

文章编号:0451-0712(2007)02-0134-04

中图分类号:U414.750.3

文献标识码:A

基质沥青和 SBS 改性剂的相互作用机理分析

陈华鑫, 王秉纲

(长安大学特殊地区公路工程教育部重点实验室 西安市 710064)

摘 要:从 SBS 改性沥青的材料组成特性出发,采用吸附理论、热力学理论、自由体积理论讨论了在加工、施工拌和与营运过程中 SBS 与基质沥青的相互作用,分析了不同阶段基质沥青与 SBS 改性剂之间的相互影响,表明在不同阶段 SBS 与基质沥青间的相互作用是不同的,在原材料选择中应充分注意改性沥青的这一特点。

关键词:SBS 改性沥青; 吸附理论; 热力学理论; 自由体积理论; 相互作用机理

沥青是一种典型的粘弹性材料,其温度敏感性好坏直接影响着沥青的路用性能。由于近年来优质油源的缺乏,普通基质沥青已难以适应现代交通对沥青材料提出的更高要求,采用改性技术是提高和改善沥青性能的关键措施之一,其中 SBS 是目前使用最为普遍、效果特别显著的主要改性措施之一,而 SBS 改性沥青性能的好坏则取决于 SBS 与基质沥青的相互作用。

众所周知,SBS 改性沥青的性能差别主要与其化学组成有关,其组成、化学结构和结合形态的任何变化都会改变改性沥青的性质。在改性沥青研究中,赵可、张玉贞、X. Lu 等人曾试图通过分析沥青改性前后组分的变化来剖析改性沥青的作用机理,或利用不同沥青组分与改性剂之间的相互作用,来判断沥青中各组分对改性沥青的贡献效果,以研究沥青组分与改性剂之间的相互作用,并借助核磁共振(NMR)波谱法、X 射线衍射法、红外线法(IR)、蒸汽压渗透法(VPO)和胶凝渗析色谱法(GPC)等对改性沥青进行微观性能分析。但改性沥青的性能应从加工、储存与运输、现场拌和、施工成型以及运营中的性能的综合表现来看,任何一个环节出现问题都会严重影响改性沥青的使用品质,以往多数研究主要关注其路用性能本身,而对加工与混合料施工过程中 SBS 与基质沥青的相互作用关注不够。本文根据 SBS 和基质沥青的结构组成特点,来分析不同阶

段 SBS 改性剂与基质沥青之间的相互作用。

1 改性沥青加工阶段 SBS 与沥青的相互作用

SBS 改性沥青的加工特性好坏直接关系到沥青改性的成败。在 SBS 改性沥青的制备过程中,SBS 与沥青在热状态下混合后,SBS 的端基产生软化,并产生一定的流动,中基则吸收沥青中的油分并形成体积增大许多倍的海绵状材料。在高的加工温度下,首先 SBS 改性剂分子链变得更加舒展,自由体积增大,同时基质沥青中的轻组分如软沥青质等进入改性剂网络后使得改性剂分子链间距增大。其中的软沥青质一方面起到增塑作用使改性剂的力学性能发生改变;另一方面改性剂吸附基质沥青中的轻组分后而产生溶胀,在两相界面上使高分子的舒展程度进一步增大。根据相似相容原理,在其界面上改性剂浸润、吸附部分组分相似的沥青形成一定厚度的表面吸附膜,使 SBS 改性剂与基质沥青的界面性质逐渐产生过渡,形成良好的过渡结合,即 SBS 与基质沥青产生良好的相容作用。根据 SBS 改性剂类型和剂量的多少,溶胀效果可能不尽相同,有的甚至形成连续 SBS 空间网络结构,使沥青小分子组分减少,极性组分含量相对增多,从而使沥青分子间的相互作用增强,内聚力得到提高。

制备过程中 SBS 的溶胀作用至关重要,如果溶胀效果不佳,SBS 与基质沥青不能很好相容,难以形

成稳定的改性沥青产品。通常改性沥青的溶胀与作用时间、温度、沥青和改性剂的性质及相对用量等都密切相关。

一般改性剂粒子越细小,在沥青中的分布越均匀,越有利于沥青一部分组分向改性剂高分子网络中渗透,越有利于沥青与改性剂之间的浸润与吸附作用的发生,对改性剂粒子的溶胀作用越好。温度升高时,会加速改性剂高分子链段的振动和松弛,加速了沥青分子向改性剂网络中渗透,促进了沥青对改性剂的溶胀作用。一般溶胀作用需要一个过程,适当延长改性剂在高温沥青中存在的时间,可有效增强溶胀作用的发生,这是为什么新配制生产的改性沥青在存放一段时间后其性能发生变化的主要原因。但温度过高,加工时间过长会引起SBS分子的降解和基质沥青的老化,合理控制加工工艺对SBS改性沥青的性能至关重要。

特别应注意的是改性剂与基质沥青间的溶胀作用,不是改性剂高分子链像普通溶液的溶质完全溶解于溶剂中那样,而是改性剂吸收部分的饱和分(主要产生物理吸附作用)和芳香分(有物理吸附作用和选择性吸附作用,也可能产生部分的化学吸附作用),在基质沥青中形成一种动态的平衡体系,生成新的胶体结构。众所周知,优质的基质沥青其各组分之间有着良好的配伍性,形成性能稳定的胶体结构;当改性剂加入到基质沥青后,由于要吸收部分沥青组分,打破了原有的胶体平衡,如果这种新的平衡难以重新建立,那么改性沥青的性能就会受到严重影响,从而出现如分层离析、某些路用性能不相协调等不利情况。所以基质沥青和改性剂之间的配伍性是影响改性剂溶胀效果的关键,对改性沥青的性能起决定性作用。同时,还应注意:在以往的研究中都是用普通石油沥青的性能指标要求来选择基质沥青,但不能说基质沥青性能优良一定能确保改性沥青的质量也优越,主要要看制备的改性沥青性能好坏来确定。比如国产基质沥青中克拉玛依沥青性能很好,但比较认同的观点是用该类沥青进行改性多数情况下改性效果未必就好;而相反,有些基质沥青性能指标不一定太好,其中含有相当数量的饱和分、芳香分(这类沥青一般温感性较差),当改性剂吸收部分饱和分、芳香分等轻组分后可能使其各组分之间的相互比例变得更加协调,改性效果反而非常突出。因此,在改性沥青的生产中应特别重视改性效果,不能片面追求基质沥青的性能指标。

总之,在SBS改性沥青的制备过程中,改性剂与基质沥青之间主要发生的是溶胀、增塑作用,在条件合适的情况下,有可能发生一定程度的交联或接枝作用。其作用原理可由自由体积理论、热力学理论等进行阐释。

自由体积理论认为任何液体或固体的体积均由分子的占有体积和未被占有的“孔穴”自由体积组成。而SBS改性沥青的制备温度远高于玻璃化温度,其中高弹态体积随温度升高会产生膨胀,这是由占有体积和自由体积的膨胀引起的。由于SBS的体积膨胀,其自由体积为容纳沥青小分子提供了便利条件,同时SBS自身的链段微布朗运动变得更加活跃。热力学理论则认为在平衡相转变过程中其自由能的变化是连续的(实际上SBS与基质沥青作用过程中SBS表面未必处于热力学平衡状态,但其自由能变化仍是连续的),SBS与基质沥青的溶胀作用实际上包含以下几个主要方面。

一是液态的沥青因胶体布朗运动而在体系中产生扩散和渗透作用,使得沥青分子与SBS在界面上发生相互碰撞,温度越高,布朗运动也越剧烈,其中小分子的饱和分等布朗运动最剧烈,越有利于沥青与SBS之间的相互作用。同时SBS为非极性高聚物,而沥青中饱和分、芳香分没有极性或极性较低,根据相似相容原理,沥青中的饱和分等组成成分在做布朗运动的同时,更容易与SBS发生相容作用,产生溶胀。

二是沥青分子与SBS链段之间表面自由能的差异性,促使二者产生浸润与吸附作用,根据能量最小原理,二者作用后试图使体系的自由能处于最低状态。通过对小分子、低聚物到高聚物同系物的表面张力的测定,发现其表面张力与数均分子量 M_n 之间存在如下的关系:

$$\gamma = \gamma_{\infty} - \frac{K_e}{M_n^{2/3}} \quad (1)$$

式中: γ_{∞} 为分子量趋于无穷大时的表面张力; K_e 为常数。而SBS的分子量基本上大于10万,而沥青中胶质、沥青质的分子量最大才1万左右,而饱和分分子量一般才几百,由此可见,SBS的表面张力应远高于基质沥青。同时温度升高,它们的表面张力均要下降,而SBS下降幅度远低于基质沥青,这样二者之间表面张力的差距将进一步拉大,使得SBS更容易吸附沥青小分子以降低自身表面的自由能,使体系总能量最低。

三是化学吸附与键合作用。从SBS的组成可见,其中含有非常多的C=C双键,这些不饱和键在高温下非常活跃,与沥青中“活跃分子”如哑矾、酚类络合物、酮等含氧基团物质产生化学交联作用,尽管这种作用在SBS改性沥青制备过程发生机率很小,但对改性沥青的性能影响至关重要。因为前两种作用是一种物理过程,当温度下降后可能产生逆向作用,被SBS吸附的沥青组分可能重新回到基质沥青胶体中,对小分子物质起不到稳定的效果,从而影响改性沥青性能的稳定性。因此,在体系中添加交联剂或其他助剂,可促进SBS与基质沥青的交联、键合作用,以增强SBS改性沥青的稳定效果。

诚然SBS的溶胀作用对改性沥青的性能影响非常重要,但是是否越多的饱和分、芳香分参与对SBS的相容作用越好呢?这显然是不合适的。SBS改性剂是非极性高聚物,相对密度一般在0.94~1.13,相对分子量通常大于10万;石油沥青是一种复杂的混合物,含有一定的极性物质,相对密度一般大于0.9,而且四组分中沥青质、胶质密度较大,极性最强,饱和分芳香分最小,密度最低。前面已经谈到饱和分和芳香分最易被SBS吸附,当SBS吸附的小分子过多时,将进一步拉大了SBS与基质沥青之间在结构、性能、密度等方面的差异性。在重力场的作用下,密度较小的SBS微粒会漂浮在沥青的表面,从而产生分层离析现象。为了改善沥青在高温状态下的存储稳定性,实践中通常加入一定的稳定剂,如含硫化合物(单质硫、二芳基二硫化物等)、聚烯烃类(聚异丁烯、丁二烯-丙烯腈共聚物等)、无机酸或无机金属氧化物(磷酸、氧化锌等),这些物质要么通过促进SBS与沥青的交联作用,要么改变SBS微粒的密度等方面来增强SBS改性沥青的稳定性。

2 施工阶段SBS与沥青的相互作用

在混合料的拌和施工阶段,人们主要关心的是混合料的施工和易性,通俗地讲,就是希望施工中SBS改性沥青的粘度不宜太大。一般SBS改性沥青在施工拌和中完全能满足工程需要,这是由SBS改性剂特殊的粘度特性决定的。

SBS的熔融粘度在剪切速率较低时,远高于相同分子质量的聚合物,同时还表现出典型的非牛顿流动行为,即粘度随剪切速率下降而增加,在零剪切速率时,粘度趋于无限大。出现上述粘度特性的原因是由于SBS嵌段共聚物在熔融状态时保持着一定的

两相分离的结构,只有当聚苯乙烯末端嵌段在剪切力作用下从微相分离(相畴)中被拉出来时才会发生流动。当聚苯乙烯嵌段的相对分子质量大于某一临界值时,SBS嵌段共聚物就出现了相分离,形成了聚苯乙烯相畴。因此,即使温度高于聚苯乙烯的玻璃化转变温度,要想使聚苯乙烯嵌段进入到弹性相(即产生流动),也需要一定的能量,这种能量表现为粘度的增加。显然所需能量随着中间嵌段与末端嵌段的不相容程度的增加而上升,随聚苯乙烯所在的体积分数(通常聚苯乙烯体积分数在20%~35%)的增加,所需能量也升高。基质沥青中添加SBS后,其粘度特性也因SBS的加入增加了非牛顿流动特性,如基质沥青在100℃或以上温度时其粘度基本呈现牛顿流体性质,即粘度与剪切速率大小无多大的依存关系,但SBS加入后,SBS改性沥青的粘度则产生剪切变稀现象,这主要是由SBS的非牛顿流动行为引起的。

SBS的粘度特性表明,改性沥青的粘度在较低温度下也有与SBS改性剂相类似的特性,表征为随着剪切速率增加,粘度显著降低。但是SBS在高于其相转变温度 T_{g2} 后,其非牛顿流动行为逐渐减弱,且对沥青的粘度影响越来越小,而改性沥青拌和施工温度均高于SBS相转变温度 T_{g2} ,因而SBS改性沥青对混合料的施工和易性并没有带来太大的负面影响,即不会因粘度过大影响改性沥青混合料的拌和质量 and 施工和易性。

3 营运阶段SBS与沥青的相互作用

在运营阶段,沥青路面处于一个很宽的温度域范围,通常高温在80℃,低温在-40℃左右。实践表明SBS改性沥青能够显著改善混合料的高温、低温、耐疲劳、抗水损害能力,关键是SBS的特殊性能引起的。

(1)SBS改性沥青改善了温度敏感性,增强了混合料的抗车辙能力。

SBS微粒均匀分布于沥青中后,吸附了沥青中的饱和分、芳香分等小分子组分,使沥青中极性物质和大分子组分相对增多,从而改善了沥青的感温性质。同时SBS吸附层和PS微区的物理交联作用形成的三维网状结构,如图1所示,在较高温度下阻碍了沥青分子间的相对运动;极性分子增多其内聚力相应增强,使得沥青与矿料间的粘结更加牢固,并提高了沥青结合料的弹性恢复能力,从而增强了沥青混合料的抗高温变形能力。

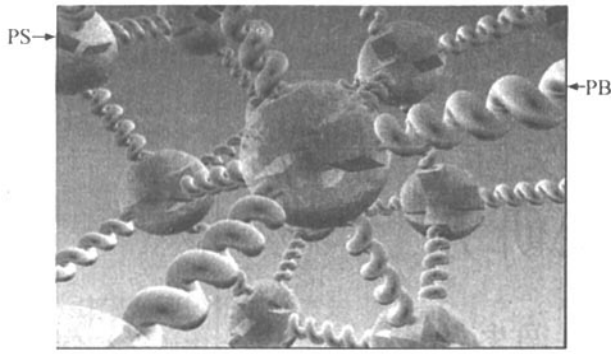


图 1 SBS 的微粒交联形成的三维结构示意图

(2) SBS 良好的低温柔性, 增强了混合料的低温抗裂性能。

SBS 的中基聚丁二烯的 T_{g1} 为 -84°C , 而沥青是一种多组分混合物, 分子量比较低, 其玻璃化温度远高于 SBS, 当温度降低后, 如果没有添加 SBS, 基质沥青在低于其自身玻璃化温度时即变成脆而硬的固体, 分子运动被“冻结”; 而 SBS 加入后, 由于其玻璃化温度 T_{g1} 很低, 当基质沥青分子已被“冻结”时, SBS 分子链仍具有良好的运动柔性, 从而改善了沥青的柔韧性。SBS 在基质沥青中均匀分布形成网状结构后, 温度下降时有效吸收、消散了温度应力, 提高了沥青的低温抗裂性能。

(3) SBS 改性沥青内聚力增强, 改善了混合料的抗水损害能力。

SBS 加入到基质沥青后, 改善了沥青的胶体结构, 沥青的内聚力增强、稠度增高, 极性物质相对增多, 有效提高了矿料与沥青的粘附性。由于 SBS 改性沥青的粘度增加, 沥青和矿料的结合更加紧密, 沥青膜厚度增厚, 从而有效阻止了混合料水损害的发生。

(4) SBS 改性沥青优越的应力消散能力, 提高了混合料的抗疲劳性能。

由于 SBS 的 PS 微区起着物理交联点的作用, 使 SBS 形成了三维网构, 沥青分子之间形成“协同”作用, SBS 改性沥青具有杰出的柔韧性和高的粘聚力, 使沥青混合料具有更高的强度和应力分散能力, 从而提高了混合料的疲劳特性, 使路面的使用寿命延长。

4 结语

通过分析表明, SBS 改性沥青的性能取决于

SBS 改性剂与基质沥青间的相互作用, 在不同阶段二者的相互作用是不尽相同的。

(1) SBS 改性沥青加工过程中主要是由于 SBS 对基质沥青的小分子组分的吸附作用, 引起 SBS 改性剂分子的溶胀作用引起的, 同时还可能存在交联与键合作用。

(2) 在 SBS 改性沥青混合料拌和施工阶段, 由于 SBS 改性剂在远高于其相转变温度后其自身粘度下降十分明显, 则在施工温度下不会引起沥青粘度过度增高而引起改性沥青混合料施工和易性问题。

(3) 在运营过程中由于 SBS 改性剂在沥青中形成的三维网构作用、对基质沥青中小分子的吸附稳定作用、良好的弹性效果使沥青的高温稳定性提高; 因为 SBS 的 T_{g1} 温度远低于基质沥青, 又有较强的低温柔韧性, 从而改善了沥青的低温性能; 内聚力的提高、沥青膜增厚使得混合料的水稳性得到改善; 杰出的柔韧性和高的粘聚力, 以及良好的应力分散能力提高了混合料的疲劳特性。

总之, SBS 改性沥青因 SBS 的特殊结构而使得基质沥青的综合路用性能得到全面改善。

参考文献:

- [1] 严家骥, 沥青材料性能学[M]. 北京: 人民交通出版社, 1990.
- [2] 焦剑, 雷渭媛. 高聚物结构、性能与测试[M]. 北京: 化学工业出版社材料科学与工程出版中心, 2003.
- [3] 廖克俭, 丛玉凤. 道路沥青生产与应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社材料科学与工程出版中心, 2004.
- [4] 成都科学技术大学, 等. 高分子化学与物理学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1981.
- [5] Lu Xiaohu. Fundamental Studies on Styrene-Butadiene-Styrene Polymer Modified Road Bitumens [R]. Licentiate Thesis of KUNGL TEKNISKA HÖGSKOLAN Royal Institute of Technology.
- [6] KRATON Polymers Group of Companies. An Introduction to KRATON polymers[M]. KRATON Polymers UK Ltd, 2003.
- [7] Grulke E A. In Polymer Handbook, 3rd edit [M]. Brandrup J, Immergut E H (Eds.). John Wiley & Sons, New York, 1989.
- [8] Chung C I, Gale J C, PolymvSci J. Polym[J]. Phys. Ed, 1976, 14.

文章编号:0451-0712(2007)02-0138-05

中图分类号:U414.101:TQ336.4

文献标识码:A

微波辐射废胶粉改性沥青及混合料性能研究

康爱红¹, 肖 鹏¹, 马爱群²

(1. 扬州大学建筑科学与工程学院 扬州市 225009; 2. 盐城工学院 盐城市 224000)

摘 要:采用微波辐射的方法对废胶粉表面进行改性活化,用高速剪切工艺在实验室制备了废胶粉改性沥青,基质沥青为泰州中海70号,废胶粉是由南通生产的80目(约0.3 mm),废胶粉掺量为15%。基于包括沥青常规三大指标试验、美国SHRP动态剪切流变试验、弯曲梁流变试验以及热存储稳定性试验等方法,对比分析了微波辐射废胶粉改性沥青和普通废胶粉改性沥青的性能;同时利用沥青混合料常规试验方法,研究了两种改性沥青混合料的路用性能。结果表明,微波辐射废胶粉改性沥青的高温性能、低温性能、抗老化性能和存储稳定性均好于普通废胶粉改性沥青;微波辐射废胶粉改性沥青混合料的高温稳定性、水稳定性均好于普通废胶粉改性沥青混合料。

关键词:微波辐射;废胶粉;改性沥青;性能;对比

废胶粉是废旧橡胶轮胎经过粉碎机粉碎后,产生的大量分子碎片颗粒,是一种含橡胶、碳黑、软化剂和硫化剂等多种材料的含交联结构材料。它表面呈现惰性,与沥青材料表面性质有较大的差异,故它们的相容性较差。要制备存储稳定性好,性能优良的废胶粉改性沥青必须采用一定的方法对废胶粉表面进行改性活化,提高废胶粉和沥青之间的界面粘合力,从而改善废胶粉—沥青体系的静态和动态的性能。

废胶粉的表面活化改性是指运用物理、化学、机械及生物等方法对废胶粉表面进行处理,根据应用的需要,有目的地改变废胶粉表面的物理化学性质,以满足现代新材料、新工艺和新技术的发展要求^[1]。

基金项目:江苏省交通科学研究计划项目(05Y37)
收稿日期:2006-10-28

Analysis of Interaction Mechanism Between Base Asphalt and SBS Polymer

CHEN Hua-xin, WANG Bing-gang

(Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: Trough the characteristics of SBS modified-asphalt composition, interaction is discussed between SBS polymer and base asphalt with the theory of adsorption, thermodynamics and free-volume theory during the processing, construction mixing and service stage. The results show that the action is different in the different stage, therefore the features of modified asphalt must be pay more attention in the choice of raw material.

Key words: SBS modified asphalt; theory of adsorption; thermodynamics; theory of free-volume; interaction mechanism