

# 苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物改性沥青的老化性能

刘东杰<sup>1,2</sup>, 王云普<sup>1\*</sup>, 段宗范<sup>2</sup>, 王有朋<sup>1,3</sup>

(1. 西北师范大学 高分子研究所 甘肃省高分子材料重点实验室, 甘肃 兰州 730070; 2. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048; 3. 兰州石化职业技术学院, 甘肃 兰州 730060)

**摘要:**考察了苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) 和加入含硫稳定剂的 SBS 改性沥青老化后的动态力学性能、黏度变化和低温物理性能。结果表明, SBS 与含硫稳定剂的加入改善了老化后沥青的高温性能; 老化后的改性沥青表现出更好的高温刚性, 蠕变劲度降低, 蠕变速率增大, 老化后沥青的低温性能提高, 且长期使用性能良好。

**关键词:**苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物; 改性沥青; 动态力学性能; 老化性能; 低温物理性能

**中图分类号:** TQ 334.9 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000 - 1255 (2006) 05 - 0371 - 04

随着高等级公路的不断发展, 用于铺筑路面的聚合物改性沥青的研究愈加受到重视。沥青通过高聚物改性可以增加沥青的复数模量和弹性模量, 提高沥青的路用性能<sup>[1~3]</sup>。而改性沥青的加工和改性剂尤其是以苯乙烯 - 丁二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) 作为沥青改性剂的研究与开发已有了很大的进展。SBS 的加入可以显著地改善沥青的低温柔韧性和高温刚性, 扩大沥青材料的工作温度范围。目前, 国内对聚合物改性沥青的贮存稳定性研究比较多, 而对改性沥青老化后性能的研究则少有报道。本研究主要依据“美国战略高等级公路研究项目 (SHRP) 规范考察了老化后的 SBS 改性沥青和加入含硫稳定剂 SWD 的 SBS 改性沥青的动态力学性能、黏度变化和低温物理性能。同时按照 SHRP 规范推荐的标准, 比较了未加 SWD 和加入 SWD 对 SBS 改性沥青老化后性能分级的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

SBS, 牌号为 4303, 星形结构, 数均相对分子质量约为  $3.5 \times 10^5$ , 苯乙烯嵌段质量分数为 30%, 北京燕山石油化工股份有限公司生产。沥青, 牌号为重交沥青 AH - 90 型, 针入度 (25

100 g, 5 s) 9 mm, 软化点 45 , 延度 (25 , 5 cm/min) 大于 150 cm, 兰州石化公司炼油厂生产。SWD, 盘锦宇拓化工有限公司生产。

### 1.2 试样制备

**基本配方 (质量分数)** 基质沥青 95.5%, SBS 4%, SWD 0.5%。

**SBS 改性沥青** 将沥青加热到 170 后加入 SBS, 在 170 ~ 190 和 3 000 ~ 5 000 r/min 的条件下剪切 0.5 ~ 1.0 h, 即可得到 SBS 改性沥青。

**加入 SWD 的 SBS 改性沥青** 将沥青加热到 170 后加入 SBS, 在 170 ~ 190 和 3 000 ~ 5 000 r/min 的条件下剪切 0.5 ~ 1.0 h, 然后加入 SWD, 继续在原有条件下剪切 0.5 ~ 1.5 h, 即可得到加有 SWD 的 SBS 改性沥青。

### 1.3 分析与测试

**动态力学性能** 采用英国 Bohlin 公司生产的 CVO 100 型动态剪切流变仪, 按照 ASTM D 6373, 在 10 rad/s (接近汽车轮胎对路面施加载荷的频率)、56 ~ 78 (压力老化后为 22 ~ 28 ) 下

收稿日期: 2005 - 09 - 14; 修订日期: 2006 - 07 - 01。

作者简介: 刘东杰 (1977—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 西北师范大学科技创新工程资助项目 (NWNNU - KJCXGC - 03)。

\* 通讯联系人。

测试。

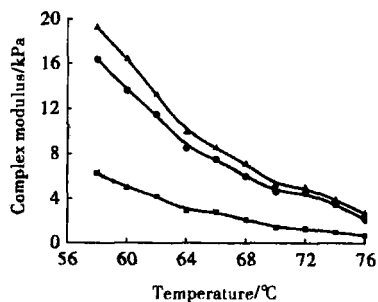
**耐老化性能** 旋转薄膜烘箱老化试验:采用比利时 Nomalab Analis公司生产的 P 877型旋转薄膜烘箱,在 163 ℃下受热 85 min后按照 ASTM D 2872测试,用来模拟施工热拌合过程中沥青的短期老化;压力老化仪老化试验:采用美国 Prentex Alloy Fabricators公司生产的 PR 9300型压力老化仪,将经旋转薄膜烘箱老化试验后的试样在 100 ℃、2.1 MPa条件下放置 20 h,用真空加热炉抽真空除去沥青在老化过程中内部产生的气泡后按照 ASTM D 6521测试,用来模拟 10年后的路面沥青的长期老化。

**低温物理性能** 采用美国 Cannon公司生产的 TE - BBR - F型弯曲梁流变仪,按照 ASTM D 6648测试沥青的蠕变劲度(沥青抵抗恒定载荷的能力)和蠕变速率(在恒定载荷下沥青的蠕变变形能力)<sup>[4]</sup>。将压力老化仪老化后的改性沥青试样浇注在模具中,在室温下冷却 1.5 h,然后分别在 -12 ℃和 -18 ℃下恒温 1 h测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 动态力学性能

沥青结合料是一种黏弹性材料和热塑性胶结料,如果沥青在高温下具有较高的复数模量和低的损耗因子( $\tan \delta$ ),将有利于提高沥青的抗车辙能力。复数模量由弹性分量和黏性分量组成<sup>[1]</sup>。由图 1可以看出,经过旋转薄膜烘箱老化后的 SBS改性沥青比基质沥青的复数模量大幅度增加,这可能是老化过程会使沥青氧化,沥青质含量增大,SBS改性使沥青的黏性成分减小,弹性成分增加,从而使得短期老化后的改性沥青抗变形能

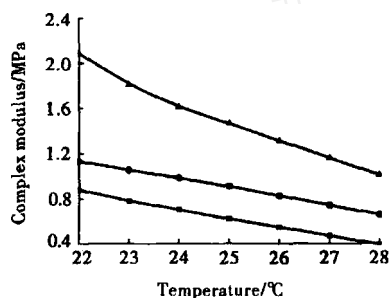


—asphalt; —asphalt modified with SBS;  
—asphalt modified with SBS and SWD

Fig 1 Dynamic mechanical properties of asphalt aged by rolling thin film oven

力有很大的提高<sup>[5,6]</sup>。而加入 SWD的改性沥青的复数模量更高一些,说明经过 SBS和 SWD改性的沥青其弹性增加,对温度的敏感性减小,这是由于体系在 SWD存在的条件下形成了化学交联的弹性网络结构的缘故。

由图 2可以看出,在相同的温度下,经过压力老化仪老化以后,加入 SWD的 SBS改性沥青与基质沥青和 SBS改性沥青相比以及 SBS改性沥青与基质沥青相比,具有更大的复数模量,说明用 SBS改性和 SWD的加入,使得沥青长期老化后的高温性能得到了改善。



—asphalt; —asphalt modified with SBS;  
—asphalt modified with SBS and SWD

Fig 2 Dynamic mechanical properties of asphalt aged by pressure aging vessel

### 2.2 黏度变化

基质沥青的动力黏度取决于沥青中沥青质组分的含量。沥青经过旋转薄膜烘箱和压力老化仪老化后的动力黏度会升高<sup>[7]</sup>。由图 3和图 4可以看出,SBS改性沥青和加入 SWD的 SBS改性沥青,其老化后的动力黏度与基质沥青相比增加很多。这是因为 SBS与 SWD的加入,使得改性沥

—asphalt; —asphalt modified with SBS;  
—asphalt modified with SBS and SWD

Fig 3 Dynamic viscosity versus temperature of asphalt aged by rolling thin film oven

青的黏性成分减小,弹性成分增加,进而使改性沥青的动力黏度增加,说明老化后的 SBS 改性沥青和加入 SWD 的 SBS 改性沥青与基质沥青相比表现出更好的高温刚性<sup>[5]</sup>。

—asphalt; —asphalt modified with SBS;  
—asphalt modified with SBS and SWD

Fig 4 Dynamic viscosity versus temperature of asphalt aged by pressure aging vessel

### 2.3 低温物理性能

旋转薄膜烘箱和压力老化仪老化后的沥青低温延度会有所降低,导致沥青在低温下弹性降低,易发生脆裂。SHRP 规范采用弯曲梁流变仪来评价沥青的低温物理性能。由图 5 和图 6 可以看出,在 -12 和 -18,沥青的蠕变劲度随时间的增加而下降,蠕变速率随时间的增加显著上升,但是加入 SWD 稳定剂的 SBS 改性沥青,在相同的载荷时间下,与基质沥青和 SBS 改性沥青相比,具有更低的蠕变劲度和更大的蠕变速率,说明 SBS 和 SWD 稳定剂的加入,使得沥青具有很强的抗恒定载荷能力和抗蠕变变形能力,在长期使用过程中有较好的抗疲劳开裂能力<sup>[4]</sup>。

—asphalt; —asphalt modified with SBS;  
—asphalt modified with SBS and SWD

Fig 5 Creep stiffness and creep rate of asphalt versus time at -12 aged by pressure aging vessel

—asphalt; —asphalt modified with SBS;  
—asphalt modified with SBS and SWD

Fig 6 Creep stiffness and creep rate of asphalt versus time at -18 aged by pressure aging vessel

根据 SHRP 规范,表 1 中列出了加入 SBS 和 SWD 对沥青老化后性能分级的影响。从表 1 可以看出,SBS 改性沥青和加入 SWD 的 SBS 改性沥青与基质沥青相比,老化后高温等级提高了 1~2 个等级,低温等级提高了 1 个等级,表明 SBS 和 SWD 稳定剂的加入使得改性沥青的老化性能得到了明显的提高。

Table 1 Effect of SBS and SWD on performance grade of aged asphalt

Modifier	Performance grade of asphalt
Without	PG 64 - 22
4% SBS	PG 70 - 28
4% SBS + 0.5% SWD	PG 76 - 28

### 3 结 论

a) 老化过程使沥青氧化,沥青质含量增大,SBS 的加入使改性沥青的黏性成分减小,弹性成分增加。SBS 和 SWD 的加入可显著提高沥青老化后的复数模量,从而降低了沥青的温度敏感性,提高了改性沥青老化后的高温性能。

b) SBS 和 SWD 的加入,使沥青老化后的动力黏度与基质沥青相比增加很多,老化后的 SBS 改性沥青和加入 SWD 的 SBS 改性沥青与基质沥青相比表现出更好的高温刚性。

c) SBS 和 SWD 的加入,使沥青老化后低温下的蠕变劲度降低,蠕变速率显著上升,从而使得老化后的改性沥青的低温物理性能得到了大大的改善,提高了改性沥青老化后的长期使用性能。

## 参考文献:

- 1 Dickinson E J 著. 沈金安译. 沥青的变形与流动特性 [J]. 石油沥青, 1994 (1): 23 ~ 35
- 2 敖宁建, 王琪, 张爱民. SBS 改性沥青 [J]. 合成橡胶工业, 2003, 26 (2): 65 ~ 69
- 3 温贵安, 张勇, 陈信忠, 等. 贮存稳定的 SBS 改性沥青动态力学性能 [J]. 合成橡胶工业, 2001, 24 (5): 274 ~ 277
- 4 Yildirim Y, Hazlett D, Davio R. Toner-modified asphalt demonstration projects [J]. Resources Conservation and Recycling, 2004, 42 (3): 295 ~ 308
- 5 Lu Xiaohu, Isacson U. Chemical and rheological evaluation of aging properties of SBS modified bitumen [J]. Fuel, 1998, 77 (9 ~ 10): 961 ~ 972
- 6 Cortizo M S, Larsen D O, Bianchetto H, et al. Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the aging of modified asphalts [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 86 (2): 275 ~ 282
- 7 Siddiqui M N, Ali M F. Studies on the aging behavior of the Arabian asphalts [J]. Fuel, 1999, 78 (9): 1 005 ~ 1 015

## Aging properties of an asphalt modified with styrene-butadiene-styrene block copolymer

Liu Dongjie<sup>1,2</sup>, Wang Yunpu<sup>1</sup>, Duan Zongfan<sup>2</sup>, Wang Youpeng<sup>1,3</sup>

(1. Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, Research Institute of Polymer, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 3. Lanzhou Petrochemical College of Vocational Technology, Lanzhou 730060, China)

**Abstract** The aging properties of asphalt modified with styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS) and SBS which was added sulfuric stabilizer (SWD) were studied by rolling thin film oven and pressure aging vessel. The effect of SBS and SWD on dynamic mechanical properties, dynamic viscosity, low-temperature physical properties of the asphalt after aging were examined. The results showed that the complex modulus of the original asphalt after aging was improved and adding SBS or SBS with SWD to the asphalt enhanced the properties of the

original asphalt after aging at high temperature. The modified asphalt after aging displayed better rheological properties than those of asphalt. The creep stiffness of the asphalt decreased and the creep rate increased after aging at low temperature by adding of SBS and SWD to the asphalt, the performance of the asphalt at low temperature increased.

**Keywords** styrene-butadiene-styrene block copolymer; modified asphalt; dynamic mechanical property; aging property; low-temperature physical property

## 书刊信息

### 《粘 接》

《粘接》杂志是全国胶黏剂行业创刊最早 (1980年) 的科技期刊, 国内外公开发行人, 报道胶黏剂及相关领域的最新理论、研究成果、实用技术和产品; 提供国内外胶黏剂及相关行业动态、生产设备及原材料等宝贵信息。主要栏目有: 研究报告及专论、综述、译文、应用技术、信息、专利等。被《美国化学文摘》(CA)、《中国化工文摘》、清华同方《中国学术期刊》(光盘版)、中国核心期刊数据库收录, 是中国科技核心期刊、中国科技论文统

计用刊、中国学术期刊综合评价数据库来源期刊。

双月刊, 大 16 开本, 64 页, 单价 10 元, 全年定价 60 元, 国内邮发代号 38 - 40, 全国各地邮局均可订阅, 也可直接与编辑部联系。

地址: 湖北省襄樊市清河路 33 号《粘接》编辑部

邮编: 441003

电话: (0710) 3820251 - 825; 3820811 (兼传真)

http: //www. zhanjie. com. cn

E - mail: zhanjzz@263. net