

文章编号: 1002-0268 (2001) 02-0001-04

路用沥青聚合物改性新方法

陈信忠, 温贵安, 朱玉堂, 张隐西
(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘要: 沥青的聚合物改性方法分物理共混和化学共混。本文介绍沥青的聚合物反应改性的化学基础和各种改性反应。热塑性弹性体 SBS 反应改性所得路用改性沥青的性能优良。我国以该反应改性技术建设的 5 万吨/年改性沥青生产装置即将投入生产。

关键词: 沥青; 聚合物; SBS; 反应改性

中图分类号: TQ316.3 **文献标识码:** A

A New Process for Manufacturing Polymer Modified Asphalt for Pavement

CHEN Xin-zhong, WEN Gui-an, ZHU Yu-tang, ZHANG Yin-xi
(Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: A new process based on reaction between asphalt and block copolymer of styrene and butadiene for manufacturing polymer modified asphalt for pavement is presented. Among the reactions between polymers and asphalt there are vulcanization (crosslinking reaction), reaction of functional groups on copolymer or grafting polymer with special groups on asphaltene and acidification, these reactions have been used for modification of asphalt. Good comprehensive performance of the polymer modified asphalt for paving was achieved by the reaction modification. A plant for manufacturing the polymer modified asphalt based on the new technology will be completed in a few months in China.

Key words: Asphalt; Polymer; SBS; Reaction modification

沥青具有优良的粘结性、延性和防水防腐性,被广泛应用于道路、建筑、水工等场合。沥青消费量中,60%以上用于筑路。随着国民经济发展,交通量迅速增长,高等级公路发展很快。沥青的缺点是其性能的温度敏感性大,高温流淌,低温发脆,不能适应高等级公路的要求。为克服沥青的上述不足,沥青的改性受到人们的普遍重视^[1]。

1 改性用的聚合物

在沥青中添加外掺剂进行改性由来已久,添加剂可分为聚合物、抗剥离剂、抗老化剂及其它(如硫磺)等4类^[2]。其中聚合物用得最多。早在1873年,英国人 Samuel Whiting 就申请了橡胶改性沥青的专利^[3]。1902年法国修筑了掺有橡胶的沥青路面^[4]。将少量聚合物均匀地混入沥青中,可使沥青的使用性

能得到很大的提升,成为提高沥青性能的有效途径^[2]。

沥青改性用的聚合物可分为橡胶、热塑性弹性体、塑料及其他4类。其他类主要包括纤维、抗抽提剂如聚胺等。

用不同的聚合物,改性沥青的效果差异较大。沈金安^[1]、汤林新等^[5]比较了聚合物改性沥青的性能。PE在高温性能方面较突出,但逊于SBS;EVA的高温性能不如PE,但低温性能好于PE;SBR的低温性能最好。就综合指标而言,SBS改性沥青的高、低温性能,感温性均优良,故SBS成为用量最大的沥青改性剂。近年来出于环境保护的考虑,许多国家在改性沥青中掺用废弃塑料或废轮胎胶粉,预计其用量将会增加。

聚合物通过热熔共混法以搅拌、研磨分散于熔融

的沥青中。经这种共混后，沥青的高温刚性、低温柔性以及温度敏感性得到了改善。物理共混因操作简单已用于实践。但简单共混也存在一些问题：（1）聚合物的用量不能少，改性沥青成本高。（2）热贮存稳定性不好。聚合物与沥青的相容性较差，两者比重不同，高温贮存时会出现相分离。（3）道路施工时需用特殊的混合装备，改性沥青现做现用。沥青的聚合物

沥青各组分含量与性质特点

组分内容	沥青质	胶质	芳香分	饱和分
在沥青中的含量（%）	5～25	40～50	40～65	5～20
平均分子量	1000～30000	500～10000	300～2000	300～2000
H/ C 值	1.1	1.3～1.4	1.5	1.8
极性	大—————>小—————>无			
溶解性质	不溶于正庚烷	可溶于甲苯/ 甲醇	可溶于甲苯	可溶于正庚烷
形态	无定形固体，粒径 5～30nm	固体粒子，1～5nm	粘性液体	粘性液体
外观	黑、棕色	黑、棕色	黑、棕色	稻草色或白色

沥青中沥青质、胶质等重组分是复杂的混合物，包含多芳环、杂环衍生物，以及有芳环、环烷烃和杂环的重复单元结构的混合物^[6,7,8]。芳环 α 位上的活泼氢，以及烷烃上受热易断裂的 C—S 键等，能产生活性点，这是沥青进行反应共混改性的切入点。另外，沥青质上的酸性或碱性基团可与聚合物上的相应基团发生反应。

3 聚合物-沥青改性反应

沥青的聚合物改性反应主要包括：（1）烯键交联；（2）功能基团交联；（3）酸化反应。

3.1 烯键交联

用含有烯键的聚合物改性沥青时，加入交联剂使聚合物发生交联，并使沥青与聚合物生成化学连接。分散的聚合物粒子表面通过反应形成稳定层，改善了高聚物与沥青的相容性。交联剂有单质硫、过氧化物、二芳基二硫化物、酚醛树脂等。

单质硫作交联剂最早出现于 1958 年。Welborn and Babashak 在以 3%天然或合成橡胶胶乳改性沥青时，加入 15%的单质硫（以橡胶用量计），结果得到稳定性好的沥青材料。1972 年，Boultz 在用乙烯-丙烯酸酯共聚物改性沥青时，加入少量硫磺或过氧化物。

有人在废轮胎粉改性沥青时，将四甲基秋兰姆二硫化物加入共混体系，得到均匀的共混物。Koen 在 SBS 改性沥青时加入二硫化物，产生了意料不到的显著效果。他发现，二芳基二硫化物中以硝基取代的二芳基二硫化物，特别是二（4-硝基苯）二硫化物效果最好。不仅改善了共混体系的贮存稳定性，还使沥青

反应改性可望克服这些缺点。

2 反应改性的化学基础

沥青的组成极为复杂，通常用溶剂将沥青通过溶解-沉淀或淋洗或色谱分离方法，分成沥青质、胶质、芳香烃和饱和烃等 4 个组分。表 1 列出了各组分在沥青中含量以及它们的性质特点。

表 1

的低温性能和高温性能得到提高，见表 2 所示。

二芳基二硫化物对 SBS 改性沥青的性能影响 表 2

改性体系	针入度 @25℃，	软化点，	粘度 @150℃，
	dnm	℃	mPa·s *
沥青	80	46	—
沥青+ 5%SBS	43	75	1100
沥青+ 5%SBS+ 1%二硫化物	43	87	1700

注： *用 Haeke 旋转粘度计测定，剪切速率 100s⁻¹

1993 年美国 K. Dennis 在橡胶改性沥青时采用酚醛树脂为交联剂。酚醛树脂交联所得产物的软化点、绝对粘度（60℃）、弹性恢复率较高，而针入度（25℃）较低。实验还表明，当以酚醛树脂作交联剂时，不必另加交联助剂。

显然，含不饱和键的聚合物与沥青的交联反应改性中，交联剂品种，用量，反应温度，反应时间，加料方式等都对交联反应有影响。交联不足，达不到反应改性的目的。过度交联会使沥青粘度太高，以致无法施工。

3.2 功能基团交联

PE、PP 改性的沥青具有良好的抗老化性能，但贮存稳定性欠佳，与集料的粘结性差。如何改进 PE、PP 改性沥青的缺点受到了许多研究人员的关注。

Hesp 等人认为，要克服沥青中 PE、PP 粒子之间的相互吸引，必须在粒子表面通过反应形成立体的位阻稳定层。此即立体位阻稳定法（Steric Stabilization）。为此，在 PE 上接枝马来酸酐，同时加入以胺基封端的聚丁二烯（PBD）或胺基封端的丁二烯-丙烯腈共聚物（ATBN），并加入单质硫使 PBD 交联。实验证明，上述方法得到的改性沥青体系是稳定的。

有人考虑将聚合物接上环氧基团，利用它与沥青中含有的亲核基团，如羧基、酚羟基等进行反应，形成化学键，来改善聚合物与沥青的相容性。Kluttz 和 Erickson 研究了数种聚合物的环氧化，并分析了用它们改性的沥青的性能。他们认为，环氧化水平在 0.1 ~ 3Meq/g（每 100g 树脂）之间最合适。若沥青质含量较高，也可适当提高环氧化水平（如 7Meq/g）。环氧化聚合物改性沥青的性能

聚合物种类		环氧基团 meq/ g	软化点 ℃	针入度 dmm	拉伸强度 psi	伸长率 %	FPR %
12%	未环氧化	0	82.0	58	46	1093	56
SBS	环氧化	1.5	80.6	60	40	1696	80
12%	未环氧化	0	90.0	28	99	784	60
SEBS	环氧化	0.9	81.7	29	82	981	68

丙烯酸缩水甘油酯（GMA），并在 180 ~ 220℃时将环氧化聚合物混入沥青，反应 1 ~ 5h。用损耗角正切（tan δ）、粘度及外观来判断环氧化前后的沥青性能改善与否。他认为，在 60、80℃的 tan δ 分别小于 5、10 共聚物的环氧基含量对改性沥青性能的影响

共聚物组成			体系组成		共混体系性质		动态流变性能			
乙烯 %wt	丙烯酸丁酯 %wt	GMA %wt	高聚物 %wt	GMA %wt	是否凝胶化 ld@177℃	共混物 外观	损耗角正切（tan δ）			
							20℃	40℃	60℃	80℃
—	—	—	0	0	否	光滑	2.1	3.4	21.9	108.0
62.2	33.8	4.0	5	0.20	是	光滑				
63.4	33.6	3.0	5	0.15	是	光滑				
64.5	33.5	2.0	5	0.10	是	光滑				
65.2	33.4	1.4	5	0.07	是	光滑				
68.6	30.0	1.4	4	0.06	否	光滑	1.1	1.4	2.8	6.2
68.6	30.0	1.4	2	0.03	否	光滑	1.0	1.9	5.6	20.0
72.0	27.3	0.7	4	0.03	否	光滑	0.9	1.2	1.9	8.9
73.7	26.0	0.4	4	0.01	否	光滑	1.2	1.8	2.9	8.0
75.4	24.6	0.0	4	0.00	否	光滑	1.2	1.9	3.2	9.3

3.3 酸化反应

由于沥青中含有碱性基团，有人研究高聚物改性沥青时，加入酸来提高改性沥青性能。正如所料，酸的加入对提高改性沥青的贮存稳定性效果明显。如 Moran 在 EVA 和 SBS 改性沥青时加入磷酸等无机酸。结果见表 5。

酸对 EVA 改性沥青性能的影响 表 5				
	原始 沥青	先加酸	先加 EVA	两者 同时加
EVA 含量, %	0		5.0	
聚合物中 VA 含量, %	0		12	
H ₃ PO ₄ (85%), %	0		0.5	
针入度 @25℃, 0.1mm	318	95	106	123
软化点, °C	31	53	52	46
粘度 @60℃, Pa·s	34.4	373	381	166
粘度 @135℃, Pa·s	1.71	11.11	8.62	6.19
贮存稳定性 (上、下段粘度比 @135℃)	1.0	1.3	2.2	4.2

氧化聚合物的用量在 2% ~ 20% 之间，过少不能产生明显效果，过多则使改性沥青的粘度过高。以 SBS 和 SEBS 为例，环氧化前后改性沥青的性能列于表 3 中。可见聚合物经环氧化，体系的相容性大大提高（以 FPR，即聚合物在沥青中的分散程度表示），而其他性能几乎保持不变。

Goodrich 则在聚合物上接枝 0.2% ~ 10% 的甲基

时，改性沥青在 163℃贮存 10d 后粘度不变，在 177℃时贮存 96h 后表面未结皮，未凝胶化，说明体系是稳定的。乙烯—丙烯酸丁酯—甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物改性沥青的结果如表 4 所示。

表 4

由表 5 可看出，加入方式对所得改性沥青的性能有重要影响。

有人认为，用环氧化聚合物改性时加入一定量的酸，效果会更好。其动态剪切流变性能， $G' / \sin \delta$ 刚度值，加酸者为不加酸者的 1.5 倍，为空白沥青的 2 倍，而 G'' 则与未加酸时大致相等。

反应共混的聚合物改性沥青综合性能好，聚合物用量少，令人瞩目。因此，反应共混改性方法已发展成为生产聚合物改性沥青的新技术。我国上海交通大学依据聚合物合金反应加工原理并参照沥青改性技术，开发成功聚合物与沥青反应共混改性新方法。用该方法得到的 SBS、SBR 改性沥青符合我国交通行业标准（JTJ036-98）所规定的技术要求。其性能如表 6。

上海交大SBS反应改性沥青的性能 表 6

指 标		试 验 结 果	中国 SBS 类（I 类）改性沥青技术要求			
			I—A	I—B	I—C	I—D
针入度（0.1mm）	30℃	97.4	—	—	—	—
	25℃	62.2	100	80	60	40
	15℃	24.9	—	—	—	—
针入度指数 <i>PI</i>		+0.08	>−1.0	>−0.6	>−0.2	>+0.2
延度 5℃, 5cm/min	cm	33	> 50	> 40	> 30	> 20
软化点 <i>T_{RSB}</i>	℃	77	> 45	> 50	> 55	> 60
运动粘度 135℃	Pa·s	< 3		< 3		
闪点	℃	> 230		> 230		
溶解度	%	99.6		> 99		
分离, 软化点差	℃	1.0		< 2.5		
弹性恢复 25℃	%	85	> 55	> 60	> 65	> 70
RTFOT 后残留物						
质量损失	%	−0.04		< 1.0		
针入度比 25℃	%	77.8	> 50	> 55	> 60	> 65
延度 5℃	cm	22	> 30	> 25	> 20	> 15

该技术正在上海金山建 5 万吨/年聚合物改性沥青的生产装置，预期 8 月份建成投产。

参考文献:

[1] 沈金安. 改性沥青和 SMA 路面. 北京: 人民交通出版社, 1999: 38—133.

[2] 杨雄麟, 杨倩燕. 路用改性沥青的开发动向. 现代化工, 1992 (5): 20—23.

[3] L H Lewandowski. Polymer modification of asphalt binders. Rubber Chem Technol, 1994, 67 (3): 447—480.

[4] D C Thompson. Bitumen Materials: Asphalt Tars and Pitches (A J Hoiberg Ed.). Robert Krieger Publishing Co., 1979.

[5] 汤林新, 刘治军, 王永森等编著. 高等级公路路面耐久性. 北京: 人民交通出版社, 1996: 92—116.

[6] J G Speight. The Chemistry and Technology of Petroleum (2nd Ed). New York Marcel Dekker, 1991.

[7] O P Strausz, T W Mojelsky, E M Iown. The molecular structure of asphaltene: a unfolding study. Fuel, 1992, 71 (21): 1355—1363.

[8] J W Bunger, N Li. The Chemistry of Asphaltenes. Washington D C: Advances in Chemistry Series, 1981 (195).