

文章编号:1674-2869(2012)06-0008-05

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物/废胶粉复合改性沥青的制备

程 健,占博川

(武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:为了提高苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)/废橡胶粉复合改性沥青的综合性能,同时解决常规胶粉掺量造成的高粘度和相容性问题,利用单因子实验和对废胶粉进行接枝处理,研究不同工艺及其因素对沥青性能的影响.研究得出低掺量接枝胶粉能有效解决高粘度和离析问题,最优配方为:SBS 掺量质量分数 2.5%,接枝胶粉掺量质量分数 1.5%,溶胀剂掺量质量分数 4%,稳定剂掺量质量分数 16%.

关键词:苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物;废胶粉;复合改性;沥青性能

中图分类号:TQ522.65

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.06.003

0 引 言

改性沥青品种繁多,如有对沥青低温性能改善显著的 SBS 改性沥青,成本低廉且性能优良的废胶粉改性沥青,还有 PE 改性沥青以及各种复合改性沥青等,然而各种改性沥青也存在着许多缺陷,例如成本问题,沥青稳定性以及老化等问题,这使得各种改性沥青的优良性又存在一定的局限性.

本研究主要讨论 SBS/废胶粉复合改性沥青,对于这一类的复合改性沥青,不仅带来了环境效益还带来了经济效益,在国内外杂志上也出版过许多这方面文献^[1-2],虽然都是把这两种改性剂复合,但是制备工艺的不同以及配比的差异会使所得复合改性沥青的性能差异很大.

有些文献提到过将改性剂接枝,其中大部分是化学接枝,而且主要研究的是单改性剂的沥青^[3-4].本研究中是以 SBS/废胶粉复合改性为主

体,在制备复合改性沥青之前首先将两种改性剂进行预处理,主要的处理方法就是将 SBS 通过物理方法接枝到胶粉上,从而尽可能使二者浑为一体,提高改性剂与沥青之间的相容性.本实验中改性剂总掺量限制在质量分数 5% 以下.

另外,本实验还通过单因子实验讨论分析了不同糠醛和稳定剂掺量等因素对复合改性沥青性能的影响,从而研制出最优制备配方.

1 实验部分

1.1 实验原料

基质沥青为湖北国创高新技术有限公司提供的 AH-70 基质沥青,其性能指标见表 1;废胶粉(粒径 180~380 μm)是由黄石第二胶粉厂生产提供,并对废胶粉进行接枝改性,使接枝物稳定的吸附在废胶粉表面;线型 SBS 由湖南岳化提供;糠醛抽出油由湖北国创高新技术有限公司提供;稳定剂为实验室自制.

表 1 湖北国创基质沥青 AH-70 性能指标

Table 1 Performance of AH-70 asphalt offered by Hubei Guo Chuang Hi-tech Material INC

试验项目	检测结果	重交道路 70# 沥青要求	SBS/废胶粉 复合改性沥青
针入度(25 $^{\circ}\text{C}$, 100 g, 5 s, 0.1 mm)	65.6	60~80	68.1
针入度指数	-0.96	-1.5~1.0	-0.42
延度(10 $^{\circ}\text{C}$ 或 5 $^{\circ}\text{C}$, 5 cm/min, cm)	60.2(10 $^{\circ}\text{C}$) 23.7(5 $^{\circ}\text{C}$)	≥ 20	39.2(5 $^{\circ}\text{C}$)
软化点($^{\circ}\text{C}$)	47.6	≥ 46	60.6
质量损失/%	-0.14	≤ 0.8	-0.09
TFOT 残留			
针入度(25 $^{\circ}\text{C}$, %)	72.9	≥ 61	78.4
延度(10 $^{\circ}\text{C}$, cm)	7.6	≥ 4	23.7

收稿日期:2012-02-16

作者简介:程 健(1960-),男,贵州贵阳人,教授,博士,博士研究生导师.研究方向:道路沥青技术研究,超临界流体应用技术.

1.2 废胶粉/SBS 复合改性沥青制备工艺

试验中采用两种制备工艺:工艺1是将接枝胶粉,糠醛抽出油和部分 AH-70 基质沥青混合,在 163 ℃ 下恒温溶胀 1 h,再将质量分数 2.5% 掺量 SBS 和剩余含量 AH-70 基质沥青加入,搅拌均匀.然后将试样在 180 ℃ 下用高速剪切乳化机剪切 1 h,完成后搅拌至 170 ℃,加入稳定剂恒温搅拌发育 1 h.工艺2在溶胀体系中加入 SBS,使 SBS,接枝胶粉与糠醛抽出油,基质沥青一起混合溶胀,然后再加入剩余含量基质沥青 180 ℃ 混合剪切 1 h,再加稳定剂在 170 ℃ 搅拌发育 1 h.

两种制备工艺如图 1,2 所示.

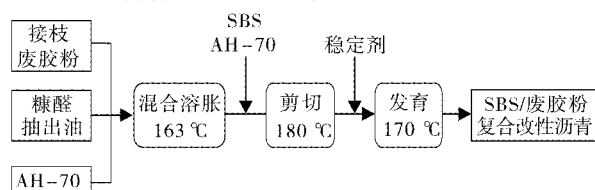


图1 废胶粉/SBS 复合改性沥青制备工艺1

Fig.1 Preparation technological flowchart 1 of SBS/crumb rubber composite modified asphalt

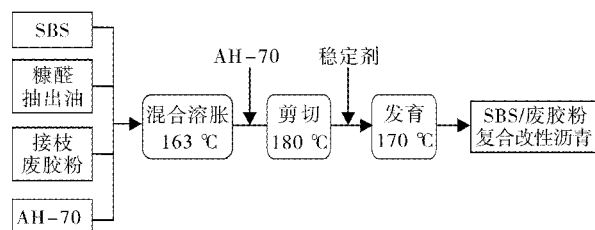


图2 废胶粉/SBS 复合改性沥青制备工艺2

Fig.2 Preparation technological flowchart 2 of SBS/crumb rubber composite modified asphalt

温度是 SBS/胶粉复合改性沥青生产过程控制的重要参数之一. 根据大量实验研究经验选择溶胀温度为 163 ℃, 剪切温度均为 180 ℃, 发育温度为 170 ℃. 各阶段的制备温度确定后, 相应的制备时间成为影响沥青性能的关键因素. 工艺1中接枝胶粉与糠醛抽出油, 基质沥青混合溶胀, 在 163 ℃ 下, 接枝胶粉中胶粉部分吸收糠醛油和基质沥青中的软组分, 体积膨胀, 以达到释放胶粉微孔的目的, 由于接枝点的固定作用, 液态 SBS 更容易进入胶粉的微孔中或包裹在胶粉表面, 同时接枝在胶粉上的 SBS 也部分溶解在沥青中, 当溶胀时间过短, 接枝胶粉不能充分吸收轻组分, 导致溶胀效果不好. 但为避免胶粉微孔因吸收沥青中轻组分而过度饱和, 使 SBS 无法渗入胶粉微孔中, 溶胀时间也不能过长. 另外, 剪切时间也决定了废胶粉和 SBS 在沥青中的降解和分散效果. 本研究中将三个制备阶段时间均定为 1 h.

掺量计算基准: SBS, 胶粉, 糠醛抽出油, 基质沥青掺量均按改性沥青质量总量计算, 稳定剂掺量按 SBS 总质量计算.

2 结果与讨论

分别利用工艺1与工艺2制备复合改性沥青, 进行单因子实验讨论了胶粉类型, 制备工艺, 糠醛掺量, 胶粉掺量以及稳定剂掺量对复合改性沥青性能的影响.

2.1 接枝胶粉与制备工艺对废胶粉/SBS 复合改性沥青的影响

图为未接枝胶粉(图3)与接枝胶粉(图4)的荧光显微图片, 图3中的灰暗部分为胶粉, 其对荧光不反光, 为未经过处理的胶粉. 而图4是接枝后的胶粉, 可知灰暗的胶粉颗粒周边及胶粉颗粒之间聚集 SBS, SBS 双键反射出荧光在图片中显示黄白色亮点, 证明了胶粉颗粒表面接枝上了 SBS.

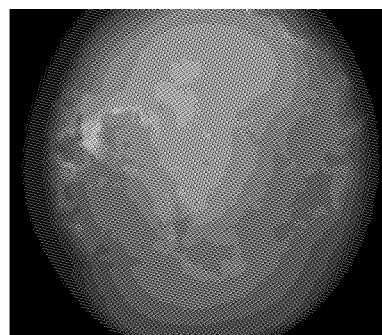


图3 未接枝胶粉的荧光显微图

Fig.3 Photo of fluorescence microscopy crumb rubber

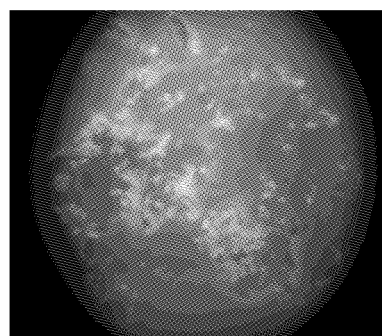


图4 接枝胶粉的荧光显微图

Fig.4 Photo of fluorescence microscopy graft crumb rubber

表2反映了不同胶粉和制备工艺对复合改性沥青性能的影响, 由表可见: 由于接枝胶粉主体与表面附体 SBS 共同吸收轻组分溶胀, 与沥青之间产生界面层, 通过 SBS 界面层将胶粉, 基质沥青紧密联系在一起, 改善了胶粉与沥青的相容性, 使复合改性沥青稳定性能提高. 同种工艺下使用接枝胶粉制备改性沥青相比较用普通胶粉, 软化点和低温延度变大, 针入度不仅没变小, 而且也有提

高. 由于胶粉接枝上 SBS, 有效的提高了胶粉与沥青的交联度, 同时也增大了沥青的粘度, 但由于胶粉掺加量比较小, SBS/胶粉改性沥青粘度依然在标准范围内. 相容性的提高使得复合改性沥青的稳定性也较好的改善, 其中接枝胶粉复合改性沥青离析软化点差为 1.4 和 2.1, 在离析温差范围内, 而普通胶粉复合改性沥青发生离析; 同时由表 1 还可知: 均使用接枝胶粉情况下, 工艺 2 制备的沥青性能高于工艺 1, 将 SBS 提前添加到溶胀体系中, 与接枝胶粉同时参与溶胀. 接枝胶粉, 表面 SBS 以及添加的 SBS 三者同时吸收轻组分进行自身溶胀, 两种聚合物在共同争夺溶胀剂, 胶粉微孔扩张吸收轻组分同时也吸附体系中溶胀的 SBS, 甚至被 SBS 包裹. 而 SBS 与沥青间相容性较好, 从而提高了橡胶粉与沥青的相容性. 所以本实验选择工艺 2 对 SBS/胶粉复合改性沥青制备进行进一步研究.

表 2 不同胶粉和工艺方法对复合改性沥青性能影响实验结果

Table 2 Experimental results of performance of asphalt in different crumb rubber and technology

性能/工艺	工艺 1		工艺 2	
	未接枝胶粉	接枝胶粉	未接枝胶粉	接枝胶粉
软化点/ ℃	56.5	61.9	54.7	60.6
25 ℃ 针入度 (0.1 mm)	58.2	70.8	65.7	68.1
5 ℃ 延度/ cm	22.8	37.9	31.1	39.2
135 ℃ 粘度/ (Pa · S)	2.1	2.7	1.7	1.9
离析软化 点差	3.2	2.1	2.4	1.4
试验条件	各阶段时间均 1 h; SBS 掺量质量分数为 2.5%, 胶粉掺量质量分数为 1.5%; 糠醛抽出油质量分数为 4%			

2.2 糠醛对 SBS/胶粉复合改性沥青的影响

通过 SBS, 接枝胶粉对基质沥青进行复合改性, 改性剂需要吸收轻组分进行溶胀, 进而逐渐软化, 增加了与沥青相的相容性. 虽然基质沥青由饱和分, 芳香分, 胶质和沥青质组成, 其中饱和分, 芳香分属于轻组分. 但利用沥青自身轻组分来满足改性剂的溶胀过程, 容易破坏沥青自身组成体系, 对沥青性能造成不利影响. 糠醛抽出油含有大量的饱和烷烃、芳烃, 组成结构与沥青较接近, 能够给改性剂提供轻组分而不改变沥青自身组成体系. 同时糠醛的密度、相对分子质量较大, 胶质、沥青质的质量分数低, 芳烃、环烷烃的质量分数高, 与橡胶的混溶性能较好^[5]. 故在沥青制备中用糠

醛抽出油作溶胀剂效果较好.

表 3 反应了不同含量的糠醛对复合改性沥青的影响. 当制备复合改性沥青中不加糠醛做溶胀剂时, 改性剂不能获得足够的轻组分进行溶胀, 而且基质沥青自身组成体系被破坏, SBS 和胶粉跟基质沥青间没有较好的相容性, 表中显示含量为 0% 时, 软化点和针入度均较低, 延度较差, 沥青中轻组分被改性剂吸收, 造成沥青粘度较大, 复合改性沥青稳定性差, 试样产生离析. 随着分别添加质量分数 2%, 3%, 4%, 5% 的糠醛, 改性剂的溶胀效果逐渐变好. 表中显示, 糠醛质量分数为 2% 递增到 5% 时, 针入度和延度逐渐变大, 糠醛加到 4% 时, 溶胀效果达到最好, 改性剂吸收轻组分达到饱和, 继续加大糠醛含量, 只能对基质沥青产生稀释作用, 故软化点, 弹性恢复和粘度先增大, 到糠醛质量分数 4% 后开始减小. 添加糠醛后复合改性沥青的稳定性有较大改善, 综合性质分析可取糠醛最佳掺量质量分数 4%.

表 3 糠醛抽出油含量对复合改性沥青性能影响实验结果

Table 3 Experimental results of performance of asphalt adding different content of furfural oil

性质/糠醛含量	0	2%	3%	4%	5%
软化点/℃	55.6	58.3	59.3	60.6	59.4
25 ℃ 针入度 (0.1 mm)	58.2	56.0	65.4	68.1	73.9
5 ℃ 延度/cm	22.8	29.5	32.3	39.2	44.5
135 ℃ 粘度/ (Pa · S)	4.1	2.7	2.2	2.5	1.7
离析软化点差	2.9	0.8	1.8	1.4	2.0
试验条件	各阶段时间均 1 h; SBS 掺量质量分数为 2.5%, 胶粉掺量质量分数为 1.5%; 胶粉掺量比例以总样质量为标准				

2.3 接枝胶粉含量对 SBS/胶粉复合改性沥青的影响

SBS/胶粉复合改性沥青为了达到改性效果, 一般胶粉掺量质量分数在 15% 以上, 但是容易造成改性沥青体系的粘度过高, 不利于现场制备和工厂化生产; 而且较高的胶粉掺量容易导致胶粉在沥青中分散不均, 胶粉发生凝聚而与沥青分离. 本实验降低胶粉含量, 将其控制在 5% 以下, 在降低粘度的同时提高复合改性沥青性能.

表 4 反映了接枝胶粉掺量质量分数分别为 1.5%, 2.5%, 3.5%, 5% 时制备的 SBS/胶粉复合改性沥青的性能变化. 当少量胶粉加入沥青中, 胶粉吸收轻组分而分散在沥青中呈“海岛”状微观结构. 当掺量加大, 胶粉容易在沥青中形成相互贯

通的网络,与沥青相形成两个连续相,此时软化点会随胶粉含量增大而急剧上升,同时低温脆性也向弹性行为转变^[6-8]。表中胶粉质量分数均小于5%,属于添加的少量胶粉,结果显示沥青软化点变化不大,而且有小幅下降趋势,针入度就随之有小幅上升,延度也变化不大。以上三大指标均符合C级沥青标准,但是沥青135℃粘度逐渐变大,而且在离析差范围内的只有在加入质量分数1.5%胶粉下制备的复合改性沥青。随着微量胶粉掺量的小幅增大,离析现象愈加严重,这是因为在微量范围内的胶粉掺量在沥青中只是以“海岛”状微观结构存在,并没有在沥青中形成互相贯通的网络结构,所以胶粉越多,离析差越大。所以选取接枝胶粉质量分数1.5%作为沥青制备参数。

表4 接枝胶粉含量对复合改性沥青性能影响实验结果

性质/胶粉含量	0%	1.5%	2.5%	3.5%	5%
软化点/℃	63.8	60.6	60.2	59.2	57.1
25℃针入度(0.1 mm)	78.6	68.1	72.5	72.9	73.4
5℃延度/cm	55.3	39.2	43.5	40.7	38.9
135℃粘度/(Pa·s)	1.4	2.5	2.9	2.7	3.3
离析软化点差	0.4	1.4	3.0	5.1	6.8
试验条件	各阶段时间均1 h; SBS 掺量质量分数2.5%, 胶粉掺量比例以总样质量为标准				

2.4 稳定剂含量对 SBS/胶粉复合改性沥青的影响

沥青改性是一个物理共混过程,大部分是通过在沥青中添加改性剂,进行溶胀,吸附,分散等过程。但在一定的热储存条件下,由于改性剂与基质沥青存在密度差异,以及改性剂之间存在相容性问题,容易造成改性剂与沥青的分离现象。在本实验中表现为 SBS 上浮,胶粉下沉。当在沥青制备中添加适量稳定剂,稳定剂在热条件下产生活性自由基,与改性剂分子链,沥青活性官能团发生交链接枝,使改性剂与沥青形成稳定的胶体体系,从而提高 SBS/胶粉改性沥青的储存稳定性^[9]。

表5所示稳定剂掺量均以添加 SBS 含量为标准,结果显示:随着稳定剂的等量递增添加,由于稳定剂与沥青,改性剂发生交联反应,同时降低了相界面的表面张力,增加了两相亲和力,同时聚合物相与沥青相形成较厚的相界面吸附层,增大了

沥青的粘度^[10],所以质量分数从8%到24%之间,改性沥青软化点大幅增加,同时交联程度已经达到最佳,当含量继续增大时,沥青制备过程中易发生凝胶,对沥青软化点性能产生破坏。沥青的针入度在稳定剂含量变化范围内变化不大,均符合70号沥青针入度标准。其中延度从8%到16%开始小幅增大,然后缓慢降低,当稳定剂质量分数超过24%到28%时,由于沥青强度增加对沥青的低温延度的破坏影响强于稳定剂对沥青塑性的改良优势,造成了沥青延度大幅下降。

表5 稳定剂含量对复合改性沥青性能影响实验结果

性质/稳定剂质量分数	8%	16%	20%	24%	28%
软化点/℃	51.9	61.6	67.9	69.8	70.7
25℃针入度(0.1 mm)	71.6	72.2	74.7	74.1	73.2
5℃延度/cm	36.9	38.1	36.8	35.5	26.1
135℃粘度/(Pa·s)	1.9	2.5	2.6	2.8	2.7
离析软化点差	2.2	1.7	1.0	3.4	3.0
试验条件	各阶段时间均1 h; SBS 掺量质量分数2.5%, 胶粉掺量质量分数1.5%; 稳定剂掺量比例以 SBS 含量为标准				

3 结 语

a. 实验中使用接枝胶粉来制备 SBS/废胶粉复合改性沥青,相对于普通胶粉制备复合改性沥青,软化点与低温延度性能有显著提高,由于更容易形成相界面层从而较好的改善离析效果。

b. SBS/废胶粉改性沥青中接枝胶粉与 SBS 的总掺量质量分数限制在5%以内,胶粉掺量明显低于其它相关研究中的掺量,但是能在提高沥青性能的同时解决沥青的储存稳定性问题。

c. 相对于工艺1而言,工艺2能提高聚合物与基质沥青的相容性,从而改善复合改性沥青的稳定性。

d. 按照工艺2对配方中各原料掺量进行单因子实验,得出最佳制备配方:SBS 质量分数2.5%,糠醛质量分数4%,接枝胶粉质量分数1.5%,稳定剂质量分数16%(SBS 掺量为基准)。采用工艺2按照该配方制备 SBS/废胶粉复合改性沥青,相对于基质沥青性能(见表1),不仅能够更好的改善沥青软化点,低温延度性能,同时能够降低粘度,提高各成分相容性,较好的解决了离析问题。

参考文献:

- [1] 韦大川,王云鹏,李世武. 橡胶粉与 SBS 复合改性沥青路用性能与微观结构[J]. 吉林大学学报:工学版,2008,38(3):525-529.
- [2] Ni Tong Yuan,Dai Xiao Dong,Yang Yang. Experimental study on compound modified asphalt by SBS and crumb rubber[J]. New Building Materials, 2009, 23(4):65-67.
- [3] 谢雷东,付海英. 李林繁. 辐射接枝 SBS 改善道路沥青的性能[A]. 第十次全国石油沥青技术交流会论文集. 中国石油化工集团公司沥青情报站,2006:51-55.
- [4] 王曦林,程松波,余剑英. 不同单体接枝 SBS 改性沥青的性能研究[J]. 石油沥青,2008,22(4):26-29.
- [5] 王峰,赵德智,宋荣君. 催化裂化油浆糠醛分离及应用[J]. 辽宁石油化工大学学报,2005,25(3):40-44.
- [6] Yu Jian Ying,Liu Bao Ju,Xue Li Hui. Study on Relationship Between Microstructure and Properties of Modified Bitumen[J]. Journal of Wuhan University of Technology:Mater Sci Ed,1995,10(3):47-52.
- [7] Nahass N C. Polymer Modified Asphalt for High Performance Hot Mix Pavement[J]. Journal of Association of Asphalt Paving Technologists, 1990, 59(6):509-525.
- [8] Collins J H. Improved Performance of Paving Asphalts by Polymer Modification[J]. Journal of Association of Asphalt Paving Technologists,1991,60(1):43-79.
- [9] 刘浅居. SBS 改性沥青储存稳定性与稳定剂的研究[J]. 科学技术与工程,2009,9(21):6579-6584.
- [10] Wen Gui An,Zhang Yong. Rheological characterization of storage stable SBS modified asphalts[J]. Polymer Testing,2002,7(21):295-302.

Preparation of SBS/crumb rubber composite modified asphalt

CHENG Jian,ZHAN Bo-chuan

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education,Wuhan Institute of Technology,Wuhan 430074,China)

Abstract: To improve the performance of SBS/Waste rubber powder modified asphalt, and resolve the issue of high viscosity and compatibility that caused by conventional rubber powder content at the same time, we studied the influence of different processes and factors on asphalt performance by the single factor experiment and crumb rubber grafting. The results show that the low amount of grafted rubber powder can effectively solve the problem of high viscosity and segregation. The optimal formula is SBS of 2.5%, grafted crumb rubber of 1.5%, sweller of 4% and stabilizer of 16%.

Key words: SBS; crumb rubber; composite modification; asphalt performance

本文编辑:张 瑞