

SBS 改性沥青的阶段性老化特征与机理

祁文洋, 李立寒, 张明杰, 杨 昆

(同济大学 道路与交通工程教育部重点实验室, 上海 201804)

摘要: 采用荧光显微镜、红外光谱和凝胶色谱等微观试验, 分析苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)改性沥青老化过程中的微观相态结构、沥青相的吸氧程度及分子尺寸构成的变化情况。试验与分析结果表明, SBS改性沥青存在着2个明显的老化阶段: 第1阶段, 沥青吸氧速率较低、小分子比例基本不变, SBS颗粒尺寸逐渐减小并最终发生凝聚、离析, 导致SBS改性沥青的韧性逐渐下降, 直至完全丧失; 第2阶段, 沥青吸氧速率显著增大、小分子比例减少, 由于SBS降解后苯乙烯仍起到改性作用, 使沥青稠度增大, 从而沥青软化点呈上升趋势。

关键词: 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)改性沥青; 老化过程; 阶段性机理; 微观分析

中图分类号: U416.217

文献标志码: A

Characteristics and Mechanism of SBS Modified Asphalt's Phased Aging

QI Wenyang, LI Lihan, ZHANG Mingjie, YANG Kun

(Key Laboratory of Road and Traffic Engineering of the Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Microscopic tests, e. g. fluorescence microscopy, infrared spectroscopy and gel chromatography were used to analyze the changes of micro phase structure, oxygen inhalation level of asphalt phase and molecular size makeup during aging phase of styrene-butadiene-styrene block copolymers(SBS) modified asphalt. Test and analysis results show that the aging of the SBS modified asphalt has two distinct aging phases. In the first aging phase, the oxygen inhalation rate of asphalt was low; the proportion of small molecules almost remains the same; the SBS particles gradually decrease in size and eventually agglomerate and segregate. In this phase, the toughness of the SBS modified asphalt gradually reduces until complete loss. In the second aging phase, the oxygen inhalation rate of asphalt significantly increases and the proportion of small molecules reduces. In this phase, as styrene still plays the role of modification after SBS's degradation, asphalt's consistency increases while its

softening point tends to rise.

Key words: styrene-butadiene-styrene block copolymers (SBS) modified asphalt; aging process; stage characteristics; macro analysis

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)改性沥青具有优良的性能, 目前已广泛用于道路工程建设中。然而, SBS改性沥青在路面长期使用过程中由于自然环境的作用会发生老化, 从而引发路面的损坏。老化后的SBS改性沥青仍具有一定的价值, 可进行再生利用。明确SBS改性沥青的老化特征与机理是对其进行再生设计的前提。

目前关于SBS改性沥青老化行为和机理的研究认为, SBS改性沥青的老化主要发生的是氧化反应^[1-2], 其老化机理为: 沥青相吸氧老化、SBS降解^[3-5]。在老化过程中, SBS改性沥青的针入度、延度降低, 软化点先降低后增加^[6]。然而, 对于SBS改性沥青各项性能在不同老化程度范围内表现出的变化特征与机理还有待进一步研究。因此, 有必要深入分析SBS改性沥青在老化过程中各性能指标与微观构成的变化情况, 以期老化SBS改性沥青的老化程度分级、再生混合料设计提供参考。

本文采用不同时间程的室内薄膜烘箱试验(TFOT)模拟沥青的老化过程。对不同老化时间的SBS改性沥青进行常规试验、测力延度试验, 分析SBS改性沥青的各项性能随老化时间增加的变化规律。对不同老化程度的SBS改性沥青进行荧光显微镜观测, 分析SBS改性沥青的微观相态结构随老化时间增加的改变情况。对不同老化时间的基质沥青、SBS改性沥青进行红外光谱试验、凝胶色谱试验, 分析SBS改性沥青中沥青相的吸氧情况及分子尺寸随老化时间增加的变化特点, 并与基质沥青进行对比。

1 试验材料与试验设计

1.1 试验材料

试验用基质沥青为中石化 A-70 号;试验用 SBS 改性沥青是由 A-70 号分别与 4303 星型 SBS、791H 线型 SBS 配制. 基质沥青及 SBS 的技术指标分别见表 1 和 2.

表 1 基质沥青性能指标

Tab.1 Performance indicators of base asphalt		
针入度/(0.1 mm)	软化点/℃	延度(15℃)/cm
66.8	43.8	>100

表 2 SBS 的质量指标

Tab.2 Performance indicators of SBS				
SBS 类型	300%定向应力/MPa	拉伸强度/MPa	拉伸伸长率/%	永久变形/%
4303	3	13.9	698	12
791H	2	15.0	700	40

SBS 改性沥青制备方法为:将基质沥青加热,启用高速剪切机并加入 SBS,在 170~180℃、剪切机转速 3 000~4 000 r·min⁻¹ 条件下剪切 40 min. 剪切完成之后,使用螺旋桨搅拌机搅拌 20 min,得到 SBS 改性沥青样品. SBS 的掺量(质量分数,下同)为 5%.

1.2 试验设计

采用室内薄膜烘箱试验模拟沥青的老化过程,设定老化时间为 0、5、10、15、24、48 h,老化试验温度为 163℃.

按照我国现行技术规程^[7],对不同老化时间的星型及线型 SBS 改性沥青进行针入度、软化点和延度(10℃)等常规试验以及测力延度试验(10℃). 测力延度试验在沥青延度试验机上进行,试件的拉伸速率为 5 cm·min⁻¹,根据测试获取的 SBS 改性沥青测力延度试验曲线可计算得到沥青韧性^[8].

对不同老化时间的星型及线型 SBS 改性沥青进行荧光显微镜观测,对不同老化时间的基质沥青、星型及线型 SBS 改性沥青进行红外光谱和凝胶色谱试验.

采用 OLYMPUS 落射荧光显微镜观测 SBS 在沥青相中的分布形态特征,其目镜放大倍数为 10,物镜的放大倍数选择 40.

红外光谱试验采用傅里叶变换衰减全反射红外光谱仪 (FTIR-ATR),型号为德国 BRUKER-TENSOR27,分辨率设置为 4 cm⁻¹、扫描次数设置为 32 次、测试范围设置为 4 000~600 cm⁻¹. 采用基

线法量测沥青在波数 1 700、1 600 cm⁻¹ 处的吸光度,并计算两者的比值(a_{1700}/a_{1600}). 该比值表征沥青的吸氧程度,吸氧程度越大表明沥青热老化程度越深^[9].

凝胶色谱试验采用凝胶渗透色谱仪(GPC),型号为美国 WATERS2414,色谱柱共 3 根,检测器为紫外吸收光谱检测器,流动相使用四氢呋喃,流速为 1.0 mL·min⁻¹,试样溶液质量浓度为 3.5 mg·mL⁻¹,进样量为 100 μL.

基质沥青、SBS 改性沥青凝胶色谱曲线见图 1. 图 1 中纵坐标为检测信号,横坐标为洗脱时间,检测信号越高表明被检物浓度越大,洗脱时间越短表明被检物分子尺寸越大. 由于 SBS 在沥青中为物理溶解,在进行洗脱时,SBS 与沥青相可分离,洗脱时间 14.4~15.3 min 检测物为 SBS,洗脱时间 15.3~27.0 min 检测物为沥青相.

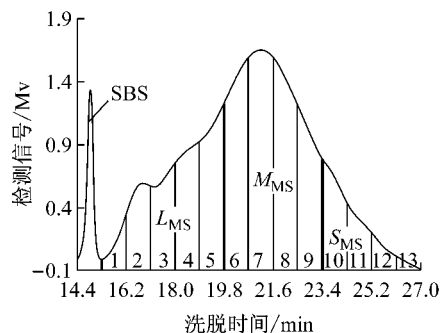


图 1 各尺寸分子曲线段划分示意图

Fig.1 Illustration of 13 slices, 3 parts in Gel Permeation Chromatography profiles

沥青相凝胶色谱曲线按分子尺寸可划分为 3 段:大分子曲线段、中分子曲线段、小分子曲线段,将大、中、小分子曲线段下方所包围面积与总面积的百分比分别定义为 L_{MS} 、 M_{MS} 、 S_{MS} ,用以表征沥青质、胶质、轻质组分的大致含量. 各分子曲线段的划分方法如下^[10-11]:先将沥青相凝胶色谱曲线等分为 13 段,然后确定各尺寸分子曲线段. 开始的 5 段为大分子段,中间的 4 段为中分子段,最后的 4 段为小分子段. 划分示意图见图 1.

2 试验结果与分析

2.1 SBS 改性沥青性能的变化规律

SBS 改性沥青的常规性能指标、韧性指标与老化时间的关系见图 2. 分析图 2 可知,在 SBS 改性沥青的老化初期,SBS 改性沥青的针入度、软化点、延度及韧性指标均随着老化时间的增加呈降低趋势,

且降低幅度较大;当老化时间约为 24 h 时,沥青的韧性降低至零,软化点开始呈增大趋势,针入度、延度的降低速率减小;老化时间达 48 h 时,延度小于 1 cm,其试件接近于发生脆断. 这些变化表明,以老化时间 24 h 为界,SBS 改性沥青性能的老化程度存在一定差异.

2.2 SBS 改性沥青的微观相态结构

2 种 SBS 改性沥青的微观相态结构观测结果见图 3 和 4. 由图 3 和 4 可见,改性剂星型 SBS、线型 SBS 在沥青相中分别呈条形颗粒和球形颗粒状态,随着老化时间的增加,SBS 颗粒尺寸呈减小趋势. 使用微标尺和 Image-Pro Plus 软件^[12]量测图中 SBS 的颗粒尺寸,结果表明:未老化时,SBS 颗粒的最大尺寸约为 6 μm ;老化 15 h 后,最大颗粒尺寸均小于 1 μm ;老化时间至 24 h 左右时,SBS 颗粒发生凝聚,并表现出离析特征,这是由于老化使得 SBS 在沥青中的溶解、分散性变差;老化时间达 48 h 时,SBS 颗粒已基本消失. 老化过程中,2 种 SBS 改性剂在沥青

相中的表现相同.

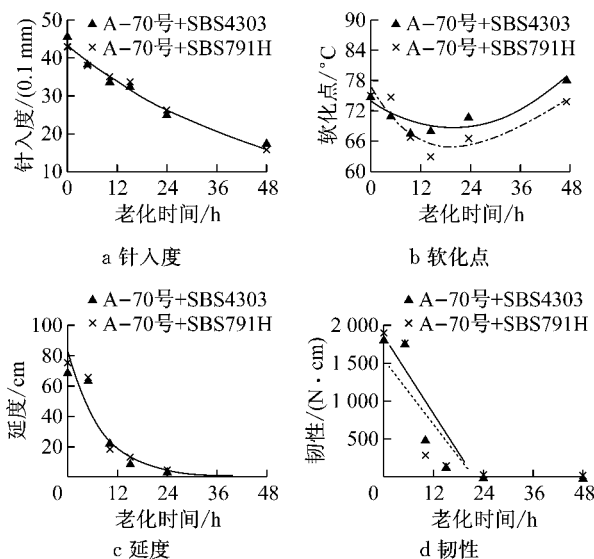


图 2 SBS 改性沥青的各性能指标与老化时间的关系

Fig. 2 Relationship between performance indicators of SBS modified asphalt and aging time

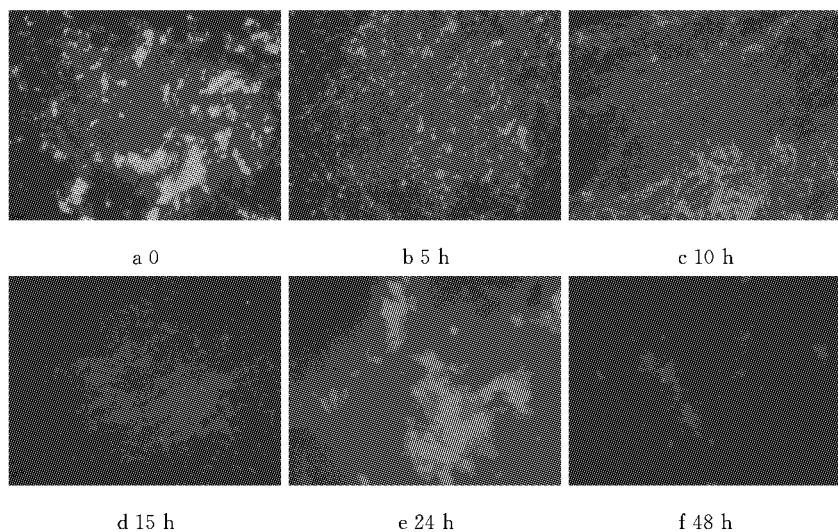


图 3 不同老化时间星型 SBS 改性沥青的微观相态结构图

Fig. 3 Microscopic phase structure of star SBS modified asphalt at different aging times

2.3 沥青相的吸氧程度

图 5 所示为不同老化时间基质沥青、SBS 改性沥青的 a_{1700}/a_{1600} 计算结果. 分析图 5 可以看出,未老化时 SBS 改性沥青与基质沥青的 a_{1700}/a_{1600} 较为接近,随着老化时间的增加,基质沥青、SBS 改性沥青的 a_{1700}/a_{1600} 均呈增大趋势,表明两者均发生持续的吸氧.

由图 5 还可见,在老化时间为 0~24 h 范围内,SBS 改性沥青的 a_{1700}/a_{1600} 由 0.113 左右增大至 0.273,增幅为 142%;基质沥青的 a_{1700}/a_{1600} 由 0.101 增大至 0.437,增幅为 333%,这表明 SBS 改性沥青

的吸氧程度低于基质沥青. 而当老化时间超过 24 h,吸氧情况则趋于相反.

2.4 沥青相的分子尺寸变化情况

2.4.1 凝胶色谱曲线特征

不同老化时间基质沥青、SBS 改性沥青的凝胶色谱试验曲线测试结果见图 6. 分析图 6 可知,老化后基质沥青曲线向左偏移(大分子方向),SBS 改性沥青中沥青相的曲线向左偏移,SBS 曲线峰值降低. 这表明,老化后基质沥青中各类分子的尺寸均增大,老化后 SBS 改性沥青中沥青相的各类分子尺寸均增大,SBS 浓度降低.

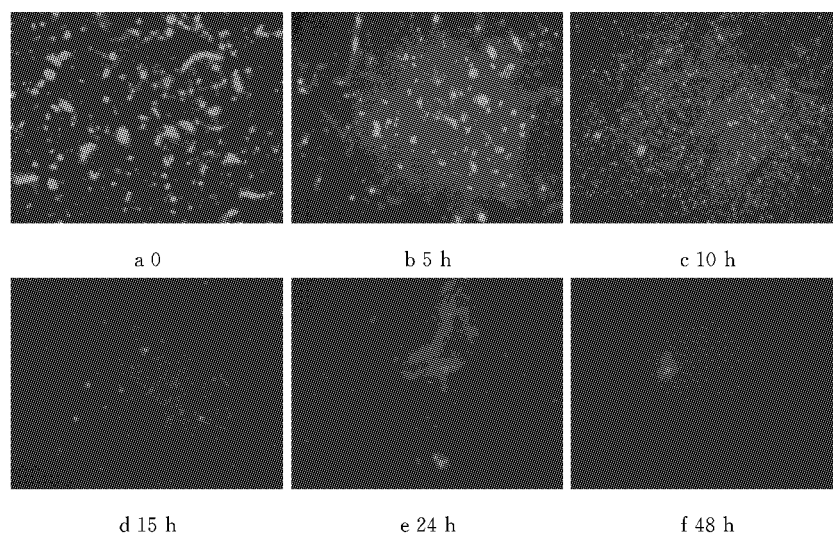
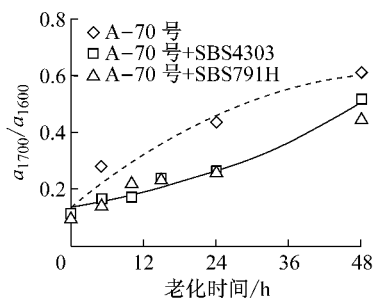


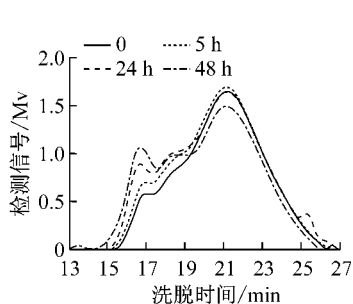
图 4 不同老化时间线型 SBS 改性沥青的微观相态结构图

Fig. 4 Microscopic phase structure of line SBS modified asphalt at different aging times

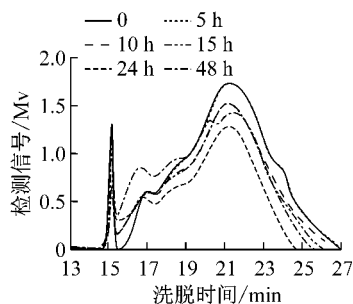
图 5 a_{1700}/a_{1600} 与老化时间的关系Fig. 5 Relationship between a_{1700}/a_{1600} and aging time

2.4.2 各尺寸分子的比例

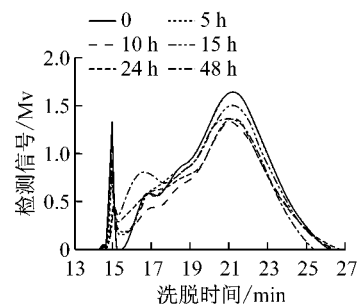
图 7 所示为基质沥青、SBS 改性沥青的大分子段 L_{MS} 、中分子段 M_{MS} 、小分子段 S_{MS} 与老化时间的关系。分析图 7 可以看出,随着老化时间的增加,基质沥青的 L_{MS} 先增大、老化 24 h 时开始趋于不变, M_{MS} 先减小、老化 24 h 时开始趋于不变, S_{MS} 变化不明显;SBS 改性沥青的 L_{MS} 增大, M_{MS} 减小, S_{MS} 先是趋于不变、老化 24 h 时开始减小。当 SBS 改性沥青的 S_{MS} 开始减小时,其 L_{MS} 、 M_{MS} 、 S_{MS} 分别为 35%、52%、13% 左右。



a A-70 号



b A-70 号+SBS4303



c A-70 号+SBS791H

图 6 不同老化时间沥青的凝胶色谱谱图

Fig. 6 Gel Permeation Chromatography spectrogram of asphalt at different aging times

2.5 综合分析

综上,基于微观与宏观分析结果,SBS 改性沥青的热老化不仅包含着沥青相的吸氧老化、组分迁移,还伴随着 SBS 改性剂的聚凝、丁二烯的裂解和苯乙烯的硬化。根据老化特征,可以将 SBS 改性沥青的老化过程分为 2 个阶段。

在老化的第 1 阶段,由于 SBS 改性剂溶胀时吸附了沥青相中的部分轻质组分,从而减缓沥青相老

化时的吸氧老化程度^[13],表现为 SBS 改性沥青吸氧速率低于基质沥青,小分子比例变化不明显及 SBS 颗粒的减小。伴随着丁二烯的裂解,SBS 改性沥青的延度、软化点和韧性不断降低。当 SBS 中的丁二烯基本裂解后,SBS 改性沥青的韧性将不复存在,软化点降至最小,延度处于较低水平。在老化的第 2 阶段,由于降解后苯乙烯作为硬段留在沥青中提高了沥青的稠度,以及沥青相的持续吸氧,从而使得沥青相大

分子比例明显增加、中分子及小分子比例减少,致使 SBS 改性沥青的软化点逐渐升高、延度继续降低。

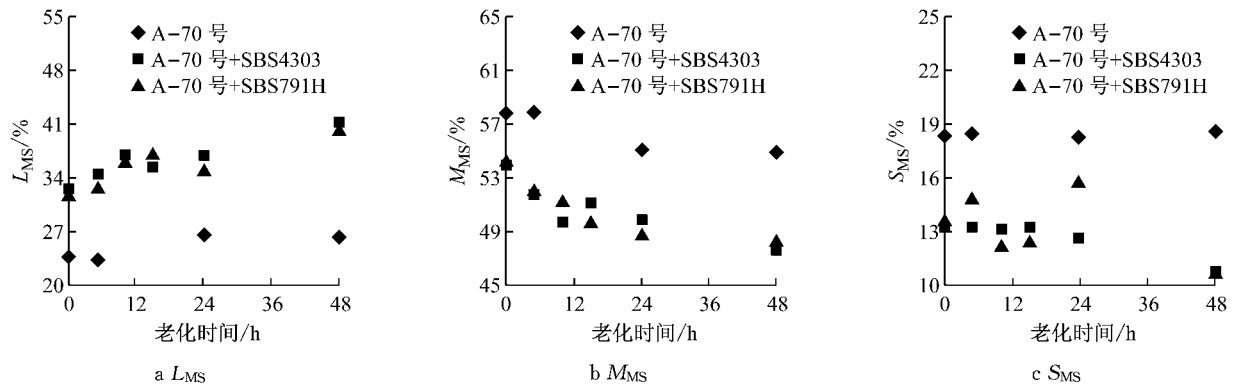


图7 沥青的各尺寸分子比例与老化时间的关系

Fig.7 Relationship between asphalt molecular size and aging time

3 结论

(1) SBS 改性沥青老化开始阶段,SBS 中丁二烯裂解,沥青韧性下降直至完全丧失;随着老化程度的进一步增加,由于 SBS 中苯乙烯链段存在于沥青中,起到增大沥青稠度的作用,沥青软化点提高。

(2) 依据 SBS 改性沥青各性能指标、微观结构随老化时间而变化的特征,可将其老化程度分为 2 个阶段,分界处的特征为:SBS 在沥青相中的分布呈凝聚、离析状态,沥青中大分子比例增加 12.4%、中分子比例降低 8%、小分子比例开始呈下降趋势,沥青吸氧速率较高、吸氧程度(a_{1700}/a_{1600})约为 0.273;沥青韧性为零、软化点开始呈上升趋势,沥青延度试件趋于发生脆断,沥青针入度降低的速率较小。

参考文献:

- [1] Daranga C. Characterization of aged polymer modified asphalt cements for recycling purposes [D]. Iasi: Gheorghe Asachi Technical University, 2005.
- [2] GAO Ying, GU Fan, ZHAO Yongli. Thermal oxidative aging characterization of SBS modified asphalt[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Material Science Edition, 2013, 28 (1): 88.
- [3] 范庆国. SBS 改性沥青老化及再生规律研究[D]. 南京: 东南大学, 2010.
FAN Qingguo. Research on the behaviour of aging and regeneration of SBS modified asphalt[D]. Nanjing: Southeast University, 2010.
- [4] 赵永利, 顾凡, 黄晓明. 基于 FTIR 的 SBS 改性沥青老化特性分析[J]. 建筑材料学报, 2011, 14(5): 620.
ZHAO Yongli, GU Fan, HUANG Xiaoming. Analysis on SBS modified asphalt aging characterization based on Fourier Transform Infrared Spectroscopy [J]. Journal of Building Materials, 2011, 14(5): 620.
- [5] 王仕峰, 张玉军, 王迪珍, 等. SBS 改性沥青的老化行为[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(5): 301.
WANG Shifeng, ZHANG Yujun, WANG Dizhen, *et al.* Aging behavior of SBS modified asphalts [J]. China Synthetic Rubber Industry, 2003, 26(5): 301.
- [6] 丛艳丽. SBS 改性沥青老化规律研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2011.
CONG Yanli. Research on the aging behaviour of SBS modified asphalt [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2011.
- [7] 交通部公路科学研究所. JTJ 052—2000 公路工程沥青及沥青混合料试验规程[S]. 北京: 人民交通出版社, 2000.
Research Institute of Highway of the Ministry of Transport. JTJ 052—2000 Standard test methods of bitumen and bituminous mixtures for highway engineering [S]. Beijing: China Communications Press, 2000.
- [8] 祁文洋, 李立寒, 汪于凯. 基于测力延度试验的 SBS 改性沥青老化特征评价指标[J]. 建筑材料学报, 2014, 17(3): 543.
QI Wenyang, LI Lihan, WANG Yukai. Evaluation index of aging property of SBS modified asphalt based on force-ductility test [J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(3): 543.
- [9] 王宗贤, 阙国和, 梁文杰. 用微波和红外光谱研究沥青的热老化性质[J]. 石油沥青, 1992(2): 1.
WANG Zongxian, QUE Guohe, LIANG Wenjie. Research of the thermal ageing property of asphalt by microwave and Fourier Transform Infrared Spectroscopy [J]. Petroleum Asphalt, 1992 (2): 1.
- [10] Kwang W K, James L B, Je S P. Methodology for defining LMS portion in asphalt chromatogram [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 1995, 7(1): 31.
- [11] Kwang W K, Kyongae K, Young S D, *et al.* Estimation of RAP's binder viscosity using GPC without binder recovery [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2006, 18(4): 561.
- [12] 陈峰. 基质沥青和 SBS 改性沥青老化行为与机理研究[D]. 西安: 长安大学, 2012.
CHEN Feng. Aging behavior and mechanism of base asphalt and SBS modified asphalt [D]. Xi'an: Chang'an University, 2012.
- [13] 顾凡. SBS 改性沥青老化特性评价[D]. 南京: 东南大学, 2010.
GU Fan. Characterization of aged SBS polymer modified [D]. Nanjing: Southeast University, 2010.