$$\lg G'' = \lg \omega + \lg \eta_0. \quad (12)$$

Han 及 Onogi 等人研究发现, 即使不满足 ω 趋向于 0 的先决条件, 在长时或末端区域, 柔性及缠结的均相聚合物体系仍然满足式 (11) 及式 (12)。

考虑分子量分散性, 对分子量采用正态分布及幂律表达形式, 修正式 (11) 可得:

$$\lg G' = 2 \lg G'' + \lg [6 / (5 G_N^0)] + 3.4 \lg (M_z / M_1). \quad (13)$$

从上式可以看出分子量的多分散性并不会影响 $\lg G'(\omega) \sim \lg G''(\omega)$ 曲线的斜率。

Han 曲线最开始时基于均相聚合物分子黏弹性理论建立, 但随后 Han 根据分子理论计算后发现, 对于多分散聚合物存在如下关系式:

$$\lg G' = x \lg G'' + (1 - x) \lg (8 G_N^0 / \pi^2), \quad (14)$$

这说明当多相聚合物在线黏弹性区间内 Han 曲线的斜率小于 2, 当 Han 曲线斜率越接近 2 则代表其越接近均相聚合物, 即聚合物共混体系相容性更好。

多相聚合物与均相聚合物在 Han 曲线上存在明显的差异性, 即均相聚合物 $\lg G'(\omega) \sim \lg G''(\omega)$ 关系曲线不存在温度依赖性, 而多相聚合物则存在显著的温度依赖性, 而这种温度依赖性良好的解释了聚合物的相态变化情况, 即当 Han 曲线出现温度依赖性时的临界温度 (即显著的平台区出现的温度) 便为相分离温度。

Han 曲线广泛应用于高聚物相态结构的相关研究中, 近年来, 也逐步应用于改性沥青及沥青胶浆的相态结构研究中。橡胶沥青由于其本身在热力学性质上与沥青具有较大差异, 属于典型的非均相聚合物共混物, 而橡胶粉掺量一般较大, 可定义为填充型聚合物共混物, 因此本文采用 Han 曲线分析其相态结构及黏弹性能变化情况。

3.2 温度对橡胶沥青结合料相分离的影响

对 SBS 改性沥青及由胶粉掺量为外掺 20% 的 4 种不同细度 (40, 60, 80 目及 100 目) 橡胶粉制备的改性沥青进行 30 ~ 90 °C 为温度区间的频率扫描试验, 扫描频率采用 0.001 ~ 100 Hz, 根据试验结果得到的 Han 曲线如图 4 ~ 图 5 所示。由图 4 ~ 图 5 可以看出, 不同改性沥青 Han 曲线具有以下变化规律:

(1) 填充型的橡胶沥青相态结构与 SBS 改性沥青 Han 曲线温度依赖性具有显著差异, 相态结构的变化也基本呈相反的发展趋势。当温度达到相分离临界温度后, SBS 改性沥青 Han 曲线斜率增大, 逐

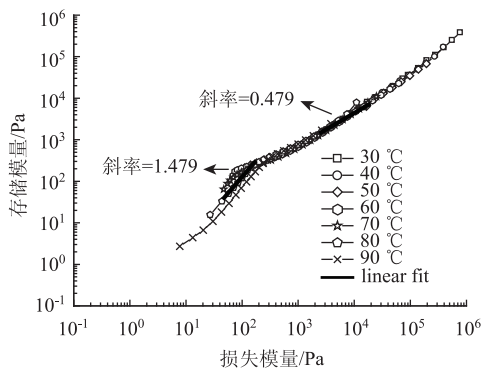


图 4 SBS 改性沥青 Han 曲线

Fig. 4 Han curve of SBS modified asphalt

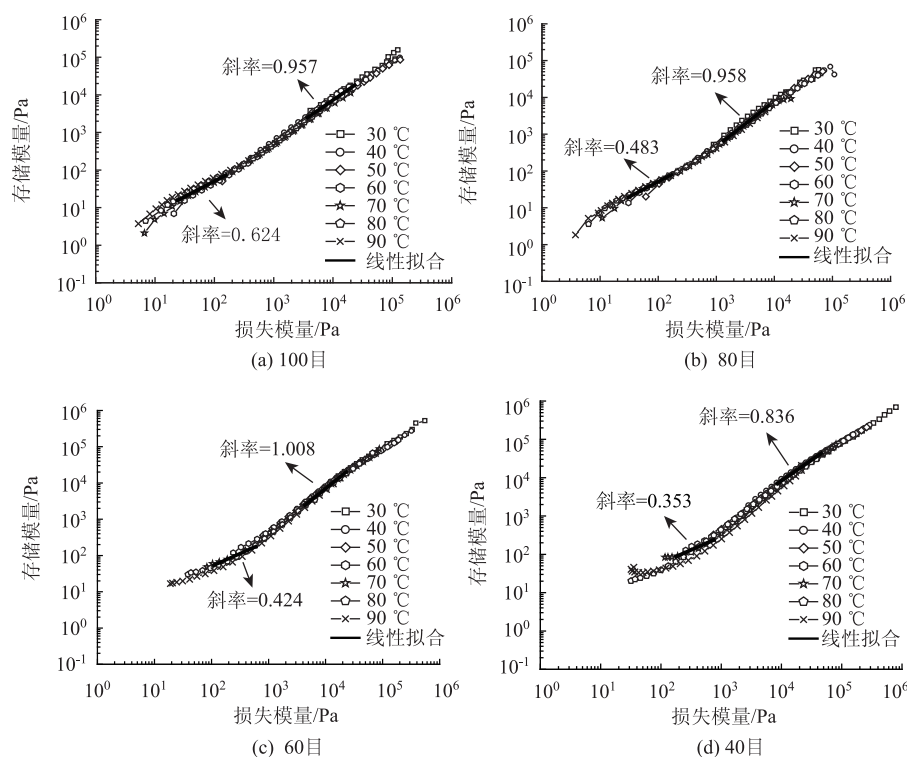


图 5 不同目数胶粉改性橡胶沥青的 Han 曲线

Fig. 5 Han curves of modified rubber asphalt with different meshes of rubber powder

(3) 橡胶沥青的相态结构变化与 SBS 改性沥青相态变化的规律完全相反, 橡胶沥青在 30 °C 左右时斜率均在 1 左右, 当温度升高至 60 °C 左右时斜率显著降低, 出现温度依赖性, 且随着温度的升高, 橡胶沥青 Han 曲线斜率持续下降呈现愈发典型的非均相特性。这有可能是因为橡胶颗粒随着温度的升高开始产生溶胀反应, 颗粒的膨胀导致其相互之间的间距减小, 最终橡胶颗粒逐步形成连续相, 橡胶沥青呈现分离较为严重海相。

(4) 从 30 °C Han 曲线斜率可以看出, 100, 80 目及 60 目橡胶沥青在该温度条件下的相溶程度并无显著差异, 其斜率均在 1 左右, 但 40 目胶粉斜率下

步向均相聚合物发展, 而橡胶沥青达到相分离临界温度后出现斜率显著减小, 非均相特性更为明显的变化趋势。

(2) 对于 SBS 改性沥青而言, 当温度增到 70 °C 时, Han 曲线斜率显著增大出现明显的温度依赖性, 且随着温度的增加斜率持续增大逐渐向均相聚合物转变。这是因为 SBS 改性沥青在 60 ~ 70 °C 发生了显著的相态变化, SBS 改性沥青形成网络结构, 最终随着温度的升高网络结构愈加稳定而向均相聚合物转变。

降至 0.836, 相容性一定程度降低。这便证明橡胶颗粒与沥青相溶存在临界尺寸, 当颗粒尺寸大于 30 ~ 40 目左右时便开始出现相容性显著降低的现象。

(5) 橡胶沥青的相分离温度有所不同, 对于 80, 60 目及 40 目橡胶沥青出现温度依赖性的临界温度为 60 °C, 其斜率分别为 0.483, 0.424 和 0.353, 但 100 目橡胶沥青 60 °C 时斜率为 0.624, 当其斜率下降至 0.4 左右时, 对应的相分离温度为 70 °C。而由各改性沥青相分离临界温度的 Han 曲线可以看出, 随着胶粉颗粒粒径的增加斜率逐渐减小, 即胶粉与沥青之间相溶程度变差。而这些现象的产生可能是由于胶粉颗粒越大则颗粒之间相互作用力越大, 而

颗粒越容易形成连续的海相,最终导致相分离现象的提前出现。

3.3 不同温度-频率谱条件下的剪切模量分析

储存模量 G' 指的是在交变正弦荷载作用下材料可存储和释放的能量,又称弹性模量。损失模量 G'' 可定量的描述交变正弦荷载作用下材料以内部摩擦为主要形式损失的能量。由上节公式可以得到 $\lg G'(\omega) \sim \lg(\omega)$ 及 $\lg G''(\omega) \sim \lg(\omega)$ 同样呈显线性关系,其斜率分别为 2 和 1。二者的斜率与均相

聚合物斜率的偏差程度对沥青相态结构变化程度具有良好的敏感性。SBS 改性沥青及 60 目橡胶沥青储存模量与损失模量关系曲线如图 6 ~ 图 8 所示。由图 6 ~ 图 8 可以看出,对于 SBS 改性沥青、60 目橡胶沥青及 40 目橡胶沥青,损失模量及储存模量均随温度的升高而逐渐减低,同时两者均随频率的升高而逐渐增高,这是因为在低频荷载作用条件下沥青应变不能得到及时恢复而产生的。

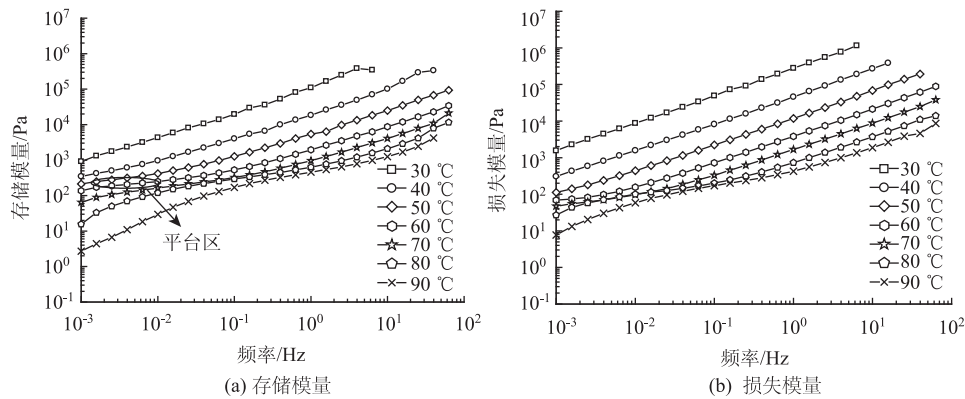


图 6 不同温度和频率下 SBS 改性沥青的剪切模量

Fig. 6 Shear moduli of SBS modified asphalt

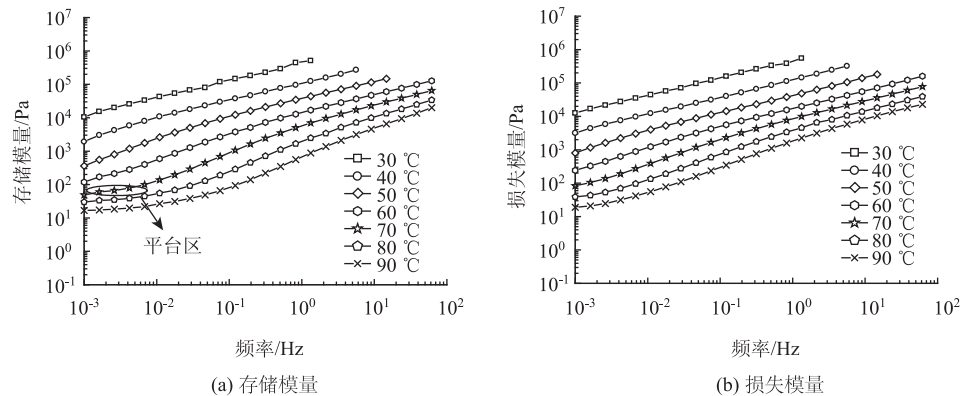


图 7 不同温度和频率下 60 目胶粉改性沥青的剪切模量

Fig. 7 Shear moduli of modified asphalt with 60 mesh rubber powder at different temperatures and frequencies

此外, $\lg G'(\omega) \sim \lg(\omega)$ 及 $\lg G''(\omega) \sim \lg(\omega)$ 曲线所显示的相分离情况与 $\lg G'(\omega) \sim \lg G''(\omega)$ Han 曲线所反映的情况是完全一致的,即 SBS 改性沥青相分离温度为 60 °C,而两种橡胶沥青的相分离温度均为 70 °C,而在 $\lg G'(\omega) \sim \lg(\omega)$ 曲线中相分离临界温度的平台区显示更为直观,平台区如图中所示。有利于其相态变化情况的有效判断。 $\lg G''(\omega) \sim \lg(\omega)$ 曲线中平台区不是特别明显,这是因为损失模量相对储存模量来说,对温度或频率的敏感性要

低一些。

在低温 (30 °C) 高频时,橡胶沥青的复数剪切模量会急剧增加,导致其 $\lg G'(\omega) \sim \lg(\omega)$ 及 $\lg G''(\omega) \sim \lg(\omega)$ 曲线斜率急剧增加。主要原因是橡胶沥青在较低温度 (30 °C) 高频时,对不均匀的聚合物来说,橡胶沥青中橡胶粉颗粒的存在,导致其测试的模量比理论偏大;另外在低温 (30 °C) 高频时,橡胶沥青更加接近玻璃态,其模量本身就很大,离散性也会一定程度增大。

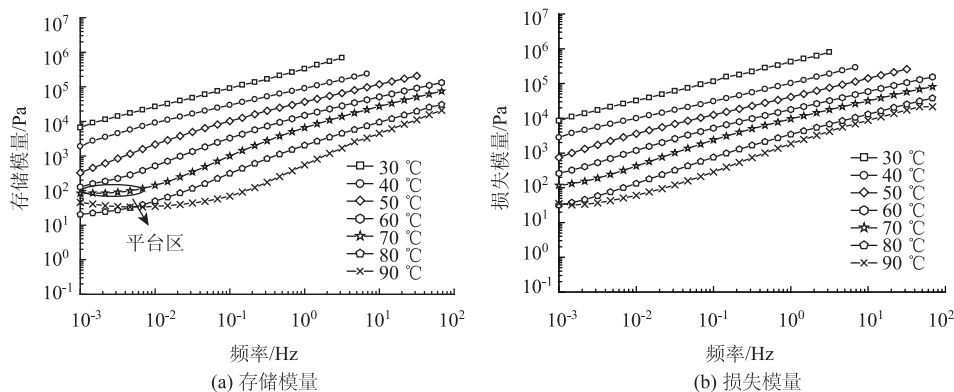


图8 不同温度和频率下40目胶粉改性沥青的剪切模量

Fig. 8 Shear moduli of modified asphalt with 40 mesh rubber powder at different temperatures and frequencies

4 结论

(1) 采用10%最大复数剪切模量作为橡胶沥青结合料动态剪切流变试验的应变控制条件能保证其结果符合线黏弹性假设,采用2 mm平行板间隙能充分保证试验结果的可重复性。

(2) 随着橡胶粉粒径的减小,高温条件下橡胶沥青结合料 Han 曲线斜率逐渐增大,100目细度橡胶粉改性沥青出现相分离温度为70℃,而40,60目及80目细度胶粉制备的改性沥青相分离温度为60℃,这证明降低橡胶粉细度可一定程度增强其与沥青的相容程度。

(3) 基于不同温度-频率谱条件下的存储模量曲线出现平台区的温度与 Han 曲线所反映的相分离温度一致。

参考文献:

References:

- [1] 王旭东,曾蔚,路凯,等.废旧胶粉用于筑路的技术研究,GY0424/2001—1006 [R].北京:交通运输部公路科学研究所,2004.
WANG Xu-dong, ZENG Wei, LU Kai, et al. Technical Research on Application of Waste Rubber Powders in Road Construction, GY0424/2001—1006 [R]. Beijing: Research Institute of Highway, Ministry of Transport, 2004.
- [2] 黄文元.轮胎橡胶粉改性沥青路用性能及应用研究 [D].上海:同济大学,2004.
HUANG Wen-yuan. Research on Pavement Performance and Application of Tire Rubber Powder Modified Asphalt [D]. Shanghai: Tongji University, 2004.
- [3] 杨毅文,袁浩,马涛.脱硫橡胶沥青溶胀原理及路用性能 [J].公路交通科技,2012,29(2):35—39.

- YANG Yi-wen, YUAN Hao, MA Tao. Swelling Principle and Pavement Performance of Desulfurized Rubber Asphalt [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2012, 29(2): 35—39.
- [4] 李廷刚,李金钟,李伟.橡胶沥青微观机理研究及其在公路工程应用 [J].公路交通科技,2011,28(1):25—30.
LI Ting-gang, LI Jin-zhong, LI Wei. Micro-mechanism Study and Road Engineering Application of Rubber Asphalt [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2011, 28(1): 25—30.
- [5] 张泽鹏,王钊.高温多雨地区橡胶沥青粘度技术指标的试验研究 [J].公路交通科技,2010,27(6):34—39.
ZHANG Ze-peng, WANG Zhao. Experimental Study of Viscosity Technical Specification of Rubber Asphalt in High Temperature and Rainy Regions [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2010, 27(6): 34—39.
- [6] 郭寅川,赵宾,申爱琴,等.基于正交设计法的橡胶沥青性能试验研究 [J].公路交通科技,2017,34(2):7—14.
GUO Yin-chuan, ZHAO Bin, SHEN Ai-qin, et al. Experimental Study on Performance of Rubber Asphalt Based on Orthogonal Design Method [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2017, 34(2): 7—14.
- [7] 何立平,申爱琴,谢成,等.橡胶沥青结合料性能正交试验 [J].长安大学学报:自然科学版,2014,34(1):7—12.
HE Li-ping, SHEN Ai-qin, XIE Cheng, et al. Orthogonal Test for Rubber Asphalt Properties [J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2014, 34(1): 7—12.

(下转第94页)

- and Implementation of Tension Testing and Parameter Estimation of Stay-cables [J]. China Civil Engineering Journal, 2005, 38 (3): 64-69.
- [13] 张清华, 冉志红, 卜一之, 等. 拉索非线性振动问题求解及参数识别方法研究 [J]. 土木工程学报, 2009, 42 (6): 86-91.
ZHANG Qing-hua, RAN Zhi-hong, BU Yi-zhi, et al. Theory and Parameter Estimation for Nonlinear Vibration of Cables [J]. China Civil Engineering Journal, 2009, 42 (6): 86-91.
- [14] KENNEDY J, EBERHART R C. Particle Swarm Optimization [C] //Proceedings of International Conference on Neural Networks. Piscataway, US: IEEE, 1995: 1942-1948.
- [15] CEBALLOS M A, PRATO C A. Determination of the Axial Force on Stay Cables Accounting for Their Bending Stiffness and Rotational End Restraints by Free Vibration Tests [J]. Journal of Sound and Vibration, 2008, 317 (1/2): 127-141.
- [16] 李宁, 孙德宝, 岑翼刚. 带变异算子的粒子群优化算法 [J]. 计算机工程与应用, 2004, 40 (17): 12-14.
LI Ning, SUN De-bao, CEN Yi-gang. Particle Swarm Optimization with Mutation Operator [J]. Computer Engineering and Applications, 2004, 40 (17): 12-14.
- [17] 王卓. 复杂边界条件下的桥梁索结构张力测试 [D]. 长沙: 湖南大学, 2012.
WANG Zhuo. Test on Cable Tension of Bridge Cable Structure under Complex Boundary Condition [D]. Changsha: Hunan University, 2012.
- [18] 伏晓宁. 斜拉桥拉索减振阻尼器对拉索索力测量的影响研究 [J]. 公路交通科技, 2008, 25 (5): 91-94.
FU Xiao-ning. Study of Cable Tension Measurement for Stay Cable Attached Damper [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2008, 25 (5): 91-94.
- [19] 吴晓, 赵均海, 黄志刚, 等. 考虑减振器弹性刚度时拉索张力的计算分析 [J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2015, 35 (3): 98-102.
WU Xiao, ZHAO Jun-hai, HUANG Zhi-gang, et al. Calculation and Analysis of Cable Tension Considering Elastic Stiffness of Oscillating Damper [J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2015, 35 (3): 98-102.
- [20] 庄瑞华. 拉索-多支撑系统索力识别研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2014.
ZHUANG Rui-hua. On Cable Force Identification of Cable Structure with Multiple Intermediate Supports [D]. Changsha: Hunan University, 2014.
- +++++
- (上接第18页)
- [8] YAO H, YOU Z P, LI L, et al. Rheological Properties and Chemical Analysis of Nanoclay and Carbon Microfiber Modified Asphalt with Fourier Transform Infrared Spectroscopy [J]. Construction and Building Materials, 2013, 38 (2): 327-337.
- [9] YAN K Z, XU H B, YOU L Y. Rheological Properties of Asphalt Modified by Waste Tire Rubber and Reclaimed Low Density Polyethylene [J]. Construction and Building Materials, 2015, 83: 143-149.
- [10] LIANG M, XIN X, FAN W Y, et al. Viscous Properties, Storage Stability and Their Relationship with Microstructure of Tire Scrap Rubber Modified Asphalt [J]. Construction and Building Materials, 2015, 74: 124-131.
- [11] BAI F, YANG X H, ZENG G W. A Stochastic Viscoelastic Constitutive Model and its Application to Crumb Rubber Modified Asphalt Mixtures [J]. Materials and Design, 2016, 89: 802-809.
- [12] AL-MANSOB R A, ISMAIL A, YUSOFF N I M, et al. Rheological Characteristics of Unaged and Aged Epoxidised Natural Rubber Modified Asphalt [J]. Construction and Building Materials, 2016, 102: 190-199.
- [13] VENUDHARAN V, BILIGIRI K P. Estimation of Phase Angle of Asphalt Mixtures using Resilient Modulus Test [J]. Construction and Building Materials, 2015, 82: 274-286.
- [14] RUAN Y H, DAVISON R R, GLOVER C J. The Effect of Long-term Oxidation on the Rheological Properties of Polymer Modified Asphalts [J]. Fuel, 2003, 82 (14): 1763-1773.
- [15] LIU H Y, CHEN Z J, WANG W, et al. Investigated of the Rheological Modification Mechanism of Crumb Rubber Modified Asphalt (CRMA) Containing TOR Additive [J]. Construction and Building Materials, 2014, 67: 225-233.
- [16] WEI J, LIU Z, ZHANG Y. Rheological Properties of Amorphous Poly Alpha Olefin (APAO) Modified Asphalt Binders [J]. Construction and Building Materials, 2013, 48 (19): 533-539.
- [17] YU R, FANG C, LIU P, et al. Storage Stability and Rheological Properties of Asphalt Modified with Waste Packaging Polyethylene and Organic Montmorillonite [J]. Applied Clay Science, 2015, 104 (104): 1-7.