

废橡胶粉对 SBS 改性沥青的老化性能影响研究

涂娟,袁军,包传平,程健*

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:在 SBS 改性沥青中加入糠醛抽出油溶胀后的活化废橡胶粉制备 SBS/胶粉复配改性沥青,并对其热老化前后的软化点、针入度、延度等性能进行测试,表明在 SBS 改性沥青中加入胶粉并不影响改性沥青的热老化性能,而且对改性沥青的耐热老化性能还有一定程度的提高,对几组复合改性沥青的紫外线老化试验也表明加入废橡胶粉能够提高改性沥青的抗紫外老化性能。

关键词:SBS 改性沥青;废橡胶粉;糠醛抽出油;热老化;紫外线老化

中图分类号:U416.217 **文献标识码:**A

0 引言

SBS(Styrene-Butadiene-Styrene block Copolymer, 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物)改性沥青以其能够显著提高高温抗车辙、低温抗开裂能力以及增强抗老化、改善疲劳等性能而成为聚合物改性沥青的主要品种,并得到了广泛的认可和应用^[1]。且 SBS 改性沥青的一些缺点如储存不稳定等已通过大量的研究得到改善,但是 SBS 价格昂贵,将其用于道路沥青的改性从资源利用上来评价并不合理。

近十多年来采用废橡胶粉改性沥青的研究及应用受到广泛重视。一方面是由于大量废旧橡胶污染对环境保护的压力,全世界每年仅废弃的轮胎就有约 8 亿条之多,加之其它废弃的橡胶材料,数量巨大,对环境污染严重;另一方面则是目前的高分子聚合物改性道路沥青成本高;再者,废橡胶粉改性道路沥青拥有可降低路面噪声、吸收光线以减缓强光刺眼等高分子聚合物改性沥青无法比拟的优势^[2-3]。利用废旧橡胶替代高分子聚合物改性剂可以降低改性沥青的成本,同时又可有效解决废旧橡胶对环境的污染,目前关于废橡胶粉改性沥青国内外都有很多研究,但废胶粉改性沥青胶粉的加入量一般大于 20%,大剂量的加入使得胶粉在沥青中的分散不均匀,提高废橡胶粉改性沥青体系的稳定性也是一个研究难点。因此希望制备出一种性能高成本低的改性沥青,既体现出 SBS 改性沥青的优势,又有胶粉改性沥青的特点,本研究为此在 SBS 改性沥青中加入少量废橡胶粉

制备了复配改性沥青,研究废橡胶粉对改性沥青老化性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

SBS 改性沥青,湖北国创高新材料股份有限公司提供,SBS 质量分数约为 4.2%,主要性能指标如表 1 所示;活化废橡胶粉,粒度 0.20~0.45 mm,黄石第二胶粉厂生产;糠醛抽出油,实验室自制。

表 1 SBS 改性沥青技术指标

Table 1 Property indexes of SBS modified asphalt

项目	试验结果
针入度/0.1 mm(25 ℃,100 g,5 s)	59.8
延度/cm(5 ℃,5 cm/min)	46.5
软化点/℃(环球法)	62.9
弹性恢复/%	93
TFOT(薄膜烘箱试验)后	
针入度/0.1 mm(25 ℃,100 g,5 s)	50.9
延度/cm(5 ℃,5 cm/min)	26.0
软化点/℃(环球法)	65.4
延度比/%	55.9
针入度比/%	85.1

1.2 试样制备

将 SBS 改性沥青加热至 140 ℃左右,加入规定剂量的废橡胶粉,边加边搅拌,使胶粉均匀分散于沥青中。再将混合物在 180 ℃、7 档(7 000 r/min)剪切 30 min,接着调到 4 档在 160 ℃下发育 30 min,即制得 SBS/胶粉复配改性沥青^[4]。

1.3 实验方法

a. 将制备出的试样分别按相关的国家现行标准进行针入度,延度,软化点三大常规指标的测试

收稿日期:2008-09-01

作者简介:涂娟(1983-),女,湖北荆州人,硕士研究生,研究方向:改性道路沥青。

指导老师:程健,教授,硕士研究生导师,研究方向:超临界流体,道路沥青等。*通讯联系人

和弹性恢复的测量。

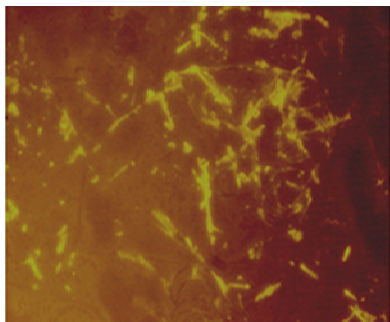
b. 将试样在薄膜烘箱中进行热老化, 测量试样热老化后的性能。

c. 将经过薄膜烘箱老化后的沥青试样分装于 6 个盛样皿(TFOT 的盛样皿)中, 每个盛样皿中放入 20 g 试样, 沥青膜厚度约为 1 mm. 将盛样皿放置在强紫外线辐射箱内接受强紫外线辐射, 每天照射 16 h, 间隔 8 h, 实验时箱内的温度 35 ℃. 每个样品的辐射时间定为 8 天(配套使用紫外线辐射计测量显示这段试验时间紫外灯的辐射强度变化不大, 几个样品的紫外线辐射量基本相同). 将经过紫外老化后的试样进行针入度、软化点、延度等物理性质的测试。

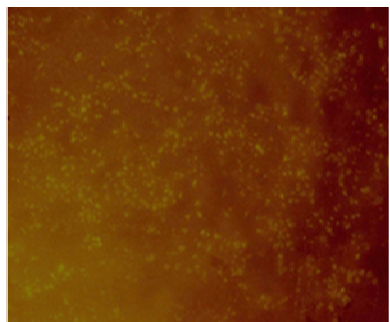
2 实验结果与讨论

2.1 改性沥青分散形态分析

基质沥青与改性剂的相容性是决定改性沥青性能优劣的主要因素之一, 本研究利用荧光显微镜考察了胶粉改性沥青和胶粉/SBS 复配改性沥青试样的形态, 如图 1 所示, 图 A 为胶粉改性沥青图样, 图 B 为加入了少量 SBS 的胶粉改性沥青图样, 图 B 呈现出了更加分散均匀的点状结构和絮状结构, 可见含有少量 SBS 的胶粉/SBS 复配改性沥青比单独的胶粉改性沥青中胶粉的分布更加均匀, 从形态上来说制备含 SBS 和胶粉两种改性剂的改性沥青是可行的。



(A) 胶粉改性沥青



(B) 胶粉/SBS 复配改性沥青

图 1 改性沥青荧光显微镜图片

Fig. 1 The morphology of modified asphalt

2.2 不同比例的糠醛抽出油预溶胀胶粉对改性沥青性能的影响

原 SBS 改性沥青 SBS 质量分数在 4% 左右, SBS 质量不是很高, 在实验中直接在 SBS 沥青中加入 10% 的胶粉来分析胶粉对改性沥青的性能的影响. 因为本实验使用的是已制备好的 SBS 改性沥青, 如剪切时间过长容易使沥青老化, 时间太短胶粉在 SBS 改性沥青中分散又不均匀, 使改性沥青的延度不好, 实验中采用糠醛抽出油^[5]对胶粉进行溶胀预处理(将一定量的糠醛抽出油加入胶粉中搅拌均匀后在 180 ℃下溶胀 1 h 取出备用)。

表 2 是加入不同胶油比的预处理胶粉后复合沥青热老化前后性能指标, 由表中数据可以知, 加入糠醛抽出油后复合沥青的延度明显提高, 说明糠醛抽出油对胶粉的溶胀效果显著, 能使胶粉在沥青中形成一种分部均匀的网状结构. 但随着胶粉含量的增加, 复合沥青的针入度上升很快, 说明糠醛抽出油加入过多使得糠醛抽出油将基质沥青稀释了, 由表知以胶油质量比为 10:2 制备的复合改性沥青的性能较好, 沥青延度得到改善, 针入度上升也不是很大. 以改性沥青热老化前后的针入度比和延度比而言, 加入胶粉后相比原 SBS 沥青大多有一定程度的提高, 说明加入胶粉的加入并不影响原改性沥青的抗热老化性能。

表 2 加入不同胶油质量比的预处理胶粉后改性沥青热老化前后性能指标

Table 2 Per-aging and after-aging performance of modified asphalt of adding rubber swelled

试样 (质量分数为 10% 胶粉)	25 ℃ 针入度 /0.1 mm		针入 度比 /%	5 ℃ 延度/cm		延度 比/%	软化 点/℃
	老化前	老化后		老化前	老化后		
胶:油=10:0	63.8	48.4	75.9	22.3	15.3	68.6	66.2
胶:油=10:1	65.0	60.1	92.5	32.6	19.4	59.5	77.0
胶:油=10:2	72.2	60.6	83.9	39.0	23.6	60.5	75.9
胶:油=10:3	90.3	78.2	86.6	39.0	21.6	63.3	58.6
胶:油=10:4	89.9	79.9	88.9	48.3	23.8	49.3	65.4

2.3 胶粉质量含量对改性沥青性能的影响

确定胶油质量比, 改变胶粉的加入量来了解胶粉对改性沥青热老化性能的影响, 因胶油质量比大于等于 10:3 时制备的复配改性沥青针入度上升很大, 选取胶油比为 10:2 和 10:1 的两组胶粉进行实验, 实验结果如表 3 和表 4 所示. 随着胶粉加入量的减少, 改性沥青的针入度降低, 延度变化不大, 且通过对弹性恢复性能的测量显示加入胶粉后的改性沥青仍具有很好的弹性恢复能力, 说明胶粉的量减少后复配改性沥青的性能仍以原 SBS 沥青性能为主, 少量的胶粉均匀分散在 SBS 沥青中不影响原 SBS 沥青的性能, 溶胀后的胶粉与

SBS 沥青能很好的相容. 由复配改性沥青热老化后的残留针入度比和延度比可以看出随着胶粉含

量的增加沥青的耐热老化性能增加,说明胶粉可以提高沥青的耐热老化性能.

表3 胶油比为10:2的预处理胶粉/SBS改性沥青热老化前后性能指标

Table 3 Per-aging and after-aging performance of modified asphalt of rubber and oil ratio of 10:2

试样 (胶:油=10:2)	25℃针入度/0.1mm		针入度比 /%	5℃延度/cm		延度比 /%	软化点 /℃	弹性恢复 /%
	老化前	老化后		老化前	老化后			
加5%的胶粉(A1)	65.4	49.5	75.7	38.9	21.9	56.3	76.3	90
加8%的胶粉(A2)	74.6	58.0	77.7	40.4	21.0	52.0	72.0	89
加10%的胶粉(A3)	72.2	60.6	83.9	39.0	23.6	60.5	75.9	91

表3 胶油比为10:1的预处理胶粉/SBS改性沥青热老化前后性能指标

Table 4 Per-aging and after-aging performance of modified asphalt of rubber and oil ratio of 10:1

试样 (胶:油=10:1)	25℃针入度/0.1mm		针入度比 /%	5℃延度/cm		延度比 /%	软化点 /℃	弹性恢复 /%
	老化前	老化后		老化前	老化后			
加5%的胶粉(B1)	61.1	47.6	77.9	38.7	20.4	52.7	78.4	89
加8%的胶粉(B2)	63.9	53.9	84.4	35.7	20.6	57.7	79.9	90
加10%的胶粉(B3)	65.0	60.1	92.5	32.6	19.4	59.5	77.0	87

表5 几组复配改性沥青的紫外老化前后性能指标

Table 5 Property indexes of Several groups of asphalt before and after Ultraviolet radiation aging

试样	25℃针入度/0.1mm		针入度比 /%	5℃延度/cm		延度比 /%	软化点 /℃
	热老化后	紫外老化后		热老化后	紫外老化后		
SBS 改性沥青	50.9	44.2	86.8	26.0	17.1	65.8	65.7
A1	49.5	52.0	104.4	21.9	16.6	75.8	64.7
A2	58.0	54.2	92.4	21.0	16.0	76.2	61.7
B1	47.6	51.2	108.0	20.4	15.5	76.0	62.3
B2	53.9	51.1	94.8	20.6	16.0	77.7	63.7

2.4 紫外线老化性能研究

沥青老化分短期老化和长期老化,短期老化是指沥青在拌和和铺筑过程中,空气中氧与沥青发生的氧化作用导致材料性能的变化. 沥青的长期老化是指沥青路面在使用过程中,由于行时间暴露在空气中,在光、氧、雨水等自然气候条件的作用下,沥青会发生一系列物理及化学变化,使沥青的性质发生变化,导致路用性能劣化的过程^[6]. 热老化已有相应的实验规范,但沥青路面在使用过程中的长期老化也是不可忽视的,有研究表明沥青长期老化过程中紫外线对沥青的损害最大;本实验就用紫外线老化实验来评价改性沥青长期老化后的性能变化.

选取几组性能较好的复配改性沥青进行紫外老化试验,结果如表5所示,加入胶粉后的改性沥青紫外老化后的针入度比、延度比明显比原SBS改性沥青要高,即复配改性沥青的抗紫外性能要比SBS沥青好,因为废橡胶粉里含有炭黑,炭黑是很好的紫外线光屏蔽剂. 通过紫外老化研究,这种复合改性沥青的优势就进一步的显现出来,也说明了废橡胶粉可以作为一种抗紫外添加剂来改善聚合物改性沥青在使用过程中的长期老化.

3 结 论

a. 糠醛抽出油对胶粉有很好的溶胀作用,加

入糠醛抽出油溶胀后的胶粉后,复配改性沥青的延度得到很大程度的提高,但随着胶油比的降低,复合改性沥青的针入度上升很快,以质量比 $m(\text{胶}):m(\text{油})=10:2$ 制备的改性沥青的性能较好. 加入胶粉后改性沥青热老化后的残留针入度比和延度比相比原SBS沥青相差不大,且大多有一定程度的提高,说明加入胶粉的加入并不影响原改性沥青的抗热老化性能.

b. 改变胶粉的含量,结果显示复配改性沥青热老化后的残留针入度比和延度比随着胶粉含量的增加而有所增加,说明加入胶粉可以提高沥青的耐热老化性能.

c. 几组紫外线老化实验显示,加入胶粉后的改性沥青的抗紫外老化性能明显比SBS改性沥青要好. 可见在SBS改性沥青中加入胶粉不仅性能上能够达到聚合物改性沥青的标准,而且抗紫外线老化性能得到很大程度上的提高.

参考文献:

- [1] 于进军,王燕飞. SBS改性道路沥青的性能概述[J]. 石化技术,2000,7(2):121-125.
- [2] 张广彬. 国内废橡胶粉改性沥青的研究进展[J]. 中国建筑防水,2006,9(4):24-27.
- [3] 董诚春. 橡胶资源综合利用[M]. 北京:化学工业出版社,2003:200.

- [4] 石洪波,王洪国,廖克俭,等.废橡胶粉改性沥青配方与工艺条件研究[J].石化技术与应用,2005,23(4):274-276.
- [5] 韩德奇,洪国忠,吴俊岭,等.糠醛抽出油综合利用[J].化工技术经济,2002,(2):13-15.
- [6] 吴少鹏,庞凌,余剑英,等.沥青光氧老化研究进展[J].石油沥青,2007,21(2):1-6.

Research of crumb rubber on aging properties of SBS modified asphalt

TU Juan, YUAN Jun, BAO Chuan-ping, CHENG Jian

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology;
Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract: SBS modified asphalt with crumb rubber was prepared by adding the activated crumb rubber swelled by furfural extraction oil into SBS, their softening point, penetration, ductility and other properties before or after thermal aging were measured. The results indicate that adding crumb rubber into SBS modified asphalt can not only decrease the properties of thermal aging of the modified asphalt but increase them to some extent. A few Ultraviolet radiation aging experiments of the composite modified asphalt also show that adding crumb rubber can improve Ultraviolet radiation aging resistance of the modified asphalt.

Key words: SBS modified asphalt; crumb rubber; furfural extraction oil; thermal aging; ultraviolet radiation aging

本文编辑:张 瑞



(上接第 18 页)

Influence of benzene on oxygenation of cyclohexane in production of cyclohexanone

LIU Hong-wu^{1,2}, JIN Shi-wei¹, ZHOU Xiao-wen², LI Ming¹

(1. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China; 2. Department of Cyclohexanone, Baling Petrochemical Limited Company, Yueyang 414014, China)

Abstract: In a 2 L autoclave, the influences of different concentrations of benzene in cyclohexane on oxygen-absorbing speed, constituent of products, conversion rate and selectivity were studied in production process of cyclohexanone by autoxidation of cyclohexane without catalyst. The results showed that the concentration of benzene had no obvious effects on oxygenation of cyclohexane and oxygen-absorbing speed, but had some effects on selectivity of oxygenation, under 165 °C, and 55 min. The selectivity decreased by 1% when the concentration of benzene increased by 10%. With increasing of the concentration of benzene, the concentration of cyclohexyl hydroperoxide and acids in the mixture decreased, whereas situation for ester was reverse. And the concentrations of cyclohexanone and cyclohexanol kept constant.

Key words: benzene; cyclohexane; oxidizing reaction; conversion rate; selectivity

本文编辑:张 瑞