

SBR 改性道路沥青的研究

王小妹¹,熊 伟²,刘惠兴¹

(1. 中山大学 化学与化工学院, 广东 广州 510275; 2. 广东省林业科学研究院, 广东 广州 510275)

摘要: 介绍了 SBR 改性道路沥青的制备工艺, 考察了 SBR 掺量对沥青性能的影响, 用微量热重分析仪测定了 SBR 改性石油沥青的热解谱图, 并应用表观活化能的概念分析了其热解机理。试验结果表明, 在 100 份 100[#]石油沥青中掺入 6 份 SBR 可形成连续的橡胶网络, 大幅度改善沥青的高、低温性能。

关键词: SBR; 改性沥青; 热重分析; 表观活化能

中图分类号: U416. 218 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2000)06-0353-03

近年来, SBR 改性沥青的研究与应用日益受到人们的重视, 这是由于国内 SBR 资源丰富, 全国年产量 30 多万 t, 价格相对 SBS(丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物)和 APP(无规立构聚丙烯)等改性剂较便宜, 且 SBR 对沥青的感温性和粘弹性有显著的改善作用^[1]。随着我国高速公路和高等级公路的不断建设和投入使用, 传统的普通沥青集料已不能满足要求, 依靠进口沥青或进口改性沥青修建高等级路面并非长久之计, 因此对我国现有沥青改性并提高其质量是非常有意义的。

1 实验

1.1 主要原材料

100[#]道路石油沥青, 广州石化总厂炼油分厂产品; SBR, 型号为 1502, 苯乙烯/丁二烯质量比为 23.5/76.5, 吉林化学工业公司产品。

1.2 试样制备

SBR 在开炼机(前、后辊温度分别为 140~145, 130~135℃)上塑炼 2 次, 每次 5 min, 然后压片、切块。

将小块 SBR 浸泡在甲苯溶剂中, 用溶剂法制备橡胶母体, 按图 1 所示工艺流程制备改性沥青。

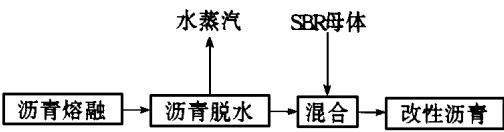


图 1 SBR 改性沥青制备工艺流程图

1.3 测试仪器及试验方法

测试采用热重分析仪, 型号为 PERKIN-ELMER TG S-2。

热分析测试用白金钳锅, 升温速度为 20℃·min⁻¹, 空气流速为 40 mL·min⁻¹。沥青针入度、延度、软化点、韧性和粘韧性分别按 GB/T 4509—1994, GB/T 4508—1994, GB/T 4507—1994 和 JIJ 052—1993-T 0624—1993 标准测定。

2 结果与讨论

2.1 SBR 掺量对改性沥青常规性能的影响

在 100[#]沥青中掺入不同量 SBR, 常规性能试验结果列于表 1。

由表 1 可见, 掺入 SBR 后, 改性沥青的常规性能指标有如下变化:

(1)针入度。当 SBR 掺量小于 6 份时, 改性沥青的针入度随掺量的增大而增大; SBR 掺量大于 6 份时, 随掺量的增大, 改性沥青的针入度减小; 当 SBR 掺量为 6 份时, 形成一个连续的橡胶网络, 此时沥青的高、低温性能均会获得大幅度改善^[2]。

(2)软化点。随 SBR 掺量的增大, 软化点

作者简介: 王小妹(1969), 女, 广东广州人, 中山大学化学与化工学院讲师, 工学硕士, 主要从事高分子材料加工方面的研究和教学工作。

表 1 SBR 改性沥青的检验结果

SBR 掺量/份	针入度(25℃, 100 g, 5 s, 0.1 mm)	软化点/℃	延度(15℃)/cm	延度(5℃)/cm	韧性(25℃)/(kN·m ⁻¹)	粘韧性(25℃)/(kN·m ⁻¹)
0	112	44.5	> 150	6	9.4	21.1
2	76	47.5	> 150	15	14.0	25.9
3	88	46.8	> 150	80	—	—
4	138	46.5	> 150	> 150	17.7	31.9
6	167	50.0	> 150	> 150	25.0	50.3
8	153	52.0	> 150	> 150	24.3	44.3
10	146	54.5	> 150	> 150	16.2	32.5

较原沥青提高。掺量不小于 6 份时形成相互贯通的网络, 此时软化点随掺量增大提高很快。软化点提高表示热稳流动度减小, 耐热性提高。

(3)延度。在 100[#] 沥青中掺入 SBR 后, 5℃下延度随 SBR 掺量增大而明显增大, 故大大改善了沥青的低温延度, 提高了低温抗开裂能力。

(4)韧性和粘韧性。改性沥青的韧性和粘韧性随 SBR 掺量增大而增大, 至 6 份达到最大值, 随后又下降。SBR 改性沥青的韧性和粘韧性提高较大, 且粘韧性比韧性提高得更明显, 说明在沥青中加入 SBR 后, 其抗冲击破坏能力、握裹力和粘合力得到提高。

2.2 改性沥青在空气中的热谱分析

石油沥青和 SBR 在空气中的热谱分析见图 2 和 3。

由图 2 可见, 石油沥青在 170℃左右开始失重, 有两个失重台阶。随温度升高, 质量损失率增大, 在 454.3 和 555.6℃时质量损失率达到极大值。在第一失重台阶, 主要是沥青中的油、蜡及多环芳烃发生缩聚反应, 形成相对分子质量更大的稠环芳烃, 同时伴有大量小分子析出, 造成较大的质量损失; 在第二失重台阶发生许多复杂的分解和缩聚反应, 芳香烃高缩聚分子叠合成半焦, 最后在 580℃左右质量损失率明显降低。在整个升温过程中, 始终是热裂解和聚合反应共存。

由图 3 可见, SBR 在 220℃左右开始失重, 只有 1 个失重台阶。随温度升高, 质量损失率逐渐增大, 在 430℃左右达最大值。这一阶段具有双键的聚合物最容易被氧化裂解, 生成氧化物或过氧化物, 进一步促使主链断裂, 发生降解或交联反应, 在 580℃左右基本达到恒重。

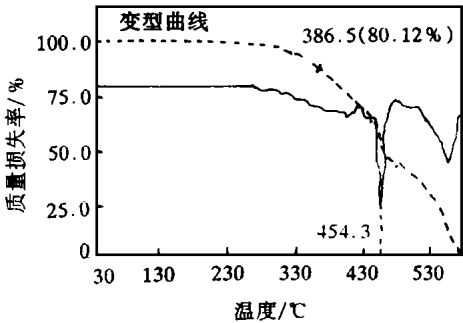


图 2 石油沥青热失重曲线

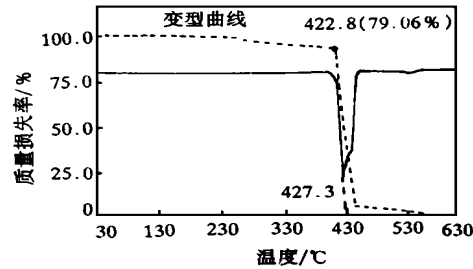


图 3 SBR 热失重曲线

选择 SBR 掺量分别为 2, 4, 6, 8 和 10 份的改性沥青进行热失重分析, 由于热失重曲线相似, 这里只给出常用掺量为 2 和 6 份的热失重曲线, 见图 4 和 5。由图 4 和 5 可见, 随 SBR 掺量增大, 开始失重温度略有提高(10 份 SBR 为 200℃左右), 在低于 395℃下, 有小部分失重是由于残留在橡胶母体中的甲苯挥发引起的, 整个失重过程变化趋势与原沥青大致相同, 只是由于沥青中的油、蜡等柔性分子较容易分解, 致使达到极大质量损失率的温度(T_{m1} 和 T_{m2})略有提高。表 2 示出了改性沥青热质量损失率及所对应的温度。

由表 2 可见, 随 SBR 掺量增大, 达到相同

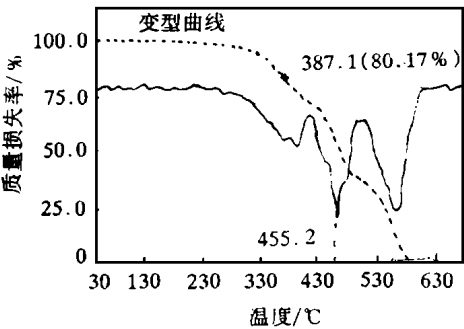


图 4 2 份 SBR 改性沥青热失重曲线

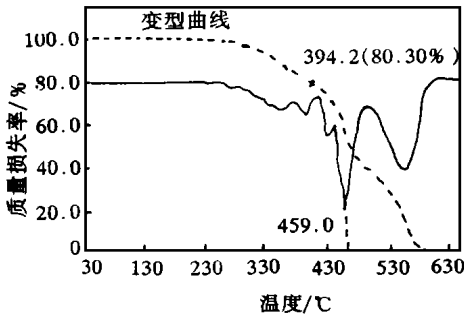


图 5 6 份 SBR 改性沥青热失重曲线

表 2 改性沥青热失重情况

样 品	质量损失率/%	对应温度/℃	$T_{m1}/$ ℃	$T_{m2}/$ ℃
100 [#] 沥青	80.12	386.5	454.3	555.6
2 份 SBR 改性沥青	80.17	387.1	455.2	556.0
4 份 SBR 改性沥青	80.13	388.6	455.7	556.0
6 份 SBR 改性沥青	80.30	394.2	459.0	557.5
8 份 SBR 改性沥青	80.31	395.2	459.5	557.0
10 份 SBR 改性沥青	80.26	407.8	460.6	557.2
SBR	79.06	422.8	427.3	—

质量损失率所对应的温度是逐渐升高的, T_{m1} 从 454.3℃ 提高到 460.6℃, T_{m2} 基本不变, 为 (556±1)℃。该结果表明, 加入 SBR 后, 沥青的热稳定性更好。

2.3 改性沥青热解活化能分析

加入 SBR 对沥青化学反应难易程度, 即反应活化能的影响可通过对比表观活化能得出明确定量的结果。

表观活化能通过 Coats-Redfern 法^[3] 求解, 经推导后的求解方程最终形式如下:

$$\ln \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (n \neq 1)$$

(1)

$$\ln \frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (n = 1)$$

(2)

式中 α ——反应程度;
 T ——温度, K;
 n ——反应级数;
 A ——频率因子;
 R ——气体常数;
 E ——热解反应的表现活化能;
 β ——温度变化速率($\beta = dT/dt$)。

应用计算机优化程序进行优化处理, 求解的活化能和频率因子等列于表 3。

表 3 改性沥青热氧降解表观活化能

样 品	$E/$ (kJ·mol ⁻¹)	A	n	相关 精度
100 [#] 沥青	112.2	1.317×10 ⁹	1.5	0.994
2 份 SBR 改性沥青	112.6	1.209×10 ¹⁰	1.5	0.987
4 份 SBR 改性沥青	120.1	1.631×10 ¹⁰	1.2	0.987
6 份 SBR 改性沥青	125.9	2.823×10 ¹¹	1.5	0.984
8 份 SBR 改性沥青	128.0	4.843×10 ¹¹	1.9	0.961
10 份 SBR 改性沥青	141.4	1.997×10 ¹³	0.9	0.991
SBR	210.2	4.275×10 ¹⁶	1.5	0.987

由表 3 可见, 随 SBR 掺量增大, 活化能和频率因子都逐渐增大。活化能越大, 热裂解反应越难进行。结果表明, SBR 的加入可阻碍沥青的裂解, 使改性沥青热稳定性、抗老化性和抵抗变形的能力更好。

3 结语

通过 SBR 改性道路沥青的试验研究发现, 在 100[#]石油沥青中掺入 6 份的 SBR 可形成连续的橡胶网络, 大幅度改善沥青的高、低温性能以及抗老化性和抗变形能力。

参考文献:

[1] 黄 彭. 采用橡胶材料改善沥青的性能[J]. 华东公路, 1993(4): 20.
[2] 张争奇, 张登良. 改性沥青影响因素的探讨[J]. 国外公路 1997(1): 17.
[3] 陈镜泓, 李传儒. 热分析及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1985. 25.