

生物油/SBS改性沥青制备及性能研究

赵建华¹ 李小龙² 吴博文² 李志豪²

(1.内蒙古自治区交通建设工程质量监督局质量鉴定检测中心,呼和浩特 0100512;

2.重庆交通大学土木工程学院,重庆 400074)

摘要 为研究生物油及苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)改性剂对石油沥青的影响,通过正交设计试验进行生物油/SBS改性沥青的制备,并通过常规物理性能、MSCR及弯曲梁流变实验,对比分析改性沥青与基质沥青、SBS改性沥青的各项路用性能的差异。常规物理性能研究表明,生物油/SBS改性沥青相比基质沥青,延度增加,针入度和软化点降低;相比SBS改性沥青,针入度和延度增加,软化点降低。MSCR实验结果表明,生物油/SBS改性沥青高温抗车辙能力稍微差于SBS改性沥青,但仍明显优于基质沥青。弯曲梁流变实验结果表明,生物油/SBS改性沥青优于基质沥青和SBS改性沥青。因此,通过与基质沥青性能对比可知,生物油/SBS改性沥青具有较好的适用性。

关键词 生物油,SBS,正交试验,流变性能

Study on preparation and property of bio-oil/SBS modified asphalt

Zhao Jianhua¹ Li Xiaolong² Wu Bowen² Li Zhihao²

(1.Inner Mongolia Autonomous Region Traffic Construction Quality Supervision Bureau Quality

Appraisal and Inspection Center,Hohhot 010051;2.School of Civil Engineering,Chongqing

Jiaotong University,Chongqing 400074)

Abstract In order to study the influence of bio-oil and SBS modifier on base asphalt,the preparation of bio-oil/SBS modified asphalt was carried out through orthogonal design test.The pavement performance differences of base asphalt and SBS modified asphalt were compared and analyzed through routine physical performance test,MSCR test and bending beam rheological test.Conventional physical properties research shown that the ductility of bio-oil/SBS modified asphalt was increased,penetration and softening point decreased compared with base asphalt.The penetration and ductility of bio-oil/SBS asphalt increased and softening point decreased compared with SBS modified asphalt.MSCR test results shown that the rutting resistance of bio-oil/SBS modified asphalt at high temperature was slightly worse than that of SBS modified asphalt,but it was still significantly better than that of base asphalt.The rheological test results of bending beams shown that the bio-oil/SBS modified asphalt was superior to the base asphalt and SBS modified asphalt.Therefore,compared with the performance of base asphalt,bio-oil/SBS modified asphalt had better applicability.

Key words bio-oil,SBS,orthogonal test,rheological property

随着石油资源开采利用速度的急剧加快,由于其不可再生的特点,未来将面临资源枯竭的问题。因此,为解决道路石油沥青开采过多及储量不足的问题,需开发一种能够替代传统石油沥青的路用粘结材料。

生物质能源具有储量丰富、环保、可再生的特点,且应用前景广泛,可以通过液化和快速热裂解方式制得生物油,用作生物燃料或在道路建设中替代道路石油沥青^[1]。王勇等^[2]采用正辛醇对桉木木粉

进行液化制备生物油,并研究了其燃烧特性。丁湛等^[3-4]通过液化手段从木屑中获取生物油并合成树脂添加到石油沥青中,以实现部分替代石油沥青。Gai等^[5]以水热液化方式对微藻和稻秆进行生物重油的提取。包建业等^[6]将生物油部分添加到橡胶沥青中,并研究了其相关路用性能。Fini和You等^[7-8]通过对猪粪中获得的生物油进行研究,发现其能改善沥青混合料的低温性能。高俊峰等^[9]研究认为,掺加生物油制备的生物沥青低温性能有所提升,

基金项目:重庆市教育委员会科学技术研究项目(KJZD-M201900701);重庆交通大学研究生教育创新基金项目(2018S0109)。

作者简介:赵建华(1975-),女,本科,主要从事道路、桥梁、隧道工程用材料的检测工作。

但高温性能下降。

本研究将从木屑中获取的生物油掺加到道路石油沥青中,并掺加一定量的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)改性剂,通过设计正交试验确定相关掺量及工艺进行生物油/SBS 改性沥青的制备。对所制备生物油/SBS 改性沥青的常规物理性能、流变性能进行测试,并与基质沥青、SBS 改性沥青进行对比分析,以评价其相关路用性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

基质沥青:选用韩国 SK-70 石油沥青,其主要技术指标如表 1 所示;SBS 改性剂:YH-791 型,工业级,主要技术指标如表 2 所示;生物油:购自重庆九龙坡区某生物科技公司,以木屑为原料加工而成,常温下为淡黑色固体,其主要技术性能指标如表 3 所示。

表 1 基质沥青主要技术性能指标

项目	针入度 (25℃)/ 0.1mm	软化 点/℃	延度 (15℃)/ cm	RTFOT 实验(163℃, 85min)		
				质量 变化/ %	残留针入 度比 (25℃)/%	延度 (15℃)/ cm
测试结果	64.3	47.5	85	0.4	97	18
技术要求	60~80	≥46	≥40	≤0.8	≥58	≥15

表 2 SBS 改性剂主要技术指标

项目	结构 类型	S/B (质量比)	总灰分/ %	挥发分/ %	拉伸强 度/MPa	扯断伸 长率/%
YH-791	线型	30/70	0.2	0.5	20	670

表 3 生物油主要性能指标及元素组成

元素组成/%					密度/ (g·cm ⁻¹)	pH
C	H	O	N	S		
50~55	5~7.5	40~46	0~0.2	0~0.05	1.15	2.8

主要仪器:电动搅拌器(GZ120),常州市凯航仪器有限公司;高速剪切机(JRJ300-SH),上海赛德仪器有限公司;烘箱(DZF-6020),上海赛德仪器有限公司;油浴锅(HH-2),上海力辰科技有限公司。

1.2 生物油/SBS 改性沥青的制备

首先,将生物油与熔融状态下的基质沥青按一定的比例混合,采用搅拌器在 140℃ 下搅拌 30min,使生物油与基质沥青充分混合均匀后得到生物沥青;然后,掺加一定比例的 SBS 改性剂到生物沥青中,在 170℃ 下采用搅拌器使 SBS 改性剂溶胀 30min 后,再用高速剪切机在一定的转速下剪切 60min;最后将其放到 170℃ 的烘箱中发育 2h,即制得生物油/SBS 改性沥青。生物油与 SBS 均按内掺法进行掺加,整个制备流程如图 1 所示。

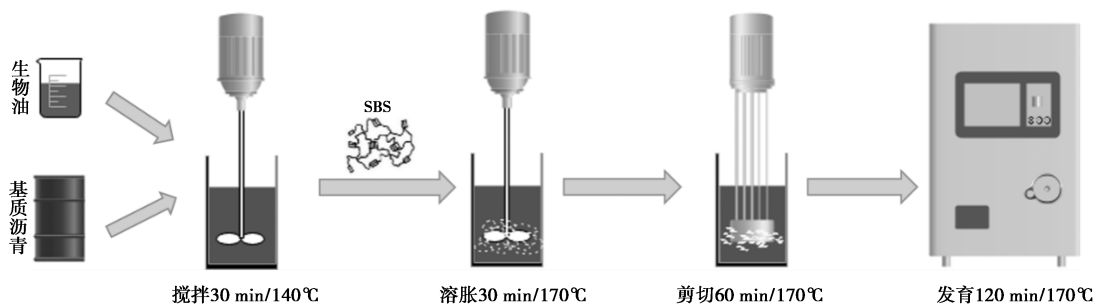


图 1 生物油/SBS 改性沥青的制备过程示意图

1.3 实验方案

通过正交试验设计进行生物油/SBS 改性沥青的制备,以生物油掺量、SBS 掺量、剪切速率为考察因素,生物油/SBS 改性沥青的储存稳定性为考察指标进行制备;生物油/SBS 改性沥青的储存稳定性测试参考《JTG E20—2011 公路工程沥青及沥青混合料试验规程》中规定的聚合物改性沥青离析实验方法,以离析软化点差作为评价指标;生物油/SBS 改性沥青的针入度、软化点及延度参考《JTG E20—2011 公路工程沥青及沥青混合料试验规程》进行测试;

生物油/SBS 改性沥青的流变性能根据 SHRP 规范,采用动态剪切流变仪(DSR)和弯曲梁流变仪(BBR)进行相关参数测定,进而评价生物油/SBS 改性沥青的高温、疲劳及低温性能。

2 结果与讨论

2.1 正交试验分析

2.1.1 正交试验设计

对于各种类型的聚合物改性沥青而言,储存稳定性对其物理、化学性能有着极为关键的影响,也是

其能够推广使用的重要前提。因此,本研究以储存稳定性(即离析软化点差)作为生物油/SBS 改性沥青制备的考察指标,选择生物油掺量、SBS 掺量和剪切速率为考察因素,采用 $L_9(3^4)$ 正交表设计三水平三因素的正交试验,具体结果如表 4 所示。

表 4 正交试验因素水平表

水平	因素 A	因素 B	因素 C
	生物油掺量/%	SBS 掺量/%	剪切速率/($r \cdot \min^{-1}$)
1	5	4	4500
2	10	5	5000
3	15	6	5500

2.1.2 正交试验结果分析

依照表 4 进行 9 组正交试验,并参考相关规范,测定每组生物油/SBS 改性沥青的 48h 离析软化点差,测试结果如表 5 所示。

表 5 正交试验结果

编号	生物油掺量/%	SBS 掺量/%	剪切速率/($r \cdot \min^{-1}$)	离析软化点差/ $^{\circ}\text{C}$
1	5	4	4500	0.6
2	5	5	5000	1.0
3	5	6	5500	1.3
4	10	4	5000	0.3
5	10	5	5500	0.6
6	10	6	4500	1.1
7	15	4	5500	0.3
8	15	5	4500	0.8
9	15	6	5000	1.0

对表 5 正交试验结果进行极差分析,结果如表 6 所示。

表 6 极差分析表

因素	A	B	C
均值 1	0.97	0.40	0.83
均值 2	0.67	0.80	0.77
均值 3	0.70	1.13	0.73
优水平	A_2	B_1	C_3
极差	0.27	0.73	0.10

由表 6 知,3 种因素对生物油/SBS 改性沥青储存稳定性影响的显著性主次顺序为 SBS 掺量>生物油掺量>剪切速率。所以,SBS 掺量对生物油/SBS 改性沥青储存稳定性影响最为显著,影响效果明显高于其他两个因素;其次为生物油掺量,最后为

剪切速率。究其原因,主要是 SBS 作为一种热塑性高聚物,与沥青结构差异较大,且沥青是一种极其复杂的混合物,所含重组分中沥青质、胶质多为极性物质,对两者的相容性有较明显的影响;而生物油在物理形态及化学组成上与沥青高度相似,且沥青中含有一定比例的轻质油分,所以生物油掺加后对沥青储存稳定性影响较小;剪切速率作为一种外界因素,当其达到一定值后影响效果相对较低。

离析软化点差越低,表明生物油/SBS 改性沥青的储存稳定性越好。因此,通过正交试验结果(表 4 和表 6)可知,生物油掺量的最优水平为 10%,SBS 掺量的最优水平为 4%,剪切速率的最优水平为 5500r/min。考虑到剪切速率影响显著性不明显,且转速过高易导致局部温度太高,易使沥青老化影响其性能。所以,本研究选择 10%生物油掺量、4% SBS 掺量、剪切速率 5000r/min 条件下制备生物油/SBS 改性沥青。

2.2 常规物理性能实验

本研究通过对基质沥青、掺加 4% SBS 的改性沥青及生物油/SBS 改性沥青的针入度、软化点和延度进行测试,对比分析生物油/SBS 改性沥青的常规物理性能,测试结果如表 7 所示。

表 7 常规物理性能指标测试结果

项目	基质沥青	SBS 改性沥青	生物油/SBS 改性沥青
针入度(25°C)/0.1mm	64.3	46.8	56.4
软化点/ $^{\circ}\text{C}$	47.5	61	56.5
延度(10°C)/cm	24	52	65

由表 7 可知,掺加生物油后 SBS 改性沥青的针入度和延度增加,软化点降低,说明生物油的掺加在一定程度上降低了 SBS 改性沥青的高温性能和粘稠度,但是对于其低温性能有一定的提升。对比基质沥青可知,生物油/SBS 改性沥青的高、低温性能都有明显程度的提升,表明其适用性仍强于基质沥青。

2.3 多应力重复蠕变实验

目前,国内主要用软化点评价沥青胶结料高温性能,而国外 SHRP 规范中以沥青胶结料 PG 分级中车辙因子($G^* / \sin \delta$)评价沥青胶结料的高温性能。相关研究表明,以上两种测试方法均存在一定不足,且对聚合物改性沥青适用性不强^[10-12]。因此,研究人员提出了用多应力重复蠕变恢复实验(MSCR)评价改性沥青的高温性能,该方法能更准

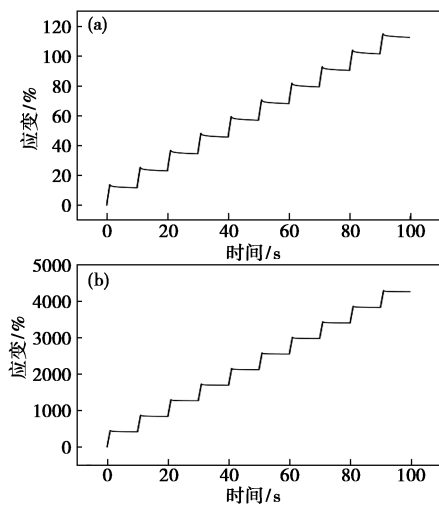


图2 基质沥青 MSCR 实验结果

[(a)0.1kPa;(b)3.2kPa]

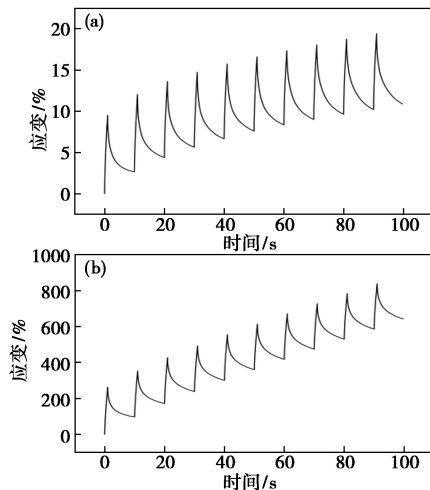


图3 SBS改性沥青 MSCR 实验结果

[(a)0.1kPa;(b)3.2kPa]

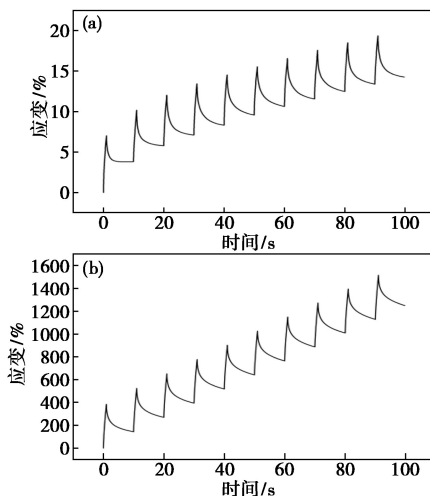


图4 生物油/SBS改性沥青 MSCR 实验结果

[(a)0.1kPa;(b)3.2kPa]

确地评价改性沥青胶结料在实际路面情况下的高温性能^[13-14]。所以,本研究采用 DSR 进行 MSCR 实验,测试温度为 60℃,主要测试基质沥青、4% SBS 改性沥青及生物油/SBS 改性沥青的高温稳定性在 0.1kPa 和 3.2kPa 两种应力模式下的不可恢复蠕变柔量(J_{nr})和蠕变恢复率(R),以此对比评价生物油/SBS 改性沥青的高温稳定性,测试结果如图 2、图 3 和图 4 所示。

沥青属于粘弹性材料,在持续施加外界荷载后会产生一定的蠕变变形,其中包括瞬时弹性变形、延迟弹性变形及粘性变形,而粘性形变无法恢复。由图 2 可知,基质沥青的蠕变恢复能力很低,且在两种荷载作用下发生的累计应变最大;而 4% SBS 改性沥青(图 3)与生物油/SBS 改性沥青(图 4)的蠕变恢复能力都比较明显,且发生的累计应变均明显低于基质沥青,表明两种改性沥青的抗变形能力显著高于基质沥青。此外,对比 4% SBS 改性沥青与生物油/SBS 改性沥青的累计应变可知,在 3.2kPa 应力模式下,生物油/SBS 改性沥青的累计变形明显高于 4% SBS 改性沥青,表明生物油的掺加在一定程度上降低了 SBS 改性沥青的抗变形能力。

为了准确地评价沥青胶结料的高温抗车辙性能,计算出各种沥青胶结料的 R 及 J_{nr} ,以此对比它们的高温性能差异,计算结果如表 8 所示。

表8 样品的 MSCR 评价指标 R 和 J_{nr} 计算结果

沥青类型	0.1kPa		3.2kPa	
	$R/\%$	$J_{nr}/\%$	$R/\%$	$J_{nr}/\%$
基质沥青	14.06	1.239	5.57	1.764
SBS 改性沥青	82.35	0.113	75.68	0.174
生物油/SBS 改性沥青	76.62	0.145	65.86	0.306

由表 8 可知,4% SBS 改性沥青与生物油/SBS 改性沥青在两种应力模式下的 R 显著高于基质沥青, J_{nr} 明显低于基质沥青,表明 4% SBS 改性沥青与生物油/SBS 改性沥青抗车辙能力明显优于基质沥青。此外,对比 4% SBS 改性沥青与生物油/SBS 改性沥青可以发现,生物油的掺加在一定程度上降低了 SBS 改性沥青在高温下的抗车辙变形能力,但相比基质沥青仍有明显提高。

2.4 弯曲梁流变实验

本研究根据 SHRP 规范采用 BBR 对基质沥青、4% SBS 改性沥青及生物油/SBS 改性沥青的弯曲劲度模量(s)和蠕变速率(m)进行测试,测试温度分别为-12℃、-18℃和-24℃,以此评价它们的低

温抗裂性能,实验结果如图 5 所示。

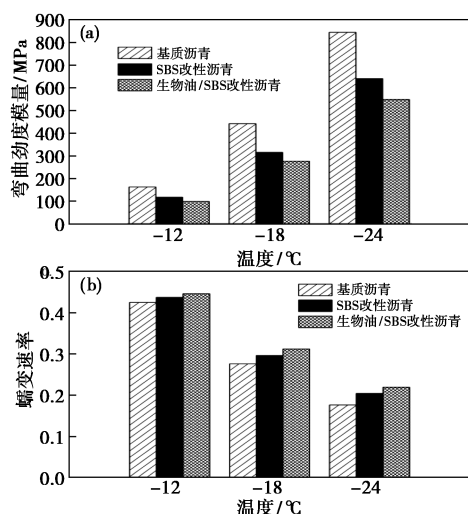


图 5 样品的弯曲梁流变实验结果

[(a)弯曲刚度模量;(b)蠕变速率]

由图 5 可知,当基质沥青掺加 SBS 改性剂后,在 -12°C 、 -18°C 及 -24°C 下的 s 值明显变小, m 值明显增大。表明掺加 SBS 改性剂后,沥青胶结料在低温条件下的强度降低,应力松弛能力变好,同时蠕变速率增大后使得对温度应力的消散能力增强,使其在低温下不容易发生脆断,从而改善了沥青胶结料的低温抗裂性能。而生物油/SBS 改性沥青相比 SBS 改性沥青,其 m 值更小, s 值更大,表明生物油的掺加进一步提升了基质沥青的低温抗裂性能。相关研究表明^[3-4],生物油有利于 SBS 改性剂在沥青中形成更稳定的网络骨架结构,同时生物油能与沥青中轻组分相互吸收,增强其约束能力,从而提高了低温抗裂能力。因此,生物油/SBS 改性沥青具有良好的低温抗裂性能。

3 结论

本研究以木屑液化所得的生物油进行生物油/SBS 改性沥青的制备,并通过测试它与基质沥青、SBS 改性沥青的各项相关性能,得到如下结论:

(1)通过设计正交试验,以生物油/SBS 改性沥青储存稳定性为考察指标,确定生物油/SBS 改性沥青制备中的最优条件为生物油掺量为 10%、SBS 掺量为 4%、剪切速率为 5000r/min。

(2)生物油掺加后,SBS 改性沥青针入度、延度增大,软化点降低;生物油/SBS 改性沥青相比基质沥青,延度增大,针入度和软化点降低。

(3)通过多应力重复蠕变恢复实验发现,生物油/SBS 改性沥青相比 SBS 改性沥青高温抗车辙性能较差,但对比基质沥青仍有明显改善。

(4)弯曲梁流变实验表明,生物油/SBS 改性沥青的低温性能优于基质沥青和 SBS 改性沥青。

参考文献

- [1] Mohan D, Pittman C U, Steele P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil; a critical review[J]. Energy Fuels, 2006, 20(3): 848-889.
- [2] 王勇, 邹献武, 秦特夫, 等. 生物质醇解重质油的表征及燃烧特性研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2011, 31(9): 133-138.
- [3] 丁湛, 赵浚凯, 张静, 等. 液化木屑合成树脂制备生物沥青研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(1): 245-248.
- [4] 丁湛, 赵浚凯, 蒋修明, 等. 木屑液化产物合成的生物沥青性能及机理分析[J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2018(4): 1632-1639.
- [5] Gai C, Zhang Y, Chen W T, et al. Characterization of aqueous phase from the hydrothermal liquefaction of *Chlorella pyrenoidosa*[J]. Bioresource Technology, 2015, 184: 328-335.
- [6] 包建业, 王静. 生物改性橡胶沥青流变性能研究[J]. 中外公路, 2018, 38(6): 260-263.
- [7] Fini E H, Al-Qadi I L, You Z, et al. Partial replacement of asphalt binder with bio-binder: characterisation and modification[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2012, 13(6): 515-522.
- [8] You Z, Millsbeale J, Fini E, et al. Evaluation of low-temperature binder properties of warm-mix asphalt, extracted and recovered RAP and RAS, and Bio-asphalt[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2011, 23(11): 1569-1574.
- [9] 高俊锋, 汪海年, 尤占平, 等. 路用生物沥青及混合料性能研究[J]. 石油炼制与化工, 2017, 48(10): 46-51.
- [10] 蔡莉莉. 利用多应力重复蠕变恢复(MSCR)方法评价改性沥青胶结料高温性能[J]. 石油沥青, 2013, 27(6): 21-24.
- [11] 郭咏梅, 许丽, 吴亮, 等. 基于 MSCR 试验的改性沥青高温性能评价[J]. 建筑材料学报, 2018.
- [12] 王超. 沥青结合料路用性能的流变学研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2015.
- [13] 王超, 张金喜, 宋萍萍, 等. 基于多应力蠕变回复试验的沥青结合料高温性能评价[J]. 北京工业大学学报, 2013, 39(12): 1849-1854, 1860.
- [14] Cao X X, Cao X J, Tang B M. Investigation on possibility of waste vegetable oil rejuvenating aged asphalt[J]. 2018, 8(5).

收稿日期: 2019-10-13