

文章编号:1671-6833(2022)02-0105-06

C9 石油树脂对 SBS 改性沥青性能的增强效果研究

梁九凯¹, 奥村运明², 袁卫军¹

(1.河南省交通检测技术研究院有限公司,河南 郑州 450000; 2.郑州大学 水利科学与工程学院,河南 郑州 450001)

摘要:为增强 SBS 改性沥青的储存稳定性及路用性能,将一种廉价且性能优异的石油裂解副产品 C9 石油树脂与 SBS 改性剂复合制备高性能的改性沥青。探究不同用量的 C9 石油树脂与 SBS 改性剂对沥青进行复合改性时,C9 石油树脂对复合改性沥青的物理性能、储存稳定性、高温性能、低温性能和疲劳性能的影响。结果表明:C9 石油树脂的加入,降低了软化点差 $\Delta T_{R\&B}$ 和缩短了流变性能主曲线的间距,提高了改性沥青的储存稳定性;由于其高软化点等特性,C9 石油树脂/SBS 改性沥青具有优异的高温抗变形能力,加入 C9 石油树脂比未加入时的不可恢复蠕变柔量明显减小;适量的 C9 石油树脂有助于提高改性沥青的低温抗裂性和抗疲劳性能,但由于 C9 石油树脂的低温脆性,质量分数为 6%。适量添加 C9 石油树脂,对 SBS 改性沥青的储存稳定性、高温抗变形能力、低温抗裂性以及抗疲劳性能具有明显的增强效果。

关键词:道路工程;复合改性沥青;C9 石油树脂;SBS 改性沥青;性能增强

中图分类号: U416 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2022.02.008

0 引言

聚苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)作为沥青改性剂中应用最广泛的改性剂,具有优异的耐高温、低温和抗老化性能^[1]。但是,SBS 改性沥青在实际应用中也存在与沥青相容性差、易离析等不足,在高温、强紫外线、强荷载等复杂条件下仍表现出性能不足^[2]。随着对道路服务水平 and 使用寿命要求的不断提高,工程应用对改性沥青的性能要求变得严苛,尤其是在高温、荷载等复杂且恶劣的服役环境下。

采用复合改性技术对 SBS 改性沥青的性能加以增强是目前常用的方法,可以使各改性剂之间性能相互促进和补充。何锐等^[3]将高密度聚乙烯 HDPE 与 SBS 改性沥青进行复合,改善了沥青与集料的黏附性;张争奇等^[4]采用 SBS 和聚氨酯对沥青进行复合改性,从而获得性能优异的高黏高弹沥青;Cong 等^[5]发现炭黑有助于提高 SBS 改性沥青的高温性能、抗老化性和导热率,但对其储存稳定性不利。Joohari 等^[6]采用废旧的低密度线性聚乙烯(LLDPE)代替商用聚合物对 SBS 沥青进行复合改性,有助于提高沥青高温下的刚度和中温下的弹

性。但是,SBS 与沥青之间的相容性不足造成易离析等问题,在复合改性中很难得以明显提升。在石油裂解的副产品中产生一种低分子聚合物:C9 石油树脂^[7],它易溶于有机溶剂,具有热塑性橡胶相容性好、高软化点、耐老化、价格低廉等特点,同时与沥青的相容性较好,具有提高 SBS 改性剂与沥青之间相容性和储存稳定性的性能。

本文以提升 SBS 改性沥青的储存稳定性为初衷,采用 C9 石油树脂对 SBS 改性沥青进行复合改性,并采用基本性能试验、动态剪切流变试验(DSR)、多重应力蠕变恢复试验(MSCR)、低温梁流变试验(BBR)和线性振幅扫描试验(LAS)对复合改性沥青的基本物理性能、储存稳定性、高温及低温流变性能和疲劳性能进行探究,为 SBS 改性沥青的性能增强及应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 原材料

基质沥青采用 ZH-70#A 级道路石油沥青,其性能指标如表 1 所示。SBS 聚合物改性剂采用燕山石化生产的星形 SBS 改性剂,掺量为沥青用量的 4%(质量分数,下同)。C9 石油树脂为山东某新材

收稿日期:2021-08-06;修订日期:2021-11-12

基金项目:河南省科技攻关项目(162102310521);河南省交通运输厅科技项目(2016J2)

作者简介:梁九凯(1985—),男,河南焦作人,高级工程师,主要从事公路材料研究,E-mail:liangjiukai1985@

163.com。

料公司生产,技术指标如表 2 所示,用量为沥青质量的 0%、2%、4%、6%和 8%的 C9,分别称为 C9_A、C9_B、C9_C、C9_D、C9_E(下同)。为增加 SBS 改性剂的溶胀程度,添加 3%的糠醛抽出油作为增溶剂^[4]。

表 1 ZH-70#基质沥青主要性能指标
Table 1 Technical indexes of Zhonghai 70 base asphalt

沥青类型	试验项目	实测值	规范值
原样	溶解率/%	99.6	—
	延度(15℃)/cm	107.0	≥100
	针入度/(0.1 mm)	68.9	60~80
	软化点/℃	53.4	≥45
	闪点/℃	308.0	—
RTFOT 后	质量损失/%	0.46	≤0.8
	残留针入度比(25℃)/%	67.4	≥61
	延度(15℃)/cm	60.0	≥15

表 2 C9 石油树脂的技术指标
Table 2 Technical indexes of C9 petroleum resin

测试项目	取值
软化点/℃	141.3
色号	10~18
酸值/%	0.5(最大值)
灰分/%	0.1(最大值)
比重/(g·cm ⁻³)	1.06~1.09

1.2 制备方法

将基质沥青加热到 170~180℃后,添加增溶剂糠醛抽出油并采用电动搅拌机以 1 000 r/min 低速搅拌不少于 3 min,使二者混合均匀。将 SBS 改性剂与不同用量的 C9 石油树脂缓慢加至沥青中,同时用搅拌机低速搅拌,搅拌溶胀 30 min。利用高速剪切机将其进行高速剪切,转速 5 000 r/min 剪切 60 min。将改性沥青置于 150~160℃的烘箱中发育 30 min 以备用。

1.3 测试方法

为了探究不同用量的 C9 石油树脂对 SBS 改性沥青性能的增强效果,进行了物理性能、储存稳定性、高温和低温流变性能、疲劳性能测试。物理性能测试包括软化点、延度、针入度和弹性恢复。储存稳定性测试采用软化点试验和动态剪切流变试验(DSR),然后进行多应力重复蠕变(MSCR)试验和线性振幅扫描(LAS)试验,同时采用弯曲梁流变仪进行低温弯曲梁流变(BBR)试验。最后采用荧光显微镜观察加入 C9 石油树脂改性沥青的相态分布^[8]。

2 结果与讨论

2.1 物理性能试验

通过软化点、针入度、延度和弹性恢复试验,

对制备的 SBS-C9 石油树脂改性沥青样品进行物理性能测试,探讨不同 C9 石油树脂用量对 SBS 改性沥青性能的增强效果,试验结果如表 3 所示。由表 3 可知,相比于空白组,添加 C9 石油树脂对 SBS 进行复合改性有利于提高复合改性沥青的软化点、弹性恢复和延度,这表明添加 C9 石油树脂后,沥青的黏弹特性得以增强,其中弹性恢复率最高可以提升至 85%,软化点增加了 13.2℃,延度最高增加了 7.8 cm。由于 C9 石油树脂增大了 SBS 与沥青的相容性,从而使改性沥青的各项性能均有不同程度的改善。

表 3 不同沥青基本物理性能试验结果
Table 3 Physical performance results of different asphalt

沥青类型	针入度/ (0.1 mm)	软化点/ ℃	延度/ cm	弹性恢复率/%
SBS-C9 _A	48.6	67.3	32.4	71
SBS-C9 _B	43.1	70.3	34.6	75
SBS-C9 _C	40.6	73.8	39.3	76
SBS-C9 _D	39.8	77.1	40.2	81
SBS-C9 _E	39.4	80.5	39.6	85

2.2 储存稳定性试验

储存稳定性是沥青经高温储存后性能得以保障的重要性能。由于 C9 石油树脂是石油分馏的产品,这使得 C9 石油树脂与沥青的相容性较好,这有利于制备具有良好储存稳定性的改性沥青;而且,C9 石油树脂含有大量不饱和键和芳香烃,与橡胶、树脂等相容性良好,添加至沥青中具有提高 SBS 与沥青相容性的潜力。对添加不同 C9 石油树脂的改性沥青的储存稳定性进行测试,结果如表 4 所示。

表 4 不同沥青的储存稳定性试验结果(软化点试验)
Table 4 Storage stability test results of different asphalts

沥青类型	位置	软化点/℃	ΔT _{R&B} /℃
SBS-C9 _A	顶部	71.3	11.5
	底部	59.8	
SBS-C9 _B	顶部	73.4	4.2
	底部	69.3	
SBS-C9 _C	顶部	75.2	2.1
	底部	73.1	
SBS-C9 _D	顶部	78.2	1.6
	底部	76.9	
SBS-C9 _E	顶部	81.5	1.1
	底部	80.4	

由表 4 可知,随着 C9 石油树脂用量由 2%增加至 8%,顶部和底部沥青的软化点都明显增加,

最重要的是,其顶部与底部的软化点差 ($\Delta T_{R\&B}$) 随着 C9 石油树脂用量的增加而降低。由于软化点差指标评价沥青的储存稳定性的误差较大,本文采用 DSR 方法进一步测试沥青的复数模量 G^* 和相位角 δ ,以获取沥青在不同温度下黏弹特性的差异用于评价其离析程度。储存稳定性试验中 DSR 测试结果如图 1 所示。由图 1 可知,随着温度的增加,各掺量下沥青的复数模量 G^* 不断下降,相位角 δ 不断增加,这表明温度的升高使沥青表现出更多黏性成分。但对储存稳定性试验后铝管的顶部和底部样品进行测试,顶部样品表现出

更高的复数模量 G^* 和较低的相位角 δ ,表明经高温储存后改性剂向顶部上浮,使得沥青的复数模量增加。而高温储存产生的离析使得顶部和底部的 G^* 和 δ 主曲线产生离散现象,主曲线离散越大,则该沥青离析越严重。随着 C9 石油树脂的加入,沥青的复数模量明显增加,相位角降低,表明 C9 石油树脂能增强 SBS 改性沥青的模量和黏弹特性。C9 石油树脂的掺量从 0% 提升至 8%,顶部和底部沥青样品的复数模量 G^* 和相位角 δ 主曲线间的间距不断缩小,这表明改性后的沥青在高温储存条件下抵抗离析的能力不断增强。

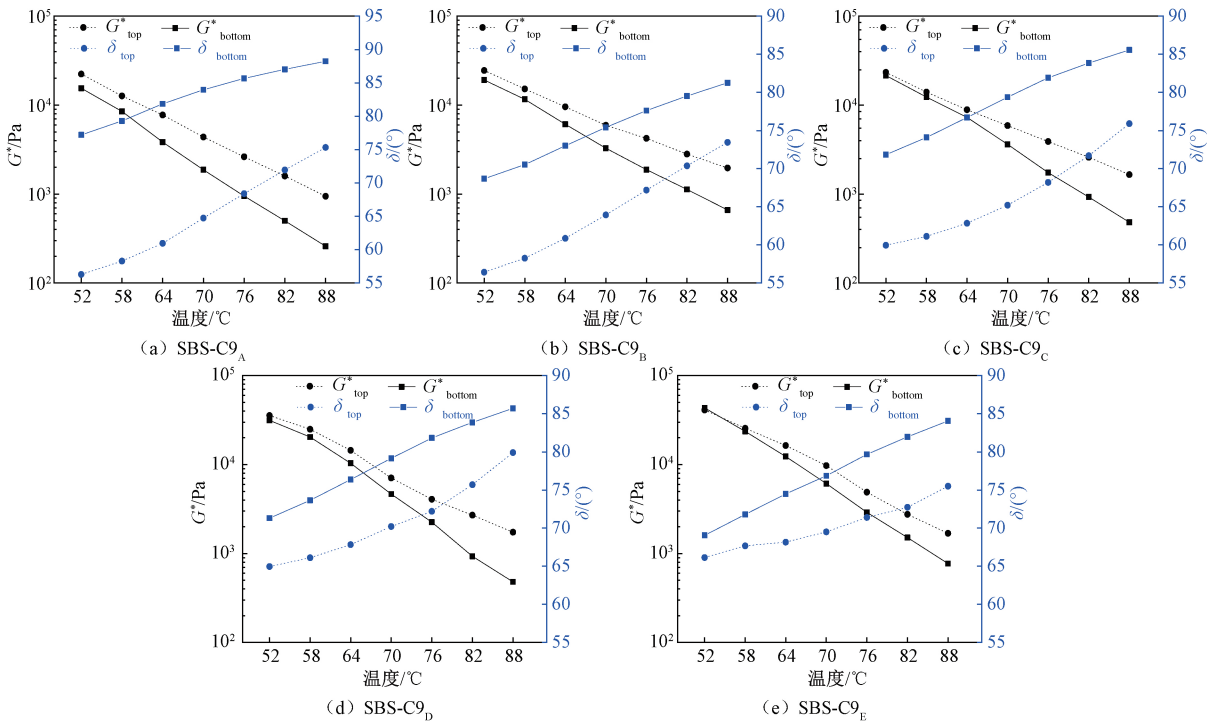


图 1 不同沥青的储存稳定性试验结果

Figure 1 Storage stability test results of different asphalt

2.3 多应力蠕变恢复 (MSCR) 试验

SHRP 计划提出了多应力蠕变恢复 (MSCR) 试验,以进一步评价沥青的变形恢复能力。MSCR 试验采用应力控制模型,试验应力分别设为 0.1 kPa 和 3.2 kPa。试验开始时,施加 0.1 kPa 应力,进行 10 次恢复循环,然后将应力增加至 3.2 kPa,再进行 10 次循环,总试验时间为 200 s。试验结果如图 2 所示。

从图 2 可知,随着蠕变-恢复的循环次数不断增加,各沥青的应变积累不断增加。其中随着 C9 石油树脂用量由 0 增加至 8%,改性沥青的单次及累计不可恢复变形逐渐减少,这表明 C9 石油树脂的加入,使得沥青在应力作用下抗变形及变形恢复能力得以增强。通过计算 0.1 kPa 和 3.2 kPa 应力

条件下的不可恢复蠕变柔量 $J_{nr}^{0.1}$ 和 $J_{nr}^{3.2}$,结果如图 3 所示。 J_{nr} 越小,表示该温度下沥青的变形恢复能力越强。随着 C9 石油树脂用量的增加, $J_{nr}^{0.1}$ 和 $J_{nr}^{3.2}$ 明显降低,C9 石油树脂的加入明显提高了沥青减少高温和应力产生的永久变形。

$J_{nr-diff}$ 反映了沥青的应力敏感程度, $J_{nr-diff}$ 越大,对应力的敏感程度越高, $J_{nr-diff}$ 结果如图 4 所示。根据 AASHTO MP—19 规范要求, $J_{nr-diff}$ 不得超过 75%,否则表明该温度下沥青已发生极限破坏。所有 C9 石油树脂掺量下的改性沥青均满足该要求。参照 ASHTO MP—19 规范,以 $J_{nr}(3.2)$ 和 $J_{nr-diff}$ 为指标分成 4 个等级,分别是极重交通 (E)、特重交通 (V)、重交通 (H) 以及标准交通 (S),如表 5 所示。

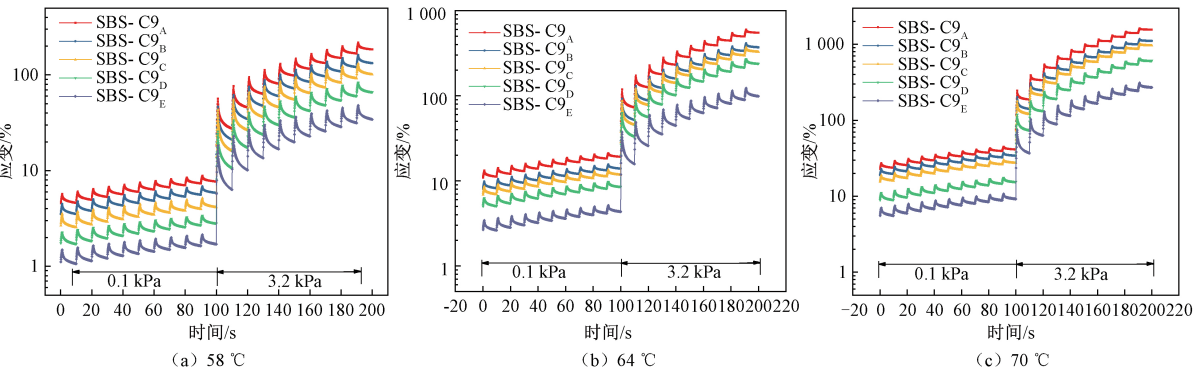


图 2 多应力蠕变恢复试验结果

Figure 2 Testing results of MSCR test

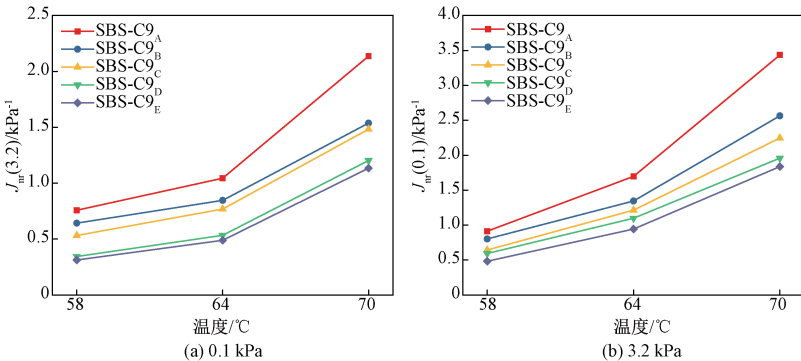


图 3 不同应力下不可恢复蠕变柔量 J_{nr} 结果

Figure 3 Test results of J_{nr} under different stress

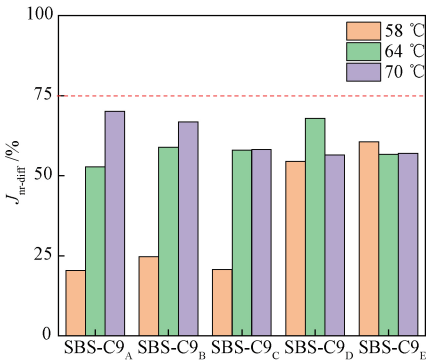


图 4 各改性沥青不同温度下的 $J_{nr-diff}$ 试验结果

Figure 4 $J_{nr-diff}$ results of different modified asphalt at different temperatures

表 5 MSCR 试验分级标准

Table 5 Grading standard of MSCR test

交通分级	$J_{nr}(3.2)/kPa^{-1}$	$J_{nr-diff}/\%$
S(标准交通)	≤ 4.0	$\leq 75\%$
H(重交通)	≤ 2.0	$\leq 75\%$
V(特重交通)	≤ 1.0	$\leq 75\%$
E(极重交通)	≤ 0.5	$\leq 75\%$

根据不同 C9 石油树脂用量下各沥青的 $J_{nr}(3.2)$ 和 $J_{nr-diff}$, 分级结果如表 6 所示。在 58 °C 下, 添加 8% 的 C9 石油树脂的改性沥青的交通分级可达到极重交通(E), 其余沥青均达到特重交

通(V), 而当温度达到 70 °C, 添加 6% 和 8% 的 C9 石油树脂的改性沥青仍可达到重交通(H)等级, 这表明添加一定量 C9 石油树脂可提高改性沥青所适用的交通分级。其主要是由于 C9 石油树脂具有与热塑性橡胶以及石油沥青较好的相容性, 促进了 SBS 与沥青产生的交联作用, 同时 C9 石油树脂具有的高软化点等特性, 大大增加了沥青在高温下的弹性成分, 从而提高了沥青抗永久变形及变形恢复能力。

2.4 低温梁弯曲流变(BBR)试验

通过弯曲梁流变试验(BBR)可以评价沥青的低温开裂敏感性。试验得到 2 个参数: 蠕变劲度(S)和蠕变系数(m)。S 反映沥青在低温下的

表 6 各改性沥青所适用的交通分级

Table 6 Applicable traffic classification of different modified asphalt

类型	交通等级		
	58 °C	64 °C	70 °C
SBS-C9 _A	V	H	S
SBS-C9 _B	V	H	S
SBS-C9 _C	V	H	S
SBS-C9 _D	V	H	H
SBS-C9 _E	E	V	H

变形能力, m 值代表沥青的应力松弛能力^[9]。 S 应小于 300 MPa, 在 60 s 时间的荷载下, m 值应大于 0.3。 S 值越小, m 值越大, 表明沥青的抗裂性能越好。 本文在 -12 ℃、-18 ℃ 低温条件下对不同改性沥青的低温性能进行了研究, 结果如表 7 所示。 同种沥青随着温度的降低, S 值增加且 m 值降低, 表明随着温度的降低, 沥青结合料的抗裂性能变差。 当添加 C9 石油树脂后, 改性沥青的 S 值逐渐下降, m 值逐渐增加, 表明 C9 石油树脂的加入, 使改性沥青的低温抗裂性能有所增加, 这主要由于 C9 石油树脂增加了 SBS 与沥青的相容性, 使更多 SBS 与沥青相交联产生三维网状结构, 从而增加了抵抗低温开裂的性能。 而 C9 石油树脂掺量为 8% 时, 改性沥青的低温抗裂性变差, 这是因为 C9 石油树脂具有的脆性, 过量会使沥青的脆性增加, 从而降低其低温抗裂性。

表 7 低温弯曲梁流变 (BBR) 试验结果
Table 7 BBR test results of different modified asphalt

类型	S/MPa		m	
			-12 ℃	-18 ℃
SBS-C9 _A	81.6	155	0.397	0.379
SBS-C9 _B	79.4	152	0.399	0.371
SBS-C9 _C	78.3	146	0.41	0.378
SBS-C9 _D	77.6	144	0.404	0.377
SBS-C9 _E	79.0	147	0.409	0.372

2.5 线性振幅扫描 (LAS) 试验

线性振幅扫描 (LAS) 试验通常用于检测沥青 RTFOT 和 PAV 老化后的疲劳性能, 又被称为快速疲劳试验。 LAS 试验通过对沥青样品施加线性叠加的负载振幅使沥青产生疲劳损伤破坏。 利用 VECD 模型拟合沥青材料参数, 迭代沥青材料疲劳损伤参数, 从而计算沥青失效循环次数 N_f 用于评价沥青的疲劳性能^[10]。 LAS 试验所得应力-应变主曲线如图 5 所示。

应力-应变主曲线的应力峰值为该材料的疲劳失效点, 即屈服应力, 相对应的应变为屈服应变。 如图 5 所示, 不同 C9 石油树脂掺量的改性沥青表现出相近的屈服应变, 但 C9 石油树脂掺量越高的沥青材料表现出更高的屈服应力。 为进一步量化几种沥青的抗疲劳性能, 根据 VECD 模型拟合沥青材料参数, 拟合所得的参数 A 、 B 值和计算所得的沥青失效循环次数 N_f 如表 8 所示。 拟合参数 A 和 B 均随着 C9 石油树脂掺量由 0% 至 6% 间增长而增大, 表明 C9 石油树脂在 0% 增加至 6% 时, 可有效增强沥青抵抗应力破坏的能力, 提高沥青的疲劳衰减速率; 但当其掺量达到 8%, 参

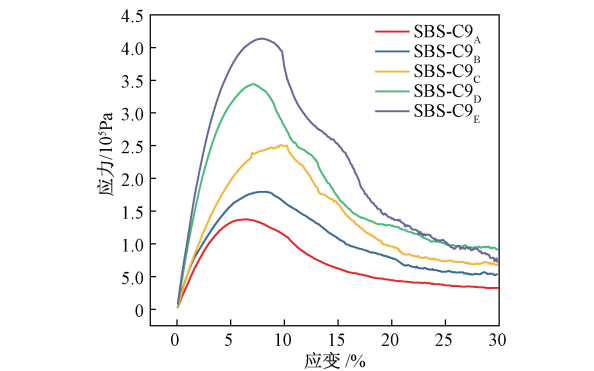


图 5 LAS 试验中不同沥青样品的主曲线结果
Figure 5 Master curves of different asphalt samples in LAS test

数 A 和 B 均减小。 类似地, 失效循环次数 N_f 也表现出相同的趋势, 而且在较大应变 (5%) 下, 沥青的失效循环次数明显下降。 因此表明 C9 石油树脂在合理范围内可有效提高 SBS 改性沥青的抗疲劳性能, 提高其疲劳衰减速率, 但当掺入过量的 C9 石油树脂, 其低韧性的特点将不利于增强沥青抵抗疲劳破坏的能力。

表 8 LAS 试验拟合参数结果
Table 8 LAS test fitting parameters results

类型	$A/10^7$	B	失效循环次数 $N_f/10^3$	
			2.5% 应变	5% 应变
SBS-C9 _A	7.52	2.99	871	142
SBS-C9 _B	8.46	3.11	108	235
SBS-C9 _C	9.67	3.11	1 240	264
SBS-C9 _D	1.03	3.13	1 350	273
SBS-C9 _E	0.97	3.02	1 300	244

2.6 荧光显微镜试验

荧光显微镜中可以采用荧光模式观察 SBS 改性剂与沥青之间的相态分布。 图 6 为 SBS-C9_A 和 C9SBS-C9_D 样品放大 400 倍的荧光显微图像。 从图 6(a) 发现, 未添加 C9 石油树脂时, SBS 改性剂分布较为聚集, 且形成较大的集团, 同时 SBS 集团与沥青的界面清晰, 表明 SBS 在沥青中分散相对聚集。 图 6(b) 显示添加 C9 石油树脂后,

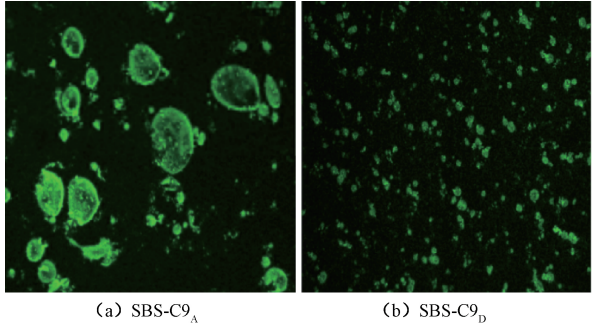


图 6 SBS-C9 改性沥青荧光显微图像
Figure 6 Fluorescence micrograph of SBS-C9 asphalt

SBS 分布较为分散,且聚集集团较小,表明在 C9 石油树脂的复合作用下,SBS 与沥青的相容性明显提高,从而使 SBS 的分散更加均匀,降低了改性剂与沥青基体发生离析的风险。

3 结论

(1)从物理特性来看,添加 C9 石油树脂后,沥青的黏弹特性得以增强,其中弹性恢复最高可以提升至 85%,且软化点也增加了 13.2℃。

(2)储存稳定性试验结果表明随着 C9 石油树脂掺量从 0 增加至 8%,软化点差、复数模量及相位角主曲线间距逐渐减小,进而增加改性沥青在高温条件下的储存能力;荧光显微镜试验也进一步证实有助于促进 SBS 与沥青的相容性。

(3)MSCR 试验结果表明 C9 石油树脂的加入能够明显提高沥青变形恢复能力。BBR 试验结果表明 C9 石油树脂的加入改善了改性沥青的低温抗裂性能有所增加,但当 C9 石油树脂的用量达到 8%,其低温抗裂性能有所下降。

(4)C9 石油树脂在合理范围内可有效提高 SBS 改性沥青的抗疲劳性能,但当掺入过量的 C9 石油树脂,其低韧性的特点将不利于增强沥青抵抗疲劳破坏的能力。综合各项性能,推荐 C9 石油树脂用量为 6%。

参考文献:

[1] 黄彬,马丽萍,许文娟.改性沥青的研究进展[J].材料

导报,2010,24(1):137-141.

[2] 吉永海,郭淑华,李锐.SBS 改性沥青的相容性和稳定性机理[J].石油学报(石油加工),2002,18(3):23-29.

[3] 何锐,黄鑫,耿九光,等.废胎胶粉与 HDPE/SBS 三掺复合改性沥青性能研究[J].郑州大学学报(工学版),2018,39(2):67-72..

[4] 张争奇,田中男,黄硕磊,等.SBS-PU 高黏高弹沥青材料组成及工艺参数研究[J].建筑材料学报,2020,23(1):100-107.

[5] CONG P L,XU P J,CHEN S F.Effects of carbon black on the anti aging,rheological and conductive properties of SBS/asphalt/carbon black composites[J].Construction and building materials,2014,52:306-313.

[6] JOOHARI I B,GIUSTOZZI F.Chemical and high-temperature rheological properties of recycled plastics-polymer modified hybrid bitumen[J].Journal of cleaner production,2020,276:123064.

[7] 聂鑫垚,姚鸿儒,李政,等.C₉ 石油树脂对高黏度改性沥青性能的影响[J].石油学报(石油加工),2019,35(1):176-182.

[8] 苑瑞星.改性沥青混合料应力吸收层结合料的组成与性能研究[D].西安:长安大学,2011.

[9] 丁湛,蒋修明,赵浚凯,等.橡胶沥青黏度影响因素及黏流特性分析[J].郑州大学学报(工学版),2019,40(3):57-62.

[10] CHEN H,ZHANG Y,BAHIA H U.Estimating asphalt binder fatigue at multiple temperatures using a simplified pseudo-strain energy analysis approach in the LAS test[J].Construction and building materials,2021,266:120911.

Strengthening Effect of C9 Petroleum Resin on SBS Modified Asphalt

LIANG Jiukai¹, OKUMURA Ummin², YUAN Weijun¹

(1.Henan Transportation Inspection Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China; 2.School of Water Conservancy Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to enhance the storage stability and road performance of SBS modified asphalt, C9 petroleum resin, a cheap and excellent by-product of petroleum cracking, was compounded with SBS modifier to prepare high-performance modified asphalt. The effects of C9 petroleum resin with different dosage on the physical properties, storage stability, high temperature performance, low temperature performance and fatigue performance of the composite modified asphalt were investigated. It was found that the addition of C9 petroleum resin could reduced the softening point difference $\Delta T_{R\&B}$ and the distance between the main curves of rheological properties, improve the storage stability of modified asphalt. Due to its high softening point, the asphalt modified by C9 petroleum resin and SBS had excellent high temperature deformation resistance. Under the same pressure and temperature, the Jnr of the modified asphalt was significantly reduced than that without C9 petroleum resin. Proper amount of C9 petroleum resin was helpful to improve the low temperature crack resistance and fatigue resistance of modified asphalt. However, owing to the brittleness of C9 petroleum resin at low temperature, its dosage should 6%. The storage stability, high temperature deformation resistance, low temperature crack resistance and fatigue resistance of SBS modified asphalt were significantly enhanced by adding C9 petroleum resin.

Keywords: road engineering; modified asphalt; C9 petroleum resin; SBS modified asphalt; performance strengthening