

橡胶改性路用沥青

王仕峰, 王迪珍
(华南理工大学 材料学院 广东 广州 510640)

摘要: 介绍沥青的化学组成及改性橡胶的种类, 着重阐述用橡胶改性沥青的可行性及其改性作用。橡胶改性路用沥青, 可提高基质沥青的路用性能, 特别是降低沥青的感温性, 进而提高沥青路面的抗高温、抗裂性。随着交通流量的增长, 橡胶改性沥青已受到世界各国的重视。

关键词: 橡胶; 改性; 路用沥青
中图分类号: T Q330. 1⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2000)08-0503-04

在橡胶工业中沥青常用作软化剂, 例如用于制造胶管、蓄电池胶壳、电工用绝缘胶布、防水卷材、防水涂料、吸震材料等^[1]。但人们发现, 少量的橡胶加入沥青中可以改变沥青的软化点、针入度、延度等一系列指标^[2]。

沥青作为路面的主要材料之一, 已大量应用于高等级路面建设。沥青路面有一系列的优点, 如有一定的弹性和塑性, 可以适应车辆对路面的作用力; 与汽车轮胎有足够的摩擦力, 从而减少汽车的滑动, 尤其是在雨天, 增加了汽车行驶的安全性。此外, 沥青路面还具有减震、不扬尘、易清洁、易维修等优点。因此, 世界各国高等级路面绝大多数采用沥青路面。但是, 沥青路面也有其致命的弱点, 例如在高温地区的夏天, 在车流量较大时, 会出现车辙、波浪推移、粘轮等现象。而在寒冷的低温气候下, 路面又会出现龟裂, 降低了路面的耐久性和使用寿命。另外, 沥青路面也有容易老化的弊病。因此, 有必要对路面沥青进行改性, 改善其耐寒性以减少龟裂, 提高其软化点以适应高温天气和提高耐老化性能等^[2], 从而满足修筑道路的要求。

在筑路中, 橡胶改性沥青有十分重要的作用, 其应用历史可追溯到 100 年前。1873 年 Whiting S 申请了在沥青中加入 1% 古塔波胶乳的专利。1884 年英国公布了在沥青中掺入

橡胶的专利, 但这一时期还没有用其筑路的记录。19 世纪 30 年代, 英、法建设了许多实验路段^[3], 从那时起, 使用聚合物改性沥青作为路面材料开始被重视。

公路中存在的许多问题随着社会发展也相应出现。车流频繁、车辆轴载加大及道路维护、环保和经济等原因, 使先进国家加大了道路研究的力度。20 世纪 80 年代美国制定了战略公路研究计划(SHRP), 投入了大量的资金来解决当时沥青路面所存在的问题, 仅用于沥青及沥青混合料的研究费用就高达 5 000 万美元。日本虽起步较晚, 但自 1952 年在东京都祝田桥附近首先用 NR 胶粉改性沥青铺筑实验路以来, 改性道路沥青的研究及应用迅速发展。1963 年在名古屋-神户高速公路铺筑了 SBR 改性沥青实验路, 1968 年前后扩大到全国。70 年代后, 日本对橡胶改性沥青的研究步入了高潮阶段, 1983 年开发的改性 I 型、II 型和“筑波 1 号”最具代表性^[4]。90 年代后, 为进一步提高改性沥青的性能, 日本合成橡胶公司相继开发出改性 SBR 胶乳等改性剂^[5]。随着我国经济的高速发展, 对基础设施的要求越来越高, 解决我国沥青路面所出现的车辙、裂纹、老化等问题也受到政府的高度重视。我国在 80 年代初期进行了橡胶胶粉作为改性剂的初步尝试, 以后又开发出各种改性方式, 其中热塑性 SBR 被认为最有潜力^[5]。

本文介绍沥青的化学组成及改性橡胶的种

作者简介: 王仕峰(1974-) 男, 山东临沂人, 现在华南理工大学攻读博士学位, 从事高分子材料成型加工研究。

类,着重阐述用橡胶改性沥青的可行性及其改性作用。

1 沥青的化学组成及评价指标

1.1 沥青的化学组成和性质^[2]

沥青是由多种复杂碳氢化合物及氧、硫和氮的衍生物所组成的混合物。用溶解-吸附分析法可把沥青分成油分、树脂和沥青质3个组分。国产沥青多属石蜡基,它的主要成分为油分、树脂、沥青质和石蜡,随石油产地及炼制过程不同,化学组成也不尽相同。

沥青是一种高分子胶体,沥青质为分散相,以胶体粒子分散在油和树脂构成的连续相中。组分含量变化,沥青胶体结构也会发生变化,通常有溶胶结构、溶-凝胶结构和凝胶结构。

1.2 路用沥青的分类和评价指标^[2]

许多国家都按沥青的粘度等级来分类。根据我国石油工业总公司SY 1661—85规定的标准,按针入度值可把粘稠石油沥青划分为A-60、A-100、A-140、A-180和A-200共5个标号。此外,对软化点、延度、溶解度、蒸发损失、蒸发后针入度比以及闪点等,亦作了相应的规定。根据美国ASTM D 3381—76标准,按与使用性能有关的60℃时的绝对粘度和与施工要求有关的135℃时的运动粘度划分粘稠路用沥青的等级。

评价沥青性能的主要三大指标是软化点、针入度和延度。针入度是表征沥青粘度的一种相对方法,软化点表征沥青受热变软的难易程度,延度则表征沥青的塑性。高聚物改性沥青性能的好坏可粗略地用这3项指标来表征,另外,还增加了粘韧性、抓着力等指标。

2 橡胶改性路用沥青的可能性

要发挥橡胶对沥青的改性作用,首先必须使橡胶均匀地分散于沥青中,与沥青相容性好,并且在沥青中有一定程度的溶胀和分散。

2.1 相容性

聚合物相容性好坏可用溶度参数来判断。沥青与橡胶存在着相对分子质量和化学结构上的差异,属于热力学不相容体系。Maccarrone

S^[6]认为相容才能发挥对沥青的改性作用,橡胶分布在改性沥青中的理想状态是细分布而不是完全的相容,即处于微观不相容而宏观均匀状态;这时,橡胶粒子细而均匀地分布于沥青中。相容性太差时橡胶粒子会呈絮状、粒状或发生分层现象。Collins^[7]认为随着相容性增大,温度敏感性降低,高温使模量增大。另有研究表明,相容性也是改善沥青低温性能的先决条件。相容性好也可使橡胶(特别是与如SBS类嵌段热塑性橡胶)发生溶胀,形成一种连续的网络结构,这时,可发挥改性作用,同时缩短混合搅拌时间,提高储存过程的稳定性。

2.2 溶胀性

一般认为聚合物加入沥青中后没有发生化学反应,只在沥青中的轻质组分(油、树脂)的作用下发生体积上的膨胀。Nahaas^[8]把加入聚合物后发生溶胀的改性沥青与抗车辙性能相联系,发现溶胀越好,抗车辙性能越好。而Brule^[9]则认为溶胀是使改性沥青的拉伸应力-应变关系得以改善的关键。总而言之,溶胀是聚合物起改性作用的重要原因。

橡胶加入沥青中后,在沥青的轻质组分中溶胀,表现出区别于聚合物又不同于沥青的界面性质。溶胀是相容性好的前提,正是由于溶胀才使聚合物与沥青不发生相分离,从而使聚合物均匀分布于沥青中。橡胶溶胀表现为沥青质和油分析出吸附于橡胶的表面并渗入内部使其发生溶胀甚至溶解,形成类似于沥青本身的一种胶体结构,从而使沥青的性能得到改善。

2.3 分散性

橡胶以细小、均匀的状态分布于沥青中是相容的前提,是充分发挥橡胶改性效果的保证。因此,对于聚合物改性沥青的研究除配方外,还应着力于以设备、工艺为核心。奥地利Novophalt技术(一种胶体磨分散技术)之所以成功就是因为它能使聚合物很好地分散于沥青中。

根据荧光分析法,可把橡胶粒子的结构细度分为以下状态^[3]:①蠕虫状,微均相,(准)相容;②点状,微相容,粒径小于10~20 μm;③绳状,不相容,粒径大于50 μm。

Nolanklee^[6] 通过研究 SBR 改性沥青指出, 为改善低温性能, 沥青中 SBR 粒子大小存在一个最佳值。Brule^[9] 研究了几种 SBS 改性沥青的分散度与低温力学性能的关系, 认为分散性越好则低温性能越好。

3 橡胶对沥青的改性作用及机理

3.1 橡胶的改性作用

橡胶改性沥青的特点是可以提高沥青的软化点, 改善低温条件下的流动性、降低针入度、提高延度(尤其是低温条件下的延度), 使沥青产生可逆的弹性变形性, 归根结底是改变沥青的粘弹性质和流变性质。随着橡胶用量的增多, 在低剪切频率下, 复合剪切模量增大^[10]。典型的沥青只具有玻璃态和粘流态, 没有明显的高弹转变区域。橡胶加入沥青中, 沥青的流变行为发生很大的变化; 橡胶用量达到一定值时, 改性沥青会出现高弹态。在一定温度范围内, 加入橡胶后损耗因子随温度升高而减小。

3.2 橡胶提高沥青性能的机理

少量橡胶加入沥青中, 表现为橡胶相分散在沥青中, 被沥青所溶胀呈微观相分离, 使沥青的性能得到改善。若加入量多, 对于聚合物如 SBR、SBS、胶乳等, 则形成相互贯通的网络, 表现为两个连续相, 此时沥青软化点会随着橡胶用量增大而急剧上升。

Collins^[7] 将聚合物形成网络结构时的剂量称为临界质量分数, 在此质量分数下网络结构的形成使体系的粘度和弹性大幅度增大, 若加入量再大, 沥青成为非连续相分布在连续的聚合物相中, 软化点的升高变缓。聚合物网络受到许多因素影响, 如聚合物的浓度、化学结构、相对分子质量、支化度等。

Brule^[9] 通过对 SBS 改性沥青的研究, 认为随着 SBS 加入量的增多, 从一个连续的沥青相转为连续的 SBS 相时, 即 SBS 网络结构形成时, 会伴随着低温脆性到弹性行为的转变。当 SBS 质量分数为 0.125 时, 形成连续相, -10℃拉伸试验显示在此剂量下 SBS 改性沥青体系开始具有一定的柔性。可见, 网状结构的形成会对沥青的高低温性能产生较大的影响。

橡胶粒子大小对改性沥青性能的影响有双重作用, 小的橡胶粒子数量多, 由于低温下橡胶的模量与沥青不同, 会引发应力集中而产生银纹, 而较大的橡胶粒子则限制单个银纹发展, 使其不致很快发展为破坏性裂纹, 从而改善沥青的低温性能。因此橡胶存在一个最佳粒子尺寸: 小于此尺寸, 橡胶相将会失去引发银纹的能力; 大于此尺寸, 则不能充分发挥橡胶的改性作用。

4 橡胶改性沥青的方法

4.1 橡胶胶乳改性沥青^[11]

胶乳中, 橡胶分子集结在一起形成小的胶乳粒子, 通过适当的操作方法加入沥青中, 可获得分散性较好的胶乳改性沥青。它首先以细小的橡胶微粒形式扩散, 在热作用下膨胀并开始溶解, 最后完全溶解, 形成粘稠的橡胶沥青。

在马来西亚、印尼这些 NR 生产国, 兴趣集中在用 NR 胶乳改性沥青。关键技术是在橡胶和沥青不分解的情况下有足够的搅搅时间来保证橡胶完全溶解。它所反映出来的特点是在低温下, 针入度随着橡胶乳液质量分数增大而增大, 而在高温下, 针入度随着乳液质量分数增大而减小。低温延度试验也发现脆性特征有明显的改观。

日本是较早开展 NR、SBR 胶乳改性沥青的国家, 一般采用直接混合法, 即在沥青和石料混合的过程中喷入胶乳。

4.2 废胶粉改性沥青

废胶粉主要用作外掺料, 它的掺入提高了沥青路面的高温稳定性, 改善沥青材料的粘弹性, 增强沥青材料与矿料的粘附力和抗低温变形能力。

废胶粉加入沥青中的方法主要有干法和湿法。干法是预先将级料和废胶粉混合, 然后和沥青搅拌生成混合料; 湿法是预先将废胶粉和沥青混合, 然后再与级料混合制得混合料。

澳大利亚、美国大量抛弃的废汽车轮胎, 造成环境问题, 将废胶粉用于改性沥青无疑是环境与经济一举两得的好途径。

据介绍在基质沥青中掺入聚烯烃类树脂和

废轮胎胶粉, 经过合理配合可提高沥青路面的热稳定性; 减小路面裂纹的反射作用; 提高沥青与矿料的粘附力; 增大路面的摩擦因数。

4.3 通用橡胶和热塑性橡胶

通过合适的设备, 采取合理的加工工艺, 可用 NR 和 SR 来改善沥青的性能。其中热塑性橡胶应用范围较为宽广, 也是当今各国路用改性沥青所用的主要改性剂。由于热塑性橡胶兼具树脂和橡胶的特性, 因此它对沥青性能的改善优于树脂和通用橡胶。

5 橡胶改性沥青展望

随着我国经济的高速发展, 建设高等级公路变得愈加迫切, 实践表明纯沥青已不能满足要求, 因此聚合物改性沥青势在必行。

橡胶类高聚物改性沥青中存在较突出的问题是聚合物加入沥青中的方法, 一般较成熟的工艺都存在着设备费用昂贵、耗能大等缺点, 因此, 采取适当的工艺措施, 并根据沥青的组分而采用不同的改性剂, 才能以最简便的方式、最低廉的价格取得最佳的效果。

另外, 橡胶改性沥青还要针对不同的气候条件、交通条件、经济实力、改性沥青的设备条件以及改性路面的主要破坏形式而综合确定。

人们环保意识的加强, 废弃高聚物的再利用也成为开发路面材料的热点, 如何把废胶粉

成功地加入沥青中用以提高路面性能也是当前我国亟待解决的难题。

参考文献:

- [1] 黄永炎. 沥青在橡胶制品中的应用[J]. 特种橡胶制品, 1992, 13(5): 17.
- [2] 张登良. 沥青与沥青混合料[M]. 北京: 人民交通出版社, 1993. 3-4.
- [3] Lewandowski L H. Polymer modification of paving asphalt binders[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1994, 67(3): 447-480.
- [4] 黄 杰. 开发应用橡胶改性沥青的探讨[J]. 石油沥青, 1989(3): 17.
- [5] 沈金安. 改性沥青与 SMA 路面[M]. 北京: 人民交通出版社, 1999. 84.
- [6] 张争奇, 张登良. 改性沥青影响因素的探讨[J]. 国外公路 1997, 17(1): 38.
- [7] Collins J H. Improved performance of paving asphalts by polymer modification[J]. Journal of Association of Asphalt Paving Technologists, 1991, 60(1): 43-79.
- [8] Nahaas N C. Polymer modified asphalt for high performance hot mix pavement[J]. Journal of Association of Asphalt Paving Technologists, 1990, 59(6): 509-525.
- [9] Brule B. Paving asphalt polymer blends relationships between composition structure and properties[J]. Journal of Association of Asphalt Paving Technologists, 1988, 57(1): 41-46.
- [10] 沙庆林. 进一步提高高等级公路沥青路面的使用性能和耐久性[J]. 公路, 1995, 8(1): 7.
- [11] 李国胜. 橡胶乳液改性沥青的抗脆裂性[J]. 国外公路, 1995, 15(4): 45.

收稿日期: 2000-02-12

山东年产 1.5 万 t 白炭黑项目投产

中图分类号: TQ330.38⁺3 文献标识码: D

山东海化股份有限公司年产 1.5 万 t 白炭黑项目于日前建成投产。该项目采用二氧化硅直接沉淀法生产新工艺, 填补了采用国内技术及设备大规模生产的空白。产品主要物化性能数据及在橡胶制品中的补强性能达到德国 VN3 同类白炭黑产品水平。主要原料消耗指标居国内领先地位, 接近世界同类优质产品指标。随着该项目投产, 从德国、日本、美国进口优质白炭黑产品将逐步被取代。

该项目是海化股份有限公司股票上市募集资金兴建的目前国内最大的白炭黑生产项目之一, 采用天津化工研究设计院新研制的沉淀法

白炭黑生产新工艺。整个生产过程采用 DCS 系统微机自动化控制, 具有国内一流水平。

业内人士认为, 目前我国白炭黑生产已呈逐年上升趋势, 但随着其应用领域不断扩大, 仍不能满足国内市场需求。据统计, 今年国内白炭黑需求量可达 12 万 t, 国内总产量为 10 万 t 左右, 尚有 2 万 t 缺口需要进口。该项目建成投产, 正好弥补这一缺口, 不仅具有良好的经济效益和社会效益, 而且随着生产技术的不断完善, 还具有巨大的开发潜力和广阔的发展前景, 特别是最近世界上节能环保型绿色轮胎的问世, 白炭黑将在加快轮胎制造业产品的更新换代进程中发挥愈来愈重要的作用。

(摘自《中国化工报》, 2000-06-05)