

论聚合物改性沥青的发展方向*

沈金安

(交通部公路科学研究所 北京 100088)

摘要 介绍道路改性沥青的分类、标准、选择原则, 从其成本和性能出发, 推荐在施工现场制造 SBS 改性沥青作为我国发展改性沥青的方向。

关键词 改性沥青 SBS PE EVA SBR

The Developmental Tendency of Polymer Modified Bitumen in Highway Construction

Shen jinan

(Research Institute of Highway, Beijing)

Abstract The classification, standard and selecting principles of polymer modified bitumens are introduced in this paper. From the view-point of their costs and performances, the application of SBS modified bitumen made in the construction field to act as the developmental tendency of polymer modified bitumen in China is recommended.

key words polymer modified bitumen SBS PE EVA SBR

0 概述

“七五”以来,我国高等级公路建设发展很快,迄至1996年,高等级公路已达到1.78万km,高速公路已达到3258km。预计到2000年,高速公路将接近1万km,而且路面将仍然以沥青路面为主。

但是,随着国民经济的高速发展,交通量迅速增长。车辆大型化、超载严重、车辆渠道化等,使沥青混凝土路面面临严峻考验。许多公路沥青路面建成不久就不能适应交通量需要,即使使用了重交通道路沥青或进口沥青,仍不能满足需要,车辙、开裂、坑槽等早期破坏的情况时有发生,许多路面远在设计使用年限之前,便不得不大规模维修罩面。

因此,采用聚合物改性沥青及配套的新路面结构,提高沥青路面使用性能,延长使用寿命,已成为当前公路建设的重大课题。

1 聚合物改性沥青的分类

从40年代欧洲开始使用改性沥青以来,已有50多年历史。从广义划分,根据不同目的所采取的改性沥青及改性沥青混合料技术可汇总于图1。

从狭义来说,改性沥青一般是指聚合物改性沥青,用于改性的聚合物种类很多,一般将其分为3类。

- ①橡胶类:如天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)、氯丁橡胶(CR)、丁二烯橡胶(BR)、乙丙橡胶(EPDM)等。
- ②热塑性橡胶类:即热塑性弹性体,如苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物(SIS)等。
- ③树脂类:热塑性树脂,如聚乙烯(PE)、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、无规聚丙烯(APP)、聚

* 收稿日期 1997-10-28 作者 男, 1941年生, 研究员

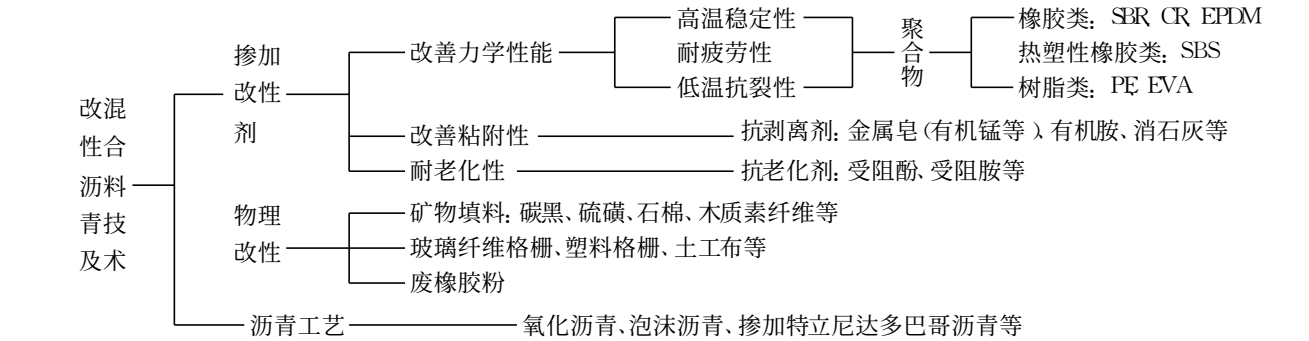


图 1 改性沥青混合料技术

氯乙烯（PVC）、聚酰胺等；热固性树脂，如环氧树脂（EP）等。

表 1 列出了美国最新的 ARTM D5976-96、D5840-95、D5841-95、D5892-96a 的改性沥青标准。其中 SBR 或 CR 仅限于胶乳，不再使用其它形式的 SBR 改性剂。这些标准是在 AASHTO-AGC-ARTBA 的 31 号报告建议基础上发展而来的。

在我国，使用较多的也是 SBS、SBR、PE、EVA 等。交通部公路科学研究所与北京市公路局等单位几年来经过大量试验研究，认为目前国际上使用最有前景的 SBS 改性沥青，应该是我国改性沥青的发展方向，并提出聚合物改性沥青标准建议如表 2，它既吸取了国外标准的长处，又采用了我国可以实现的指标和试验方法。

美国 ASTM 改性沥青标准

表 1

指 标		ASTM D5976-96 (SB 或 SBS 类)				ASTM D5840-95 (SBR 或 CR 胶乳类)				ASTM D5841-95 (EVA 类)					ASTM D5892-96a (非交联 SBS 类)					
		I-A	I-B	I-C	I-D	II-A	II-B	II-C	II-D	III-A	III-B	III-C	III-D	III-E	IV-A	IV-B	IV-C	IV-D	IV-E	IV-F
针入度 25℃, 100g, 5s	Min Max	100 150	75 100	50 75	40 75	100	70	85	80	30 150					90	75	65	50	50	35
针入度 4℃, 200g, 60s	Min									48	35	28	22	18						
延度 4℃, 5cm/min, cm	Min					50	50	25	25											
粘度 60℃, 1s ⁻¹ Pas	Min	125	250	500	500	80	160	80	160						125	400	250	600	450	800
粘度 135℃ cSt	Min Max	— 2000				300 —				150 1500					— 3000					
软化点 T _{R&B} (%)	Min									51.7	54.4	57.2	60.0	62.8						
闪点 (℃)	Min	232				232				218					232					
溶解度 (三氯乙烯) (%)	Min	99								99					99.0					
分离 软化点差 (℃)	Max	2.2								记录					记录					
粘韧性, 25℃, 50mm/min, in-lb	Min					75	110	75	110											
韧性 25℃, 50mm/min, in-lb	Min					50	75	50	75											
RTFOT 或 TFOT 后残留物																				
质量损失 (%)	Max									1										
弹性恢复 25℃ (%)	Min	60	60	60	60										60	70	60	70	60	70
针入度 4℃, 200g 60s	Min	20	15	13	10					24	18	14	11	9	20	20	15	15	10	10
粘度 60℃, (Pas)	Max					400	800	400	800											
延度 4℃, (cm)	Min					25	25	10	10											
粘韧性, 25℃, 50mm/min, in-lb	Min							75	100											
韧性 25℃, 50mm/min, in-lb	Min							50	75											

2 改性剂的选择原则

2 1 根据不同的气候条件选择

不同地区的气候条件也有很大的不同，我国“八五”国家科技攻关专题《道路沥青及沥青混合料路用性能的研究》已经按照气温、雨量等指标，提出了我国沥青路面使用性能的气候分区，而且对不同的气候区提出了非改性沥青的技术要求。对改性沥青也是一样的，不同的改性剂在改性效果上有很大的差别。表

2 中不同等级的技术要求实际上是根据不同的气候区进行选择的依据。从不同改性剂的标准可以看出，不同的改性沥青类型在指标本身就有明显的区别。对南方夏季炎热地区，高温稳定性要求较高，SBS、PE、EVA 等等的改性效果较好；而对低温寒冷地区，抗裂性能的要求较高，SBS、SBR 的改性效果较好。在我国许多内陆地区和华北、中南、西北地区，夏季炎热，冬季寒冷，高低温要求都很高，选择 SBS 能两方面都照顾到，是首选对象。

我国聚合物改性沥青标准（建议）表 2

指 标	SBS 类、				SBR 类			PE、EVA 类			
	A	B	C	D	A	B	C	A	B	C	D
针入度 25℃, 100g, 5sMin (0. 1mm)	100	80	60	40	100	80	60	80	60	40	30
针入度 15℃, 100g, 5s	实测				实测			实测			
针入度 30℃, 100g, 5s	实测				实测			实测			
针入度指数 <i>PI</i> Min	-1. 0	-0. 6	-0. 2	+0. 2	-1. 0	-0. 6	-0. 2	-1. 0	-0. 8	-0. 6	-0. 4
当量软化点 <i>T</i> ₈₀₀ °C Min	$\frac{50 (2. 9031 - \log P) (PI + 10)}{20 - PI} + 25$										
当量脆点 <i>T</i> _{1. 2} °C Max	$25 - \frac{50 (\log P - 0. 0792) (PI + 10)}{20 - PI}$										
延度 5℃, 5cm/min, cm Min	60	50	40	30	50			—	—	—	—
动力粘度 60℃ Pas	有条件测				有条件测			有条件测			
运动粘度 135℃ mm ² /s	有条件测				有条件测			有条件测			
软化点 <i>T</i> _{R&B} °C Min	45	49	54	60				48	52	56	60
闪点 °C Min	230				230			230			
溶解度 % Min	99				99			—	—	—	—
分离、软化点差 °C Max	4 ^[1]				—	—	—	无改性剂明显析出、凝聚			
弹性恢复 25℃ % Min	46	48	50	52	—	—	—	—	—	—	—
粘韧性	—	—	—	—	75	110	110	—	—	—	—
韧性	—	—	—	—	50	75	75	—	—	—	—
RTFOT 或 TFOT 后残留物											
质量损失 % Max	—	—	—	—				1. 0			
弹性恢复 25℃ % Min	44	46	48	50	—	—	—	—	—	—	—
针入度比 25℃ % Min	48	50	55	58				50	55	58	60
延度 5℃, cm Min	—	—	—	—	25		8	—	—	—	—

注：[1] 当 SBS 改性沥青为在现场制作后不经存放而立即使用时，对分离试验指标可不作要求。[2] 当量软化点 *T*₈₀₀ 及当量脆点 *T*_{1. 2} 由 15℃、25℃、30℃等 3 个不同温度的针入度按式 $\log P = AT + k$ 回归，求得系数 *A*、*k* 后，按下式求得： $T_{800} = \frac{(\log 800 - k)}{A} = \frac{(2. 9031 - k)}{A}$ ， $T_{1. 2} = \frac{(\log 1. 2 - k)}{A} = \frac{(0. 0792 - k)}{A}$ ，按式 $\log P = AT + k$ 回归时应检查相关系数 *R*，*R* 应不低于 0. 995。[3] 表中 *T*₈₀₀ 及 *T*_{1. 2} 的计算式中，*PI* 为上拱要求的最小值，*P* 为 25℃实测针入度。

2 2 根据不同的荷载条件选择

不同的道路所承受的汽车荷载不一样，对旅游道路等主要供轻型车行驶的道路，产生车辙的可能性较小，主要考虑行车舒适和气候因素，对抗裂性能的要

求是重点，可选择 SBS、SBR 等；而对以载重汽车为对象的高速公路、一级公路，尤其是重车比例大、超载车多的某些干线道路，如运煤干线，主要的目的是抵抗车辙、拥包等永久性变形，则可考虑采用 SBS、

PE、EVA 等改性剂。

2 3 根据现有的加工能力

改性沥青的加工是非常重要的，根据改性剂的种类，可以采用直接加入法，即将改性剂直接投入拌和机与混合料一起拌和，如 SBR 胶乳；也可以采用预混法，即事先将改性剂混入沥青中，均匀分散，然后再喷入混合料中拌和。大部分改性剂，包括 SBR 胶乳都可以采用预混法制作改性沥青，不过由于改性剂品种的不同，有些可以采用简单的搅拌方式加工改性沥青，如某些 EVA，日本的 APAO 等；对许多改性剂，如 SBS、PE、EVA 等，必须采用高速剪切、胶体磨、混炼等特殊的加工方式，才能使改性剂达到分散均匀的目的。使用者必须根据实际情况选择适宜的加工方式和改性剂。

2 4 经过技术经济分析确定改性方案

改性沥青的成本由以下几部分组成：

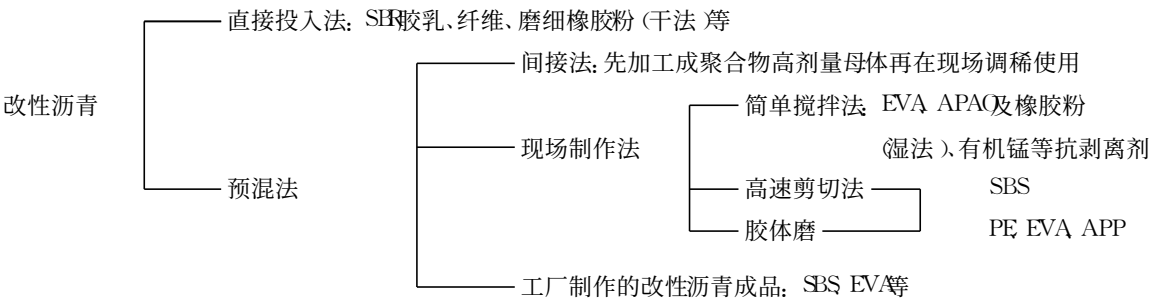


图 2 改性沥青的制作方式

购买现成的已经制成的改性沥青成品，对道路用户来说，使用时可以与普通的沥青一样加热融化使用，其使用方法最简单。但是，由于需要在改性沥青制作时加入某些稳定剂，以防止改性剂的离析，所以总的价格要比现场制作昂贵，目前主要是一些国外公司在推销成品的改性沥青。而且，长期放置改性沥青，改性效果必然有所影响。因此，对我国大部分情况而言，它不能是主要方法。

间接法同样需要加工后的防离析措施，否则在调稀时照样要离析。有些相容性较好的改性剂如 SBR，以前采用溶剂法生产成母体，成本较高，使用受到限制。

目前我国主要采用现场制作法生产改性沥青的方式，它是采用专用的改性沥青制造设备在现场加工制作改性沥青，然后直接送入拌和机使用，由于生产成本较低，改性剂分散后不分离析或凝聚，便与混合料拌和，所以改性效果最好，它是我国改性沥青制作的方向。

图 2 中提到的胶体磨式，高速剪切式等专用设

(1) 改性剂的单价、用量。有的改性剂尽管价格较低，但剂量较高，应该特别注意。

(2) 加工费，包括改性沥青设备费、沥青加热用的柴油、电力费，有的还需要必要的管道、阀门、配件以及人工费等。

(3) 由于采用改性沥青后有可能增加沥青用量而增加的费用。

对任何一个工程，都必须从技术性能及经济成本两方面分析，选择成本低、性能好、效果好的改性剂和制作方式。

3 各种改性沥青的制作方式

除了少量可以采用直接投入法加工的改性剂外，大部分改性剂与道路沥青的相容性并不好，所以必须采用特殊的加工方式进行生产。归纳起来，改性沥青的使用方式，可以有图 2 几种方式。

备，现在我国都已经有了产品。其中最具规模和实力的是北京市国创改性沥青有限公司（由北京市公路局和湖北通发科技公司联合开发）的 LG-8 型炼磨式改性沥青设备，它已经由交通部科技司和公路管理司联合组织了鉴定，性能达到了国际先进水平。另外还有路翔公司、永固大道公司、新疆交通厅等也开发了类似的加工设备。这些设备可以租借或购买，加工费用仅需租借奥地利 RF 集团 NOVOPHALT 加工费用的一半或三分之一。另外，现在已有一些地方开始从国外进口这类设备，如四川省交通厅，河北省邢台新型建筑材料公司等。对这些众多的厂家和设备，用户可以调查了解其生产使用的实绩、成本价格，比较使用条件和经济分析，确定采用方式。

4 改性沥青的发展方向

沥青改性剂种类很多，但是不同的改性剂都有其固有的特点。通过研究和应用，改性剂的使用量也在不断变化。例如在欧洲，从 80 年代初起曾经广泛使用过 EVA，到 80 年代中期认识到 SBS 的优良性能，

EVA 除英国还较多使用外, 已逐渐为 SBS 代替。据统计, 1991 年在欧洲改性沥青的总量中, SBS 占 40%, EVA 占 19%, SB 占 14%, NOVOPHALT 占 3%^[1]。

在美国, SBS 已成为最主要的改性剂品种。在美国考察时, 专家告诉我们, 以前也使用 PE、EVA 等其它品种, 但后来发现 SBS 有非常好的弹性和高低温性能, 便开始转向 SBS 了。

SBS 是一种热塑性弹性体, 是以丁二烯和 1, 3- 苯乙烯为单体, 采用阴离子聚合制得的线型或星型嵌段共聚物, 如果添加了填充油则成为充油 SBS。1995 年我国石化行业标准 SH/T 1610-95 将 SBS 正式命名为热塑性丁苯橡胶。SBS 高分子链具有串联结构的不同的嵌段, 塑性段和橡胶段, 形成了类似合金的“金相组织”结构。即这种热塑性弹性体具有多相结构, 其中嵌段聚苯乙烯 (S) 在两端, 分别聚集在一起, 形成物理交联区域, 称作微区, 也可称为约束相 (或分散相、岛相); 而聚丁二烯嵌段则形成 (B 段) 软段, 也可称为连续相 (或海相), 呈现高弹性。软段与硬段互不相溶, 这种分相结构通称微观相分离结构。SBS 的硬段作为分散相而分布在连续相聚丁二烯之间, 起着物理交联点固定链段和聚丁二烯补强活性填充剂的作用, 它阻止分子链的冷流。常温下, 甚至在低温-100℃时, 仍具有硫化橡胶的特征。SBS 的两相分离结构决定了它具有两个玻璃化温度, T_{g1} 为-80℃ (聚丁二烯), T_{g2} 为 80℃ (聚苯乙烯), 当温度升高到超过 SBS 端基苯乙烯的玻璃化温度 (T_{g2}) 时, 网状结构消失, 塑料段开始软化和流动, 有利于拌和和施工, 而在路面使用温度下为固体, 起物理的交联和增强效果, 产生高拉伸强度和高温下的抗拉伸能力; 中基丁二烯给于较好的弹性和抗疲劳性能, 其玻璃化温度极低, 有低温柔性。当 SBS 熔入沥青后, 端基转化并流动, 中基吸收沥青的软沥青质组分, 形成海绵状的材料, 体积增大许多倍。冷却以后, 端基再度硬化, 且物理交联, 使中基嵌段进入具有弹性的三维网状之中。聚丁二烯和聚苯乙烯可利用其电子密度的差而显示出两相结构的形态。在相差显微镜下能观察到聚苯乙烯通常卷曲成球状, SBS 的分离结构的示意图如图 3。

SBS 有线型及星型两种, 我国岳阳、燕山等石化公司均有生产。SBS 的改性效果与 SBS 的品种、分子量密切相关, 星型 SBS 的改性效果优于线型 SBS, SBS 的分子量越大, 改性效果越明显, 但加工越困难。为了改善加工性能, 充油是最常用的手段。所以

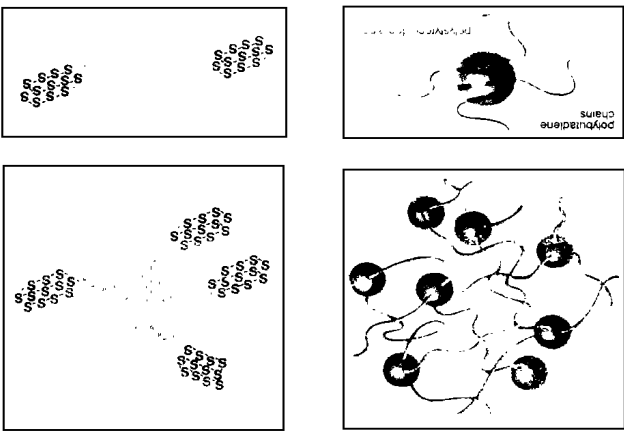


图 3 SBS 热塑性弹性体结构示意图
(上图为星型, 下图为线型)

选择什么样的 SBS, 一方面要考虑改性效果, 同时还要适应于不同的改性设备的加工能力。在室内试验认为是最好的品种, 但工程上不一定能加工得出来。

SBS 与沥青的配伍性很重要, 主要是沥青的组分影响较大。芳香分越高, 改性加工越容易, 效果越好。

研究表明, SBS 制造时加入聚乙烯等塑料可以提高 SBS 的硬度, 改善耐候性, 但将使抗拉强度、断裂伸长率和弹性下降。但是加入低分子量聚烯烃可能出现抗拉强度增加的特殊情况。加入软化剂可使流动性、耐挠曲性、回弹性增加, 而硬度、抗拉强度、耐磨性下降, 其中加入环烷油的强度损失最少。

SBS 热塑性弹性体很易在紫外线作用下降解变黄, 所以一般都在制造时加入紫外线吸收剂作为防老剂, 购买商品时, 检查其抗老化性也是很重要的。

关于 SBS 单独使用的合理剂量, 欧洲的研究表明, SBS 剂量 3% 以上开始比较有效, 软化点在 3%~5% 之间大幅度上升, 在 4%~6% 范围内抗车辙能力有较大的提高^[1]。据我们自己的试验, 在一般情况下, SBS 剂量以 4.5%~5.0% 为宜。

SBS 的改性特点可以通过与 SBR 进行比较说明。日本的一项研究表明^[3], 当沥青温度达到 130~160℃时, SBR 与 SBS 在沥青中都呈自由的随机分散状态, 135℃粘度相近。但当沥青冷却下来后, SBS 中的 S 段之间相互发生物理架桥作用, 而 SBR 中的 S 则不架桥。继续保持高温时的散乱状态, 这个不同在粘韧性、60℃粘度及 15℃延度上可充分反映出来 (表 3)。因此, 曾经在日本使用非常广泛的 SBR 改性 (I 型), 现在已经很少单纯使用, 原来研究和推广 SBR 改性的厂家已经开始添加其他聚合物, 或与 SBS 混用, 成为改性 SBR。

我们对 SBS 与 PE、EVA、SBS+PE 综合改性的比较试验结果如表 4。在表中，星型 SBS 的改性效果优于线型 SBS，而 SBS 的效果明显优于其他品种。SBS 改性的优越性突出表现在使软化点大幅度提高的同时，又使低温延度明显增加，感温性得到很大改善，而且弹性恢复率特别大。所有指标都好，这一点是很可贵的。根据改性沥青混合料的试验，车辙试验的动稳定度等指标也得出了相同的结果。据了解，同

济大学最近进行了类似的试验，完全证实了这一试验结果。

由于 SBS 改性沥青体现出其它改性剂无可比拟的优点，我国改性沥青的发展方向应该以 SBS 作为主要方向。尤其是现在，SBS 的价格比以前有了大幅度的降低，仅成本这一项，它也足可以与 PE、EVA 竞争。明确这一点，对于我国发展改性沥青十分重要。

SBS 与 SBR 改性沥青效果的比较 表 3

指 标	60-80 沥青			80-100 沥青		
	原样沥青	SBS 5%改性	SBR5%改性	原样沥青	SBS 5%改性	SBR5%改性
针入度	74	35	41	88	55	58
软化点	47	69	70.5	46.5	67.5	67
15℃延度		89	110		118	> 140
PI	-0.14	1.79	2.35	-0.86	2.87	2.63
60℃粘度 cp	2832	26410	14888	1690	16391	12300
135℃粘度 cp	561	2329	3153	446	1735	2907
粘韧性 kgfcm		249	213		204	133
韧性 kgfcm		173	129		128	88

改性沥青的试验结果 表 4

品 种	原样 沥青	6%线型 SBS	6%星型 SBS	6%PE	6%EVA	3%SBS+ 3%PE
SBS 的结构	—	线型	星型	—	—	—
针入度 25℃ dmm	92	45.6	44.4	41.7	61.8	45.7
软化点 T_{R8B} (℃)	48.5	73	80.5	62.7	57	58
(增加值)		(+24.5)	(+32.0)	(+14.2)	(+8.5)	(+9.5)
延度 10℃ (cm)	69.7	49.2	57.5	6.2	—	11.2
5℃ (cm)	7.5	27.9	34	5.0	11.2	8.3
针入度指数 PI	-0.27	+1.41	+2.20	+1.51	+0.53	+1.39
当量软化点 T_{800} (℃)	47.8	62.9	68.0	64.7	55.7	63.0
当量脆点 $T_{1.2}$ (℃)	-20.0	-23.8	-28.8	-23.2	-20.7	-23.5
弹性恢复 25℃ (%)	7.0	87.7	93.3	38.4	62.7	42.0
TFOT 试验后						
质量变化	-0.85	-0.26	-0.365	-0.913	—	-0.95
针入度比 (%)	75.2	93.6	92.1	94.7	—	99.0
软化点	53.5	73	79	65.5	—	68.3
延度 (5℃)	5.0	23.8	40.2	4.2	—	9.3

参考文献

1 山本勇编译. 西欧改性沥青及改性剂的现状. 日本: 改性沥青,

1994 (2): 17
2 胁板三郎, 多田悟士. 沥青隔音材料的应用技术. 日本: 沥青,
1997 (190): 66