

SBS改性沥青贮存稳定性研究综述

王毅 警若冰

天津市交通科学研究院 天津 300000

摘要: 随由于我国道路路面施工的条件日趋完善,对改性沥青的需求量也越来越大,因此加强对SBS改性沥青的贮存性能研究具有重要意义。而由于影响SBS改性沥青贮存性能的因素很多。沥青质是由十分复杂的碳氢化合物及其非金属材料衍射体组成的一种物质,利用四组分分析法可以将沥青分为沥青质、饱和分、芳香分和胶质。在这里,油是分散介质,而沥青质是分散相。沥青质与胶有一定亲和力,而与油分(主要为饱和分)则不能亲和,它包裹于橡胶中产的天然生胶团中,从油份中迅速弥散。而由于其结构和组成上的这种复杂性,使得沥青质在具体使用中,极大的容易被外部作用力所干扰,稳定性也很不稳定,在很大程度上也限制了其的使用范围。

关键词: 改性沥青; 高低温性质; 稳定性

引言: SBS改性沥青系指利用了高分子聚合SBS(苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物)改性剂中的分散相结构,并利用物理化学途径按一定的粒径大小均匀地分散到沥青的连续相中而形成的独特结构。由于SBS改性剂的密度、物理化学结构、溶度参数等方面与沥青特性所产生的巨大差异,导致了SBS改性沥青在长时间贮存过程中出现分层析现象,从而严重影响了SBS改性沥青长期贮存的稳定性。为进一步提高SBS改性沥青的稳定性,该文重点就基质沥青的分类、稳定剂的选用、SBS改性剂的掺量、制造方式以及贮存技术等方面展开了研究探讨,并希望对SBS改性沥青的使用情况以及生产实践提供借鉴。

1 实验部分

1.1 实验原材料

实验中所用的基质沥青主要为美国AH-130沥青;德国进口70号沥青;兰炼沥青;台湾CPCAH-90号沥青;氯化钙等。

1.2 改性沥青储存稳定性的评价方法

依据现行《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20-2011)要求,采用聚合物改性沥青离析试验来对聚合物改性沥青的储存稳定性进行评价。具体做法为:将试样置于规定条件下的盛样管中,一般是铝管或玻璃管,随后将盛样管垂直放入163℃烘箱中,控制时间为48h。然后进行立即冷却,并在管道顶端与底面上依次取样以计算其环球与软化点之间的差值,并通过其误差来确定改性沥青的贮存性能情况。通常规定,当混凝土玻璃管上下软化点的相差 $\leq 2.5^{\circ}\text{C}$,则SBS改性沥青的贮存性能符合要求^[1]。

2 结果与讨论

2.1 基质沥青种类对SBS改性沥青储存稳定性影响

为考虑基质沥青品种对SBS改性沥青贮存稳定性的影响,分别采用了三类沥青:德国进口七十号沥青,法兰炼沥青,以及台湾CPCAH-90号沥青来研制。分别掺入5%SBS改性剂制成SBS改性沥青。根据不同基质的沥青,其改性沥青稳定性的难易程度也有所不同。对于上述选用的三种基质沥青,其中德国进口七十型沥青和台湾CPCAH-90型沥青由于与SBS改性剂之间都具有良好的化学相容性,所以其软化点差值均小于 2.5°C ,符合规范要求。而兰炼沥青和SBS改性剂之间的化学相容性较差,不符合规定。是由于各种基质沥青和SBS改性剂配合方式的差异所导致。选择适当的基质沥青来和SBS改性剂进行改性,也是在生产改性沥青中需要着重关注的问题。

2.2 稳定剂种类及储存时间对SBS改性沥青储存稳定性影响

稳定剂在特定条件下,能和SBS改性剂和沥青中的活性功能组产生交联聚合物接枝,从而使得聚合物与沥青之间组成了一种平衡的关系,从而增加了改性沥青的贮存性能。实验中选用了稳定剂GZH、氯化钙和LB,以检查稳定剂种类及对SBS改性沥青的性能改变程度^[2]。

2.3 不同稳定剂对SBS改性沥青储存稳定性影响

稳定剂类型和贮存时间,都对SBS改性沥青的离析程度有影响。LB稳定剂随着离析时间的增长,变软点差值也会呈现减少态势,这很可能是因为改性剂随着保存时间的增长,逐渐进行了降解所致。但氯化钙稳定剂随着贮存时间的增加其软化点差值出现上升趋势,已不能起到增强SBS改性沥青储存稳定性的作用。此外对于同种稳定剂,储存时间不同其软化点差值也不同。添加稳定剂后可以不同程度地促进改性剂和沥青间的相容性,选择合适的稳定剂可以降低体系的软化点差值。

2.4 SBS掺量对改性沥青储存稳定性的影响

改性剂SBS的掺量同样会对改性沥青储存稳定性产生影响,添加适量的改性剂可以提高改性沥青的性能。一般来说,沥青基质不同,SBS改性剂的最佳掺量也是不同。试验中选取AH-130沥青作为基质沥青,考察SBS掺量(质量分数)对改性沥青储存稳定性的影响。SBS改性剂的掺量不同,制得的改性沥青离析试验的上下两层软化点差值也不同。试验中控制SBS的掺量为2%-7%。随着SBS掺量的增加,软化点差值总体上呈现逐渐增大的趋势。当SBS掺量小于5%时,软化点差值虽有小范围波动,但均小于2.5℃,符合规范标准。但当SBS掺量超过5%后,SBS由于膨胀作用,导致软化点差值急剧上增,已不能起到保持改性沥青储存稳定性的效果。总体来看,实际生产工作中,应将SBS的掺量控制在5%范围内,从而起到加强改性沥青储存稳定性^[3]。

2.5 加工工艺对SBS改性沥青储存稳定性的影响

加强对改性沥青加工工艺的研究,可以使SBS改性剂更好地、均匀地分散到沥青中,从而提高改性沥青的力学性能、储存时间等。具体操作为:(1)控制搅拌温度和搅拌时间:一般将混合温度控制在一定范围内时,一般不超过185℃,搅拌时间控制在2h以内,因为在此范围内改性沥青的PI值会随二者的升高有明显提高。但若继续增加的话,PI值变化不大。(2)控制剪切速率。除搅拌温度和时间对SBS改性沥青储存稳定性有影响外,剪切速率也是影响因素之一。在一定剪切速率范围内PI值随着其增加而明显增加。优化加工工艺参数对SBS改性沥青储存稳定性具有直接的经济价值。

3 SBS 改性沥青的相容稳定性

大量的经验告诉我们,应用SBS改性沥青必须了解和掌握它的特殊性,否则会影响使

用效果,以至于事半功倍。改性沥青的相容性机理:改性沥青由高分子聚合物改性剂作为分散相,用物理的方法以一定的粒径均匀地分散到沥青连续相中而构成的体系。聚合物与沥青相之间仅仅存在部分的吸附、相容,并非完全熔融。这种体系属于热力学不稳定体系,极易发生两相之间的分离,造成离析现象。相容性好是指作为分散相的SBS聚合物能以一定的粒径,均匀地分布在沥青相中,改性效果显著。实验发现,部分国内外沥青与SBS之间也存在着相容性不好的问题^[4]。在生产中发现现场加工的改性沥青成品一旦外力停止作用,SBS就会从沥青中分离上浮,在表面凝聚,形成较大颗粒的粗糙表皮。试验中也遇到相容性不好的改性沥青测试时针入度偏小、PI指数较好的现象,这主要是因为试样在冷

却过程中发生离析以致表层SBS含量较高的缘故。同时发现,相同剂量、相同标号的SBS改性剂掺到不同的基质沥青中会有不同的改性效果,说明SBS与沥青之间存在配伍问题。研究表明,SBS与沥青是否相容,主要与沥青种类、沥青的组成、SBS的分子量与结构、SBS的剂量、制备工艺、贮存温度、必要的稳定添加剂等多种因素有关。

3.1 SBS与沥青的相容性

SBS改性沥青的生产问题就是沥青与SBS的相容性问题,如果两者的相容性不好,则沥青会与SBS发生分离,使改性沥青的技术指标受到很大的影响。SBS与沥青的相容性是由两者的化学结构及物理特征决定的,在SBS改性沥青的生产过程中,由于SBS在分子类型、分子量分布、结构、黏度等方面与基质沥青有明显的差异,将对改性沥青的使用产生影响。SBS在不同的沥青中溶胀程度是不同的,而且同一改性剂在相同沥青中,不同的温度下溶胀程度也是不同的。温度升高,溶胀程度增大,低温条件下,SBS被溶胀的程度也低。这是因为相容性主要是由沥青的组分决定的,芳香分多时,则相容性好^[5]。沥青质越多,相容性越差。沥青的针入度减少,相容性便降低,这说明饱和分对SBS改性沥青的改性效果起较大作用。相容性是影响沥青改性的关键因素。在生产实践中一定要做好改性剂与沥青的配伍研究,不能简单的认为符合质量标准的重交通沥青都能用某一改性剂达到良好的改性效果。因此,在制备聚合物改性沥青(PMA)时,要精心选择基质沥青的品种,并对聚合物的分子量、分子结构、分散状态加以选择,是他们形成良好的配伍。同时采用以下两种方法,提高其相容性:一是加入增溶剂,促使聚合物相与沥青相之间形成一层稳定的相界面吸附层,降低相界面的表面张力,增加两相之间的亲和力,从而达到两相之间的相容;二是采用化学稳定剂,通过化学作用在聚合物相与沥青相之间形成化学键作用,从而避免两相之间的离析现象。

3.2 SBS改性沥青的热贮存稳定性

热贮存稳定性是SBS改性沥青在储存、运输过程中不发生离析的一项重要指标,是保证改性沥青良好使用性能的基础。改性沥青相容体系的稳定性有两个含义:一个是体系的物理稳定性,即在热储存过程中聚合物颗粒与沥青相不发生分离或离析;另一个是化学稳定性,即在热储存过程中随时间的增加改性沥青的性能不能有明显的变化^[6]。影响贮存稳定性的因素是多方面的,它包含外部因素:混合方法、混合时间、混合温度等。内部因素:沥青组分、SBS的结构、分子量、掺入量及稳定剂的加入

等同一种改性剂不同的基质沥青会有不同的改性效果，这就是基质沥青与改性剂相匹配的配伍性。并不是所有的基质沥青，均可用于SBS改性生产出性能最优的沥青。在制备改性沥青时，应该首先分析基质沥青的性质，然后再寻找合适的外掺剂，这一点是改性沥青制备时应注意到的。再加了稳定剂后，改性沥青中聚合物的形态结构发生了变化。稳定剂的加入降低了沥青相与SBS之间的界面能，也促进了SBS相的分散，并阻止了SBS相的凝聚，能够强化粘结，从而提高热贮存稳定性。但一种稳定剂并不是对所有沥青都有效，包括用国外的一种稳定剂对国内各地沥青也不是都有效。因此，不同种类的改性沥青应选用不同的稳定剂，才能取得良好的效果。

3.3 相容性

从热力学的含义讲，两种或两种以上的物质按任意比例均能形成均相物质的能力称为相容性；而从物理学角度，它的含义是指两种物质混溶以后形成一个稳定的体系，不发生分层或相分离。总的来说，能够按照热力学混溶条件，形成均相体系的材料是很少的，而通常的情况则是热力学不相容的。由于SBS与沥青之间的化学结构及分子量不同，所以属于热力学不相容体系，但这恰恰是改性沥青所需要的。因为相界面上各种组分之间的相互作用，使SBS共混物可以具有很多性质，而这些是均相物质所达不到的。SamMaccarrone认为，在SBS—沥青体系中，SBS的理想状态不是完全至溶，而是细分布。因此，对于SBS改性沥青，达到物理意义上的相容是非常重要的。改性剂以微细的颗粒稳定、均匀地分布在沥青中，不发生凝聚、分层或者互相分离，这样我们通常认为改性沥青的相容性好。基质沥青与改性剂的相容性是分子级的可混性，相容性好的才能形成均质的混合体系。据研究得出，定量反映物质极性的数据之一就是材

料的溶解度参数，根据通常的规律，对于两种物质，极性越接近时，其溶解度参数差就越小，也就越容易互相混溶。

结语

SBS改性沥青储存的安全性与其所采用的基质沥青品种密切相关，而美国进口七十型沥青和台湾CPCAH-90号与SBS改性沥青都有很强的兼容性。稳定剂的种类和贮存期限对SBS改性沥青储存的安全性都有关系，具体使用前要经过测试来判断稳定剂的种类。

SBS改性剂的掺量宜控制在2%-5%范围内，此时所生产的改性沥青的特性才可满足上述标准要求。另外加强对加工工艺的研究，控制混合时间、加热温度控制等都有助于增加SBS改性沥青储存的稳定性。

参考文献

- [1]熊萍, 郝培文.《SBS改性沥青储存稳定性试验方法和评价指标的研究》[J].中国公路学报.2018, 18(1): 1-6.
- [2]朱彦荣, 张应年, 李雪.我国聚合物改性沥青现状分析[J].工业科技, 2006, 35(5): 33, 81
- [3]康爱红, 肖鹏, 周鑫.《纳米ZnO/SBS改性沥青储存稳定性及其机理分析》[J].江苏大学学报(自然科学版).2017, 31(4): 412-415.
- [4]杨波, 李军.《SBS改性沥青储存稳定性的影响因素研究》[J].科技信息.2017, (20): 25-26.
- [5]郭河, 程国香, 李永泰等.《提高SBS改性道路沥青储存稳定性的研究》[J].石油沥青.2018, 15(2): 25-28.
- [6]张金升, 张银燕, 夏小裕.沥青材料.北京: 化学工业出版社, 2019, 2: 223-257.