

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20161228.001

# 多聚磷酸改性沥青表面形态学与流变学特性

王岚, 任敏达, 李超\*

(内蒙古工业大学 土木工程学院, 呼和浩特 010040)

**摘要:** 为了研究多聚磷酸(PPA)改性沥青的宏观和微观性能, 基于表面形态学与流变学原理, 利用原子力显微镜(AFM)与动态剪切流变仪(DSR)对基质沥青、4%苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)改性沥青(SBS与基质沥青的质量比)和2%PPA改性沥青(PPA与基质沥青的质量比)进行研究。利用AFM测出三种沥青的形貌图与相位图, 发现: PPA改性沥青的蜜蜂结构尺寸略大于基质沥青与SBS改性沥青, PPA改性沥青的整体图像明亮度也大于基质沥青与SBS改性沥青。通过表面承载系数( $S_{bi}$ )与峰密度( $S_{ds}$ )分析得出, PPA改性沥青硬度较高, 且表面更为均一。利用DSR对上述三种沥青进行测试, 通过复数剪切模量( $G^*$ )、相位角( $\delta$ )和车辙因子( $G^*/\sin\delta$ )三个参数分析得出, PPA改性沥青具有更好的高温抗变形能力。

**关键词:** 多聚磷酸改性沥青; 表面形态学; 流变学; 原子力显微镜; 动态剪切流变仪

中图分类号: TB332; D414 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2017)09-2079-06

## Morphological and rheological property analysis of polyphosphoric acid modified asphalt

WANG Lan, REN Minda, LI Chao\*

(School of Civil Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010040, China)

**Abstract:** To get macro and micro-properties of polyphosphoric acid (PPA) modified asphalt, pure asphalt, 4 wt% styrene-butadiene-styrene blockcopolymer (SBS) modified asphalt and 2 wt% PPA modified asphalt were test by AFM and DSR based on morphology and rheology. The topography images and phase images of three types of asphalt were obtained from AFM, in which the size of “bee-like” structrue of PPA modified asphalt is a bit larger than that of pure asphalt asphalt and SBS modified asphalt, moreover, the whole image brightness of PPA modified asphalt is higher than that of pure asphalt and SBS modified asphalt. The PPA modified asphalt shows a stiffer and more uniform surface according to surface bearing index ( $S_{bi}$ ) and the density of summits ( $S_{ds}$ ) analysis. The complex shear modulus( $G^*$ ), phase angle( $\delta$ ) and rutting factor( $G^*/\sin\delta$ ) of three types of asphalt gotten from DSR indicate that PPA modified asphalt is better to resist the transformation from high temperature than the other two types of asphalt.

**Keywords:** polyphosphoric acid modified asphalt; morphology; rheology; atomic force microscopy; dynamic shear rheologica

沥青是一种多相异性的化合物, 由多种化学成分构成<sup>[1]</sup>, 尤其是经过高聚物改性后, 其结构与成分均会较基质沥青更为复杂, 总之, 沥青是由在自然界十分复杂的烃类化合物构成<sup>[2]</sup>。已有研究证实, 大量的空间变异存在于微观尺度当中<sup>[3]</sup>, 因此从分子和纳米等微观角度对沥青进行研究十分必要。

目前, 多聚磷酸(PPA)作为一种价格低廉的改性剂已成为国内外各研究人员争相研究的对象。Miknis等<sup>[4]</sup>对PPA改性沥青的长期路用性能进行研究, 结果表明PPA改性沥青有良好的高温稳定性与低温抗裂性。曹晓娟等<sup>[5]</sup>的研究发现, PPA在改善基质沥青的高温性能的同时对低温性能没有负面影响。动态剪切流变仪(DSR)作为研究沥青流变

收稿日期: 2016-10-14; 录用日期: 2016-11-29; 网络出版时间: 2016-12-28 11:18

网络出版地址: [www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20161228.1118.002.html](http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20161228.1118.002.html)

基金项目: 国家自然科学基金(11462018); 内蒙古交通科技项目(NJ-2014-21)

通讯作者: 李超, 学士, 讲师, 研究方向为道路工程材料 E-mail: li.chao.yspa@163.com

引用格式: 王岚, 任敏达, 李超. 多聚磷酸改性沥青表面形态学与流变学特性[J]. 复合材料学报, 2017, 34(9): 2079-2084.

WANG Lan, REN Minda, LI Chao. Morphological and rheological property analysis of polyphosphoric acid modified asphalt[J].

Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(9): 2079-2084 (in Chinese).

性能主要手段，其合理性与科学性已得多方证实。张恒龙等<sup>[6]</sup>指出，复数剪切模量( $G^*$ )、相位角( $\delta$ )和车辙因子( $G^*/\sin\delta$ )等可作为证明沥青好坏的标志。付力强等<sup>[7]</sup>通过 DSR 发现 PPA 的高温稳定性较基质沥青得到了极大的提高。

原子力显微镜(AFM)作为研究沥青表面形态的一种手段，其可靠性与科学性已得到多数学者证实。1986 年，Binnig 等<sup>[8]</sup>首次将 AFM 应用于石墨结构的观测。在他之后，AFM 被越来越广泛的应用于金属、生物和矿物等的研究观测中。Loeber 等<sup>[9]</sup>于 1996 年首次利用原子力显微镜发现了沥青中的蜜蜂结构。蜜蜂结构多被认为是由沥青含蜡部分中结晶后的蜡与不含蜡的部分相互作用，进而形成的明暗相间的结构<sup>[10]</sup>，同时其在图形中的密度也与沥青质息息相关<sup>[11]</sup>。易军艳等<sup>[12]</sup>利用 AFM 对四种沥青进行了测试，发现蜜蜂结构的面积比和个数与沥青表面粗糙度有非常强的线性关系，证明了蜂型结构特征的变化是导致沥青表面形貌变化的主要原因。Dourado 等和 Rebelo 等<sup>[13-14]</sup>利用 AFM 研究了 PPA 改性沥青，发现在沥青中掺入 PPA 能提高沥青的弹性模量与表观黏度。

目前，国内外对 PPA 改性沥青的研究多集中在其宏观特性，而忽略了其微观特性。本文利用 DSR 与 AFM 分别对 PPA 改性沥青的宏观流变特性与微观形态特性进行了研究，并结合上述两种宏观特性从更全面的角度阐述了 PPA 改性沥青的性能。

## 1 实验方案及试样制备

基质沥青采用盘锦 90# 沥青。质量比为 4% 的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)改性沥青，SBS 型号为热塑性丁苯橡胶 4303，线性。质量比为 2% 的 PPA 改性沥青，所用 PPA 为多聚磷酸(H6P4O13)，工业浓度 116%。

AFM 试件制备主要分为两种，即溶解旋转成型法与热成型法。据相关研究显示，热成型法能够反应更多的结构特点<sup>[15-16]</sup>。故本文在温度为 120℃ 的烘箱中加热至流淌，用吸管将沥青滴放于载玻片上，将载玻片放置于加热器上加热 5 min。一旦沥青形成液体，立即使用刮刀将其摊开形成沥青膜，再放置在加热器上 10 min 使其形成光滑、均匀的表面。之后放入 N<sub>2</sub> 保护箱中放置 24 h，使其均匀退火且保护其免受灰尘、杂质的污染以备试验。

采用本公司 CSPM4000 型号原子力显微镜(AFM)对制备的沥青试样进行测试，试验温度为室温，采用氮化硅探针对试样进行扫描成像，扫描模式采用轻敲模式，探针最大共振振幅 1.4 V，共振频率 260 kHz，参考点 0.8 V，扫描面积 15 μm × 15 μm，图像清晰度 512 × 512。

本实验采用 TA 公司生产的 Discovery HR-1 型动态剪切流变仪 DSR。试件制备如下：首先将少量沥青加热至熔融状态，将熔融态沥青浇在 DSR 模具内，待沥青冷却凝固后取出，放置于 DSR 上进行试验。扫描模式采用温度扫描，控制手段采用应力控制，试验温度范围为 28~82℃，温度步长为 6℃，荷载作用频率设置为 10 rad/s。

## 2 结果分析

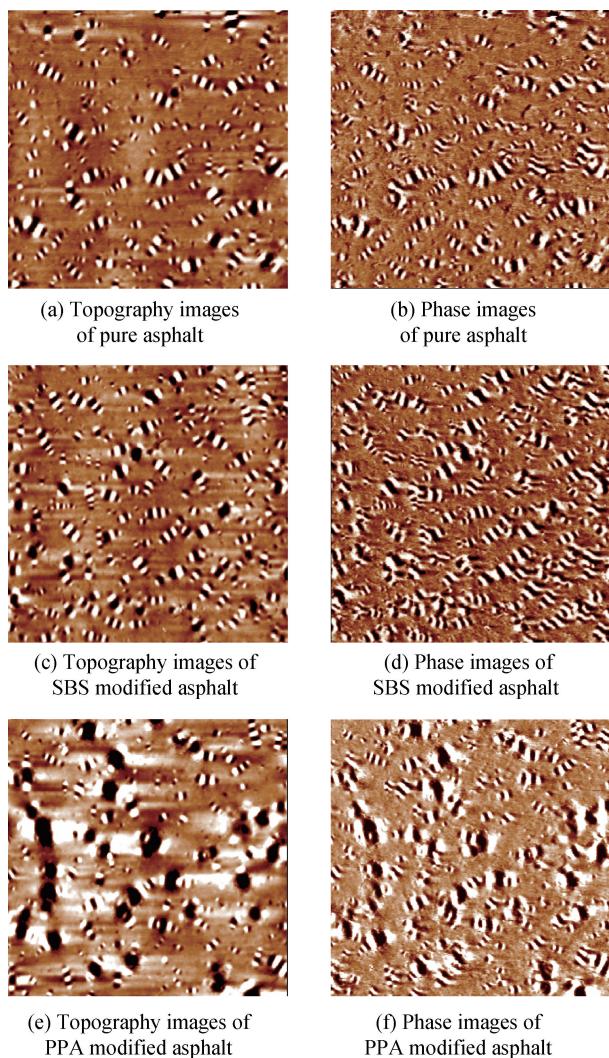
### 2.1 改性沥青 AFM 形貌

#### 2.1.1 形貌、相位图

基质沥青、PPA 改性沥青和 SBS 改性沥青三种试样的形貌与相位(图形尺寸为 15 μm × 15 μm)图像如图 1 所示。

对比图 1(a)~1(f) 三种沥青的形貌图和相位图，利用图像软件 Imager 可测出图中三种沥青的蜜蜂结构数量(数量为删除边缘蜜蜂结构与不完整蜜蜂结构后数量)与蜜蜂结构的峰间最大距离，结果如图 2 所示。

可以看出，PPA 改性沥青的蜜蜂结构数量与峰间最大距离均大于 SBS 改性沥青与基质沥青。据 Allen 等<sup>[17]</sup>的研究，蜜蜂结构的硬度要比其周围部分的硬度高 40%~50%。由图 1 可以发现，由于蜜蜂结构数量的增多与峰间最大距离的增大，PPA 改性沥青的硬度将高于 SBS 改性沥青与基质沥青。另外，PPA 改性沥青的整体图像明亮度也大于基质沥青与 SBS 改性沥青。而据 Loeber 等<sup>[18]</sup>研究结果发现，沥青相位图中明亮的部分代表较为坚硬的成分(沥青质)，而相对较暗的部分则代表较软的成分(软沥青质)。由于图 1(e) 明亮度的增大，沥青中坚硬成分将增多，即沥青中沥青质含量将增多，故 PPA 改性沥青的硬度要高于 SBS 改性沥青和基质沥青且高温抗变形能力将会提高。据张铭铭<sup>[19]</sup>研究表明，PPA 对沥青改性作用为化学改性且会促使沥青中的胶质向沥青质转化。图 2 为 SBS 和 PPA 改性沥青密蜂结构数量与峰间最大距离的关系。可以得出，PPA 与沥青的化学反应是导致蜜



(a) Topography images of pure asphalt

(b) Phase images of pure asphalt

(c) Topography images of SBS modified asphalt

(d) Phase images of SBS modified asphalt

(e) Topography images of PPA modified asphalt

(f) Phase images of PPA modified asphalt

图 1 基质沥青以及 SBS 和 PPA 改性沥青的 AFM 图像

Fig. 1 AFM images of pure asphalt, SBS modified asphalt and PPA modified asphalt

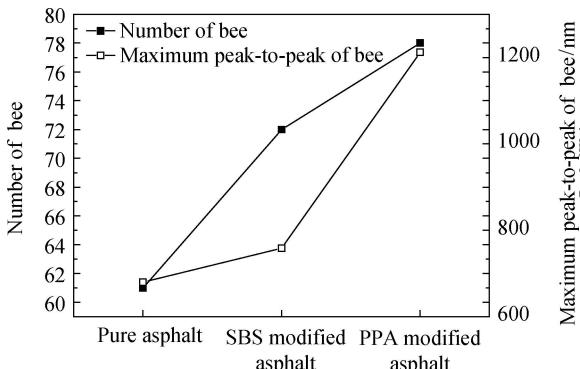


图 2 纯沥青及 SBS 和 PPA 改性沥青蜜蜂结构数量与峰间最大距离关系

Fig. 2 Number of "bee" and maximum peak-to-peak of "bee" of pure asphalt, SBS modified asphalt and PPA modified asphalt

蜂结构数量增多与峰间最大距离增大的原因, 而蜜蜂结构数量的增多与峰间最大距离的增大将促使 PPA 改性沥青硬度的增大。另一方面, PPA 与沥青发生化学反应将导致沥青中沥青质含量增加, 而沥青质含量的增加也能促使 PPA 改性沥青硬度的增大, 并且能够提高沥青的高温抗变形能力。

### 2.1.2 二维粗糙度

将图像分为  $M \times N$  个小正方形, 大多数二维粗糙度参数对于这样的划分计算都是普遍且有效的, 其中的功能参数用来表征试样表面承载能力与表面液体滞留能力的大小。这类参数均由图 3 所示的表面承载面积率曲线决定。该曲线以高度为标准将图像划分为峰区、谷区与核心区, 并给出了这三个区域占全图的比例。

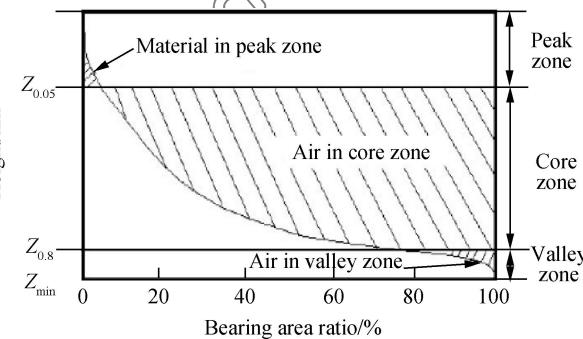


图 3 表面承载面积率曲线

Fig. 3 Bearing area ratio

表面承载系数  $S_{bi}$  定义为

$$S_{bi} = \frac{S_q}{Z_{0.05}} \quad (1)$$

式中,  $S_q$  是表面均方根粗糙度, 计算公式为

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l) - \mu]^2} \quad (2)$$

式中:  $M$ 、 $N$  为图像划分为小矩形的个数;  $\mu$  为平均高度;  $z(x_k, y_l)$  为图像中某一点高度。 $Z_{0.05}$  是表面最高峰到拥有 5% 承载面积高度峰的距离。其值越高说明材料表面具有更好的承载性能。

峰密度  $S_{ds}$  定义为每个区域内局部最大点的个数, 其计算公式如下:

$$S_{ds} = \frac{\text{Number of local maximums}}{(M-1)(N-1)\delta_x\delta_y} \quad (3)$$

式中: 分子为区域最高峰的个数;  $M$ 、 $N$  为图像划分为小矩形的个数。

图 4 为三种沥青的表面承载系数与峰密度关系曲线。可以看出, 表面承载系数大小顺序为: PPA

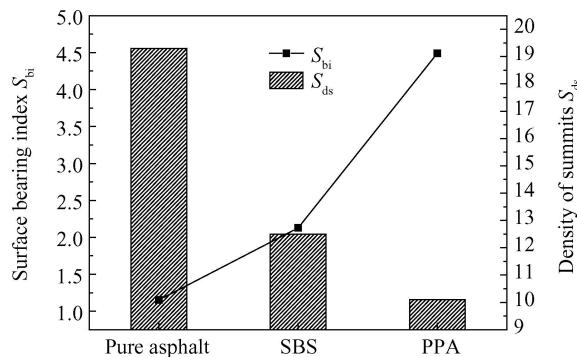


图4 基质沥青、SBS改性沥青以及PPA改性沥青的表面承载系数与峰密度关系

Fig. 4 Relational graph of  $S_{bi}$ 、 $S_{ds}$  for pure asphalt, SBS modified asphalt and PPA modified asphalt

>SBS>基质，表面承载能力越高，说明具有更高的硬度，即增多的沥青质，与相位图观察结果相符，间接说明添加PPA后高温性能得到改善。而峰密度关系为：PPA>SBS<基质，说明PPA改性沥青拥有比SBS与基质沥青更为均一的表面，升温将会十分均衡，改善了高温性能。

## 2.2 改性沥青性能与温度的相关性

图5~图7为三种沥青(频率为10 rad/s)DSR实验结果。

### 2.2.1 复数剪切模量

复数剪切模量 $G^*$ 被用来评价沥青结合料的抵抗变形的能力，其值越高，说明沥青抵抗变形的能力越大。

由图5中的 $G^*$ 与 $T$ 的关系曲线可以发现，在温度较低时PPA改性沥青的 $G^*$ 要大于SBS改性

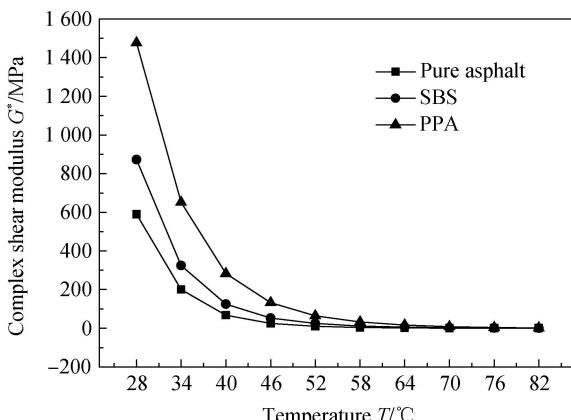


图5 基质沥青、SBS改性沥青以及PPA改性沥青的复数剪切模量 $G^*$ 与温度 $T$ 的关系曲线

Fig. 5 Relational graph of complex shear modulus  $G^*$  and temperature  $T$  for pure asphalt, SBS modified asphalt and PPA modified asphalt

沥青的 $G^*$ ，而SBS改性沥青的 $G^*$ 大于基质沥青的 $G^*$ ；随着温度的升高，三种沥青的 $G^*$ 均呈下降趋势，但PPA改性沥青的 $G^*$ 始终大于其余两个的 $G^*$ 。说明在沥青中添加PPA能够提高沥青的高温抗变形能力。

### 2.2.2 相位角

当沥青的复数剪切模量 $G^*$ 接近时，仅仅比较 $G^*$ 很难有强的说服力。相位角 $\delta$ 是用来表征沥青黏性与弹性比例的指标， $\delta$ 越小说明其弹性性能越好。

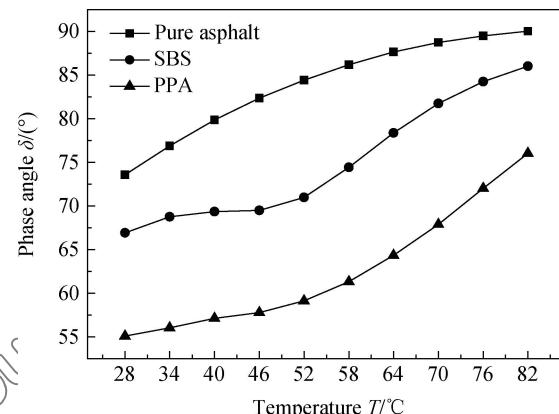


图6 基质沥青、SBS改性沥青以及PPA改性沥青的相位角 $\delta$ 与温度 $T$ 的关系曲线

Fig. 6 Relational graph of phase angle  $\delta$  and temperature  $T$  for pure asphalt, SBS modified asphalt and PPA modified asphalt

从图6中的 $\delta$ 与 $T$ 的关系曲线可以发现，基质沥青、SBS改性沥青和PPA改性沥青的 $\delta$ 总体趋势都是随着温度的升高而逐渐变大，说明三种沥青随着温度的升高均会发生一部分不可恢复的永久变形及弹性的减少和黏性的增大，但PPA改性沥青的 $\delta$ 始终都小于基质沥青和SBS改性沥青，说明在高温下PPA能够提高沥青的高温抗变形能力。

### 2.2.3 车辙因子

车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 被用来当作是评价沥青结合料高温稳定性的重要指标， $G^*/\sin\delta$ 越高说明沥青的高温稳定越好，抵抗车辙的能力越强。

从图7中的 $G^*/\sin\delta$ 与 $T$ 的关系曲线可以发现，三种沥青的车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 均会随温度的升高而减小，说明随着温度的升高，三种沥青抵抗车辙的能力即高温稳定性均会减弱，但PPA改性沥青的车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 始终都大于SBS改性沥青和基质沥青，表明在沥青中添加PPA可以提高沥青

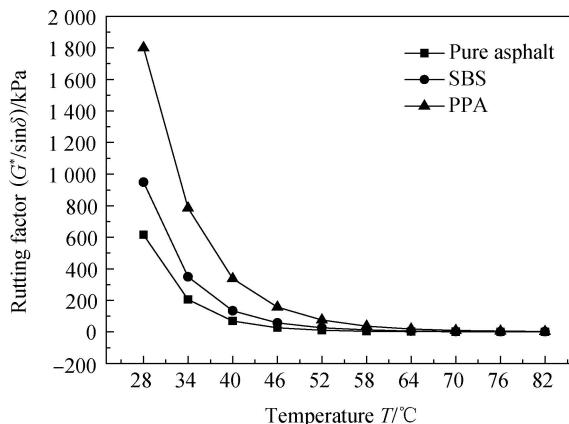
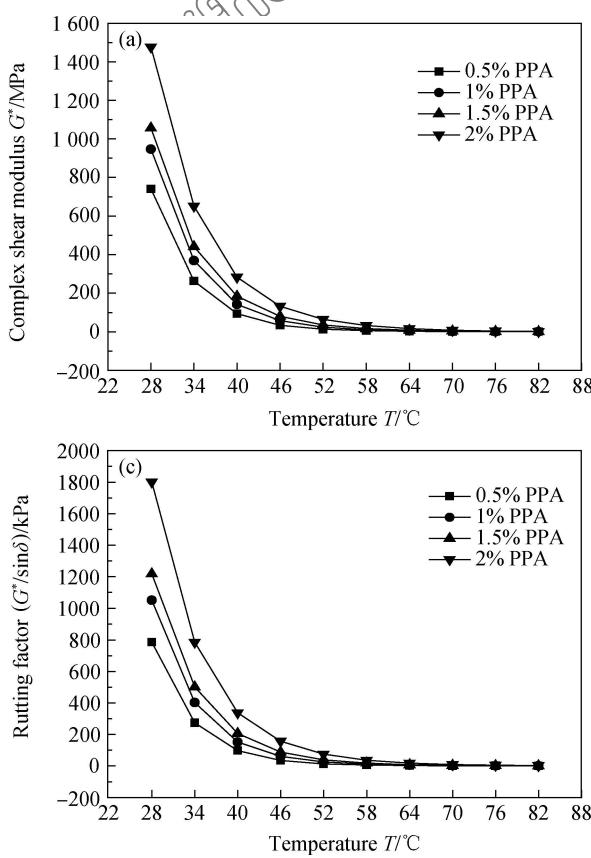


图 7 基质沥青、SBS 改性沥青以及 PPA 改性沥青的车辙因子  $G^*/\sin\delta$  与温度  $T$  的关系曲线  
Fig. 7 Relational graph of rutting factor  $G^*/\sin\delta$  and temperature  $T$  for pure asphalt, SBS modified asphalt and PPA modified asphalt



的抗车辙能力及高温抗变形能力。

### 3 相关性分析

图 8 为 PPA 掺量为 0.5%、1%、1.5% 与 2% 的 PPA 改性沥青, 动力学参数与微观形貌中蜜蜂结构数量的相关性。

对比图 8(a)~8(d) 可得出, 随着 PPA 掺量的增加, 蜜蜂结构数量增加, 复数模量  $G^*$  与车辙因子  $G^*/\sin\delta$  均增大, 而相位角  $\delta$  减小, 以微观角度考虑, 可以发现蜜蜂结构数量的增加将会影响  $G^*$ 、 $G^*/\sin\delta$  的增大以及  $\delta$  的减小。进而得出微观 AFM 试验与宏观 DSR 试验具有一定的相关性。

结合前文实验分析与结果, 微观 AFM 试验与宏观 DSR 试验均可证实: 相比 SBS 改性沥青和基质沥青, PPA 改性沥青的硬度和高温抗变形能力均有提高。

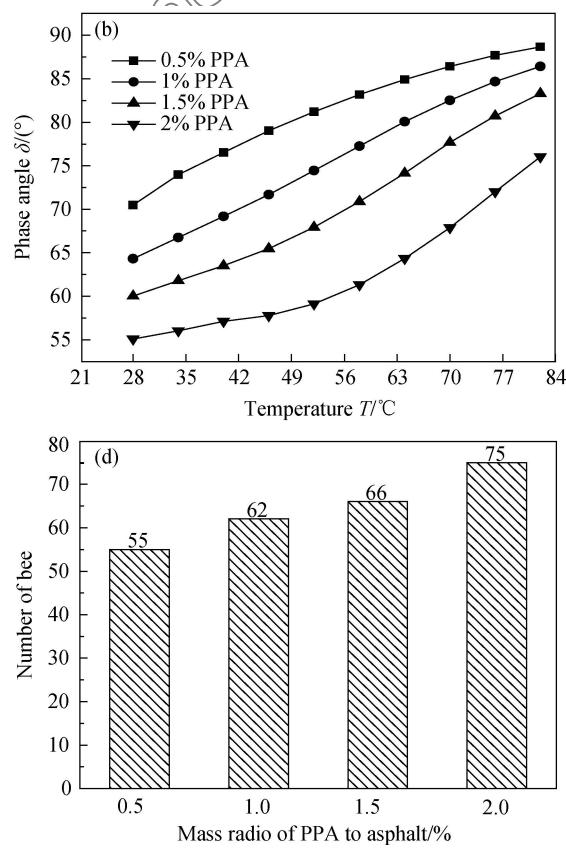


图 8 不同掺量的 PPA 改性沥青 AFM 与 DSR 测试结果  
Fig. 8 AFM and DSR test result of different mass ratio of PPA to asphalt

## 4 结 论

(1) 多聚磷酸(PPA)改性沥青的蜜蜂结构尺寸略大于基质沥青和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)改性沥青, 且多聚磷酸(PPA)改性沥青的整体图像明

亮度也大于基质沥青和 SBS 改性沥青。而相位图中明亮区域代表硬度较高的成分(沥青质), 说明掺入 PPA 于基质沥青中能够增加沥青质的含量, 即提高了高温抗变形能力。

(2) 通过对表面形态学参数表面承载系数( $S_{bi}$ )与峰密度( $S_{ds}$ )发现, PPA 改性沥青拥有较高的  $S_{bi}$  与较低的  $S_{ds}$ , 说明其表面承载能力更强且表面更均一, 升温更均衡, 其高温抗变形能力提高。

(3) 通过对三种沥青的复数剪切模量( $G^*$ )、相位角( $\delta$ )和车辙因子( $G^*/\sin\delta$ )发现, PPA 改性沥青具有较大的  $G^*$  和  $G^*/\sin\delta$  以及较小的  $\delta$ , 说明掺入 PPA 于基质沥青中能够提高其高温抗变形能力。

## 参考文献:

- [1] JÄGER A, LACKNER R, EISENMENGER-SHTTNER C H, et al. Identification of four material phases in bitumen by atomic force microscopy[J]. Road Materials & Pavement Design, 2004, 5(sup1): 9-24.
- [2] Asphalt Institute. The asphalt handbook[M]. Lexington: Asphalt Institute, 1989.
- [3] MASSON J F, LEBLOND V, MARGESON J. Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy[J]. Journal of Microscopy, 2006, 221(1): 17-29.
- [4] MIKNIS F P, PAULI A T, BEEMER A, et al. Use of NMR imaging to measure interfacial properties of asphalts[J]. Fuel, 2005, 84(9): 1041-1051.
- [5] 曹晓娟, 张振兴, 郝培文, 等. 多聚磷酸对沥青混合料高低温性能影响研究[J]. 武汉理工大学学报, 2014, 36(6): 47-53.  
CAO X J, ZHANG Z X, HAO W P, et al. Effect of polyphosphoric acid on the high-and-low temperature property of matrix asphalt mixture[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014, 36(6): 47-53 (in Chinese).
- [6] 张恒龙, 史才军, 余剑英, 等. 多聚磷酸改性沥青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): 255-260.  
ZHANG H L, SHI C J, YU J N, et al. Modification and its mechanism of different asphalts by polyphosphoric acid[J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(2): 255-260 (in Chinese).
- [7] 付力强, 王子灵, 黄晓明. 多聚磷酸改性沥青的性能研究[J]. 公路交通科技, 2008, 5(2): 16-19.
- [8] BINNIG G, QUATE C F. Atomic force microscope[J]. Physical Review Letters, 1986, 56(9): 930-933.
- [9] LOECKER L, SUTTON O, MOREL J, et al. New direct observation microscopy and atomic force microscopy[J]. Journal of Microscopy, 1996, 182(1): 32-39.
- [10] DAS P K, KRINGOS N, WALLQVIST V, et al. Micromechanical investigation of phase separation in bitumen by combining atomic force microscopy with differential scanning calorimetry results[J]. Road Materials & Pavement Design, 2013, 14(2): 25-37.
- [11] PAULI A T, BRANTHAVER J F, ROBERTSON R E, et al. Atomic force microscopy investigation of SHRP asphalts [J]. American Chemical Society Division of Petroleum Chemistry Preprints, 2001, 46(2): 110-114.
- [12] 易军艳, 庞晓奕, 姚冬冬, 等. 基于原子力显微镜技术的沥青与矿料表面粗糙度与黏附特性[J]. 复合材料学报, 2017, 34(5): 1111-1121.
- [13] YI J Y, PANG X Y, YAO D D, et al. Characterization of surface roughness and adhesive mechanism of asphalt and mineral aggregate based on atomic force microscopy method [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(5): 1111-1121 (in Chinese).
- [14] DOURADO E R, PIZZORNO B S, MOTTA L M, et al. Analysis of asphaltic binders modified with PPA by surface techniques[J]. Journal of Microscopy, 2014, 254 (3): 122-128.
- [15] REBELO L M, CAVALCANTE P N, SOUSA J S D, et al. Micromorphology and microrheology of modified bitumen by atomic force microscopy[J]. Road Materials & Pavement Design, 2014, 15(2): 300-311.
- [16] MASSON J F, LEBLOND V, MARGESON J, et al. Low-temperature bitumen stiffness and viscous paraffinic nano-and micro-domains by cryogenic AFM and PDM[J]. Journal of Microscopy, 2007, 227(3): 191-202.
- [17] ALLEN R G, LITTLE D N, BHASIN A. Structural characterization of micromechanical properties in asphalt using atomic force microscopy [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2012, 24(10): 1317-1327.
- [18] LOEBER L, SUTTON O, MOREL J, et al. New direct observations of asphalts and asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy[J]. Journal of Microscopy, 1996, 182(1): 32-39.
- [19] 张铭铭. 多聚磷酸改性沥青微观结构及技术性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2012.  
ZHANG M M. Reserch on the microstructrue and technical performance of polyphosphoric acid modified asphalt[D]. Xi'an: Chang'an University, 2012 (in Chinese).