

新型丁苯橡胶复合改性沥青的改性机理研究

唐 东 丛玉凤* 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 C₉ 石油树脂和硫磺添加到丁苯橡胶(SBR)改性沥青中,制备了一种新型的 SBR 复合改性沥青,通过常规指标考察了 C₉ 石油树脂对 SBR/硫磺复合改性沥青物理性能的影响,利用红外光谱、热重和扫描电镜对 SBR/硫磺/C₉ 复合改性沥青的改性机理进行探讨。结果表明:C₉ 石油树脂添加到 SBR/硫磺复合改性沥青中使改性沥青的软化点、黏度升高,针入度下降,对低温延度影响不大;C₉ 石油树脂在硫磺的作用下与 SBR 发生了化学交联反应,形成了更加稳定且与基质沥青相容性较好的弹性网状结构大分子,使得改性沥青的热稳定性得到改善,为 SBR/硫磺/C₉ 石油树脂改性沥青的进一步应用提供了理论依据。

关键词 丁苯橡胶(SBR)改性沥青,C₉ 石油树脂,机理

Improvement mechanism of new-style SBR compound modified asphalt

Tang Dong Cong Yufeng Huang Wei Bai Shuangfu

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

Abstract A new-style SBR compound modified asphalt can be made by the addition of C₉ petroleum resin, sulfur and SBR. The effects of C₉ petroleum resin, sulfur and SBR on the physical properties were investigated by conventional test. The modification mechanism of SBR/S/C₉ petroleum resin compound modified asphalt were investigated by infrared spectrum (IR), thermogravimetric analysis (TG) and scanning electron microscopy (SEM). The test results showed that the softening point and rotary viscosity increased, the penetration decreased with adding C₉ petroleum resin. The chemical crosslinking reaction occurred in modified asphalt when C₉ petroleum resin was added to SBR/S compound modified asphalt. The C₉ petroleum resin and SBR formed big molecule with elastic net structure under the action of sulfur bridge. The structure had fine stability and better compatibility with the matrix asphalt. The TG test showed that the modified asphalt had better thermal compatibility. A base in terms of microscopic structure was presented for the further application of SBR/S/C₉ petroleum resin compound modified asphalt.

Key words SBR modified asphalt, C₉ petroleum resin, mechanism

沥青作为一种路面材料被广泛应用于路面建设中^[1]。然而,随着经济的发展和交通荷载量的逐渐增大,改善道路沥青的性能已成为道路工作者研究的重要方向^[2]。丁苯橡胶(SBR)作为常见且价格较为低廉的道路沥青改性剂,可以极大地改善基质沥青的低温性能,在我国北方以及高寒地区应用较为广泛^[3]。然而 SBR 改性沥青高温性能和抗老化性能不佳,这极大限制了 SBR 改性沥青的应用范围,因此许多学者向 SBR 改性沥青中添加改性剂,通过复配改善 SBR 改性沥青的高温性能和抗老化性

能^[4-7]。然而,这不仅增大了改性沥青产品的价格成本,而且使得改性沥青的制备工艺变得复杂。有研究者发现通过硫磺的交联作用可以制得高温性能较好的 SBR/硫磺复合改性沥青,但是 SBR/硫磺复合改性沥青的热稳定性、抗老化性能和低温性能较差^[8-10],使得 SBR/硫磺复合改性沥青未能得到大范围的推广应用。C₉ 石油树脂是以裂化石油副产品 C₉ 馏分为主要原料进行聚合生产的高分子化合物^[11],在前期的研究工作中,本课题组发现 C₉ 石油树脂可以改善 SBR/硫磺复合改性沥青的高低温流

基金项目:抚顺市科技攻关项目(201378)

作者简介:唐东(1989-),男,硕士研究生,主要研究方向为新型路面材料的研发。

联系人: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。

变性能及抗老化性能,然而 SBR/硫磺/ C_9 石油树脂复合改性沥青改性机理却未探讨。

本研究通过向 SBR 改性沥青中添加硫磺和 C_9 石油树脂制备了一种高低温性能良好的新型 SBR 复合改性沥青,并运用化学分析方法^[12-13],探讨了 SBR/硫磺/ C_9 石油树脂复合改性沥青的改性机理,从微观结构的角度分析了改性沥青的改性效果和具有良好优越性的原因。

1 实验部分

1.1 原料

沥青(辽河 90[#]),盘锦北方沥青厂,其基本物理性能见表 1; C_9 石油树脂(软化点为 120℃),抚顺石油二厂;丁苯橡胶(SBR),中国石油兰州石化公司石化研究院;沉淀硫磺粉。

表 1 基质沥青的物理性能

针入度(25℃)/ 0.1mm	软化点/ ℃	延度(15℃)/ cm	旋转黏度(135℃)/ (Pa·s)
85	44.5	>150	0.342

1.2 改性沥青的制备

采用研磨共混法,利用高剪切分散乳化机使改性剂溶解分散于基质沥青中来制备改性沥青。温度为 150℃,转速为 4000r/min,剪切时间为 40min,改性沥青配合比见表 2。

表 2 改性沥青配合比

试样	各组分掺量/%			
	SBR	硫磺	C_9 石油树脂	沥青
1 [#]	4	0	0	96
2 [#]	4	0	0.5	95.5
3 [#]	4	0.5	0	95.5
4 [#]	4	0.25	0.5	93

1.3 测试与表征

采用红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 740 型,美国尼高力公司)对试样结果进行测试,分辨率为 4cm^{-1} ,扫描次数为 32 次,测试范围为 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$, C_9 石油树脂的制样采用压片法,沥青的制样采用 KBr 压片浸渍法;采用热重分析仪(TG, S II TG/DTA 6300 型)测试试样的热性能,取 2~5mg 样品放入试样皿中, N_2 气氛,温度为 20~750℃,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;采用扫描电子显微镜(SEM, S-3400 II 型,日本日立公司)观察改性沥青

的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 新型 SBR 复合改性沥青的物理性能分析

分别制备了 SBR/ C_9 石油树脂复合改性沥青和 SBR/硫磺/ C_9 石油树脂复合改性沥青,考察了 C_9 石油树脂对 SBR 改性沥青和 SBR/硫磺复合改性沥青物理性能的影响,结果见表 3。

表 3 C_9 石油树脂对改性沥青物理性能的影响

试样	针入度(25℃)/ 0.1mm	软化点/ ℃	延度(5℃)/ cm	旋转黏度(135℃)/ (Pa·s)
1 [#]	71	48.3	>150	0.935
2 [#]	72	48.0	>150	0.944
3 [#]	55.8	54.1	115	1.605
4 [#]	47.5	58.1	130	1.832

由表可知,向 SBR/硫磺复合改性沥青中添加 C_9 石油树脂后,改性沥青的软化点、黏度和 5℃ 延度得到提升,针入度下降,表明 C_9 石油树脂可以改善 SBR/硫磺复合改性沥青的高低温性能。然而单纯的向 SBR 改性沥青中添加 C_9 石油树脂,对其常规指标并无影响。

2.2 新型 SBR 复合改性沥青的 FT-IR 分析

图 1 为 5 种试样的 FT-IR 谱图。由图 1(a)可知,SBR 改性沥青不仅包含了基质沥青所有的吸收峰,而且还在 1768 、 1172 、 970 和 916cm^{-1} 处出现了较明显的吸收峰。其中 1768cm^{-1} 处为末端烯烃的吸收峰, 1380cm^{-1} 附近的双峰和 1172cm^{-1} 处的吸收峰可判断为偕二甲基的骨架变角振动吸收峰,另外, 970 和 916cm^{-1} 处特征峰的出现可判断存在丁二烯结构,该处的吸收峰常常用来作为 SBR 的特征吸收峰。由于 SBR 与沥青之间只是简单的物理混溶,因此 SBR 改性沥青的 FT-IR 谱图应是沥青和 SBR 谱图的简单叠加。

由图 1(b)可知, 1768 、 1172 、 970 和 916cm^{-1} 处的吸收峰消失了,并且有新的峰 743cm^{-1} 出现,该峰为 C—S 的特征吸收峰,由此可以推断出,硫磺加入到 SBR 改性沥青中后,硫磺与 SBR 分子中的末端烯烃和丁二烯发生了加成反应,生成了具有网状结构的大分子。此外,在硫磺的交联作用下,SBR 大分子还可能与沥青中的活性基团发生接枝反应。

由图 1(c)可知, 3435cm^{-1} 处为—OH 的伸缩振动吸收峰, $3000\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 处为烯烃 C—H 和芳香类化合物 C—H 伸缩振动吸收峰, 2956 、 2866 、 1451

和 1382cm^{-1} 处为烷烃中 C—H 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰, $1700\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为烯烃双键和苯环骨架振动吸收峰, 该处的峰型为宽峰, 且在 972cm^{-1} 处有吸收峰出现, 这可以作为多聚烯存在的判断依据, 与图 1(a) 对比可知, 972cm^{-1} 处的吸收峰可以作为 C_9 石油树脂的特征吸收峰。

由图 1(d) 可知, SBR/硫磺/ C_9 石油树脂复合改性沥青中 $1700\sim 1500\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰峰型变窄, 972cm^{-1} 处的吸收峰消失, 由此可以推断 C_9 石油树脂添加到 SBR/硫磺复合改性沥青中后, SBR 与 C_9 石油树脂中的烯烃双键发生了化学交联反应, 根据前面常规指标实验结果, 可以认为该反应的发生应该是建立在硫磺存在的基础上的。

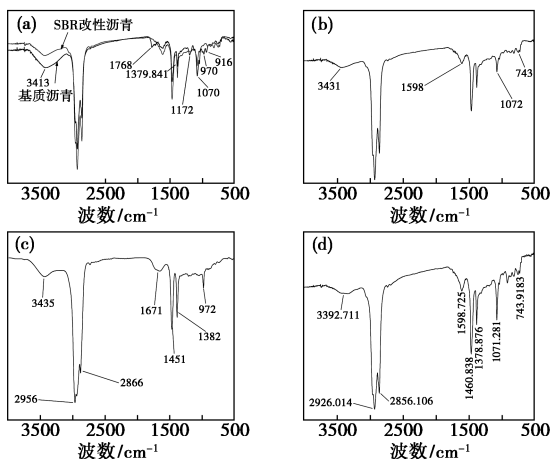


图 1 5 种试样的 FT-IR 谱图

[(a) 基质沥青和 SBR 改性沥青; (b) SBR/硫磺复合改性沥青; (c) C_9 石油树脂; (d) SBR/硫磺/ C_9 石油树脂复合改性沥青]

2.3 SEM 分析

5 种试样的 SEM 图见图 2。由图 2(a) 和图 2(c) 可见, 经过高速剪切机的剪切作用, 改性剂 SBR 均匀分布于基质沥青中, 表明 SBR 与沥青之间具有良好的共混效果, 但 SBR 颗粒不能溶解于沥青中而是以弹性微粒的形式填充于基质沥青中, 形成了非均相的稳定体系; 由于硫磺的交联作用, SBR/硫磺改性沥青中形成了如海绵状的弹性网状结构大分子, 但由于硫磺的过度交联使得该大分子与沥青的相容性较差; 向 SBR/硫磺复合改性沥青中添加 C_9 石油树脂后, 改性沥青的微观形貌发生了极大的改变, 这是由于 C_9 石油树脂与 SBR、硫磺发生了化学反应生成了新的聚合物网状结构。

由图 2(d) 和图 2(e) 可见, SBR-硫磺和 SBR-硫磺- C_9 颗粒本身形状很不规则, 表面不均匀, 充满了微小的褶皱, 并呈网状结构, 具有很大的比表面积,

这种结构使得基质沥青中的轻组分吸附于该网状结构之中, 使得改性沥青的高温性能得到改善。相对于 SBR-硫磺颗粒, SBR-硫磺- C_9 颗粒边缘与沥青之间的界面模糊, 表明 C_9 石油树脂与 SBR、硫磺形成的网状结构与沥青之间的共混效果较好。

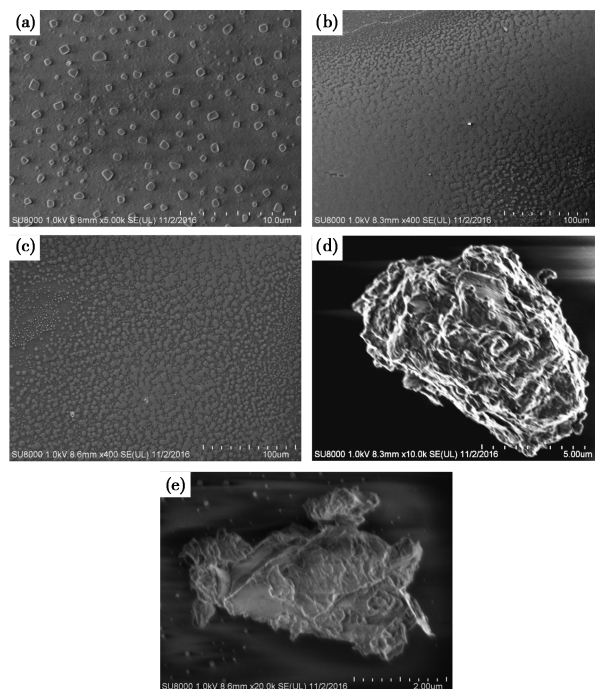


图 2 5 种试样的 SEM 图

[(a) SBR 改性沥青; (b) SBR/硫磺改性沥青; (c) SBR/硫磺/ C_9 改性沥青; (d) SBR-硫磺微粒; (e) SBR-硫磺- C_9 微粒]

2.4 TG 分析

SBR 改性沥青、SBR/硫磺改性沥青及 SBR/硫磺/ C_9 改性沥青的 TG 曲线见图 3, 相应的失重参数见表 4。

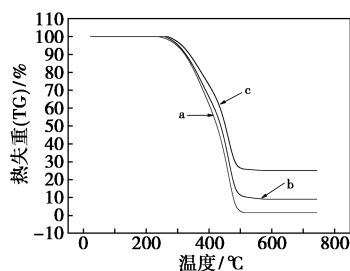


图 3 试样的 TG 曲线图

(a: SBR 改性沥青; b: SBR/硫磺改性沥青; c: SBR/硫磺/ C_9 改性沥青)

由图 3 和表 4 可知, SBR 改性沥青起始分解温度较低, 而 SBR/硫磺改性沥青和 SBR/硫磺/ C_9 改性沥青起始分解温度较高, 并且 SBR/硫磺/ C_9 改性沥青的起始分解温度要明显高于 SBR 改性沥青和 SBR/硫磺改性沥青, 同时它们在失重 5% 和 50% 时

表 4 改性沥青的失重参数

项目	SBR 改性沥青	SBR/硫磺 改性沥青	SBR/硫磺/ C ₉ 改性沥青
温度/℃			
初始分解温度	231	258	337
失重 5%	293	303	385
失重 50%	421	438	458
600℃ 残余质量/%	4.235	9.985	24.5

SBR/硫磺/C₉ 改性沥青的分解温度最高;温度升高到 600℃ 时,SBR 改性沥青的残重为 4.235%,SBR/硫磺改性沥青为 9.985%,而 SBR/硫磺/C₉ 改性沥青为 24.5%,由此可以推断,SBR/硫磺/C₉ 改性沥青相对于 SBR 硫磺改性沥青热稳定性得到较大改善,这表明 C₉ 石油树脂加入到 SBR/硫磺改性沥青中后,发生了化学反应,生成了热稳定性较好的结构。

3 结论

(1)FT-IR 分析结果表明,C₉ 石油树脂添加到 SBR/硫磺复合改性沥青中发生了化学反应,使得改性沥青的高低温性能得到改善。

(2)SEM 分析结果显示,C₉ 石油树脂添加到 SBR/硫磺复合改性沥青中后形成了更加稳定且与基质沥青相容性较好的弹性网状大分子。

(3)经过 C₉ 石油树脂改性后 SBR/硫磺复合改性沥青的起始分解温度和最终残余量得到提高,热稳定性得到改善。

(上接第 213 页)

过程以单分子层物理吸附为主。动力学研究结果表明,氨氮在在 MAC(700)表面的吸附更符合准二级动力学方程,吸附控制过程不只是阳离子 NH₄⁺ 在活性炭表面的液膜扩散过程和微孔内扩散过程,还有阳离子 NH₄⁺ 与 MAC 表面 Fe³⁺ 交换的化学吸附过程。

参考文献

- [1] 刘媛,王莺莺,钱玲.浅谈氨氮废水处理技术[J].中国环保产业,2012(7):47-50.
- [2] 王芳.改性活性炭吸附污水中氨氮的性能[J].应用化工,2015,44(5):874-877.
- [3] 王芳.新型铁基磁性活性炭制备及对刚果红吸附机理研究[J].化工新型材料,2017,45(8):124-126.
- [4] 王芳.改性硅藻土对氨氮的吸附行为[J].应用化工,2015,44(3):478-481.

参考文献

- [1] Bowers B F,Huang B,Shu X,et al.Investigation of reclaimed asphalt pavement blending efficiency through GPC and FT-IR[J].Construction & Building Materials,2014,50(50):517-523.
- [2] 黄彬,马丽萍,许文娟.改性沥青的研究进展[J].材料导报,2010,24(1):137-141.
- [3] 张敏江,陈刚,焦兴华.SBR 改性沥青在寒冷地区的路用性能[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2009,25(5):858-862.
- [4] 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.
- [5] 杨凯,邢明亮,田俊壮,等.SBS 与 SBR 胶粉复合改性沥青性能研究[J].公路,2016(10):206-210.
- [6] 高光涛,张隐西.SBR/LDPE 复合改性沥青高温性能研究[J].特种橡胶制品,2007,28(5):5-8.
- [7] 孙培,韩森,张洪亮,等.纳米 CaCO₃/SBR 复合改性沥青及混合料的高温性能[J].材料导报,2016,30(8):122-126.
- [8] Zhang F,Yu J.The research for high-performance SBR compound modified asphalt[J].Construction and Building Materials,2010,24(3):410-418.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 闫慧,孟邱,丛玉凤,等.C₉ 石油树脂的研究进展[J].应用化工,2011,40(6):1083-1088.
- [12] 崔亚楠,邢永明,王岚,等.废胶粉改性沥青改性机理[J].建筑材料学报,2011,14(5):634-638.
- [13] 崔亚楠,邢永明,王岚,等.复合胶粉改性沥青的微观结构与流变特性[J].高分子材料科学与工程,2012,28(2):41-44.

收稿日期:2017-02-17

修稿日期:2017-04-12

- [5] 王芳.表面活性剂改性的 4A 分子筛对氨氮的吸附行为[J].应用化工,2015,44(6):1045-1049.
- [6] 王芳.4A 分子筛改性催化剂制备及其吸附氨氮的性能[J].应用化工,2015,44(2):250-257.
- [7] Wang F.A novel magnetic activated carbon produced via hydrochloric acid pickling water activation for methylene blue removal[J].J Porous Mater,2018,25(2):611-619.
- [8] 张曦,吴为中,温东辉.氨氮在天然沸石上的吸附及解吸[J].环境化学,2003,22(2):166-171.
- [9] Rakhshae R,Khosravi M,Ganji M T.Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb(II),Cd(II),Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution using dead and living azolla filiculoides[J].J Hazard Mater,2006,134(123):120-129.
- [10] 赵涛.染整工艺学教程(第 2 分册)[M].北京:中国纺织出版社,2005,261-268.
- [11] Ahmad A A,Hameed B H,Aziz N.Adsorption of direct dyes on palm ash: kinetic and equilibrium modeling[J].J Hazard Mater,2007,141:70-76.

收稿日期:2017-02-14