

文章编号:1671-6833(2008)02-0014-04

## 用 GPC 研究 SBS 改性沥青交联结构及其稳定性

耿九光<sup>1</sup>, 常 青<sup>2</sup>, 原健安<sup>3</sup>, 戴经梁<sup>1</sup>

(1. 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; 2. 深圳路安特沥青高新技术有限公司, 广东 深圳 518057; 3. 长安大学 理学院, 陕西 西安 710064)

**摘 要:** 为研究改性沥青中 SBS 的交联结构及其稳定性, 采用凝胶渗透色谱 (GPC) 分析方法研究了 SBS 交联结构的转变过程, 并与荧光显微分析结果进行对比验证。结果表明: GPC 分析结论与荧光显微一致, 证明其能有效表征 SBS 交联结构; 改性沥青加工过程中 SBS 平均分子量增大, 形成交联结构, SBS 种类和沥青种类对 SBS 的交联有不同程度的影响; 经旋转薄膜烘箱老化试验 (RTFOT) 后有少量 SBS 交联结构发生降解, 但其对沥青仍具有较好的改性效果。

**关键词:** SBS; 改性沥青; 交联; 凝胶渗透色谱

**中图分类号:** U 414.75 **文献标识码:** A

### 0 引言

由于 SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物)能有效提高沥青的高温、低温、疲劳等路用性能, 其对沥青的改性效果优于其它改性剂, 所以 SBS 是当前最为普遍的沥青改性剂<sup>[1]</sup>。为了提高 SBS 改性沥青的稳定性, 目前普遍采用加工过程中添加稳定剂的方法, 以促进 SBS 和沥青的反应<sup>[2]</sup>, 这进一步增加了 SBS 改性沥青过程的复杂性。目前对改性沥青交联稳定方面的研究主要集中在性能比较上<sup>[2-4]</sup>, 虽然有研究<sup>[5-6]</sup>在分析沥青改性机理时认为存在交联结构, 但并未对交联结构和交联程度进行详细表征, 对交联结构在短期老化中稳定性的研究更鲜有报道。为此, 笔者采用凝胶渗透色谱法 (GPC), 通过对 SBS 改性沥青前后的分子量分布特征分析, 研究了在改性沥青加工过程中 SBS 交联结构的产生以及该结构在短期老化过程中的稳定性, 尝试以此揭示 SBS 改性沥青稳定机理, 同时探讨 SBS 和沥青类型对交

联反应的影响。

### 1 实验简介

#### 1.1 原材料

试验所用基质沥青为 2 种 70#道路石油沥青, 试验编号分别为 CPC 和 SH, 沥青技术性能指标和 4 组分分析结果如表 1 所示。试验所用 3 种 SBS 均为岳阳化工厂生产, 其物理性能指标如表 2 所示。

表 1 沥青技术性能指标  
Tab.1 asphalt technique indexes

指标	SH	CPC
25℃针入度/0.1 mm	71	75
15℃延度/cm	>100	>100
软化点/℃	46.2	45.1
组分	饱和分/%	15.3
	芳香分/%	25.6
	胶质/%	49.4
	沥青质/%	9.7

表 2 SBS 物理力学性能指标  
Tab.2 SBS characteristics indexes

样品	牌号	结构	嵌段比 S/B	拉伸强度 /MPa	300%定伸长 应力/MPa	扯断伸 长率/%	扯断永久 变形/%
SBS-1	YH-791H	线型	30/70	≥16.0	≥2.00	≥700	≤40
SBS-2	YH-898	星型	30/70	≥12.0	≥1.70	≥650	≤40
SBS-3	道改二号	星型	40/60	≥8.0	≥2.20	≥550	≤40

收稿日期: 2008-02-23; 修订日期: 2008-03-18

基金项目: 河南省交通厅科技计划资助项目 (2004P222)

作者简介: 耿九光 (1982-), 男, 河北博野人, 长安大学博士研究生, 主要从事道路建筑材料研究, Email: gengjiuguang@

1.2 改性沥青加工工艺

将沥青与 SBS 混溶,在 180 ℃ 的条件下用剪切机剪切,剪切机速率为 5 000 ~ 6 000 r/min,在剪切过程中加入稳定剂,剪切时间为 60 min. 高温剪切后的 SBS 改性沥青继续在 150 ℃ 条件下搅拌发育,隔 30 min 取样. SBS - 1、SBS - 2、SBS - 3 改性 CPC 沥青的编号为 PMA - 1、PMA - 2 和 PMA - 3, SBS - 2 改性 SH 沥青编号为 PMA - 4. 各改性沥青的指标如表 3 所示.

表 3 SBS 改性沥青技术指标					
Tab.3 SBS modified asphalt technique indexes					
改性沥青	25 ℃ 针入度 / (0.1 mm)	软化点 / ℃	5 ℃ 延度 / cm	离析 / ℃	135 ℃ 黏度 / (Pa · s)
PMA - 1	59	57	45	0.8	1.34
PMA - 2	55	66	52	1.2	1.32
PMA - 3	56	62	49	1.1	1.36
PMA - 4	58	63	43	1.4	1.41

1.3 GPC 分析

GPC 是测定分子量分布的技术,在高聚物结构研究中被广泛应用,可在短时间内获得高聚物分子量分布的数据,采用 Polymer Laboratories 公司生产的 PL-GPC50 型凝胶渗透色谱仪,柱长 300 mm,共 3 根,流动相:四氢呋喃;流速:1.0 mL/min;试样溶液浓度:2.0 mg/mL;进样量:100 μL.

2 试验结果与讨论

2.1 SBS 在改性沥青加工过程中的交联

改性前后 SBS 的分子量分布分析结果如图 1、图 2 和表 4 所示,图中横坐标为分子量对数值,纵坐标为对应分子的含量分布,曲线下方总面积为 1.

图 1 为 SBS-1 在改性沥青加工前后的分子量分布. 由图可以发现,沥青改性后 SBS 分子量峰值左移,分子量分布曲线向大分子量方向移动, SBS 中大分子量部分超出了原来的曲线范围. 经改性加工后, SBS 和原样 SBS 超出 2 条曲线重合处分子量部分所占比例分别为 77.3% 和 21.2%, 两者相差 56.1%, 说明有近半数的分子发生交联反应. 表 4 中结果显示, 3 种 SBS 数均分子量  $M_n$  和重均分子量  $M_w$  在改性后都增大, 进一步证明沥青改性过程中 SBS 发生了交联反应, 不同类型的改性剂都符合这一规律.

分析原因如下: SBS 与沥青分子量相差悬殊, 溶解度参数存在一定差异, 从热力学角度看二者

不能自发相容,共混改性过程需要在高温剪切条件下完成. 高温下强力剪切作用使 SBS 热运动加剧,产生自由基;在稳定剂促进作用下,更多嵌段打开生成自由基;同时, SBS 上的活性双键在这种条件下也难以稳定,在不断搅拌条件下 SBS 发生自交联和与沥青分子的交联反应,使 SBS 生成分子量更大的聚合物,进一步由自由基链接成连续相结构<sup>[6]</sup>,这也是沥青性能得以改善的重要原因. SBS 交联形成的网络结构可将沥青包裹于其中,阻止了 SBS 和沥青分离; SBS 与沥青的交联产物能降低两相界面之间的吉布斯自由能,提高了改性沥青的稳定性<sup>[2,6]</sup>,稳定剂的作用得以实现. 图 3 为改性沥青的荧光显微镜观测结果,图中可看到 SBS 的交联结构,进一步证实了上述分析,也表明用 GPC 方法研究 SBS 的交联结构是可行的,且具有能定量分析的优点.

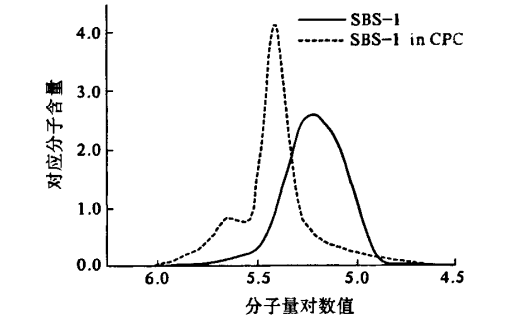


图 1 SBS 改性后分子量与原样分子量的比较  
Fig.1 The change of molecular mass of SBS

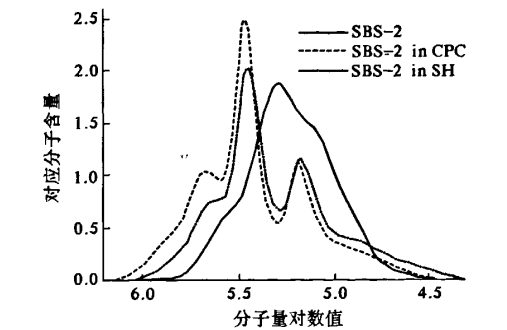


图 2 SBS - 2 在不同沥青中改性后的分子量分布  
Fig.2 The molecular mass of SBS - 2 in two modified asphalts

SBS 在不同沥青中改性结果如图 2 所示, 由图中曲线可以看出, 改性后 SBS - 2 在 2 种沥青中的分子量分布曲线均发生左移, 且图型一致, 说明改性时发生了相同的交联反应. 但与改性 SH 沥青相比, 改性 CPC 沥青中的 SBS 大分子含量稍

多, SBS 超出 2 条曲线重合处分子量部分所占比例分别为 61.1% 和 47.5%。这是沥青组分的区别导致交联程度稍有差异, 因为 SBS 和沥青的相容性与基质沥青的组成有关, 沥青中的芳香组分有利于 SBS 在沥青中均匀分散; 同时使 SBS 链段运动能力增强, 运动加剧, 使 SBS 和沥青及稳定剂的接触机会增多, 从而有利于在反应过程中 SBS 自身交联形成网络结构, 也有利于 SBS 与沥青的接枝反应<sup>[2]</sup>。

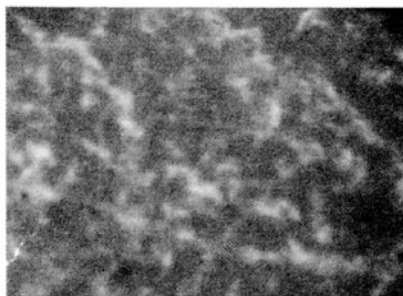


图 3 SBS 改性沥青荧光显微照片  
Fig. 3 Micrograph of SBS modified asphalt

图 1、图 2 中 SBS 分子量分布曲线上有小分子超出原来范围, 证明高温条件下的强剪切作用使 SBS 产生一定程度的降解<sup>[6]</sup>, 长链断裂生成片段, 即产生微量小分子聚合物, 从图中可以看出其含量很少, 改性过程中 SBS 以交联为主。

## 2.2 交联结构稳定性

SBS 中聚丁二烯链段含有双键, 其稳定性较差, 易受到热、氧、臭氧等作用发生老化<sup>[2]</sup>。沥青混合料拌和、摊铺过程中的热氧条件会使 SBS 发生老化降解, 破坏 SBS 的交联结构, 使其改性效果下降。笔者通过改性沥青旋转薄膜烘箱老化试验(RTFOT), 对 SBS 老化前后分子量进行比较, 以此分析交联结构的稳定性。试验采用 P877 型旋转薄膜烘箱, 改性沥青试样在 163 °C 下受热老化 85 min, 模拟沥青在施工生产中的短期老化条件<sup>[8]</sup>。

GPC 测得 SBS 老化前后分布曲线如图 4 所示, 不同 SBS 的  $M_n$  和  $M_w$  见表 4。改性沥青老化后, SBS 分子量分布曲线右移, 即趋向小分子量方向移动, 图 4 中曲线右侧 SBS 小分子含量也大于老化前 SBS 中小分子含量。表 4 结果显示, 改性沥青经 RTFOT 后, SBS 平均分子量较 RTFOT 前总体呈现减小的趋势, 说明 SBS 交联结构发生了降解。图 5 为改性沥青经 RTFOT 后的荧光显微照片, 图中 SBS 的网状结构与老化前相比明显减

少, SBS 与沥青两相结构改变, 进一步证明老化过程中部分交联结构被破坏。

与原样相比, RTFOT 后 3 种 SBS 平均分子量都下降, SBS-2 的  $M_n$  甚至比原样还要低, 似乎改性沥青交联结构经老化后发生了较严重破坏。然而, 由图 4 中分子量分布曲线可以看出, 老化后 SBS 的分子量分布变化幅度较小, 大分子仍占很大比例, RTFOT 后 3 种 SBS 的  $M_n$  仍然大于原样。表 4 中  $M_n$  较小主要是因为质量分数很小的一部分小分子在数量上所占比重却很大, 从而使计算所得  $M_n$  较小。图 4 中, SBS-2 改性沥青经 RTFOT 后, SBS 交联结构中分子量大于原样部分的质量分数为 18.8%, 而小分子部分仅比原样 SBS 多 4.1%, 说明改性沥青中只有小部分交联结构分解, 即大部分交联结构未被破坏, 依然具有较好的改性效果。

老化后不同 SBS 都发生了降解, 试验结果显示平均分子量减小数值不同, 比较老化前后分子量比值可以说明 SBS 的老化程度。经 RTFOT 后, SBS-1、SBS-2 和 SBS-3 的  $M_n$  与改性后未老化时的比值分别为 83.6%、74.8% 和 72.8%, 3 种 SBS 老化程度不同, 可能是由于 SBS 的差异导致改性过程中交联程度不同所致。

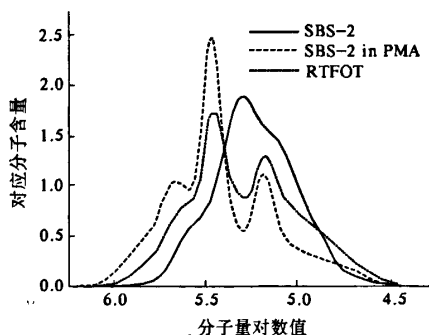


图 4 改性沥青老化后 SBS-2 分子量分布  
Fig. 4 The molecular mass of SBS-2 in aged modified asphalts



图 5 SBS 改性沥青老化后的荧光显微照片  
Fig. 5 Micrograph of SBS modified asphalt after aging

表 4 SBS 在改性后和老化后的分子量变化

Tab. 4 The change of the molecular mass of SBS in production and aging of modified asphalt

样品	指标	原样	改性后	RTFOT
SBS-1	$M_n$	148 305	223 329	166 295
	$M_w$	170 501	276 305	231 072
SBS-2	$M_n$	141 686	187 325	139 932
	$M_w$	185 546	298 797	223 672
SBS-3	$M_n$	172 973	246 831	178 359
	$M_w$	241 305	358 134	260 971

### 3 结论

通过 SBS 改性沥青的凝胶渗透色谱分析,研究了 SBS 交联结构的形成及其稳定性. 试验表明该方法结论与荧光显微分析结果一致,证明该方法能有效表征 SBS 交联结构的变化过程. 改性沥青加工中, SBS 发生交联反应, 平均分子量增大; 改性沥青经历 RTFOT 老化后, 部分 SBS 交联结构发生降解, 平均分子量减小, 但仍较好地保持对沥青的改性效果.

### 参考文献:

- [1] 沈金安. 改性沥青与 SMA 沥青路面[M]. 北京: 人民交通出版社, 2001.
- [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] 张争奇, 李 平, 王秉纲. SBS 改性沥青性能及老化的影响[J]. 公路, 2005, (9): 149-155.
- [4] 钱春香, 解建光, 王鸿博, 等. SBS 和 SEBS 改性沥青及混合料抗老化性能[J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2005, 35(6): 945-949.
- [5] LU X H, ISACSSON U. Artificial aging of polymer modified bitumens[J]. Journal of Applied Polymer Science. 2000, 76(12), 1811-1824.
- [6] 赵 晶, 张肖宁, 于桂珍, 等. 应用凝胶渗透色谱法研究改性沥青机理[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2000, 33(2): 83-85.
- [7] 郑健龙, 吕松涛, 田小革. 沥青混合料黏弹性参数及其应用[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2004, 25(4): 8-11.

## Study on SBS Modified Asphalt Crosslink Structure and Its Stabilization by GPC

GENG Jiu-guang<sup>1</sup>, CHANG Qing<sup>2</sup>, YUAN Jian-an<sup>3</sup>, DAI Jing-liang<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2. Shenzhen Novophalt Asphalt High Technology Co. Ltd, Shenzhen 518057, China; 3. School of Science, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

**Abstract:** In order to study the crosslink structure of SBS and its stabilization in the production and usage of modified asphalt, the transformation of SBS crosslink structure was studied through GPC analysis, and the experiment results were validated by fluorescence micrograph. The results indicate that: the conclusions of GPC and fluorescence micrograph method are equivalent, GPC method can be used to reflect the crosslink structure of SBS. The molecular mass of SBS is increased, and the crosslink structure of SBS forms in the production of modified asphalts. The kinds of SBS and asphalt had different effects on the crosslink. The crosslink structure of SBS was stabilized in the RTFOT aging, and it still had the effect of modifying asphalt after aging.

**Key words:** SBS; modified asphalt; crosslink; gel permeation chromatography