

丁苯橡胶含量对改性沥青高低温性能影响的研究

杨国明 李 昊 陈 松 裴晓光 吴 颖

(中海油炼化化工科学研究院(北京)有限公司,北京 100000)

摘 要 以不同含量丁苯橡胶(SBR)改性剂制备改性沥青,采用常规指标评价和动态力学分析(DMA)两种方法,考察 SBR 含量对改性沥青高低温性能的影响。结果表明:随着 SBR 改性剂含量的增加,改性沥青的低温延度增大,软化点稍有升高;改性沥青的弹性模量和黏性模量均随着 SBR 改性剂含量的增加而变大,SBR 改性剂含量不宜过高或者过低,含量过低,SBR 黏弹性不能充分发挥,含量过高,改性沥青产生相分离,Cole-Cole 图可以作为评判改性沥青相容性好坏的重要依据;改性沥青的劲度模量和蠕变率随 SBR 改性剂含量的增加而变大,低温性能变好。

关键词 丁苯橡胶改性沥青,动态力学分析,温度扫描,频率扫描,相容性,高低温性能

Study on influence of SBR dosage on high and low temperature performance of modified asphalt

Yang Guoming Li Hao Chen Song Pei Xiaoguang Wu Ying

(CNOOC Research Institute of Refining and Petrochemicals, Beijing 100000)

Abstract The modified asphalts were prepared with different dosages of SBR modifiers and the influence of SBR dosages on the high and low temperature performance of asphalts were investigated by conventional index assessment and dynamic mechanical analysis (DMA). The results showed that the low-temperature ductility of the modified asphalts increased and the softening point rised slightly with the increase of SBR content. The elastic modulus and viscous modulus increased with the rise of SBR dosages. The content of SBR modifiers should not be too high or too low, the viscoelasticity of SBR cannot be fully exerted if the dosage was too low and phase separation appeared if the dosage was too high. The cole-cole diagram can be used as an important basis for evaluating the compatibility of modified asphalt. The stiffness modulus and creep rate of the modified asphalts became larger with the increase of the modifier content, which meant the low-temperature performance got better.

Key words SBR modified asphalt, dynamic mechanical analysis, temperature sweeping, frequency sweeping, compatibility, high and low temperature performance

近年来,改性沥青在我国公路建设中所占比重逐步增大,其中苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)改性沥青具有良好的高低温性能,应用最为广泛^[1],丁苯橡胶(SBR)作为沥青改性剂的研究也开展较早,一般认为,SBR 改性剂能显著提高改性沥青低温延度,降低沥青温度敏感性,SBR 改性沥青更适用于寒冷地区的公路建设^[2-4]。相对于 SBS 改性沥青,SBR 改性沥青的生产工艺简单,成本较低,有着广阔的应用前景。

目前,改性沥青的研究主要集中在 SBS 改性沥青领域,不少学者从基质沥青组成、SBS 改性剂牌号、掺量入手,对 SBS 改性沥青的常规性能指标和流变性能指标均进行了深入分析^[5-7],探讨 SBS 改

性沥青高低温性能的影响因素。相比而言,SBR 改性沥青的研究相对较少,多数学者集中在改性沥青常规性能指标的分析研究,忽视了 SBR 改性沥青流变性能层面的研究^[3,8-10]。

本研究以不同含量 SBR 改性剂制备改性沥青,采用常规性能评价和动态力学分析(DMA)结合的方法,考察 SBR 含量对改性沥青高低温性能的影响,期望对 SBR 改性沥青的实际生产提供借鉴。

1 实验部分

1.1 原材料性能指标

基质沥青,中海 AH-70 号道路沥青,主要性能指标详见表 1;丁苯橡胶(SBR)改性剂粉末,山东显

元化工科技有限公司。

表 1 中海 AH-70 号道路沥青主要性能指标

项目	结果	分析方法
25℃ 针入度/0.1mm	67	GB/T 4509—2010
软化点/℃	48.0	GB/T 4507—2014
延度(10℃)/cm	>100	GB/T 4508—2010
延度(15℃)/cm	>100	
闪点/℃	>260	GB/T 3536—2008
薄膜烘箱(TFOT)后残留物		
质量损失/%	-0.02	GB/T 5304—2001
残留针入度比/%	68	
延度(10℃)/cm	8	
延度(15℃)/cm	>100	

1.2 SBR 改性沥青的制备

将基质沥青在 $135 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘箱中加热一段时间, 倒入制样桶, 置于电热套中, 升温至 170°C , 用外掺法分别加入不同质量分数(2%、4%、6%和 8%)的 SBR 改性剂, 调整搅拌器转速为 5000r/min, 搅拌发育 2h 后, 制成 SBR 改性沥青样品。

2 结果与讨论

2.1 SBR 改性沥青常规指标分析

对制备的 SBR 改性沥青进行常规性能指标的分析, 其主要常规性能指标见表 2。

表 2 SBR 改性沥青主要常规性能指标

项目	SBR 含量/%				分析方法
	2	4	6	8	
25℃ 针入度/0.1mm	68	66	66	65	GB/T 4509—2010
软化点/cm	50.0	51.5	52.0	56.0	GB/T 4507—2014
5℃ 延度/cm	11	30	>100	>100	GB/T 4508—2010
135℃ 布氏黏度/cp	495	665	805	1175	SH/T 0739—2014
离析/℃	0.5	1.0	2.5	30.5	SH/T 0740—2003

由表 2 可见, 随着 SBR 含量的增加, 改性沥青软化点逐渐升高, 但是上升幅度较小, 5℃ 延度增加, 且增加幅度较大; 离析增大, 当 SBR 掺量为 8% 时, 改性沥青离析数据超过 30°C 。

2.2 DMA 方法分析改性沥青黏弹性

对于弹性变形体系来说, 应力和应变成正比比例关系, 去除外力后, 变形可完全恢复, 外力做功全部转化为体系势能; 对于黏性体系来说, 外力去除后, 变形不可恢复, 外力做功转化为热能消耗掉; 对于聚合物改性沥青这样的黏弹性体系来说, 弹性和黏性

两种变形机制同时存在, 应力与应变存在相位差, 应变将始终滞后于应力 $0 \sim 90^\circ$ 的相位角 δ 。DSR 工作原理见图 1。

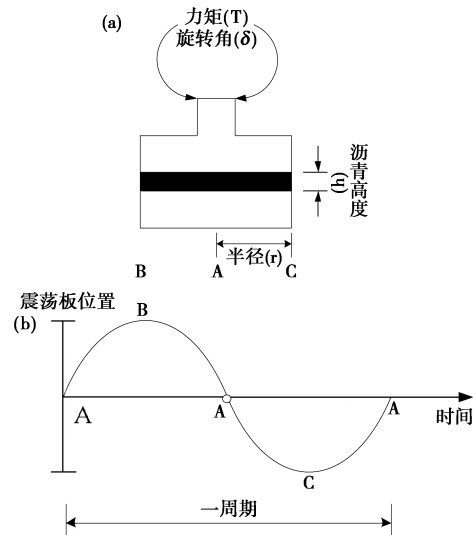


图 1 DSR 工作原理

[(a) DSR 加载原理示意图; (b) 动态剪切应变示意图]

改性沥青在外力作用下发生形变时, 抵抗形变的能量大小称为复数模量 G^* , 弹性形变储存的能量称为弹性模量 G' , 黏性形变损耗的模量称为黏性模量 G'' , 黏性模量和弹性模量的比值, 即 $\tan\delta$, 称为损耗因子, 反映改性沥青黏弹性比例, 值越大表明沥青黏性特性越明显^[1]。

沥青试样夹在来回剪切振荡的振荡板和固定板之间, 振荡板从起点 A 开始转动到 B 点, 再从 B 点转回, 经过 A 点到 C 点, 从 C 点再转回 A 点。剪切运动从 A 到 B 到 C, 再回到 A 形成了一个循环, 如图 1 所示。本研究依据美国战略公路研究计划 (SHRP) 中的相关沥青性能评价实验规范, 利用动态剪切流变仪 (DSR) 对 SBR 改性沥青样品进行动态剪切试验, 包括温度扫描和频率扫描, 得到改性沥青样品的弹性模量、黏性模量、相位角等黏弹性能数据, 考察 SBR 加入量对沥青高温性能的影响。

2.2.1 温度扫描

温度扫描实验采用直径 25mm 平行板, 沥青样品厚度为 1mm, 剪切频率为 10rad/s, 固定应变为 10%, 采用逐步升温方式进行, 温度区间 $58 \sim 82^\circ\text{C}$, 相邻温度间隔为 6°C , 结果见图 2。

由图可见, 随着温度的升高, 4 种 SBR 改性沥青黏性模量和弹性模量都逐渐降低, 其黏弹性能大小顺序为: 8% SBR 改性沥青 > 6% SBR 改性沥青 > 4% SBR 改性沥青 > 2% SBR 改性沥青, 这是因

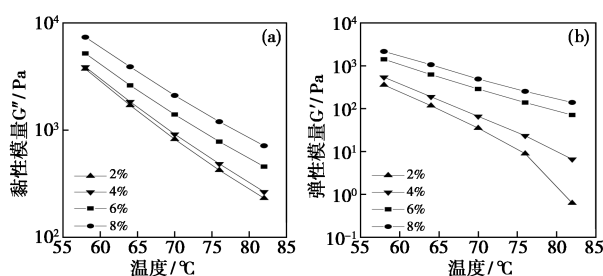


图 2 4 种不同掺量 SBR 改性沥青样品的

温度扫描曲线图

[(a)黏性模量;(b)弹性模量]

随着 SBR 含量的增加, SBR 改性剂在沥青相中的分散更为广泛, 增加了分子间内聚力和摩擦力, 使得 SBR 改性沥青体系性能向 SBR 高黏弹性发展。2% SBR 改性沥青样品弹性模量在 76~82℃ 区间降低幅度最大, 这是由于 SBR 含量过低, 改性效果不明显, 基质沥青性能占主导地位, 在该实验温度下, 沥青变为黏流态, 以黏性性能为主, 弹性模量迅速下降。

2.2.2 频率扫描

频率扫描实验采用直径为 25mm 的平行板, 调整平行板间距为 1mm, 应变设定为 10%, 频率范围设定为 0.1~100rad/s, 温度为 60℃, 结果见图 3。

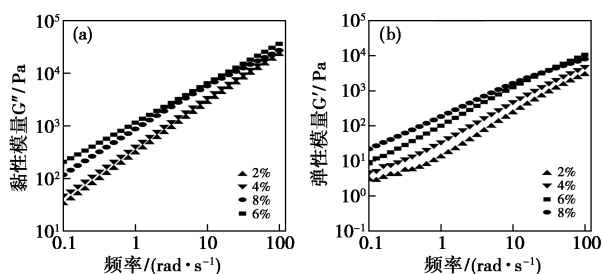


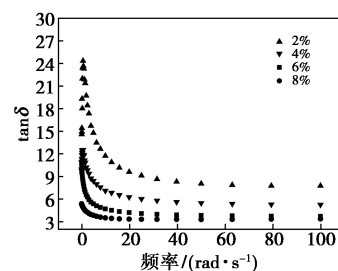
图 3 4 种不同掺量 SBR 改性沥青的频率扫描曲线图

[(a)黏性模量;(b)弹性模量]

由图可见, 随剪切频率增大, 4 种 SBR 改性沥青的黏性模量和弹性模量都逐渐变大, 其黏性性能大小顺序为: 6% SBR 改性沥青 > 8% SBR 改性沥青 > 4% SBR 改性沥青 > 2% SBR 改性沥青, 其中 6% SBR 改性沥青黏性性能最优; 4 种改性沥青弹性性能大小顺序为: 8% SBR 改性沥青 > 6% SBR 改性沥青 > 4% SBR 改性沥青 > 2% SBR 改性沥青, SBR 改性沥青弹性性能主要与 SBR 含量相关, SBR 含量越高, 改性沥青弹性性能越好。

SBR 含量对改性沥青损耗因子 ($\tan\delta$) 的影响见图 4。

$\tan\delta$ 反映材料的阻尼特性, $\tan\delta$ 越大, 沥青黏性特性越明显。由图可知, 对于 2% 和 4% SBR 改

图 4 SBR 含量对改性沥青 $\tan\delta$ 的影响

性沥青, $\tan\delta$ 均是先增大再减小, 后趋于平稳, 表明在低频区, 2% 和 4% SBR 改性沥青呈现出特殊的黏弹行为, 有悖于时温等效原理, 这是由于这两种改性沥青中 SBR 改性剂含量相对较低, 即分散相浓度较低, 改性沥青性能仍以分散介质 (基质沥青) 的黏性性能为主。对于 6% 和 8% SBR 改性沥青, SBR 改性剂含量较高, 弹性性能作用较为显著, 两种改性沥青的 $\tan\delta$ 一直减小, 后趋于平稳, 表明在低频区, 两种改性沥青黏性性能逐渐降低, 弹性性能提高, 随着剪切频率的升高, 两种改性沥青的黏弹性性能趋于稳定。

将改性沥青看成线性黏弹体, 在交变应力作用下, 获得的复数黏度 η^* 可分解成两部分: 一部分是与交变应力完全同步同相位的, 就是复数黏度的实部 η' , 代表了改性沥青纯黏性的贡献; 另一部分是与交变应力相差 90° 的相位, 就是复数黏度的虚部 η'' , 代表了改性沥青纯弹性部分的贡献。利用 η'' 对 η' 作图, 得到 η' 和 η'' 关系曲线, 称为 Cole-Cole 图^[12-13]。4 种改性沥青的 Cole-Cole 曲线见图 5。

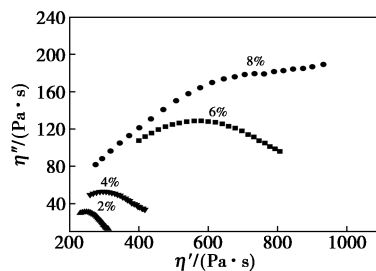


图 5 4 种改性沥青的 Cole-Cole 曲线图

由图可见, 随着 SBR 改性剂含量的增加, 4 种改性沥青 η' - η'' 关系曲线的弧度逐渐变大, 其中 8% SBR 改性沥青曲线弧度最大, 2% SBR 改性沥青曲线弧度最小, 结合 4 种 SBR 改性沥青的离析数据大小顺序 (8% SBR 改性沥青 > 6% SBR 改性沥青 > 4% SBR 改性沥青 > 2% SBR 改性沥青), 其中 8% SBR 改性沥青的离析最大, 相容性最差, 2% SBR 改性沥青离析最小, 相容性最好, 表明 SBR 改性沥

青的相容性与 $\eta'-\eta''$ 关系曲线弧度呈现正相关关系, Cole-Cole 图可以作为评判改性沥青相容性好坏的重要依据, $\eta'-\eta''$ 关系曲线弧度越大, 改性沥青相容性越差, 弧度越小, 相容性越好。

2.3 SBR 改性沥青荧光显微图片分析

采用荧光显微镜(400×)对 4 种 SBR 改性沥青微观结构进行表征, 考察 SBR 改性剂在沥青中的分散情况, 结果见图 6。由图可知, 2% 和 4% SBR 改性沥青中, SBR 颗粒较小, 分散均匀, 但 SBR 占比较少, 无法有效提升沥青高温黏性; 6% 和 8% SBR 改性沥青中, SBR 占比较大, 分散集中, SBR 改性剂黏弹性能充分发挥, 并作用于基质沥青, 改性效果较好。在 8% SBR 改性沥青中, SBR 颗粒分散不均, 且团聚较为严重, 两相分离明显, 改性效果较差。这与 4 种 SBR 改性沥青频率扫描实验中的黏性模量结果一致。

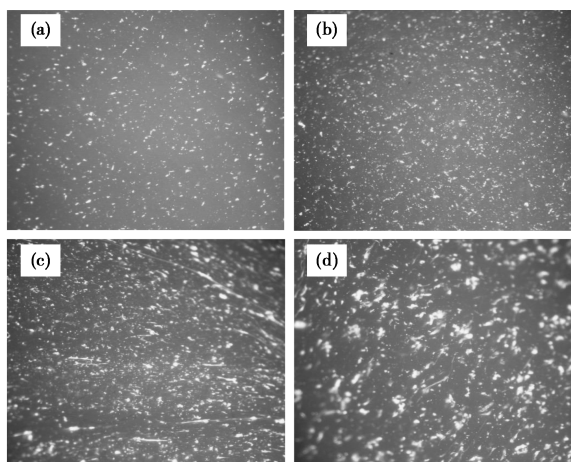


图6 2% SBR 改性沥青(a)、4% SBR 改性沥青(b)、6% SBR 改性沥青(c)和 8% SBR 改性沥青(d)的荧光显微图(400×)

2.4 SBR 改性沥青低温性能评价

采用低温弯曲梁流变仪分别在 -6°C 、 -12°C 、 -18°C 和 -24°C 温度条件下对改性沥青进行低温弯曲梁流变实验, 获取 SBR 改性沥青的劲度模量和蠕变率, 考察 SBR 改性剂掺量对 SBS 改性沥青低温性能的影响, 结果见图 7。

由图可见, 4 种 SBR 改性沥青在 4 个温度条件下, 劲度模量大小顺序为: 2% SBR 改性沥青 > 4% SBR 改性沥青 > 6% SBR 改性沥青 > 8% SBR 改性沥青, 蠕变率大小顺序为: 8% SBR 改性沥青 > 6% SBR 改性沥青 > 4% SBR 改性沥青 > 2% SBR 改性沥青。劲度模量越小, 表明其抗低温开裂能力越好, 蠕变率越大, 表明沥青松弛应力的能力越好, 低温性

能越好。综上, 4 种改性沥青低温性能优劣顺序为: 8% SBR 改性沥青 > 6% SBR 改性沥青 > 4% SBR 改性沥青 > 2% SBR 改性沥青。

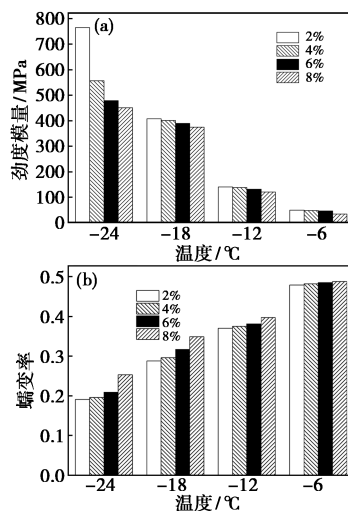


图7 SBR 改性剂含量(在低温下)对改性沥青劲度模量(a)和蠕变率(b)的影响

3 结语

(1)随着 SBR 含量的增加, 改性沥青的低温延度增大, 软化点稍有升高, 表明 SBR 改性剂能有效提升沥青的低温性能, 对沥青高温性能提升作用有限。

(2)温度扫描实验表明, 改性沥青的弹性模量和黏性模量均随着 SBR 改性剂含量的增加而变大, 与常规分析指标中的软化点及 135°C 布氏黏度变化趋势一致。

(3)频率扫描实验表明, 改性沥青的弹性模量随着 SBR 改性剂含量的增加而变大, 表明弹性性能提高, 黏性模量及损耗因子的变化与改性沥青相态结构有关, 说明 SBR 改性剂含量不宜过高或者过低, 含量过低, SBR 黏弹性不能充分发挥, 含量过高, 改性沥青产生相分离, 都会影响 SBR 改性沥青的高温性能。

(4)Cole-Cole 图表明改性沥青的相容性与 $\eta'-\eta''$ 关系曲线弧度呈现正相关关系, 曲线弧度越小, 相容性越好, 弧度越大, 改性沥青相容性越差, Cole-Cole 图可以作为评判改性沥青相容性好坏的重要依据。

(5)低温弯曲梁流变实验表明, SBR 改性沥青的劲度模量和蠕变率随改性剂含量的增加而变大, 说明 SBR 含量越高, 改性沥青低温性能越好。

(下转第 256 页)