

全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会
沥青标准化分技术委员会

孔宪明 编

沥青基材料 标准及应用



 中国标准出版社



责任编辑：崔兴国
封面设计：李冬梅
版式设计：胡雪萍
责任校对：刘宝灵
责任印制：程 刚

ISBN 978-7-5066-4537-9



9 787506 645379 >

定价：135.00 元

沥青基材料标准及应用

全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会

沥青标准化分技术委员会编

孔宪明

中国标准出版社

北京

图书在版编目 (CIP) 数据

沥青基材料标准及应用/孔宪明编. —北京: 中国标准出版社, 2007

ISBN 978-7-5066-4537-9

I. 沥… II. 孔… III. 沥青-标准 IV. TE626.8-65

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 108691 号

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号
邮政编码: 100045

网址 www.spc.net.cn

电话: 68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 42.75 字数 1 225 千字

2007 年 9 月第一版 2007 年 9 月第一次印刷

*

定价 135.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话: (010)68533533

编委会名单

主编 孔宪明

编写 刘国祥 张小英 林元奎 符玉

审稿 沈春林 张玉贞

前 言

沥青类的大宗产品是石油沥青,除此而外,常用的还有煤沥青和天然沥青。石油沥青产品主要用于道路、建筑、水利、防潮、防腐、电器绝缘等工程建设,是国民经济建设的重要基础材料。一般按其用途分为4大类,即道路沥青、建筑沥青、乳化沥青和专用沥青,各类沥青产品有不同的技术标准。进入21世纪以来,沥青的用量大幅度增加,现在我国每年应用的各类沥青超过了1000万吨。沥青的生产与使用牵涉到的行业不仅仅是石油石化、道路建材,其他方面应用与研究也与时俱进。我国20世纪50年代曾经有过的煤沥青路面,60年代曾经有过的渣油路面现在已经绝迹了。科技的发展是一个渐进的过程,一个新产品或新技术从研究到推广集中了许多人的智慧,也使许多人受益。所谓“使许多人受益”,其前提是首先要得到许多人认同,这便是技术标准的责任。无论是产品标准、方法标准还是各种规范,自从它们被制定出来以后就承担了为许多人认同,使许多人受益的责任。实际上,利用标准的是各行各业的技术人员。能更好地理解和应用本行业的各类标准,对推进行业进步,提高企业产品在国内外市场上的竞争能力有极大的好处,也会使许多人受益。

为便于读者对沥青行业的理解,更好地应用标准,本书将内容分为两部分。前半部分介绍沥青的基本知识和应用现状,后半部分为标准集,列为附录,收录了截止2007年8月底以前有关部门批准发布的标准99项,其中国标30项,行标69项。编写此书的目的是要尽量收集有关沥青类材料产品和试验方法标准,供从事沥青研究和生产应用的人员查阅。限于编者文献来源和本书规模,此目的不一定能完全达到,如果读者能感到查阅还比较方便,也算是我们做了一件使人受益之事了。

编 者

2007年8月

目 录

第一章 沥青的类别	1
第一节 地沥青	1
第二节 焦油与焦油沥青	3
第三节 改性沥青	4
第二章 沥青材料与制品的应用	10
第一节 沥青材料应用概况	10
第二节 道路用沥青与沥青混凝土	10
第三节 建筑用沥青与沥青制品	22
第三章 乳化沥青	32
第一节 沥青乳化剂及其性质	32
第二节 沥青乳液的形成与破坏	35
第三节 沥青基乳化制品及其应用	39
第四章 国内外沥青基材料标准介绍	46
第一节 国内外道路沥青标准的技术指标摘要	46
第二节 国内外沥青标准目录汇总	55
参考文献	69
附录 国内沥青基材料标准	71
一、基础标准	
GB/T 11147—1989 石油沥青取样法	73
GB/T 18378—2001 防水沥青与防水卷材术语	77
SH/T 0652—1998 石油沥青名词术语	95
二、产品标准	
GB 326—1989 石油沥青纸胎油毡、油纸	106
GB/T 494—1998 建筑石油沥青	112
GB/T 2290—1994 煤沥青	115
GB/T 15180—2000 重交通道路石油沥青	117
GB 18242—2000 弹性体改性沥青防水卷材	120
GB 18243—2000 塑性体改性沥青防水卷材	129
GB 18967—2003 改性沥青聚乙烯胎防水卷材	139
GB/T 20474—2006 玻纤胎沥青瓦	153
SH/T 0001—1990(2004) 电缆沥青	170
SH/T 0002—1990(1998) 防水防潮石油沥青	178

SH/T 0098—1991(1998)	管道防腐沥青	182
SH/T 0419—1994	绝缘沥青	186
SH/T 0522—2000	道路石油沥青	193
SH/T 0523—1992	油漆石油沥青	196
SH/T 0734—2003	聚合物改性道路沥青	199
JC/T 84—1996	石油沥青玻璃布胎油毡	206
JC/T 207—1996	建筑防水沥青嵌缝油膏	210
JC/T 408—2005	水乳型沥青防水涂料	215
JC/T 503—1992	油毡瓦	223
JC/T 674—1997	聚氯乙烯弹性防水涂料	227
JC/T 690—1998	沥青复合胎柔性防水卷材	232
JC/T 797—1984(1996)	皂液乳化沥青	237
JC 840—1999	自粘橡胶沥青防水卷材	243
JC/T 852—1999	溶剂型橡胶沥青防水涂料	250
JC 898—2002	自粘聚合物改性沥青聚酯胎防水卷材	254
JC/T 904—2002	塑性体改性沥青	261
JC/T 905—2002	弹性体改性沥青	271
JC/T 974—2005	道桥用改性沥青防水卷材	281
YB/T 030—1992	煤沥青筑路油	296
YB/T 5075—1993	煤焦油	299
YB/T 5194—2003	改质沥青	301
JT/T 535—2004	路桥用水性沥青基防水涂料	305
JT/T 536—2004	路桥用塑性体(APP)沥青防水卷材	311

三、试验方法标准

GB/T 260—1977(1988)	石油产品水分测定法	320
GB 328.1—2007	建筑防水卷材试验方法 第1部分:沥青和高分子防水卷材 抽样规则	323
GB 328.2—2007	建筑防水卷材试验方法 第2部分:沥青防水卷材 外观	330
GB 328.3—2007	建筑防水卷材试验方法 第3部分:高分子防水卷材 外观	335
GB 328.4—2007	建筑防水卷材试验方法 第4部分:沥青防水卷材厚度单位面积质量	341
GB 328.5—2007	建筑防水卷材试验方法 第5部分:高分子防水卷材厚度单位面积质量	348
GB 328.6—2007	建筑防水卷材试验方法 第6部分:沥青防水卷材长度、宽度和平直度	354
GB 328.7—2007	建筑防水卷材试验方法 第7部分:高分子防水卷材长度、宽度、平直度和平整度	360
GB/T 2294—1997	焦化固体类产品软化点测定方法	366
GB/T 3536—1983	石油产品闪点和燃点测定法(克利夫兰开口杯法)	374
GB/T 4507—1999	沥青软化点测定法(环球法)	379
GB/T 4508—1999	沥青延度测定法	384
GB/T 4509—1998	沥青针入度测定法	388
GB/T 4510—2006	石油沥青脆点测定法 弗拉斯法	392
GB/T 5304—2001	石油沥青薄膜烘箱试验法	398
GB/T 8928—1988	石油沥青比重和密度测定法	403
GB/T 11148—1989	石油沥青溶解度测定法	406
GB/T 11964—1989	石油沥青蒸发损失测定法	408
GB/T 16777—1997	建筑防水涂料试验方法	411

GB/T 18244—2000	建筑防水材料老化试验方法	423
SH/T 0099.1—2005	乳化沥青恩格拉黏度测定法	441
SH/T 0099.2—2005	乳化沥青筛上剩余量测定法	447
SH/T 0099.3—2005	乳化沥青颗粒电荷试验法	451
SH/T 0099.4—2005	乳化沥青蒸发残留物含量测定法	455
SH/T 0099.5—2005	乳化沥青贮存稳定性测定法	459
SH/T 0099.6—2005	乳化沥青与水泥拌和测定法	464
SH/T 0099.7—2005	乳化沥青裹附性试验法	468
SH/T 0099.8—2005	乳化沥青冷冻安定性试验法	471
SH/T 0099.9—2005	乳化沥青与施工集料的裹附试验法	474
SH/T 0099.10—2005	乳化沥青黏附和抗水能力试验法	478
SH/T 0099.11—2005	乳化沥青施工现场粘附试验法	482
SH/T 0099.12—2005	乳化沥青沉淀测定法	485
SH/T 0099.13—2005	快凝型阳离子乳化沥青鉴定方法	489
SH/T 0099.14—2005	慢凝型阳离子乳化沥青鉴定方法	493
SH/T 0099.15—2005	乳化沥青水含量测定法(蒸馏法)	497
SH/T 0099.16—2005	乳化沥青残留物含量测定法(低温减压蒸馏法)	501
SH/T 0099.17—2005	乳化沥青残留物与馏出油含量蒸馏测定法	506
SH/T 0099.18—2005	乳化沥青密度测定法	511
SH/T 0266—1992(1998)	石油沥青质含量测定法	515
SH/T 0421—1992	电池封口剂	519
SH/T 0422—2000	沥青灰分测定法	523
SH/T 0424—1992(1998)	石油沥青垂度测定法	526
SH/T 0425—2003	石油沥青蜡含量测定法	529
SH/T 0509—1992(1998)	石油沥青组分测定法	534
SH/T 0557—1993(1998)	石油沥青粘度测定法(真空毛细管法)	541
SH/T 0600—1994(1998)	石油沥青冻裂点测定法(器皿法)	550
SH/T 0624—1995	阳离子乳化沥青	552
SH/T 0637—1996	石油沥青粘附率测定法	555
SH/T 0654—1998	石油沥青运动黏度测定法	559
SH/T 0735—2003	沥青粘韧性试验法	570
SH/T 0736—2003	沥青旋转薄膜烘箱试验法	576
SH/T 0737—2003	沥青弹性恢复测定法(延度仪法)	584
SH/T 0738—2003	聚合物改性沥青 1,1,1-三氯乙烷溶解度测定法	589
SH/T 0739—2003	沥青粘度测定法(布如克菲尔德旋转粘度仪法)	594
SH/T 0740—2003	聚合物改性沥青离析试验法	598
SH/T 0774—2005	沥青加速老化试验法(PAV法)	603
SH/T 0775—2005	沥青弯曲蠕变劲度测定法(BBR法)	610
SH/T 0776—2005	沥青断裂性能测定法(DT法)	630
SH/T 0777—2005	沥青流变性质测定法(DSR法)	641
SH/T 0778—2005	石油沥青蜡含量测定法(裂解脱油法)	651
SH/T 0779—2005	乳化沥青赛波特粘度测定法	657
SH/T 0780—2005	乳化沥青破乳度测定法	663
SH/T 0781—2005	乳化沥青与水混合性试验法	669

第一章 沥青的类别

人类对沥青的应用可以追溯到公元前许多年,公元前 3000 年古代伊拉克的两河流域即发现有沥青类黏结材料作路面和防水的黏结剂。但那时的沥青与现在的沥青并不是一个概念,人类早期对沥青的应用只是局限于天然沥青和含有微细填料与杂质的沥青玛蹄脂。现在我们知道沥青有许多类别,而不同类别的沥青又分成不同的规格牌号。将沥青按应用功能分类,以促进制造性能优良的沥青,使人们有可能根据自己的需要选用最适合的、质量价格比最经济的沥青用于各自的工程,这是现代沥青标准工作者的任务。

沥青可以简单的定义为由大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。我们可以将沥青分为地沥青和焦油沥青两大类。地沥青是天然沥青和石油沥青的总称。这类沥青是目前人类应用沥青中最主要的类别,它们实际上都是地下石油中最重的一部分化学组分。由于其用量大,地沥青通常简称为沥青。焦油沥青通常称为柏油,是固体燃料蒸馏出的气体冷凝后形成的焦油经过加工而得到的。煤、木材、油页岩等都是可以蒸馏出焦油的固体燃料,也是焦油沥青的来源。按来源(成因)分类,纯沥青的类别大致可以用表 1-1 定义:

表 1-1 纯沥青的分类

沥 青				
地沥青(沥青)		焦油沥青(柏油)		
天然沥青	石油沥青	煤沥青	页岩沥青	木焦油沥青
岩沥青,湖沥青	直馏沥青,氧化沥青调和沥青			

沥青与地沥青的定义我们主要沿用美国材料试验协会标准 ASTM D8 的诠释。因为沥青的定义现在越来越宽泛了,所以对它的定义按照不同行业的不同人员的不同习惯可能有比较大的差异,本书按 ASTM 的命名习惯处理只是为了叙述上的方便。作为基本的中心概念我们把英文的 bitumen 翻译为沥青,ASTM D8 对 bitumen 的诠释是:一类深色或黑色的液态半固态或黏稠态的胶接材料,其成分主要是大分子烃类化合物,有天然形成的和人工提炼的。以地沥青(asphalts)、焦油(tars)、沥青焦油(pitches)和沥青矿(asphaltites)为其代表。

第一节 地 沥 青

这一类沥青在 ASTM D8 中是如此定义的:一种深褐色或黑色的黏稠材料,主要成分为沥青(bitumen),其取自于天然材料,或由石油炼制过程而得。如前面所述,由于用量大,人们通常把地沥青简称为沥青,而且更进一步缩小概念,把石油沥青简称为沥青。英文中的 asphalts 通常也用来表示石油沥青,这样的称谓在目前的实用范围里还不会产生误解,因为焦油类沥青可以冠以煤沥青、页岩油沥青等名字以示区别。因此,本书中除非特别注明,一般把石油沥青就称为沥青。

英文中的 bitumen 和 asphalts 均可以用于表示沥青和石油沥青,同样在目前的实用范围里也不会产生交流上的误解,其微小的区别是 bitumen 常常为欧洲的沥青从业人员所选用,asphalts 常常为美国的沥青从业人员所选用,而且 asphalts 这一概念现在有可能扩大为沥青玛蹄脂或沥青混凝土。语言的变化和某一概念的内涵与延伸是由大众的共识造就的,将来沥青(bitumen 或 asphalts)这一名词的内涵也可能随着全球沥青从业人员科技交流的深入得到统一性共识。

一、地沥青(asphalts)中的天然沥青(native asphalt)

地沥青中的天然沥青是原油流到地球表面,经过自然条件下的蒸发、老化过程而形成的沥青。主要有两大类:岩沥青(rock asphalt)和湖沥青(lake asphalt)另外还有一类沥青砂,比较少。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,世界上有名的沥青湖是中美洲的特立尼达和多巴哥的特立尼达湖沥青。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,很好的粘结性,是沥青漆的好原料。不过由于在自然环境里形成,固体杂质也比较多,沥青湖中还常常会发现不小心误入湖中而不能自拔的动物尸体“化石”。湖沥青的开采通常是将沥青从湖面刮下后进行加热,分离出大的颗粒杂质与少量的水分及易挥发物后即可为产品。中国自20世纪90年代起进口了不少特立尼达湖沥青用于道路沥青或其他沥青的掺配改性,有比较明显的效果,此类沥青产品含可溶解的沥青类物质大约55%(或更高),其余大部分为70 μm以下细腻的微细矿物质颗粒。

二、石油沥青(petroleum asphalt 或简称为 asphalt)

石油沥青是由提炼石油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的最广的地沥青材料。石油沥青之所以能简称为沥青,而且为大家所接受,就是因为它的用量最大。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、溶剂脱沥青法和氧化法。

1. 蒸馏法

在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、分子质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。直馏沥青是比较软的沥青,即该沥青的针入度比较大,软化点比较低,比较适合作为道路沥青使用。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。一般环烷基原油和蜡含量低的中间基原油生产的直馏沥青比较好。原油资源中比较稠的一类,即所谓稠油,是生产高质量直馏沥青的原料。我国辽河油田的欢喜岭稠油,渤海湾近海的绥中36—1稠油等均为生产高质量直馏沥青的原料,此类稠油的轻油产量不高。

2. 溶剂法

利用溶剂对渣油各个组份不同的溶解能力,可以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、分子量更大的那部分黏稠物质,便可以进一步用调和或氧化的方法加工出合格的沥青产品。就经济效益而言,溶剂法脱沥青的目的产品是高黏度的润滑油而不是沥青,但由此工艺得到的沥青也可以有合格的指标,并且含蜡量得到减低。一般而言,溶剂法得到的沥青质量不如直馏沥青。溶剂法所用的溶剂主要有丙烷、丁烷,也有极少量用戊烷的。因为溶剂的溶解能力是随溶剂的分子量的增大而增大的,同时其选择性也变差,用丁烷和戊烷为溶剂分离出的高黏度油比用丙烷的就多,而剩下的沥青比用丙烷的少,且软化点高。

3. 氧化法

蒸馏法和溶剂法生产的沥青如果要提高软化点,生产比较“硬”的沥青,利用氧化塔或氧化釜对沥青进一步加工,是比较简捷的办法。氧化沥青(blowed asphalt 或 oxidized asphalt)的加工温度在250℃以上,吹入空气的量按单位重量的沥青计量,事先进行设计。氧化过程实际上是个老化过程,温度提高和吹入空气量的提高均可提高反应速度,使沥青的软化点快速上升,针入度急剧下降,快速反应得到的氧化沥青一般质量不太好。因此影响氧化沥青质量的因素主要是氧化温度、风量和时间。通常习惯把渣

油(或直馏沥青)氧化成 10 号建筑沥青的过程称为氧化工艺过程,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。

用氧化或蒸馏工艺生产的沥青一般即可满足标准的要求,但在多数情况下,实际使用单位所购得的沥青往往根据不同工程的需要,可在现场调整某一些指标。以改善沥青的技术性能为目的,将不同的石油馏份与沥青调配,或将不同标号的沥青与沥青调配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,因为任何具备加热条件的工地均可以调配沥青。沥青的调配要注意不同组分的相容稳定性。一般同一个厂家同一油源的沥青可任意比例的掺配,如果原油来源不同,而且针入度和软化点相差较大的沥青在调配时应进行相容稳定性的复核检验。

第二节 焦油与焦油沥青

一、焦油产品的类别

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黏稠液体状混合物,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黏稠液体,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(pitch),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:

1. 煤沥青(coal pitch)即煤焦油蒸馏后的残留物制取的、符合相应标准的沥青。由于来自于煤焦油,其英文名称也可以用 coal tar pitch 表示。
2. 页岩沥青(shale pitch)即由页岩焦油蒸馏后的残留物制取的沥青。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。

二、焦油的加工

煤焦油和页岩油均为干馏和气化过程得到的液态产物。

1. 煤焦油

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:

- (1) 低温焦油,干馏温度在 $450^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$;
- (2) 中温焦油,干馏温度在 $700^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$;
- (3) 高温焦油,干馏温度在 1000°C 左右。

低温焦油是煤大分子侧链和基团的断裂所得到的初次分解产物,亦称原始焦油。中温焦油和高温焦油是低温焦油在高温下经过二次分解的产物,或者说经过深度芳构化过程的产物,只不过是中温焦油的芳构化深度低于高温焦油。煤焦油的组成和性质与原料煤的种类和加工方法有密切关系,低温焦油和高温焦油在组成上也有很大差别,高温煤焦油是黑色黏稠液体,相对密度大于 1.0,沥青含量大,其主要成分是芳烃及杂环有机化合物。低温煤焦油也是黑色黏稠液体,其相对密度通常小于 1.0,芳烃含量比较少,烷烃含量相对比较大。煤焦油包含的化合物已被鉴定的达 1000 余种。工业上将煤焦油按沸点范围蒸馏分割为各种馏分,采用结晶方法可得到萘、蒽等产品;用酸或碱萃取方法可得到含氮碱性杂环化合物(焦油碱),或酸性酚类化合物(焦油酸)。焦油酸、焦油碱再进行蒸馏分离可分别得到酚、甲酚、二甲酚和吡啶、甲基吡啶、喹啉。这些化合物是染料、医药、香料、农药的重要原料。目前我国煤焦油加工业产品结构比较单一,在煤焦油加工中,除大型煤焦化企业生产萘、酚、沥青、炭黑及少量吡啶、蒽、喹啉外,其他小厂大量的杂环和稠环化合物均无回收和综合利用,资源浪费严重。

2. 页岩油

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%~5.0%,360℃以前馏分约 40%~50%,含蜡重油馏分占 10%~30%,渣油约占 20%~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。油页岩在中国的开采比较早。1931 年日本对抚顺的页岩油资源的掠夺已经有较大的规模了,当时年产的粗油有 6.3 万余 t,1935 年年产粗油能力至 14.5 万 t。抚顺煤矿的油页岩在煤层的顶端,藏量达 55 亿 t,可开采原油 3 亿 t,等于当时美国探明的天然石油藏量的 1/5,所以日本侵略者十分重视。日本对我国东北石油资源的掠夺,包括天然石油、页岩油、人造石油和煤的全面掠夺,其中最具有规模的是对抚顺页岩油的掠夺。我国广东茂名石化最初是从开发油页岩开始发展起来的。1955 年成立茂名页岩油厂,为我国最大的页岩矿区之一。近年来吉林省探明油页岩资源储量 174.26 亿 t,约占全国总量的 54%,其含油率最高可达 22%,平均为 5%~6%。2004 年以来国际油价一直处于高位。按传统的干馏法技术生产页岩油,成本为 20 美元一桶,实际上,国际油价达到 38 美元~40 美元/桶时,便会激发对非石油基的油气资源(油砂和油页岩等)的开发热情。根据国际油市的情况分析,高油价的存在将是长期的。石油输出国组织(欧佩克)很可能将原油价格定位在每桶至 50 美元左右。在油价每桶 40 美元以上的区间,油页岩的开发已具备了经济上的可行性。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,而其技术特性研究的必要性定会凸显出来。

三、煤沥青(煤焦油沥青)

煤沥青是煤焦油提取轻组分馏分之后的残余物。它是煤化学工业中最重要的产品之一,也是我国建筑防水和道路建设行业应用较早的一类材料。常温下为固体、黑色、无固定熔点,受热后变软熔化。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、黏结剂、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%~95%。已鉴定出大约 80 种化合物,如苯、萘、蒽、非、芴、晕苯、苯三酚、荧蒽、苯并荧蒽、苯并吡、甲基吡等等。煤沥青和煤焦油的碱性化合物较石油沥青为多。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,这样的分类法明显与溶剂的选用有关,我国通常将其分为甲苯不溶物(试验法 GB/T 2992)和喹啉不溶物(试验法 GB/T 2993)。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. 芳香份含量多。成分较石油沥青复杂,气味比石油沥青难闻,致癌物质较多。
2. 易结晶的成分多,故温度稳定性差。
3. 不饱和的芳香烃多,其耐氧及紫外线老化的能力差。
4. 粘附性能好。煤沥青中较多极性物质,有较高的表面活性。
5. 防腐性能好。芳香烃组分有毒性,可以阻止多种微生物的生长。

煤焦油-聚氨酯双组分防水涂料的应用在我国比较普遍,作为效果很好的高弹性防水涂料一度有很大的市场。由于煤焦油的毒性问题越来越受到关注,此材料目前用得越来越少,双组分中的煤焦油组分倾向于用石油沥青代替,但石油沥青的芳烃含量与活性均不如煤焦油,为了达到同样的技术指标还要进一步研究新的工艺和配方。

第三节 改性沥青

目前所应用的改性沥青实际上应定义为聚合物改性石油沥青(polymer modified asphalt)。从广义上言,对沥青使用性能有影响的外掺材和加工工艺都可能改进沥青的性能,从而得到改性沥青,但目前全世界范围内并没有人将氧化沥青称为改性沥青,也没有人将沥青玛蹄脂(asphalt mastic,沥青与填料

的混合物,加热时可以流动、倾倒)或沥青混凝土称为改性沥青,所谓的改性沥青的概念,实际上已限定于在沥青中掺入高聚物并且混溶均匀的,具有较宽的使用温度区间和优良的使用性能的新型沥青,这是一种宏观均匀的混熔体。在此混熔体里,一般沥青为连续相,聚合物分布在沥青中,但随着聚合物的加入量不断加大,其分布情况会发生变化:

(1) 低聚合物含量(一般小5%)时,沥青一般为连续相,聚合物分布在沥青中,聚合物吸收沥青中的油分,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) 高聚合物含量比较大(一般大于10%)时,如果沥青和聚合物搭配合适,可能形成聚合物连续相。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%),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,性质经常随温度的变化很大,产品性质可能不太稳定。

聚合物与沥青的相容性是由两者的化学结构与物理性能决定的。由于聚合物与沥青在化学结构、分子量、密度等方面均存在较大的差异,同时,聚合物有自动降低表面能的趋势,致使两者之间的相容性较差,即使将聚合物均匀地分散在沥青中,由于所形成的是一种热力学不稳定性体系,聚合物均有自沥青中离析出来的倾向,一旦停止搅拌或在实际使用过程中,大多数聚合物改性沥青会出现分层的现象。分析一般热塑性聚合物与沥青的相容性归纳为以下三种情况:

(1) 混合物是完全的非均相体系,此时沥青和聚合物是不相容的,组分是相互分离的,因此也是不稳定的,这种体系不能起到改性沥青的作用。

(2) 混合物是分子水平的均相体系,此时是完全的互溶体系,在这种体系中,沥青中的油分完全溶解了聚合物,破坏了聚合物分子间的作用,混合物绝对稳定,这中体系除了黏度增加外其他性质不能得到改善,这也不是理想的结果。这种体系是稳定体系,但不具有改性沥青的优良性能。

(3) 混合物是微观的非均相体系,沥青或聚合物分别形成连续相,在这种状态下,聚合物吸附沥青中的油分溶胀后形成与沥青截然不同的聚合物连续相,多余的油分散在聚合物相中,或聚合物吸附沥青中的油分溶胀后分散在沥青的连续相中,沥青的性质得到最大限度的改善。

改性沥青的相容稳定性的研究已成为重要的研究课题。

一、我国的高聚物改性沥青种类

1. 橡胶(弹性体)类改性沥青

热塑性弹性体是改性沥青首选的改性剂,它们的代表产品有SBS、SIS、SE/BS,它们与沥青有好的相容性并形成非常微细的分散体系,具有较好的储存稳定性,兼有较好的高温性能和低温性能,在这类改性剂中,嵌段共聚物SBS应用最广泛,SBS改性沥青占改性沥青总量的50%以上。其他橡胶类改性剂的代表产品有:丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶(BR)、三元乙丙橡胶(EPDM)、氯丁橡胶(CR)、天然橡胶(NR),这类改性剂也可以以胶乳的形式加入沥青中。橡胶类改性剂可以显著改善沥青的低温性能,特别是改善沥青的低温延度,对沥青的高温性能也有较大的改善。废轮胎橡胶粉,兼有解决废物利用问题,它的利用也越来越受到重视。过去十几年,废橡胶粉的加入主要是作为一种填充剂改善沥青的弹性、针入度指数、抗变形能力,但降低了沥青的延度,橡胶粉的利用关键问题是解决沥青与橡胶粉的混合均匀性,近几年来,橡胶粉的降解技术、脱硫技术有所发展,可望能使橡胶粉不仅作为一种填充剂,而是作为一种改性剂在改性沥青生产中得到应用。

弹性体在沥青中作为改性材料是目前国际上应用最普遍最大量的。而大量应用的成功经验表明,非

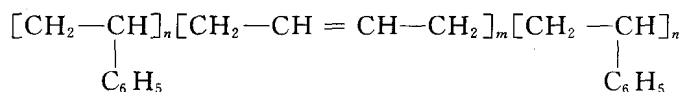
硫化橡胶和热塑性弹性体对沥青的改性效果是最好的,中国改性沥青常用的几类橡胶弹性体见表 1-2:

表 1-2 改性沥青常用的弹性体类别

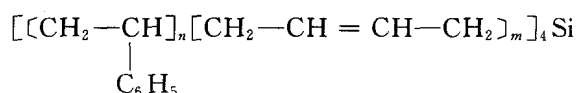
弹性体类别	改性沥青及应用效果
丁苯橡胶 SBR	耐低温性能很好,但高温性能较差,易做成乳化沥青,但固体橡胶破碎困难。SBR 是所有合成橡胶中产量最大的,故原料易得,相对较便宜,可用溶剂法乳液法及直接混溶法与沥青混溶
氯丁橡胶 CR	改性沥青中应用最早的一类,乳化沥青效果也好,且稳定、弹性好、低温性能好,但 CR 生胶与沥青相容性不很好,固态胶处理困难不宜用直接混溶法,在高剪切机作用下做改性沥青
天然橡胶 NR	可用天然胶乳和沥青做成非离子型乳化沥青。NR 生胶可与沥青混炼做成高掺量的母料,也可用溶剂法生产改性沥青,价格较贵,效果及稳定性不及 SBR 改性沥青
顺丁橡胶 BR	可做成乳化沥青,生胶破碎及混合困难,可用溶剂法生产改性沥青,其相容性优于 CR
三元乙丙橡胶 EPDM	可用于沥青共混,有良好的耐老化性,对改性沥青低温性改进不如 SBR 明显,其混体系稳定性优于 CR 但不如 SBR 和 BR,价格较贵,不常用于沥青改性
丁基橡胶 IIR	耐老化与 EPDM 类似,与沥青不易相容,可用于溶剂法生产改性沥青。
再生橡胶	由于胶种不固定,品质差别较大。改性沥青在常温下弹性较好,但低温性能较差,室外使用易老化。价格便宜,可以大掺量使用,有利于环保,宜加提倡。
废胶粉	改性沥青均匀性较差,常温下弹性较好,由于是硫化橡胶,胶粉细度宜在 60 目~80 目以上方可容易分散。价格便宜,但掺量大时黏度上升快

(1) SBS 改性沥青实际上已成为当代应用最广的改性沥青。SBS 是一种热塑性弹性体,是以 1,3-丁二烯和苯乙烯为单体,采用阴离子聚合得到的线性或星型嵌段共聚物,我国石化行业标准 SH/T 1610—95 将 SBS 命名为热塑性丁苯橡胶。SBS 高分子链具有串联结构的不同嵌段,即塑料段和橡胶段(或称为硬段和软段),形成了类似合金的组织结构。这种热塑性弹性体具有多相结构,每个丁二烯链段(B)的末端都连接一个苯乙烯嵌段(S),若干个丁二烯嵌段偶联则形成线性或星型(空间网络)结构。

线性 SBS 的结构式为:



星型 SBS 的结构式为:



SBS 生产过程中可以控制投料比和反应条件控制产品的分子量大小,S、B 的比例及聚合物的结构(星型或线性)。按标准,SBS 的命名用四位数字,第一位 1 表示线性,4 表示星型;第二位表示 S 段和 B 段的比例,3 为 20:70,4 为 40:60;第三位表示是否充油,0 为非充油,1 为充油;第四位表示分子量大小,1 为不大于 10 万,2 为 14 万~26 万,3 为 23 万~28 万。

影响弹性体改性沥青共混体系质量的几个主要因素为:混合温度、共混工艺、沥青种类和 SBS 种类。SBS 在 100℃ 以上时,开始失去弹性,在 100℃ 以上的沥青中开始溶胀。超过 240℃,SBS 就要分解,故共混温度应在 160℃ 到 210℃ 间。

(2) 近年来 SEBS 作为一种多用途的新型热塑性弹性体,也渐渐在沥青行业得以应用,SEBS 是热塑性弹性体 SBS 选择加氢的产物。与 SBS 相比,SEBS 具有优异的耐老化性能,使用温度提高,使用寿命延长,还具有卓越的绝缘性能。SEBS 广泛应用于高聚物改性、胶黏剂和密封剂、润滑油增黏剂、高档电缆电线的填充料和护套料、沥青改性等领域,由于是热塑性弹性体,故其边角余料可重复使用。国内企业的 SEBS 技术日趋成熟。巴陵石化公司承担的《年产 2 万吨茂系氢化 SBS(SEBS)成套技术》2004 年通过了中国石化集团公司组织的技术审查。SEBS 也和 SBS 类似,有线型和星型两类,线型的加工性

能较星型的为好。SEBS具有良好的溶解性和共混性,能溶于常用的溶剂中,能和许多聚合物进行共混,SEBS与石蜡油和环烷油相容性较好,更适用于国产沥青的改性,目前制约SEBS在沥青中应用的原因就是价格因素;不仅如此,SBS的价格如果一路走高也将对其在沥青中的应用造成困难。

2. 热塑性树脂改性沥青

如聚乙烯、聚丙烯等。这类改性剂的优点是它与沥青容易分散,可以增加沥青的劲度,可以抵抗矿物油的侵蚀,它的缺点是热储存稳定性差,因此,这类聚合物改性沥青适用于在现场直接拌和。塑料与树脂改性沥青在我国习惯叫做塑性体改性沥青,但此名称并不表明此类改性沥青没有弹性。塑料类改性沥青在多数情况下也是有较好的弹性,当然此弹性较弹性体改性沥青为小,特别是低温弹性较差。

热塑性树脂在沥青中的溶解度与树脂的相对分子质量有关,相对分子质量越大,改性沥青软化点越高越明显,但沥青与树脂的溶解时间增长,也需要更有效的分散设备。作为改性剂,热塑性共聚物,特别是热塑性无规共聚物如APP、APAO等也得到广泛使用,这类聚合物与沥青容易溶解,可以改善沥青在动态载荷下抗塑性变形能力和抗疲劳能力,具有抗高温、抗老化能力。

除APP、APAO外目前常用的塑料与树脂类改性沥青如表1-3。

表 1-3 我国改性沥青常用的塑料、树脂

改性剂类别	改性沥青及应用效果
聚乙烯-醋酸乙烯(EVA)	此类改性沥青都是低温性能较好的,容易加工,混溶体高温黏度较小,其效果与醋酸乙烯比有关。价格较贵。
聚乙烯(PE)	改性沥青高温性能改善较明显,高密度PE改性高温性能更明显,低温性能不如EVA,可以利用废旧PE,有利于环保。
环氧树脂	改性沥青有较好的强度和黏结力,延度小,低温柔性提高较大,软化点增高显著。
古马隆树脂	混溶性和稳定性较好,可以提高黏结性,对软化点的提高幅度不大。

在我国,APP是副产品,没有正式产品性能指标的标准,一般也很难在市场上购得。这种非结晶态的物质常温下是白色、半透明有微弱弹性的固体,相对分子质量为3万~5万,几乎没有机械强度,无明显的熔点,150℃变软,170℃变为黏稠态,190℃以上为可流动的半液态。无规(非晶态) α -烯烃改性沥青APAO是国外进口的产品,以日本进口的为主。其软化点在130℃~150℃间,固态密度(g/cm^3)0.86左右,APAO可很容易地溶解于沥青中间,它和沥青改性的效果比APP强,一般达到同等低温柔性时,APAO的掺量约为APP掺量的50%~70%。

在非晶态 α -烯烃改性沥青的配方中,常常加入有规的结晶型IPP(即通常的PP成品)作为提高软化点的重要材料,其加入量为1%~3%,如果加入太多,可能引起对低温柔性的不利影响。此外,高密度聚乙烯(HDPE)和低密度聚乙烯(LDPE)也常常用于配合APAO对沥青改性。

国内建筑防水所用改性沥青最大量的是SBS和APP(APAO)改性沥青,其高、低温性能如表1-4(欧共体标准,该标准1985年后为我国防水界所接受):

表 1-4 SBS和APP改性沥青性能

性能	SBS改性沥青	APP改性沥青
软化点	110℃	130℃
低温柔性	-25℃	-10℃

这两类改性沥青被大量用于防水卷材,其次是用于防水涂料和密封材料胶粘剂。

道路改性沥青90%以上是SBS改性沥青。

综合建筑防水与道路改性沥青,目前最常用的改性沥青有(按用量顺序):

- (1) SBS改性沥青;
- (2) APP(APAO)改性沥青;
- (3) 废胶粉及再生胶改性沥青;
- (4) CR乳液及SBR乳液改性沥青;

- (5) PU 改性沥青;
- (6) PE 改性沥青;
- (7) EPDM 改性沥青;
- (8) EVA 改性沥青;
- (9) 其它如环氧树脂、天然及丁基、顺丁橡胶等。

改性沥青的生产一般用直接混溶法为主,该法效果好相对于溶剂法而言,没有溶剂的挥发与污染,由于高聚物难以分散到沥青中,此法要用到高剪切搅拌机即胶体磨。国内用的胶体磨有两种系统:单阶式胶体磨(奥地利 novophalt 的改性沥青搅拌设备即是此类)和三阶式胶体磨,目前只有三阶式胶体磨在国内应用最普遍,其截面结构如图 1-1、图 1-2。

典型 SBS 的改性沥青生产工艺大致有两种,如图 1-3、图 1-4 所示。

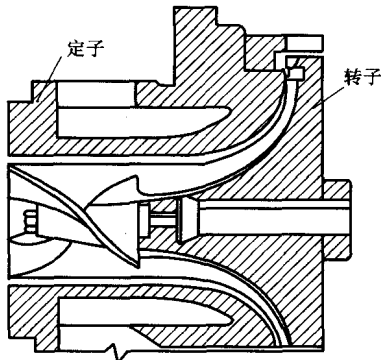


图 1-1 单阶式胶体磨的截面结构

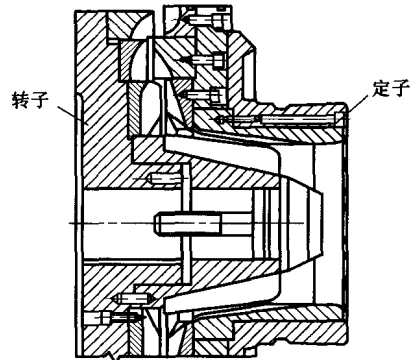


图 1-2 三阶式胶体磨的截面结构

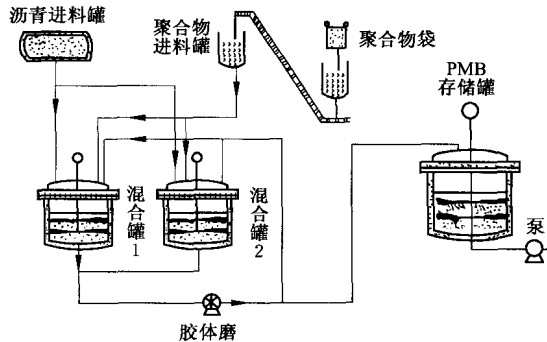
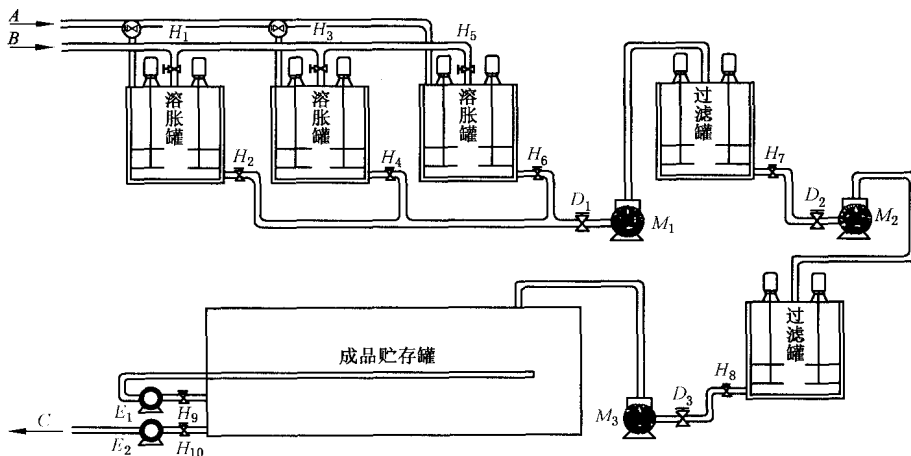


图 1-3 一个胶体磨与多个搅拌罐的组合(大功率胶体磨)



A—改性剂输入;B—基质沥青输入;C—成品输出;D1~D3—流量调节阀;
E1、E2—沥青泵;H1~H10—气动阀;M1~M3—高速剪切均化磨

图 1-4 多个胶体磨与多个搅拌罐的组合(兰亭高科公司)