

聚合物改性沥青的配伍性与相容性

李福普, 沈金安
(交通部公路科学研究所, 北京 100088)

摘要: 论述聚合物改性沥青的改性效果不仅与改性剂的品种及剂量有关, 更重要的是改性剂与基质沥青的配伍性及相容性。为充分发挥改性剂的效果, 选择合适的基质沥青是十分重要的。

关键词: 聚合物改性沥青; 相容性; 配伍性; 基质沥青

Compatibility and Consistency of Polymer Modified Bitumen

LI Fu-pu, SHEN Jin-an
(Research Institute of Highway, MOC, Beijing 100088, China)

Abstract The effectiveness of the polymer modified bitumen depends not only on the type and quantity of the modifying agent, but also on the compatibility and consistency of the modifier and the host bitumen, which is more important to make sure to bring into full play of the modifying agent

Key words: Polymer modified bitumen; Consistency; Compatibility; Host bitumen

1 聚合物改性剂与基质沥青的配伍性与相容性

大量的研究和实践表明, 不同种类的聚合物对同一种沥青的改性效果是不同的, 即使是同一类改性剂, 生产厂家、型号、牌号不同, 对同一种沥青的改性效果也不一样。而且, 即使是同一种改性剂, 对不同的基质沥青的改性效果也不同, 只有选择改性剂与基质沥青的合适的搭配才能取得满意的效果, 这就是聚合物改性剂与基质沥青的配伍性。

另一方面, 同一种聚合物对有些沥青较易混融, 而对另一些沥青则不太容易混融。当聚合物在外力作用下强制分散与沥青混融以后, 一旦外力撤离, 改性沥青在静止、存放过程中, 聚合物在一些沥青中可能比较稳定, 而在另一些沥青中则可能极易离析, 这就是因为聚合物改性剂与基质沥青表面性质存在着不同相容性的缘故。

配伍性反映聚合物改性剂改性效果的好坏, 相容性反映改性沥青保持改性效果的稳定性, 二者既有所区别, 又有必然的联系。很显然, 一种改性剂的改性

效果不仅与剂量有关, 还受改性剂品种与基质沥青品种的配伍性的影响。所以配伍性往往直接以改性效果的大小进行评价和判别。这对于不经过存放阶段的现场加工、现场使用的改性工艺, 尤其重要。大部分聚合物改性剂与基质沥青并没有发生明显的化学反应, 而是均匀地分散在沥青中, 改性剂与基质沥青表面仅仅以物理吸附的方式联结, 共存共融。所以对需要存放的改性沥青产品来说, 不仅要改性效果好, 还必须保持不离析, 这就要求配伍性和相容性都要好。

相容性是指改性剂以微细的颗粒均匀、稳定地分散在基质沥青介质中, 不发生分层、凝聚或者互相分离现象的性质。它取决于改性剂和沥青两种物质的界面上的相互作用, 聚合物的溶解度参数或者分子结构越是接近, 相容性就越好。相容性好的改性沥青, 必然是配伍性好的沥青, 但配伍性好的沥青, 并不一定相容性就好。相容性好, 改性剂分散均匀, 或者成为均匀连续的网状结构。反之就凝聚成为絮状、块状、团状, 在改性沥青冷却时, 改性剂便析出、分层。由于配伍性和相容性的必然联系, 所以在使用上往往对

配伍性和相容性并不严格区分，而统称为相容性。

测定配伍性的最基本方法是比较改性效果的好坏，测定相容性的最基本方法是测定改性效果在存放过程中性质的变化。由于不同改性剂的离析形态是不同的，所以相容性的试验方法也有所不同。例如我国试验方法规定对 SBS 改性沥青是将其高温条件下存放一定时间，在不同部位取样，测定试样的性质，根据不同部位指标的差异来判断相容性。试验时，可将改性沥青放置在一根竖立的管子（美国规定用 1 英寸直径的空牙膏铝管，我国规定可用一根玻璃试管）内，在 163℃高温条件下存放 48h，在试管上部和下部各 1/3 处取样，测定软化点之差值，评价分离程度。图 1 表明相容性不同的聚合物改性沥青（SBS 剂量 7%，贮存温度 140℃）在贮存过程中软化点的变化。相容性好的改性沥青，软化点变化甚少，而相容性不好的改性沥青，经存放 7 天后，聚合物上浮，实际上底部已经几乎没有聚合物存在。顶部和底部的软化点相差可达 50℃^[1]。而对 PE 改性沥青，则从存放过程中表面结皮、改性剂向四周吸附的情况予以判

断。

有一个问题必须注意，我们现在一般都采用基质沥青改性前后性质的变化评价改性沥青的效果，或评价改性剂与基质沥青的配伍性。但几乎所有的试验方法都需要将制作好的改性沥青灌模、静放、冷却，然后在一定的温度条件下测试某项指标。实际上在灌模至测试的过程中，由于相容性的不同，改性剂不可避免地会发生一定程度的离析，而这种已经离析了的样品测定的性质就必然存在一些假象。所以严格来说它并不能反映改性沥青的真正效果，例如改性剂的上浮可能使针入度变小，软化点升高，相容性不好的改性沥青其改性效果假象越大。从这个意义上讲，改性沥青混合料的性能较之改性沥青本身的性能更重要。另外，取样和灌样的时间也很重要，改性设备制作的改性沥青，必须在现场立即灌样试验。如果取样后先放置在一个容器中，回到实验室二次加热再进行试验，试验结果的真实就更差。

2 改性剂与基质沥青的配伍性试验结果

为了探讨改性剂与不同沥青的配伍性，即改性效果的区别，我们进行了几组试验。

2 1 同种 SBS 与不同基质沥青的配伍性

比利时菲纳（FINA CHEMICALS）公司生产的 Finaprene® SBS 改性剂是世界有名的道路沥青改性剂，对其 401、411、502 三种型号和两种不同的基质沥青辽河（欢喜岭）、韩国 AH-90 沥青进行了改性试验，剂量 3%及 5%。改性沥青制作时，将沥青加热至 170℃，一边加入改性剂，一边用搅拌机在 180r/min 的速度下搅拌 30min，使 SBS 融胀，再继续在 6 000~8 000r/min 转速下高速剪切 30min，直至混合物彻底均匀为止。按我国“聚合物改性沥青技术要求”试验的主要结果如表 1 及图 1~图 3。

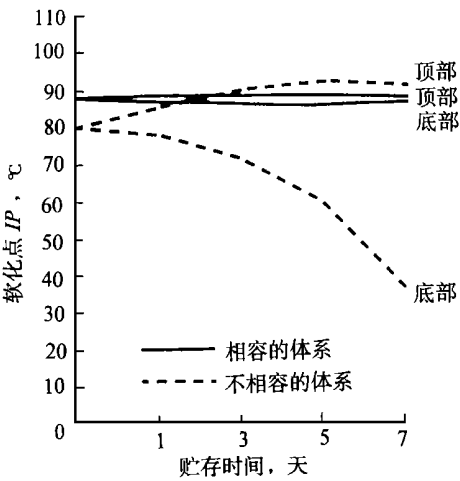


图 1 聚合物改性沥青的贮存稳定性

SBS 改性沥青的试验结果											表 1		
SBS 剂量		3%						5%					
基质沥青		辽河 AH-90			韩国 AH-90			辽河 AH-90			韩国 AH-90		
SBS 品种		F401	F411	F502	F401	F411	F502	F401	F411	F502	F401	F411	F502
类型及		星型	星型	线型	星型	星型	线型	星型	星型	线型	星型	星型	线型
S/B 比		22/ 78	31/ 69	31/ 69	22/ 78	31/ 69	31/ 69	22/ 78	31/ 69	31/ 69	22/ 78	31/ 69	31/ 69
25℃针入度	0. 1mm	59	60	59	62	61	60	49	55	56	54	58	56
针入度指数 <i>PI</i>		− 0. 11	− 0. 09	− 0. 39	− 0. 14	− 0. 09	0. 40	0. 94	0. 34	− 0. 10	0. 68	1. 3	1. 29
软化点	℃	55	51	51	55	54	52	69	77	72	60	57	57
5℃延度	cm	13	14	13	7	9	8	35	29	32	10	10	14
25℃回弹	%	75	65	78	20	30	30	92	94	92	77	60	80
TFOT 后													
针入度比	%	93	89	97	79	78	86	95	94	97	96	79	95
5℃延度	cm	12	8	16	5	6	7	26	21	40	8	10	9
25℃回弹	%	50	67	58	37	50	37	92	83	77	77	70	57

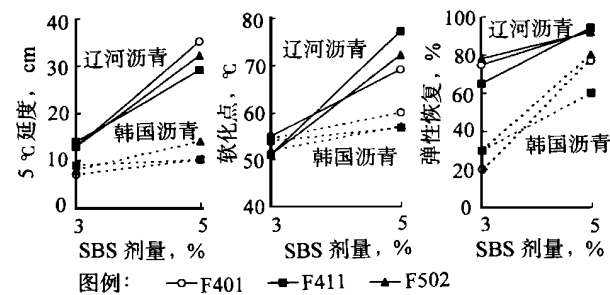


图2 SBS 剂量与改性沥青性能的关系

试验结果清楚表明不同基质沥青与改性剂品种的配伍性非常显著：

从感温性 *PI* 值的变化看，F401 改性辽河沥青改善程度较大。但 F411 及 F502 改性韩国沥青则明显较好。

除此以外，在其他指标方面，改性辽河沥青的效果都优于改性韩国沥青的效果。

辽河沥青 5% 改性后的 5℃ 延度，一般都能达到 30cm 甚至更高，即使是 TFOT 后，仍能达到 20 以上，F502 改性竟达到 40cm。可是韩国沥青不管是 3% 或 5% 改性剂，经同样的改性，5℃ 延度只能达到 10cm 左右，TFOT 后有的连 10cm 都达不到。

对软化点指标，3% 低剂量改性的差别不大，5%

高剂量改性辽河沥青软化点则可提高到 70℃ 左右，甚至更高，尤以 F411 最为显著。但韩国沥青改性后一般都不到 60℃。

同样，辽河沥青改性后的弹性恢复都能达到 90% 以上，而韩国沥青则不到 80%。

从薄膜加热试验的影响看，辽河沥青改性后各项指标变化都很小，针入度比大，弹性恢复和 5℃ 延度损失也小。而韩国沥青改性后各项指标变化都比较大。

由此可见 Fina SBS 与辽河沥青的配伍性要比韩国沥青好的多，改性后 SBS 分散较好，SBS 改性剂的三维网状结构比较发育，与基质沥青成为均质体，因此改性沥青的内部凝聚力大，低温延度就大，高温时网状结构使软化点提高，弹性恢复性能好。当采用韩国沥青作为基质沥青时，由于它与 Fina SBS 的配伍性不好，改性效果也不太好。

2 2 同种基质沥青与不同 SBS 改性剂的配伍性

采用国产的 2 种 SBS 与欧洲的 2 种 SBS，对同一种基质沥青进行了改性效果的比较。其中 F502 与 1301 同为线型结构，而 F411 与 4303 同属星型结构，4 种 SBS 的 S/B 嵌段比均为 30/70。基质沥青都是辽河欢喜岭沥青，SBS 剂量 5%，试验结果列于表 2。

不同 SBS 改性沥青比较试验结果 表 2

类型及 S/B 比		线型 30/70	线型 31/69	星型 30/70	星型 31/69
SBS 品种		1301	F502	4303	F411
针入度 25℃	0.1mm	56.5	56.0	67.6	55.1
针入度指数 <i>PI</i>		-0.35	-0.10	+0.28	+0.34
当量软化点 T_{800}	℃	52.6	53.7	53.4	55.9
当量脆点 $T_{1.2}$	℃	-14.3	-15.7	-20.3	-18.4
塑性范围	℃	66.9	69.4	73.7	74.3
5℃ 延度	cm	24.0	32	36.3	29
25℃ 回弹	%	93	92	90	94
软化点	℃	67	72	65.5	77
TFOT 后残留物					
25℃ 回弹	%	86	77	86	83
5℃ 延度	cm	28	40	33	21
25℃ 针入度比	%	93.1	97	89.6	94.1

将 1301 与 F502 相比，1301 改性后的针入度指数略小，塑性范围要小 3℃ 左右，不仅软化点低，5℃ 延度也要小些，只有弹性恢复是相当的，说明 1301 要比 F502 稍差些。

将 4303 与 F411 相比，改性后的针入度指数和塑性范围都差不多，虽然 4303 的软化点比 F411 低了 10℃，但 5℃ 延度不管 TFOT 前或 TFOT 后 4303 都比 F411 要大不少，弹性恢复在 TFOT 前略小于

F411，TFOT 后反而要大些。说明从总体来说，4303 与 F411 的改性效果大体上是相当的。

此结果说明相对于不同基质沥青来说，只要 SBS 的结构（线型或星型）、分子量、S/B 嵌段比相同，不同厂家生产的 SBS 对改性效果的影响比较小，而基质沥青的品种和组成是影响改性剂与沥青相容性的主要因素，为了充分发挥改性剂的效果，选择合适的基质沥青是非常重要的。

2 3 不同基质沥青与不同改性剂的配伍性

用不同的基质沥青及不同的改性剂，包括 LDPE 与 SBS（线型 792）的不同组合，进行改性的效果示

不同基质 沥青的改性效果

改性剂 品种及用量	基质沥青		针入度 (0.1mm)		软化点 (℃)		脆点 (℃)	
			原样	改性后	原样	改性后	原样	改性后
6%PE	ESSO	AH-90	78	55 (减 23)	45	53 (增 8)		
	盘锦	AH-90	89	27 (减 62)	47	67 (增 20)	- 14. 5	- 12. 0(高 2. 5)
3%PE+ 3. 5%SBS	ESSO	AH-90	78	49 (减 29)	45	56 (增 11)		
	盘锦	AH-90	89	43 (减 47)	47	62 (增 15)	- 14. 5	- 15. 5 (低 1)
5. 0%SBS	ESSO	AH-90	78	56 (减 22)	45	54 (增 9)		
	盘锦	AH-90	89	49 (减 40)	47	63 (增 16)	- 14. 5	- 15. 5 (低 1)

应该注意的是，即使同一种牌号的沥青，性质会有变化，配伍性也不一样，所以不能凭经验确定。例如在最近进行的试验中，发现采用 4303SBS 改性辽河沥青的效果明显不如改性壳牌沥青好；而在上海浦东远东大道施工时，发现采用 4303SBS 改性韩国沥青的效果明显不如 ESSO 好。所以在工程中应该针对具体的沥青品种通过试验确定。

3 改性沥青的贮存稳定性

现在我国生产改性沥青一般都在现场制作，立即使用，之所以采用这种工艺，主要是考虑到改性沥青的离析问题。国外一些公司的改性沥青桶装产品已经在国内应用，据说可以贮存数月之久，浙江兰亭集团也已能生产改性沥青的成品供应市场。据了解，国外有的 SBS 改性沥青成品可以在热态下存放，运到各拌和厂使用，不停地搅拌存放的时间最长可以达半个月甚至更长。除了采取某些防止离析的措施外，选择相容性极好的基质沥青特别重要。对壳牌及泰普克 SBS 改性沥青作离析试验的结果表明，SBS 改性剂的分离非常小，存贮稳定性很好。表 4 的数据表明，我国国创公司 SBS 改性沥青的主要指标可以与国外产

SBS 改性沥青的性质 表 4

改性沥青	针入度 (0.1mm)	PI	软化点 (℃)				5℃ 弹性	
			原样	24h 离析试验			延度 (cm)	恢复 (%)
				上	下	上下差		
caribit-SC	59.0	—0.85	52.5	54	53	1	46.8	70
cariphalt	55.0	+1.22	89	90	89.5	0.5	45.5	95
泰普克 (Tipeco)	67.8	+0.45	76.5	78.8	77.8	0.5	33.7	90
意大利 eni-161B	55.1	+0.83	66.5				43.0	95
国创一号 (粉)	52.4	+1.34	83				39.0	95
国创一号 (粒)	49.8	+0.77	90				41.0	95

于表 3。由表可知，中东原油炼制的 ESSO 沥青与 PE、SBS 的配伍性显然都不如国产的盘锦沥青（北方公司产品）好，改性剂比例相同，效果相差甚大。

表 3

品相媲美，但贮存稳定性的差距很大，所以在现场制作后必须保持不停地搅拌，在尚未离析之前立即使用，而且不容许存放过夜。因此寻求配伍性和相容性更好的改性剂与基质沥青搭配，研制贮存稳定性良好的改性沥青产品是我们努力的方向。

4 相容性与沥青组成的关系

从热力学的角度分析，聚合物与沥青的相容性是指二者形成均匀体系的能力。然而，能完全满足热力学混融条件形成均相体系的物质很少，一般情况下的混合体系均为微观或亚微观结构上的多相体系。相容性好就是二者不容易分离，组成物就比较均匀。相容性差就使得聚合物在沥青中分散。

改性剂与沥青的相容性与基质沥青的组成有密切的关系，究竟什么样的沥青与改性剂的相容性好，国内外在理论上还没有统一的看法，这正是现在研究的热门课题。

道路沥青的组成通常采用四组分分析法，一般认为，聚烯烃类的改性剂与饱和分含量高的沥青相容性较好，而 SBR 等橡胶类或 SBS 热塑性橡胶类改性剂，则与芳香分含量高的沥青相容性较好^[3]。美国 Napas 指出，在聚合物剂量很小时，沥青中的芳香烃可以溶解聚合物，饱和分对改性沥青的影响很大，沥青质含量大的沥青与聚合物的相容性差。Brule 提出了沥青的组分比例在饱和分 8%~12%，芳香分与树脂 85%~89%，沥青质 1%~5% 范围时相容性较好。还有人认为沥青中的芳香度 $F_a > 0. 28 + 0. 004A$ (A 为沥青质含量)，以及 $(F_a / M_{cp}) = (4 \sim 6) \times 10^4$ (M_{cp} 为沥青中油分的平均分子量) 时，沥青与改性剂的相容性较好。因此可以在改性过程中，加入对聚合物起融胀作用的添加剂，以提高与沥青的相容性。例如，

在芳香分含量不高的沥青中加入一些润滑油馏分糠醛抽出油以改善 SBS 与沥青的相容性。

比利时 FINA 公司的研究指出，采用 SBS 改性时，沥青中沥青质含量具有特别重要的意义，它对软化点及拉伸性能有直接的影响，与改性沥青的热贮存稳定性密切相关。实验证明有 95 % 的沥青采用 SBS 改性后在存贮期都会发生分离现象。不过不同的 SBS 品种分离情况也不同，选择 SBS 品种可改善贮存稳定性，并有表 5 的关系^[2]。

SBS 改性沥青的热贮存稳定性与沥青质含量的关系
表 5

改性剂的牌号	F411、F409	F401、F416、F502		
改性剂剂量	任何剂量	2%	4%	6%
沥青质含量				
< 8%	S	S	S	S
8% ~ 12%	NS	S	S	S
12% ~ 15%	NS	S	S	S
15% ~ 17%	NS	S	NS	NS
> 17%	NS	NS	NS	NS

注：表中 S 表示稳定性好，NS 表示不稳定。

在表中，F411、F409 与沥青的相容性较差，而对 F401、F416、F502 来说，沥青中的沥青质含量越高，相容性也越差。

日本 JSR 合成橡胶株式会社提出了一个指标 $CI = (\text{沥青质} + \text{饱和分}) / (\text{芳香分} + \text{树脂})$ 作为评价 SBR 胶乳改性沥青相容性的指标， CI 在 30 左右改性效果最好。

聚合物改性剂与基质沥青的相容性决定了聚合物改性沥青的贮存稳定性。实际上，影响贮存稳定性的因素是很复杂的。壳牌公司研究所的研究认为^[1]，除了改性剂的剂量及贮存期的温度外，贮存稳定性还受沥青质的分子量和含量、沥青的芳香度、聚合物改性剂的分子量和结构等因素的影响。

5 相容性与溶解度参数的关系

改性剂与基质沥青的相容性是两种或多种物质的相互亲和性，相容性好的能够形成均质的混合体系。据研究，材料的溶解度参数可定量反映物质极性的数据，根据一般规律，物质的极性越接近，两物质的溶解度参数差别越小，则越容易互相混融，所以改性剂

与沥青的溶解度参数可作为指标来评价相容性的好坏。据同济大学的研究，属中间基的胜利沥青与 SBR 的相容性要优于属石蜡基的大庆沥青；而大庆沥青与 EVA 的相容性则优于胜利沥青。沥青中蜡的溶解度参数为 7.24，温度超过 70℃ 时，PE 的溶解度参数为 7.9，PE 可溶于蜡中，所以石蜡基沥青与 PE 的相容性较好。

聚合物在沥青中的熔融行为与低分子的溶解是不同的，除了化学组成外，聚合物的结构形态、链的长短、链的柔性和结晶等等都对熔融性有显著影响。

笠原靖认为^[4]，改性剂的溶解度参数 δ 与所用沥青中的软沥青质（沥青烯）的溶解度参数 σ 越相近，二者的相容性就越好。高分子聚合物的溶解度参数 δ 可按 Small 公式计算，见下式。

$$\delta = \frac{\sum F}{V} = \frac{\sum F \times d}{M}$$

式中， $\sum F$ 为化学分子团的引力常数， V 为分子容积， d 为密度， M 为分子量。

对 SBR，S/B 为 85 : 15 时， $\delta = 8.83$ ；S/B 为 25 : 75 时， $\delta = 8.30$ 。对 PE， $\delta = 8.0$ ；而对 PVA， $\delta = 9.40$ 。

6 结论

聚合物改性沥青的改性效果受改性剂和基质沥青的配伍性的影响很大，现阶段，沥青成分和改性剂的溶解度参数，对选择相容性好的改性剂和基质沥青品种有一定的指导意义，重要的是必须通过实验证实，所以各工程单位在沥青改性时，必须特别重视这一点，以免造成改性效果不理想的后量。

参考文献:

[1] David Whiteoak. The SHELL Bitumen Handbook. 1990
[2] FINA. Finaprene® -elastomers for roads. 1996
[3] 刘国祥, 胡平, 巩春伟, 范耀华. 聚合物改性沥青的相容性与流变性. 石油大学重质油研究所资料, 1996
[4] 笠原靖. 胶乳的成分对橡胶沥青性质的影响. 石油学会志, 1974, 8 (17) : 672
[5] 沈金安, 李福普, 李舜范. 改性沥青 SMA 路面新技术在北京地区的发展. 第三届国际道路和机场道面技术大会论文集, 北京: 交通部科学技术信息研究所, 1998-04