

超细全硫化粉末丁苯橡胶改性沥青路用性能的研究

郑广宇¹, 王 珏^{1,2}, 董雨明³, 李晓林¹, 张立群^{1*}

(1. 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; 2. 北京市首都公路发展集团有限公司, 北京 100176; 3. 北京市政路桥建材集团有限公司, 北京 100176)

摘要:采用湿法改性工艺制备超细全硫化粉末丁苯橡胶(UFPSBR)改性沥青, 并对其路用性能进行研究。结果表明: 除 5 °C 延度外, UFPSBR 改性沥青的各项性能基本符合相应标准的要求; 在 UFPSBR 改性沥青中, UFPSBR 分布比较均匀, 形成相对稳定的结构, 两相相容性较好, 随着 UFPSBR 用量的增大, UFPSBR 在沥青中的分散粒径逐渐增大, 甚至出现了轻微聚集现象; 加入 UFPSBR 可以提高沥青的热稳定性, 使其粘性和弹性得到明显改善, 抵抗外力的能力得到显著提高, 同时可以大幅降低噪声。

关键词:超细全硫化粉末丁苯橡胶; 改性沥青; 路用性能

中图分类号: TQ333.99; TE626.8⁺.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2012)02-0091-05

聚合物改性沥青因具有优异的高低温性能, 成为公认的理想路面材料。随着我国交通和汽车工业的迅速发展, 交通噪声污染日益严重, 已经成为危害群众身心健康的主要公害之一。治理环境噪声污染越来越受到人们的重视, 路面材料在此过程中将发挥重要的作用^[1]。超细全硫化粉末丁苯橡胶(UFPSBR)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颗粒产品。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, 理论上认为既可以充分发挥交联橡胶的优势, 又能回避分散方面的工艺难题, 赋予沥青优异的路用性能和降噪功能。本工作采用湿法改性工艺制备 UFPSBR 改性沥青, 并对 UFPSBR 改性沥青的路用性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

UFPSBR, 牌号 VP-108(5), 粒径为 80~200 nm, 凝胶质量分数大于 0.80, 中国石化北京化工研究院产品; 沥青, 牌号 AH-90, 软化点为 48.3

°C, 针入度(25 °C, 100 g, 5 s)为 8.39 mm, 中海油滨州炼油厂产品; 相容剂(大分子树脂), 实验室自制。

1.2 试样制备

将基质沥青加热到 160 °C, 用电子恒速搅拌机于 300 r·min⁻¹ 的转速搅拌下, 加入适量 UFPSBR 和相容剂, 高速搅拌 15 min 后, 换用高速剪切乳化机在 150~160 °C、9 500 r·min⁻¹ 的条件下剪切 30 min 得到 UFPSBR 改性沥青, 然后采用低速搅拌的方式除去气泡。

1.3 测试分析

1.3.1 基本性能

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 °C 针入度。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 °C 延度。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。采用上海尼润智能科技有限公司 RDV-2+PRO 型数字式粘度测试仪按 GB/T 0625—2000《沥青布氏旋转粘度试验》测定改性沥青布氏旋转粘度。

基金项目:北京市自然科学基金资助项目(2082018)

作者简介:郑广宇(1985—), 男, 黑龙江大庆人, 北京化工大学在读硕士研究生, 从事胶粉改性沥青的研究。

* 通信联系人

1.3.2 微观结构

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。

1.3.3 橡胶加工分析仪(RPA)分析

采用美国阿尔法科技有限公司 RPA2000 型 RPA 对沥青进行分析。试样质量约 5.5 g,温度为 40 ℃,频率为 1 Hz,应变扫描范围为 0.28%~399.95%。

1.3.4 差示扫描量热(DSC)分析

采用德国耐驰公司 DSC 204 F1 型 DSC 仪测试沥青(约 6 mg)的玻璃化温度(T_g)及其热行为。升温速率为 10 ℃·min⁻¹,氮气保护(流量为 40 mL·min⁻¹),温度扫描范围为-80~+90 ℃。

1.3.5 动态力学性能

采用法国 01dB-Metravib 公司 VA3000 型动态热力学分析仪测试改性沥青的动态粘弹性。温度扫描范围为-30~+45 ℃,频率为 10 Hz,升温速率为 5 ℃·min⁻¹。

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与改性剂及其与基质沥青的配伍性、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。

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				JTJ F 40—2004 ¹⁾
	0/0/100	12/2/100	18/2/100	26/2/100	
25 ℃针入度×10/mm	83.9	45.53	41.6	45.8	30~60
软化点/℃	48.3	55.65	61.75	62.7	≥60
5 ℃延度/cm	0	8.46	9.13	8.43	≥20
布氏粘度/(Pa·s)					
135 ℃	0.408	1.875	3.021	7.841	≤3
165 ℃	0.120	0.715	1.450	2.534	

注:1)《公路沥青路面施工技术规范》中 SBS 类 I-D。

从表 1 可以看出,除 5 ℃延度外,UFPSBR 改性沥青的各项性能基本符合 JTJ F 40—2004 的要求。

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在沥青中的分散情况,结果如图 1 所示。

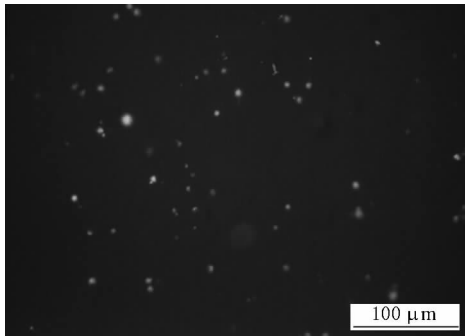
从图 1 可以看出:在 UFPSBR 改性沥青中,UFPSBR 分布比较均匀,且形成相对稳定的结构,两相相容性较好;随着 UFPSBR 用量的增大,UFPSBR 在沥青中的分散粒径逐渐增大,甚至出现了轻微聚集现象。小粒径的橡胶粒子非配对原子多,表面积大,与聚合物发生物理结合的可能性大,粒子与相容剂间的界面粘结可以承受更大的作用力。UFPSBR 在沥青中的分散与聚集同时发生,是一个动态平衡过程,剪切力场撤去后,UFPSBR 相发生团聚。加入相容剂后,相容剂中的非极性基团和极性基团分别与 UFPSBR 和沥

青中的基团结合,形成了良好的 UFPSBR/沥青相界面,增强了改性沥青网络结构的稳定性^[2]。

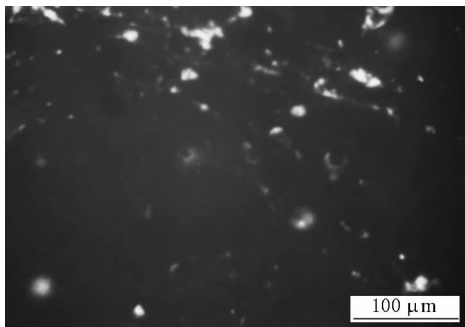
2.3 RPA 分析

为了降低自身过剩的表面能,纳米粉体在基体中极易发生聚集,从而形成三维网络结构,特别是在分子链运动能力较好的沥青中,这样的结构对沥青性能影响较大。Payne 效应可以通过 RPA 来分析,由于 Payne 效应与粉体所形成的网络结构直接相关,因此可以利用 Payne 效应来表征纳米粉体的三维分散状态^[3]。UFPSBR 改性沥青与纳米粉体填充橡胶是一个相似的过程,可以用 Payne 效应辅助评价 UFPSBR 的分散情况。

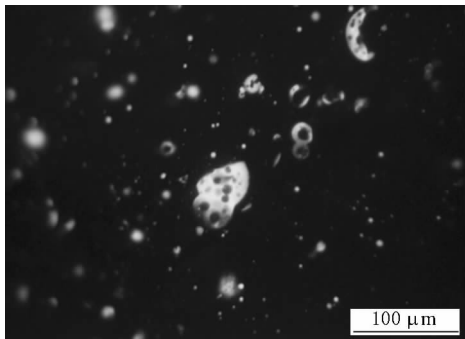
图 2 示出了基质沥青和 UFPSBR 改性沥青的 Payne 效应曲线。从图 2 可以看出,随着 UFPSBR 用量的增大,UFPSBR 改性沥青的 Payne 效应逐渐增强。曲线中的相对平坦区意味着 UFPSBR 改性沥青的动态模量在此应变范围内不随应变的增大而变化,表明材料的网络结构未



(a)UFPSBR/相容剂/沥青用量比为 12/2/100



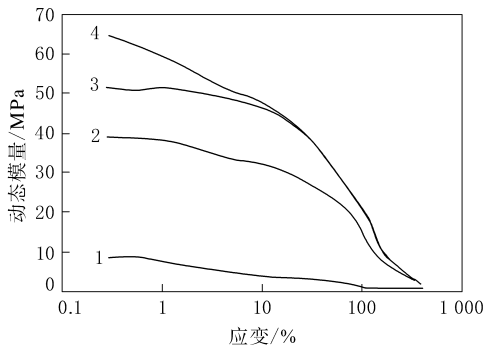
(b)UFPSBR/相容剂/沥青用量比为 18/2/100



(c)UFPSBR/相容剂/沥青用量比为 26/2/100
放大 400 倍。

图 1 UFPSBR 改性沥青的荧光显微镜照片

发生破坏,平坦区越宽,网络越稳定,UFPSBR 分散越好。当应变足够大时,UFPSBR 改性沥青的动态模量迅速衰减,直至平坦,导致不同 UFPSBR 用量的改性沥青的动态模量几乎趋于一致,说明网络结构已经破坏。UFPSBR 用量越大,体系被破坏前的网络化程度越高,动态模量越高,动态模量开始衰减所对应的应变越小。基质沥青中无粉体时,其动态模量不随形变发生较大变化;UFPSBR 用量为 12 份的 UFPSBR 改性沥青网络不够发达,其动态模量不高;UFPSBR 用量为 26 份的 UFPSBR 改性沥青的 Payne 效应曲线



UFPSBR/相容剂/沥青用量比:1—0/0/100;
2—12/2/100;3—18/2/100;4—26/2/100。

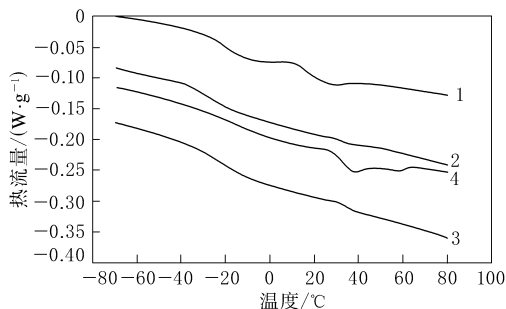
图 2 基质沥青和 UFPSBR 改性沥青的 Payne 效应曲线没有平坦区,说明 UFPSBR 发生聚集,分散不好。这与荧光显微照片结果相呼应。

2.4 DSC 分析

DSC 分析可以从能量变化角度考察在温度变化过程中沥青组成与结构的微观变化,这些微观变化必然对其宏观物理性能产生较大的影响。吸热量大的沥青加热后物理性能改变程度大,即表现为热稳定性差,因此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^[4-5]。

图 3 示出了基质沥青和 UFPSBR 改性沥青的 DSC 曲线。从图 3 可以看出:UFPSBR 改性沥青的 DSC 曲线与基质沥青差别明显,但均存在 2 个 T_g ;UFPSBR 改性沥青未出现新的吸热峰, DSC 曲线较平坦,在从粘弹态到粘流态的转变温度范围(13~60 ℃)内,改性沥青吸热峰显著变小,玻璃化温度为 T_{g2} ,在从玻璃态到粘弹态的转变温度范围(-30~+13 ℃)内,玻璃化温度为 T_{g1} ,改性沥青吸热峰也变小,但不显著。

此外,试验测得,基质沥青的熔化焓为 3.98



注同图 2。

图 3 基质沥青和 UFPSBR 改性沥青的 DSC 曲线

$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, UFPSBR 用量分别为 12, 18 和 26 份的 UFPSBR 改性沥青的熔化焓分别降至 0.84, 0.46 和 $1.47 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是因为 UFPSBR 在沥青中的溶胀以及纳米吸附作用使得沥青中的部分组分在温度升高过程中未发生状态改变, 导致 UFPSBR 改性沥青的粘度在相同温度下比基质沥青大, 因此 UFPSBR 改性沥青在试验温度范围内热稳定性比基质沥青好。这与沥青的针入度指标相对应。

2.5 动态力学性能

通过研究沥青路面材料的力学性质可以预测真实路面在通车行驶时的力学行为。沥青在实际使用时会受到车辆周期性重复的动态载荷的作用, 因此沥青的动态力学性能可以很好地模拟其在使用时的粘弹力学行为。可以用复数模量及损耗因子 ($\tan\delta$) 随温度的变化情况来表征沥青的粘弹性能, 以研究其在使用温度范围内的阻尼减震和降噪作用。图4和5分别示出了基质沥青

和 UFPSBR 改性沥青的复数模量和 $\tan\delta$ 随温度的变化曲线。

从图4可以看出: 加入 UFPSBR 后, UFPSBR 改性沥青的复数模量明显提高, 这表明 UFPSBR 对基质沥青的粘性和弹性改善明显, 使其抵抗外力的能力得到了显著提高; 但 UFPSBR 用量过大时反而对 UFPSBR 改性沥青的起始复数模量不利。

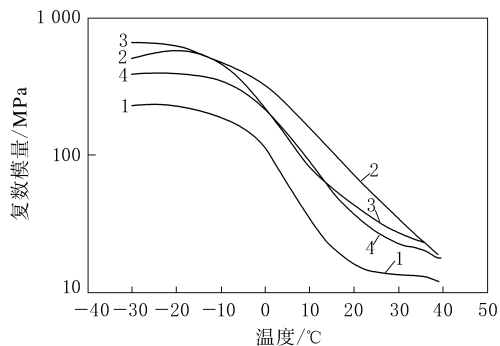
从图5可以看出, 在低温(低于 3°C)时, UFPSBR 用量为 18 份的 UFPSBR 改性沥青的 $\tan\delta$ 比基质沥青高, UFPSBR 用量为 12 和 26 份的 UFPSBR 改性沥青的 $\tan\delta$ 在低温时略小于或与基质沥青大体相等。这是因为在低于 3°C 温度范围内沥青分子链段处于冻结状态, 而橡胶的 T_g 较低, 在此温度下链段仍可自由运动, UFPSBR 能对沥青起到增韧作用, 使其柔性增加, 低温性能得到改善, 最终使 UFPSBR 改性沥青表现出橡胶高弹性、高阻尼的力学特征; 但 UFPSBR 用量过小或过大时都不能达到理想效果。与基质沥青相比, 在中温区 ($3 \sim 25^\circ\text{C}$), 改性沥青的 $\tan\delta$ 明显降低。这是因为 UFPSBR 在此温度区间内, 其弹性优于沥青, 因此向沥青中加入具有弹性的 UFPSBR, UFPSBR 改性沥青便具备了改性剂大分子的特征。在高温区(不低于 25°C), 改性沥青的 $\tan\delta$ 高于基质沥青, 且此时其复数模量也高于基质沥青, 从而保证了改性沥青优异的阻尼减震效果, 可以大幅降低噪声。

路面要在通车一段时间后进行降噪测试, 在通车初期, 经过行车载荷的反复作用, 路面的永久变形较为明显^[6]。因此在进行降噪测试时, 普通沥青路面可能比改性沥青路面发生更大的可造成永久变形的塑性流动, 使其粘弹性和孔隙率降低, $\tan\delta$ 变小, 导致基质沥青路面的噪声较大。

3 结论

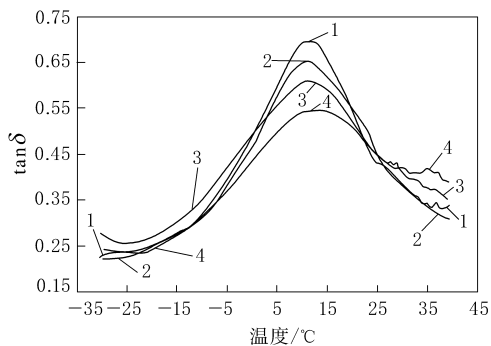
(1) 除 5°C 延度外, UFPSBR 改性沥青的各项性能基本符合相应标准的要求。

(2) 在 UFPSBR 改性沥青中, UFPSBR 分布比较均匀, 形成了相对稳定的结构, 两相相容性较好; 随着 UFPSBR 用量的增大, UFPSBR 在沥青中的分散粒径逐渐增大, 甚至出现轻微聚集现象。



注同图2。

图4 基质沥青和 UFPSBR 改性沥青的复数模量随温度的变化曲线



注同图2。

图5 基质沥青和 UFPSBR 改性沥青的 $\tan\delta$ 随温度的变化曲线

(3)加入 UFPSBR 可以提高沥青的热稳定性,使其粘性和弹性得到明显改善,抵抗外力的能力得到显著提高,同时可以大幅降低噪声。

参考文献:

[1] 苗英豪,王秉纲. 沥青路面降噪性能研究综述[J]. 中外公路, 2006,26(4):65-68.
[2] 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.
[3] Zhang Q, Tian M, Wu Y P, et al. Effect of Particle Size on the Properties of Mg(OH)₂-filled Rubber Composites[J]. Jour-

nal of Applied Polymer Science,2004,94(6):2341-2346.
[4] 何兆益,危接来,吴宏宇,等. 废胎胶粉改性沥青性能研究[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版),2009,28(6):1025-1027.
[5] García-Morales M, Partal P, Navarro F J, et al. Effect of Waste Polymer Addition on the Rheology of Modified Bitumen[J]. Fuel,2006,85(7/8):936-943.
[6] Liseane P T L F, Glicério T, Jorge C P, et al. Evaluating Permanent Deformation in Asphalt Rubber Mixtures [J]. Construction and Building Materials, 2010, 24 (7): 1193-1200.

收稿日期:2011-08-15

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

ZHENG Guang-yu¹, WANG Jue^{1,2}, DONG Yu-ming³, LI Xiao-lin¹, ZHANG Li-qun¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Capital Highway Development Group Co., Ltd, Beijing 100176, China; 3. Beijing Municipal Road and Bridge Building Materials Group Co., Ltd, Beijing 100176, China)

Abstract: The asphalt modified with ultra-fine full-vulcanized SBR powder (UFPSBR) was prepared by wet process, and its road performance was investigated. The results showed that, the performance of asphalt modified with UFPSBR basically met the requirements of corresponding standard except the ductility at 5 °C. UFPSBR was evenly distributed in asphalt to form relatively stable structure, and the compatibility between asphalt and UFPSBR was good. With the addition level of UFPSBR increasing, the size of dispersed UFPSBR particle increased and some particles were slightly agglomerated. By adding UFPSBR, the thermal stability of asphalt increased, the viscosity and elasticity improved significantly, the resistance to external force was improved sharply, and the traffic noise reduced significantly.

Key words: ultra-fine full-vulcanized SBR powder; modified asphalt; road performance

轮胎成型鼓国际高端品牌 WYKO 加盟软控

中图分类号:TQ330.4⁺6 文献标志码:D

2011 年 12 月 1 日,软控股份有限公司(以下简称软控)正式收购国际知名成型鼓研发制造供应商 WYKO Tire Technology 全部股权。

WYKO 公司成立于 1962 年,1977 年在美国田纳西州的 Greenback 市建立了生产基地,是一家为轮胎工业提供精密工装的公司,主要产品是成型机设备的核心部件——成型鼓。WYKO 有近 50 年轮胎成型鼓的研发与制造经验,拥有多款以成型鼓、传递环等为代表的精密工装设备制造

技术以及多项尖端技术,其客户覆盖了世界多个高端轮胎生产厂家,是轮胎行业的国际知名品牌。加盟之后的 WYKO 品牌将被保持,WYKO 公司将继续其以往业务,同时在软控全球范围内整合更多的优质资源为客户提供高质量的产品和服务。

WYKO 公司的加盟不仅有利于软控增强成型机等产品的研发和设计能力,快速提升成型装备的质量和技术水平,也有助于软控进一步开拓国际市场和高端客户市场,提升综合盈利能力。

(软控股份有限公司 李令新)