SBS 与 PPA 复合改性沥青胶结料性能研究

崔荣华

(北京交科公路勘察设计研究院有限公司,北京 100088)

摘要:为提高 SBS 改性沥青的性能,降低其造价,对 SBS/PPA 复合改性沥青的性能进行研究。结果表明,与基质沥青和 SBS 改性沥青相比, SBS/PPA 复合改性沥青的粘度增大,具有更好的高温稳定性及失效温度,其短期老化性能较差而长期老化性能较好; SBS/PPA 复合改性沥青中添加稳定剂 DBP 后形成稳定的 SBS 空间网络结构,改性沥青的储存稳定性得到显著改善; PPA 价格较低, SBS/PPA 复合改性沥青的经济性比 SBS 改性沥青好。

关键词:公路;SBS改性沥青;多聚磷酸(PPA);复合改性沥青

中图分类号:U416.2

文献标志码:A

文章编号:1671-2668(2018)01-0066-04

SBS 改性沥青以其良好的高温、低温及耐老化性能而被广泛应用于道路工程建设中。但 SBS 改性沥青的制备涉及基质沥青、SBS 改性剂、相容剂和稳定剂等原材料,且 SBS 改性剂价格较高,用其来改性沥青费用高。相关研究表明,将多聚磷酸(PPA)分散到沥青中,通过简单的混融和发育可达到改性目的。其价格为 9 000 元/t 左右,只有 SBS的 1/3,掺量为 0.5%~1.5%。如采用 PPA 替代或部分替代 SBS 制备改性沥青并大面积推广,可节省可观的工程费用。该文针对 SBS/PPA 复合改性沥青进行研究,以期在降低改性沥青价格的同时提高其性能。

1 原材料及复合改性沥青的制备

1.1 原材料

(1) 基质沥青。选用辽河 SK90[#] 基质沥青,其 主要技术指标见表 1,满足规范要求。

表 1 SK90 [#] 基质沥青的主要技术指标

- 试验项目		试验值
针入度(25 ℃,100 g,5 s)/(0.1 mm)		92.2
软化点/℃		46.2
延度(5 cm/min,15 ℃)/cm		>100
RTFOT后 (163℃,85 min)	质量损失/%	0.07
	针入度比/%	70
	25 ℃延度/cm	9.0

(2) SBS 改性剂。选用独山子 SBS 线型改性剂,其主要技术指标见表 2。

表 2 SBS 改性剂的技术指标

试验项目	试验值	
结构	线型	
嵌段比(S/B)	30/70	
挥发分/%	0.50	
300%定伸应力/MPa	1.7	
拉伸强度/MPa	12.0	
断裂伸长率/%	700	
邵氏硬度/A	75 ± 7	
熔体流动速率/[g・(10 min) ⁻¹]	0.50~5.00	

(3) PPA。PPA 又称四聚磷酸、聚合磷酸或多磷酸,是一种无色、透明的粘稠状液体,易潮解,不结晶,有腐蚀性,能与水混溶水解为正磷酸。其熔点为 $48\sim50$ °、沸点为856°、密度为2100 kg/m³,相对分子质量为337.93,代表式为 $H_6P_4O_{13}$ 。磷化工业中一般将重量($H_6P_4O_{13}$)在105%以上的磷酸称为PPA。PPA 在颜料、制药、香料、皮革、阻燃剂制造等行业中有着广泛的用途,如在有机合成中作为环化剂、酸化剂和脱水剂等。PPA 不仅是一种重要的化工中间产品,也是一种重要的化工产品,还可作为磷酸的代用品等。

1.2 SBS/PPA 复合改性沥青的制备

PPA与 SBS 复合改性沥青的制备工艺与 SBS 改性沥青一致,主要指标和工艺如下:将基质沥青加热至 140 ℃后加入设定掺量的 PPA,不断搅拌使温度升高至 160 ℃;再加入设定剂量的 SBS 改性剂,搅拌使其充分溶解后在转速为 $5\,000\,r/min$ 、温度为 $170\sim180\,$ ℃的剪切机下剪切 $30\,min$;最后加入一定

掺量的稳定剂(邻苯二甲酸二丁酯 DBP),搅拌 5 \min ,放入 175 ℃烘箱中发育 2.5 h,制备得到复合改性沥青。SBS/PPA 复合改性沥青的配比为 3.5% SBS+0.5% PPA(基质沥青重量比)。

2 复合改性沥青粘弹性测试及分析

2.1 粘度测试及分析

分别对基质沥青、SBS 改性沥青和 SBS/PPA 复合改性沥青的粘度进行测试,测试温度分别为 135,150 和 165 $^{\circ}$ C,测试结果见图 1.

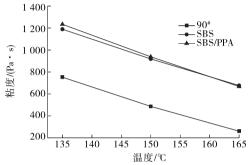


图 1 不同沥青的粘度测试结果

从图 1 可看出:改性沥青的粘度明显高于基质沥青,表明掺加 SBS 和 SBS/PPA 可明显改善基质沥青的粘度,且 SBS 改性沥青和 SBS/PPA 改性沥青的粘度相差不大。PPA 不仅可降低沥青的生产费用,同时对改性沥青粘度的改善与 SBS 一致,这也证明了 SBS/PPA 改性沥青生产工艺的合理性。

2.2 DSR 测试及分析

对不同沥青的 DSR 进行测试,车辙因子测试结果见图 2,相位角测试结果见图 3,失效温度测试结果见图 4。

车辙因子常被用来评价沥青在高温条件下抵抗 车辙的能力,其值越高,路面抵抗车辙的能力越好。 从图 2 可看出:64 $^{\circ}$ 条件下,3 种沥青的车辙因子都

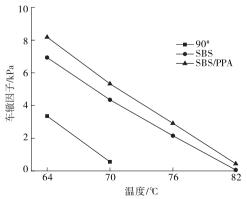


图 2 不同沥青的车辙因子测试结果

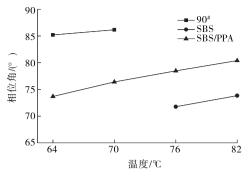


图 3 不同沥青的相位角测试结果

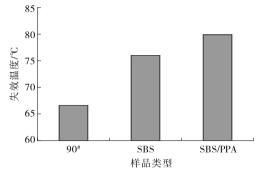


图 4 不同沥青的失效温度测试结果

大于 1 kPa,基质沥青的车辙因子为 1 kPa 时其温度为 $68.8 \, ^{\circ}$,2 种改性沥青的车辙因子为 1 kPa 时其温度都大于 $76 \, ^{\circ}$;SBS/PPA 改性沥青的的车辙因子略高于 SBS 改性沥青,说明 SBS/PPA 复合改性沥青具有更好的高温稳定性。

相位角反映沥青的粘弹特性,相位角越高,沥青的弹性较大、粘性较小;相位角越小,沥青材料的弹性越小、粘性越大。从图 3 可看出:基质沥青的相位角接近于 90°,这是由沥青材料本身特性(包括沥青的粘弹性、粘塑性、弹性一塑性)决定的;随着温度的增高,所有沥青的相位角逐渐增大,其中基质沥青的相位角最大,SBS/PPA 复合改性沥青的相位角次之,SBS 改性沥青的相位角最小,表明 SBS 或 PPA加入可显著影响基质沥青的粘弹性能。

失效温度是指沥青具有弹塑性性能的最高温度,低于该温度,沥青路面可保持正常的使用性能;而高于该温度,沥青呈流塑状,沥青路面已不能承受外界应力。失效温度表征沥青路面的最高设计温度。从图 4 可看出:3 种沥青的失效温度都大于 64℃,满足规范对 90 ** 沥青的 PG 分级要求;基质沥青的失效温度最小,其次为 SBS 改性沥青,SBS/PPA 复合改性沥青的失效温度最大,表明 SBS 或 PPA 可显著改善沥青的失效温度,这与前述车辙因子和

相位角测试结果相似。

综上所述,2 种改性沥青比基质沥青具有更好的高温稳定性,且其粘度显著增加;SBS 改性沥青和SBS/PPA 复合改性沥青的粘度相似,但 SBS/PPA 复合改性沥青具有更好的高温稳定性及失效温度,采用 SBS/PPA 对基质沥青复合改性的方法可行。

3 复合改性沥青的老化特性

对 SBS 改性沥青、SBS/PPA 复合改性沥青分别进行短期老化(RTFOT)和长期老化(PAV)试验,分析老化对其性能的影响,试验结果见表 3。

表 3 老化前后改性沥青性能测试结果

测试项目			SBS/PPA 复 合改性沥青
老化前	软化点/℃	53.2	59.2
	针入度(25 ℃)/(0.1 mm)	63.0	55.7
	粘度(135 ℃)/(Pa・s)	1 270	1 560
	延度(5 ℃)/cm	39.1	38.8
储存 稳定性	顶部软化点/℃	62.4	65.0
	底部软化点/℃	41.9	55.7
	软化点差 /℃	20.5	10.1
	软化点/℃	53.0	58.2
RTFOT	针入度(25 ℃) /(0.1 mm)	65.1	47.8
后 料	粘度(135 ℃)/ (Pa•s)	1 230	1 435
	延度(5 ℃)/cm	20.1	27.7
软化点/℃ PAV后 针人度(25 ℃)/(0.1 mm) 粘度(135 ℃)/ (Pa・s)		60.2	65.0
		27.7	36.6
		2 010	1 945

从表 3 可以看出:1) SBS/PPA 复合改性沥青具有比 SBS 改性沥青更高的软化点和粘度,但其针入度比 SBS 改性沥青低,两者的延度相差不大。2) 2 种改性沥青都存在一定的储存稳定性问题; SBS 改性沥青上下软化点之差为 20.5 ℃,发生了严重离析现象; SBS/PPA 复合改性沥青的软化点之差为10.1 ℃,其储存稳定性优于 SBS 改性沥青。3) 经RTFOT 老化后, SBS 改性沥青的软化点、针入度和粘度与老化前相似,但延度降低 50%; SBS/PPA 复合改性沥青短期老化前后软化点变化不大,但针入度、延度都降低,延度降低 28%。 SBS 改性沥青的短期老化特性优于 SBS/PPA 复合改性沥青。4) 经

PAV 老化后,相对于未老化沥青,SBS 改性沥青的软化点、针入度和粘度变化率分别为13.2%、56.1%和58.3%,SBS/PPA复合改性沥青的变化率分别为9.8%、34.3%和24.7%(见图5),说明SBS/PPA复合改性沥青的长期老化性能比SBS改性沥青好,进一步验证了SBS/PPA复合改性沥青在路面抗老化性能方面的优势。

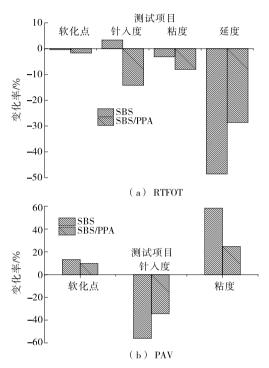


图 5 老化前后改性沥青性能相对于基质沥青的变化

4 复合改性沥青改性机理分析

沥青和改性剂的成分对改性沥青的储存稳定性起到重要作用。SBS 改性沥青的相容性取决于沥青与 SBS 改性剂间的接触层厚度,在 SBS 改性沥青生产中,改性剂在高速剪切搅拌过程中分解成微小颗粒分解于基质沥青中(见图 6),这些颗粒吸收沥青中的饱和分和芳香分形成改性剂与沥青间的接触层。研究表明该接触层对改性沥青的储存稳定性和粘附特性起到至关重要的作用,接触层厚度和粘附性增加,改性沥青越稳定。影响改性沥青接触层的因素主要有改性沥青中改性剂的分解形态和基质沥青的组成成分,若沥青中饱和分和芳香分下降或改性沥青制备中搅拌能量较小,改性沥青中接触层厚度将减小,导致改性沥青的稳定性下降。

由于 SBS 改性剂的韧性,改性沥青制备中其很难充分分解于基质沥青中,故SBS改性沥青的稳定

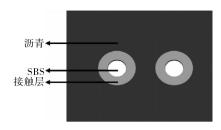
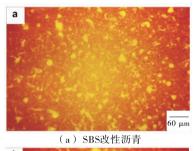
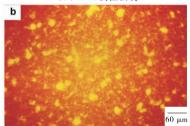


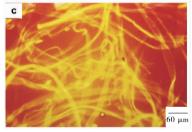
图 6 SBS 改性沥青的改性机理

性较差。采用光学显微镜对 SBS 改性沥青、SBS/PPA 改性沥青的微观形貌进行测试,结果见图 7。





(b) SBS/PPA复合改性沥青(未掺稳定剂)



(c) SBS/PPA复合改性沥青(掺稳定剂)

图 7 几种改性沥青的微观形貌

从图 7 可看出:不同改性沥青的微观形貌具有较大差别。由于 PPA 的凝胶作用,沥青中的芳香分下降,导致改性沥青中 SBS 与沥青间接触层厚度减小,与 SBS 改性沥青相比,掺加 PPA 后改性沥青的微观颗粒尺寸显著增大,说明添加 PPA 使基质沥青与 SBS 改性剂的反应程度减弱,导致改性沥青的储存稳定性降低。为改善其储存稳定性,向复合沥青中添加稳定剂 DBP。添加 DBP 后,SBS 充分分解,SBS 改性剂的化学交联作用增强,各分子结构相互连接,从而形成稳定的 SBS 空间网络结构,复合改性沥青的储存稳定性显著提高。

5 结论

- (1) SBS和 SBS/PPA 可明显改善基质沥青的粘度,且 SBS 改性沥青和 SBS/PPA 改性沥青的粘度相差不多。
- (2) 与基质沥青和 SBS 改性沥青相比, SBS/PPA 复合改性沥青具有更好的高温稳定性及失效 温度,采用 SBS/PPA 复配改性基质沥青可行。
- (3)与 SBS 改性沥青相比,SBS/PPA 复合改性沥青的短期老化性能较差,长期老化性能较好。
- (4)添加 PPA 后,基质沥青与 SBS 改性剂的反应程度减弱,导致改性沥青的储存稳定性降低。在 SBS/PPA 复合改性沥青中添加 DBP 后,SBS 充分分解,其化学交联作用增强,各分子结构相互连接,从而形成稳定的 SBS 空间网络结构,复合改性沥青的储存稳定性得到显著改善。

参考文献:

- [1] 毛三鹏,熊良铨.多聚磷酸在 SBS 改性沥青中的应用研究[J].石油沥青,2010,24(5).
- [2] 游金梅.多聚磷酸以及多聚磷酸与 SBS 复合改性沥青混合料路用性能研究[J].公路工程,2014,39(6).
- [3] 周丽峰.BRA 与 SBR 复合改性沥青及其混合料技术性能研究[J].公路工程,2014,39(6).
- [4] 赵可,杜月宗.多聚磷酸改性沥青研究[J].石油沥青, 2010,24(3).
- [5] 付力强,黄晓明,张锐.多聚磷酸改性沥青的性能研究 [J].公路交通科技,2008,25(2).
- [6] D'Angelo, John A. Effect of polyphosphoric acid on asphalt binder properties [J]. Transportation Research E: Circular, 2012(1).
- [7] Naresh Baboo Ramasamy. Effect of polyphosphoric acidon aging characteristics of PG 64-22 asphalt binder [D]. Texas: University of North Texas: 2010.
- [8] 余文科.多聚磷酸改性沥青的研究[D].重庆:重庆交通 大学,2011.
- [9] 张峰,王云普.多聚磷酸与丁苯橡胶复配改性沥青的性能[J].合成橡胶工业,2009,32(1).
- [10] Ye Q.Fu H.Rheological properties of polyphosphoric acid modified asphalt binder[J].Indian Journal of Engineering & Materials Sciences, 2014, 21(2).
- [11] Domingos M D I, Faxina A L. Rheological behaviour of bitumens modified with PE and PPA at different MSCR creep-recovery times[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2015, 16.