

交联 SBR 改性沥青的研究

王仕峰¹, 王迪珍¹, 钟汉权²

(1. 华南理工大学 材料学院, 广东 广州 510640; 2. 暨南大学 生物工程研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 研究了 SBR 用量和交联对 SBR 改性沥青的性能与结构的影响。结果表明, 随着 SBR 用量的增大, 改性沥青高温时的粘度、软化点和弹性恢复率均增大; SBR 经交联后, SBR 改性沥青的软化点、弹性恢复率和粘韧性均增大; SBR 改性沥青低温时的延度接近 SBS 改性沥青的水平; 交联后虽使改性沥青高温时的粘度增大, 但不会对施工造成困难; 化学交联并不影响 SBR 在沥青中的分散, 不会使 SBR 在沥青中聚结。

关键词: SBR; SBS; 改性沥青; 化学交联

中图分类号: TQ333.1; TQ321.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2002)04-0210-05

随着现代交通事业的发展, 聚合物改性沥青愈加受到重视, 对各类聚合物改性沥青的加工设备及改性剂的研究与开发也出现了前所未有的高潮。SBS 改性沥青具有良好的耐高、低温性能和弹性恢复性能, 是目前聚合物改性沥青中用量最大的品种之一^[1]。对于价格相对低廉的 SBR, 一般认为它可明显提高沥青的低温使用性能, 但对沥青的耐高温性能改善不显著^[1,2]。SBS 和 SBR 用量相同的 2 种改性沥青比较, 前者的软化点更高、弹性恢复率更大, 改性效果更好^[2], 但 SBS 的成本约是 SBR 的 2 倍, 在工艺条件允许的情况下, 若能通过某种途径使 SBR 改性沥青达到或接近 SBS 改性沥青的性能, 在一定程度上代替 SBS, 将是一项十分有意义的研究。

日本 JSR 公司^[1]通过改变 SBR 的分子结构合成了改性 SBR 胶乳(商品名为 ROADEX-II)。也有文献^[3,4]报道, 加入交联剂可提高 SBR 的改性效果。

本研究采用普通硫黄硫化体系使 SBR 在沥青中交联, 增强 SBR 分子之间的作用, 提高 SBR 对沥青的约束, 从而改善 SBR 改性沥青的耐高温性能。此外, 还对交联 SBR 改性沥青的结构与性能进行了研究。

作者简介: 王仕峰(1974), 男, 山东临沂人, 现为华南理工大学在读博士研究生, 从事高分子材料成型加工研究。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR, 牌号 SBR1502, 中国石油吉林化工公司产品; SBS, 牌号 SBS792, 中国石化岳阳石化公司产品; 沥青, 90[#], 软化点为 47℃, 针入度为 8.9 mm, 延度(25℃)大于 100 cm, 中国石化茂名石化公司产品; 过氧化二异丙苯(硫化剂 DCP)、硫黄、促进剂均为一般工业用品。

1.2 试样制备

SBR 改性沥青: 将 SBR 与沥青按 1:2(质量比)的比例混炼, 制得改性沥青用混合母料。然后将此混合母料按比例加入 150℃左右的沥青中, 搅拌均匀, 制得改性沥青。

SBS 改性沥青: 搅拌温度为 170℃, 其它步骤和条件与 SBR 改性沥青的制备方法相同。

SBR 交联改性沥青: 将制备好的 SBR 改性沥青加热至 130℃, 边搅拌边加入交联剂, 然后升温至 150℃搅拌 0.5 h 即可。

1.3 性能测试

粘度: 采用 Brookfield 粘度计, 按交通部标准 T 0627—1998 进行测定。软化点、针入度和延度: 按国家标准 GB/T 15180—94 进行测定。弹性恢复率: 采用 Instron 电子拉力机, 按交通部标准 T 0661—1998 进行测定。粘韧性: 按交通部标准 T 0624—93 进行测定。形态结构观察: 采用 Nikon 光学显微镜, 取少许(约 5mg)改性沥青

样品放于载玻片上, 加热至 80 °C 左右, 加盖玻片, 压制成薄的试样, 放大 100 倍进行显微观察。

2 结果与讨论

2.1 SBR 用量对 SBR 改性沥青性能的影响

2.1.1 高温粘度

在沥青与石料混合、混合料施工的温度范围内, 测得沥青的粘度大小, 由此表征沥青施工的难易程度。粘度太大时不易摊铺施工。不同温度下 SBR 用量对沥青粘度的影响见图 1。

由图 1 可见, 加入 SBR 后, 沥青的粘度增大, 且随着 SBR 用量增大, 改性沥青的粘度增大。其原因一方面是 SBR 分子分散在沥青中的物理缠结使改性沥青粘度增大^[5], 另一方面, SBR 吸收沥青中的油分使沥青质相互之间的距离缩小, 从而改变了沥青的粘度。SBR 用量较大时, 粘度随温度的变化更加明显。

2.1.2 其它性能

在基质沥青中加入 SBR 后, 对改性沥青软化点、针入度和弹性恢复率的影响见表 1。

由表 1 可见, 随着 SBR 用量增大, 改性沥青的软化点提高, 针入度减小, 弹性恢复率显著增

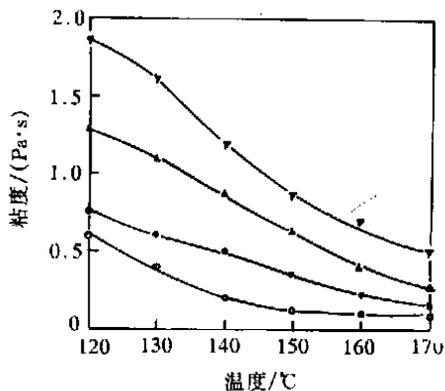


图 1 不同温度下 SBR 用量对沥青粘度的影响

SBR/ 沥青用量比: ○—0/100; ●—1/99;
△—3/97; ▽—5/95

表 1 SBR 用量对改性沥青性能的影响

项 目	SBR/沥青用量比			
	0/100	1/99	3/97	5/95
软化点/°C	47	49	51	53
针入度(25 °C)/mm	8.3	8.0	7.8	7.4
弹性恢复率(25 °C)/%	14	35	40	50

大。造成这一现象的原因可能是由于 SBR 用量增大后, SBR 的物理缠结点增多, 减弱了沥青的粘性流动, 使粘弹性质发生变化。

2.2 SBR 交联对 SBR 改性沥青性能的影响

未交联的 SBR 改性沥青在高温下有较大的永久变形, 若能使 SBR 在沥青中适当交联, 以抑制沥青在外力作用下的流动, 将减少路面车辙的产生。本试验以 SBR(或 SBS)/沥青的混合比为 6/94 为例, 测试了改性沥青交联前后的粘弹性质, 以此表征改性沥青的使用性能。

2.2.1 交联体系的选择

为研究 SBR 交联后对改性沥青性能的影响, 首先比较硫化剂 DCP 和硫黄硫化体系对改性沥青中 SBR 交联的影响(见表 2)。

表 2 硫化体系对 SBR 改性沥青的影响

项 目	无硫化剂	DCP 硫化	硫黄硫化
		体系 ¹⁾	体系 ²⁾
粘韧性/(N·m)	13.0	14.0	18.3
变形量/mm	>300	>300	215
弹性恢复率(25 °C)/%	55	60	85

注: 试验配方: 1) SBR 100; 硫化剂 DCP 2. 2) SBR 100; 硫黄 1.0; 促进剂 TMTD 0.4。

由表 2 可见, 硫化剂 DCP 对 SBR 改性沥青的弹性恢复率和粘韧性没有明显的影响, 说明硫化剂 DCP 没能有效地使 SBR 发生交联, 使改性沥青的性能发生明显变化。这可能是因为沥青呈弱酸性, 硫化剂 DCP 在分解后产生的自由基被酸消耗掉了, 不能有效地引发 SBR 在沥青中的交联反应。加入硫黄硫化体系, SBR 改性沥青的弹性恢复率和粘韧性发生了较大的变化, 说明硫黄硫化体系可有效地引发 SBR 在沥青中的交联反应。因此, 在以后的试验中均采用表 2 中的硫黄硫化体系。

2.2.2 交联对 SBR 改性沥青粘度的影响

在改性沥青混合料施工温度区内, SBS 的物理交联点未完全形成, 因此 SBS 改性沥青具有好的施工性。SBR 改性沥青交联后产生化学交联点, 将使沥青的粘度增大。如果此交联点使沥青的粘度增大得过多, 将会使沥青混合料的混合、摊铺困难而不能使用。测试 SBR 改性沥青交联前后粘度的变化, 并与 SBS 改性沥青对比, 可由此

得到可施工的交联 SBR 改性沥青。SBS (或 SBR)/沥青混合比为 6/94 时,不同温度下改性沥青的粘度比较见图 2。

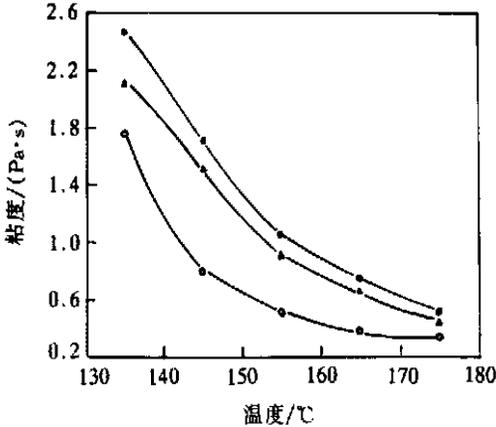


图 2 不同温度下交联对 SBR 改性沥青粘度的影响

○—SBS; ●—SBR 交联; ▲—SBR 未交联

由图 2 可见, SBS 改性沥青的粘度小于 SBR 改性沥青。这主要是由于 SBR 的平均相对分子质量大于 SBS, 在 SBR 和 SBS 用量相同的条件下, SBR 分子缠结程度更大。在 135 ~ 145 °C 范围内, 随着温度的升高, SBS 改性沥青的粘度明显下降, 而 SBR 改性沥青的粘度缓慢下降, 可能是由于 SBS 中的聚苯乙烯嵌段在此温度区间熔融, 物理交联网络被破坏所致。SBR 交联后, 改性沥青粘度增大, 说明 SBR 在沥青中交联后, SBR 分子会产生一定程度的化学“粘接”, 使 SBR 改性沥青的流动发生困难。从图 2 中还可看出, SBR 交联后, 135 °C 时交联 SBR 改性沥青的粘度小于 3 Pa·s, 尽管比 SBS 的粘度大, 但仍能满足改性沥青施工要求^[2]。

2.2.3 交联对 SBR 改性沥青粘韧性的影响

粘韧性可表征材料的抗冲击强度及与石料的粘合强度。SBR 交联前后, SBR 改性沥青粘韧性的变化见表 3。由表 3 可见, SBR 交联后, SBR 改性沥青的粘韧性和韧性增大, 说明沥青的抗冲击

表 3 SBR 交联对 SBR 改性沥青粘韧性的影响

项 目	未交联	交联
粘韧性/(N·m)	13.0	18.3
韧性/(N·m)	9.5	15.0
变形量/mm	> 300	215

强度增大。

SBR 交联前后, SBR 改性沥青的负荷-变形曲线见图 3。由图 3 可见, 交联后的 SBR 改性沥青承受负荷的能力增大, 并且在拉伸后期出现上翘; 而未交联的 SBR 改性沥青拉伸达到 25 mm 以后, 拉伸负荷逐渐减小。这说明经过交联的 SBR 在改性沥青中可承受较大的负荷, SBR 分子链“滑移”的程度大大降低。从图 3 中还可看出, 交联后的 SBR 改性沥青的变形量减小, 表明未交联的 SBR 易发生分子链的“滑移”, 可随沥青一起发生较大的变形, 而交联后 SBR 的分子链受交联点的约束, 变形量减小。另外, 试验中还发现, SBR 改性沥青经交联后, 拉丝直径变大, 沥青具有较好的变形追随能力。

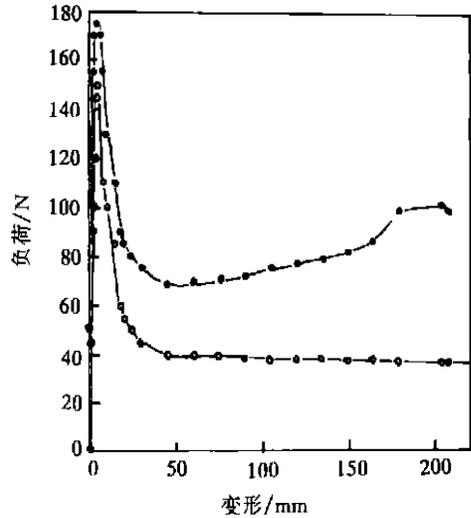


图 3 SBR 改性沥青的负荷-变形曲线

●—SBR 交联; ○—SBR 未交联

2.2.4 交联对 SBR 改性沥青其它性能的影响

SBR 交联对 SBR 改性沥青使用性能的影响见表 4。从表 4 可见, 加入硫化剂后改性沥青弹性恢复率明显增大, 软化点上升 4 °C, 说明硫黄

表 4 交联对改性沥青性能的影响

项 目	SBR 改性沥青		SBS 改性沥青
	未交联	交联	
软化点/°C	53	57	62
针入度(25 °C)/mm	7.4	7.3	6.7
延度(5 °C)/cm	53	47	42
弹性恢复率/%	50	85	90

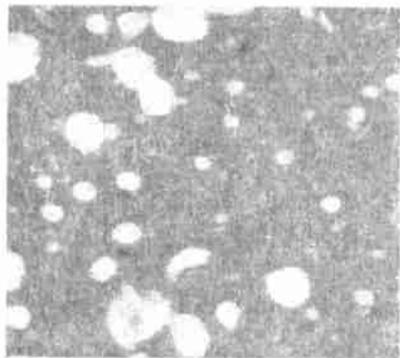
硫化体系可使 SBR 在改性沥青中交联形成以化学键结合的“网络”,与物理缠结比较,这种结合更能有效地抑制沥青的高温流动,使 SBR 改性沥青的耐高温性能提高,接近 SBS 改性沥青的水平。

低温延度可用来表征沥青抗低温开裂性能的优劣。由表 4 可见, SBR 交联前后, SBR 改性沥

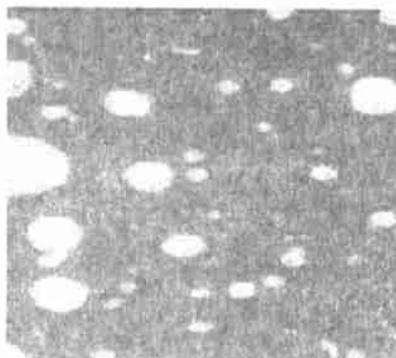
青的延度变化较小,并且均大于 SBS 改性沥青的低温延度; SBR 交联后, SBR 改性沥青的弹性恢复率明显增大,接近 SBS 改性沥青的水平。

2.3 交联对 SBR 改性沥青结构形态的影响

交联前后 SBR 改性沥青的显微照片(放大 100 倍)见图 4。



(a) SBR 未交联



(b) SBR 交联

图 4 SBR 改性沥青的显微照片

SBR/ 沥青配比为 5/95

由图 4 可见,交联前后 SBR 的结构形态没有发生显著的变化,仍以微小球形颗粒分布在沥青中。

3 结论

(1)随着 SBR 用量的增大,改性沥青高温时的粘度、软化点和弹性恢复率增大。经交联后, SBR 改性沥青的软化点、弹性恢复率和粘韧性均增大。

(2)SBR 改性沥青具有较好的耐高温性能,且低温时的延度无明显降低,接近 SBS 改性沥青的水平。交联后虽使改性沥青高温时的粘度增大,但不会对施工造成困难。

(3)化学交联不影响 SBR 在沥青中的分散,不会使 SBR 在沥青中聚结。

参考文献:

- [1] 沈金安. 改性沥青与 SMA 路面[M]. 北京:人民交通出版社, 1999. 120-133.
- [2] 张登良. 沥青与沥青混合料[M]. 北京:人民交通出版社, 1993. 85.
- [3] Lewandowski L H. Polymer modification of paving asphalt binders[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1994, 67(3): 447-480.
- [4] Carreau P J, Bousmina M, Bonniot F. Viscoelastic properties of polymer-modified asphalts[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2000, 78(3): 495-503.
- [5] Lee Y J, France L M, Hawley M C. The effect of network formation on the properties of SBR modified asphalt binders [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1997, 70(2): 256-263.

收稿日期: 2001-10-14

Modification of asphalt with crosslinked SBR

WANG Shi-feng¹, WANG Di-zhen¹, ZHONG Han-quan²

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Jinan University, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The influence of the addition level and crosslink of SBR on the structure and properties of SBR-modified asphalt was investigated. The results showed that the viscosity, softening point and elastic re-

covery of modified asphalt at elevated temperature increased as the addition level of SBR increased; the softening point, elastic recovery and visco-toughness of SBR-modified asphalt at elevated temperature increased when SBR was crosslinked; the extendibility of SBR-modified asphalt at low temperature was similar to that of SBS-modified asphalt; although the crosslink of SBR made the viscosity of modified asphalt increase, it made no difficulty for construction; and the chemical crosslink didn't cause the aggregation of SBR in asphalt resulting in poor dispersion of SBR.

Keywords: SBR; SBS; modified asphalt; chemical crosslink

纳米氧化锌的进展——记山西丰海纳米科技有限公司 2002 年专家年会

中图分类号: TQ330.38⁺3 文献标识码: D

2002年2月20~21日山西丰海纳米科技有限公司在太原组织召开了2002年专家年会。与会的专家有中国工程院院士,国家纳米科技指导协调委员会专家,国家基础研究“973”计划纳米材料首席科学家,有关橡胶、塑料、纤维、医学、无机材料等方面的高级专家、教授等以及山西省政府、经贸委、科技厅等领导,电视台、报刊等新闻媒体人员。

山西丰海纳米科技有限公司具有良好的企业机制和企业文化,高度重视科技和人才,实行产、学、研结合,对纳米氧化锌的开发研究经历了8年时间,发明了氨法生产纳米氧化锌的专利技术。公司名称“丰海”系英文“Four High”的译音,意思为“4个高”:高素质的人才、高技术的产品、高标准的管理、高效益。该公司目前已掌握了4个方面的纳米氧化锌核心技术:①粒径控制技术,可以生产1~100 nm的复合粉体,而且粒径分布较窄;②多点修饰改性技术,能满足不同应用体系对改性的要求;③深度除杂技术,有害金属和元素的质量分数均可控制在 10^{-6} 以下;④粉体复合技术,可以生产以氧化锌为主要成分的多元纳米复合粉体。

该公司还选择了产业化前景广阔的领域开展应用研究工作,一年来开发的功能性产品有了较大进展,主要有:

(1)橡胶用功能材料。纳米氧化锌在轮胎中的应用经有关研究单位、轮胎企业试验,表明其可提高耐磨性;增强橡胶与骨架材料的粘合力;降低动态生热。这些功能对解决当前轮胎存在的质量问题是极为有益的,值得轮胎行业关注。

(2)塑料用功能材料。主要功能表现为抗菌、提高抗老化能力及力学性能,如PE薄膜强度提高40%的同时韧性也提高。

(3)化纤用功能材料。主要是提高抗紫外线和抗菌性能。

(4)涂料用功能材料。主要是提高涂料的抗菌、附着性、耐冲洗性以及外墙涂料的抗老化性。

(5)电子用功能材料。纳米氧化锌多元复合压敏陶瓷粉体用于压敏电阻内,性能优越,并使器件小型、微型化。

(6)防晒化妆品用功能材料。因具有对紫外线的屏蔽作用,可用于人体防晒,保护皮肤,并具有消毒杀菌功能,有害金属的质量分数小于 10^{-6} ,已获得美国食品药品监督管理局(FDA)认可。

(7)医药卫生用功能材料。目前与中草药的协同作用对治疗面部痤疮、神经性皮炎、皮肤敏感性搔痒等已取得了良好疗效。

专家们指出对纳米氧化锌的应用领域及其深度还要进行大量的工作,并提出了很好的建议。

会上,国家纳米材料首席科学家张立德研究员还作了题为《纳米技术与新产业革命》的报告,阐明了纳米技术的重大战略意义,指出发达国家非常重视纳米技术,我国不能等待,对纳米材料也要一把钥匙开一把锁,并要以市场的成熟带动技术成熟;应用是一个系统工程,应建立技术平台。

各领域的专家都分别介绍了各自的研究成果以及看法,讨论很有深度,具有可操作性,对纳米氧化锌已取得的进展给予了很高的评价,对其应用前景充满了信心。

山西省政府以及各级领导部门经过认真分析研究,一致表示要建立“山西纳米强省”,愿他们早日实现这个目标。

(北京橡胶工业研究设计院 陈志宏供稿)