

改性沥青

(工程高聚物材料)

改性沥青

- 为什么要沥青改性
- 沥青改性的目的
- 什么叫沥青改性
- 沥青改性的方法
- 改性沥青机理
- 改性沥青的生产

(一) 提高沥青流变性的途径

1. 高聚物类改性剂
2. 微填料类改性剂
3. 纤维类改性剂
4. 硫磷类改性剂

(二) 改善沥青与集料粘附性的途径

(三) 延长沥青耐久性的途径

高聚物 定义、特征、命名
分类、结构 及
主要产品材料介绍

为什么使用改性沥青



为什么要沥青改性

现代高等级公路的交通特点:

- 交通密度大
- 车辆轴载重
- 荷载作用间歇时间短
- 高速
- 渠化

特点造成: 高温出现车辙
(沥青路面) 低温产生裂缝
抗滑性衰降快
使用年限不长

为什么要沥青改性 (续)

六十年代起, 研究路面结构力学特性与使用寿命;

另外:

1993年起提出路面性能要求, 分为结构性使用性能和功能性使用性能

1. 对道路使用性能要求的逐年提高
2. 不断增加轴重的货运车辆 (轴重增加)
3. 货运车辆数量的日益增长 (数量增多)

而且这种趋势仍将继续

为使沥青路面:

高温不推

低温不裂

保证安全快速行车

延长使用年限



适应繁重的交通条件要求



高温



低温

显著改善沥青路面的**高低温**性能

为什么要沥青改性(续)

在沥青材料的技术性质方面：(必须)

1. 提高沥青的流变性能
2. 改善沥青与集料的黏附性
3. 延长沥青的耐久性

才能适应现代交通的要求

指掺加橡胶、树脂、
高分子聚合物、磨细
的橡胶粉或其它填料
等外掺剂(改性剂)

改性沥青 (Modified asphalt)

是采用各种措施
使沥青的**性能**得到改善的沥青。

改性剂是指在沥青中
加入天然的或人工的
有机或无机材料，
可熔融、分散在沥青中，
改善或提高沥青路面性能
的材料。

改性沥青是我国交通系统<九五>期间的重大科研项目。

SBS SBR 是 **改性剂**

我国自上个世纪80年代中期进入高速公路时代，
沥青路面技术成为高速公路建设最为重要的技术领域，
并取得了丰硕的研究成果。

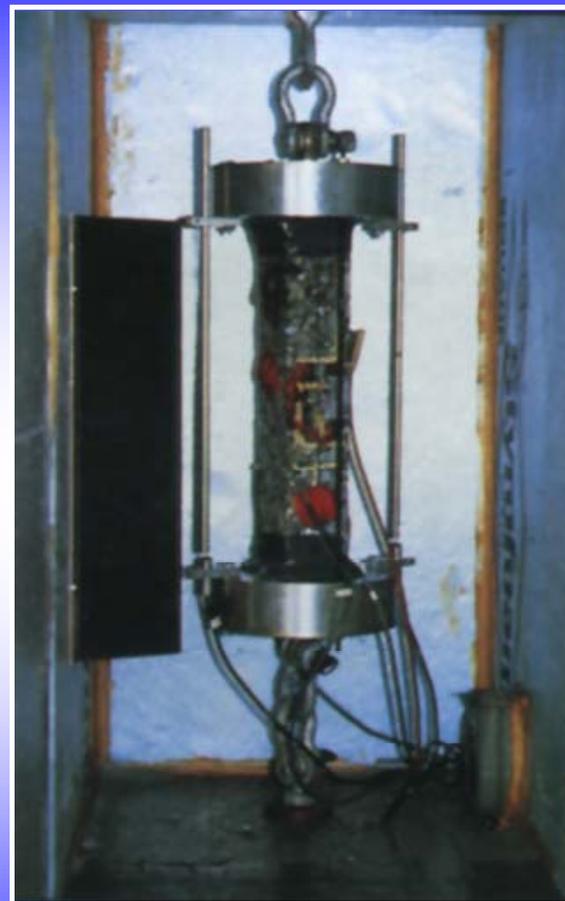
七
五
期
间



七五期间我国成功地开发了克拉玛依、欢喜岭等国产沥青产品；完善了半刚性基层上沥青路面技术；修筑了一批对于国民经济发展具有重要作用的高速公路。

八
五
期
间

八五期间，我国完善了沥青、沥青混合料和沥青路面技术标准体系，取得一系列重要的研究成果。沥青路面工程质量得到显著提高。



九五期间，以SMA应用技术和SBS改性沥青技术为代表，我国取得一大批先进技术研究成果，使得我国在沥青路面技术领域研究水平愈来愈接近发达国家水平，高速公路沥青路面工程质量与发达国家的差距也显著缩小。

沥青改性的目的

- 提高沥青的高低温性能
- 降低温度敏感性
- 增强耐老化和耐疲劳性能

沥青改性的方法

- (一) 提高沥青流变性的途径
- (二) 改善沥青与集料粘附性的途径 (严P178)
- (三) 延长沥青耐久性的途径 (严P179)

了解

沥青改性的方法(续)

(一) 提高沥青流变性的途径

研究认为沥青混合料的性能
如：高温流变特性
低温变形能力
与这些因素有密切关系

1. 高聚物类改性剂 重点讲

2. 微填料类改性剂 研究微填料的
颗粒级配(已0.08mm为最大粒径的级配曲线)
表面性质、孔隙状态
(沥青组分在微填料表面孔隙中的分析)

3. 纤维类改性剂

4. 硫磷类改性剂 关键在于
纤维的性能、掺配的工艺

硫在沥青中的硫桥作用
磷使芳环侧链成为链桥存在
(改善沥青流变性质)



高聚物的定义

按国际理论化学和应用化学协会的定义是: (P216严)
组成单元相互多次重复连接而构成的物质。

其他同类教材称高分子材料。

“高分子”一词对应的英文:

1. Highpolymer---高聚物
2. Macromolecule---大分子

高分子化合物:

是指由分子量很大的
大分子所组成的
有机高分子聚合物,
又称高聚物
或聚合物

由于道路与桥梁工程所用的高分子材料主要属于
“高聚物”,为更确切地反映该材料的真实属性,故采用

“工程高聚物材料”

高聚物的定义 (续)

通常认为聚合物材料包括:

塑料、橡胶和纤维三类

实际上,随着高分子合金材料、复合材料、互穿聚合物网络、功能高分子材料等的不断涌现,各类高聚物材料的概念重叠交叉,它们之间并无严格的界限。

高聚物的特征

1. 具有巨大的分子量

高聚物是由数目很大的重复结构单元，以共价键的形式连接而成的聚合物，所以具有大分子量的特征。

高聚物的性能主要取决于其分子量及分子量分布。

在空间排列：

2. 复杂的链结构

线型结构、体型结构

按大分子链几何形状，可分为：

线型、支链型、交联网状、体型等。

如：纤维多呈线型结构物

硫化橡胶和酚醛树脂等呈网状体型结构

高聚物的特征 (续)

3. 晶态与非晶态的共存

同一种高聚物有:

固态性质 (有固定的形状和体积)

液态性质 (加热可以流动)

4. 同一种高聚物可加工为不同性质的材料

同一种高聚物根据使用要求不同, 可以加工为性质完全不同的材料。

如: 聚氨脂树脂可以加工为聚氨脂弹性纤维,
又可加工为聚氨脂橡胶,
还可加工为聚氨酸泡沫塑料。

高聚物材料的三大类

高聚物的特征 (续)

5. 高的品质系数

所谓品质系数为极限强度与密度之比。

高聚物的极限强度高，密度小，
故品质系数较传统材料高(如传统材料的钢材、混凝土等)
是一种有发展前途的新材料。

高聚物的命名方法

习惯命名:

- ①按原料单体的名称,在其前冠以“聚”字。
- ②部分高聚物在原料后附以“树脂”二字命名。

系统命名法: (按国际理论化学与应用化学联合会命名法)

将聚合物的重复结构单元按照有机化合物系统命名法命名,最后再在前面冠以“聚”字。

系统命名法虽然比较严谨,但冗长繁琐,除正规科技文献外,少有采用。

英文缩写:

由于高聚物名称较长,读写不便,所以常用英文名称的缩写表示。

例如: 聚乙烯用PE
聚丙烯用 PP
氯丁橡胶用 CR
丁苯橡胶用 SBR等等

目前道路常用的高聚物:

聚乙烯 (PE)
丁苯橡胶 (SBR)

高聚物的分类

按高聚物材料的性能和用途分三类：
塑料
橡胶
纤维

① 塑料

具有可塑性的高聚物材料
可塑性是指当材料在一定温度和压力下
受到外力作用时,可产生变形.
而外力除去后仍能保持受力时的形状.

按其能否进行二次加工,又可分为:

热塑性塑料(线型结构高聚物材料)

热固性塑料(体型结构高聚物材料)

高聚物的分类 (续)

② 橡胶

具有显著高弹性的高聚物材料.

在外力作用下可产生较大的变形

当外力卸除后又可回复原来的形状

按其产源可分为:

天然橡胶

合成橡胶

高聚物的分类 (续)

③ 纤维

是柔韧、纤细而且均匀的线状或丝状
具有相当长度(约直径100倍以上)、
增加低温抗拉强度、
提高沥青的高温稳定性的高聚物材料。

纤维可分为:

天然纤维

化学纤维(包括人造纤维和合成纤维)

高聚物结构

线型非晶相高聚物的物理状态:

- 在不同温度下有
- (1) 玻璃态
 - (2) 高弹态
 - (3) 粘流态

高聚物在不同外界条件下, 如不同温度或不同应力速度, 可呈现不同运动单元活动造成的力学聚集状态, 既玻璃态、高弹态和粘流态。

若在不同温度下测定其变形, 既可得到温度——变形曲线 (严P222图6-4)

高聚物结构 (续)

(1) 玻璃态

当温度很低时，分子链间作用力很大（分子链和链段都不能运动），高聚物呈非晶相的固体称为玻璃态。

此时大分子链的相对位置被固定下来，只能在自己的位置上振动，当受到外力时，只能发生瞬时微小的变形，外力卸除变形立即恢复，该变形称为普弹变形。

玻璃态时链段开始运动的温度称为玻璃化转变温度，简称玻璃化温度 T_g 。

温度继续下降，当高聚物表现为不能拉伸或弯曲的脆性时的温度，称为脆化温度，简称脆点 T_b 。

高聚物结构 (续)

(2) 高弹态

随温度升高，当超过玻璃化温度，高聚物的链段可以旋转，高聚物变得柔软，且具有较大的弹性。

当受到外力作用时，能产生很大的变形，外力卸除又会缓慢地恢复原状。

高聚物的这种状态称为高弹态。这种变形称为高弹变形。

高聚物结构 (续)

(3) 粘流态

随温度继续升高，当温度达到流动温度 (T_f) 后，
高聚物呈极粘的液体，这种状态称为粘流态。
此时分子可相互滑动，分子链和链段都可以移动。

当受到外力作用时，分子间相互滑动产生形变，
外力卸出后，形变不能回复。

这种形变为不可逆的，故称为粘性流动形变。

高聚物结构 (续)

(P222图6-4) 温度——变形曲线

综上所述:

常温下处于玻璃态的高聚物, 通常作塑料或纤维使用。
使用范围在脆化温度 (T_b) 至玻璃化温度 (T_g) 之间;
通常所指塑料耐热性, 就是指玻璃化温度的高低。

(即 T_g 的大小)

在常温下处于高弹态的高聚物, 通常作橡胶使用。
使用温度在玻璃化温度 (T_g) 至粘流温度 (T_f) 之间;

通常把最低使用温度 (T_g) 称为橡胶的耐寒性指标
最高使用温度 (T_f) 称为橡胶的耐热性指标

T_g : 玻璃化温度
塑料的耐热性指标
橡胶的耐寒性指标

高聚物结构 (续)

高聚物使用目的不同，对各个转变温度也不同

用作塑料和纤维的高聚物：

要求玻璃化温度 (T_g) 高而脆化温度 (T_b) 低，
可使塑料不变软也不发脆。

用作橡胶的高聚物：

要求玻璃化温度 (T_g) 低而粘流温度 (T_f) 高，
可使橡胶在高温或严寒的条件下，都处于高弹态而具有优良的弹性。

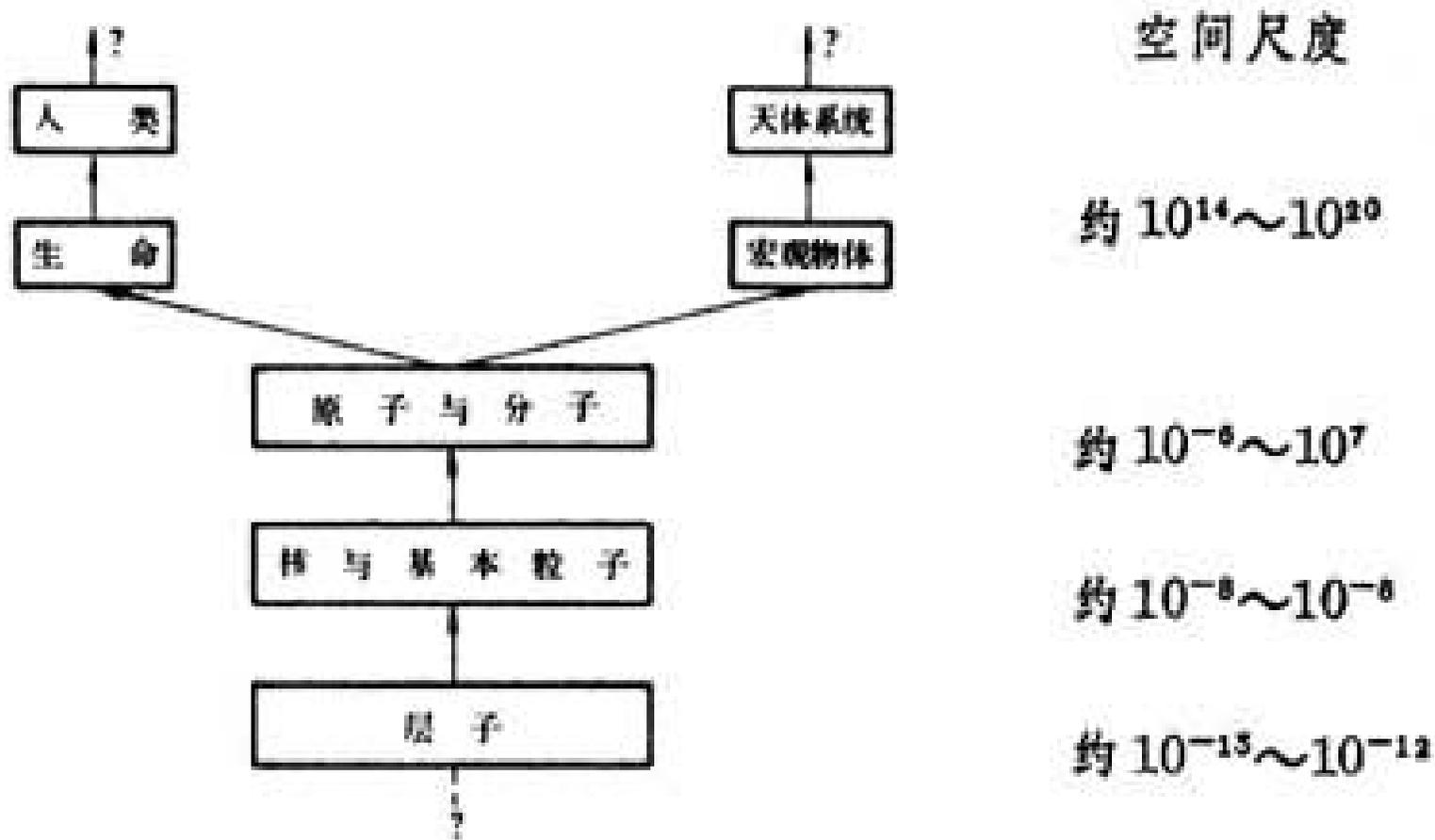
最新研究

高分子物理学研究进展及
对 沥青胶浆 研究的意义

最新研究

结构和性质

- **聚合物**的性质可根据它们的大小，广义地划分为几个类别。只有微观体系大小的聚合物，主碳键主导了它们的性质，因此可视为简单的聚合物结构。
- 当它们的大小达至介观体系的时候，它们的性质多形容在三维空间下的聚合物基。
- 若是宏观体系，则指它们的宏观整体行为。



物质层次结构示意图(按空间尺度的顺序排列)

最新研究

玻璃态 (Glassy State)

- 是由于物质在从液态冷却的时候由于冷却速度太快或者结晶速度太慢等动力学原因，或者由于分子自身不存在重复单元而无法形成晶体，被冻结在液态的分子排布状态的一种形态。

非晶态

- 在一个理想的晶体中，所有原子均规则地按某种方式周期排列，称为长程序。
- 但是还有一些习惯上也称为固体的物质，例如普通玻璃，其中的原子只与近邻其他原子之间相对地有近似规则的排列，而与较远的原子之间的相对位置就显得完全没有规则了；这种排列方式称为短程序。物质的短程有序长程无序状态称为非晶固态

分子热运动状态

- 非晶固体没有明显的熔点。当它的温度上升至某一范围时逐渐出现软化,流动性增大,最后过渡为液体; 所以有时亦把非晶态物质看成过冷液体。
- 非晶态材料在不同温度下可以处于三种不同的分子热运动状态, 即玻璃态、高弹态和粘流态。

高分子链的缠结

- 缠结是指高分子链之间形成物理交联点，构成网络结构，使分子链的运动受到周围分子的羁绊和限制。

临时弹性体——橡胶态

- 小分子物质有三态：固态、液态和气态。低温下为固态，随温度升高转变为液态，温度再升高变为气态。
- 高分子之间的作用力非常大，不存在气态，那么大分子就只剩下固态和液态了吗？问题并不是那样简单。

橡胶态的必要条件是什么？

- 对于无定形聚合物，在玻璃化温度以下是玻璃态固体，在玻璃化温度以上是可以流动的熔体，这种状态称之为粘流态。在这个意义上，低聚物和小分子之间并未有明显区别。
- 然而，当聚合物分子量高于某一临界值时，就会发生一个奇特的现象：温度高于玻璃化转变之后，材料并不是直接转变为液态，而是从坚硬的固体转变为柔韧的弹性体，可以发生很大的形变，形变后而且可以快速恢复形变——这些现象完全符合对于橡胶的描述，此时材料处于一种类似橡胶的状态，称之为橡胶态。
- 继续升高温度，聚合物的橡胶弹性就会消失，转变为粘稠的熔体，即称为粘流态。

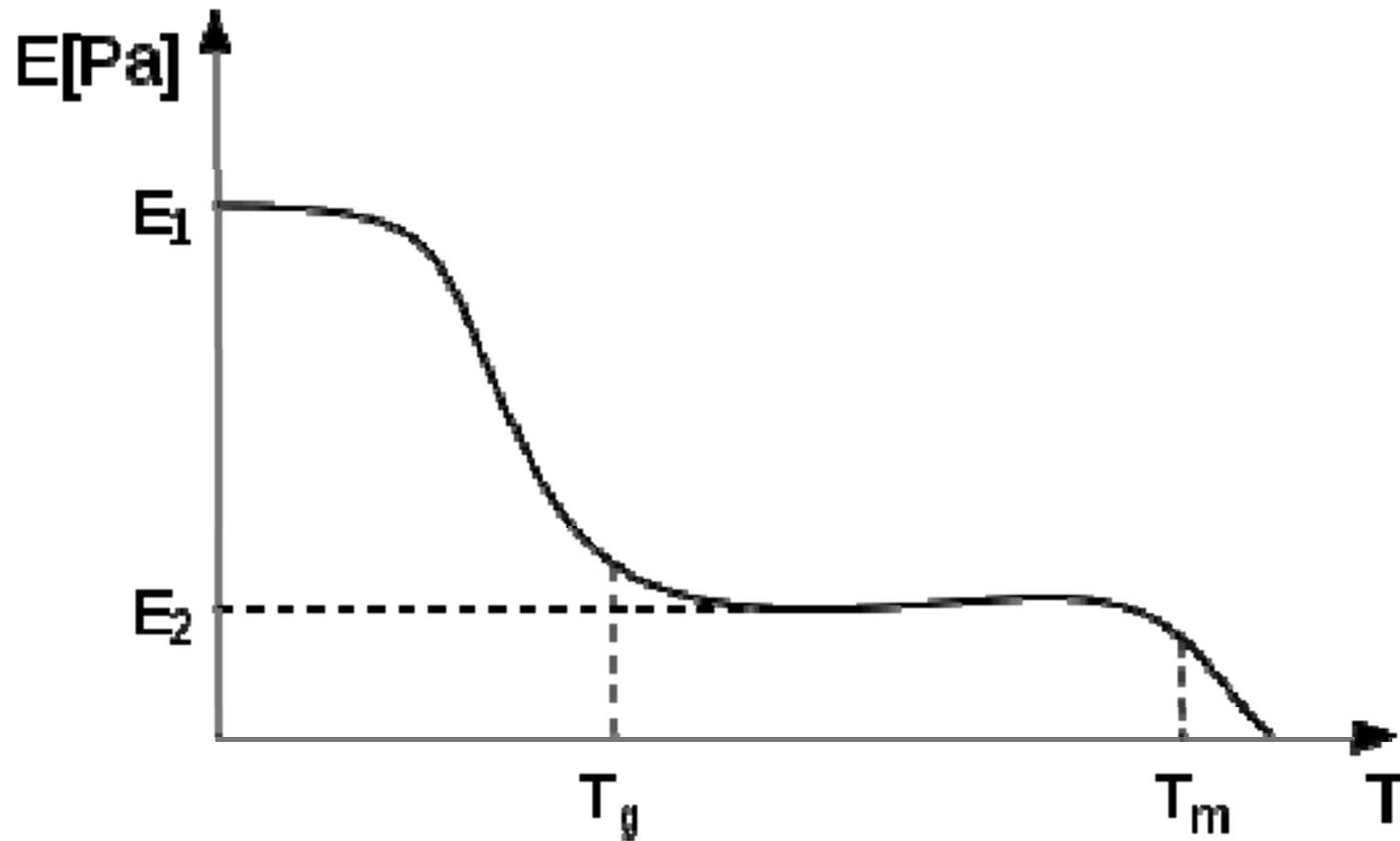
橡胶态的要素

- (1) 其分子量高于某个临界值，可以认为足够高，聚合物为长链分子构成；
- (2) 温度高于玻璃化转变，链段可以充分运动，可以认为具有足够的柔性。但他是线性链，交联点何在？
- (3) 聚合物的分子量高于某一临界值后会发​​生缠结，其形状就如一窝蛇相互缠绕在一起，这种缠结严重限制了分子链的侧向运动，只能沿分子链的长度方向运动，对侧向运动的限制点称为缠结点，会起到暂时限制分子链间相对滑移的作用，因而具有临时交联点的作用。
这样，分子量足够大的聚合物在一定温度范围内就具备了弹性体的条件，会出现橡胶态。
当分子量低于临界值时，分子链不会发生缠结，就不能出现橡胶行为，其聚集态与小分子没有区别。

弹性模量与温度相关

- 在低温情况下，高分子链处于冻结状态，主要运动形式是高分子链段的小范围运动和振动。此时高分子模量和硬度较高，称为玻璃态。
- 当温度达到一定范围时，高分子材料的模量迅速下降，甚至可能会降低到低温状况的千分之一。这标志着链段开始大范围运动，高分子材料表现出高弹性特征。这一温度称为玻璃化转变温度。
- 进入高弹态区域后，如果温度进一步提高，高分子的弹性模量会进一步降低。这表明高分子链间缠结打开，发生运动，高分子表现出流动性，称为粘流态。

玻璃态、高弹态与粘流态



弹性模量与温度

最新研究

高分子缠结运动学是
高分子物理学重要的

前沿性研究领域

最新研究

火山灰

- 火山灰是火山喷发物之一；粒径在2毫米以下的碎石和矿物质粒子，象灰尘；颜色深灰、浅灰、白和黄。
- 火山灰由于非常细小，可以被风吹扬到离火山喷发区很远的地方，甚至上千公里以外，并且在喷发结束后经过很长时间才沉积下来；火山灰经过压实固结后形成火山凝灰岩，如果经过沉积作用，并和泥沙相结合，则形成火山作用和沉积作用混合成因的层凝灰岩。
- 在爆发性的火山运动中，固体石块和熔浆被分解成细微的粒子而形成火山灰。

如何认识火山灰的孔隙结构？

如何定义孔隙结构类型？

如何测量孔隙大小？

高聚物改性沥青

目前应用于改善沥青性能的高聚物

主要有：树脂类、橡胶类、树脂—橡胶共聚物

树脂类高聚物	橡胶类高聚物	树脂——橡胶共聚物
聚乙烯 (PE) 聚丙烯 (PP) 聚乙烯—乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)	丁苯橡胶 (SBR) 氯丁橡胶 (CR) 苯乙烯—异戊二烯橡胶 (SIR) 乙丙橡胶 (EPDR)	苯乙烯—丁二烯嵌段共聚物 (SBS) 苯乙烯—异戊二烯嵌段共聚物 (SIS)

对提高混合料
的稳定性有
明显的效果

对提高混合料
的低温抗裂性
有一定的效果

能适当程度地兼顾
高温稳定性
低温抗裂性
两方面的性能

高聚物改性沥青 (续)

道路沥青重要指标的改善

- 软化点升高
- 低温延度或低温针入度的增加
- 流变特性改善
- 储存稳定性

根据使用目的的不同,改善:

脆化温度 T_b

玻璃化温度 T_g

流动温度 T_f
(粘流温度)

满足工作范围的要求。

改性沥青机理

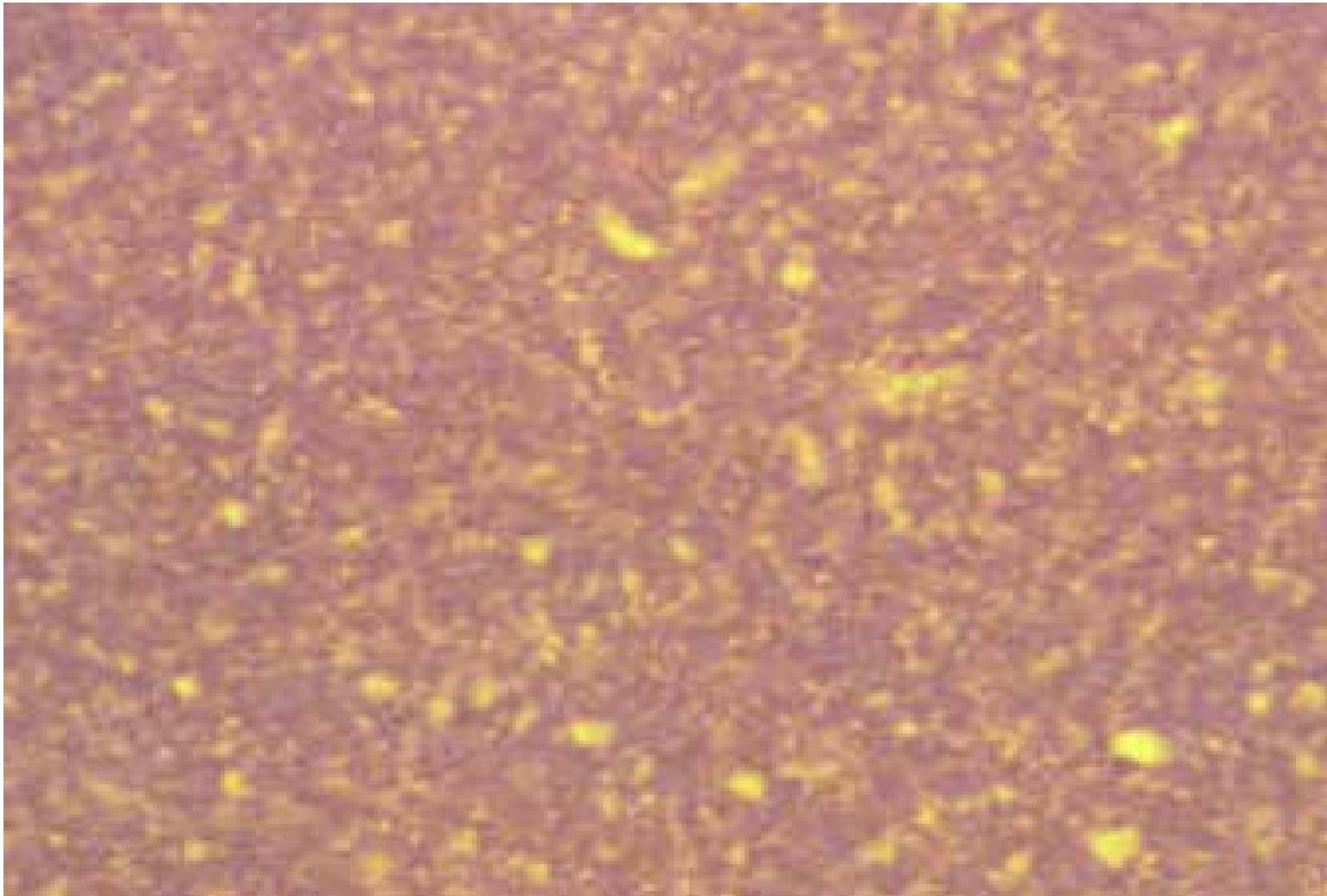
改性沥青体系：

- 热力学多相体系—骨架作用
- 相容与溶胀—改善配伍性，提高改性效率
- 多相分散稳定体系—便于生产和应用

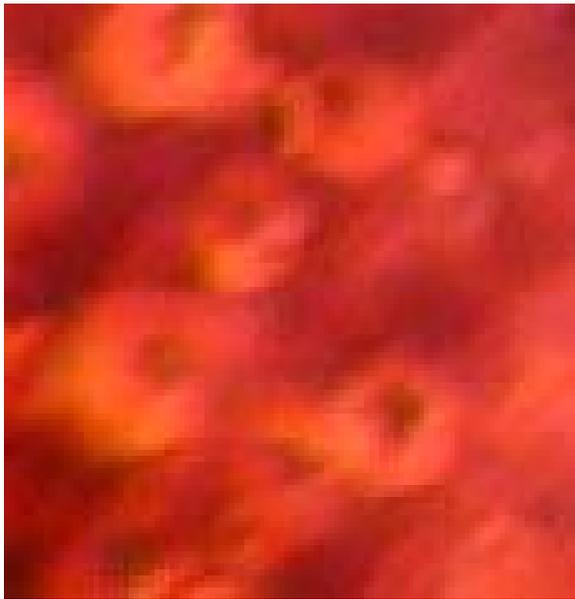
改性沥青的相容性是指沥青和改性剂在组成和性质上存在差别的组分，在一定条件下能够相互兼容，形成热力学相对稳定的具有混溶性的体系的能力。

相容性的差异取决于改性剂和沥青不同相的界面上的相互作用。
沥青中的轻组分对聚合物溶胀作用是相容性好的一个前提。

热力学多相体系—骨架作用



聚合物在沥青中的相容

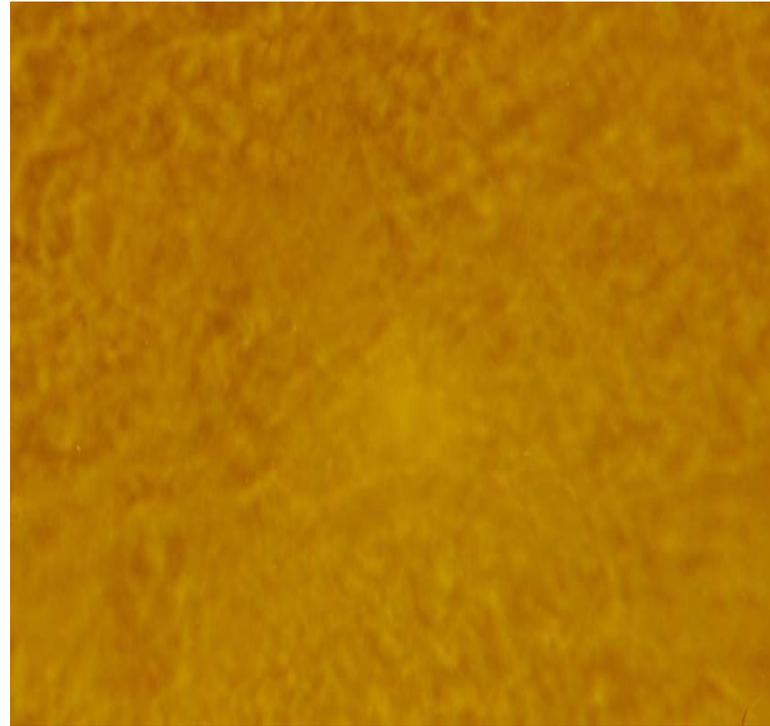


不相容体系

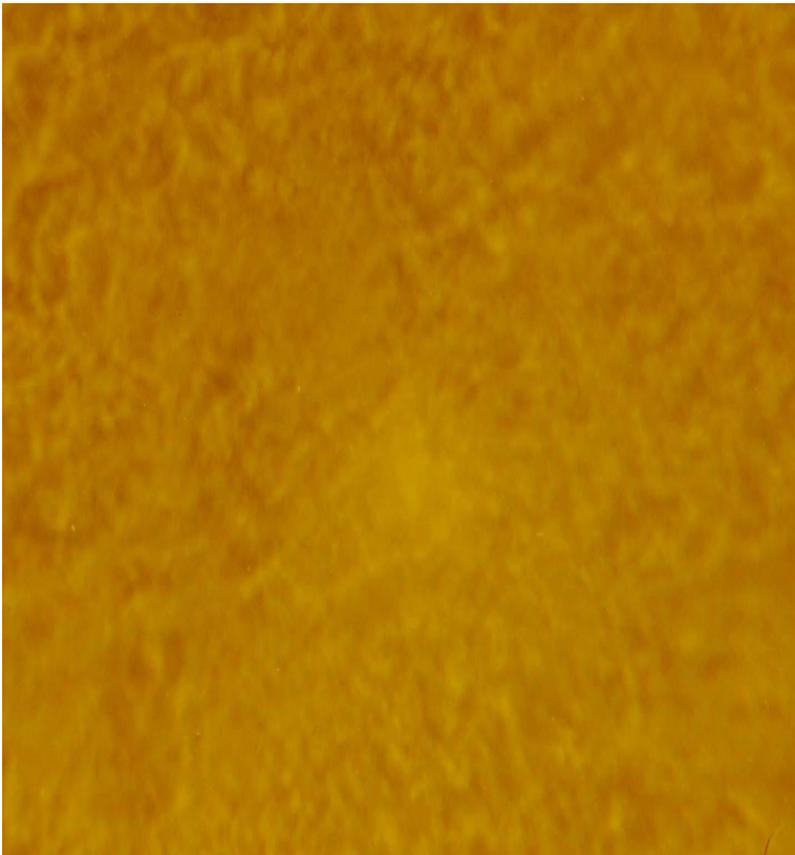


相容体系

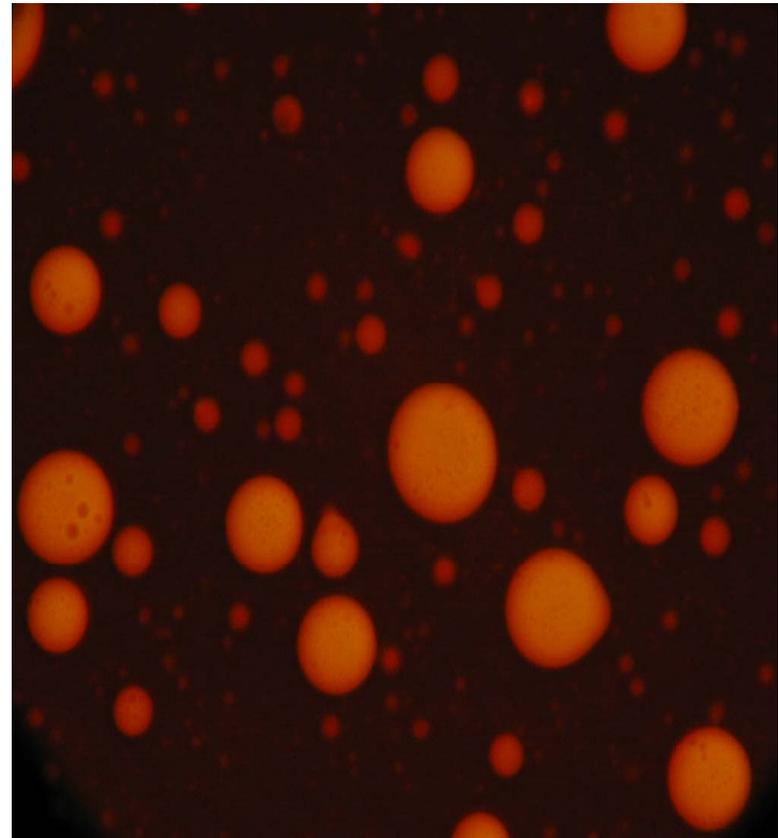
聚合物在沥青中的溶胀



稳定体系—便于生产和应用



TFOT前



TFOT后

聚合物改性沥青（小结）

1. 沥青经改性后, 软化点升高,
但反映的不应是聚合物的性质,
因此, 聚合物改性沥青的微观相态应该是:
聚合物分散在沥青中的热力学多相体系.
2. 聚合物的经济和理论添加量为 3%-4%.

通过沥青的组成设计和聚合物的分子设计, 可以改善沥青与聚合物的配伍性.

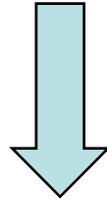
聚合物改性

→ 通过组成设计和分子设计
可以 “随心所欲”

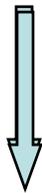


改性沥青的生产顺序

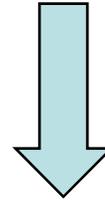
重交通道路沥青生产



基质沥青制造



改性剂生产

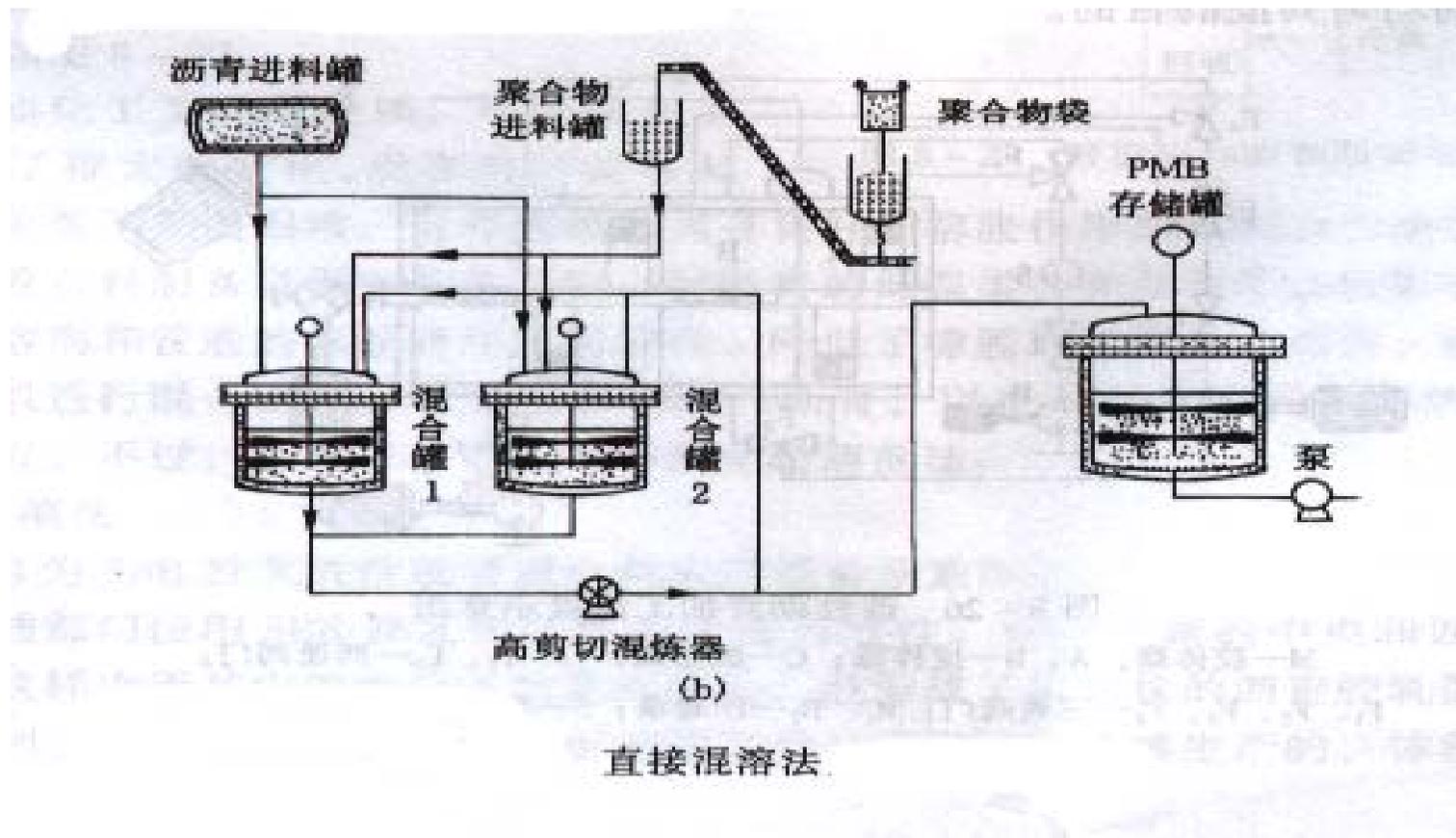


改性剂总汇



改性沥青生产

改性沥青的生产



改性沥青的生产技术

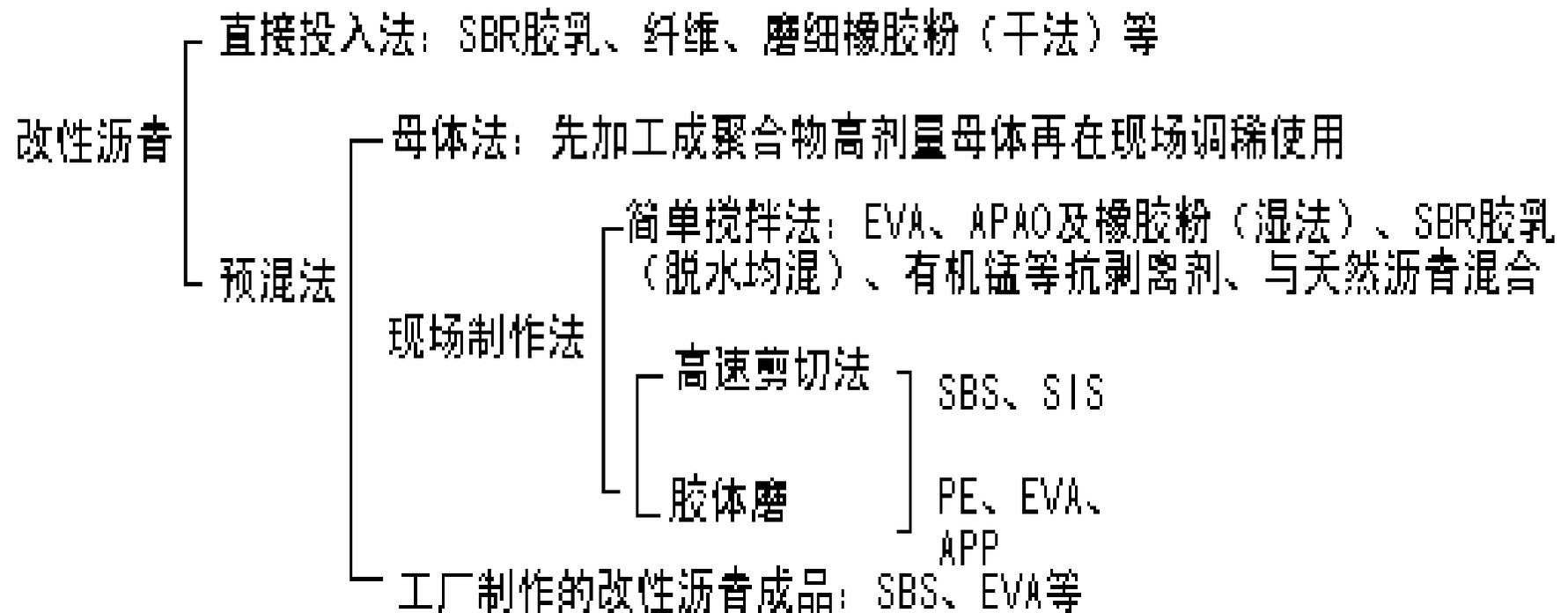


图3-4-1 改性沥青的制作方式