

复合改性乳化沥青的制备及其性能分析

段利艳^{1,2}, 侯清麟¹, 杨 军², 王 进², 左景奇²

(1. 湖南工业大学, 湖南 株洲 412008; 2. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要: 在 SBS 改性沥青的基础上, 采用常规工艺制备了 SBS 改性乳化沥青, 再掺入丁苯胶乳 (SBR), 制得复合改性乳化沥青。并重点研究了丁苯胶乳种类及用量对改性沥青乳液性能的影响, 为研究耐寒型沥青乳液提供参考依据。

关键词: SBS 改性沥青; 丁苯胶乳; 复合改性乳化沥青; 低温性能

中图分类号: TQ047.5 TQ331.4+1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-9833(2010)03-0089-04

The Preparation of Compound Modified Asphalt Emulsion and Its Performance Analysis

Duan Liyan^{1,2}, Hou Qinglin¹, Yang Jun², Wang Jin², Zuo Jingqi²

(1. Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China;

2. Zhuzhou Times New Materials Technology Co., Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Prepared SBS modified asphalt emulsion through conventional process, and then mixed with SBR to make compound asphalt emulsion. Studied the effects of SBR's types and dosage on the performance of the compound emulsion and provided reference for the research of cold resistance asphalt emulsion.

Keywords: SBS modified asphalt; SBR; compound modified asphalt emulsion; low-temperature performance

0 引言

为使水泥乳化沥青砂浆在使用环境下有较好的弹性和延展性, 所用基质沥青在使用温度下 (寒冷地区为 $-20\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 严寒地区为 $-40\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) 应具有橡胶一样的高弹性, 然而, 现有石油沥青具有高弹性的温度范围较窄, 难以满足严寒地区使用要求。

为扩大石油沥青的高弹性温度范围, 需对沥青进行改性, 常用的方法是在沥青中加入聚合物改性剂。将聚合物改性剂加入沥青中, 能改变沥青的组成与胶体结构, 从而使其高弹性的温度范围显著扩大, 具有更优良的使用性能和耐久性能^[1]。目前, 用于沥青改性的聚合物主要是丁苯橡胶 (styrene butadiene rubber,

简称 SBR) 和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (styrene butadiene styrene block polymer, 简称 SBS) 树脂, 它们在掺量较低的情况下就可获得较好的改性效果, 但 SBS 的质量分数在 3% 以上时的改性沥青很难乳化^[2]。丁苯胶乳虽然对沥青的低温延度改善效果显著, 但对沥青的软化点提高幅度较小, 难以达到规范要求。

SBR 与 SBS 的化学组成相同, 应有良好的相容性, 并且 SBR 的价格低于 SBS, 如果能用部分 SBR 替代 SBS 来对沥青进行改性, 不但可降低 SBS 改性成本, 而且可能得到综合性能更优良的改性沥青。为此, 本文在 SBS 改性沥青的基础上, 用 SBR 胶乳进行改性, 以增加沥青相中聚合物掺量, 从而改善沥青的低温脆性。

收稿日期: 2010-01-28

通信作者: 段利艳 (1983-), 女, 湖南株洲人, 湖南工业大学硕士生, 中国南车时代新材料科技股份有限公司联合培养生, 主要从事乳化沥青方面的研究, E-mail: duandany@126.com

1 试验研究

1.1 试验材料及参数

成品SBS改性沥青(SBS的质量分数为3%左右),浙江壳牌沥青有限公司;丁苯胶乳,固体物质量分数大于45%,山东齐鲁乙烯化工股份有限公司;生活自来水,符合JGJ63-89标准;自配复合型乳化剂,阳离子型;盐酸,体积分数为31%,分析纯,天津市大陆化学试剂厂;高纯工业级粉状无水氯化钙,山东寿光昌达化工有限公司;聚氨酯缔合物,德谦化学有限公司。

1.2 试验设备

QTM80型沥青乳化试验机,沈阳市于洪区兴卓筑路机械厂生产;SYD-2801D型针入度仪,WNE-1A型恩氏黏度计,SYD-2806E型沥青软化点试验器,SYD-4508B型延伸度试验器,以上4种仪器均为北京京申精密试验仪器厂生产。

1.3 工艺流程

a) 按照常规工艺,将SBS改性沥青和乳化皂液一起经乳化机乳化,制得SBS改性沥青乳液。

b) 在SBS改性沥青乳液中掺入一定量的SBR胶乳,制得复合改性乳化沥青。

SBR/SBS复合改性乳化沥青的制备工艺流程见图1。

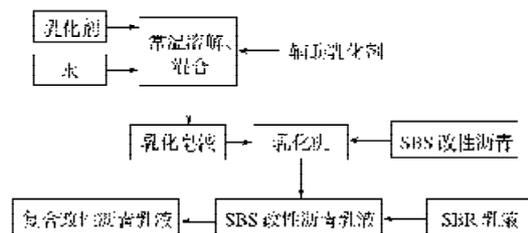


图1 SBR/SBS复合改性乳化沥青制备工艺流程

Fig. 1 The Preparation route of SBR/SBS modified asphalt emulsion

2 结果与讨论

2.1 丁苯胶乳与改性乳化沥青的相容性研究

丁苯胶乳的种类繁多,选用何种胶乳作为改性剂,一是要看胶乳与沥青乳化体系的配伍性,即改性乳化沥青体系必须是稳定的,胶乳不析出、分层;二是要看胶乳对沥青改性的性能如何(如软化点、低温延度、针入度),改性效果是否显著。用作沥青改性剂的丁苯胶乳有阴离子型和阳离子型2种。胶乳微粒离子电荷应和沥青乳化剂分子所带电荷相一致或相匹配,试验所用乳化剂为阳离子型,因此,本试验中应选用阳离子型丁苯胶乳。试验选用A,B,C,D4种不同阳离子型丁苯胶乳进行对比研究,A为低温聚合、低结合苯乙烯含量阳离子型丁苯胶乳,B为高温聚合、低

结合苯乙烯含量阴离子型丁苯胶乳,C为高温聚合、高结合苯乙烯含量阴离子型丁苯胶乳,D为高温聚合、高结合苯乙烯含量非离子型丁苯胶乳。各丁苯胶乳与改性乳化沥青相容性的比较结果如表1所示。

表1 不同丁苯胶乳与改性乳化沥青相容性比较

Table 1 The contrast of the compatibility of different SBR latexes with modified asphalt emulsion

性能	丁苯胶乳种类			
	A	B	C	D
相容性	好	胶乳凝聚成块	分层,胶乳析出明显	有少量胶乳析出
储存稳定性(1d)	0.3	-	-	-

从表1可看出,阳离子型丁苯胶乳A与改性乳液拌和时不发生破乳且稳定性好;B,C为阴离子型胶乳,与阳离子改性乳化沥青拌和有大量块状胶乳析出;非离子丁苯胶乳D与改性乳化沥青拌和时不发生破乳,稳定性一般,但有少量胶乳析出。因此,在用胶乳制备复合改性乳化沥青时,一定要注意聚合物乳液与改性沥青乳液离子类型的配伍性。

2.2 丁苯胶乳用量对改性乳化沥青性能的影响

丁苯胶乳的用量将直接影响改性乳化沥青的性能,通过试验,研究了不同丁苯胶乳质量分数对改性乳化沥青蒸发残留物性质的影响,结果如图2和3所示。

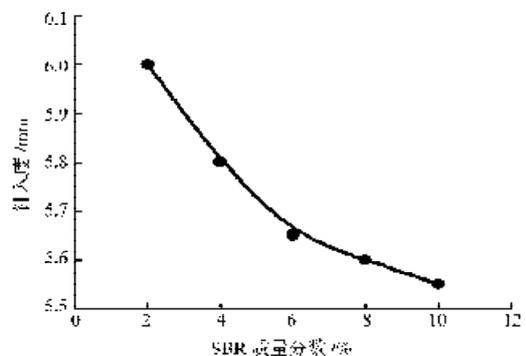


图2 SBR胶乳的质量分数与针入度的关系

Fig. 2 Effect of the amount of SBR latex on penetration

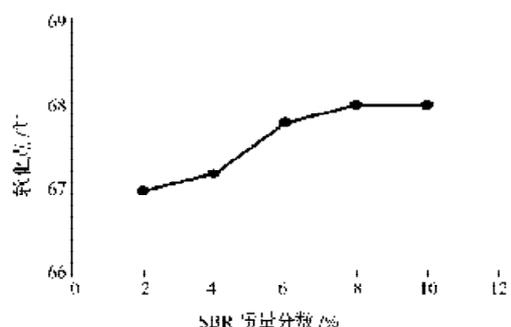


图3 SBR胶乳的质量分数与软化点的关系

Fig. 3 Effect of the amount of SBR latex on softening point

由图2可看出, 复合改性乳化沥青的针入度随SBR胶乳质量分数的增加而下降, 且SBR胶乳质量分数在2%~6%范围内下降幅度较大, 当胶乳质量分数大于6%时, 针入度下降幅度变小。从针入度降低的角度看, 复配改性乳化沥青中SBR胶乳的用量越大, 针入度越小, 这表明改性乳化沥青感温性能得到了改善。

由图3可看出, 复合改性乳化沥青的软化点随SBR胶乳质量分数的增加先升高后趋于平缓, SBR胶乳质量分数为6%时软化点取得峰值, 且此时的改性乳化沥青的软化点明显高于未加胶乳的SBS改性乳化沥青的软化点, 这说明SBR质量分数为6%的胶乳的加入显著提高了改性乳化沥青的软化点, 改性乳化沥青高温性能得到了提高。这可能是由于在复合乳液体系中, 沥青中一部分与SBS相互作用力非常大的软沥青组分逐步进入SBS中对其溶胀, 另一部分与SBS相互作用力比较大的组分则吸附于SBS微粒的表面, 形成界面吸附层, 而沥青中的软沥青组分是有限的, 这导致沥青质与改性剂之间展开争夺软沥青组分的竞争, 最终达到一种新的胶体结构平衡。而SBR一方面以微小颗粒嵌入沥青中, 同时吸附沥青中与其结构相似的组分而产生溶胀; 另一方面, SBR橡胶相分散在SBS改性沥青相间, 在乳液中形成分子间作用力较强且相态稳定的网状结构。同时, 沥青中易发生从固态向液态转变的部分组份会被这2种改性剂以物理或化学吸附的方式所吸附, 使得在一定温度范围内发生转变的组份数量减小, 从而提高了沥青温度稳定性和耐高温性能^[3]。

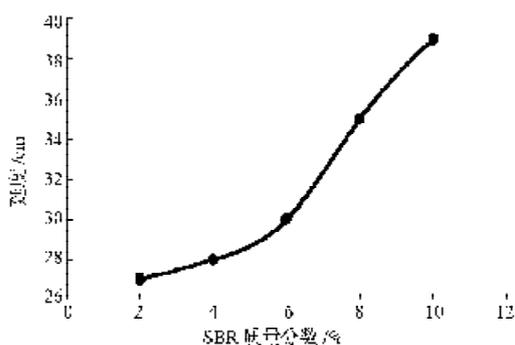


图4 SBR胶乳的质量分数与5℃下延度的关系

Fig. 4 Effect of the amount of SBR latex on ductility below 5 °C

由图4可看出, 复合改性乳化沥青的5℃低温延度随SBR胶乳用量的增加而升高, 且胶乳质量分数大于6%时上升幅度变大。从延度提高的角度看, 复合改性乳化沥青中胶乳质量分数应大于6%。这说明SBR胶乳的加入能提高改性乳化沥青的低温延度, 且胶乳用量越大, 低温延度越高, 表明改性乳化沥青的低温

抗裂性能增强。这一结果可能与复合改性乳化沥青的微观结构有关, 当乳化沥青破乳凝聚时, 沥青乳粒聚集形成的沥青相是SBS改性沥青, 其中SBS以大分子链形态均匀分散在其中, 而在SBS改性沥青相间是从乳液中凝聚的SBR橡胶相。不但SBS改性沥青相具有良好的低温粘弹性, 而且还有一个玻璃化温度, 即在-48℃以下的SBR橡胶相构成蜂窝结构, 这个蜂窝结构可提供很好的低温弹性^[4-6]。

2.3 丁苯胶乳粒径对改性乳化沥青性能的影响

丁苯胶乳粒径不同对沥青改性效果也不一样, 不同粒径的阳离子丁苯胶乳对沥青改性效果见表2。

表2 丁苯胶乳粒径对改性乳化沥青性能的影响

Table 2 Effect of SBR latex particle size on the performance of modified asphalt emulsion

项 目	丁苯胶乳粒径 / nm					
	220	240	260	280	300	320
恩氏粘度	10	11	11	11	12	12
稳定度	3.1	3.2	3.5	3.7	4.1	4.5
蒸发 针入度 / mm	7.0	6.8	6.5	6.4	6.2	6.4
残留物 延度 (5℃) / cm	29	30	32	38	39	39
性质 软化点 / °C	65	67	68	69	68	67

注: 乳化液温度为60℃, 改性沥青温度为150℃, 乳化机转速为15 000 r·min⁻¹, 乳化时间为3 min, SBS质量分数为3%, 丁苯胶乳质量分数为6%, 改性沥青固体物质量分数为60%。

由表2可知, 随着阳离子丁苯胶乳粒径的增大, 改性沥青的恩氏粘度增加, 复合乳液的稳定度也随着粒径的增大而增大, 即复合乳液的稳定性随着粒径的增大而变差, 这可能是由于丁苯胶乳粒子越大, 对体系稳定性破坏越大。复合乳液的针入度随着丁苯胶乳粒径的增大而先减小后增大, 当粒径为300 nm时出现极小值, 随后又增大; 而复合乳液的延度随着丁苯胶乳粒径的增大而增大, 这说明复合改性乳化沥青的低温性能得到了提高; 乳液的软化点随着丁苯胶乳粒径的增大先增大后降低, 当粒径为280 nm时出现极大值, 随后降低。

综上所述, 改性乳化沥青用丁苯胶乳粒径的最佳范围为280~320 nm。

2.4 复合改性乳化沥青的性能测试

选取阳离子型丁苯胶乳的质量分数为6% (粒径300 nm左右), 自配制复合乳化剂的质量分数为2.0%, pH=2, 助剂的质量分数为1.25%, SBS改性沥青固体物的质量分数为60%, 按图1所示工艺流程制备复合改性乳化沥青。将配制好的沥青乳液进行恩氏黏度、贮存稳定性、残留物性质等常规性能试验, 所测得SBS改性乳化沥青及复合改性乳化沥青的性能指标如表3所示。从表3可以看出, 本文所制备的复合改性乳化沥青符合标准要求。

表3 SBS改性乳化沥青及复合改性乳化沥青的性能指标

Table 3 The performance indexes of SBS modified asphalt emulsion and compound modified asphalt emulsion

类别	颗粒电荷	25℃下恩氏粘度	1.18 mm筛上剩余量 /%	5d贮存稳定性 /%	水泥混合性 /%	蒸发残留物			
						针入度 /mm	三氯乙烷中溶解度 /%	5℃下延度 /cm	环球法测软化点 /℃
指标要求	+	5~15	<0.1	<5.0	<1.0	5.80~6.30	>97	≥20	≥46.5
SBS改性乳化沥青	+	10	0.03	1.6	0.05	6.90	98.6	26.5	67.0
复合改性乳化沥青	+	13	0.06	1.9	0.06	6.35	98.1	39	68.0

3 结论

a) 通过选择丁苯胶乳种类, 可制备乳化效果较好的复合改性乳化沥青;

b) 丁苯胶乳用量及胶乳粒径大小是影响改性乳化沥青性能的重要因素, 丁苯胶乳的加入使得复合改性乳化沥青的恩氏黏度、稳定度、软化点、针入度均有所改善, 当丁苯胶乳的质量分数大于6%时, 延度改变很大, 且最佳胶乳粒径范围为280~320 nm。

c) 在选取的试验条件下, 制备的复合改性乳化沥青性能优于普通改性乳化沥青性能, 且复合改性乳化沥青在5℃时的延度大大提高, 低温性能得到改善, 满足严寒地区的使用要求。

参考文献:

- [1] 虞文景. 改性沥青现状及发展前景[J]. 交通世界, 2004(5): 38-40.
Yu Wenjing. Status and Prospect of Modified Asphalt[J]. Transport World, 2004(5): 38-40.
- [2] 颜鑫, 郭静. SBS改性乳化沥青的性能分析[J]. 交通标准化, 2009(9): 97-100.
Yan Xin, Guo Jing. The Analysis of SBS Modified Asphalt Emulsion[J]. Communications Standardization, 2009(9): 97-100.
- [3] 张争奇, 张登良, 杨尚荣. 改性沥青机理研究[J]. 西安公路交通大学学报, 1998, 18(4): 21-25.
Zhang Zhengqi, Zhang Dengliang, Yang Shangrong. The

- Study on Modified Asphalt Mechanism[J]. Journal of Xi'an Highway University, 1998, 18(4): 21-25.
- [4] 陈宪宏, 孙立夫. SBR改性乳化沥青的研究[J]. 湖南科技学院学报, 2007, 28(4): 110-113.
Chen Xianhong, Sun Lifu. Study of SBR Modified Asphalt Emulsion[J]. Journal of Hunan University of Science and Engineering, 2007, 28(4): 110-113.
- [5] 卢久富, 刘冬, 李福宾, 等. 改性乳化沥青的研制及其储存稳定性考察[J]. 石油炼制与化工, 2007, 38(3): 16-18.
Lu Jiufu, Liu Dong, Li Fubing, et al. The Develop of Modified Asphalt Emulsion and the Study on Its Storage Stability[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2007, 38(3): 16-18.
- [6] 温贵安, 张勇, 张隐西. 丁苯橡胶改性沥青的高性能化和稳定化[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(5): 296-300.
Wen Gui'an, Zhang Yong, Zhang Yinxi. High Performance and Stabilization of Styrene Butadiene Rubber Modified Asphalts with Reactive Blending[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2003, 26(5): 296-300.
- [7] 段海婷, 王正祥, 阙永生, 等. 水性苯丙微乳液制备工艺及其性能研究[J]. 湖南工业大学学报, 2008, 22(6): 28-30.
Duan Haiting, Wang Zhengxiang, Que Yongsheng, et al. Study on Preparation and Its Properties of Water-Based Styrene-Acryl Ate Micro Emulsion[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2008, 22(6): 28-30.

(责任编辑: 廖友媛)