

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 改性乳化沥青的研究进展

谢金香 黄 玮* 丛玉凤

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113001)

摘 要 介绍了乳化沥青的发展进程,SBS 改性乳化沥青的优点、制备工艺以及应用现状,重点阐述了苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物改性乳化沥青在碎石封层、稀浆封层以及微表处的作用,最后对其改性乳化沥青的发展方向进行了展望。

关键词 乳化沥青,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物,微表处

Progress of styrene-butadiene-styrene block copolymer modified emulsified asphalt

Xie Jinxiang Huang Wei Cong Yufeng

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering,
Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract The developing process of emulsified asphalt, the advantages of SBS modified emulsion asphalt, preparation technology and application were introduced. The applying of SBS modified emulsion asphalt on pavement surface, slurry seal and micro surfacing were mainly stated. Finally, the development trend of SBS modified emulsion asphalt was prospected.

Key words emulsified asphalt, styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS), micro surfacing

由于我国汽车保有量的提高,公路运输现已是国人不可或缺的运输方式。然而一些不当的道路使用方式,对道路造成了严重的破坏,许多路面并没有达到使用年限就出现了路面裂缝、坑槽、翻浆等病害。另外,我国大部分公路即将达到使用年限,已经进入了道路的养护期。因此,改善路面损坏情况,对路面进行护养,延长公路的使用寿命是我国现阶段道路建设工程中的重中之重。

沥青作为道路铺设的传统材料在使用和施工中有局限性,而乳化沥青能够节约能源,改善工程施工条件,降低路面的施工成本,并能高效减少高温加热所引起的沥青老化而得到广泛应用;改性沥青具有抗高温、抗低温和抗车辙等优良性能,因此兼具二者优点的改性乳化沥青成为研究重点。苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)改性乳化沥青由于同时具有 SBS 改性沥青和乳化沥青的优点,具有更为突出的高低温性能和抗老化性能,其施工受季节影

响小,具有施工难度低和节能环保等优点。SBS 改性乳化沥青不仅可以用于道路建设施工中的道路铺设和维修养护工程,还可用作建筑物的防水涂料等。

1 乳化沥青的发展

沥青是一种有机分子,包括正庚烷溶性树脂混合物和甲苯可溶沥青质^[1],在过去的 100 多年里,作为路面铺设材料已经被广泛应用在各个国家和地区^[2]。但是由于其自身性能的原因,单一沥青铺筑路面,路面极易发生病害,不仅不能满足日益增长的道路使用情况对道路质量的要求,而且还会影响市容市貌、降低行车舒适性,更使道路运输存在着一定危险。为提高沥青的性能,改善路面情况并延长路面使用寿命。在 100 多年前,欧洲发明出了乳化沥青并成为最早使用乳化沥青的地区;1905 年,Emile 在法国阿尔萨斯地区研制出第一批乳化沥青产品^[3];1915 年,英国人第一次将乳化沥青材料用在

基金项目:抚顺市科技攻关项目(FSKJHT201378)

作者简介:谢金香(1991-),女,硕士研究生,主要从事乳化沥青的研究。

联系人:黄玮,教授。

道路建设施工当中,主要用于喷洒在砂石路面以减少路面灰尘。20 世纪 20~50 年代,阴离子乳化沥青得到了发展,但是阴离子乳化沥青路面的使用性能较差。随着研究者对表面活性剂研究的深入,20 世纪 50 年代初,法国研制出了阳离子乳化沥青,弥补了阴离子乳化沥青的不足,提高了成膜的早期强度,同时在低温和潮湿条件下能有较好的使用性能。除欧洲外,其他工业较发达的国家也致力于乳化沥青的研制。美国于 20 世纪 50 年代末将阳离子乳化沥青用于路面的铺设,与此同时美国材料实验协会(ATSM)颁布了乳化沥青作为道路铺设材料的质量要求;前苏联也在同期开始生产阳离子乳化沥青并作为道路铺设材料^[4];20 世纪 60 年代,日本引进了阳离子乳化沥青技术并制定了规格标准,使乳化沥青技术得到了很大的进步,也使乳化沥青的行业更为规范。目前,西班牙、德国、英国和加拿大等国家每年仍在使用阳离子乳化沥青对道路进行铺设和养护^[5-8]。

20 世纪 40 年代,为了填补乳化沥青的不足,美国学者利用干拌法制得橡胶粉沥青混合用料^[9]。学者们对聚合物改性沥青的认识相对较晚,随着研究的不断深入,各国聚合物改性沥青的产量不断增加。1951 年,在日本改性沥青的年产量超过了 430t,其中大约 85% 的沥青路面材料是 SBS 改性沥青。俄罗斯对优质沥青的需求也在逐年增加^[10]。最近几年,国内外研究人员对 SBS 改性沥青的机理、性能评价、工艺性能等方面也进行了诸多研究。Fini 等^[11]利用红外光谱对制成的生物沥青与传统的石油沥青进行化学成分的对比如分析,得出二者具有良好的相容性与匹配性。Adedeji 等^[12]通过透射电镜观察 SBS 改性沥青的相结构。黄卫东等^[13]研究了 SBS 与沥青的混合机理,提出了 SBS 沥青体系的溶胀平衡理论,并借助扫描电镜分析了 SBS 改性沥青的稳定机理。Wang 等^[14]通过原子力显微镜和扫描电子显微镜等手段观察沥青的微观形貌并分析其性能,使用一种官能化的多壁碳纳米管,解决了 SBS 改性沥青的老化问题。

乳化沥青与 SBS 改性沥青在道路铺设的施工过程中各有利弊,为了提高沥青的路用性能,20 世纪 70 年代,德国把改性沥青进行乳化得到了改性乳化沥青并成功应用在公路施工中,用于修补路面上的车辙^[15]。20 世纪 80 年代,道路精细表面处置技术(微表处)在美国等国家得到发展,改性乳化沥青修补路面成为主要的道路养护手段之一^[16]。

我国 SBS 改性乳化沥青的研究虽然起步较晚,但随着我国公路事业的迅速发展,为了提高沥青路面的使用性能,聚合物改性乳化沥青已成功应用于稀浆封层技术中,使我国沥青技术得到了充分应用和快速发展。张芹芹^[17]制备出了 SBS 改性乳化沥青,与传统改性沥青相比,在软化点、5℃ 延度和弹性恢复性能等方面均有一定提高。王志祥等^[18]将 SBS 改性乳化沥青和丁苯橡胶改性乳化沥青(SBR 改性乳化沥青)的优点充分结合,制备出了同时具有两种改性乳化沥青优点,且耐久性有了一定提高的 SBS-SBR 复合改性乳化沥青。

2 SBS 改性乳化沥青的特点

沥青在乳化过程中,沥青微粒表面被乳化剂吸附,沥青与水的表面张力下降,使沥青微粒与水形成了一种稳定的水包油乳状液,改善了沥青的流动性,使乳化沥青在道路养护施工中具有用途广泛、节能环保、节约材料和施工安全便捷等特点^[19]。沥青改性后,可以明显改善基质沥青的性能,使其满足不同用处、行业 and 标准等对沥青的特殊要求。单一的乳化沥青或改性沥青在道路施工过程中,都会存在一定的局限性,也不能同时满足高温稳定性、低温抗裂性等要求^[20-21],所以应将沥青制成一种集改性沥青和乳化沥青优点于一体的新型路用沥青。改性乳化沥青中 SBS 改性乳化沥青、SBR 改性乳化沥青最常见,但两者相比较 SBS 改性乳化沥青优点更明显。

SBS 改性乳化沥青具有以下优点^[22]:(1)性价比;(2)具有优良的高低温性能,适用地域范围广;(3)节能环保;(4)施工方便,工期短,开放交通快;(5)防水性能优良,同时具有优良的高温稳定性和低温柔韧性;(6)可在常温条件下施工和操作,降低了工人的劳动强度,减少了施工过程中排放的废气,改善了工作条件;(7)扩大了沥青的使用范围。

3 SBS 改性乳化沥青的制备工艺

沥青的乳化和改性是 SBS 改性乳化沥青制备工艺中必不可少的步骤。根据乳化和改性步骤的先后顺序差异,SBS 改性乳化沥青的制备工艺可分为先乳化后改性、先改性后乳化、边乳化边改性 3 种。

3.1 先乳化后改性

先用乳化剂将沥青进行乳化得到乳化沥青,然后用 SBS 改性剂对得到的乳化沥青进行改性,再根据配比加入稳定剂制备得到改性乳化沥青。该方法工艺简单、对设备的要求不高,但这种方法要求改性

剂应为胶乳状态,并且制备的沥青乳液不适宜长时间储存,否则会影响沥青乳液的使用性能。

3.2 先改性后乳化

改性剂通过剪切、搅拌或者溶解等方法制成改性剂微粒,其后均匀地分布在沥青中,得到改性沥青,然后对产物进行乳化,进而得到改性乳化沥青。此制作工艺较繁琐,对材料、设备要求也相对较高,生产出的沥青黏度变大,施工效果也不明显。王显华等^[23]利用该工艺制备出的低标号 SBS 改性乳化沥青具有高温性能好、抗老化性好和破乳速度快等优点。

3.3 边乳化边改性

该工艺是将高分子聚合物改性剂的胶乳加入到乳化剂中,均匀后与基质沥青一同放入胶体磨中进行剪切或者把胶乳、乳化剂和沥青三者混合进行剪切,制得 SBS 改性乳化沥青。该工艺操作简单、工艺条件也不复杂,但是改性剂须为胶乳状。该方法在国外较为常用。魏莘欣等^[24]将 SBS 作为改性剂,用此方法制备了一种新型阳离子改性乳化沥青,并分析了影响改性乳化沥青制备的主要因素,确定了反应的最佳条件。

4 SBS 改性乳化沥青的应用

乳化沥青在道路工程中具有工作性好、使用方便等优点,而在使用 SBS 改性沥青对路面进行施工时,存在着防水效果不理想、成本较高的缺点,但是把 SBS 改性剂掺入乳化沥青中,得到的 SBS 改性乳化沥青具有良好的抗高温、低温性和抗车辙性,因此它可以与石拌料合成乳化沥青混合料,包括微表处、稀浆封层等形式^[25]。

4.1 稀浆封层

稀浆封层是目前国内外最常用的道路养护预防措施之一,该技术是采用专业设备将乳化沥青、填料、水和添加剂等物质按照比例配成流动状态的稀浆混合料铺设到路面上^[26],经破乳、凝结、硬化等过程形成沥青封层。稀浆封层因其简单的施工工艺和较高的生产效率,更适用于交通流量较大的路面^[27]。我国对公路的预防性维护处于发展的早期阶段^[28],乳化沥青稀浆封层主要应用在以下几个方面:国内二、三和四级公路沥青路面的预防性养护罩面;新建或者改扩建公路的下封层;新铺沥青路面的封层;砂石路面铺磨耗层;水泥路面基层路面防水以及桥面的养护维修等。在施工过程中,稀浆封层的施工具有节约原料和能源、绿色环保、施工时间短不

受季节影响等优点。德国最先将聚合物改性乳化沥青应用于稀浆封层技术,随后美国将此技术应用在本国的道路养护施工。目前,我国的高速公路建设已大致完成,对道路的修补和养护已成为我国公路建设中的重中之重,SBS 改性乳化沥青稀浆封层技术能有效解决我国公路面临的问题,并且已成功应用在我国大部分国省干道中。我国农村已经实现了“村村通”,大部分乡村已经成功铺设了公路。因此,预防养护同样也是农村道路施工建设中的重要组成部分。段燕斌^[29]选取 SBS 改性乳化沥青作为某农村公路养护施工的稀浆封层技术材料,确定了 SBS 改性沥青乳化的工艺方案。事实证明该方案可行性较高,可应用于同类乡村公路的施工建设工程中。

4.2 微表处

微表处是由乳化沥青稀浆封层技术发展而来的,该技术采用聚合物改性乳化沥青、水、填料和添加剂等物质根据比例要求拌和成稀浆混合物铺设到路面上,并形成薄层^[30]。微表处主要有施工速度快、开放交通快、对公路影响较小、粘附性强以及防滑性良好等特点。微表处在道路养护技术中具有如下作用^[31]:(1)防水。微表处集料的颗粒粒径较小,级配连续,可与原路面牢固结合,形成更为致密的防水层。(2)防滑。路面经微表处后,增加了与车辆间的摩擦力,改善了路面的防滑性能。(3)耐磨。微表处在增加磨耗层的同时又增加了路层之间的紧密程度,与稀浆封层路面相比,更能耐磨损。(4)耐久。均匀的集料平铺于道路表面对轻度松散和泛油等病害具有一定的修复功能,从而延长了路面的使用寿命。微表处是稀浆封层技术发展的重要突破,是对出现在城市干道、机场公路以及高速公路等道路上病害治愈的最有效方法。与此同时,SBS 改性乳化沥青微表处技术在一些气候特点较明显、昼夜温差大的地区同样得到了很好的应用。

5 结语与展望

SBS 改性乳化沥青已在我国公路事业中得到了广泛的应用,并且成为现阶段我国公路建设事业中的研究重点。我国对 SBS 改性乳化沥青的研究虽然已经取得了一些进步,但与其他拥有先进 SBS 改性乳化沥青技术的国家还存在着巨大差距。因此,我国 SBS 改性乳化沥青研究事业的发展仍存在巨大的空间。迄今为止,我国很少有研究者对 SBS 改性乳化沥青的研究同时从沥青的乳化剂以及改性剂等方面综合考虑,研究 SBS 改性乳化沥青的最佳制

备工艺和影响 SBS 改性沥青乳化性能的因素。SBS 改性乳化沥青工艺在改性沥青的乳化技术和乳化剂复配技术的改进与创新、新型改性剂和乳化剂的开发、改性乳化沥青生产工艺的改进与创新等方面的研究都会成为改性乳化沥青的研究重点,也将为 SBS 改性乳化沥青在公路建设中的应用带来新的突破。

参考文献

- [1] Khattak M J, Khattab A, Zhang P, et al. Microstructure and fracture morphology of carbon nano-fiber modified asphalt and hot mix asphalt mixtures[J]. Materials and Structures, 2013, 46(12): 2045-2057.
- [2] Pang J, Du S, Chang R, et al. The properties of SBS-modified asphalt binder in the presence of dithiodimorpholine and tetraethyl thiuram disulphide[J]. Road Materials and Pavement Design, 2016, 17(2): 466-476.
- [3] 邱辉. 离子/非离子型复合沥青乳化剂的制备与应用[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- [4] 侯伟林. 水泥沥青砂浆用 SBS 改性沥青乳液的稳定性研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [5] Kim Y, Im S, Lee H D. Impacts of curing time and moisture content on engineering properties of cold in-place recycling mixtures using foamed or emulsified asphalt[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2010, 23(5): 542-553.
- [6] Wang Z, Shu X, Rutherford T, et al. Effects of asphalt emulsion on properties of fresh cement emulsified asphalt mortar[J]. Construction and Building Materials, 2015, 75: 25-30.
- [7] Kim Y, Lee H D. Performance evaluation of cold in-place recycling mixtures using emulsified asphalt based on dynamic modulus, flow number, flow time, and raveling loss[J]. KSCE Journal of Civil Engineering, 2012, 16(4): 586-593.
- [8] Takamura K. Polymer modified asphalt emulsions for treatment of road surfaces; US, 10/146293[P]. 2002-05-14.
- [9] Meyers I I I J, Swartz J H, Kurczewski N G, et al. Recyclable composite materials, articles of manufacture, and structures and methods of using composite materials; US, 7297720[P]. 2006-10-01.
- [10] Pivsaev V Y, Krasnikov P E, Pimenov A A, et al. Enhancement of adhesive properties of road asphalts, waste oil processing products[J]. Petroleum Chemistry, 2015, 55(1): 80-83.
- [11] Fini E H, Kalberer E W, Shahbazi A, et al. Chemical characterization of biobinder from swine manure: sustainable modifier for asphalt binder[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2011, 23(11): 1506-1513.
- [12] Adedeji A, Grünfelder T, Bates F S, et al. Asphalt modified by SBS triblock copolymer: structures and properties[J]. Polymer Engineering & Science, 1996, 36(12): 1707-1723.
- [13] 黄卫东, 林鹏, 郑茂, 等. SBS 沥青混合料疲劳自愈合影响因素分析[J]. 建筑材料学报, 2016, 19(5): 950-956.
- [14] Wang P, Dong Z, Tan Y, et al. Effect of multi-walled carbon nanotubes on the performance of styrene-butadiene-styrene copolymer modified asphalt[J]. Materials and Structures, 2017, 50(1): 17.
- [15] Babagoli R, Ameli A, Shahriari H. Laboratory evaluation of rutting performance of cold recycling asphalt mixtures containing SBS modified asphalt emulsion[J]. Petroleum Science and Technology, 2016, 34(4): 309-313.
- [16] Obaidi H, Gomez-Mejide B, Garcia A. A fast pothole repair method using asphalt tiles and induction heating[J]. Construction and Building Materials, 2017, 131: 592-599.
- [17] 张芹芹. SBS 改性沥青的乳化对其应用性能影响的研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2012.
- [18] 王志祥, 何创, 李建阁. SBS-SB 复合改性乳化沥青混合料耐久性研究[J]. 石油沥青, 2015, 29(2): 19-24.
- [19] Zhang H, Su M, Zhao S, et al. High and low temperature properties of nano-particles/polymer modified asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2016, 114: 323-332.
- [20] Zhang Q, Fan W, Wang T, et al. Influence of emulsification on the properties of styrene-butadiene-styrene chemically modified bitumens[J]. Construction and Building Materials, 2012, 29: 97-101.
- [21] 丛玉凤, 李茂平, 黄玮. SBR-C9 石油树脂改性沥青的研究[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2016, 36(1): 16-19.
- [22] 崔莹. 聚合物改性乳化沥青的制备及路面养护应用[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2013.
- [23] 王显华, 廖乃凤, 黄炳轮. 低标 SBS 改性乳化沥青的研究及应用[J]. 广东化工, 2015, 42(24): 54-55.
- [24] 魏莘欣, 袁腾, 吴永畅, 等. 阳离 SBS 改性乳化沥青制备研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(12): 92-94.
- [25] 张恒基, 陈华鑫, 魏海斌, 等. 高固含量改性乳化沥青制备和性能分析[J]. 中外公路, 2015, 35(2): 264-267.
- [26] Chen X, Zhu H, Dong Q, et al. Optimal thresholds for pavement preventive maintenance treatments using LTPP data [OL]. Journal of Transportation Engineering, Part A: Systems, 2017-04-01. <https://www.researchgate.net>.
- [27] Zhao Xinxin, Deng Junshuang. The research of minerals fiber's application in slurry seal[J]. Technology & Economy in Areas of Communications, 2011, 4: 9.
- [28] Zhi X, Wang W, Tsai Y. Cost-benefit timing for applying slurry seal on actual roadway tests in China[J]. Journal of Central South University, 2012, 19(8): 2394-2402.
- [29] 段燕斌. SBS 改性乳化沥青稀浆封层技术在农村公路养护工程中的应用[J]. 交通世界, 2016(25): 14-15.
- [30] Liu Jiaping, Chen Xiang, Hong Jinxiang, et al. A protocol to develop phenolic emulsifiers used in micro-surface by control technology[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2015, 30(1): 175-180.
- [31] 刘娜娜, 李少杰, 范维玉, 等. 微表处用沥青乳化剂的发展[J]. 石油沥青, 2016, 30(2): 40-44.