

二次回归正交设计的高粘度改性沥青性能

程 健^{1,2}, 张盼盼^{1,2}

(1. 武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要:为了优化高粘度改性沥青的制备工艺,借助二次回归正交设计,对苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)及添加剂 A、B 的掺兑量与改性沥青 60 ℃和 135 ℃粘度之间关联规律进行了研究.结果表明:SBS 和添加剂 B 可大大增加改性沥青 60 ℃的粘度,而添加剂 A 能有效的控制改性沥青 135 ℃的粘度.建立了改性剂掺兑量与改性沥青 60 ℃和 135 ℃粘度的数学模型并进行了方程拟合,回归方程的拟合度分别为 11.007、75.853,均大于 $F_{0.01}(9,8)=3.39$,表明在 $\alpha=0.01$ 水平上回归方程具有较好的拟合度,对高粘度改性沥青的制备具有指导作用.

关键词:高粘度改性沥青;二次回归正交设计;性能

中图分类号:TQ316.6⁺3

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.02.005

0 引 言

所谓高粘度改性沥青是指 60 ℃粘度在 20 000 Pa·s 以上的沥青.该沥青由于具有较高的粘度,与石料的裹附粘结能力强,通常被用于排水路面和对高温稳定性要求较高的特殊路段上^[1-3].提高沥青粘度主要通过提高 SBS 的掺量来实现,但由于 SBS 的价格昂贵且当其掺量达到一定的值后易出现离析现象,故添加其他改性剂进行复合改性势在必行^[4].本研究在 SBS 改性沥青的研究^[5]基础上,通过添加剂 A、B 和 SBS 进行复合改性制备高粘度改性沥青.

粘度是高粘度改性沥青的重要性能指标.它是对流体流变特性的一种量度,反映了流体发生流动时其内部分子间摩擦阻力的大小,粘度大的沥青不易流动.在我国沥青路面夏季的温度可达到 50~70 ℃,测定 60 ℃粘度能够较准确地反映路面的实际使用情况,因此 60 ℃粘度常常被作为反映在盛夏季节沥青耐热性的指标.而 135 ℃粘度是用来控制改性沥青的拌和与压实温度的性能指标,在 SHRP 沥青结合料性能规范中指出 135 ℃粘度不得超过 3 Pa·s,以控制改性沥青的施工性能^[6].合格高粘度改性沥青需要满足 60 ℃时粘度极高,具有极强的抗流动性;同时高温粘度只稍微增加,以确保施工的和易性^[7].

本研究采用二次正交回归实验方法^[8],以

SBS、添加剂 A、B 掺量为变量因子,在相同的工艺条件下制备高粘度改性沥青,并对制得沥青的 60 ℃和 135 ℃粘度进行分析,建立二次回归方程,研究改性剂对粘度的影响,便于指导试验,优化高粘度改性沥青制备工艺.

1 实验部分

1.1 原料

基质沥青:SK-70,湖北国创高新技术有限公司生产;SBS:YH791,岳阳石油化工公司生产;添加剂 A、B:湖北国创高新技术有限公司生产;稳定剂:实验室自制.

1.2 高粘度改性沥青的制备工艺

将一定掺量的添加剂 A、SBS 与基质沥青混合置于容器中,搅拌均匀后在 180 ℃下用高速剪切乳化机剪切 1 h,然后在 175 ℃条件下加入稳定剂电动搅拌孕育 2 h 后,再将温度降到 170 ℃后加入一定掺量的添加剂 B 搅拌 40 min 即制得高粘度改性沥青.

1.3 二次正交实验设计

本文以 SBS、添加剂 A、添加剂 B 掺量为变量因子,以高粘度改性沥青的 60 ℃粘度和 135 ℃粘度为检测的性能指标,建立指标与各因子之间的回归方程.根据回归正交试验设计,对每个因子进行水平编码,取 Z_1 (SBS 掺量)3.6%~4.2%, Z_2 (添加剂 A 掺量)3%~5%, Z_3 (添加剂 B 掺量)

0.2%~0.6%。根据星号臂长 γ 计算公式得 $\gamma=1.414$,由编码公式^[8]可得因素水平编码表,见表 1。

表 1 实验因素和水平

Table 1 Experimental factor and level

| X_i (因子水平) | 因素/% | | |
|--------------|----------------|------------------|------------------|
| | Z_1 (SBS 掺量) | Z_2 (添加剂 A 掺量) | Z_3 (添加剂 B 掺量) |
| 1.414 | 4.2 | 5.0 | 0.60 |
| 1 | 4.1 | 4.4 | 0.54 |
| 0 | 3.9 | 4.0 | 0.40 |
| -1 | 3.7 | 3.6 | 0.26 |
| -1.414 | 3.6 | 3.0 | 0.20 |

2 结果与讨论

利用二次回归正交设计方案,实验结果见表 2,其中 x_1 、 x_2 、 x_3 分别为 SBS、添加剂 A、添加剂 B

掺量的编码值。 x'_1 、 x'_2 、 x'_3 代表回归因子, $x'_1 = x_1^2 - \sum x_1^2/18$, $x'_2 = x_2^2 - \sum x_2^2/18$, $x'_3 = x_3^2 - \sum x_3^2/18$ 。

表 2 实验安排及结果

Table 2 Plans and results of experiment

| 序号 | x_0 | x_1 | x_2 | x_3 | x'_1 | x'_2 | x'_3 | 60 °C 粘度/(Pa · s) | 135 °C 粘度/(Pa · s) |
|----|-------|--------|--------|--------|----------|----------|----------|-------------------|--------------------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.333 3 | 0.333 3 | 0.333 3 | 38 480 | 3.30 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | -1 | 0.333 3 | 0.333 3 | 0.333 3 | 32 200 | 2.16 |
| 3 | 1 | 1 | -1 | 1 | 0.333 3 | 0.333 3 | 0.333 3 | 55 520 | 3.50 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | 0.333 3 | 0.333 3 | 0.333 3 | 41 360 | 2.72 |
| 5 | 1 | -1 | 1 | 1 | 0.333 3 | 0.333 3 | 0.333 3 | 28 800 | 2.60 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0.333 3 | 0.333 3 | 0.333 3 | 21 440 | 1.82 |
| 7 | 1 | -1 | -1 | 1 | 0.333 3 | 0.333 3 | 0.333 3 | 33 120 | 2.64 |
| 8 | 1 | -1 | -1 | -1 | 0.333 3 | 0.333 3 | 0.333 3 | 30 640 | 2.05 |
| 9 | 1 | 1.414 | 0 | 0 | 1.333 3 | -0.666 7 | -0.666 7 | 46 480 | 3.22 |
| 10 | 1 | -1.414 | 0 | 0 | 1.333 3 | -0.666 7 | -0.666 7 | 30 080 | 1.98 |
| 11 | 1 | 0 | 1.414 | 0 | -0.666 7 | 1.333 3 | -0.666 7 | 31 200 | 2.13 |
| 12 | 1 | 0 | -1.414 | 0 | -0.666 7 | 1.333 3 | -0.666 7 | 36 870 | 2.57 |
| 13 | 1 | 0 | 0 | 1.414 | -0.666 7 | -0.666 7 | 1.333 3 | 47 650 | 3.32 |
| 14 | 1 | 0 | 0 | -1.414 | -0.666 7 | -0.666 7 | 1.333 3 | 28 930 | 2.07 |
| 15 | 1 | 0 | 0 | 0 | -0.666 7 | -0.666 7 | -0.666 7 | 31 360 | 2.30 |
| 16 | 1 | 0 | 0 | 0 | -0.666 7 | -0.666 7 | -0.666 7 | 34 320 | 2.32 |
| 17 | 1 | 0 | 0 | 0 | -0.666 7 | -0.666 7 | -0.666 7 | 32 450 | 2.34 |
| 18 | 1 | 0 | 0 | 0 | -0.666 7 | -0.666 7 | -0.666 7 | 33 540 | 2.46 |

2.1 60 °C 粘度

2.1.1 建立模型 采用 SPSS 数据处理软件对 60 °C 粘度进行拟合,得到的回归方程:

$$y=34\,564.65+6\,396.44x_1-3\,597.88x_2+3\,768.03x_3-1\,585.00x_1x_2+1325.00x_1x_3-375.00x_2x_3+2\,489.16x'_1-440.83x'_2+229.16x'_3 \quad (1)$$

为检验回归方程的显著性,需对回归方程进

行 F 值检验和 t 值检验,检验结果见表 3 及表 4。

由表可知线性回归方程拟合度 $F=11.007>F_{0.01}(9,8)=3.39$,显著性检验 $p=0.001$,表明回归方程达到极显著水平。对回归系数检验,可知 b_0 、 b_1 、 b_2 、 b_3 、 b_{11} 均大于 $t_{0.01}(8)=2.30$ 达到的显著水平,作用显著,整理后剔除回归项中对指标影响很小的项后,得到方程:

$$y=34\,564.65+6\,396.44x_1-3\,597.88x_2+$$

$$3\,768.03x_3 + 2\,489.16x_1' \quad (2)$$

由二次项中心化公式计算可得方程:

$$y = 36\,224.91 + 6\,396.44x_1 - 3\,597.88x_2 + 3\,768.03x_3 + 2\,489.16x_1'^2 \quad (3)$$

表 3 回归方程的方差分析

Table 3 Variance analysis of regression equation

| 模型 | 平方和 | d_f | 均方 | F | P |
|----|----------|-------|----------|--------|-------|
| 回归 | 9.03E+08 | 9 | 1.00E+08 | 11.007 | 0.001 |
| 残差 | 0.73E+08 | 8 | 0.09E+08 | | |
| 总计 | 9.76E+08 | 17 | | | |

表 4 回归方程各项的 t 值分析

Table 4 Test of terms in regression equation

| 模型 | 回归系数(b) | t | P |
|----------|-------------|--------|-------|
| x_0 | 3 4564.65 | 48.561 | 0 |
| x_1 | 6 396.444 | 7.337 | 0 |
| x_2 | -3 597.88 | -4.127 | 0.003 |
| x_3 | 3 768.033 | 4.322 | 0.003 |
| x_1x_2 | -1 585 | -1.485 | 0.176 |
| x_1x_3 | 1 325 | 1.241 | 0.25 |
| x_2x_3 | -375 | -0.351 | 0.734 |
| x_1' | 2 489.167 | 2.331 | 0.048 |
| x_2' | -440.833 | -0.413 | 0.691 |
| x_3' | 229.167 | 0.215 | 0.835 |

根据回归系数的绝对值可以知道在试验范围内三个因素对高粘度改性沥青 60 °C 粘度的影响顺序如下: SBS 掺量(x_1) > 添加剂 B 掺量(x_3) > 添加剂 A 掺量(x_2).

2.1.2 主要因素效应分析 对方程(1), 由二次项中心化公式计算可得方程:

$$y = 36\,083.74 + 6\,396.44x_1 - 3\,597.88x_2 + 3\,768.03x_3 - 1\,585.00x_1x_2 + 1\,325.00x_1x_3 - 375.00x_2x_3 + 2\,489.16x_1'^2 - 440.83x_2'^2 + 229.16x_3'^2 \quad (4)$$

对方程(4)用“降维法”降任意的两个因素固定在零水平, 可以得到另一个因素与 60 °C 粘度的效应方程为:

$$y_1 = 36\,083.74 + 6\,396.44x_1 + 2\,489.16x_1'^2$$

$$y_2 = 36\,083.74 - 3\,597.88x_2 - 440.83x_2'^2$$

$$y_3 = 36\,083.74 + 3\,768.03x_3 + 229.16x_3'^2$$

由图 1 可知, 在实验的范围内, 随着添加剂 B 的增加 60 °C 粘度呈线性增长, 可见添加剂 B 的增粘作用相当显著. 然而随着添加剂 A 的加入粘度则会降低, 为了确保高粘度改性沥青在 60 °C 极高的粘度值, 需要控制添加剂 A 的用量, 不宜过高. 图中显示 SBS 的掺量与 60 °C 粘度呈开口向上的抛物线关系, 在 -1.414 水平与 0.5 水平之间 60 °C

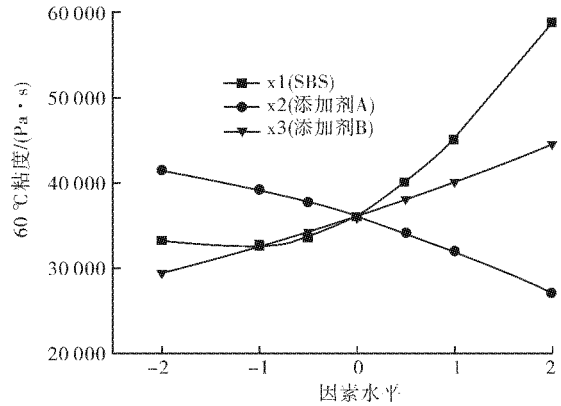


图 1 试验因子的主效应图

Fig. 1 Main effects of test factors

粘度的增加较为平缓, 超过 0.5 水平 60 °C 粘度急剧增加. 考虑到经济效益, 需要尽量减少 SBS 的用量, 加入价格廉价的添加剂 B 弥补增粘作用.

2.2 135 °C 粘度

2.2.1 建立模型 采用 SPSS 数据处理软件对 135 °C 粘度数据进行拟合, 得到的回归方程:

$$y = 2.523 + 0.36x_1 - 0.138x_2 + 0.422x_3 - 0.061x_1x_2 + 0.0069x_1x_3 + 0.069x_2x_3 + 0.115x_1' - 0.01x_2' \quad (5)$$

为检验回归方程的显著性, 需对回归方程进行 F 值检验和 t 值检验, 检验结果见表 5 及表 6.

表 5 回归方程的方差分析

Table 5 Variance analysis of regression equation

| 模型 | 平方和 | d_f | 均方 | F | P |
|----|-------|-------|-------|--------|-------|
| 回归 | 4.339 | 9 | 0.482 | 75.853 | 0.000 |
| 残差 | 0.051 | 8 | 0.006 | | |
| 总计 | 4.390 | 17 | | | |

表 6 回归方程各项的 t 值分析

Table 6 Test of terms in regression equation

| 模型 | 回归系数(b) | t | P |
|----------|-------------|---------|-------|
| x_0 | 2.523 | 134.264 | 0 |
| x_1 | 0.36 | 15.656 | 0 |
| x_2 | -0.138 | -5.983 | 0 |
| x_3 | 0.422 | 18.314 | 0 |
| x_1x_2 | -0.061 | -2.173 | 0.062 |
| x_1x_3 | 0.069 | 2.439 | 0.041 |
| x_2x_3 | 0.069 | 2.439 | 0.041 |
| x_1' | 0.115 | 4.065 | 0.004 |
| x_2' | -0.01 | -0.37 | 0.721 |
| x_3' | 0.162 | 5.751 | 0 |

由表 5 可得线性回归方程拟合度 $F=75.853 > F_{0.01}(9, 8)=3.39$, 显著性检验 $p=0.001$, 表明回归方程达到极显著水平. 对回归系数检验, 可知

$b_0, b_1, b_2, b_3, b_{13}, b_{23}, b_{11}, b_{33}$ 均大于 $t_{0.01}(8) = 2.30$ 达到以上的显著水平,作用显著,整理后剔除回归项中对指标影响很小的项后,得到方程:

$$y = 2.523 + 0.36x_1 - 0.138x_2 + 0.422x_3 + 0.069x_1x_3 + 0.069x_2x_3 + 0.115x_1^2 + 0.162x_3^2 \quad (6)$$

由二次项中心化公式计算可得方程:

$$y = 2.340 + 0.36x_1 - 0.138x_2 + 0.422x_3 + 0.069x_1x_3 + 0.069x_2x_3 + 0.115x_1^2 + 0.162x_3^2 \quad (7)$$

根据回归系数的绝对值可以知道三个因素对高粘度改性沥青 135 °C 粘度的影响顺序如下:添加剂 B 掺量(x_3) > SBS 掺量(x_1) > 添加剂 A 掺量(x_2).

2.2.2 降维分析 根据回归方程(6),在 SBS 的掺量、添加剂 A 的掺量、添加剂 B 的掺量三个参数中,固定任一个变量因素可以得到其他两个变量因素与 135 °C 粘度的三维响应曲面和等高线图. 本论文固定 SBS 的掺量为 3.9%(0 水平),得到添加剂 A、B 的掺量和改性沥青 135 °C 粘度的三维响应曲面和等高线图,见图 2 和 3. 由图可见

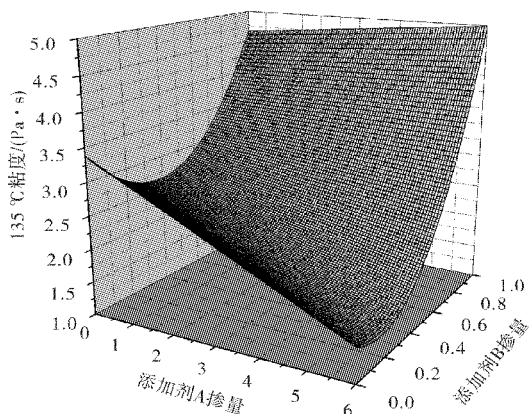


图2 添加剂 A-添加剂 B 的响应曲面

Fig. 2 The response surface curve of additive A-B

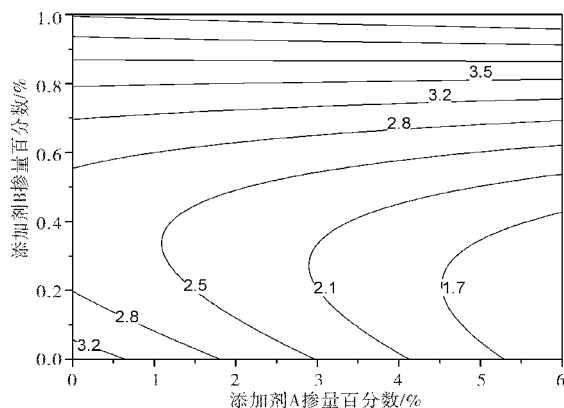


图3 添加剂 A-添加剂 B 的等高线图

Fig. 3 The contour map of additive A-B

添加剂 A 的加入能有效的降低改性沥青 135 °C 的粘度,但是当添加量过大时会影响到 60 °C 粘度,降低高粘度改性沥青的性能. 综合考虑添加剂 A

的掺量取在 3%~4% 适宜. 等高图显示当添加剂 B 的掺量大于 0.56% 时,135 °C 粘度急速增加且超过了 3 Pa·s. 为了控制 135 °C 粘度值,添加剂 B 的掺量不宜超过 0.56%.

3 结 语

a. 采用二次回归正交设计安排实验,从结果统计分析得到 SBS、添加剂 A、B 三种改性剂对高粘度改性沥青性能指标 60 °C 和 135 °C 粘度的数学模型为:

$$y_{60^\circ\text{C}} = 36\,224.91 + 6\,396.44x_1 - 3\,597.88x_2 + 3\,768.03x_3 + 2\,489.16x_1^2$$

$$y_{135^\circ\text{C}} = 2.340 + 0.36x_1 - 0.138x_2 + 0.422x_3 + 0.069x_1x_3 + 0.069x_2x_3 + 0.115x_1^2 + 0.162x_3^2$$

通过 F 值检验,回归方程是高度显著的. 对回归方程分析得:SBS 掺量对改性沥青 60 °C 粘度的影响最大,添加剂 B 的量次之,添加剂 A 对其影响最小;添加剂 B 掺量对改性沥青 135 °C 粘度的影响最大,SBS 掺量次之,添加剂 A 掺量对其影响最小.

b. 对 60 °C 粘度的回归方程进行主效应分析,得到三种改性剂对 60 °C 粘度的影响规律. 根据 135 °C 粘度的回归方程,固定 SBS 的掺量,得到关于添加剂 A、B 和 135 °C 粘度的响应曲面和对应的等高线图. 由图分析得出添加剂 A、B 的适宜取值范围,结合高粘度改性沥青的其他性能分析可以得到最优工艺配比.

致谢

感谢湖北国创新材料股份有限公司提供的帮助.

参考文献:

- [1] 梁亚军,许志鸿. 高粘度改性沥青的性能评价[J]. 石油沥青,2010,24(5):20-22.
- [2] 丁波,刘智昇. 高粘度改性沥青的开发及应用技术[J]. 山西建筑,2010,36(24):179-180.
- [3] 邓万福. 高粘度改性沥青在崖门大桥桥面铺装中的应用研究[J]. 山东建筑,2003,1(4):77-79.
- [4] 高中军,何唯平. 高粘沥青改性剂开发及其应用研究[J]. 公路,2007,1(1):168-170.
- [5] Lu X H, Isaesson U. Influence of SBS polymer modification on bitumen viscosity[J]. Fuel,1997,76(14/15):1353-1359.
- [6] 陈华鑫,卢军,彭廷,等. 改性沥青的粘度特性和施工温度控制[J]. 石油沥青,2003,17(4):43-46.
- [7] 李立寒,耿韩,孙艳娜. 高粘度沥青粘度的评价方法与评价指标[J]. 建筑材料学报,2010,13(3):353-356,362.
- [8] 杨德. 试验设计与分析[M]. 北京:中国农业出版社,2002.

(下转第 31 页)