

建材情报资料

总第8225号

工程材料类10

第二届国际屋面会议论文译文集

建材部技术情报标准研究所

武汉建材学院

一九八二年九月

前 言

第二届国际屋面会议于1981年9月21日~24日在英国布赖顿市召开。有20多个国家的700多位代表参加了会议。

会议论文集的内容较为充实。现摘选其中16篇仅供有关生产、施工、科研和教学等单位参考。

第二届国际屋面会议论文译文集的选题系由褚承祖、徐昭东、慕柳等同志选定。郝紫萱校编。

目 录

1. 用萤光显微镜观察聚合物沥青结构	1
2. 丁二烯-苯乙烯嵌段聚合物改性沥青	4
3. 弹性沥青材料承受应力时的状态	13
4. 屋面防水涂料—沥青-SBS混合料的两种加速老化 试验方法的比较	16
5. 一个改进的沥青流变模型及热冲击的影响	22
6. 防水薄膜产生裂缝时的应力特性	28
7. 油纸浸油量与水份的关系	34
8. 聚氯乙烯屋面涂膜的施工与性状	40
9. 上保温屋面的隔热、湿度状态及其性能的研究	45
10. 平屋顶的外加隔热层	51
11. 石板瓦屋顶和粘土瓦屋顶的维护	57
12. 油毡屋面防水层的施工	64
13. 油毡屋面防水层的维护	69
14. 油毡屋面防水层的修理	76
15. 上保温屋面体系的进展与经验	86
16. 油毡屋面在低温下的收缩	91

一、用荧光显微镜观察聚合物沥青结构

法国 A. Remondet

在普通显微镜下观察沥青薄片是一项很难的工作。如果切片不是很薄，观察任何结构都很困难。

聚合物—沥青研制成之后，开始使用荧光显微镜观察技术。用辐射强能光（如兰色水银辐射汽灯）和近的滤色紫外线照射聚合物薄片。受这种兰色刺激而引起聚合物溶解，由此又放射出一种更长的长波。一般介于黄—绿色之中。

现将观察到的聚合物—沥青结构的状况通过下面几幅照片来加以说明。

弹性沥青结构：

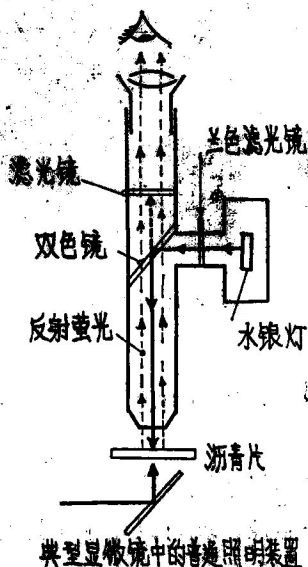
在法国经常用的弹性沥青是由道路沥青和 SBS（苯乙烯、丁二烯、苯乙烯）热塑性弹性体组合而成。在高温下溶解。按下列几个阶段进行。

第一阶段：SBS分布在沥青中。经受沥青的石油质阶段的预膨胀。沥青烯不发射荧光现象。照片1：为SBS膨胀，粉末状。照片2：为SBS膨胀，粒状）。

第二阶段膨胀增加。相位（SBS + 石油质）逐渐明显（照片3和照片4）。

弹性结构开始形成粘结与联接（照片5）。

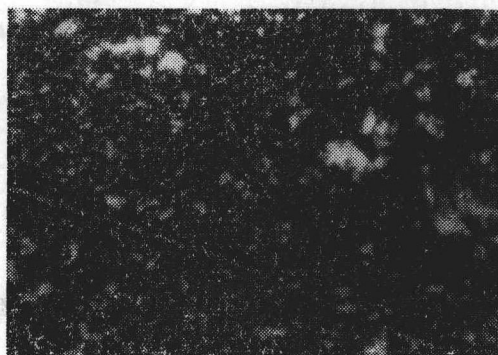
相位变得逐渐占优势。如果SBS已经达到了（90%），就会出现一个转化。在完全转化之前，百分比在



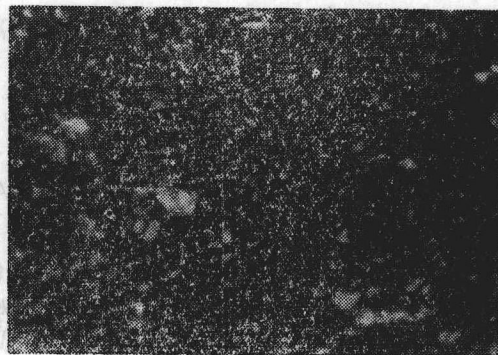
照片 1 (x300)



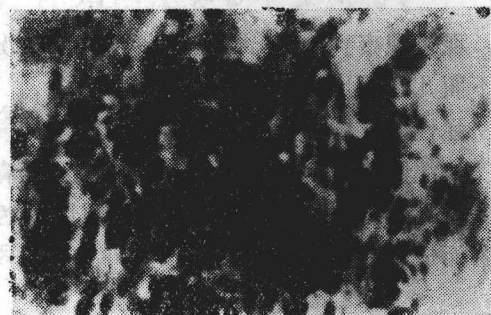
照片 2 (x300)



照片 8 (x300)



照片 4 (x300)



照片 5 (x300)

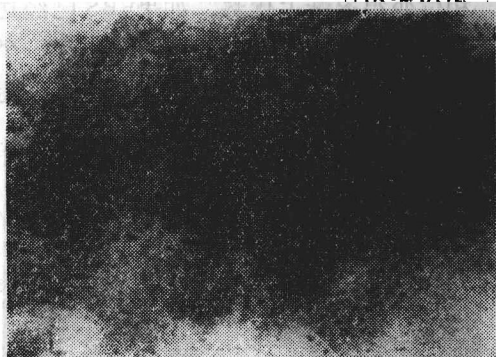


照片 6 (x600)

急骤增加。

所获得的弹性沥青在底部显相(转化相)。在显相过程中有规律地出现了分散的沥青烯和重沥青部分(照片 7)。

当人们用沥青(其内不含沥青烯或含有少量沥青烯)制得同样的混合物时,所得结构是均匀的。无黑色沥青烯泡。在一些高低不平的凸起表面上进行照像,就可以显示出这种结构。

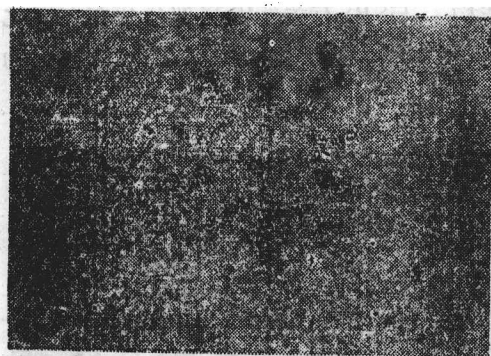


照片 7 (x300)

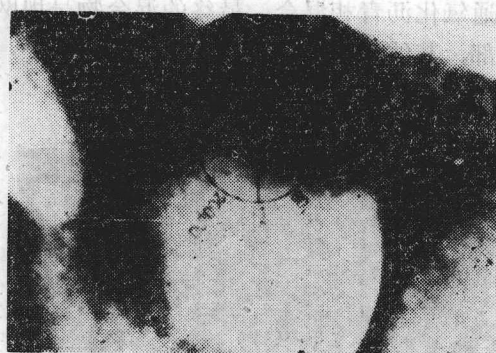


照片 8 (x300)

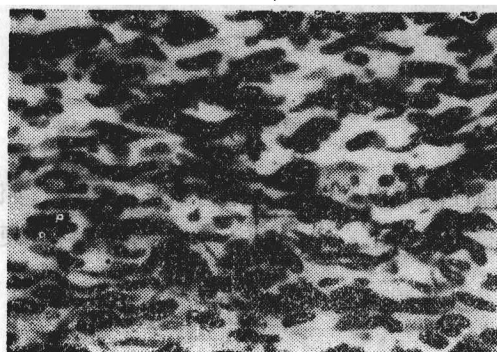
应该指出,还可以使用含有钙质填料的工业混合物。照片 9 示有细颗粒混合料的细度。粒度要在 80 微米之内。



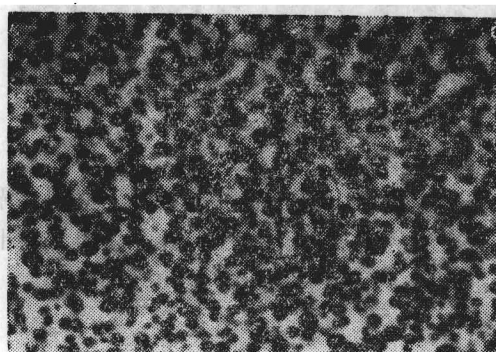
照片 9 (x300)



照片10(x300): 分散性



照片11(x300): 均匀性



照片12(x300): 最后阶段

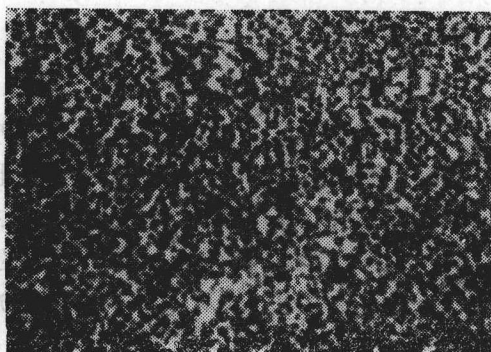
各种聚合物沥青结构。

荧光显微镜也可应用于各种聚合物沥青的研究工作中。简述如下：

聚烯烃沥青。道路沥青经常与各种聚烯烃结合使用。最常用的是无规聚丙烯。聚烯烃聚合物与沥青融熔混合。使这两种热塑性材料混合生成另一种热塑性材料，即聚烯烃沥青。用荧光显微镜可以观察到混合物在融熔过程中的各个阶段。

最后形成的结构。是一种性能极好的乳胶体。另外，通过荧光显微镜还可以观察到绿—黄色丝状结构。

塑料沥青。为了满足某些特殊的用途，需要研制两种合成沥青。其中一种就是弹性沥青

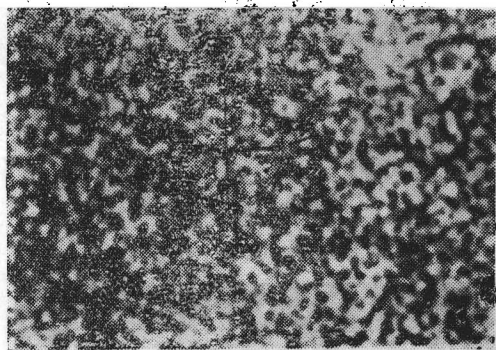


照片13(x300): 乳胶体结构

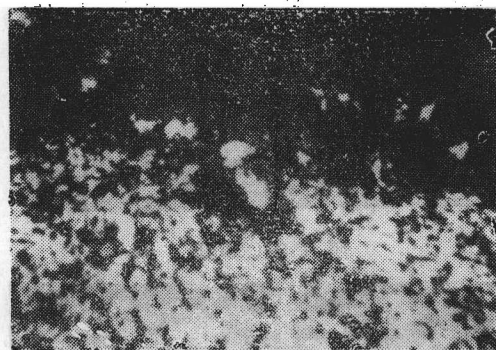


照片14

和普通氧化沥青相混合。最终的混合物呈现网状结构。与SBS有关的发亮部分分布在氧化沥青内部，其结构很细。在 $\times 300$ 放大的情况下，会看到照片14上显现的状态。在 $\times 600$ 放大的情况下，会看到照片15显现的状态。



照片15



照片16

切片观察。用荧光显微镜可以观察到裸露的弹性沥青以及表面老化与损坏的情况。照片16就是显现的这样一种弹性沥青。采用风箱干燥器人工老化六个月，2毫米厚的材料，硬壳达到了 $3/10 \sim 4/10$ 毫米。约占20%。

结论

这项观察技术具有两方面的优点：

1. 可以快速检验聚合物混合料的各个流程。它是研究新型聚合物沥青合成方面的一种精确的仪器。
2. 可以观察到人工老化或天然老化过程中的结构变化，确定所观察到的结构与物理性能、机械性能之间的关系。

宋广武译 郝紫莹校

二、丁二烯—苯乙烯嵌段聚合物改性沥青

美国 Gerard Kraus

弹性热塑性丁二烯—苯乙烯嵌段聚合物在改性屋面沥青方面的应用正在日益增长。沥青中掺入10~14%的上述聚合物可使沥青针入度减小，大大降低室温和高于室温时的流动性，使软化点提高到 100°C 以上。这种改性沥青具有良好的低温柔性。混合沥青具有优良的形态，其中低分子量沥青组份使嵌段聚合物产生膨胀。从而在含有沥青烯的沥青相中形成连续的网状结构。在聚合物聚集相中，嵌段聚合物结构上是由不同链段组成，而从微观上看则可分成为两相。这种形态特征导致了这种改性混合物具有优良的机械性能。

用丁二烯—苯乙烯嵌段聚合物改性沥青是一个具有美好前景的新发展。这些聚合物已在

改性筑路用沥青方面显示出了成效：它能够降低沥青的低温脆性和改善高温流动性。但因其造价较高，到目前为止尚未在路面工程上广泛应用。然而，如果在汽车车身底衬用的玛蹄脂内、屋面防水材料、特别是高质量屋面薄膜内少量使用这种改性材料，其造价并不算太高。用在标准的屋面薄膜上，其承重底层可以使用无纺聚酯材料，也可以使用含有10~14%丁二烯-苯乙烯线型聚合物或含有30~40%苯乙烯辐射型嵌段聚合物改性的沥青混合物。

为什么要用这种嵌段聚合物？

我们知道1,3-丁二烯与苯乙烯链节是通用合成橡胶(丁苯橡胶)中的一个结构单元。在标准的丁苯轮胎橡胶中，23.5%的苯乙烯分子在长分子链的丁二烯单元之间呈无规状态分布。丁苯橡胶、聚丁二烯和聚苯乙烯的弹性模数(固定变形率测得的小张力)与温度之间的关系示于图1。在低温下上述这些聚合物均为坚硬的玻璃态。而当受热时，这些材料就急剧地变成柔软的橡胶态，并由橡胶态转变到流动态。为了获得很高的回弹性，通常需将聚合物制成硫化橡胶，即必须使线型大分子交联成大的网状结构。这基本上对玻璃态的弹性模数没有影响。但橡胶态的弹性模数增大而流动态消失了。这正如图1丁苯橡胶曲线的虚线部分表示的那样。由图1得出的另一个重要结论是丁苯橡胶玻璃态转化温度(T_g)处于聚丁二烯与聚苯乙烯两种聚合物之间。

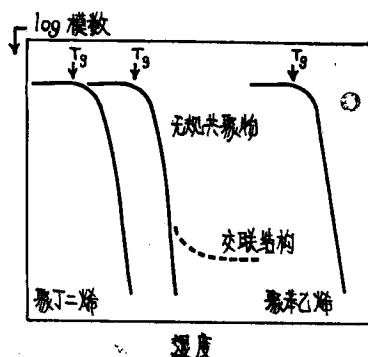


图1 均匀聚合物和无规共聚物模数—温度曲线示意图

这种嵌段聚合物集团与硫化橡胶交联结构的唯一区别，在于它是物理性的网状结构—聚苯乙烯聚集团(图2)取代了化学交联键。当然，其中橡胶态的连续区域也就是单纯的聚丁二烯2从嵌段聚合物的模数—温度曲线可以观察到两个玻璃化温度状态以及其中橡胶态水平曲线的平稳区段(图3)。在聚苯乙烯的玻璃化温度(T_g)之上，嵌段聚合物是能流动的。际际上这正是热塑性橡胶。这就是嵌段聚合物独特的物理交联作用。这种物理性交联作用使它将沥青有效地改性成具有高弹性混合物。

用于沥青改性的嵌段聚合物。

菲利浦斯石油公司在1960年代初期首先试用了丁苯嵌段聚合物。现已在五个国家(包括比利时和西班牙)普遍地建立了丁苯橡胶嵌段聚合物的生产线，商标是Solprene。菲利浦斯生产有“辐射型”或“星型”链状结构聚合物。在这种链状结构中双嵌段分子在丁二烯端以化学偶极方式连接，生成(SB)_n形式的分子。其中n平均在3~4之间，S和B代表聚苯乙烯和聚

现在假定大分子链中两种单体链节不是无规分布的，我们使所有的丁二烯分子处于一端，而所有的苯乙烯分子处于另一端制成嵌段聚合物。由于聚丁二烯和聚苯乙烯不是相间分布的，其中苯乙烯(少数组份)有分离的趋向，但嵌段聚合物又是连在一起的，不可能分离出去。间隔填充原理可使聚苯乙烯这部分嵌段分子链变成散开的聚集团，这将使聚合物在室温下硬化。假如我们制造聚合物时在每个大分子链中加入两个(或多个)长的聚苯乙烯嵌段链节，那么聚苯乙烯聚集团将含有由不同数量苯乙烯分子链段组成，并由此产生大的网状结构。

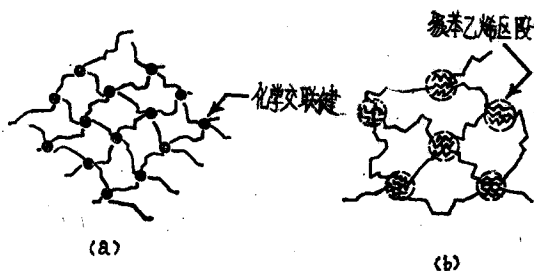


图2 网状结构

- (a) — 交联的均匀聚合物或无规排列的共聚物；
(b) — 非交联的嵌段聚合物示意图

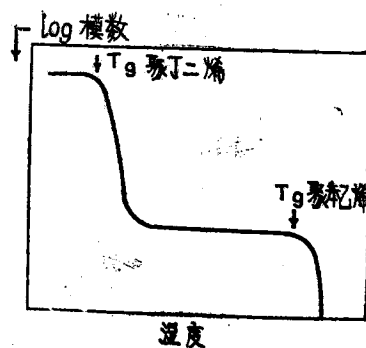


图3 本图系图2(b)嵌段聚合物模数—温度曲线

丁二烯嵌段聚合物。“Solprene”1205不是生成网状结构的嵌段聚合物，而有时同这种聚合物结合使用以控制流变性。对改性沥青有显著效果的聚合物列于表1。

嵌段聚合物改性沥青的结构。

表 1

	苯乙烯 (%)	近似分子量 (标称)	结 构
SoLprene—411	30	300.000	辐射型
SoLprene—414	40	130.000	辐射型
Solprene—416	30	140.000	辐射型
SoLprene—475	40	260.000	辐射型，充油胀性 ^a
SoLprene—1205	25	100.000	线型双嵌段聚合物

^a 50 Phr 环烷油

沥青是碳氢化合物的复杂混合物。其中含有从低分子量油类到天然高分子化合物。这种属于沥青烯类的天然高分子化合物分子量在20000以上。当沥青同嵌段聚合物相混合时，又会遇到该高分子化合物同另外的高聚物不相混溶的问题。从而引起嵌段聚合物发生相分离，(当然有少数“相溶”聚合物)。嵌段聚合物吸收沥青中大量低分子聚合物或软沥青组分。聚集于沥青烯中的沥青的残余部分不被吸收，其结果在光学显微镜下呈现出清晰的两相(图4、图5)结构。由此可以看到，含14%聚合物的改性沥青中，较轻的相(橡胶聚集相)总是连续的。事实上，橡胶相的连续性通常是在聚合物含量为6~8%之间形成。这是因为橡胶相是高溶胀性的。因而比纯聚合物的分散性要好得多。膨胀程度取决于沥青与聚合物的组成比例。其标准比例为：沥青大约为干聚合物的三倍(体积)。由动力机械和其他流变性质测量得知，橡胶聚集相里的聚苯乙烯聚集团可以较长久地保存下来。所以混合物呈现网—网相叠的结构(如图6所示)。这样，沥青便具有了如硫化橡胶一样的高回弹性。因此沥青中掺入嵌段聚合物有着明显的效益。

溶解温度与加工操作

制造嵌段聚合物改性沥青时是将聚合物细粉或碎屑边搅拌边放入熔化了了的(180~205℃)沥青中。虽然可以使用高剪力混合器,但并不完全必要。两种材料溶解时间约为20分钟至1小时。在3~5小时内热熔物是相当稳定的。如果制备每批料的时间过长,就会使混合物的粘度增大。如果需要保存热溶液的话,为了减少降解作用建议将温度降低,并用惰性气体加以搅拌。可用缓拌代替高剪力搅拌。



图4 在针入度为95的沥青中聚合物 Splprene 414分布情况。浓度—5%

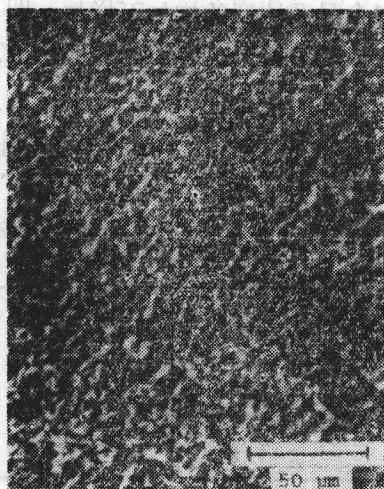


图5 在针入度为95的沥青中聚合物 Splprene 414分布情况。浓度—14%

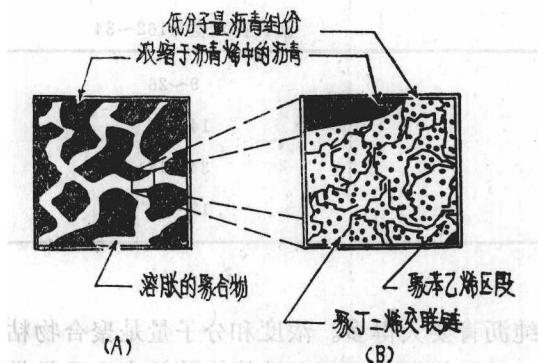


图6 形态示意图

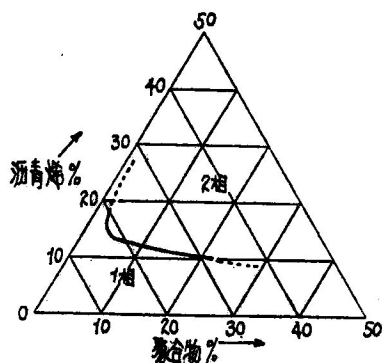


图7 在204℃温度沥青中Solprene 411和沥青烯变化时两种材料的完全混溶区和部分混溶区

制备图4和图5那种类型的改性沥青是把制好的热熔物再浇到1/4吋平板上,以期快速冷却。这时沥青与聚合物生成了均匀熔融物(204℃)冷却时发生相分离。但多数情况下,均衡的204℃温度对于生成均匀的熔融物是不够的。如果制备温度增高则会有橡胶降解的危险。两种熔融物料始终保持搅动状态,就可制得分散良好的混合物。一旦混合物以适当速度冷却下来,即得到令人满意的产物。如果没有搅拌罐,而把热熔物放在容器里保存一段时间(如

表 2 所示), 结果热融物几乎完全离折。这个试验首先是把拌合好的混合物密封在真空玻璃管内, 并在140℃温度下放置若干天。五天后低分子量聚合物(Solprene-414)有很大离折。但高分子量聚合物(Solprene-411)尚不明显, 尽管放置了十二天却依然如故。两相虽然处于两种不同状态, 但由于混合物中所含高分子聚合物具有高粘度, 致使聚结和沉积变得缓慢。聚苯乙烯向玻璃态转化时嵌段聚合物大分子聚集团(100℃)分散体是稳定的。

使聚合物变成均一的熔融状态的温度(T_s)是随着沥青中沥青烯含量、嵌段聚合物分子量和苯乙烯含量及浓度的增加而增加。图 7 示有204℃温度时聚合物Solprene 411在准相平衡图中形成完全的和部分的互溶区域的情况。沥青烯含量高、聚合物浓度大则有利于二相熔融物的生成。

14℃时的相离折情况

表 2

	140℃存放天数	聚合物浓度(%)	
		上层	下层
Solprene 414	5	18	3
	12	26	1.5
Solprene 411	5	16	14
	12	17	8

* = 上述全部混合料含有14%的聚合物, 沥青针入度为98

180℃熔融物粘度的大致范围(含14%聚合物)

表 3

		粘度范围(泊)
		沥青针入度为162~34
SolPrene	414	9~26
SolPrene	416	14~24
SolPrene	411	34~181
SolPrene	475*	12~28

* = 20%浸油聚合物, 相当于14%干聚合物。

嵌段聚合物熔融粘度比那些未加聚合物的纯沥青要大得多。浓度和分子量是聚合物粘度发生变化的重要因素。在浸油性嵌段聚合物中, 油的增塑作用可以补偿橡胶的高分子量带来的影响。对改性沥青(内含浓度相同的嵌段聚合物)进行对比时发现, 改性材料粘度与纯沥青之间通常几乎没有交互作用。其原因是: 各种沥青对聚合物的溶解程度是随其化学结构的不同而不同。影响粘度的其他因素是熔融物的均匀性和在混合时聚合物降解的可能性。由此可见, 我们尚未掌握预测改性沥青粘度的可靠的混合规则。典型的粘度变化范围(180℃)示于表 3。200℃温度时的粘度约为180℃温度时粘度的一半。

针入度和软化点。

图 8 示有温度和嵌段聚合物(Solprene 414)浓度对针入度的影响。看来, 纯沥青一般呈半对数关系。聚合物改性组份对针入度的影响同温度对针入度的影响一样强烈(图 8 中所示

聚合物含量30%只是为了说明问题而已，在屋面上实际并不用)。

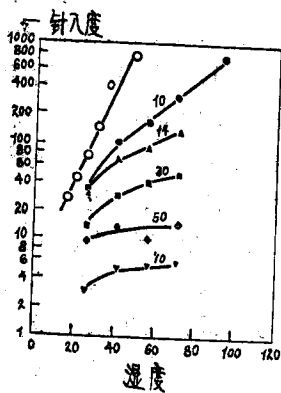


图 8 嵌段聚合物(Solprene 414)掺量对针入度的影响(曲线上的数字是Solprene 414含量, %)

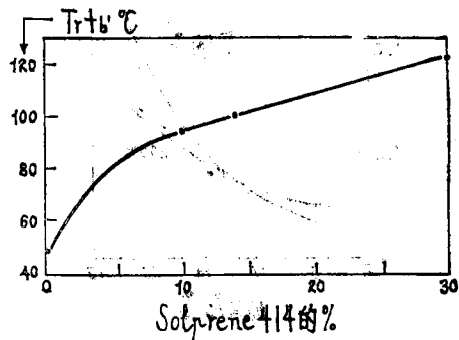


图 9 嵌段聚合物掺量对环球软化点的影响(沥青针入度为95)

对环球软化点的影响示于图 9。环球软化点($Tr + b$)开始时上升很快，而后在略过聚苯乙烯玻璃化温度 T_g 时趋近于某一个定值。高浓度的聚合物不能做这种试验。因为这种沥青产生弹性变形，并在重球下产生撕裂而不是塑变。高分子量的嵌段聚合物环球软化点比图 9 所示的要大些。对于聚合物Solprene 411使软化点增加 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 是比较典型的。但是沥青中大量异常的极性分子(氨基)限制了这种增长。这些组份会使嵌段聚合物中聚苯乙烯链段发生软化。这种情况在斜面流动试验中也有所表现。在聚苯乙烯链段玻璃化温度(T_g)附近进行试验时同样有所表现。表 4 示有极性组份含量高的4*沥青软化点变化范围($\Delta Tr + b$)为 58°C 。只有在这种混合沥青中做试验时才在 100°C 发生斜面流动。

软化点和 100°C 时斜面上的流动性

表 4

沥 青	极性化合物* 含量(%)	Tr, b($^\circ\text{C}$)			100 $^\circ\text{C}$ 流动性(斜45°)(毫米**)			
		纯 沥 青	橡 胶	硬化点增高	2.5小时	5小时	24小时	48小时
1	12.3	53	142	89	0	0	2	3
2	18.6	47	135	88	0	0	1	3
3	21.6	50	127	77	0	1	2.5	6
4	38.4	53	111	58	9	25	157	190
5	20.8	54	143	89	0	0	0	1
6	14.2	44	131	87	0	0	1	2

*橡胶,14%Solprene411

**RostLer分析

应力应变性质

在制备的橡胶连续聚集相混合物内所含沥青的作用有些类似于增强填充料的作用。应力应变曲线表示沿曲线的最大值或屈服值。图10示有14%Solprene 411混合沥青的屈服值和 伸

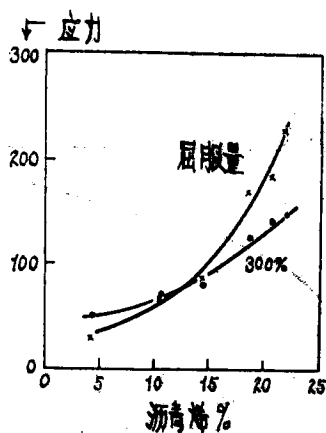


图10 23℃时的应力—应变图各种沥青中含有14%聚合物Solprene 414

长300%时的应力。请注意两种应力与沥青中沥青烯含量的密切关系。因为聚丁二烯的玻璃态转化温度(约 -100°C)大大低于标准沥青(一般为 $-25^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$)。所以混合后的聚丁二烯—沥青混合物的玻璃化温度(T_g)实际上低于纯沥青的玻璃化温度(表5)。这就使得改性沥青具有低温延伸性能。典型例子(例如采用14% Solprene 411改性的情况)见表6。在全部实例中,非改性沥青做拉力试验时伸长2~3%即发生断裂。弯曲试验发生破坏要大大高于它们的玻璃化温度。各相的分散状况对低温性能有很大影响。分散相太粗会导致“脆裂”以及高温下产生弯曲破坏。

改性沥青玻璃态转化温度*

表 5

纯沥青针入度	改性聚合物	聚合物浓度 (%)	T_g	
			纯 沥 青	改 性 沥 青
93	SoLprene 414	10	-16	-57
	SoLprene 411	14	-16	-52
	SoLprene 416	14	-16	-50
73	SoLprene 411	14	-8	-42
118	SoLprene 411	14	-1	-36
76	SoLprene 411	14	-4	-56, -24**
77	SoLprene 411	14	+2	-32
84	SoLprene 411	14	-9	-46

* = 动力损耗模数(35赫茨)的最高温度

** = 二元转化

低温性能(14% Solprene411)

表 6

沥青针入度	心轴弯曲试验*	张应力最大值,**MPa		断 裂 伸 长	
		-10℃	-20℃	-10℃	-20℃
73	-5	2.2y	4.1y	>300	55
118	-5	2.6y	4.0y	>300	>300
76	-5	2.9y	3.7B	115	8
77	-5	3.3y	4.0B	>300	10
84	-10	1.8y	2.7y	>300	>300
95	-10	1.4y	2.8y	>300	>300

* = 试件弯过3/8吋心轴时的最低温度(接近5℃)

** = B—断裂;y—屈服值。

蠕变和回弹性能

嵌段聚合物改性沥青随着时间而起变化的机械性能,可以用伸长蠕变测量结果很好地表

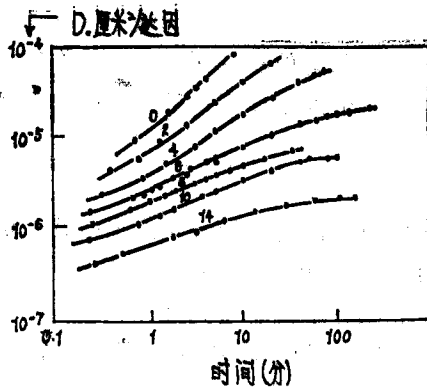


图11 Solprene 411—改性沥青的延伸蠕变(沥青针入度95, 22℃)

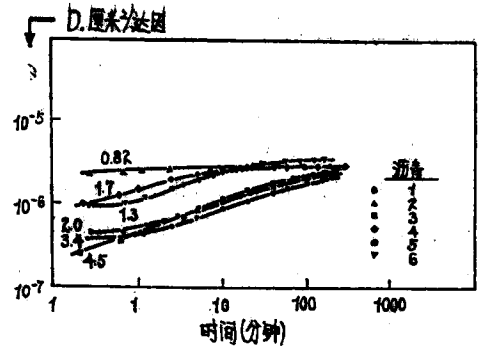


图12 用14%Solprene 411—改性的混合沥青在24℃时的伸长蠕变。曲线上的数字表示该纯沥青在24℃时的粘度

示出来。蠕变关系式为:

$$D = \varepsilon(t) / \sigma$$

即为随着时间而变的应变 $\varepsilon(t)$ 与所加的应力 σ 之比率。这种数据的一个例子示于图11。在D值、时间的log—log图中, 粘稠液体为一条倾斜的直线。纯弹性固体则为一条水平线(与时间无关)。在长时间内纯沥青近似于一种粘稠液体的性质, 而含10~14%嵌段聚合物的混合物近乎常数(恒定)值。当聚合物含量约为6~8%时出现最大变化, 即开始生成橡胶连续结构。这个临界结构取决于软沥青浸透橡胶后发生溶胀的程度以及各种沥青的材性变化。为使橡胶相具有连续性, 建议聚合物浓度保证在12—14%之间。但有时低浓度也可以满足要求。

图12示有不同类型和不同产地的沥青内掺入14%的Solprene 411时的蠕变曲线。所有曲线几乎趋向一个动态平衡屈服值。但是这些曲线的变化率是随着沥青粘度而有所不同(正如图12曲线数字所表示的那样)。由于沥青具有粘稠性, 所以它的弹性特性曲线有滞后现象。嵌段聚合物改性低粘度沥青的平衡屈服值比高粘度沥青来得快。回弹完全。对于低粘度原沥青混合物又具有加快回弹的趋势(如表7所示)。极限伸长的回弹性实际上比较完全, 甚至其伸长比图12所示应变试验中得到的还要长约100%。

回 弹 性 (24℃)

表 7

沥 青*	1	2	3	4	5	6
纯沥青粘度, 24℃, MPo	2.0	0.82	4.5	1.7	3.4	1.3
24小时原始伸长, 100%						
24小时后回弹, %	87	100	88	91	75	97
72**小时后回弹, %	100	100	100	94	90	100
24小时原始伸长, 300%						
24小时后回弹, %	62	100	87	75	75	88
72**小时后回弹, %	100	100	86(?)	91	98	100

* = 所有沥青均为14% So LPrene 411改性沥青

** = 55℃时加长1小时

低温下(或室温下针入度很小的沥青)的沥青粘度高,从而限制了它的蠕变;其柔顺性低,而混合物的回弹性却被大大地削弱了,以致看起来橡胶组份对它所起的改性作用很小。但是沥青更低的低温柔性也可以说是不必要的。当然在很低的温度下这种较低的玻璃化温度 T_g (如上)会对提高纯沥青的柔性有好处。

氧化老化和大气老化。

不饱和橡胶(如丁二烯的均聚物和共聚物)对热氧和曝晒时的紫外线辐射很敏感。橡胶中掺入抗氧剂可以大大阻碍橡胶的降解过程,抑制高分子断链和进一步交联,从而基本上消除了氧化老化。在改性沥青中,丁二烯-苯乙烯嵌段聚合物分子链要遭到破坏。表8示有一些典型的试验结果,其中降解程度可由凝胶渗析色谱(GPC)来判定。材料表面在85℃空气中曝晒8周(一个很严格的条件),氧化分解作用相当广泛。但是这种氧化作用的继续扩散受到了阻碍,内部的氧化并不太严重。在老化试验机内试验降解作用并不太剧烈。实际上涂刷粒状涂料会对紫外线辐射起到屏蔽作用并能阻止氧气的渗入。从而进一步阻碍了降解过程。

曝晒表面上的聚合物老化降解状况

表 8

凝胶渗透色谱分离法峰值之比(H/Ho)*	
8周、85℃、空气	0.20~0.35
2周、老化试机,100W	
氙灯,60℃、间歇性	
喷水	0.55~0.90

*Ho = 降解前聚合物淘析的峰值;

H = 降解后按同样方法淘析的峰值。

对于未降解的试件H/Ho = 1。

市场上出售的嵌段聚合物内含有抗氧剂。抗氧剂会进一步限制聚合物的降解率。但使用它们也并非完全必要。理由之一是:沥青由于氧化作用而硬化,而橡胶的断链又会引起改性沥青软化。其结果是氧化作用在物理性能上得到了局部的补偿。这一点在图13所示蠕变曲线上看得很清楚。值得注意的是沥青的蠕变曲线由于氧化作用而降低了两个数量级。结果粘度大大地增加了。在改性组份没有降解的情况下短时间内会引起蠕变柔性降低,与此同时曲线的动态平衡屈服值本质上不变(如图12所示)。聚丁二烯嵌段的氧化断链会在长时间内使得柔性增大。假如断链没有造成聚合物网状结构的完全破坏,那么曲线的动态平衡屈服值仍将接近,即使更高些,这种变形仍有补偿的可能。在任何情况下,原始的蠕变曲线和老化组份的曲线会有交叉现象。交叉点后有短时间向上移动,可见聚合物的降解程度增大。尽管存在聚合物的降解,但组份稠度相对变化小于纯沥青。

嵌段聚合物改性各种沥青的特性

人们经常会提出这样的问题:用嵌段聚合物改性哪种沥青最合适,或改性哪种沥青最不宜。遗憾的是没有简单的答案。通常多数类型的沥青均适用于改性。但是混合物的物理性能会有差别,正如这篇报告列举的一些数据所显示的那样。评价新产地沥青的最好做法是作试验性混合物。这些试验对于一般性沥青试验是可取的。除戊烯不溶物外,沥青组份(Rostler³、Corbett⁴)的分析有一个极限值。Rostler的分析结果表明极性组分是不利的。它的影响在

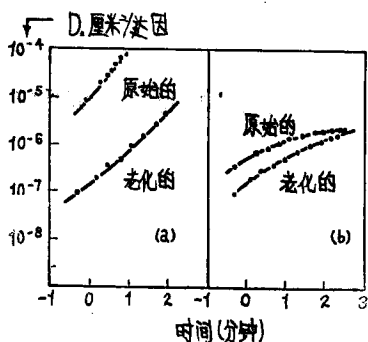


图13 在85℃空气中曝晒8周前后蠕变情况

(a) 针入度为95的纯沥青 (b) 用14% Solprene 411改性的沥青混合物

环球软化点($Tr + b$)和斜面流动性试验上(见表9)清楚地显示了出来。沥青烯含量在影响混合物性质和某种程度的老化方面是不容易忽视的。通常戊烯不溶物应在12~20%之间。针入度高的沥青(>100)会使橡胶复合物的弹性受到限制。虽然测量蠕变具有代表性,但在常规评价中使用并不十分可取。把混合物拉伸成100%长的细条(表7)后再令其恢复。这种简单试验对表明混合物是否达到了无限网状结构已足够了。显微镜检验分散性虽然有用,但这种体系对检验分散程度并不太灵敏,除非分散性特别差时才行。分散不佳时,低温柔性会受到损害。这会在心轴弯曲或拉伸试验结果上反映出来。

评价沥青的物理试验

表 9

纯 沥 青	橡 胶 组 份
沥青烯含量(戊烷不溶物) 针入度(RT) $Tr + b$ (环球软化点)	熔融时间 熔融物粘度(在制备温度下) 针入度(RT) $Tr + b$ 斜面流动性(100℃) 低温下心轴弯曲试验 老化机老化试验

冯际斌译 郝紫莹校

三、弹性沥青材料承受应力时的状态

法国 J-Y Meynard

最近十年,轻型平屋顶使用的弹性沥青密封材料发展很快。这种材料具有良好的耐候性能,并能抵抗基底的机械应力。

温差 $\times$ 造成的基底开裂情况示于图1。密封层多为直线裂缝。

应力 NO

形变 EO

密封层摩擦力 T 。为了便于推理,假设这种力不变。

$$x = \frac{NOEO}{T} \quad (1)$$

如果密封层连续承受应力，那么就要求这种密封材料必须是弹性材料。所受应力和延伸力永远不应超过材料的弹性极限。

面层允许最大裂缝可用下式表示：

$$x_t \leq \frac{NeEe}{T}$$

其中：T：摩擦力

NeEe：材料的弹性极限

x_t：允许裂缝。

传统的氧化沥青粘结剂具有约0.7%的弹性极限。玻璃纤维层具有约2%的弹性极限。将这两个数字进行比较就可看出，底层的性能仅仅被利用了三分之一。

如果密封材料在某处经受了基底的拉力，那么它就将受到其它点的压缩力。于是就会产生凸起现象。

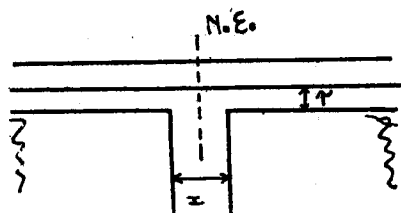


图 1

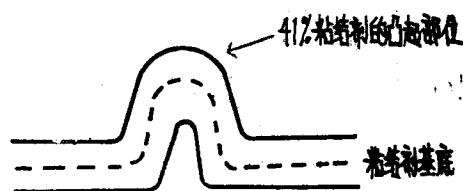


图 2 密封层上的凸起处

如果密封层不超过它的弹性极限，就不会产生任何后果(如图2所示)。基底没有真正受到外界应力，就不会超过它的弹性极限。反之，粘结剂就会严重受到顶部的拉力和底部的压缩力。通过简单的计算得出：拉力为41%。因此弹性粘结剂至少要具有40%的伸缩弹力才可以抵抗起凸现象。粘结剂可分为：弹力在40%以上的(抗起凸)和弹力不到40%的两种。

沥青-SBS粘结剂。

改进沥青的性能，使其具有高弹力。为此，必须使沥青内部产生稳定的有弹性的网状组织，在网孔内存有沥青。使用软沥青和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)聚合物就可以制得具有这种性能的材料。



图 3

拌制方法。

采用两种拌制方法。每次配比均为80(水泥粉):20(橡胶粉)。一种方法就是用水进行混合。另一种方法不用水,而用二甲苯进行混合。二甲苯可以溶解橡胶,并能溶解水泥微粒。当溶剂(二甲苯)蒸发后,就可获得带有水泥粉的橡胶团一即橡胶制品。

拌制沥青-聚合物混合料的方法示于图4和图5。拌制这种混合料需要有专用设备。沥青