

超细全硫化粉末丁苯橡胶改性沥青的性能研究

宋应登, 李晓林*, 张立群

(北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029)

摘要:采用低温高剪切原位改性工艺制备超细全硫化粉末丁苯橡胶(UFPSBR)改性沥青,研究 UFPSBR 改性沥青的基本性能和热储存稳定性。结果表明:随着 UFPSBR 用量的增大,UFPSBR 改性沥青的 25 ℃针入度减小,软化点升高;加入相容剂后,UFPSBR 改性沥青的当量软化点(T_{800})提高,当量脆点($T_{1.2}$)降低;不加相容剂的 UFPSBR 改性沥青中 UFPSBR 发生团聚现象,加入相容剂后,UFPSBR 和沥青的相容性增强,形成了相对稳定的相界面;相容剂能显著提高 UFPSBR 改性沥青的热储存稳定性。

关键词:超细全硫化粉末丁苯橡胶;改性沥青;相容性;储存稳定性

中图分类号:TQ333.99;TE626.8⁺.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2011)10-0616-04

石油沥青用作道路铺装材料有着悠久的历史。随着交通运输的发展,交通量增大,载荷量提高,普通沥青路面由于载荷能力较小而易发生损坏。聚合物改性沥青能大大提高沥青路面的抗永久变形能力、抗温缩裂缝能力和抗疲劳开裂能力^[1]。相对于普通沥青,聚合物改性沥青的高温抗流淌和低温抗开裂能力大大提高,耐老化和耐候性能增强,弹性较大,与石料的粘附能力较强。目前主要的聚合物类改性剂有 SBR、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)和聚乙烯(PE)等,近年来废胶粉改性沥青也广泛用于道路建设。

纳米级全硫化粉末橡胶是在橡胶乳液中加入辐照敏化剂,然后经过特殊光辐射作用制成的超细凝胶粒产品。辐照交联作用是从外向内呈梯度发展的。橡胶粒子外部高度交联,有刚性;内部低交联,有弹性。理论上认为辐照交联既可以充分发挥橡胶的共性优势,又能回避分散方面的工艺难题。

目前,对 SBS 等改性沥青热储存稳定性的研究已经有很多报道^[2-6],但有关超细粉末丁苯橡胶改性沥青热储存稳定性的研究未见报道。一般采

用热储存后改性沥青顶部和底部的软化点差来表征改性沥青的离析,但软化点法是由于检测非改性沥青热稳定性的传统方法,用于评价高弹性改性沥青有时会得出不准确的结论^[7]。本工作采用低温高剪切原位改性工艺制备超细全硫化粉末丁苯橡胶(UFPSBR)改性沥青,研究 UFPSBR 改性沥青的基本性能和热储存稳定性,并采用差示扫描量热(DSC)法从微观上探讨 UFPSBR 改性沥青的热储存稳定性。

1 实验

1.1 主要原材料

UFPSBR,牌号为 VP-108(5),粒径为 80~200 nm,凝胶质量分数大于 0.80,中石化北京化工研究院产品;沥青,牌号 AH-90,软化点为 48.3 ℃,针入度(25 ℃,100 g,5 s)为 8.39 mm,中海油滨州炼油厂产品;废胶粉,粒径为 380 μm,河南濮阳橡胶粉厂产品;相容剂(既含有非极性基团又含有极性基团的聚合物),实验室自制。

1.2 试样制备

1.2.1 改性沥青

将适量 UFPSBR 和/或相容剂在 160 ℃下用电子恒速搅拌机在 300 r·min⁻¹的转速下与适量基质沥青混合搅拌 15 min,然后继续采用高速剪切乳化机在 150~160 ℃,9 500 r·min⁻¹的条件下剪切 40 min 得到改性沥青,将所得改性沥青在

基金项目:北京市自然科学基金资助项目(2082018)

作者简介:宋应登(1983—),男,山东青岛人,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事胶粉改性沥青的研究。

* 通信联系人

150~160 ℃下用电子恒速搅拌机低速搅拌去除高速剪切时产生的气泡。

1.2.2 DSC 分析试样

将改性沥青放入铝管中,在 163 ℃下保存 48 h,将铝管切成 3 段,取底部和顶部试样进行 DSC 分析。

1.3 测试分析

(1)采用德国 PETROTEST 公司 PKA-2 型自动环球法石油沥青软化点测试仪按 GB/T 0606—2000《沥青软化点试验(环球法)方法》测定改性沥青的软化点。

(2)采用德国 PETROTEST 公司 DDA-3 型自动石油沥青延度测试仪按 GB/T 0605—1993《沥青延度试验方法》测定改性沥青 5 ℃延度。

(3)采用德国 PETROTEST 公司 PNR-10 型自动沥青针入度仪按 GB/T 0604—2000《沥青针

入度试验方法》测定改性沥青的 25 ℃针入度。
(4)采用德国耐驰公司 DSC 204F1 型 DSC 仪分析改性沥青的热储存稳定性,升温速率为 10 ℃·min⁻¹,测试温度范围为-30~+160 ℃。
(5)采用重庆光电仪器有限公司 XSY-1 型荧光显微镜观察改性沥青的微观相态结构,物镜的放大倍数为 25,采用紫光激发。

2 结果与讨论

2.1 基本性能

聚合物改性沥青的改性效果不仅和改性剂与基质沥青的配伍性以及改性剂用量有关,而且与相容剂有关。以 AH-90 为基质沥青,研究改性剂 UFPSBR 在相容剂的作用下对沥青基本性能的影响,结果见表 1。

从表 1 可以看出:随着 UFPSBR 用量的增

表 1 UFPSBR 和相容剂对沥青基本性能的影响

项 目	UFPSBR/相容剂/沥青用量比						废胶粉/相容剂/ 沥青用量比	JTJ052—2000 ¹⁾	
	0/0/100	12/0/100	12/2/100	14/0/100	14/2/100	16/2/100	16/2/100	I -D ²⁾	II -C ³⁾
25 ℃针入度×10/mm	83.90	72.40	45.53	65.80	48.03	43.7	43.3	40~60	60~80
针入度指数	—	+0.49	+1.90	+0.38	+1.43	+0.78	+0.67	≥+0.2	≥-0.6
当量软化点(T ₈₀₀)/℃	—	76.72	66.50	71.28	63.47	61.14	60.68	—	—
T ₈₀₀ 要求值/℃	—	≥76.78	≥66.07	≥71.46	≥62.58	≥60.47	≥59.97	—	—
当量脆点(T _{1.2})/℃	—	-63.43	-27.67	-49.66	-24.40	-18.93	-17.31	—	—
T _{1.2} 要求值/℃	—	≤-63.37	≤-27.10	≤-49.48	≤-24.30	≤-18.86	≤-18.01	—	—
软化点/℃	48.30	51.40	55.65	52.30	57.65	58.1	58.4	≥60	≥50
5 ℃延度/cm	脆断	6.82	8.46	6.63	8.83	9.65	11.8	≥20	≥40

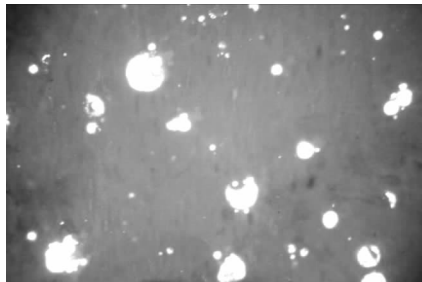
注:1)《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》;2)SBS 改性沥青用于炎热地区及重交通量路段的标准;3)SBR 改性沥青用于较热地区公路的标准。

大,改性沥青的 25 ℃针入度降低,软化点升高;此外,加入相容剂后,UFPSBR 改性沥青的 25 ℃针入度降低,表明 UFPSBR 改性沥青的硬度和粘度调节到了合适的范围;T₈₀₀ 均能达到对应针入度下的要求值,表明 UFPSBR 改性沥青有较好的高温稳定性;T_{1.2} 均能达到对应针入度下的要求值,表明 UFPSBR 改性沥青有较好的低温抗开裂性能;软化点显著提高,表明 UFPSBR 改性沥青的高温性能得到改善;5 ℃延度明显提高,说明 UFPSBR 改性沥青的低温性能得到改善。与废胶粉改性沥青相比,UFPSBR 改性沥青的软化点和 25 ℃针入度相差不大,但 5 ℃延度稍低,T₈₀₀ 较高,T_{1.2} 较低。

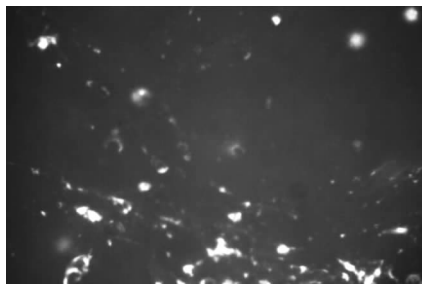
2.2 微观结构

改性剂与基质沥青的相容性直接影响改性沥青的基本性能,采用荧光显微镜观察改性剂与基质沥青的微观相容情况,结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出:不加相容剂的 UFPSBR 改性沥青中 UFPSBR 发生团聚现象,分散性差,且与沥青的相容性较差;加入相容剂后,UFPSBR 团聚现象有所改善,分布较均匀,且形成相对稳定的连续丝状结构,两相相容性较好。UFPSBR 在沥青中的分散与聚集是同时发生的,是一个动态平衡的过程^[8];UFPSBR 不断从其聚集块分散到沥青中,同时分散到沥青中的 UFPSBR 又会在运动中聚集,重新回到其聚集块中,当剪切力撤去



(a) UFPSBR/相容剂/沥青用量比为 14/0/100



(b) UFPSBR/相容剂/沥青用量比为 14/2/100
放大 160 倍。

图 1 UFPSBR 改性沥青的荧光显微镜照片

时,UFPSBR 相就会发生团聚。而加入相容剂后,相容剂中的非极性基团和极性基团分别与 UFPSBR 和沥青中的极性基团结合,形成了良好的 UFPSBR/沥青相界面,提高了改性沥青网络结构的稳定性^[9]。

2.3 热储存稳定性

沥青是由相对分子质量、化学成分以及结构各不相同的物质组成的混合物,各组分在不同的温度下会呈现固态和粘流态。在某一温度下,沥青中的组分有的呈现固态,有的呈现粘流态,由于这两种聚集态分子间的作用力不同,聚集态变化会导致物理性质变化。而 DSC 仪可测定沥青聚集态随温度的变化情况,从而分析沥青的性质。在 DSC 曲线上,众多组分的吸热峰重叠在一起形成一个温度范围较宽的吸热峰,峰的大小、位置反映了沥青的微观性质变化。吸热峰大,说明沥青在该温度区间发生变化的组分多,在宏观上必然会对沥青的物理性质产生较大的影响,因此吸热峰大、吸热量大的沥青加热后物理性质的改性程度将发生较大变化,即表现为热稳定性差^[10]。稳定的改性沥青体系的 DSC 曲线比较平坦,很少有吸热峰出现或者吸热峰很小。此外,可以通过对改性沥青体系上下层进行 DSC 分析,根据上下层

的吸热变化是否相同判断改性沥青的上下层结构组成是否接近或者相同,从而研究改性沥青的热储存稳定性^[11]。改性沥青底部和顶部试样的 DSC 分析结果如图 2 所示。

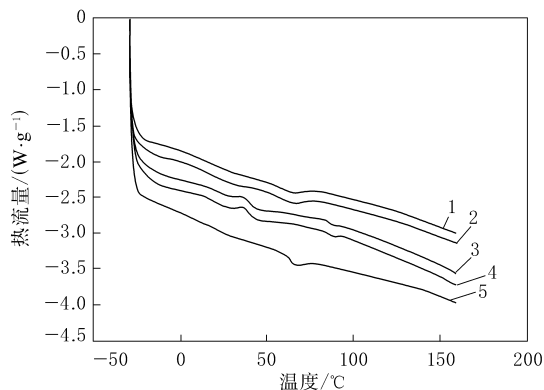


图 2 UFPSBR 改性沥青的 DSC 曲线

UFPSBR/相容剂/沥青用量比:1—14/2/100(底部);
2—14/2/100(顶部);3—14/0/100(底部);
4—14/0/100(顶部);5—0/0/100。

从图 2 可以看出,加入相容剂的 UFPSBR 改性沥青上下层 DSC 曲线都很平缓,而没有添加相容剂的 UFPSBR 改性沥青出现了较小的吸热峰,说明加入相容剂后,在升温过程中发生聚集态变化的组分较少,改性沥青的稳定性得到了改善。与改性剂和相容剂相比,沥青分子较小,分子之间相互作用力较弱,分子链端稍多,链的排列较松,因而温度的改变容易引起分子间作用力发生较大的变化,易造成链段运动,表现为温度稳定性差。而改性剂 UFPSBR 由于相对分子质量大,分子相互缠绕,分子间作用力较大,加之分子链端相对较少,分子之间不容易产生相对运动和整个分子的运动,因而对温度的敏感性要低于沥青。当改性剂和相容剂加入沥青中后,在改性沥青混合物中,大分子组分的含量相对于基质沥青升高,小分子组分含量相对下降,部分沥青分子组分通过渗透、吸附在改性剂微粒上,也降低了基质沥青中的小分子组分的总数。总体看来,改性沥青混合物的相对分子质量增大,降低了分子链端梢总数,分子间作用力增大;而对温度相对不敏感的改性剂和相容剂的加入,其微粒或网络束缚了分子运动,宏观上降低了沥青流动性,提高了温度稳定性。改性沥青热稳定性的提高是由改性剂和相容剂引起沥青组分聚集态发生变化,降低了沥青分子间力

对温度的变化率,以及改性剂对沥青分子的约束降低了共混性质对温度的敏感性两方面共同作用的结果^[12-13]。结合图 1 可知,相容剂的加入使 UFPSBR 改性沥青的上下层均匀,热储存稳定性显著提高。

3 结论

(1)随着 UFPSBR 用量的增大,UFPSBR 改性沥青的 25 °C 针入度减小,软化点升高;加入相容剂后,UFPSBR 改性沥青的 T_{800} 提高, $T_{1.2}$ 降低。

(2)不加相容剂的 UFPSBR 改性沥青中 UFPSBR 发生团聚现象;加入相容剂后,UFPSBR 和沥青的相容性增强,形成了相对稳定的相界面。

(3)加入相容剂的 UFPSBR 改性沥青的 DSC 曲线比较平缓,总吸热量减小,温度变化对其微观组分聚集态变化影响小,热储存稳定性显著提高。

参考文献:

- [1] 陈惠敏. 国外聚合物改性道路沥青技术和应用方向[J]. 石油沥青,1992,6(4):59-64.
- [2] 吉永海,郭淑华,李锐. SBS 改性沥青的相容性和稳定性机理[J]. 石油学报,2002,18(3):23-30.

- [3] 钱科,傅大放,刘举正. 聚合物改性沥青的储存稳定性[J]. 石油沥青,2003,17(3):1-8.
- [4] 熊萍,郝培文. SBS 改性沥青储存稳定性试验方法和评价指标的研究[J]. 中国公路学报,2005,18(1):1-6.
- [5] Hee Mun Park, Ji Young Choi, Hyun Jong Lee. Performance Evaluation of a High Durability Asphalt Binder and a High Durability Asphalt Mixture for Bridge Deck Pavements[J]. Construction and Building Materials,2008,1(1):1-7.
- [6] Fu H Y, Xie L D, Dou D Y, et al. Storage Stability and Compatibility of Asphalt Binder Modified by SBS Graft Copolymer[J]. Construction and Building Materials, 2007 (21): 1582-1533.
- [7] 于进军. SBS 改性道路沥青的性能概述[J]. 石化技术,2000,7(2):121-125.
- [8] 崔文峰,王云普,金勇,等. 粉末丁苯橡胶反应性共混改性沥青及其贮存稳定性[J]. 合成橡胶工业,2008,31(5):375-380.
- [9] 崔文峰,金勇,欧彦伟,等. 粉末丁苯橡胶共混改性沥青的性能[J]. 合成橡胶工业,2008,31(6):475-479.
- [10] 张德勤,范耀华,师洪俊. 石油沥青的生产与应用[M]. 北京:中国石化出版社,2001:115-116.
- [11] 郭燕. 用 DSC 研究改性沥青体系热储存稳定性[J]. 高分子科学与工程,2003,19(4):144-148.
- [12] 原建安. 改性沥青温度稳定性因素的研究[J]. 西安石油学院学报,1999,14(6):41-45.
- [13] 曹雪娟. SBS 改性沥青的研究[D]. 成都:四川大学高分子研究所,2004.

收稿日期:2011-04-08

Study on Performance of Asphalt Modified with Ultra-fine Full-vulcanized SBR Powder

SONG Ying-deng, LI Xiao-lin, ZHANG Li-qun

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The basic performance and hot storage stability of asphalt modified with ultra-fine full-vulcanized SBR powder (UFPSBR) were investigated, in which UFPSBR was prepared by in-situ process at low temperature and high shear. The results showed that, with the addition level of UFPSBR increasing, the penetration at 25 °C of asphalt decreased, and the softening point increased. By adding compatibilizer, the equivalent softening point (T_{800}) of asphalt increased, and the equivalent breaking point ($T_{1.2}$) decreased. Without compatibilizer, UFPSBR in asphalt agglomerated. By adding compatibilizer, the compatibility between asphalt and UFPSBR enhanced, and relatively stable phase boundaries were formed. The compatibilizer could greatly enhance the hot storage stability of asphalts modified with UFPSBR.

Key words: ultra-fine full-vulcanized SBR powder; modified asphalts; compatibilizer; storage stability