

新型丁苯橡胶复合改性沥青的制备及性能分析

丛玉凤 唐 东* 黄 玮 白双福

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113001)

摘 要 将 C_9 石油树脂、硫磺和丁苯橡胶(SBR)添加到基质沥青中,制备了一种新型的 SBR 复合改性沥青,通过常规指标实验,动态剪切流变试验(DSR)分别考察了 C_9 石油树脂、硫磺(S)、SBR 对基质沥青物理性能和高温流变性能的影响。结果表明:SBR/S 复合改性沥青中添加适量的 C_9 石油树脂后软化点升高,针入度下降,高温流变性能得到改善。通过弯曲梁流变试验(BBR)考察了 C_9 石油树脂对 SBR/S 复合改性沥青低温抗开裂性能和老化性能的影响,发现适量的 C_9 石油树脂可以改善 SBR/S 复合改性沥青的老化性能,对于低温抗开裂性能影响不大。

关键词 C_9 石油树脂,SBR 改性沥青,高温性能,低温性能

Preparation and performance analysis on new SBR compound modified asphalt

Cong Yufeng Tang Dong Huang Wei Bai Shuangfu

(Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001)

Abstract The new-style SBR compound modified asphalt can be made by the addition of C_9 petroleum resin, sulfur and SBR. The effect of C_9 petroleum resin, sulfur and SBR on the physical property and high-temperature rheological property of asphalt were investigate by conventional test and dynamic shear rheological (DSR), as well as low-temperature cracking-resistance property, respectively. The results showed that the softening point increased, the needle penetration decreased and high temperature performance improved with adding C_9 petroleum resin to asphalt. The effect of C_9 petroleum resin on low temperature cracking resistance and aging property of asphalt was investigated by bending beam rheometer (BBR). BBR showed that C_9 petroleum resin can improve the aging property of asphalt, and had little effect on the low temperature cracking resistance.

Key words C_9 petroleum resin, SBR modified asphalt, high temperature performance, low temperature performance

普通道路沥青对温度具有极强的敏感性,使其在高温环境下易产生车辙,低温下易发生开裂^[1]。因此对沥青进行改性,从而改善道路沥青的高低温性能和抗老化性能显得尤为重要。丁苯橡胶(SBR)粉作为一种常见的道路沥青改性剂,可以极大的改善沥青的低温性能^[2],被广泛应用于我国北方严寒地区。但是 SBR 对沥青高温性能改善效果欠佳,这使 SBR 改性沥青的应用范围受到限制^[3]。为了改善 SBR 改性沥青的高温性能,通常向 SBR 改性沥青中添加硫磺粉(S),然而硫化后的 SBR 改性沥青的抗老化性能并未得到改善^[4]。丛玉凤等^[5]通过研究发现将 C_9 石油树脂添加到 SBS 改性沥青中, C_9 石油树脂可以增强 SBS 在沥青中网络结构的稳定

性,改善 SBS 与沥青的相容性,使得 SBS 改性沥青高温性能和抗老化性能得到改善。然而 C_9 石油树脂对 SBR/S 复合改性沥青性能的影响却未见报道。

本研究将 C_9 石油树脂添加到 SBR/S 复合改性沥青中,研究 C_9 石油树脂对 SBR/S 复合改性沥青高低温性能和抗老化性能的影响,以期获得高低温性能和抗老化性能良好的新型 SBR 复合改性沥青,既弥补了 SBR 改性沥青的不足,又拓宽了 C_9 石油树脂应用领域。

1 实验部分

1.1 原料

沥青(辽河 90# 沥青),盘锦北方沥青厂,其基本

基金项目:抚顺市科技攻关项目(201378)

作者简介:丛玉凤(1965-),女,博士,教授,硕士研究生导师,主要从事石油化学品的研制及开发的研究。

联系人:唐东。

物理性能见表 1;C₉ 石油树脂(片状,黄色,软化点为 120℃),抚顺石油二厂;丁苯橡胶(SBR,粉末状),中国石油兰州石化公司石化研究院;硫磺,沉淀硫磺粉。

表 1 基质沥青物理性能			
针入度/ 0.1mm(25℃)	软化点/ ℃	延度/ cm(15℃)	旋转黏度(135℃)/ (Pa·s)
85	44.5	>150	0.342

1.2 试样的制备

将 SBR 和 S 加入到 130℃ 基质沥青中,利用高速剪切机在 120~130℃ 下以 3500r/min 的速率剪切 30min 后加入 C₉ 石油树脂,在 120~130℃ 下以 3500r/min 的速率剪切 20min,将剪切好的改性沥青置于 160℃ 环境下发育 2h。改性沥青配合比如表 2 所示。

表 2 改性沥青配合比				
试样 编号	各组分掺量/%			
	SBR	S	C ₉ 石油树脂	沥青
1#	4	0	0	96.00
2#	4	0.25	0	95.75
3#	4	0.50	0	95.50
4#	4	0.25	0.5	95.25
5#	4	0.25	1.0	94.75
6#	4	0	0.5	95.50
7#	4	0	1.0	95.00

短期老化试验:将 50g 沥青置于老化盘中并在 163℃ 薄膜烘箱中,老化 5h。

1.3 测试

改性沥青针入度、软化点、延度、旋转黏度分别依照《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTGE20—2011)中 T0604、T0606、T0605 和 T0625 要求进行测试。

2 结果与讨论

2.1 新型 SBR 复合改性沥青的物理性能分析

为了评价 C₉ 石油树脂对 SBR 改性沥青和 SBR/S 复合改性沥青物理性能的影响,分别制备了 SBR/C₉ 石油树脂复合改性沥青和 SBR/S/C₉ 石油树脂复合改性沥青,并考察了其物理性能,结果见表 3 和表 4。

表 3 C ₉ 石油树脂对 SBR 改性沥青物理性能的影响				
试样	针入度/ 0.1mm(25℃)	软化点/ ℃	延度/ cm(5℃)	旋转黏度(135℃)/ (MPa·s)
1#	71	48.3	>150	0.935
6#	72	48.0	>150	0.944
7#	68	48.4	121	1.000

表 4 C ₉ 石油树脂对 SBR/S 复合改性沥青物理性能的影响				
试样	针入度/ 0.1mm(25℃)	软化点/ ℃	延度/ cm(5℃)	旋转黏度(135℃)/ (MPa·s)
2#	58.0	52.5	137	1.495
3#	55.8	54.1	115	1.605
4#	47.5	58.1	130	1.832
5#	46.3	58.7	125	1.854

从表 3 和表 4 可以看出:(1)SBR 可以极大的改善沥青的低温性能,但对于高温性能的改善效果欠佳,单纯向 SBR 改性沥青中添加 C₉ 石油树脂,对其软化点的影响不大,但是随着 C₉ 石油树脂掺量的增加对于低温延度却造成了极其恶劣的影响,造成这种现象的原因是:C₉ 石油树脂添加到 SBR 改性沥青中后,在机械搅拌机以及沥青油分的作用下,C₉ 石油树脂扩散到 SBR 分子附近,以物理吸附的方式“包裹”在 SBR 分子周围,C₉ 石油树脂稀释隔离了 SBR 分子之间的作用,使分子链间的作用力减小,影响了 SBR 对沥青低温性能的影响。此外,由于 C₉ 石油树脂自身具有低温易脆性,使得 SBR/C₉ 石油树脂改性沥青低温性能急剧下降。(2)随着硫磺掺量的增加,SBR 橡胶粉的交联密度逐渐增大,导致 SBR 改性沥青的软化点和黏度逐渐增大,但是高交联密度的 SBR 改性沥青的低温延度却在下降,说明了过度的交联会对改性沥青的低温延度造成极其不利的影响。向硫化后的 SBR 改性沥青中添加少量的 C₉ 石油树脂后,其黏度和软化点有较大的提升,延度的改变却不是很大,但是随着 C₉ 石油树脂掺入量的增加,软化点的提升幅度逐渐变缓,延度下降。造成这种现象的原因可能是:C₉ 石油树脂中含有大量的不饱和键,在硫桥的作用下 SBR 分子与 C₉ 石油树脂分子之间发生了某种化学交联反应,形成了一种稳定的空间网状结构,该结构的形成使得沥青分子在高温状态下的移动受阻,从而使其软化点和黏度增大,针入度下降,但当 C₉ 石油树脂用量过大时,过量的树脂分子以物理混溶的方式吸附在

SBR 分子附近,隔离了 SBR 橡胶分子与沥青之间的作用,导致延度下降而软化点的提升幅度却很小。

综上可知,向 SBR/S 复合改性沥青中添加适量的 C₉ 石油树脂不仅可以明显地改善其高温性能,还可以弥补过度交联对低温延度造成不利的缺点。

2.2 新型 SBR 复合改性沥青的动态剪切流变试验 (DSR) 分析

沥青是一种典型的黏弹性材料,其黏性成分和弹性成分的比例随着温度的改变发生相互的转化^[6]。高温条件下,普通沥青黏性成分占据主要地位,使得基质沥青在高温条件下易产生永久变形^[7]。为了更好的评价 C₉ 石油树脂对 SBR/S 复合改性沥青高温性能的影响,将 1[#]、2[#]、4[#] 样品和基质沥青分别进行 DSR 测试,考察 C₉ 石油树脂对复合改性沥青相位角(δ)、复数模量(G^*)和抗车辙因子($G^*/\sin\delta$)的影响,其中荷载频率为 10rad/s,扫描温度为 46~70℃,结果如图 1 所示。

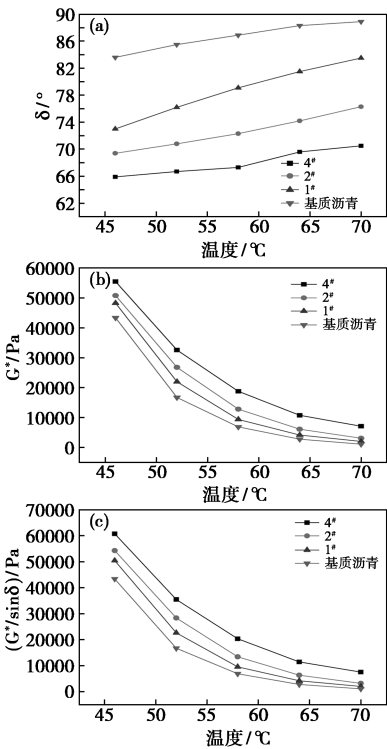


图 1 C₉ 石油树脂对 δ (a)、 G^* (b)和 $G^*/\sin\delta$ (c)的影响

G^* 是用来表征沥青抵抗变形性能的指标,其值越大,表明沥青抵抗变形的能力越强。 δ 是用来表征沥青弹性成分和黏性成分比例的指标, δ 越小表示沥青弹性成分越多,也就是可恢复的部分越大,越不容易产生永久变形^[8]。从图 1(a)—(b)可知,基质沥青和改性沥青的 δ 随着温度的升高逐渐增大, G^* 随着温度的升高逐渐下降,说明这几种改性沥青

随着温度的升高弹性组分逐渐减少,抵抗变形的能力逐渐下降;向 SBR 改性沥青中添加 S 后,其 G^* 增大, δ 下降,说明 S 的交联作用增大了 SBR 改性沥青弹性组分的含量,改善了 SBR 改性沥青的高温性能;在整个实验温度范围内,SBR/S/C₉ 石油树脂复合改性沥青的 δ 均低于基质沥青、SBR 改性沥青和 SBR/S 复合改性沥青, G^* 均大于基质沥青、SBR 改性沥青和 SBR/S 复合改性沥青,说明 C₉ 石油树脂添加到 SBR/S 复合改性沥青中后,增大了改性沥青弹性组分含量,使得高温抵抗变形能力增强。

美国 SHRP 研究所提出利用 $G^*/\sin\delta$ 来评价沥青结合料的高温稳定性, $G^*/\sin\delta$ 越大,表明沥青结合料高温稳定性越好,抗车辙性能越佳^[9]。

从图 1(c)可知,基质沥青和几种改性沥青的 $G^*/\sin\delta$ 随着温度升高而逐渐下降,表明随着温度的升高,沥青结合料的高温性能逐渐下降,抗车辙性能减弱;向 SBR 改性沥青中添加 S 后,由于 S 的交联作用,改性沥青的 $G^*/\sin\delta$ 变大,表明 SBR/S 复合改性沥青的高温稳定性得到提升,抗车辙性能增强;在整个实验温度范围内,SBR/S/C₉ 石油树脂复合改性沥青的 $G^*/\sin\delta$ 均大于基质沥青、SBR 改性沥青和 SBR/S 复合改性沥青,说明 C₉ 石油树脂添加到 SBR/S 复合改性沥青中后,改善了改性沥青的高温稳定性,使得改性沥青的抗车辙性能得到增强。

2.3 新型 SBR 复合改性沥青的弯曲梁流变试验 (BBR) 分析

BBR 是用来评价沥青结合料低温性能的指标^[10],在低温下,蠕变劲度越小,蠕变速率越大,表示沥青结合料的应力松弛性能越好,其低温抗开裂性能也就越好^[11]。SBR 改性沥青老化之后变得硬而脆,为了更好地评价 C₉ 石油树脂对 SBR/S 复合改性沥青老化性能的影响,通过对基质沥青和几种改性沥青进行 BBR,利用老化前后获得的蠕变劲度和蠕变速率来评价其低温抗开裂性能和抗老化性能,结果见表 5。

由表可知,3 种改性沥青在 -12℃ 和 -18℃ 下的蠕变劲度和蠕变速率均满足蠕变劲度 $\leq 300\text{MPa}$ 、蠕变速率 ≥ 0.3 的要求,而基质沥青 -18℃ 下的蠕变劲度和蠕变速率不满足要求,这说明 3 种改性沥青的低温性能均优于基质沥青。

蠕变速率是用来表征应力松弛性能的指标,低温条件下,应力松弛能力越好,沥青结合料的抗开裂性能也就越好,分析表 5 老化前后数据可知,老化前低温抗开裂性能优劣顺序为:SBR 改性沥青 > SBR/S

表 5 C₉ 石油树脂对 SBR 改性沥青低温性能的影响

温度/℃	基质沥青	1 [#]	2 [#]	4 [#]	
-12	蠕变劲度/MPa	114	45.4	53.2	53.7
	蠕变速率	0.377	0.462	0.423	0.414
-18	蠕变劲度/MPa	339	104	137	142
	蠕变速率	0.272	0.393	0.341	0.337
薄膜烘箱老化试验(TFOT)					
-12	蠕变劲度/MPa	152	114	98.6	88.7
	蠕变速率	0.332	0.387	0.384	0.391
-18	蠕变劲度/MPa	375	239	221	212
	蠕变速率	0.221	0.3	0.311	0.322

复合改性沥青>SBR/S/C₉ 石油树脂复合改性沥青。老化后改性沥青的低温抗开裂性能优劣顺序为:SBR/S/C₉ 石油树脂复合改性沥青>SBR/S 复合改性沥青>SBR 改性沥青。这说明 C₉ 石油树脂对 SBR/S 复合改性沥青的低温抗开裂性能并未造成恶劣的影响,反而改善了 SBR/S 复合改性沥青的抗老化性能。

3 结论

- (1)SBR/S 复合改性沥青中添加适当掺量的 C₉ 石油树脂可以使改性沥青的软化点、黏度升高,针入度下降,对低温延度的影响不大。
- (2)C₉ 石油树脂在硫磺交联作用下可以弥补 SBR 改性沥青高温性能和抗老化性能不佳的缺点,改善 SBR/S 复合改性沥青的高温稳定性和抗老化性能,增大改性沥青的抗车辙能力,对改性沥青低温

抗开裂性能影响不大。

参考文献

[1] 周丽峰.BRA 与 SBR 复合改性沥青及其混合料技术性能研究[J].公路工程,2014,39(6):277-282.

[2] Zhang F,Yu J.The research for high-performance SBR compound modified asphalt[J].Construction and Building Materials,2010,24(3):410-418.

[3] 陈天泉.化学交联改善 SBR 改性沥青粘韧性能的试验研究[J].公路交通技术,2015(6):18-20.

[4] Zhang F,Hu C.Influence of aging on thermal behavior and characterization of SBR compound-modified asphalt[J].Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,2014,115(2):1211-1218.

[5] 丛玉凤,徐磊,黄玮,等.SBS-C₉ 石油树脂改性沥青的研究[J].建筑材料学报,2016,19(3):602-605.

[6] 孙艳娜,李立寒.几种改性沥青粘弹性与高温性能的评价与分析[J].公路工程,2008,33(4):79-83.

[7] Fernandes M R S,Forte M M C,Leite L F M.Rheological evaluation of polymer-modified asphalt binders[J].Materials Research,2008,11(3):381-386.

[8] Wang L,Chang C.Rheological evaluation of polymer modified asphalt binders[J].Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed,2015,30(4):695-702.

[9] 田卫群,周彬,丛菱,等.改性沥青混合料高温性能及其评价方法[J].建筑材料学报,2009,12(3):285-287,291.

[10] 李超,鄢迪,王子豪,等.多聚磷酸改性沥青结合料高低温流变特性[J].功能材料,2016,47(6):6022-6028.

[11] Ho S,Zanzotto L.The low temperature properties of conventional and modified asphalt binders evaluated by the failure energy and secant modulus from direct tension tests[J].Materials and Structures,2005,38(1):137-143.

收稿日期:2016-10-10

首个有序大孔-微孔 MOF 单晶材料问世

华南理工大学李映伟团队、美国得克萨斯大学圣安东尼奥分校陈邦林、沙特阿卜杜拉国王科技大学韩宇和西班牙科尔多瓦大学 Rafael Luque 共同研制出世界首个有序大孔-微孔 MOF 单晶材料。相关研究近日在线发表于《科学》杂志。

一直以来,制备出高度有序、大孔、单晶的稳定多孔材料,是一个巨大挑战。近年来,科学家发展了一些有效的合成策略,成功制备出介孔或大孔 MOF 材料,但是这些介/大孔多为无序结构,或因其多晶结构而易于坍塌。此次研究人员创新地采用“双溶剂”法研制出世界第一个有序大孔-微孔 MOF 单晶材料,有效解决了这些难题。

研究人员首次提出了一种以聚苯乙烯小球(PS)三维

结构为模板的合成策略,以甲醇-氨水为双溶剂,通过“硬模板剂的制备—在大孔内填充 MOF 前驱体—MOF 的可控晶化—去除模板剂”的制备路线,研制出世界第一个有序大孔-微孔 MOF 单晶材料。《科学》杂志审稿人高度评价该工作“展现了一条优雅的合成策略”“描绘了美丽的化学”。

据了解,该方法具有较好的通用性,通过简单变换 PS 模板的尺寸,就可以系统调变有序大孔的直径,其催化活性是常规微孔 ZIF-8 的 4 倍以上,而且随着反应物分子尺寸的增大,其活性提升倍数增高。另外材料还具有良好的稳定性,在重复利用 7 次以后,仍然能够保持 87% 以上的初始活性。该研究成果使得多孔材料的应用成功延伸到有序大孔单晶领域。

(新型)