

聚合物改性沥青的研究进展

鲁玉莹¹ 余黎明² 方 洁¹ 云庆庆³ 陆江银^{1*}

(1.新疆大学化学化工学院石油天然气精细化工教育部重点实验室,乌鲁木齐 830046;

2.新疆北新四方工程检测咨询有限公司,乌鲁木齐 830018;

3.新疆油田分公司实验检测研究院,克拉玛依 834000)

摘 要 随着城市化建设的加强,对于沥青道路的路用性能要求越来越高,不同类型的材料被用于改性沥青作为建筑材料。简要介绍了沥青的特性,根据改性沥青中聚合物改性剂的类型,阐述了国内外各类改性沥青的研究现状及进展,同时从改性机理和性能评估等方面对改性后的沥青进行了讨论,并展望了改性沥青的发展方向。

关键词 改性沥青,聚合物改性,改性机理,性能评价

Research development of polymer modified asphalt

Lu Yuying¹ Yu Liming² Fang Jie¹ Yun Qingqing³ Lu Jiangyin¹

(1.Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046; 2.Bei-xin Si-fang Engineering

Testing and Consulting Co.Ltd., Urumqi 830018; 3.Experimental Research Institute, Petro China Xinjiang Oil Field Branch Company, Karamay 834000)

Abstract The requirements of asphalt road performance are increasing as the deepening of urbanization construction, different types of materials have been used to modify asphalt as building materials. The performance of asphalt was introduced briefly and the types of modified asphalt were reviewed based on the polymer modifier. In addition, the research situation and development of modified asphalt at home and abroad were exhibited. Various of modified asphalts were introduced from the aspects of modification mechanism and performance evaluation index. Meanwhile, the development trend of modified asphalt was proposed.

Key words modified asphalt, polymer modification, modification mechanism, performance evaluation

沥青是以碳氢元素为主,由多种组分构成的极其复杂的一类有机物^[1]。沥青材料凭借其本身廉价易得,具有优良的防水、防潮性能以及稳定性等优点,在化工、建材以及铺筑路面等方面应用广泛。

近年来,国内大部分地区是采用沥青材料作为高速公路的铺设材料。由于其温度敏感性强、低温延度小以及较弱的粘附力等缺点,单独使用时,导致沥青路面高温变软或低温开裂,路面使用性能较差^[2]。另外,我国经济的迅速发展以及物流行业的迅速崛起,在带动交通运输行业的同时,车辆大型化、超载日益严重等现象也应运而生。这些超负荷对沥青公路造成了车辙、裂缝、坑槽不同程度的破坏,使维修道路成本大大增加^[3]。因此,为了交通道

路的发展和良好的路用性能,对沥青或混合料进行更深一步的研究极为重要。

1 改性沥青及分类

改性沥青是指为了达到改善沥青或沥青混合料的路用性能的目的,在熔融状态下的基质沥青中掺入无机或有机改性剂进行改性的复合沥青材料。往往通过高速剪切乳化机等措施使其均匀地分散在基质沥青中,从而使沥青的高低温路用性能得到优化,抗疲劳变形、抗老化等使用性能得到改善或提高^[4]。

按照掺杂改性剂的不同,通常可将改性沥青分为聚合物改性类和非聚合物改性两类。常用的聚合物类沥青改性剂主要包括热塑性弹性体、树脂类、橡

基金项目:国家自然科学基金(21968034);兵团十一师师域科技计划项目(2018BB027)

作者简介:鲁玉莹(1995-),女,硕士,主要研究方向为改性沥青。

联系人:陆江银(1964-),男,博士,教授,主要研究方向为石油天然气加工及多相催化。

胶类等,非聚合物改性如天然沥青、石棉纤维、填料、抗剥离剂、抗老化剂和抗氧化剂等^[5]。目前多数研究集中于聚合物改性沥青,笔者以此类改性沥青作为出发点,主要分析比较常用改性剂类型和使用性能。

1.1 热塑性弹性体改性沥青

热塑性弹性体指苯乙烯类嵌段共聚物,此类改性剂兼顾橡胶的低温、弹性和树脂的高温特性,也被称为橡胶树脂类改性剂,主要包括苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、聚烯烃弹性体(POE)及苯乙烯-乙炔-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)等^[6]。

其中,最具代表性的是出现于20世纪60年代由法国人开发的SBS。SBS改性沥青由于具有良好的低温抗裂性和高温稳定性,成为铺路时的首选材料,也是大多数研究者的研究焦点^[7]。尹麒^[8]采用沥青四组分法对SBS改性沥青的热老化规律进行了探讨,结果发现,随着老化温度的提高和老化时间的延长,沥青中的芳香酚含量逐渐下降,饱和酚含量没有明显变化,而沥青质含量呈现先上升,后下降,随后迅速上升的趋势。此现象是由于SBS改性剂在四组分中主要以沥青质的形式存在,因此沥青质含量的变化取决于基质沥青和SBS改性剂的协同效应以及沥青的老化程度。

谢玉阁等^[9]选用价格低且不易老化的POE改性剂加入到基质沥青中,研究并探讨了POE的结构特性和用量对基质沥青性能的影响,研究表明改性沥青的软化点和黏度都是随POE用量的增加而上升,针入度和延度随着POE用量增加而减小。此现象主要是由于POE本身与基质沥青的相互交联结构,制约了沥青的变形能力。考虑到POE与沥青的相容性较差,存在沥青的储存稳定性难以改善等问题,使得POE改性剂难以工业化使用。

SIS是中间嵌段聚异戊二烯的结构,具备苯乙烯硬段的热塑性和异戊二烯软段的高弹性,相比于SBS,具有更好的粘着力和相容性^[10]。由于SIS、SEBS改性剂的价格昂贵,有关SIS、SEBS改性沥青的研究较少,使其发展受限。

1.2 橡胶类改性沥青

橡胶类沥青改性剂主要有天然橡胶和合成类橡胶[丁苯橡胶(SBR)、废橡胶粉]两类,其中SBR改性沥青是由丁二烯和苯乙烯共聚得到的一种聚合物改性沥青,其主要作用是提高沥青的黏性和弹性,减小温度敏感度。

关于SBR这类改性剂的研究时间较早,但由于SBR与基质沥青的共混互溶性差使得此类改性沥青的加工过程较为复杂和困难^[11]。为了解决这一问题,李胜杰^[12]在SBR中加入蒙脱土(MMT)助剂,以MMT和SBR为原料,制备出更适合在严寒地区使用的MMT/SBR复合改性沥青,经过测试发现MMT/SBR相比于单独使用SBR,很大程度上改善了沥青的低温抗开裂性能和抗老化性能。

此外,废橡胶粉改性沥青可明显地提高其高低温性能,还可增加沥青与石料的粘附力等,成为很受欢迎的沥青改性材料。橡胶粉改性沥青的使用实现了废旧轮胎的回收利用,既节约了能源,也有利于环境保护,因此将废橡胶粉用于沥青改性具有很好的发展前景。美国是应用橡胶沥青最早最广泛的国家之一,20世纪40年代美国橡胶回收公司首次采用干拌法生产出橡胶粉沥青混合用料,随后在60年代初期,美国的湿拌技术逐渐发展成熟,生产出Overflex TM橡胶沥青混合料,在80年代初期,我国对橡胶粉改性沥青进行了初步的尝试^[13-14]。陈梦等^[15]通过废胶粉糠醛抽出油预处理方式和常规方式两种工艺制备出废胶粉改性沥青,并比较了两者的材料性能,结果发现前者比后者表现出更优异的高低温性能和抗老化性能,同时颗粒形貌、粒径分布更加均匀统一。

1.3 树脂类改性沥青

热塑性树脂是指人工合成的一类高分子聚合物树脂,主要包括无规则聚丙烯(APP)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、聚甲醛(POM)、聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)等。由于其具有较高的机械性能和抗磨性能,以该类聚合物作为改性剂制备的改性沥青往往具有良好的高温稳定性和抗冲击抗变形能力,使沥青的使用寿命和稳定性得到改善^[16]。

上世纪60年代,环氧树脂改性沥青最早出现在美国,由于其具有刚度强、耐疲劳、抗腐蚀、粘结性好等优越的性能,逐渐在桥面铺装防水粘结层方面等各类工程中应用起来^[17]。1993年,英国伦敦将环氧沥青碎石应用在机场道路抗滑层中和停车场、集装箱转运站等铺面中,凭借其良好的抗燃油腐蚀性延长了道路的使用寿命^[18]。丛玉凤等^[19]采用SBS改性剂结合C9石油树脂对基质沥青进行改性,结果发现SBS-C9石油树脂改性沥青感温性能、抗老化性能均优于SBS改性沥青,主要原因是SBS-C9一方面可以弥补SBS改性剂相容性差的不足;另一方面SBS-C9与基质沥青形成了新的交联网结构,储

存稳定性可以提高 4 倍以上,但低温抗裂性能差的问题仍有待改善。

Luo 等^[20]通过将马来酸酐嫁接到 EVA 上,得到 EVA-g-MAH 共聚物,与使用单一 EVA 改性剂的效果相比,其热力学稳定性、抗低温脆裂性以及流变性能明显改善。树脂类沥青作为路面铺设材料存在耐热性和刚性较差等缺点,往往对于施工工艺条件要求严格,施工难度较大,因此工业级放大难以实现^[21]。

2 改性沥青的改性机理及影响因素

2.1 橡胶粉改性沥青机理

橡胶粉对沥青的作用机理是比较复杂的,然而其相互作用原理尚未有全面系统的分析,目前认为,胶粉改性沥青主要有以下作用机理。

2.1.1 溶胀作用

废橡胶粉具有三维空间立体结构,一般认为,橡胶沥青在加工过程中,主要包括溶胀过程和脱硫反应。在废橡胶粉与沥青混合过程中,废橡胶粉吸收基质沥青中的轻质组分,发生溶胀并粘聚一起,周围形成较厚的凝胶层,并保持沥青质包裹在外表面的状态,形成部分相容体系,使体积膨胀,而沥青中由于轻组分油分的减少黏度较之前有很大增加,这种变化称之为溶胀作用^[16];另一方面,随着溶胀时间的延长,部分胶粉还会发生脱硫和降解,黏度开始减小,所加入的添加剂与活性成分通过界面交换进入沥青胶体体系,这些物质对沥青的高低温性能、抗老化性能可以起到改善的作用^[22]。随着橡胶粉用量的增加和溶胀时间的延长,橡胶与沥青会形成相互贯通交错的三维空间结构。纪奎江等^[23]尝试用溶解度参数(S.P.值)来阐明改性机理,认为高聚物与软沥青质的 S.P.值相近,因此高聚物可以与沥青中的轻组分发生溶胀,形成部分混溶体系,有效降低蜡含量,达到改善路面使用性能的效果。

2.1.2 相容作用

基质沥青中的轻质组分与相容性密切相关。废胶粉通过吸收沥青中的轻组分发生溶胀,溶胀程度越大二者的相容性越好,另外还要考虑到沥青与橡胶分子在相对分子质量和结构上的差异,在热力学上属于不相容体系^[24]。沥青的高低温性能主要受蜡与轻质组分含量的影响,当蜡与轻质组分含量过低时,也会导致沥青胶体的稳定性降低。

Maccarrone 等^[25]认为相容性的好坏是决定改性沥青路用效果的重要因素,当橡胶粉与沥青质胶

团均匀混合时,改性沥青表现出良好的稳定性,离析现象不易发生;当两者相容性差时,胶粉粒子以絮状、粒状、团聚状分层分布在基质沥青中,稳定性低,导致沥青路用效果较差。另外,掺入废胶粉的用量、粒径大小也会影响相容体系的好坏,进而影响改性沥青的路用性能。

2.2 SBS 改性机理

相比于橡胶粉改性沥青,人们对 SBS 等聚合物改性沥青的认识较晚,普遍认为,SBS 分散在基质沥青中易形成弹性网状结构,通过溶胀作用,与胶质状态的沥青形成新的体系。

王涛等^[26]探讨了 SBS 改性沥青的改性机理,通过分析组分分布、红外光谱和差示量热等测试,发现并没有涉及其本身及沥青分子的变化,认为此改性过程以物理改性为主,主要表现为 SBS 加入基质沥青后产生溶胀效应,通过沥青组分对聚合物粒子的溶胀以及聚合物对沥青组分的吸附,两者之间分子的相互作用,使改性沥青的空间结构发生变化,从而抑制沥青产生形变的作用,进一步改善了改性沥青的路用性能。张芹芹^[27]通过采用 SBS 乳化改性沥青,并结合荧光显微镜、差示扫描量热、红外光谱等表征方法,发现改性后沥青的微观结构并无明显变化,说明二者没有产生化学反应。

3 改性沥青的效果评价

国际上在针对普通沥青和改性沥青感温性能的测定指标没有太大差异。

3.1 高温性能指标

沥青路面在长时间高温、超重荷载作用下易发生高温变形的现象,因此,沥青的高温性能指标至关重要。经过多年研究^[28-29],学者们提出了表征沥青高温性能的指标,主要包括:60℃黏度、软化点、动态剪切流变(DSR)试验的复数模量(G^*)和相位角等。

我国公路工程沥青及沥青混合料实验规程规定^[30],环球法所测的软化点是沥青高温性能的主要指标。因此通常用软化点来衡量沥青道路在高温条件下的使用性能,软化点越高,说明改性沥青的高温性能越好,抗高温永久变形能力越强。

3.2 低温性能指标

低温开裂是沥青路面常见的损坏现象之一,因为在温度较低时应力松弛能力不能适应温度收缩应力的增长,加之行车载荷的作用,温度收缩应力超过沥青混凝土的极限抗拉强度时会出现路面开裂的现象。按照我国公路工程沥青及沥青混合料实验规程

规定,主要用延度这一指标来评价低温性能。延度值越大说明路面抵抗温度收缩应力开裂的能力就越强。

3.3 温度敏感性指标

沥青混合料是典型的对温度敏感的粘弹性体材料,实验规定沥青的温度敏感性主要指标是针入度或针入度指数 PI 值。针入度值反映了沥青相对黏度及其路面承受负载的能力,针入度越小说明沥青越硬,针入度指数 PI 值越大说明沥青的温度敏感性越小,而高温性能随着针入度值的增加而降低。

3.4 高温储存稳定性指标

在静置或高温时,重的聚合物改性剂在重力的作用下会出现沉降,而轻的改性剂会漂浮在沥青上,导致沥青和改性剂之间出现离析,离析主要是沥青和改性剂两相物质不相容造成的。我国路面施工技术规定,通常用环球法进行软化点测试,用上下段软化点差值来评价离析度,上下 1/3 两段的软化点差值即为 48h 离析值。

以上所述 4 项指标的实验方法是使用了几十年的经验标准,客观上说只是经验性的,并不能准确评价沥青路面在使用过程中各个阶段的老化情况。为解决这一问题,美国道路工作人员经过长达 5 年有余的研究出台了“沥青和沥青混合料路用性能规范”,并在全国进行了推广。这一规范不仅适用于普通沥青,对改性沥青同样适用,可以直观地反映改性沥青的高温抗变形能力、低温抗裂性、耐疲劳以及抗老化性。

4 展望

沥青材料在建材、工业以及交通运输等方面广泛应用。目前不同类型的材料被用于改性沥青来优化道路性能,其中高分子聚合物改性剂是研究热点。随着科学技术的发展,纳米材料、粉末 SI3S、聚乙烯弹性体、有机硅和硅藻土等新型改性剂层出不穷,对于改性剂和改性沥青性能的研究发展而言,可从以下几个方面作为出发点。

(1)发展新型的改性材料,研发出高温稳定性、低温抗疲劳性能、抗裂性能较优的改性材料。

(2)在改性过程中添加适当量的助剂、稳定剂或偶联剂等从而改进生产工艺,进一步提高改性沥青体系的储存稳定性和高低温稳定性。

(3)规范并统一评价改性沥青性能评价体系,为后续改性沥青的工作提供完善的标准。

(4)开发出能够满足不同需求的改性沥青功能

产品。

(5)开发新型生产工艺/加工方式,降低制备成本。

参考文献

- [1] 吴勤.超分子插层结构设计与紫外阻隔性能研究[D].北京:北京化工大学,2017.
- [2] Yu J Y, Cong P L, Wu S P. Investigation of the properties of asphalt and its mixtures containing flame retardant modifier [J]. Construction & Building Materials, 2009, 23 (6): 2277-2282.
- [3] Green E L, Tolonen W J. T. Chemical and physical properties of asphalt rubber mixtures, part I, basic material behavior [J]. Roads, 1977, OSTI ID: 5122695.
- [4] 刘其城,尹业豪,曾大雁.有机蒙脱土/DOP 改性沥青的制备及性能[J].长沙理工大学学报:自然科学版,2016,13(3):6-11.
- [5] 陈华鑫.SBS 改性沥青路用性能与机理研究[D].西安:长安大学,2006.
- [6] 欧阳春发.聚合物/填料复合物改性沥青性能与结构研究[D].上海:上海交通大学,2006.
- [7] 王明,余红伟,魏徽.橡胶粉/SBS 复合改性沥青研究进展[J].弹性体,2016,26(2):89-93.
- [8] 尹麒.SBS 改性沥青热老化过程中四组分变化规律研究[J].化学工程与装备,2013(7):18-20.
- [9] 谢玉阁,姚鸿儒,黄健.POE 弹性体改性沥青的结构与性能[J].弹性体,2013,23(3):29-34.
- [10] 黄婷.自粘防水卷材用自粘胶的制备及性能研究[J].新型建筑材料,2015,42(2):33-35.
- [11] Zhang F, Yu J Y. The research for high-performance SBR compound modified asphalt [J]. Construction & Building Materials, 2010, 24(3): 410-418.
- [12] 李胜杰.蒙脱土丁苯橡胶复合改性乳化沥青的制备及性能研究[D].北京:北京化工大学,2016.
- [13] Lv Q, Huang W D, Xiao F P. Laboratory evaluation of self-healing properties of various modified asphalt [J]. Construction & Building Materials, 2017, 136: 192-201.
- [14] 镇方宇.橡胶沥青混合料路用性能与施工工艺的研究[D].西安:长安大学,2014.
- [15] 陈梦,张涛.废胶粉改性沥青用于道路工程的研究进展[J].山西交通科技,2016(2):45-49.
- [16] 宋官龙,王楠洋,闫玉玲,等.聚合物改性沥青研究进展[J].当代化工,2012(10):1066-1068.
- [17] 郭雷.高性能环氧树脂改性沥青材料的制备及应用研究[J].建材发展导向,2017,15(2):125125.
- [18] Qian Z. Laboratory evaluation of epoxy resin modified asphalt mixtures [J]. Journal of Southeast University, 2007, 23 (1): 117-121.
- [19] 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.
- [20] Luo W Q, Chen J C. Preparation and properties of bitumen modified by EVA graft copolymer [J]. Construction & Building Materials, 2011, 25(4): 1830-1835.

(下转第 230 页)