

文章编号:1671-8879(2009)01-0001-05

SBS 改性沥青老化后的动态力学性能

陈华鑫,周 燕,王秉纲

(长安大学 特殊地区公路工程教育部重点实验室,陕西 西安 710064)

摘 要:为了研究老化对苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)改性沥青动态力学性能的影响,通过 1 种基质沥青和 4 种 SBS 改性沥青的常规试验和动态剪切流变试验(DSR),分析比较了原样沥青、旋转薄膜烘箱(RTFO)老化沥青和压力老化(PAV)沥青的试验结果。研究表明:常规试验难以反映改性和非改性沥青老化后性能的差异;DSR 试验则可准确地描述老化作用对改性沥青性能的影响。通过傅立叶转换红外光谱(FTIR)试验和胶凝渗透色谱法(GPC)试验分析了 SBS 改性沥青的老化机理,表明 SBS 改性沥青的老化是由基质沥青的氧化硬化和 SBS 老化降解共同作用的结果,且 DSR 试验更能揭示聚合物改性沥青的老化特点。

关键词:道路工程;SBS 改性沥青;旋转薄膜烘箱老化;压力老化;动态力学性能;试验;傅立叶转换红外光谱;胶凝渗透色谱法

中图分类号:U414.1 **文献标志码:**A

Dynamic mechanics performance of aged SBS modified-asphalt

CHEN Hua-xin, ZHOU Yan, WANG Bing-gang

(Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education,
Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China)

Abstract: Through the traditional test and dynamic-shear-rheometer (DSR) test of one base asphalt and four Styrene-Butadiene-Styrene (SBS) modified asphalts, the test results of original, the rolling-thin-film-oven (RTFO) aged and the pressure-aging-vessel (PAV) aged asphalt samples were discussed comparatively to discuss the aging influence of the dynamic mechanics performance of SBS modified asphalts. The results show that the traditional tests can't reflect the difference of the aging influence between the base asphalt and modified asphalt, but the DSR tests can accurately describe the aging influence of modified asphalt. The results of Fourier-transform-infra-red-spectroscopy(FTIR) and gel-permeation-chromatography (GPC) tests indicate the aging mechanism, which SBS modified asphalt aging is due to oxidation and hardening of base asphalt and degradation of SBS, and the DSR tests can reveal the aging characteristic of polymer modified asphalt. 3 tabs, 13 figs, 8 refs.

Key words: road engineering; SBS modified asphalt; rolling-thin-film-oven (RTFO) aging; pressure-aging-vessel (PAV) aging; dynamic mechanics performance; test; Fourier-transform-infrared spectroscopy(FTIR); gel-permeation-chromatography (GPC)

收稿日期:2008-02-15

基金项目:国家西部交通建设科技项目(2008 318 812 10)

作者简介:陈华鑫(1973-),男,安徽太湖人,副教授,工学博士,普渡大学博士后,E-mail:chx@gl.chd.edu.cn.

0 引言

以往的研究偏重于基质沥青在室内短期与长期老化后化学与流变性质的改变,认识是比较清楚的,而对聚合物改性沥青的研究明显不足^[1 2]。为了揭示聚合物改性沥青的流变特性,采用何种试验方法来表征聚合物改性沥青短期与长期老化后流变性质的变化就显得非常重要。由于基质沥青与聚合物改性沥青在老化中表现出的流变特性不同,若老化后其性能测试方法不同,则得出的老化变化特点就会相差比较大,这与两类沥青的老化机理的不同密切相关。本文通过常规试验和动态剪切流变试验(DSR),揭示了基质沥青和聚合物改性沥青在短期与长期老化后流变性能的变化,通过基质沥青和SBS改性沥青的机理分析,表明采用DSR试验更能反映聚合物改性沥青的老化特性。

1 SBS 改性沥青的老化

1.1 常规试验比较

众所周知,基质沥青老化后,其组分变化表现为芳香分减少,胶质和沥青质增加,而饱和分保持相对稳定,这样基质沥青老化后会变硬、延展性下降,即老化后基质沥青的针入度减小、软化点升高、延度降低,如表1所示。

表1 各改性沥青老化指数结果 %

种类	25℃针入度比	软化点比	5℃延度比
基质沥青	63.80	1.071	
+5%4303	82.22	1.016	0.884
+5%411	81.25	0.975	0.399
+5%503	86.96	1.067	0.362
+5%1192	87.50	1.206	0.444

注: +5%4303 表示基质沥青加 5%(质量分数)的 4303SBS 改性剂,其他以此类推。

为了比较改性沥青与基质沥青老化后常规试验指标的变化差异性,分别对各改性沥青老化前后的针入度、软化点和延度进行测试,如表1所示。结果表明,各改性沥青的老化指标与基质沥青的变化相似,老化作用对基质沥青和SBS改性沥青的流变性能的影响基本相同。软化点老化后出现降低的情况,表明老化作用对SBS改性沥青流变性能的影响可能与基质沥青的影响有所不同,而常规试验却难以区分改性与非改性沥青老化性能的差异性。

1.2 动态力学试验比较

鉴于常规试验不能比较改性沥青和基质沥青老化后的差异性,研究中采用DSR试验对1种基质沥

青、4种改性沥青老化前后的动态流变特性进行测试,得出其复数模量 G^* 和相位角 δ ,结果如表2和表3所示(其中,原样表示未老化),并绘制各自的动力学特性温度谱和 $G^*-\delta$ 关系曲线,如图1~图10所示(见下页)。

表2 镇海系列改性沥青在各种温度下的 G^* 值 kPa

温度 / ℃	状态	基质 沥青	+ 3%4303	+ 5%4303	+ 7%4303	+ 9%4303
52	原样	6.64	14.09	16.35	23.33	25.34
	RTFO	13.38	25.11	20.70	34.70	34.02
	PAV	13.05	217.00	152.50	171.70	132.50
58	原样	2.06	6.33	8.01	11.90	14.38
	RTFO	5.28	11.50	9.95	17.86	21.00
	PAV	5.10	100.80	75.31	108.00	91.42
64	原样	0.91	2.84	4.07	6.71	7.94
	RTFO	2.12	5.15	4.74	9.19	12.06
	PAV	2.04	45.17	36.92	59.52	63.85
70	原样	0.51	1.32	2.21	3.94	4.62
	RTFO	0.91	2.18	2.38	4.82	6.50
	PAV	0.88	20.41	18.53	31.23	43.49
76	原样	0.21	0.66	1.35	2.01	3.13
	RTFO	0.42	1.61	1.22	2.64	3.61
	PAV	0.41	9.42	9.54	16.39	27.81
82	原样	0.12	0.37	0.88	1.26	2.45
	RTFO	0.21	1.03	0.68	1.58	2.24
	PAV	0.21	4.46	5.10	9.13	15.89

表3 镇海系列改性沥青在各种温度下的 δ 值 (°)

温度 / ℃	状态	基质 沥青	+ 3%4303	+ 5%4303	+ 7%4303	+ 9%4303
52	原样	85.9	73.0	67.0	61.7	49.7
	RTFO	82.9	70.1	69.5	59.7	48.1
	PAV	83.4	60.3	57.2	49.0	42.9
58	原样	87.8	76.3	66.6	63.0	52.9
	RTFO	85.1	72.4	71.2	60.6	49.3
	PAV	85.4	63.0	58.5	52.7	43.6
64	原样	88.5	79.0	65.3	65.1	52.4
	RTFO	86.2	76.9	73.5	62.7	53.2
	PAV	86.8	65.3	59.8	55.7	44.8
70	原样	88.5	79.9	62.5	62.4	46.9
	RTFO	87.8	81.0	75.3	64.1	56.6
	PAV	87.8	67.6	61.4	57.8	46.8
76	原样	88.7	79.1	58.7	58.7	39.7
	RTFO	88.5	82.1	75.6	63.9	57.3
	PAV	88.4	70.4	63.4	59.5	49.4
82	原样	88.1	77.4	53.1	54.6	33.5
	RTFO	88.5	82.7	73.6	61.3	55.0
	PAV	88.4	74.1	65.7	63.6	52.8

图 1 为基质沥青的 DSR 试验结果 G^* 和 δ 随温度、老化状态变化的温度谱图,表明基质沥青老化后 G^* 持续增加,且压力老化(PAV) 后沥青的 G^* 大于旋转薄膜烘箱(RTFO) 老化者;相位角则表现为老化后有规律地减小。老化后沥青的相位角呈现连续减小的趋势,表明沥青的弹性增强,但老化后沥青变硬,其复数模量增加,这两种作用的不平衡性,造成了图 2 所示在给定的 G^* 下, δ 呈现出急剧减小的趋势。

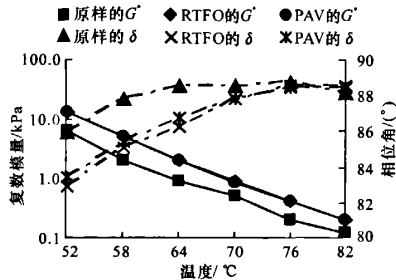


图 1 基质沥青动态力学特性温度谱图

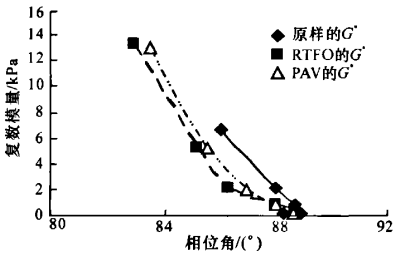


图 2 基质沥青 G^* - δ 关系曲线

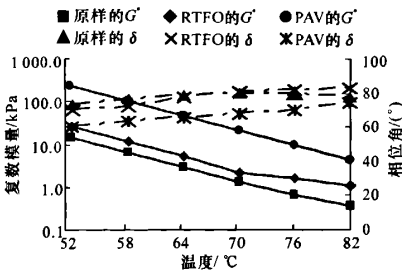


图 3 镇海沥青+3%4303 动态力学性能温度谱图

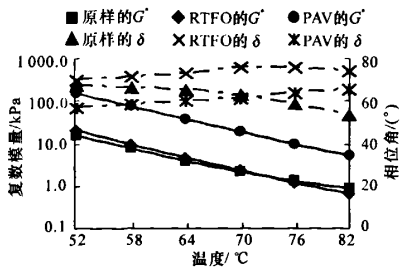


图 4 镇海沥青+5%4303 动态力学性能温度谱图

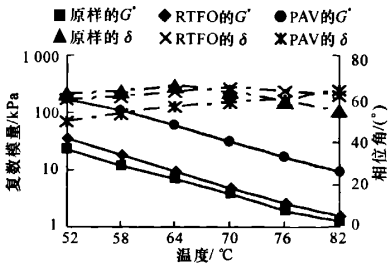


图 5 镇海沥青+7%4303 动态力学性能温度谱图

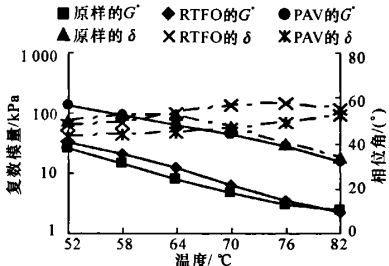


图 6 镇海沥青+9%4303 动态力学性能温度谱图

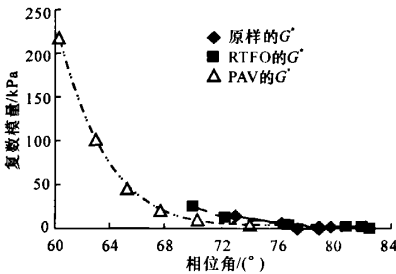


图 7 镇海沥青+3%4303 G^* - δ 关系曲线

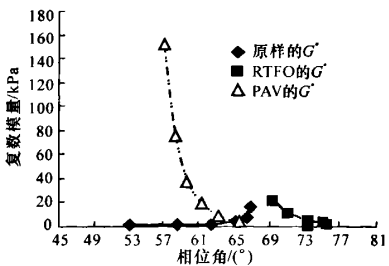
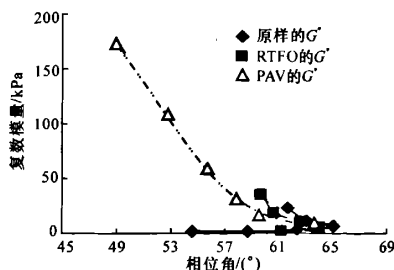
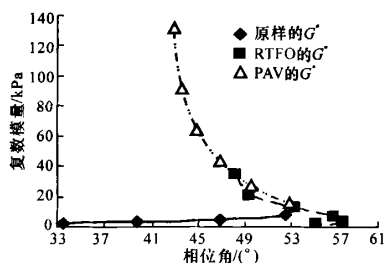


图 8 镇海沥青+5%4303 G^* - δ 关系曲线

改性沥青老化后动态力学性能影响如何,Airey 等人对富沥青相(低剂量改性沥青)与富聚合物相(高剂量改性沥青)的两种改性沥青 RTFO 老化前后的动力学性能进行了分析^[35],结果表明:在其温度谱试验中,富沥青相的硬化表现为试验温度范围内老化后的 G^* 增加;富聚合物相除 G^* 在低温时略微降低、高温时略微升高外,无明显变化;富沥青相在温度域范围相位角呈现有规律的减少。基于此,Airey 等人假定,沥青相在改性沥青与基质沥青

图9 镇海沥青+7%4303 G' - δ 关系曲线图10 镇海沥青+9%4303 G' - δ 关系曲线

中以相同的方式老化,而且由于改性沥青中聚合物部分受到热氧化作用,使其重新组成较小的颗粒,聚合物的亚结构将发生改变,这就导致了聚合物改性沥青老化后显示出更多的流动性。为了进一步比较不同剂量下 SBS 改性沥青的老化特性,本文对 4 种改性沥青进行研究,结果分别如图 3~图 10 所示。

图 3 为 +3%4303SBS 改性剂的改性沥青的动态力学温度谱试验结果,从图 3 中可见,RTFO 老化后 G' 增大,而相位角 δ 在低温时略低于原样沥青(未老化沥青),反之,高温时却略高于原样沥青;图 7 的 G' - δ 关系曲线也表明,在相同的 G' 下,老化后的相位角低于原样沥青。在压力老化后,3%改性剂量的改性沥青均表现出 G' 增加而相位角减小,这一变化趋势与基质沥青基本类似,表明在较低改性剂量下,改性沥青是富沥青相的,SBS 尚未形成网络结构,其性能主要以基质沥青性能为主,老化规律也类似于基质沥青。

在 5%改性剂剂量下,由于 SBS 在沥青中已形成了网络结构,SBS 分散相逐渐向 SBS 连续相过渡,此时 SBS 的作用对改性沥青性能影响十分明显。如图 4 所示,5%剂量的改性沥青与低改性剂剂量的改性沥青相比,老化后沥青的相位角在一定温度后反而大于原样沥青,这验证了 Airey 等人的假定,即老化后部分 SBS 可能产生了“软化”,重新组成小分子,增强了沥青的粘性,但这种粘性要到一定的温度后才能表现出来。对于 7%改性剂剂量和 9%改性剂剂量的改性沥青也有类似的结果。

从图 8~图 10 还可以看出,在任意相同的 G' 下,PAV 试样的相位角最小。这表明改性沥青压力老化后硬化最严重;而 RTFO 试样在高改性剂剂量(>5%)、高温域内,或 G' 小于 10 kPa,相位角反而大于原样沥青。这表明在更高的温度下 SBS 链段变得更舒展的同时,由于 RTFO 老化后 SBS 部分链段被裂解成小分子,从而增强了沥青的粘性,但这种作用在较低温度下不易被察觉,而原样沥青老化后相位角基本上一直减小。这一变化趋势进一步证实了有关聚合物亚结构在老化后分解成较小的共聚物结构的推断。

2 SBS 改性沥青老化特性的化学机理

早期美国公路战略研究计划(SHRP)认为,沥青的老化主要是以氧化为主,而且主要是由于氧与羰基、亚砷等化学官能团结合实现的。这种氧化组分的变化可以通过红外光谱试验分析得到^[6]。为了弄清沥青的老化机理,用 Perkin Elmer 1700FTIR (红外光谱仪)测得基质沥青老化前后的 FTIR 试验结果,如图 11 所示。由芳香族的组分含量的转变可以反映沥青老化的强弱,因此可以用 $1698\text{ cm}^{-1}/1600\text{ cm}^{-1}$ 之比来表征。在原样沥青和 RTFO 老化沥青 1698 、 1600 cm^{-1} 处没有明显峰值,而压力老化后生成的羰基、酮、酯类等含氧组分较多,显示压力老化后 1698 cm^{-1} 组分最多,即老化最彻底,由此验证了上述沥青老化的结论。

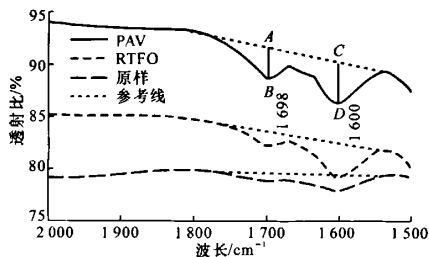


图11 基质沥青老化前后 FTIR 的试验结果比较

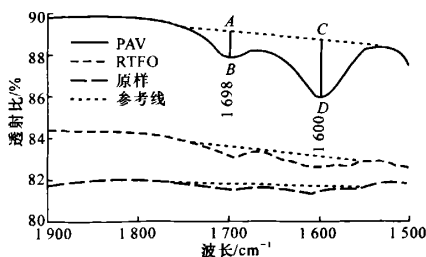


图12 改性沥青老化前后 FTIR 的试验结果比较

为了分析 SBS 改性沥青老化的特性,同样对改性沥青老化前后的 FTIR 结果进行比较,如图 12 所

示。结果表明, $1\,698\text{ cm}^{-1}/1\,600\text{ cm}^{-1}$ 之比由原样沥青、RTFO 沥青的 0.50、0.53 增至压力老化的 0.77 左右。由于聚丁二烯上的 $\text{C}=\text{C}$ 双键极易与氧结合(特别是在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上高温下),使沥青中的羰基组分增多,从而在改性沥青中 $1\,689\text{ cm}^{-1}$ 峰值大于基质沥青;SBS 在聚丁二烯 $\text{C}=\text{C}$ 双键破坏的同时,随着老化作用的加深,其链段结构遭受断裂,分子量减小,这就是 SBS 改性沥青老化过程中 SBS 降解的主要原因。

对 5% SBS 改性沥青分别进行 RTFO、RTFO/PAV 老化,然后将原样、RTFO、RTFO/PAV 老化的沥青试样分别溶解于四氢呋喃中,在 Waters 411 GPC(凝胶渗透色谱)测定仪上测定不同状态下沥青的分子量和分子量的分布情况,结果如图 13 所示。从图 13 中可见,SBS 经 RTFO 老化后分解成小分子,分子量分布变宽,压力老化后又进一步分解;沥青相则正好相反,在经 RTFO 及压力老化后,大分子组分(沥青质)的质量分数有所增加。图中, ΔRI 值表示 SBS 质量分布值。其他研究也有相同的观察结果,证明了在氧气与热量的影响下,聚合物中亚结构出现分解破坏的假设。Fan 等人进行的 SBS 热氧化降解试验也证明了这一点^[7-8]。他们认为热氧化主要发生在聚丁二烯链段上,而苯乙烯链段并没有产生老化;经过进一步的深度老化,发现 SBS 被完全降解,甚至在沥青中检测不到 SBS 的存在。

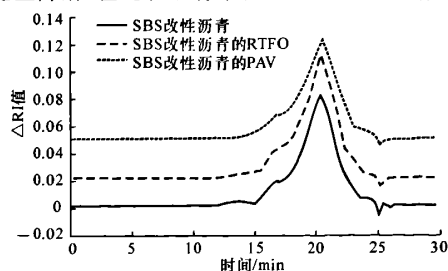


图 13 SBS 改性沥青在不同老化状态下的 GPC 试验结果对比

3 结 语

(1) 常规试验难以区分老化后基质沥青和改性沥青的性能变化差异,而 DSR 试验可通过老化后沥青的流变特性反映基质和改性沥青性能的不同变化特点。

(2) DSR 试验表明,在较低改性剂剂量下,改性沥青是富沥青相,其性能主要以基质沥青性能为主,老化规律也类似于基质沥青;在较高改性剂剂量下,改性沥青是富聚合物相,老化后沥青的粘性在一定温度后增大,表明聚合物降解,使改性沥青老化后流变特性向基质沥青转化。

(3) 基质沥青老化表现为氧化硬化,主要是芳香族有氧官能团与氧结合,形成极性或两性基团,使沥青分子间的相互作用增强,而使沥青变硬,劲度增大,即针入度和延度减小,软化点增高,复数模量 G^* 增大,相位角 δ 减小。

(4) SBS 改性沥青的老化存在两方面的效应:一是沥青相类似于基质沥青的氧化硬化,使沥青分子量增大,或形成结构化的亚结构;二是 SBS 的老化降解作用,使 SBS 的分子量减小。这两种效应的综合表现,主要看 SBS 相和沥青相在改性沥青体系中的相对比例,这与 SBS 的结构和剂量有关。

参考文献:

References:

- [1] 陈华鑫, 李利, [胡长顺]. 聚合物改性沥青老化后的流变特性研究[J]. 中外公路, 2004, 24(3): 91-96.
CHEN Hua-xin, LI Ning-li, [HU Chang-shun]. Rheological performance of aged polymer modified bitumens[J]. Journal of China & Foreign Highway, 2004, 24(3): 91-96.
- [2] Airey G D, Brown S F. Rheological performance of aged polymer modified bitumen[J]. Association of Asphalt Paving Technologists, 1998, 67: 66-93.
- [3] Airey G D. Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens[J]. Fuel, 2003, 82(14): 1709-1719.
- [4] Mohammad L N, Wu Z, Daly W H. Investigation of the use of recycled polymer-modified asphalt in asphaltic concrete pavements[R]. Madison: Louisiana Transportation Research Center, 2004.
- [5] 李立寒, 任 峰. 热塑性弹性体改性沥青热老化性能分析与评价[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2004, 32(10): 1399-1402.
LI Li-han, REN Zheng. Estimate and analysis of hot-aging behavior of styrene-butadiene-styrene modified asphalt[J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2004, 32(10): 1399-1402.
- [6] 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): 301-304.
WANG Shi-feng, ZHANG Yu-jun, WANG Di-zhen, et al. Aging behavior of SBS modified asphalts[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2003, 26(5): 301-304.
- [7] Fan S B, Kyu T. Reaction kinetics of thermooxidative degradation in a styrene-butadiene diblock copolymer[J]. Macromolecules, 2001, 34(3): 645-649.
- [8] Ruan Y H, Davison R R, Glover C J. The effect of long-term oxidation on the rheological properties of polymer modified asphalts[J]. Fuel, 2003, 82(14): 1763-1773.