

DOI: 10.12077/sdjz.2020.06.002

# 微观特性对 SBS 改性沥青存储稳定性影响研究

王立志\*, 刘凯, 王鹏, 孙新建, 张明凯  
(山东建筑大学 交通工程学院, 山东 济南 250101)

**摘要:** 基质沥青的微观特性是决定 SBS 改性沥青存储稳定性的重要因素。SBS 改性沥青属于热力学不相容体系, 在热存储过程中, 分散在沥青中的 SBS 颗粒会聚集、离析并上浮于沥青表面, 严重影响改性沥青的性能。文章采用傅立叶变换红外光谱、凝胶渗透色谱和原子力显微技术, 利用灰关联法建立基质沥青微观特性与 SBS 改性沥青宏观性能(软化点差、复数模量、相位角)之间的关联性, 得到了基质沥青微观特性对 SBS 改性沥青存储稳定性影响程度的排序。结果表明: 基质沥青微观特性与 SBS 改性沥青存储稳定性具有较好的关联性, 基质沥青表面粗糙度对 SBS 改性沥青的存储稳定性影响最大, 且随着粗糙度的减小, 存储稳定性越好; 红外特征峰面积对其影响次之, 芳烃典型吸收峰含量与存储稳定性存在正相关关系; 数均分子量对改性沥青的存储稳定性影响最小, 且存在正相关关系。

**关键词:** 沥青; 微观特性; 存储稳定性; 灰色关联法

中图分类号: U414

文献标识码: A

文章编号: 1673-7644(2020)06-0007-08

## Research on influence of microscopic characteristics on storage stability of SBS modified asphalt

WANG Lizhi\*, LIU Kai, WANG Peng, SUN Xinjian, ZHANG Mingkai  
(School of Transportation Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

**Abstract:** The micro characteristics of base asphalt is the important factor to determine the storage stability of SBS modified asphalt. SBS modified asphalt is a thermodynamically incompatible system. During thermal storage, the SBS particles dispersed in the asphalt will aggregate, segregate and float on the surface of the asphalt, seriously affecting the performance of the modified asphalt. The Fourier transform infrared spectroscopy, gel permeation chromatography and atomic force microscopy techniques are used to establish the correlation between the microscopic properties of the base asphalt and the macroscopic properties (softening point difference, complex modulus, phase angle) of the SBS modified asphalt using the gray correlation method. The ranking of the influence degree of the base asphalt microscopic properties on the storage stability of SBS modified asphalt was obtained. The results show that the microscopic properties of the base asphalt have a good correlation with the storage stability of the SBS modified asphalt. The surface roughness of the base asphalt affects the storage stability of the SBS modified asphalt. The largest, and as the roughness decreases, the better the storage stability. The infrared characteristic peak area has the second influence on it, and the typical absorption peak content of aromatic hydrocarbons has a positive correlation with storage stability. The number average molecular weight of the modified asphalt storage, the effect of stability is minimal and there is a positive correlation.

**Key words:** asphalt; micro characteristics; storage stability; grey correlation method

收稿日期: 2020-11-15

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51808322); 山东省自然科学基金博士基金项目(ZR2018BEE042)

作者简介: 王立志(1965-), 男, 教授, 博士, 主要从事沥青及沥青混合料等方面的研究。E-mail: 18769787730@126.com [\* 通讯作者]

## 0 引言

苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 SBS (Styrene-Butadiene-Styrene Block Copolymer) 改性沥青具有优越的路用性能和良好的力学性能,在高速公路等工程建设中的应用比例逐年增加。所谓 SBS 改性沥青,是基质沥青与聚合物 SBS 通过机械共混加工而成的混合物,其路用性能在很大程度上取决于 SBS 的掺量及 SBS 颗粒的分散程度<sup>[1]</sup>。然而,由于 SBS 与沥青在极性、相对分子质量、密度和溶解度等方面性质差异较大,在热存储过程中,SBS 改性剂由初始的均匀分散状态,逐渐凝聚、离析并上浮于沥青表面,SBS 改性沥青均相体系遭到破坏、性能出现衰减<sup>[2]</sup>。因此,改善 SBS 改性沥青的热存储稳定性一直是改性沥青领域的研究热点。

影响 SBS 改性沥青热存储稳定性的因素有很多。冯新军等<sup>[3]</sup>发现 SBS 与芳香分含量高的基质沥青具有良好的相容性,提出了用组分比  $R = (\text{芳香分} + \text{胶质}) / (\text{饱和分} + \text{沥青质})$  研究 SBS 和基质沥青的相容性, $R$  越大,二者的相容性越好。孙大权等<sup>[2]</sup>利用荧光显微技术研究了 SBS 相与沥青相在热存储条件下发生相分离的过程,发现某些改性沥青虽然离析软化点差  $< 2.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,但在存储过程中性能依然发生了较大的衰减。周昆等<sup>[4]</sup>通过分析沥青试样的软化点差、 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  复数模量 ( $G^*$ )、相位角 ( $\delta$ ) 和傅立叶变换红外光谱 FTIR (Fourier Transform infrared spectroscopy),发现随着热存储时间的增加和热存储温度的升高,会加剧 SBS 改性沥青相分离的程度。陈璟等<sup>[5]</sup>采用 X 射线衍射、磁共振波谱等分析方法,研究了基质沥青共振峰的位置和强度对改性沥青热稳定性的影响。黄卫东等<sup>[6]</sup>通过荧光显微技术获得了聚合物在沥青中的结构与形态,认为 SBS 改性沥青的存储稳定性受多种因素影响,如内部因素(基质沥青的种类和 SBS 掺量)和外部因素(混合温度、混合时间和混合方法)。陈华鑫等<sup>[7]</sup>采用灰关联方法,建立了不同的基质沥青组分与改性沥青宏观指标的关联性。ZANI 等<sup>[8]</sup>提出 SBS 改性沥青的存储稳定性与基质沥青的化学性质以及改性剂的特性和含量有关,在 SBS 掺量

一定的情况下,随着基质沥青中芳烃含量的增加,所生产的改性沥青具有更好的相容性和储存稳定性,而沥青质含量的增加可能会引发相反的作用。综上所述,SBS 改性沥青存储稳定性与两相体系的相容性和基质沥青的性质具有重要关系,但在基质沥青微观特性对 SBS 改性沥青存储稳定性影响方面的相关研究,现阶段仍鲜有报道。

目前,主要以 JTG E20—2011《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》<sup>[9]</sup>作为评价 SBS 改性沥青存储稳定性的试验方法,但现有的离析试验不能有效表征两相体系在热存储过程中的相态变化。因此,文章提出通过 FTIR、凝胶渗透色谱 GPC (Gel Permeation Chromatography) 和原子力显微镜 AFM (Atomic Force Microscope) 技术,建立基质沥青微观结构特性与 SBS 改性沥青宏观性能(软化点差、复数模量差、相位角差)之间的关联性,以此研究基质沥青微观特性对 SBS 改性沥青在热存储过程中稳定性的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

试验期间选用不同的 70# 基质沥青为原料,分别记为 A<sub>基质</sub>、B<sub>基质</sub>、C<sub>基质</sub>,以岳阳石化生产的线性 SBS791-H 为改性剂,以橡胶油为相容剂,稳定剂选用硫磺,制作的改性沥青分别记为 A<sub>改性</sub>、B<sub>改性</sub>、C<sub>改性</sub>。其中,基质沥青的技术指标满足 JTG F40—2004《公路沥青路面施工技术规范》<sup>[10]</sup>要求,SBS791-H 摩尔质量为  $1.2 \times 10^5\text{ g/mol}$ ,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段比为 3:7。

SBS 改性沥青研制流程为:称取一定质量的基质沥青,放于  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  的烘箱中加热至流动状态,加入适量相容剂,搅拌加热至  $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,缓慢加入 SBS,调节高速剪切机转速为  $4\ 200\text{ r/min}$ ,保温剪切  $1\text{ h}$  至沥青中无明显颗粒,加入稳定剂,放置搅拌机下, $175\text{ }^{\circ}\text{C}$  恒温发育溶胀时间为  $3\text{ h}$ ,制得 SBS 改性沥青。其中,制备的 3 种改性沥青 SBS 掺量均为 3.5%。试验所用基质沥青和 SBS 改性沥青关键技术指标见表 1、2,满足 JTG F40—2004<sup>[10]</sup>中的相关技术要求。

表 1 基质沥青关键技术指标表

沥青技术指标	A <sub>基质</sub>	B <sub>基质</sub>	C <sub>基质</sub>	技术要求
针入度@ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ /0.1 mm	75.3	62.7	67.2	60~80
软化点/ $^{\circ}\text{C}$	47.5	48.7	47.6	$\geq 46$
延度@ $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ /cm	61.2	21.5	70.0	$\geq 20$

表2 SBS改性沥青关键技术指标表

沥青技术指标	A <sub>改性</sub>	B <sub>改性</sub>	C <sub>改性</sub>	技术要求
针入度@25℃/0.1mm	56.8	61.7	61.8	60~80
软化点/℃	75.8	86.5	87.0	≥55
延度@5℃/cm	54.3	34.7	42.7	≥30

## 1.2 试验方案

沥青宏观性能研究以3种改性沥青为样品,离析试验遵照JTG E20—2011<sup>[9]</sup>,以上、下两部分的软化点差表征离析试验结果;动态剪切流变试验同样遵照上述规程,在烘箱中加热试样至流动状态,浇筑于玻璃板上,直径约为1.5cm,试验采用CVO-100-ADS型动态剪切流变仪DSR(Dynamic Shear Rheometer),温度为70℃、平行板直径为25mm、应变控制模式,测量沥青的复数模量 $G^*$ 和相位角 $\delta$ 。

沥青微观特性测试以3种基质沥青为样品,FTIR试验选用布鲁克Bruker公司生产的型号为TENSOII傅里叶变换红外光谱仪,采用全反射红外光谱法ATR-FTIR法研究沥青的红外光谱特征峰,分析不同波段沥青试样特征吸收峰面积的差异;GPC试验采用日本东曹株式会社TOSOH生产的EcoSEC8320型凝胶渗透色谱仪,溶剂采用四氢呋喃,试验温度为40℃,探究沥青分子量分布与其性能之间的相关性;AFM试验使用型号为Dimension Icon的布鲁克斯原子力显微镜对沥青试样进行测试,试验样品的制备采用热浇筑法,仪器调至轻敲模式,扫描速率为0.977Hz;扫描面积为30 $\mu\text{m}$ ×30 $\mu\text{m}$ ,对3种基质沥青进行显微观测,研究其高程图和相位图以及不同区域的粗糙度情况,通过对比分析,探究基质沥青微观形貌对SBS改性沥青存储稳定性的影响。

## 2 结果与分析

### 2.1 SBS改性沥青存储稳定性分析

以3种不同基质沥青研制的SBS改性沥青为试验样品,其热存储温度为163℃、存储时间为48h,以离析软化点差(如图1所示)、复数模量(如图2所示)和相位角(如图3所示)的变化来表征。

由图1可知,3种SBS改性沥青热存储后的离析软化点差由大到小顺序为A<sub>改性</sub>>C<sub>改性</sub>>B<sub>改性</sub>,且都是上部软化点大于下部软化点。由此可以说明,3种SBS改性沥青相容性顺序为B<sub>改性</sub>>C<sub>改性</sub>>A<sub>改性</sub>。

同时,B<sub>改性</sub>和C<sub>改性</sub>两种改性沥青的离析软化点差比较接近,且都<2.5℃,远优于A<sub>改性</sub>,由图2也可以看出,B<sub>改性</sub>和C<sub>改性</sub>改性沥青的改性效果优于A<sub>改性</sub>的改性效果。

复数模量 $G^*$ 和相位角 $\delta$ 是表征沥青流变性能的参数<sup>[11]</sup>,不同SBS改性沥青热存储后上、下部软化点的复数模量和相位角变化情况如图2和3所示。由图2可以看出,3种SBS改性沥青上部的70℃复数模量均大于下部的70℃复数模量,且上、下部复数模量差大、小排列顺序为:A<sub>改性</sub>>B<sub>改性</sub>>C<sub>改性</sub>,表明3种改性沥青的离析程度依次为A<sub>改性</sub>>B<sub>改性</sub>>C<sub>改性</sub>。相位角与黏度具有较好的相关性,相位角越大,黏性成分越多;相反,相位角越小,黏性成分越少。由图3可以看出,改性沥青下部的相位角大小关系为A<sub>改性</sub>>C<sub>改性</sub>>B<sub>改性</sub>,由此说明A<sub>改性</sub>的黏性成分大于另外两种改性沥青。

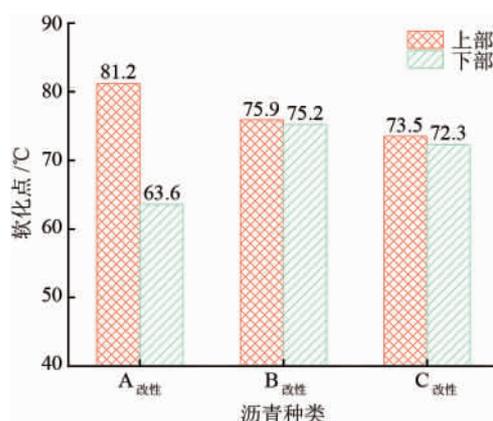


图1 SBS改性沥青软化点图

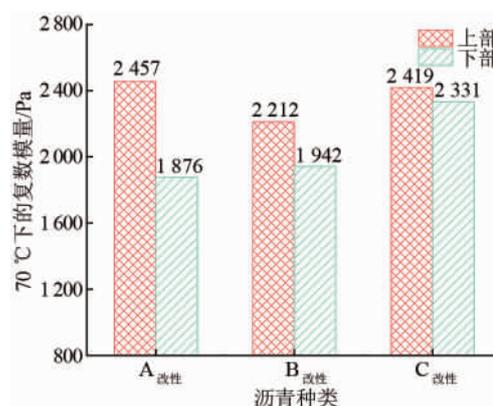


图2 SBS改性沥青复数模量图

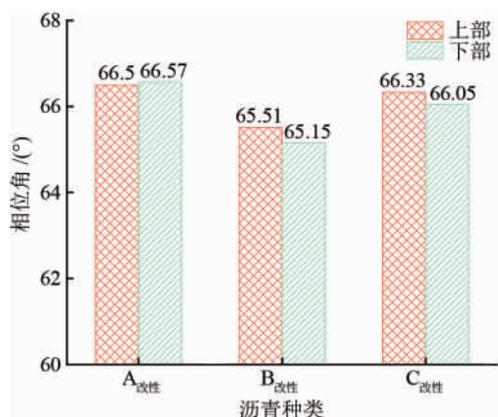


图3 SBS改性沥青相位角图

事实上,SBS相与沥青相在热力学上并不相容。热存储一定时间后,两相体系发生分离,SBS颗粒发生聚集现象,均相体系破坏,导致沥青不同部位“SBS掺量不同”。在整个热存储过程中,密度较小的SBS颗粒上浮于沥青表面,在高温作用下与沥青轻质组分发生溶胀反应,沥青硬度变大,弹性分量增加,黏性分量减小。相反,下部沥青中SBS含量降低,弹性分量减小,而黏性成分增加。此前,相关专家研究发现,SBS相与沥青相的相容性与沥青组分有关,芳烃含量高、饱和分含量低的基质沥青与改性剂相容性较好,反之亦然。离析试验软化点差与两相体系的相容性有很好的对应关系,一般地,SBS与基质沥青相容性越好,两相体系状态越稳定,改性沥青上、下部离析软化点差越小,其热存储稳定性越高。

## 2.2 基质沥青化学及微观结构特性

以3种基质沥青为试验样品,采用FTIR、GPC和AFM技术,探究基质沥青微观特性对SBS改性沥青宏观性能的影响,以红外光谱特征峰面积、沥青分子量及其分布和沥青表面粗糙度进行表征。

### 2.2.1 红外光谱分析

FTIR可以利用物质对不同波长红外辐射的吸收特性,对沥青进行分子结构和化学组成分析。由图4可知,基质沥青在 $810\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的吸收峰属于沥青芳香族面外振动特征峰;在 $1377\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰,是 $-\text{CH}_3$ 的对称变角振动谱带,该基质沥青所含 $-\text{CH}_3$ 基团多,峰形稳固,受其他频率吸收峰干扰较少, $1377\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰可以作为基质沥青的特征吸收峰; $1600\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰主要是 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 键伸缩振动引起; $2920\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为 $-\text{CH}_2-$ 反对称伸缩振动的结果。在 $810$ 和 $1377\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰都可以作为基质沥青的特征

吸收峰,但是两者的峰强和峰形具有显著差别,在 $1377\text{ cm}^{-1}$ 附近的特征吸收峰强度高,形状尖锐,有更好的辨识度,在 $810\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰强度弱,仅为 $1377\text{ cm}^{-1}$ 附近吸收峰强的约1/6。

测量基质沥青在 $810$ 、 $1377$ 、 $1600$ 、 $2920\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰面积,计算吸收峰占总峰面积的比值,以此分析3种基质沥青的异同。由图4和5可知,3种基质沥青在不同波段的红外吸收峰种类和面积比值变化规律一致,说明沥青化学组分相近,对比同一种沥青的不同特征峰面积,波数在 $2920\text{ cm}^{-1}$ 附近的亚甲基反对称伸缩振动吸收峰远大于其它波数的吸收峰。分析不同沥青、相同波数的特征吸收峰,波数在 $1377$ 、 $1600\text{ cm}^{-1}$ 附近的芳烃典型吸收峰含量具有相近规律, $A_{\text{基质}}$ 的吸收峰含量均大于 $C_{\text{基质}}$ 和 $B_{\text{基质}}$ 。而沥青中芳烃含量与改性剂的相容性具有密切联系,芳烃含量越高,沥青与改性剂两相体系的相容性越好,其改性沥青在热存储的过程中稳定性越高。

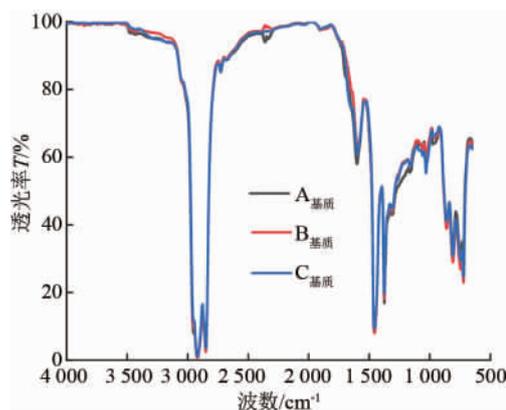


图4 基质沥青红外光谱图

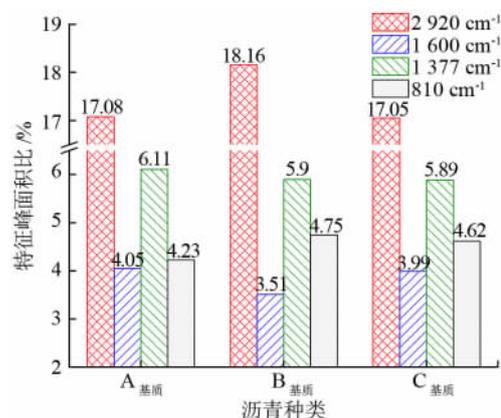


图5 基质沥青不同特征峰面积比值图

### 2.2.2 GPC分析

GPC可用于测定沥青的相对分子质量及其分布,而沥青的相对分子质量和分子质量分布与沥青的针入度、软化点、布氏黏度具有明显的线性关

系<sup>[12]</sup>。除成分和结构因素外,分子量的大小也能够反映分子之间作用力的差别。通过绘制 GPC 重叠曲线,可从基质沥青的分子量分布积分曲线中计算各分子量组成成分在沥青中所占的比例,如图 6 所示,当小分子量的组分含量越高,意味着大分子量的组分含量越少,沥青的分子间作用力就越小,在宏观上表现为软化点降低,针入度增大<sup>[13]</sup>。相反,随着重均分子量增大,分子间的相互作用力增大,沥青在达到相同黏度时温度升高,软化点增大。基质沥青分子分散度可以定量描述分子量分散情况,分散度越大,则说明沥青在微观层面的分布状态更加均匀。

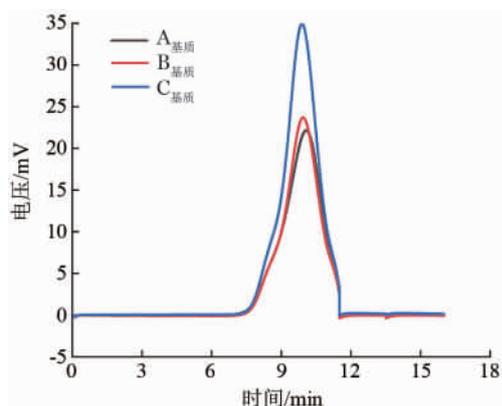


图 6 三种基质沥青试样老化前的 GPC 重叠曲线图

基质沥青的平均分子量和分散度见表 3。由图 6 和表 3 可知, C<sub>基质</sub> 的数均分子量最大,峰值分子量

也最大,则对应的黏度最大,软化点最高。A<sub>基质</sub> 正好相反,表现为黏度小、软化点低,3 种沥青的数均分子量  $M_n$  大小关系为  $C_{基质} > B_{基质} > A_{基质}$ 。基质沥青的数均分子量越大,其分子间的作用力越强,沥青组分与改性剂的相容性越好,沥青分子链发生相对位移、产生变形所需的能量越多。这说明,数均分子量的大小与沥青的高温性能有较好的对应关系,数均分子量越大,其所对应的改性沥青高温性能越好,在热存储过程中的存储稳定性越好。

表 3 基质沥青平均分子量及分散度表

项目	A <sub>基质</sub>	B <sub>基质</sub>	C <sub>基质</sub>
数均分子量 $M_n/(g \cdot mol^{-1})$	717	776	819
重均分子量 $M_w/(g \cdot mol^{-1})$	3 343	3 139	3 103
峰值分子量 $M_p/(g \cdot mol^{-1})$	1 011	1 248	1 317
分散度 $d$	4.660	4.043	3.789

### 2.2.3 AFM 图像及参数分析

3 种基质沥青样品的原子力显微镜微观形貌图,包括二维高度图和三维相位图,如图 7 所示。3 种基质沥青的二维高度图中出现了典型的“蜂状结构”,其表面粗糙度可以用来判断沥青性质的差异<sup>[14]</sup>。由于沥青表面的高低不平,激光照射在表面会出现亮度差异,凸起的位置比较亮、凹陷的位置比较暗,其明暗交替,最终在视觉上便形成了“蜂状结构”。

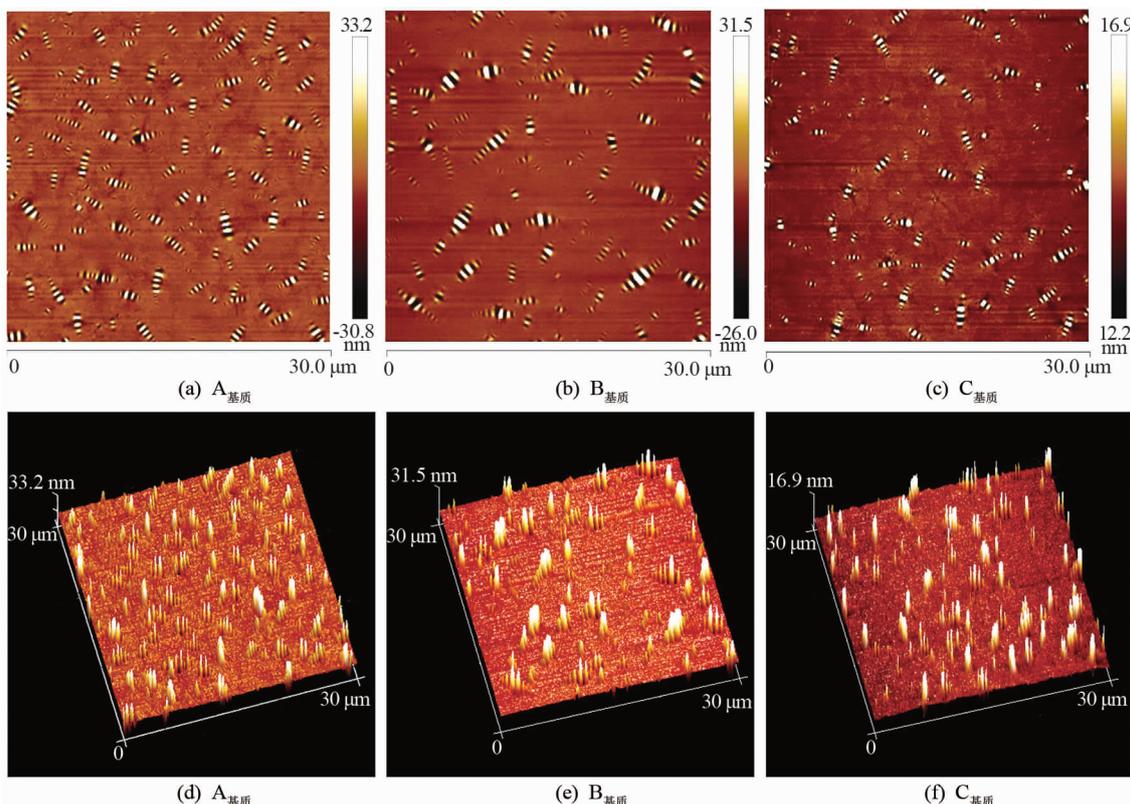


图 7 基质沥青试样二维高度和三维相位图

由图7可知,3种基质沥青试样在表面形貌上存在一定差异,A<sub>基质</sub>的“蜂状结构”多而密,分布比较均匀,B<sub>基质</sub>和C<sub>基质</sub>表面的“蜂状结构”相对较少,且分布不均匀。由三维相位图可以发现,A<sub>基质</sub>的表面相较于另外两种基质沥青更加平稳,即“峰顶”和“峰谷”在数值上相差较小。相关研究表明,沥青微

观表面结构存在差异,会影响沥青表面力学性质的分布,在荷载作用下产生不同的力学响应,进而影响其宏观性能<sup>[15]</sup>。

运用AFM数据处理软件Nano Scope Analysis软件得出3种沥青试样的粗糙度值,其粗糙度评定参数和粗糙度值见表4、5。

表4 粗糙度评定参数表

参数	名称	参数含义	参数计算式
$R_q$	高度均方根	样品测量范围内轮廓偏距的平方根值	$R_q = \sqrt{\frac{\sum (Z_j)^2}{N}}$
$R_a$	轮廓的算术平均偏差	样品测量范围内轮廓偏距的算术平均值	$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N Z_j$

表5 基质沥青试样表面粗糙度表 单位: nm

参数	A <sub>基质</sub>	B <sub>基质</sub>	C <sub>基质</sub>
$R_q$	19.6	5.43	3.13
$R_a$	8.72	2.11	1.38

分析表4和5可知,3种基质沥青的高度均方根 $R_q$ 和轮廓算术平均偏差 $R_a$ 在数值的变化上呈现一定规律性, $R_q$ 和 $R_a$ 二者的大小对应关系为A<sub>基质</sub>>B<sub>基质</sub>>C<sub>基质</sub>,亦即3种沥青表面粗糙度的大小关系排序。裴忠实<sup>[16]</sup>发现粗糙度的增加在一定程度上对沥青的路用性能具有促进作用,但是粗糙度的大小可能反映沥青表面聚合物相占沥青相比例的多少,从而对SBS改性沥青的存储稳定性产生一定的影响。

综上所述,由于沥青表面起伏不平形成“蜂状结构”,其数量和分布情况造成沥青表面在粗糙度方面存在一定差异,进而对改性沥青的宏观性质产生了重要影响。由此可见,“蜂状结构”的形成对探究改性沥青宏观性质具有重要的作用。PAULI等<sup>[17]</sup>通过AFM分别扫描了去除沥青质未加入蜡组

分和加入蜡组分的沥青微观表面,发现前者没有出现“蜂状结构”,而后者出现了“蜂状结构”,由此得出,蜡组分与沥青组分之间的相互作用是产生“蜂状结构”的主要原因。

### 2.3 基质沥青特性与SBS改性沥青稳定性相关性分析

基质沥青微观特性对SBS改性沥青的存储稳定性具有重要影响。在沥青性能研究过程中,为了得到沥青微观特性与宏观性能之间的内在联系,文章分析了不同基质沥青微观结构特性与改性沥青宏观性能之间的关联程度,以及改性沥青微观指标与改性沥青宏观性能的相关性,从而确定影响SBS改性沥青存储稳定性的关键因素。

分别以SBS改性沥青上、下部的软化点差、复数模量差、相位角差作为参考序列,以基质沥青的特征峰面积、数均分子量、表面粗糙度作为比较系列,采用关联度计算方法,计算基质沥青微观特性对SBS改性沥青宏观性能的关联系数,计算结果见表6。

表6 基质沥青微观特性与改性沥青宏观性能的关联系数表

项目	轮廓的算术平均偏差 $R_a$ /nm	高度均方根 $R_q$ /nm	数均分子量 $M_n$ /( $g \cdot mol^{-1}$ )	波数			
				1 377 $cm^{-1}$	810 $cm^{-1}$	1 600 $cm^{-1}$	2 920 $cm^{-1}$
软化点差/℃	0.86	0.85	0.56	0.58	0.56	0.59	0.57
复数模量差/Pa	0.84	0.84	0.59	0.62	0.60	0.62	0.61
相位角差/(°)	0.60	0.60	0.57	0.58	0.57	0.58	0.57

由表6可知,基质沥青的 $R_q$ 和 $R_a$ 对改性沥青上、下部的软化点变化影响最大,其次是复数模量,而对相位角的变化影响则最小;沥青的数均分子量 $M_n$ 对改性沥青上、下部的复数模量变化影响最大,其次是相位角,影响最小的是软化点,但三者差距不

大;对4种基质沥青常见的红外特征峰来说,不同特征峰对改性沥青性能指标的影响区分不明显。相较于红外特征峰和数均分子量,基质沥青的 $R_q$ 和 $R_a$ 与SBS改性沥青的离析程度关联性最好,即基质沥青的表面粗糙度对SBS改性沥青的热存储稳定性影

响最大。

3种SBS改性沥青样品的原子力显微镜微观形貌图如图8所示。对比图7和8可知,SBS改性沥青表面的“蜂状结构”相比基质沥青表面的“蜂状结构”数量增多、尺寸减小,但面积占比增加。究其原因在于,SBS与沥青中的轻组分在高温下发生溶胀反应,形成了均匀稳定的网络结构,减小了沥青分子自由扩散和运动的空间,相态变化只能发生在较小区域内,所以AFM观察的改性沥青表面形貌起伏降低,“蜂状结构”尺寸减小,数量增多<sup>[18]</sup>。

表7给出了不同改性沥青样品的聚合物相颗粒特性,包括颗粒总数、颗粒分布密度、平均高度、平均粒径、最小粒径和最大粒径。就分布密度而言,C<sub>改性</sub>颗粒的分布密度最大,A<sub>改性</sub>居中,B<sub>改性</sub>最小。就颗粒

平均高度而言,A<sub>改性</sub>的颗粒平均高度最大,C<sub>改性</sub>次之,B<sub>改性</sub>最小。就颗粒尺寸而言,所有沥青样品的颗粒最小粒径均在0.468 μm,这与AFM的分辨率具有一定关系,但最大粒径之间差距却较大<sup>[19]</sup>。相比之下,C<sub>改性</sub>的颗粒尺寸最大,其次是A<sub>改性</sub>,B<sub>改性</sub>则最小,而平均粒径最大的是A<sub>改性</sub>。由图8可知,A<sub>改性</sub>聚合物相互连接,从而使其平均粒径最大。对比颗粒的最大粒径和平均粒径,基质沥青类别对粒径的尺寸具有一定影响。表8给出了SBS改性沥青试样的表面粗糙度。由表5、8可知,基质沥青中加入SBS后,沥青表面的起伏程度明显降低,粗糙度大幅减小,沥青的“蜂状结构”与“非蜂状结构”差异性随之降低,与SBS改性沥青表面微观颗粒特性规律一致,其表面粗糙度的大小和离析程度具有较好的相关性。

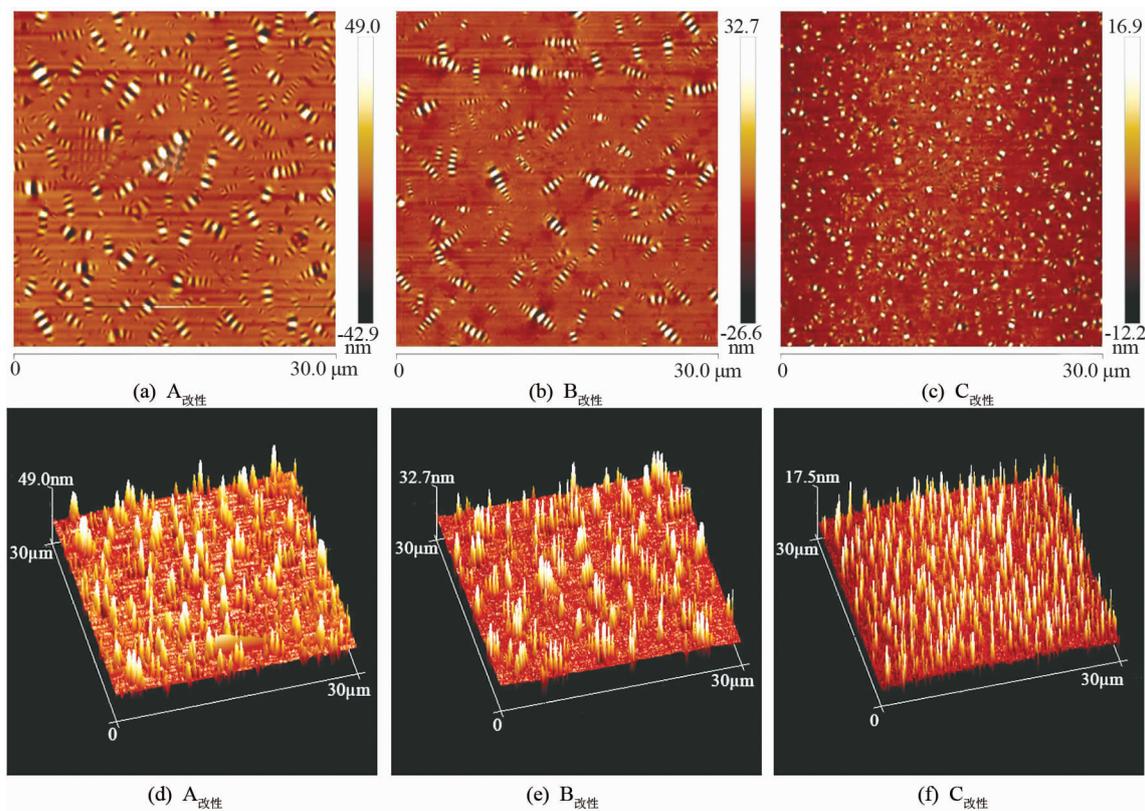


图8 SBS改性沥青试样二维高度和三维相位图

表7 不同SBS改性沥青颗粒特性表

沥青种类	总数量/个	分布密度/ $\mu\text{m}^{-2}$	平均高度/ $\mu\text{m}$	平均粒径/ $\mu\text{m}$	最小粒径/ $\mu\text{m}$	最大粒径/ $\mu\text{m}$
A <sub>改性</sub>	214	0.256	0.030	0.686	0.468	1.559
B <sub>改性</sub>	192	0.213	0.025	0.616	0.468	1.505
C <sub>改性</sub>	270	0.300	0.029	0.638	0.468	1.701

表8 SBS改性沥青试样表面粗糙度表 单位: nm

参数	A <sub>改性</sub>	B <sub>改性</sub>	C <sub>改性</sub>
$R_q$	8.83	5.32	2.97
$R_a$	4.58	2.40	1.73

不同基质沥青对应的SBS改性沥青红外光谱图如图9所示,SBS改性沥青在 $966\text{ cm}^{-1}$ 附近有一很强的吸收峰,属于SBS的特征吸收峰。在 $1377\text{ cm}^{-1}$ 附近的属于基质沥青特征吸收峰,主要

是 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 中C-H在面内伸缩振动的结果。分析SBS改性沥青上、下部在 $966.1\ 377\ \text{cm}^{-1}$ 附近的特征吸收峰,绘制 $S_{966}/S_{1377}$ 特征峰比值图如图10所示。 $A_{\text{改性}}$ 的上、下部特征峰比值差值较大,而 $B_{\text{改性}}$ 和 $C_{\text{改性}}$ 的上、下部特征峰比值差值较小。究其原因在于,在热存储条件下,随着时间的延长,3种改性沥青的SBS和沥青相分离程度不同。 $A_{\text{改性}}$ 的两相体系分离程度大,SBS凝聚、上浮于沥青表面,上部官能团大量增加,下部官能团大量减少。因此,通过比较 $S_{966}/S_{1377}$ 的值也可用于表征SBS改性沥青的离析程度。

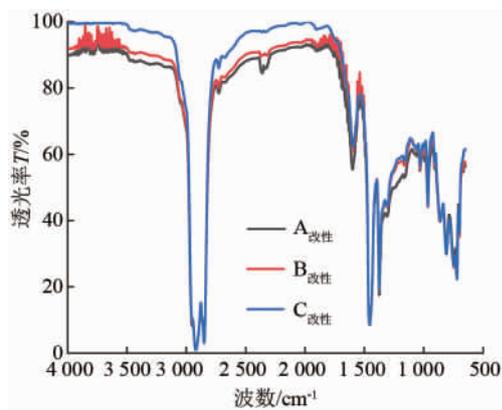


图9 SBS改性沥青红外光谱图

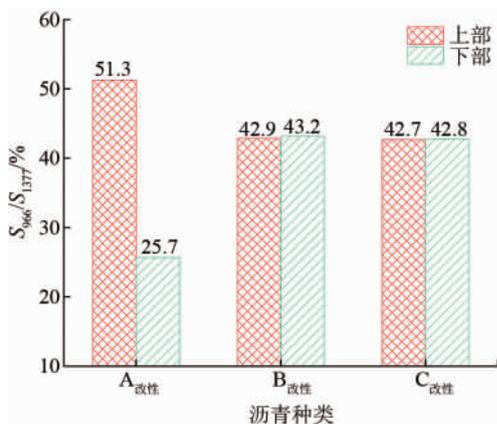


图10 SBS改性沥青特征峰比值图

### 3 结论

论文研究了基质沥青微观结构特性对SBS改性沥青存储稳定性的重要影响,采用傅立叶变换红外光谱、凝胶渗透色谱和原子力显微技术,利用灰关联法建立基质沥青微观特性与SBS改性沥青宏观性能之间的关联性,综合分析主要得出以下结论:

(1) SBS改性沥青存储稳定性研究实际上是SBS与沥青两相体系之间相容性的研究。一般地,

SBS与基质沥青相容性越好,两相体系状态越稳定,表现为改性沥青上下部的离析软化点差、复数模量差和相位角差越小,其热存储稳定性越好。

(2) 基质沥青微观结构特性对SBS改性沥青的存储稳定性有一定影响。SBS改性剂与基质沥青两相体系的相容性与芳烃典型特征峰含量有重要关系,芳烃含量越高,两相体系相容性越好,改性沥青热稳定性越好;数均分子量 $M_n$ 表征沥青内部分子间的相互作用关系, $M_n$ 越大,改性沥青热存储稳定性越好;沥青表面粗糙度反映沥青表面聚合物在沥青相中的比例,粗糙度越小,所对应的改性沥青热存储稳定性越好。

(3) 基质沥青表面粗糙度对SBS改性沥青存储稳定性影响最大,随着粗糙度的减小,存储稳定性越好;红外特征峰面积对其影响次之,基质沥青中的芳烃典型吸收峰含量与存储稳定性存在正相关关系;数均分子量对改性沥青的存储稳定性影响最小,且存在正相关关系。

### 参考文献:

- [1] 王明灿. SBS改性沥青稳定性研究[D]. 西安: 长安大学, 2014.
- [2] 孙大权, 吕伟民. SBS改性沥青热存储稳定性研究[J]. 建筑材料学报, 2006, 9(6): 671-674.
- [3] 冯新军, 郝培文, 薛航. SBS改性沥青的相容性研究[J]. 长沙交通学院学报, 2007, 23(2): 25-31.
- [4] 周昆, 刘西胤, 王鑫洋, 等. SBS改性沥青存储稳定性试验研究[J]. 山东建筑大学学报, 2018, 33(4): 39-44.
- [5] 陈璟, 袁万杰, 郝培文. 微观指标对沥青热稳定性的影响[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2012, 32(1): 12-15, 25.
- [6] 黄卫东, 孙立军, 游宏. SBS改性沥青流变性质与显微结构的关系[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2003, 31(8): 916-920.
- [7] 陈华鑫, 贺孟霜, 纪鑫和, 等. 沥青性能与沥青组分的灰色关联分析[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2014, 34(3): 1-6.
- [8] ZANI L, GIUSTOZZI F, HARVEY J T, et al. Effect of storage stability on chemical and rheological properties of polymer-modified asphalt binders for road pavement construction[J]. Construction and Building Materials, 2017, 145: 326-335.
- [9] 中华人民共和国交通运输部. 公路工程沥青及沥青混合料试验规程: JTG E20—2011[S]. 北京: 人民交通出版社, 2011: 173-175.
- [10] 中华人民共和国交通运输部. 公路沥青路面施工技术规范: JTG F40—2004[S]. 北京: 人民交通出版社, 2004: 9-10.
- [11] HAO G, HUANG W, YUAN J, et al. Effect of aging on chemical and rheological properties of SBS modified asphalt with different compositions[J]. Construction and Building Materials, 2017, 156: 902-910.
- [12] 马峰, 傅珍, 栾媛媛. 基于凝胶渗透色谱分析的天然沥青高温性能机理[J]. 功能材料, 2014, 45(23): 23065-23069.

(下转第36页)

- 1992, 118(7): 1903-1918.
- [2] 李树信, 姚谦峰. 软钢实体圆锥棒的限位、消能性能研究[J]. 西安冶金建筑学院学报, 1992, 24(3): 243-249.
- [3] 姚谦峰. 软钢 U 型带片的限位、消能性能分析[J]. 西安建筑科技大学学报, 1997, 29(1): 24-28.
- [4] 赵世峰, 程文灏, 张富有, 等. 带限位钢棒夹层橡胶隔震垫的特征与工程应用[J]. 特种结构, 2001, 18(4): 18-19.
- [5] 郝红肖, 陈彦北, 丁建国, 等. S 型钢阻尼装置设计与阻尼性能研究[J]. 地震工程与工程振动, 2017, 37(4): 175-180.
- [6] 张令心, 朱柏杰, 王涛. 形状优化的菱形开孔剪切型金属阻尼器减震性能[J]. 沈阳建筑大学学报, 2018, 34(4): 655-665.
- [7] 陈云, 刘涛, 蒋欢军, 等. 环形 Q235 钢板阻尼器力学性能试验研究[J]. 建筑结构学报, 2018, 39(11): 139-147.
- [8] 陈云, 蒋欢军, 刘涛, 等. 分级屈服型金属阻尼器抗震性能研究[J]. 工程力学, 2019, 36(3): 175-180.
- [9] 钱辉, 李宏男, 宋钢兵, 等. 形状记忆合金阻尼器消能减震体系的控制研究[J]. 振动与冲击, 2009, 27(8): 53-62.
- [10] 孙彤, 李宏男. 新型多维形状记忆合金阻尼器的试验研究[J]. 工程力学, 2018, 35(3): 178-185.
- [11] 王敬丰, 魏文文, 潘复生, 等. 金属阻尼材料研究的新进展及发展方向[J]. 材料导报, 2009, 23(13): 15-19.
- [12] 董雪花, 孔令俊. Zn-22Al 阻尼器减震性能的数值研究[J]. 低温建筑技术, 2009(12): 45-47.
- [13] 孔令俊, 董雪花. Zn-22Al 阻尼器在钢结构中的减震性能研究[J]. 江苏建筑, 2010(4): 28-29.
- [14] 杨菲菲, 董雪花, 张新平, 等. Zn-22Al 合金的力学性能及其阻尼性能分析[J]. 江苏建筑, 2011(6): 39-41.
- [15] 孙威, 张铁山, 孟宪宏. 软钢棒体阻尼器耗能元件设计与性能分析[J]. 世界地震工程, 2015, 31(2): 196-201.
- [16] 徐必鸿, 王文芳. 锌基合金塑性成形的研究[J]. 热加工工艺, 1996(2): 26-28.
- [17] 中华人民共和国住房和城乡建设部, 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 建筑抗震设计规范: GB 50011—2010[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2016: 150-151.

(学科责编: 赵成龙)

(上接第 14 页)

- [13] 努尔古丽, 唐新忠, 冉竹叶, 等. 高效凝胶色谱法快速测定硬质沥青分子量和分子量分布方法及其物理性能的相关性研究[J]. 石油沥青, 2017, 31(1): 45-50.
- [14] 廖建平. POE/SBS 复合改性沥青热老化机理研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2018.
- [15] 杨震. 沥青老化前后多尺度行为特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [16] 裴忠实. 基于 AFM 的老化沥青表面微观特征及影响因素分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [17] PAULI A T, GRIMES R W, BEEMER A G, et al. Morphology of asphalts, asphalt fractions and model wax-doped asphalts studied by atomic force microscopy[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2011, 12(4): 291-309.
- [18] 任敏达. 基于 AFM 的多聚磷酸改性沥青改性机理及老化前后微观性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2018.
- [19] 王鹏. 碳纳米管/聚合物复合改性沥青界面增强机制及流变特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.

(学科责编: 邢鲁义)