

# 多聚磷酸改性沥青流变特性及改性机理

刘红瑛, 张振兴, 常 睿, 郝培文

(长安大学 道路结构与材料交通行业重点实验室, 陕西 西安 710064)

**摘要:** 采用动态剪切流变、重复蠕变和弯曲梁流变等试验分别对多聚磷酸改性沥青、聚合物改性沥青以及聚合物复配多聚磷酸改性沥青在高、低温状态下的流变特性进行了系统研究。结果表明,多聚磷酸能够改善基质沥青和聚合物改性沥青的高低温性能;多聚磷酸与苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)改性剂在改善沥青高温性能机制上存在明显不同,多聚磷酸的掺入显著增加了沥青的黏度,而对沥青的弹性变形恢复能力贡献较小,而 SBS 改性剂可大幅度提高沥青的弹性变形恢复能力。采用核磁共振(NMR)试验对多聚磷酸改性沥青的改性机理进行了初步分析,发现多聚磷酸与沥青发生了接枝、磷酸酯化和环化反应,从而改变了沥青的碳链结构和化学结构,宏观上使沥青变得更加黏稠。

**关键词:** 道路工程; 多聚磷酸; 改性沥青; 流变特性; 改性机理

中图分类号: U414

文献标志码: A

## Study on the Rheological Properties and Mechanism of Polyphosphoric Acid Modified Asphalt

LIU Hongying, ZHANG Zhenxing, CHANG Rui, HAO Peiwen

(Key Laboratory for Road Structure and Material of MOC, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

**Abstract:** Through dynamic shear rheological (DSR), repeated creep and recovery test (RCRT) and bending beam rheological (BBR) test, the rheological behavior of polyphosphoric acid (PPA) modified asphalt, polymer modified asphalt and polymer mixed PPA modified asphalt at different temperature were comprehensively studied. The results show that the PPA additive can improve performances of matrix asphalt and polymer modified asphalt at the high and low temperature. The modification mechanism had more different performance between PPA and SBS modified asphalt at high temperature, and PPA using can significantly increase the viscosity of asphalt, and PPA has less influence on the elastic

deformation recovery ability of asphalt, but SBS can greatly improve the elastic recovery of asphalt. The modification mechanism of PPA modified asphalt was analyzed by nuclear magnetic resonance (NMR) test, and the results show grafting, phosphating and cyclization reactions are happened between asphalt and PPA, which changes the carbon chain structure and chemical structure of asphalt, and asphalt become more viscosity.

**Key words:** road engineering; poly phosphoric acid; modified asphalt; rheological properties; modified mechanism

与传统的聚合物改性沥青相比,多聚磷酸(PPA)改性沥青具有成本低、工艺简单以及良好的路用性能等优势,其推广应用意义显著<sup>[1-4]</sup>。但是国内外 PPA 改性沥青研究时间相对较短,应用也不广泛<sup>[5-8]</sup>。

近年来相关学者相继开展了关于 PPA 改性沥青的研究。王云普等<sup>[9]</sup>对 PPA 复配丁苯橡胶(SBR)改性沥青进行了研究,分析了交联剂、增塑剂、制备工艺对沥青高温性能的影响;余文科<sup>[10]</sup>自制了 PPA 改性剂,对 PPA 改性沥青的路用性能、微观形态和改性机理进行了研究,结果表明,PPA 改善了沥青混合料的高温性能,对水稳定性和低温性能无显著影响;张恒龙等<sup>[11]</sup>采用动态剪切流变试验研究了 PPA 改性沥青的流变性能,结果表明 PPA 改性沥青复数模量增大,相位角减小,同时改善了沥青的热稳定性;文献<sup>[12-15]</sup>通过 PPA 复配 SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物)改性沥青高低温性能的研究表明,PPA 对 SBS 改性沥青的抗老化性能以及高温性能改善显著,但对其低温性能有一定的负面影响;目前对 PPA 改性沥青、聚合物改性沥青以及聚合物复配 PPA 改性沥青的高、低温状态下的流变特性缺乏系统的研究,对 PPA 改性沥青改性机理研究不深

收稿日期: 2016-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(51278060)

第一作者: 刘红瑛(1971—),女,副教授,硕士生导师,工学博士,主要研究方向为路面结构与材料。E-mail: gli71@gl.chd.edu.cn

通讯作者: 郝培文(1967—),男,教授,博士生导师,工学博士,主要研究方向为路面结构与材料。E-mail: gl02@chd.edu.cn

入,这些关键问题严重制约了 PPA 改性沥青在我国的应用和发展。

本文针对不同 PPA 复配 SBS 及 SBR 改性沥青等进行动态剪切试验(DSR)、重复蠕变恢复试验(RCRT)以及弯曲梁流变试验(BBR),分析不同改性沥青流变特性的差别,并与 SBS 以及 SBR 单一改性沥青进行对比研究。采用核磁共振(NMR)试验对基质沥青、PPA 改性沥青进行化学结构组成分析,探索 PPA 改性沥青的改性机理,为 PPA 改性沥青路面的

长期性能研究与施工控制提供参考。

## 1 试验材料与试验方案

### 1.1 原材料

采用 110%工业级 PPA,基质沥青为东明 70 号道路石油 A 级沥青,其技术指标如表 1 和表 2 所示,表 2 中,薄膜加热试验条件为 163 ℃, 5 h。

表 1 PPA 技术指标

Tab.1 Technical indexes of polyphosphoric acid

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 质量分数/%	25 ℃蒸汽压/Pa	表面张力/(N·cm <sup>-1</sup> )	比热容/(J·(g·℃) <sup>-1</sup> )	25 ℃密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	沸点/℃
79.3	2.66×10 <sup>-6</sup>	8×10 <sup>-4</sup>	1.487	1.964	420

表 2 东明 70 号沥青技术指标

Tab.2 Technical indexes of Dong Ming 70 # asphalt

试验项目	实测	要求
针入度(25 ℃,100 g,5 s)	68.2 (0.1 mm)	60~80 (0.1 mm)
延度(5 cm·min <sup>-1</sup> ,15 ℃)	>100 cm	≥100 cm
延度(5 cm·min <sup>-1</sup> ,10 ℃)	35 cm	≥25 cm
软化点(环球法)	53.2 ℃	≥46 ℃
闪点(COC)	287 ℃	≥260 ℃
含蜡量(蒸馏法)	1.6%	≤2.2%
密度(15 ℃)	1.006 g·cm <sup>-3</sup>	实测值
溶解度(三氯乙烯)	99.78%	≥99.5%
质量损失	0.46%	≤±0.8%
薄膜加热试验		
针入度比	63.5%	≥61%
延度(15 ℃)	31 cm	≥15 cm
延度(10 ℃)	8 cm	≥6 cm

### 1.2 PPA 改性沥青方案

PPA 的掺入质量分数一般都在 0~2%<sup>[16]</sup>。在 PPA 改性试验中,取中间值 1%。在 PPA 复配聚合物改性中,SBS 掺入质量分数定为 4.5%,SBR 掺入质量分数定为 2.5%。考虑到聚合物的加入对基质沥青的高低温性能有较好的改善,所以在复配改性中,PPA 的掺入质量分数降低为 0.75%。最终确定 6 种研究方案为基质沥青、基质沥青掺入质量分数为 1.0%的 PPA、基质沥青掺入质量分数为 4.5%的 SBS、基质沥青掺入质量分数为 3%的 SBS 以及质量分数为 0.75%的 PPA、基质沥青掺入质量分数为 2.5%的 SBR、基质沥青掺入质量分数为 2.5%的 SBR 以及质量分数为 0.75%的 PPA,分别编号为 A,B,C,D,E,F。

### 1.3 PPA 改性沥青制备工艺

沥青 B:将基质沥青加热至 150 ℃~160 ℃,然后加入 PPA,保持温度继续搅拌约 30 min,搅拌过程中会产生大量气泡,搅拌至气泡基本消失为止。

沥青 C 和沥青 E:基质沥青加热至 160~170

℃,加入 SBS 或 SBR,溶胀 10 min,保持温度不变,在高速剪切机下以 4 000 r·min<sup>-1</sup> 的速率剪切 60 min。

沥青 D 和沥青 F:将基质沥青加热至 160~170 ℃,加入 SBS 或 SBR,溶胀 10 min,保持温度不变,在高速剪切机下以 4 000 r·min<sup>-1</sup> 的速率剪切 30 min,然后加入 PPA 搅拌 10 min 后,继续剪切 30 min。

### 1.4 试验方法

采用不同的试验方法研究 6 种沥青在高、低温下的流变性质。高温流变性质研究采用了 DSR 和 RCRT,低温流变性质研究采用 BBR。并通过核磁共振(NMR)试验,从化学结构组成角度对 PPA 改性沥青的改性机理进行研究。

## 2 流变试验结果与分析

### 2.1 动态剪切流变试验结果及分析

原样沥青和短期老化(RTFOT)后沥青的复数剪切模量  $G^*$  和相位角  $\delta$  随温度的变化趋势如图 1 和图 2。

由图 1 和 2 可以看出,随着温度升高,6 种原样沥青和 RTFOT 后沥青的  $G^*$  逐渐减小,宏观上沥青的黏度逐渐变小。 $G^*$  的减小趋势随着温度升高而逐渐变缓,表明温度对  $G^*$  的影响逐渐变小。基质沥青、PPA 改性沥青、SBR 改性沥青和 SBR 复配 PPA 改性沥青的  $\delta$  随着温度升高逐渐增大,表明总阻力中的弹性分量越来越小,黏性分量越来越大,沥青的黏性越来越大,而 SBS 改性沥青和 SBS 复配 PPA 改性沥青的  $\delta$  明显小于其他 2 组,且变化较为复杂。

$G^*$ ,  $\delta$  与温度的关系符合式(1)和式(2)。

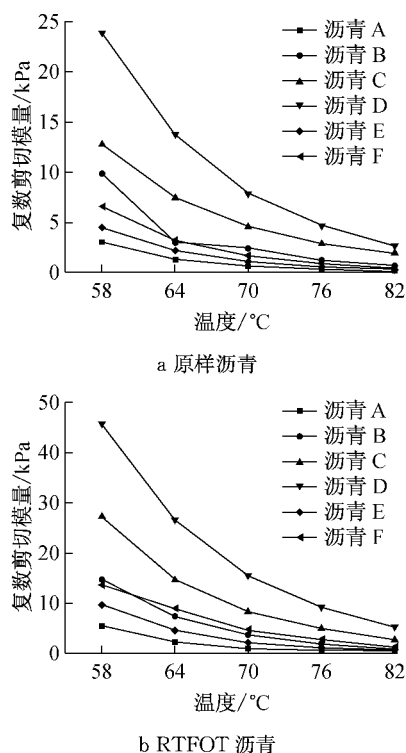


图1 沥青复数剪切模量随温度变化趋势

Fig.1 The change trend of complex shear modulus of asphalt with temperature

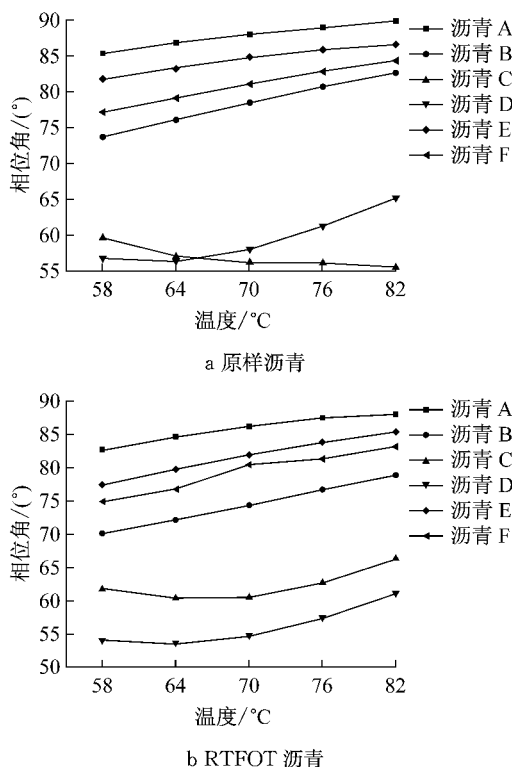


图2 沥青相位角随温度变化趋势

Fig.2 The change trend of phase angle of asphalt with temperature

$$\ln G^* = a \ln T + b \quad (1)$$

$$\delta = c \ln T + d \quad (2)$$

式中:  $a, c$  为参数, 表征了  $G^*$  和  $\delta$  随温度变化的敏感程度;  $b, d$  为回归系数. 式(1)及式(2)的回归系数及相关性如表3所示, 其中  $R_1$  为式(1)的回归相关性,  $R_2$  为式(2)的回归相关性.

由表3可知, 基质沥青、SBS和SBR改性沥青的  $|c|$  值明显小于PPA改性沥青、SBS复配PPA改性沥青和SBR复配PPA改性沥青, 表明PPA能够显著增大沥青  $\delta$  对温度的敏感性. 而5种改性沥青的  $|a|$  值无明显变化, 说明不同沥青  $G^*$  的温度的敏感性之间的差异较小.

表3 线性回归系数和相关性

Tab.3 Linear regression coefficient and correlation						
沥青类型	$a$	$b$	$R_1$	$c$	$d$	$R_2$
A	-9.435	39.510	0.992 66	12.943	33.000	0.997 83
B	-7.380	32.107	0.978 27	25.886	-31.420	0.999 74
C	-5.495	24.860	0.999 99	-10.799	102.754	0.883 65
D	-6.316	28.864	0.998 26	24.632	-44.885	0.876 29
E	-7.829	33.295	0.999 87	14.085	24.782	0.994 58
F	-7.679	33.090	0.999 57	21.006	-8.145	0.999 84

按照 Strategic Highway Research Program (SHRP) 规范要求对沥青的高温等级进行分级, 结果如表4.

表4 不同沥青短期老化前后高温性能分级

Tab.4 PG high temperature classification of different asphalt around RTFOT					
沥青类型	原样沥青	RTFOT 沥青	沥青类型	原样沥青	RTFOT 沥青
A	64	64	D	82	82
B	76	70	E	70	70
C	82	82	F	70	76

由表4可知, 掺入质量分数1%PPA可以将基质沥青以及RTFOT后的基质沥青性能等级(PG)由64℃提高至76℃和70℃, RTFOT前后, SBS和SBS复配PPA改性沥青性能等级(PG)均为82℃, 而SBR和SBR复配PPA改性沥青性能等级(PG)为70℃, 说明SBS对沥青的高温性能改善效果最好, 而PPA对沥青的高温改善效果优于SBR.

## 2.2 重复蠕变恢复试验

### 2.2.1 试验原理

试验在DSR上进行, 采用直径为25 mm的平板, 板间隙1 mm. 加卸载组合模式为加载1 s、卸载9 s、重复100次循环. 试验温度为60℃, 应力水平为3 200 Pa.

### 2.2.2 加载次数对试验结果的影响分析

根据SHRP新的PG高温分级方法, 选取第1,

25,50,75,100 次循环沥青的总应变  $\gamma_L$  和残留应变  $\gamma_P$  进行研究,如表 5 所示。

由表 5 可以看出,在不同加载次数下,基质沥青  $\gamma_L$  和  $\gamma_P$  明显大于 PPA 改性沥青,表明 PPA 能增大沥青的高温抗变形能力。SBS 改性沥青的  $\gamma_L$  是 SBS 复配 PPA 改性沥青的 2 倍左右,说明在受力状态下,SBS 复配 PPA 改性沥青的高温抗变形性能优于 SBS 改性沥青,但 SBS 改性沥青的  $\gamma_P$  小于 SBS 复配 PPA 改性沥青(除第 1 次),这主要是 SBS 独特的延迟弹性变形特性的表现。SBR 改性沥青的变形较基质沥青又稍稍减小,但并不明显,而复配 PPA 后,则有了显著减小,这说明 PPA 的确能够增强沥青的高温抗变形能力。

表 5 不同加载次数下的总应变和残留应变

Tab.5 Total strain and residual strain under different loading times %

沥青类型	加载 1 次		加载 25 次		加载 50 次		加载 75 次		加载 100 次	
	$\gamma_L$	$\gamma_P$	$\gamma_L$	$\gamma_P$	$\gamma_L$	$\gamma_P$	$\gamma_L$	$\gamma_P$	$\gamma_L$	$\gamma_P$
A	1 120	1 111	1 131	1 125	1 127	1 120	1 124	1 113	1 118	1 115
B	341	306	350	316	353	319	352	317	356	322
C	242	115	237	58	239	50	237	48	238	48
D	122	78	121	66	122	66	121	66	121	68
E	926	898	945	922	942	919	943	919	945	920
F	576	538	596	562	594	560	596	563	596	561

### 2.2.3 不同沥青蠕变恢复特性分析

根据加载次数与  $\gamma_P/\gamma_L$  的关系,选择第 50 次循

环的试验数据进行分析。图 3 是 3 组沥青的应变比-时间关系图。图 4 为不同沥青的变形恢复。

由图 3a 可知,PPA 改性沥青变形量明显小于基质沥青。从图 4 可知,基质沥青变形恢复率只有 0.73%,而 PPA 改性沥青则为 9.80%,比基质沥青提高了十几倍,这表明 PPA 能够增强沥青的变形恢复能力。

由图 3b 可知,SBS 改性沥青和 SBS 复配 PPA 改性沥青的变形恢复能力明显优于其他 2 组沥青,且 SBS 改性沥青的变形恢复速度大于 SBS 复配 PPA 改性沥青。在第 1 s 卸载瞬时,SBS 改性沥青的变形量几乎是 SBS 复配 PPA 改性沥青的 2 倍。但是在恢复阶段,大约在 7.5 s 时,2 种沥青变形量达到同一水平,之后 SBS 改性沥青的变形恢复继续发展,而 SBS 复配 PPA 改性沥青的变形恢复速度变慢。在 1 个加载循环结束后,SBS 改性沥青的变形恢复率高达 78.97%,SBS 复配 PPA 改性沥青的变形恢复率为 45.65%。由此可见,PPA 对于沥青高温抗变形能力的改善主要体现在增大了沥青的黏度,而 SBS 是自身强大的弹性变形恢复能力在发挥作用。

由图 3c 可知,SBR 复配 PPA 改性沥青的变形量明显小于 SBR 改性沥青,表明 PPA 能够增强 SBR 改性沥青的高温抗变形能力。由图 4 可知,卸载 9 s 后,SBR 改性沥青的变形恢复率只有 2.46%,SBR 复配 PPA 改性沥青变形恢复率为 5.60%,表明与 SBS 相比,SBR 的高温改性效果并不显著。

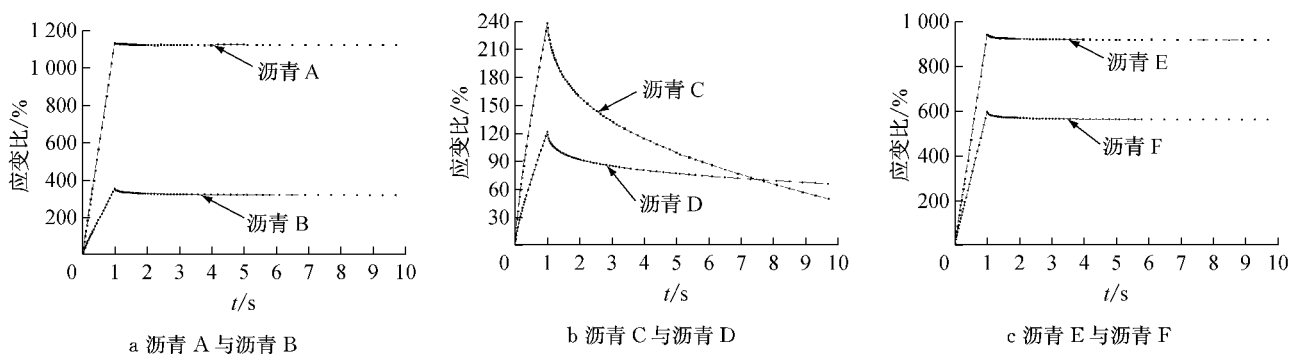


图 3 不同沥青蠕变应变比-时间关系

Fig.3 The relationship of strain-ratio and time of creep of recovery of different asphalt

### 2.3 弯曲梁流变试验

通过对 6 种原样沥青进行 BBR 试验,试验得到不同时间的蠕变劲度模量  $S(t)$ ,对  $S(t)$  与  $t$  取对数并进行拟合,如图 5 所示。由图 5 可以看出,沥青的劲度模量随着时间的增大而逐渐减小。基质沥青与 PPA 改性沥青、SBS 改性沥青与 SBS 复配 PPA 改性沥青在变形前期劲度模量大小区别比较明显,而

后曲线逐渐重叠,劲度达到同一水平,而 SBS 改性沥青与 SBS 复配 PPA 改性沥青曲线始终保持平行。综合来看,PPA 改性沥青小于基质沥青,SBS 复配 PPA 改性沥青小于 SBS 改性沥青,SBR 复配 PPA 改性沥青小于 SBR 改性沥青。由此可知,PPA 加入能够减小沥青的低温劲度模量,从而改善沥青的低温抗变形能力。

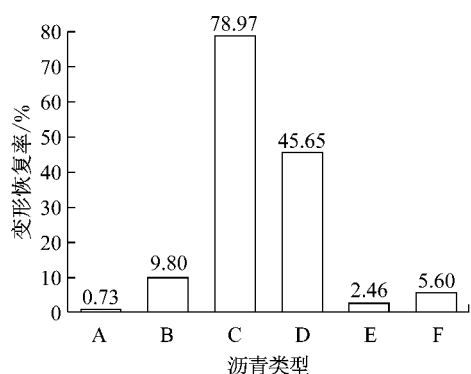


图 4 不同沥青的变形恢复率

Fig.4 Deformation recovery rate of different asphalt

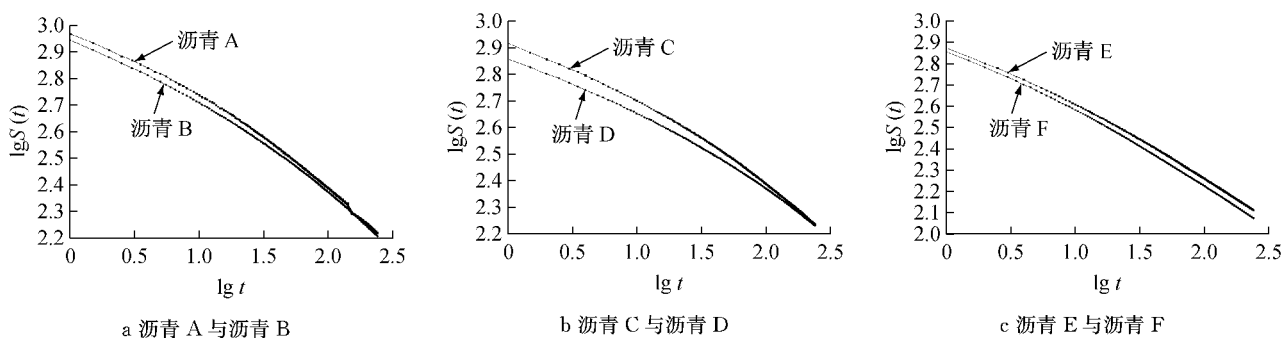


图 5 不同沥青劲度与时间的对数关系

Fig.5 Logarithmic relation of stiffness and time of different asphalt

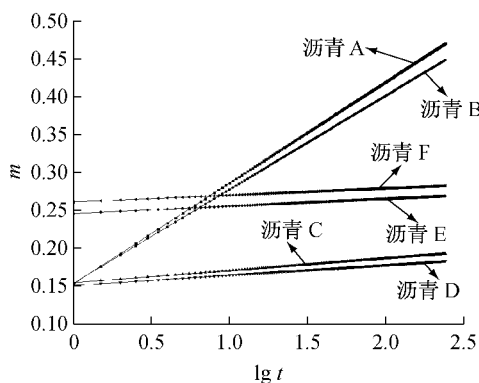


图 6 劲度变化率与时间对数的关系

Fig.6 The relation of stiffness change rate and logarithmic of time

响应能力强于 SBS. 所以, PPA 有助于改善沥青的低温变形能力, SBR 的低温改性效果优于 SBS.

按照 SHRP 规范要求对压力老化(PAV)后的沥青进行 BBR 试验, 结果如表 6 所示, 根据表 6 中不同沥青劲度模量和  $m$  值对沥青的低温等级进行分级, 得到不同沥青的 PG 分级结果.

由表 6 可知, 基质沥青、PPA 改性沥青和 SBS 类改性沥青低温等级都为  $-22^{\circ}\text{C}$ , SBR 类改性沥青低温等级为  $-28^{\circ}\text{C}$ , 表明 SBR 对沥青的低温性能有良好的改善作用, 但其对沥青的高温性能的改善不

荷载作用时沥青的劲度变化率( $m$ )与时间对数的关系如图 6 所示. 由图 6 可以看出,  $m$  值随着时间的增大而逐渐增大. 基质沥青和 PPA 改性沥青的  $m$  值在前期大于 SBS 改性沥青和 SBS 复配 PPA 改性沥青, 而小于 SBR 改性沥青和 SBR 复配 PPA 改性沥青, 但是基质沥青和 PPA 改性沥青的  $m$  值对时间的敏感性很强, 在后期  $m$  值比其他 4 种沥青大很多. 由此可知, 化学改性沥青与聚合物改性沥青的  $m$  值之间差异非常显著,  $m$  值可以视为沥青低温状态下劲度模量对变形的响应能力, PPA 改性沥青的响应能力强于聚合物改性, 在聚合物改性沥青中, SBR 的

如 PPA 和 SBS, 在高温方面, PPA 的改善作用优于 SBR 而不如 SBS.

表 6 不同沥青 BBR 试验结果及 PG 分级

Tab.6 Test results of BBR and PG classification of different asphalt

沥青类型	$-12^{\circ}\text{C}$		$-18^{\circ}\text{C}$		低温等级/ $^{\circ}\text{C}$	PG 等级/ $^{\circ}\text{C}$
	劲度模量/MPa	$m$	劲度模量/MPa	$m$		
A	191	0.426	409	0.264	$-22$	$64\sim 22$
B	182	0.387	420	0.251	$-22$	$76\sim 22$
C	168	0.374	392	0.243	$-22$	$82\sim 22$
D	175	0.382	399	0.251	$-22$	$82\sim 22$
E	137	0.365	282	0.302	$-28$	$70\sim 28$
F	155	0.371	291	0.321	$-28$	$70\sim 28$

### 3 PPA 改性沥青核磁共振试验分析

#### 3.1 试验简介

Bruker400M 核磁共振仪. 沥青溶剂为氘代氯仿( $\text{CDCl}_3$ ), PPA 溶剂为氘代水( $\text{D}_2\text{O}$ ). 标准参照物为四甲基硅烷(TMS). 专业 NMR 数据处理软件 MestReNova9.0<sup>[17]</sup>.

#### 3.2 试样制备方法

选用液体核磁测试方法. 试验采用沥青核磁共

振专用玻璃试管,其长 18 cm、直径 6 cm. 首先将沥青和改性剂溶于普通氯仿或氘代水配成饱和溶液,然后用滴定管将饱和溶液滴进试管中,约占试管的 1/3 左右. 用电吹风将溶剂挥发,管中仅剩下粉末状溶质. 再向试管中滴入氘代氯仿或氘代水,将溶质完全溶解,用电吹风烘干,得到沥青试样.

### 3.3 试验结果分析

#### 3.3.1 氢谱

不同类型基团 H 原子的化学相对位移( $f$ )如图 7 所示,基质沥青 $^1\text{H}$ 谱如图 8a,图 8a 中上端数字即为此处吸收峰的化学相对位移(单位是  $10^{-6}$ ,下文同),化学相对位移为 7.299 处为  $\text{CDCl}_3$  溶剂峰,除溶剂峰外,低场化学相对位移没有出现吸收峰,说明东明 70 号沥青芳香环上 H 原子很少. 化学相对位移为 2.580 左右有一较弱吸收峰包,此处对应着

$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ,  $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2$ ,  $\text{Ar}-\text{CH}_2$ . 化学相对位移为 1.298 和 0.923 处出现 2 个强吸收峰,分别是

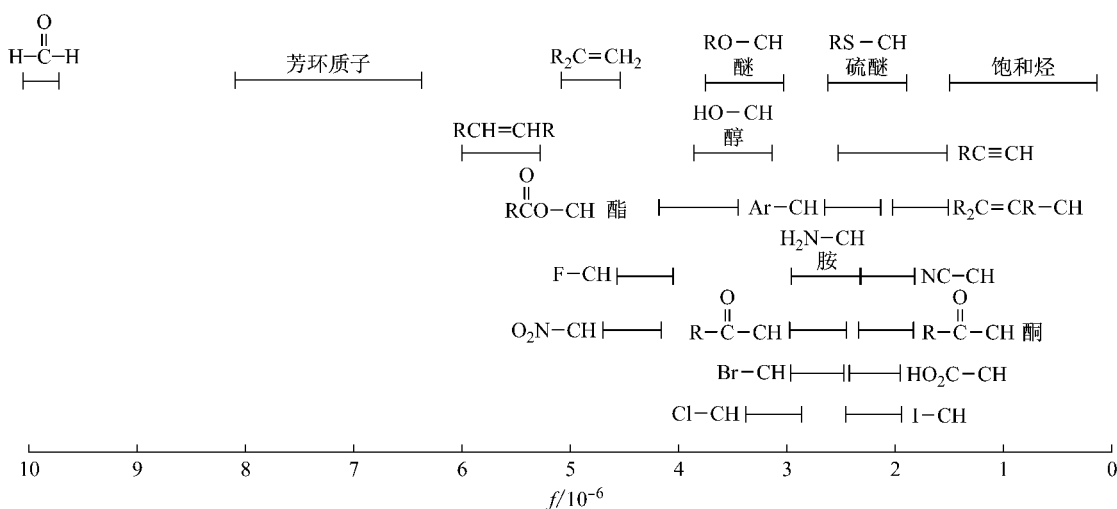


图 7 不同类型基团 H 原子的化学相对位移

Fig.7 The relative chemical shifts of H atoms with different types of groups

#### 3.3.2 碳谱

不同类型基团 C 原子的化学相对位移如图 9, 基质沥青 $^{13}\text{C}$ 谱如图 10. 按照不同 C 原子的类型, 沥青 $^{13}\text{C}$ 谱可以分为低场芳香碳区( $180\times 10^{-6}\sim 90\times 10^{-6}$ )和高场脂肪碳区( $70\times 10^{-6}\sim 4\times 10^{-6}$ )<sup>[18]</sup>. 由图 8a 可知,低场化学位移没有出现明显的吸收峰,结合基质沥青 $^1\text{H}$ 谱可知,东明 70 号沥青的芳香族化合物含量很少. 化学相对位移 77.35, 77.04 和 76.72 处的 3 个吸收峰是溶剂  $\text{CDCl}_3$  典型的三重裂解峰. 低场化学位移出现 4 个饱和族 C 原子吸收峰: 31.96 处为脂环烃上的碳; 29.74 处的强吸收峰为长

$\text{R}-\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2-\text{CH}_2$ . 由此可知,基质沥青化学结构主要是由开链的饱和烷烃和环烷烃组成,其次是一些烃基衍生物和化学键.

图 8b 为 PPA 的 $^1\text{H}$ 谱. 谱图中只有 1 个吸收峰,说明 PPA 中 H 原子的化学环境与  $\text{D}_2\text{O}$  完全相同,化学相对位移为 4.862,可知 PPA 的 H 原子所处基团为  $-\text{OH}$ . 由此可断定, $-\text{OH}$  和沥青中的某些官能团发生了化学反应.

图 8c 是改性前后沥青的 $^1\text{H}$ 谱对比图. 图中“5%PPA”表示在基质沥青中掺入质量分数为 5% 的 PPA,其他以此类推. 由图可知,PPA 掺量由 5% 增大到 20%,而 $^1\text{H}$ 谱上并没有出现新的吸收峰,在 4.862 处也没有出现 PPA $^1\text{H}$ 谱中的  $-\text{OH}$  吸收峰. 如果 PPA 和沥青没有发生化学反应,而仅仅是一个物理共混过程,那么大剂量 PPA 掺入后,在 4.862 处应该有吸收峰出现. 因此,PPA 中的  $-\text{OH}$  一定参与了化学反应.

链上的亚甲基碳( $-(\text{CH}_2)_n-$ )的吸收峰; 22.73 处为饱和烷基链上靠近链终端的亚甲基碳( $-\text{CH}_2-$ )吸收峰; 14.15 处为甲基( $-\text{CH}_3$ )吸收峰.

由以上分析可知,基质沥青的化学成分主要是以脂肪族和链状结构化合物组成,按照沥青组分划分则属于饱和成分,而沥青质等大分子芳香族化合物的含量相对很少. 这也可能是沥青大分子结构物无法被  $\text{CDCl}_3$  完全溶解有关.

图 11a 是基质和 10% PPA 改性沥青的低场脂肪碳区 $^{13}\text{C}$ 谱对比图,图 11b 是高场芳香碳区 $^{13}\text{C}$ 谱对比图. 由图 11a 可知,PPA 改性沥青 $^{13}\text{C}$ 谱出现了

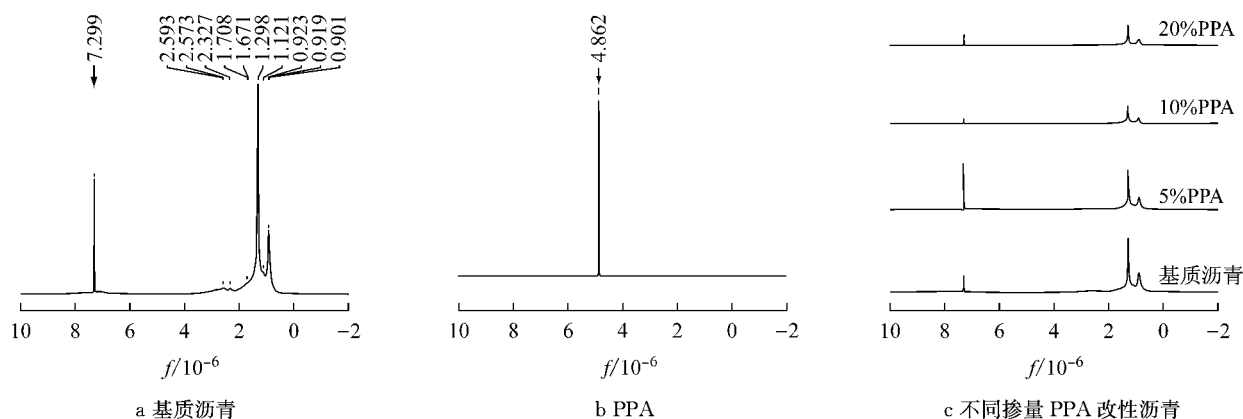
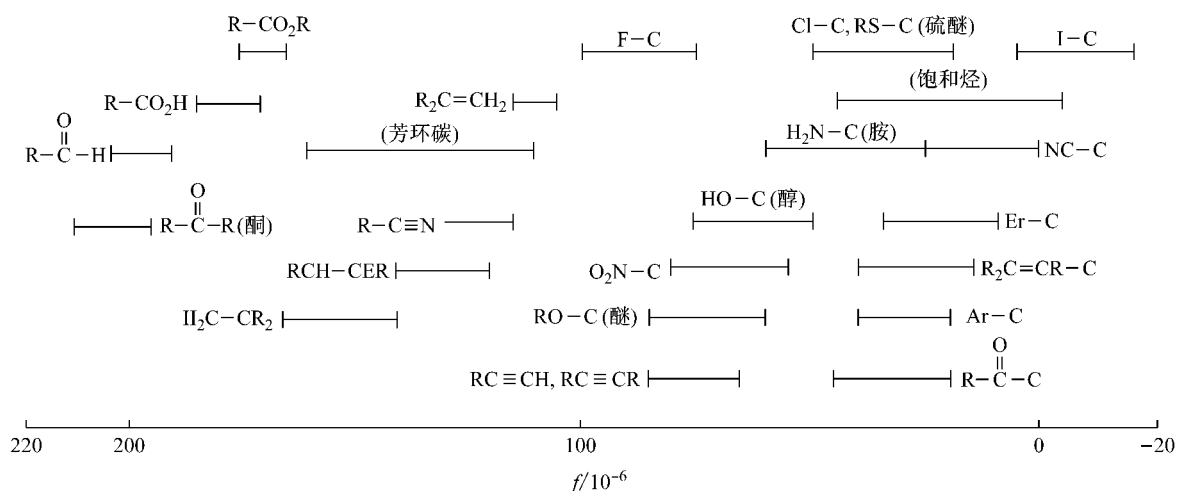
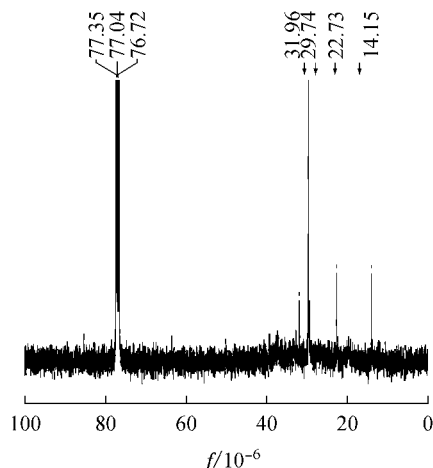
图 8 不同沥青<sup>1</sup>H 谱Fig.8 <sup>1</sup>H spectra of different asphalt

图 9 不同类型基团 C 原子的化学相对位移

Fig.9 Chemical shifts of C atoms with different types of groups

图 10 基质沥青<sup>13</sup>C 谱Fig.10 <sup>13</sup>C spectra of matrix asphalt

28.04, 27.15 和 19.80 三处微弱的吸收峰, 表明沥青中的轻组分碳链结构发生了变化, 使沥青的官能团更加丰富. 3 个吸收峰出现的位置对应着烷基侧链上的 C 原子以及醚类(C—O—C)、酯类(—COO—)化合物. 图 11b 可知, PPA 改性沥青高场( $150 \times 10^{-6} \sim$

$100 \times 10^{-6}$ ) 处出现一个宽大的峰包, 说明沥青中的大分子结构增多. 由此可知: PPA 的官能团—OH 可能与沥青中的醇类或酸类官能团发生了化学反应, 生成了醚类和酯类化合物, 碳链发生了环化和接枝现象, 使得沥青的化学结构更加复杂, 大分子物质增多. 沥青中的轻组分减少、重组分增多, 宏观上沥青变得更加黏稠, 物理性能发生显著变化. 综合<sup>31</sup>P 谱, 确定 P 原子的类型, 可以进一步研究 PPA 的改性机理.

### 3.3.3 磷谱

<sup>31</sup>P 的自旋量子数  $I = 1/2$ , 且天然丰度为 100%, 核磁信号是<sup>1</sup>H 的 6.7%, 是<sup>13</sup>C 的 377 倍. 图 12 是基质和 PPA 改性沥青的<sup>31</sup>P 谱对比图. 基质沥青<sup>31</sup>P 谱没有发现吸收峰, 说明基质沥青中没有 P 原子的存在. PPA 改性沥青<sup>31</sup>P 谱只出现了一个吸收峰, 说明 P 原子的存在类型只有 1 种. 根据化学相对位移 $-0.07$ 判断, P 原子在 PPA 和 PPA 改性沥青中的存在形式相同, 都是以正磷酸基的形式存在. 由

此可知,PPA 的官能团—OH 参与了化学反应.

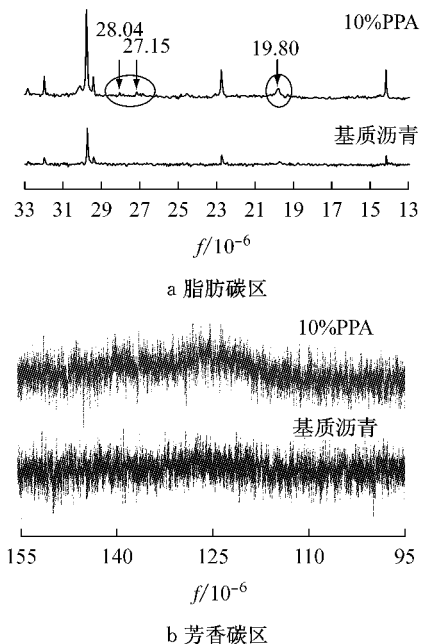


图 11 基质和 PPA 改性沥青不同区<sup>13</sup>C 谱

Fig. 11 <sup>13</sup>C spectra of different zones of matrix and PPA modified asphalt

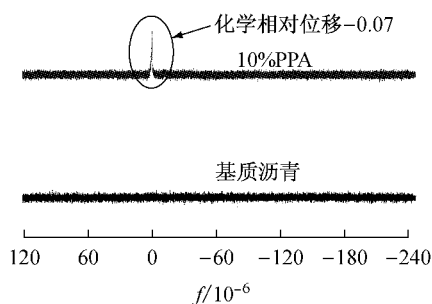


图 12 基质和 PPA 改性沥青<sup>31</sup>P 谱

Fig. 12 <sup>31</sup>P spectra of matrix and PPA modified asphalt

### 3.4 化学改性机理分析

PPA 改性机理包括:①PPA 的掺入促使沥青发生了长链或者长链侧链上的官能团接枝,使得碳链的长度加长,结构更加复杂,相应的分子量增大. ②在 PPA 的催化作用下,沥青中的官能基团与 PPA 中的弱酸基团—OH 发生了磷酸酯化反应,使得沥青分子结构复杂化. ③PPA 与沥青中的烃类衍生物发生了环化反应,沥青中以 P 原子为主的杂环结构化合物增多,沥青中的化学成分变得更加复杂.

上述 3 种可能的化学反应并不是单独发生的,而是两两结合或 3 种反应同时交错进行. 在接枝、磷酸酯化和环化反应的作用下,沥青的化学结构组成改变,重组分增大,而轻组分相应减少,宏观上表现为沥青的黏稠性增大,抗车辙因子( $G^*/\sin\delta$ )增大,从而 PPA 改善了基质沥青的高温抗剪切变形能力.

对于 PPA 复配 SBS 改性沥青,PPA 主要通过增大沥青中黏性成分而起到改性作用.

## 4 结语

(1)PPA 能够改善基质沥青的高温抗剪切变形能力,通过 SBS 复配 PPA 的改性方法能够取得比高掺量 SBS 改性沥青更好的高温性能,SBR 复配 PPA 改性沥青的高温性能比 SBR 单一改性沥青更优. 短期老化后沥青  $G^*$  增大, $\delta$  变小,沥青高温抗变形能力增强. SBS 改性沥青老化前后的相位角  $\delta$  随温度的变化趋势与其他沥青表现不同.

(2)PPA 的改性作用主要在于增大了沥青黏性的黏度,从而使沥青高温性能得到改善;而 SBS 改性主要是聚合物特有的弹性变形恢复能力改善了沥青的高温性能.

(3)在低温状态下,PPA 减小了基质沥青低温劲度模量,聚合物复配 PPA 改性沥青低温劲度模量小于聚合物单一改性,表明 PPA 在一定程度上可增强沥青的低温抗变形能力.

(4)NMR 试验表明,PPA 改性剂的一OH 基团与沥青发生了化学反应,改变了沥青的碳链结构,使得沥青中的大分子化学物成分增多. 通过<sup>1</sup>H 谱、<sup>13</sup>C 谱和<sup>31</sup>P 谱的综合分析,PPA 与沥青的化学反应主要是接枝、磷酸酯化和环化反应.

## 参考文献:

- [1] 付力强,王子灵,黄晓明,等. 多聚磷酸改性沥青的性能研究[J]. 公路交通科技,2008,5(2):16.  
FU Liqiang, WANG Ziling, HUANG Xiaoming, et al. Performance research of polyphosphoric acid modified asphalt[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2008,5(2):16.
- [2] 毛三鹏. 多聚磷酸在 SBS 改性沥青中的应用研究[J]. 石油沥青,2010,24(5):28.  
MAO Sanpeng. Research on polyphosphoric acid used in SBS modified asphalt[J]. Petroleum Asphalt, 2010,24(5):28.
- [3] Orange G, Dupuis D, Marin J V, et al. Chemical modification of bitumen through polyphosphoric acid: Properties-microstructure relationship [C] // 3rd Eurasphalt & Eurobitumen Congress. Vienna:[s. n.], 2004:733-745.
- [4] 黄凌辉. 多聚磷酸复合改性沥青技术性能及评价标准研究[D]. 西安:长安大学,2014.  
HUANG Linghui. Research on the technical characteristic and standards of polyphosphoric acid compound modified asphalt [D]. Xi'an: Chang'an University, 2014.
- [5] Edwards Y, Tasdemir Y, Isacsson U. Influence of commercial waxes and polyphosphoric acid on bitumen and asphalt concrete



- performance at low and medium temperatures[J]. *Materials and Structures*, 2010, 39(7):725.
- [6] Arnold T S, Needham S P, Youtcheff J S. Use of phosphoric acid as a modifier for hot-mix asphalt[C]// The 88th Annual Meeting of the Transportation Research Board Meeting. Washington D C:[s. n.], 2009:298-304.
- [7] Baumgardner G L, Masson J F. Polyphosphoric acid modified asphalt: Proposed mechanisms [C] // Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists. Long Beach:[s. n.], 2005:283-305.
- [8] Masson J F, Collins P, Woods J R, *et al.* Chemistry and effects of polyphosphoric acid on the microstructure, molecular mass, glass transition temperatures and performance grades of asphalts[J]. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, 2009(78):403.
- [9] 王云普,张峰. 多聚磷酸与 SBR 复配改性国产 90 号沥青的研究[J]. *石油沥青与化工*, 2007, 38(9):53.  
WANG Yunpu, ZHANG Feng. Study on 90 # road asphalt modified by polyphosphoric acid and SBR [J]. *Petroleum Processing And Petrochemicals*, 2007, 38(9):53.
- [10] 余文科. 多聚磷酸改性沥青的研究[D]. 重庆:重庆交通大学, 2011.  
YU Wenke. Study on modified asphalt with polyphosphoric acid [D]. Chongqing: Chongqing Jiaotong University, 2011.
- [11] 张恒龙,史才军,余建英,等. 多聚磷酸对不同沥青的改性及改性机理研究[J]. *建筑材料学报*, 2013, 16(2):255.  
ZHANG Henglong, SHI Caijun, YU Jianying, *et al.* Modification and its mechanism of different asphalts by polyphosphoric acid [J]. *Journal of Building Materials*, 2013, 16(2):255.
- [12] Sassan Aflaki, Nader Tabatabaee. Proposals for modification of Iranian bitumen to meet the climatic requirements of Iran[J]. *Construction & Building Materials*, 2009, 23(7):2131.
- [13] Guo S, Huang W, Long J, *et al.* Storage-stable modified asphalt composition and its preparation; US, US6713539[P]. 2004-03-30.
- [14] Daranga C, Clopotel C S, Mofolasayo A, *et al.* Storage stability and effect of mineral surface on polyphosphoric acid (PPA) modified asphalt binders[C]// Transportation Research Board 88th Annual Meeting. Washington D C:[s. n.], 2009:1-5.
- [15] 张峰,王云普. 多聚磷酸与丁苯橡胶复配改性沥青的性能[J]. *合成橡胶工业*, 2009, 32(1):62.  
ZHANG Feng, WANG Yunpu. Properties of asphalts modified with polyphosphoric acid/styrene-butadiene rubber[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2009, 32(1):62.
- [16] Darrell Fee, René Maldonado. Polyphosphoric acid modification of asphalt[J]. *Journal of the Transportation Research Record*, 2010(2179):49.
- [17] 王乃兴. 核磁共振谱学在有机化学中的应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2010.  
WANG Naixing. The application of nuclear magnetic resonance spectroscopy in organic chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [18] 张振兴. 多聚磷酸改性沥青技术性能及改性机理研究[D]. 西安:长安大学, 2015.  
ZHANG Zhenxing. Research on the technical characteristic and mechanism of polyphosphoric acid modified asphalt[D]. Xi'an: Chang'an University, 2015.
- (上接第 1879 页)
- [12] 周晓青. 机场道面平整度评价指标研究[D]. 上海:同济大学, 2006.  
ZHOU Xiaoqing. Research on evaluation index of airport pavement roughness[D]. Shanghai: Tongji University, 2006.
- [13] 蔡宛彤, 种小雷, 王海服, 等. 基于 ADAMS 的机场道面平整度评价方法[J]. *空军工程大学学报:自然科学版*, 2014, 15(1):15.  
CAI Wantong, ZHONG Xiaolei, WANG Haifu, *et al.* An evaluation method for roughness of airport pavement based on ADAMS[J]. *Journal of Air Force Engineering University: Natural Science Edition*, 2014, 15(1):15.
- [14] 梁磊, 顾强康, 刘国栋, 等. 基于 ADAMS 仿真确定飞机着陆道面动荷载[J]. *西南交通大学学报*, 2012, 47(3):502.  
LIANG Lei, GU Qiangkang, LIU Guodong, *et al.* Using ADAMS to assess dynamic load of pavement during aircraft landing[J]. *Journal of Southwest Jiaotong University*, 2012, 47(3):502.
- [15] 郑蓝. 大重载飞机起落架方案设计[D]. 南京:南京航空航天大学, 2009.  
ZHENG Lan. Conceptual design of heavy load aircraft landing gear [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2009.
- [16] 李伟. 大重载飞机起落架方案设计及动态性能分析[D]. 南京:南京航空航天大学, 2009.  
LI Wei. Conceptual design of landing gear and analysis of dynamic performance for heavy load aircraft [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2009.
- [17] 周晓青, 颜利, 孙立军. 国际平整度指数与路面功率谱密度相关关系研究及验证[J]. *土木工程学报*, 2007, 40(1):99.  
ZHOU Xiaoqing, YAN Li, SUN Lijun. Study and validation of relationship between international roughness index and power spectral density[J]. *China Civil Engineering Journal*, 2007, 40(1):99.
- [18] 吴庆雄, 陈宝春, 奚灵智. 路面平整度 PSD 和 IRI 评价方法比较[J]. *交通运输工程学报*, 2008, 8(1):36.  
WU Qingxiong, CHEN Baochun, XI Lingzhi. Comparison of PSD method and IRI method for road roughness evaluation[J]. *Journal of Traffic and Transportation Engineering*, 2008, 8(1):36.
- [19] Sayers M W, Gillespie T D. Guidelines for the conduct and calibration of road roughness measurements [J]. *Transportation Research Research*, 1984(5):49.
- [20] Du Z M, Ling J M, Zhao H D. Numerical expression of dynamic load generated by aircraft at varying IRI and velocities [C/CD] // 2015 Meeting of the Transportation Research Board. Washington D C: Transportation Research Board, 2015.
- [21] 吕耀志, 董倩, 胡春飞, 等. 跑道动荷载与国际平整度指数关系研究[J]. *中外公路*, 2013, 33(3):74.  
LV Yaozhi, DONG Qian, HU Chunfei, *et al.* Research on the relationship between runway dynamic loads and IRI[J]. *The Chinese and Foreign Road*, 2013, 33(3):74.