

材料科学前沿研究丛书

沥青材料老化与防老化

余剑英 庞凌 吴少鹏 著



武汉理工大学出版社
WUTP Wuhan University of Technology Press

材料科学前沿研究丛书

沥青材料老化与防老化

余剑英 庞 凌 吴少鹏 著

武汉理工大学出版社

· 武汉 ·

内 容 提 要

本书集武汉理工大学沥青材料研究团队多年的科研积累,在作者发表的有关论文的基础上,参考国内外相关文献所编写,是对作者近些年来主要研究工作和创新经验的总结。

本书前四章主要介绍沥青材料的发展与应用、沥青老化的试验和评价方法、基质沥青和聚合物改性沥青的老化性能及其老化机理;后三章介绍了光稳定剂、抗氧剂、无机纳米材料和层状硅酸盐对沥青材料老化性能的改善效果,并分析了其作用机理。

本书可供从事沥青材料研究与应用的科研、教学、专业技术人员和研究生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

沥青材料老化与防老化/余剑英,庞凌,吴少鹏著. —武汉:武汉理工大学出版社,2012. 12

ISBN 978-7-5629-3932-0

I. ①沥… II. ①余… ②庞… ③吴… III. ①沥青-建筑材料-研究
IV. ①TU535

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 319162 号

项目负责人:王兆国

责任校对:张明华

出版发行:武汉理工大学出版社

网 址:<http://www.techbook.com.cn>

印 刷:安陆市鼎鑫印务有限责任公司

印 张:17

版 次:2012 年 12 月第 1 版

定 价:49.00 元

责任编辑:王兆国 李兰英

装帧设计:董君承

邮 编:430070

经 销:各地新华书店

开 本:787×960 1/16

字 数:314 千字

印 次:2013 年 6 月第 1 次印刷

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。

本社购书热线电话:027-87785758 87515778 87515848 87165708(传真)

· 版权所有 盗版必究 ·

前 言

石油沥青是一种重要的建筑材料,在道路、建筑、水利等行业得到广泛应用。作为一种有机高分子材料,沥青在加工和使用过程中受光、热、氧等因素的作用发生老化是不可避免的。由于沥青来源于不可再生的石油资源,故研究沥青材料的老化性能和改善沥青材料的抗老化能力一直受到世界各国的重视。

武汉理工大学从 20 世纪 70 年代起就开展了沥青防水材料的研究,进入 21 世纪以后研究重点为道路沥青材料。经过近 40 年的不懈努力,在沥青材料的老化与防老化理论与应用研究中取得了重要进展。针对基质沥青和聚合物改性沥青,研究了短期热老化、长期热老化和紫外光老化对沥青物理性能、流变性能的影响,并采用红外光谱、荧光显微镜、扫描显微镜、原子力显微镜等现代表征手段,探讨了沥青材料的老化机理。基于沥青老化机理的研究,探索了紫外光吸收剂、抗氧剂、无机纳米材料、层状硅酸盐等对沥青耐老化性能的改善效果,部分研究成果已经进行了工程应用,已被证明可以用于改善沥青材料的耐久性。

本书作者在上述研究工作的基础上,参考国内外相关文献,从沥青材料老化和沥青材料防老化两个视角出发,介绍了沥青老化试验和评价方法、基质沥青的老化、聚合物改性沥青的老化和光稳定剂、抗氧剂、无机纳米材料、层状硅酸盐改善沥青的耐老化性能。本书介绍的研究成果大部分为新近研究所得,希望对今后研究有启发和借鉴作用。

本书各章撰写人为:第 1 章孔宪明、余剑英、吴少鹏;第 2、5 章冯振刚、余剑英;第 3 章徐光霁、余嫚、庞凌;第 4 章张吉哲、庞凌;第 6 章张恒龙、余剑英;第 7 章陈丰、吴少鹏。全书由余剑英、庞凌、吴少鹏、孔宪明统稿。研究生刘星、贾晓娟、张葆琳、杨慧等也参与了部分章节的撰写,对此表示感谢。

本书中部分研究成果是在国际科技合作项目(2010DFA82490)、国家科技支撑计划项目(2011BAE28B03, 2011BAE28B04)、国家自然科学基金(50773061, 51078300)和交通运输部交通应用基础研究项目(2011-319-811-420)资助下所取得的,作者在此表示衷心的感谢!

由于作者水平和时间有限,书中难免有不足之处,欢迎读者批评指正。

作 者

2012 年 9 月

目 录

1 绪论	(1)
1.1 沥青材料的发展	(1)
1.2 沥青材料的应用	(11)
1.3 沥青材料的老化	(15)
1.4 改善沥青材料老化的途径与方法	(19)
参考文献	(21)
2 沥青老化的试验与评价方法	(23)
2.1 沥青材料性能的评价体系	(23)
2.2 沥青老化的试验方法	(26)
2.3 沥青老化的评价方法	(32)
参考文献	(47)
3 基质沥青的老化	(50)
3.1 老化对基质沥青物理性能的影响	(51)
3.2 老化对基质沥青流变性能的影响	(66)
3.3 沥青的老化机理	(79)
参考文献	(82)
4 聚合物改性沥青的老化	(84)
4.1 概述	(84)
4.2 SBS 改性沥青的老化	(94)
4.3 橡胶改性沥青的老化	(108)
4.4 热塑性树脂改性沥青的老化	(117)
4.5 聚合物改性沥青的老化机理	(119)
参考文献	(120)
5 抗老化剂改善沥青材料的老化	(122)
5.1 概述	(122)
5.2 抗老化剂的种类与性质	(122)
5.3 抗老化剂改善基质沥青的老化	(128)
5.4 抗老化剂改善聚合物改性沥青的老化	(173)

参考文献	(182)
6 无机纳米材料改善沥青材料的老化性能	(185)
6.1 概述	(185)
6.2 聚合物/无机纳米复合材料	(187)
6.3 无机纳米材料改善沥青的老化性能	(190)
6.4 无机纳米材料改善聚合物改性沥青的老化性能	(206)
6.5 无机纳米材料改善沥青材料老化性能的机理	(207)
参考文献	(215)
7 层状硅酸盐改善沥青材料的老化性能	(217)
7.1 概述	(217)
7.2 层状硅酸盐的种类与性能	(217)
7.3 层状硅酸盐改性沥青的制备与老化性能研究	(219)
7.4 层状硅酸盐改善聚合物改性沥青的老化性能	(230)
7.5 层状硅酸盐对沥青混合料老化性能的改善	(241)
7.6 层状硅酸盐改善沥青材料老化性能的机理	(253)
参考文献	(264)

1.1 沥青材料的发展

沥青作为石油炼制的产品之一,已被广泛应用于建筑防水和道路建设。特别是随着公路交通事业的发展,沥青混凝土铺筑的道路路面具有极为重要的地位。沥青的生产和使用,已成为一个国家公路建设、房屋建筑等发展水平的主要标志。

据载,远在公元前 3800 年至公元前 2500 年间,人类就开始使用沥青,并先后在尼罗河、伊拉克两河流域等开发沥青矿藏^[1]。第一条沥青路面诞生于公元前 600 年的巴比伦,但这种利用沥青铺筑道路的技术并未得以传承下来,直至 19 世纪,沥青才被重新应用于道路建设。1833 年煤沥青被用来铺装碎石路面;1854 年碾压技术首次应用于铺装沥青路面;1870 年前后沥青路面先后在伦敦、华盛顿、纽约等地铺装。石油沥青除主要用于铺筑路面外,在其他方面也有广泛的用途,如防水、防腐及绝缘等。随着科学技术的发展,沥青的用途还在不断扩大。以石油沥青为原料可以制造黑色化学品,诸如活性炭、碳纤维等,此外,石油沥青还在农业、固沙等方面得到应用。

沥青路面有一系列的优点:有一定的弹性和塑性,可以适应车辆对路面的作用力;与汽车轮胎有足够的摩擦力,可减少汽车的滑动,尤其是雨天,增加了行车的安全性。但是沥青自身的组成和结构决定了其感温性能差,高温易流淌,低温易脆裂。针对沥青的弊病,1873 年,Samue White 在沥青中加入 1% 天然橡胶对沥青进行改性,此后,铺路技术人员一直试图向沥青中加入各种材料以改善沥青的性能。20 世纪 70 年代以后,随着大流量、重轴载、高速度、渠化交通等现代交通的发展,普通沥青难以满足公路的使用要求,道路的发展对路面提出了新的要求,大大促进了改性沥青的发展。

目前常用的改性沥青,是指掺加橡胶、塑料、磨细的橡胶粉或其他外掺剂,与沥青均匀混合,使沥青的性能得以改善而制成的沥青混合物。改性沥青可以提高路面的高温抗车辙、低温抗开裂、抗水稳定、抗老化和抗水损害等性能,可以大大地延长路面的使用寿命,能有效改善行车舒适性和安全性,获得良好的经济效

益和社会效益,因此其需求量增长迅速。

1.1.1 沥青材料的类别与来源

按 GB/T 18378—2008 的定义,沥青(bitumen)是由高分子碳氢化合物及其衍生物组成的、黑色或深褐色、不溶于水而几乎全溶于二硫化碳,且符合规定标准的非晶态有机材料。沥青分地沥青和焦油沥青两大类,如表 1-1 所示。

表 1-1 沥青的类别与来源

沥青(bitumen)		
地沥青(asphalt) (石油沥青和天然沥青的总称)	石油沥青(petroleum asphalt) (由提炼石油的残留物制得)	
	天然沥青(natural asphalt) (由地表直接采集、加工后得到)	湖沥青(lake asphalt)
		岩沥青(rock asphalt)
焦油沥青(pitch) (焦油分馏后的残留物)	煤沥青(coal pitch) (由煤焦油蒸馏后的残留物制得)	
	页岩沥青(shale pitch) (由页岩焦油蒸馏后的残留物制得)	

地沥青和焦油沥青的区别是:地沥青为石油的重组分。不管是天然沥青还是炼制的石油沥青,都是来自地下石油。焦油与焦油沥青为有机材料干馏物的冷凝成分,是该有机材料中最轻的组分。煤干馏以后得到焦炭与焦油。页岩与木材在干馏工艺加工后也可以得到焦油,即页岩焦油和木焦油。

1.1.1.1 地沥青

地沥青中的天然沥青是原油渗流到地球表面,经过自然条件下的蒸发、老化过程而形成的沥青。除了岩沥青和湖沥青外,还有一类沥青砂。顾名思义,岩沥青在岩石中存在,湖沥青来自沥青湖中。中国新疆的天然沥青主要是岩沥青,世界上有名的湖沥青是中美洲的特立尼达和多巴哥的特立尼达(Trinidad)湖沥青。天然沥青由于形成时间比较长,其反应均匀平缓,沥青中含比较细腻的微细颗粒,有很好的光泽度和粘结性。

地沥青中的石油沥青是由石油提炼后的残留物制得的沥青,其中包含石油中所有的重组分。这一类沥青是全世界用量最大的地沥青材料。石油沥青主要是由原油经过加工炼制而得到的。石油沥青的加工法主要有蒸馏法、溶剂法和氧化法。

蒸馏法:炼油厂里用常压和减压蒸馏塔将原油的各个馏分经汽化、冷凝,使

其按沸点不同分离出来,可以得到醚、汽油、煤油、柴油以及蜡油等轻质馏分;剩下的沸点最高、分子量最大的浓缩成分就是渣油。常压或减压蒸馏塔的塔底渣油如果符合沥青标准的要求指标,即可称为沥青,作为直馏沥青产品出厂;如果不符合沥青的标准指标,只能叫做减压渣油,要再经过加工才能成为合格的沥青产品。蒸馏法得到的是直馏沥青。直馏沥青是直接蒸馏得到的,生产工艺简单,生产成本低而且沥青质量稳定。这类沥青如果用作改性沥青的基质沥青,与弹性体类改性剂有好的相容性。

溶剂法:溶剂法脱沥青的目标产品是高黏度的润滑油而不是沥青,对于含蜡量高的原油炼制的渣油,必须用溶剂萃取,从渣油中分离出饱和烃与芳烃较多的高黏度油,即所谓脱沥青油,这种油用作进一步催化裂化或生产高黏度润滑油的原料;同时分离出的另外一部分富含胶质和沥青质的、分子量更大的粘稠物质即为溶剂法脱沥青。此工艺得到的沥青也可能符合沥青标准的要求指标,如果不合格,还需继续加工成符合标准要求的沥青。

氧化法:如果要提高蒸馏法和溶剂法生产的沥青的软化点,生产比较“硬”的沥青,可利用氧化塔或氧化釜对沥青进一步加工。氧化沥青(blow asphalt 或 oxidized asphalt)的加工温度在 250 ℃ 以上,而把氧化时间和温度低于此工艺要求者称为半氧化工艺,也称为浅度氧化工艺。但在大多数情况下这样的区分并没有什么实际意义,统一称作氧化工艺简洁明了,不会产生歧义。

调配法:用氧化或蒸馏工艺生产的沥青一般即可满足标准的要求,但实际使用时往往根据不同工程的需要,在现场调整某一些指标。将不同的石油馏分与沥青互相调和,或将不同标号的沥青互相调和后制得的沥青称为调配沥青或调和沥青(blended asphalt)。沥青生产厂家也可以用调配法将软化点比较高的氧化沥青与黏度较低的馏分混合,从而生产符合要求的道路沥青。调配法生产沥青很难作为一种固定的工艺论述,此法是氧化和蒸馏工艺的附属。沥青的调配要注意不同组分的相容稳定性。

1.1.1.2 焦油和焦油沥青

焦油(tar)是由煤、油页岩、木材等有机物干馏过程中挥发的组分冷凝后得到的粘稠液体状混合物,目前以煤焦油产量最大。

煤焦油是由烟煤、褐煤等物质,在隔绝空气和高温下进行干馏,冷凝其挥发物而获得的粘稠液体,它是煤化学工业中极为重要的产品。焦油分馏以后的残留物或再将其氧化加工即可以得到焦油沥青,焦油沥青芳香烃含量多于地沥青,常温下呈固态或半固态,俗称柏油。焦油沥青中有煤沥青和页岩沥青。我国暂

无相应的页岩沥青标准,使用者一般参照煤沥青标准执行,而煤沥青标准和石油沥青标准是大不相同的。

煤焦油和页岩油均为干馏和汽化过程得到的液态产物。根据干馏温度和过程的方法不同,可以得到以下几种煤焦油:

低温焦油的干馏温度为 $450\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$;中温焦油的干馏温度为 $700\sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$;高温焦油的干馏温度在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。

页岩油是油页岩经低温干馏而得,常温下为褐色膏状物,有刺激性臭味,汽油馏分为 $2.0\%\sim 5.0\%$, $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以前馏分为 $40\%\sim 50\%$,含蜡重油馏分占 $10\%\sim 30\%$,渣油占 $20\%\sim 30\%$ 。页岩油中含有大量石蜡,凝点较高,沥青质较少,氮含量较大,属于石蜡基油。如果页岩油的生产有较大的规模,作为其副产品的焦油和沥青将会有一定的市场,而其技术特性研究也会得到重视。

煤沥青(煤焦油沥青)是煤焦油提取轻组分馏分之后的残余物。我国把煤沥青按其软化点分为低温、中温、高温三类。常用的煤沥青是低温型和中温型的,主要用于建筑防水、防腐、道路修补、粘结剂、沥青漆、碳素材料等。近年来由于其中的致癌物较多而且一般低温性能不如石油沥青,其应用领域逐渐减少。煤沥青是以高度缩合的芳香族碳氢化合物为主要成分和由氧、硫、氮的衍生物所组成的混合物。其主要元素是碳和氢,含碳量一般较石油沥青多,平均为 $93\%\sim 95\%$ 。煤沥青和煤焦油的碱性化合物较石油沥青多。利用溶剂萃取的方法可以将煤焦油沥青分为不同的化学物质群。我国通常将其分为甲苯不溶物(试验法,GB/T 2992—1998)和喹啉不溶物(试验法,GB/T 2993—1997)。按黏度和使用性能也可将煤焦油沥青划分为:游离碳、硬树脂质、软树脂质和油分等。与石油沥青相比,煤沥青或焦油有以下特点:(1)芳香分含量多,成分较石油沥青更为复杂,如萘、苯、蒽、茈、芴、菲、蒔、吡啶、喹啉等,故煤沥青的气味比石油沥青难闻,而且其致癌物质较多。(2)易结晶的成分较多,胶体体系中分散相的粒子较粗,所以当温度变化时煤沥青的黏度变化大,温度稳定性差。(3)耐老化性比石油沥青差。因为不饱和的芳香烃在氧和紫外线的作用下,其老化变质的速度远比石油沥青中各组分大。(4)粘附性能好。由于煤沥青中的极性物质较多,故有较高的表面活性,和其他介质特别是各种岩石有较好的粘附性。故常把煤沥青和石油沥青调配混合使用。(5)防腐性能好。芳香烃组分有毒性,可阻止多种微生物的生长,焦油及煤沥青经常做地下管道、枕木等材料的防腐防锈处理。

混合沥青:煤沥青(或煤焦油)和石油沥青混合后得到的沥青定义为混合沥青(pitch-asphalt)。混合沥青的某些特点是石油沥青和煤沥青所不具备的。煤沥青中的芳香分物质化学活性比较大,与酸性岩石和碱性岩石均可以发生化学

作用,产生粘附力。石油沥青中的主要活性物质是沥青酸和沥青酸酐,并且含量很少,这些化学活性物质可以与碱性矿物材料发生化学作用,而与酸性矿物材料不能发生化学粘附作用,故石油沥青对酸性矿物的粘结性比较差。这两种沥青经过混合以后所得到的混合沥青粘附性和耐久性都得到显著的提高。将少量煤沥青(煤焦油)加入到石油沥青中去,对于改进沥青的粘结性是一种很简便、实用的方法。煤沥青和石油沥青混合工艺有多种:热熔混合法、溶剂混合法、乳液和悬浮液混合法、干粉混合法等。根据相似相容的原理,两种液体在表面张力比较相似的情况下容易相容。因此热熔混合法与溶剂混合法是制造混合沥青常用的两种方法。

木材干馏得到的木焦油数量少,道路与建材行业没有对此开展应用研究。

1.1.2 沥青材料性能的改进与发展

由于沥青温度敏感性较大,且低温易脆裂,高温易流淌,耐老化性较差,普通石油沥青往往不能满足道路建设和建筑防水的性能要求。为提高沥青的性能,氧化和催化氧化是常用的方法。如前所述,除了氧化法以外,调和工艺也经常应用,目前进口的沥青80%以上都是以调和工艺加工以后运往中国的。国内沥青生产单位采用调和方法生产所需牌号的沥青,已经是常用的工艺,由于炼油工艺的改进,直馏沥青基本没有了。但仅仅用以上工艺还不能将沥青的性能提高到令人满意的程度,人类开始向沥青中添加各种添加剂,试图赋予沥青不同的应用性能。

1.1.2.1 沥青的氧化原理和氧化工艺的发展

氧化法是将软化点低,针入度和温度敏感性大的减压渣油或脱溶剂沥青或软沥青调和物,在一定温度条件下通入空气进行氧化,使其组成发生变化,软化点升高,针入度和温度敏感性减小,从而达到沥青的规格指标和使用性能要求。通过调整氧化深度,可以生产道路沥青、建筑沥青和其他专用沥青。

一般认为,石油沥青是由饱和分、芳香分、胶质和沥青质四种组分以不同的比例而组成的稳定的胶体体系。根据四种组分比例不同和沥青质分散在分散介质中的分散度,可以将沥青分为溶胶型、凝胶型和凝胶-溶胶型三类^[2,3]。沥青的胶体结构不同,则其对温度的敏感性也就不同。

石油沥青来自于炼油厂的渣油。渣油中的饱和烃是由正构烷烃、异构烷烃及其衍生物组成,不同减压渣油的饱和烃含量差别极大,石蜡基的减压渣油饱和烃含量较高,环烷基减压渣油的饱和烃含量较低。我国减压渣油饱和烃的平均

分子量在 600~900 之间,是渣油中最轻的组分。

渣油中芳烃,包括单环芳烃、双环芳烃和稠环芳烃。渣油中芳香分含量较低,一般在 30%左右,并且芳烃中有一半以上是重芳烃(以稠环芳烃为主)。芳烃的分子量集中在 600~3000 之间,氢碳比为 1.5~1.7。

胶质是渣油中大分子量,含多种非烃化合物的混合物。其分子量为 1000~2000,氢碳比为 1.4~1.5。胶质是过渡态中间组分,它可被氧化生成沥青质,或经加氢之后还原为多环芳烃和饱和烃。胶质可以完全溶解在油分中,它有利于沥青质均匀地分散在油分中,形成稳定的胶体体系。

渣油中的沥青质是黑褐色到黑色的固体物,无固定的熔点,相对密度大于 1.0,不溶于轻烃,它是由聚合芳环、烷烃链和环烷环组成的沥青质结构,含有硫、氮和金属等杂原子。沥青质是分子量最大的组分,其氢碳比最低为 1.1~1.3,平均分子量为几千甚至接近 10 000。我国减压渣油中沥青质的含量在 3% 以下。

表 1-2 给出了我国成品的道路沥青和建筑沥青的四组分的大概范围。

表 1-2 我国成品沥青四组分比例统计

沥青组分	沥青质	胶质	芳香分	饱和分
道路沥青	5%~15%	30%~35%	30%~35%	5%~25%
建筑沥青	20%~25%	35%~40%	20%~30%	5%~15%

1. 沥青的吹风氧化

单纯吹风氧化工艺对沥青质量的影响因素有几种^[4,5]:其一是原料的影响,包括减压渣油、溶剂脱油沥青、热裂化或减粘裂化渣油等,原料的组成和性质不同,其氧化产品的质量差别很大。而且如果原料中轻组分(饱和分、芳香分)较多时,氧化的速度会明显减慢,要根据产品要求选择合适的原料。其二是氧化温度的影响^[6]。氧化温度越高,在其他相同条件下,氧化产品的软化点也就越高,同时针入度减小,延度变差,达到相同的软化点所需的时间会缩短,但是过高的氧化反应温度会促使苯不溶物和焦炭的产生,从而影响沥青的质量。其三是风量对化学反应速度的影响。在风量较低的范围内,增加风量不仅增加了供氧量,而且提高了氧化塔内的气流速度,加剧了沥青的湍动,从而改善了氧在沥青中的扩散效果。但是当风量超过一定限度时,空气中所提供的氧就大于化学反应所需要的氧量,氧化过程已基本上不再受传质控制,反而会增加装置的能耗。其四是氧化时间的影响。反应时间延长,氧化深度增加,产品的软化点升高,黏度增大,延度和针入度减小。

另外,还需要考虑压力^[7]和液面高度对氧化效率的影响。

最后,在工业生产上还要考虑反应热的问题。由于氧化反应是放热反应,反应热的大小,热效应在氧化过程中的变化与反应控制密切相关,同时利用反应热以降低装置的能耗也是一个重要的问题。

关于沥青氧化机理研究实际上就是老化机理的研究,有人认为是按照链反应的机理进行^[8]的,并利用红外光谱和动力学黏度等方法对沥青中各组分的变化、沥青性能的改变以及反应动力学做了研究。一般认为沥青氧化老化理论为:沥青氧化反应开始会有自由基生成。最初的自由基可能由烃类裂解产生。自由基与氧生成过氧化自由基后再与烃分子反应,形成氧化产物和新的自由基,维持链反应持续进行。

链的引发: $R \cdot + O_2 \longrightarrow ROO \cdot$

$ROO \cdot + RH \longrightarrow ROOH + R \cdot$

链的发展: $ROOH \longrightarrow RO \cdot + HO \cdot$

$RO \cdot + RH \longrightarrow ROH + R \cdot$

$HO \cdot + RH \longrightarrow H_2O + R \cdot$

链的终止: $R \cdot + R \cdot \longrightarrow R-R$

$RO_2 \cdot + RO_2 \cdot \longrightarrow ROOR + O_2$

沥青中的芳烃、胶质和沥青质部分氧化脱氢生成水,重质组分中的活性基团互相缩合生成更高分子量的物质,其转化过程可以表示为:芳烃→胶质→沥青质→炭青质→焦炭,其实就是轻组分缓慢烧掉了。除了缩合反应外,氧与烃类物质还可以反应生成羧酸、酚类、酮类和酯类等含氧化合物^[9],其中以酯类为主,占了氧化沥青中60%以上的氧。酯基可以连接两个不同的分子生成相对分子量更高的物质,使沥青中的沥青质含量增加,还使沥青的胶体结构和化学组成及性质发生改变。作为胶团核心的沥青质的数量增加,造成胶团的胶溶性降低,网状结构变得发达,沥青趋于凝胶化。

2. 沥青的催化氧化与调配后氧化

用催化氧化工艺生产的氧化沥青,其高温流淌性、低温柔性、弹性延伸、强度等均优于普通氧化沥青,可以显著地提高反应速度,缩短反应时间。相比单纯吹风氧化,催化氧化工艺生产的产品在高软化点状态下仍可能有较大的针入度。沥青的催化氧化工艺与炼油的催化工艺有所不同,其催化剂是不能从沥青中分离出来的,实际上是参加了沥青的高温反应。利用各种催化剂对沥青作用的影响来强化氧化,是一种化学反应型的改进,从改善沥青的组成、工业化生产的条件和速度、对沥青材料特性的提高来看,应当是一种较好的工艺。

催化氧化工艺所用的催化剂有氧化物、氯化物、硫化物、金属粉末、金属盐类等^[10-12],其中国内外对三氯化铁和磷酸或五氧化二磷^[13-15]的研究最多。在各种催化剂中三氯化铁的作用最为明显,它可以大大加快反应速度,迅速提高沥青的软化点,研究成果已经应用于工业生产。但是三氯化铁和磷酸对设备的腐蚀非常严重。催化剂的加入量一般为 0.1%~5%。普通的催化氧化方法是直接在沥青(渣油)中加入一定比例含量的催化剂,通过加热介质与沥青间接换热,在反应温度下吹风氧化,此种工艺最为简单。

过渡金属大多具有还原性,高价金属化合物是强氧化剂。考虑到过渡金属元素其最外层电子排布的特殊结构,在外界条件的影响下,外层电子可以较易发生得失或轨道杂化,从而使得某些过渡金属元素呈现多种化合价态,按过渡金属所具备的特性,可将它们应用到有机合成反应中,从而生成更大分子量的特定的产物^[16]。铁盐、锰盐等过渡金属化合物对沥青的氧化有着较为明显的影响^[17],可以加速氧化的进程,得到相对较高软化点的沥青。这尤其体现在深度氧化上,例如在沥青催化氧化软化点达到 140℃ 时,25℃ 的针入度仍然可能大于 15dmm^[18](1dmm=0.1mm)。

调配沥青后也可以氧化,由于沥青四组分对温度的敏感程度不同,其氧化速率也不同。然而在氧化工艺条件(空气流率、氧化温度、氧化时间)固定时,混合物中各种油的调配比例变化不大时,氧化速率变化一般也不会很大^[19]。调配工艺与催化氧化复合可使沥青的性质更好,但催化剂的使用量有一个最佳使用值,在最佳使用量下获得的沥青性能最好。从反应的放热量来看,催化氧化放热量大大小于普通氧化,也就是说,催化氧化反应改变了反应历程,改变了沥青分子的结构,从而改善了沥青的性能。

1.1.2.2 沥青的改性和改性沥青技术的发展

从广义而言,对沥青使用性能有影响的外掺材料和加工工艺都可能改进沥青的性能。但一般并不将氧化沥青、乳化沥青、沥青玛蹄脂(asphalt mastic,沥青与填料的混合物)等认为是改性沥青。目前对改性沥青的定义实际上只限定于在沥青中掺入可与其混溶均匀的外加剂,具有较宽的使用温度区间和优良使用性能的新型沥青。对改性沥青更为狭义的定义是聚合物改性沥青(polymer modified asphalt)以及松香、硫黄、硫化鱼油、多聚磷酸等改性沥青。

改性沥青在我国的发展可以追溯到 20 世纪 60 年代初期,我国最早的改性沥青制品是沥青硫化鱼油油膏,主要作为防水嵌缝材料使用。这种油膏在我国使用了近 20 年。随着聚合物种类的不断增多,石油沥青改性材料的可选择范围

加大。热塑性树脂、热塑性弹性体和合成橡胶被应用于沥青改性。具有代表性的聚合物改性剂是:无规聚合物(APP)和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段聚合物(SBS)。20世纪60年代后期,聚丙烯生产过程中的副产品——APP在意大利被首次用于改性沥青,APP改性沥青以其优良的高温性能在防水材料领域被广泛应用。同期,SBS在法国被用于沥青改性,由于SBS改性沥青具有优良的高低温性能,很快在世界范围内得到推广。我国于20世纪80年代中期引进国外技术生产SBS改性沥青,当时主要用于生产SBS改性沥青防水卷材,90年代后随着我国公路建设的快速发展,特别是高等级公路大量建设,SBS改性沥青在道路行业得到广泛应用。

20世纪60年代,国内外也开始将废胶粉用于沥青改性。废旧轮胎是污染环境的固体废弃物中最难处理的品种之一,全世界每年产生8亿条以上废旧轮胎,这些“黑色垃圾”无论采用堆放、填埋还是采用焚烧的方法处理都将带来新的污染。将废轮胎制成橡胶粉加入到沥青中,可改善沥青的针入度指数、弹性、低温延度、抗变形能力,增强沥青的高温稳定性、低温抗开裂性能及抗疲劳性能。

对于聚合物改性沥青,随着聚合物的加入量不断加大,聚合物在沥青中的分布情况会发生变化。以苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)改性沥青为例:(1)低聚合物含量(一般小于5%)时,沥青一般为连续相,SBS分布在沥青中,吸收沥青中的油分,使得沥青相中沥青质含量相对增加,从而使沥青的黏度和弹性增加。在高温下,聚合物相的劲度模量大于沥青连续相的劲度模量,聚合物相的这种加强作用提高了高温下沥青的力学性能。在低温下,分散相的劲度模量低于沥青连续相的劲度模量,这样就降低了沥青的脆性。分散的聚合物相改善了沥青的高温性能和低温性能,在这种情况下,基质沥青的选择是很重要的。(2)高聚合物含量(一般大于10%)时,聚合物可能成为连续相。在这种情况下,实际上不是聚合物改性沥青,而是沥青中的油分对聚合物的塑化,原沥青中较重的组分分散在聚合物连续相中。这种体系所反映出来的性质已经不仅是沥青的性质,而主要表现为聚合物的性质。(3)中等聚合物含量(一般为6%~8%)时,这种体系形成沥青和聚合物两相交联的连续相,一般来讲这种状态可能有两种发展,在不同的温度下可能出现不同的连续相,性质随温度的变化很大。

除聚合物改性剂外,改性设备与改性工艺也是影响改性沥青性能的重要因素。改性沥青的制备有几种工艺:乳液法、溶剂法和直接混溶法。目前国内外改性沥青的生产主要采用直接混溶法。相对于乳液法和溶剂法而言,直接混溶法效果好、安全、没有溶剂的挥发与污染。由于高聚物难以分散到沥青中,直接混溶法一般要用到高剪切搅拌机或胶体磨。20多年来国内外用的胶体磨有两种

剪切系统:单阶式胶体磨和三阶式胶体磨(见图 1-1 和图 1-2),目前三阶式胶体磨应用最普遍。

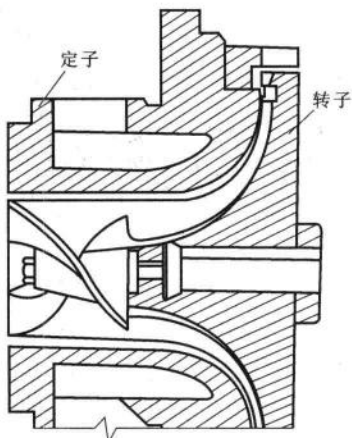


图 1-1 单阶式胶体磨

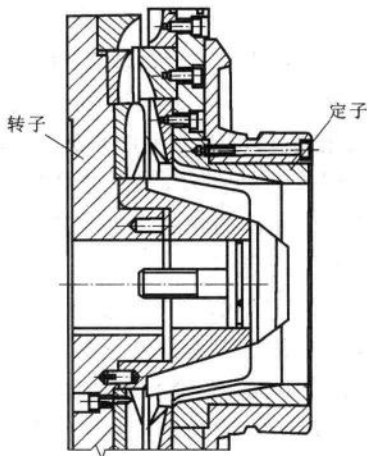


图 1-2 三阶式胶体磨

密炼机和双螺杆挤出机也可用于沥青改性。利用密炼机生产改性沥青存在的问题是加工量较小,且由于密炼机间歇式加料,不容易保证大批量改性沥青产品的均一性。采用双螺杆挤出机加工改性沥青可以连续生产,但生产能力还是有限(其工作原理见图 1-3)。

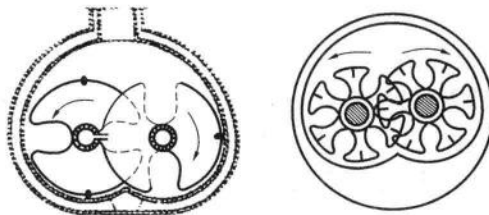


图 1-3 两种双螺杆挤出机剖面(三菱公司产品)

对于容易混溶的改性沥青材料,可以不用高剪切机械。这类材料有添加硫黄的改性沥青、添加抗剥离剂的改性沥青、添加多聚磷酸改性沥青等。

硫黄改性沥青的工作从 30 年前就陆续进行过,进入 21 世纪之后又开始受到重视。目前所用的硫黄是一种含有硫化氢清除剂的固体颗粒,称之为含硫沥青改性剂(Sulfur-extended Asphalt Modifier,简称 SEAM)。据 Shell 公司介绍,新一代的 SEAM 改性剂已在美国的内华达州得到工业应用,在中国、哈萨克斯坦和加拿大也有使用这种产品的^[20]。近些年来多聚磷酸改性沥青受到高度

关注,采用多聚磷酸改性后,沥青胶结料的高温性能和低温性能得到了提高^[21]。但对这类材料的溶出性目前研究较少,对环境的影响尚难以预料。

1.2 沥青材料的应用

沥青材料主要应用于公路和建筑防水领域,在其他领域(如水工大坝、特种涂料、碳纤维生产等)也有一定的应用,近些年来在高速铁路行业也开拓了新的应用领域。

1.2.1 沥青在公路建设中的应用

意大利于1924年修建的米兰至莱克斯高速公路,以沥青混凝土作为面层。之后德国采用沥青路面于1932年建成了波恩至科隆的高速公路。随后美国、英国、法国、日本等国家也相继修建了沥青路面的高速公路。从20世纪六七十年代开始,澳大利亚、西班牙、墨西哥、加拿大、前南斯拉夫以及一些发展中国家也开始修筑沥青混凝土高速公路。

近20多年来,我国公路建设飞速发展。1984年12月我国开始修建第一条高速公路——沪嘉高速公路,并于1988年10月正式通车。截止到2011年底,全国公路总里程达410.64万千米,全国等级公路里程为345.36万千米,等级公路占公路总里程的84.1%。全国高速公路已达8.49万千米,其中,国家高速公路6.36万千米。预计到21世纪中叶,我国人口将达到峰值16亿,城市化率达到70%。为适应全面建成小康社会和21世纪中叶基本实现现代化的需要,我国高速公路网的总规模应在10~12万千米。据统计,修建1km高速公路约需470t沥青,修建1km一级公路约需240t沥青。目前我国沥青年使用量约为1500万吨,其中道路建设沥青用量约为1200万吨,建筑防水沥青用量约需300万吨沥青。

公路建设使用的沥青一般采用道路沥青标准。为满足高等级公路建设的需要,我国道路沥青标准在进入21世纪之初就进行了重要修订,把原来的道路沥青标准名称由《高等级道路石油沥青》(GB/T 15180)改为《重交通道路石油沥青》(GB/T 15180—2000),技术指标也有了提高,具体为:(1)增加了沥青蜡含量的规定,要求不大于3.0%;(2)AH50沥青的15℃延度增大为不小于80cm。在此之后,随着我国高等级道路沥青有越用越硬的趋势,2010年再次对《重交通道路石油沥青》进行了修订,在新修订的《重交通道路石油沥青》(GB/T 15180—2010)中增加了AH30沥青(见第三章)。