

# 纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青的性能

刘大梁, 姚洪波, 包双雁

(长沙理工大学 公路工程学院, 湖南 长沙, 410076)

**摘要:** 用直接剪切的方法制备纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青, 对纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青的常规技术性能、SHRP 技术性能及动态力学性能等进行试验研究。研究表明, 在 SBS 改性沥青(SBS 含量为 5%)中掺入纳米碳酸钙后, 随着纳米碳酸钙含量的增加, 复合改性沥青的软化点、针入度指数提高, 但 5 °C 时延度降低; 纳米碳酸钙和 SBS 含量均为 5% 的复合改性沥青满足 PG 76—22 的指标要求; 纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青的储能模量  $E'$ 、损耗模量  $E''$  在试验温度区间(-30~30 °C)均比 SBS 改性沥青的高, 但复合改性沥青的损耗角正切 ( $\tan \delta$ ) 在 10 °C 以下略比 SBS 改性沥青的高, 而在 10 °C 以上则略比 SBS 改性沥青的低, 说明在 SBS 改性沥青中掺入纳米碳酸钙获得了良好的增强效果, 且低温下的韧性有所提高。

**关键词:** 纳米碳酸钙; SBS; 复合改性沥青

中图分类号: U414.75

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2007)03-0579-04

## Performance of nano-calcium carbonate and SBS compound modified asphalt

LIU Da-liang, YAO Hong-bo, BAO Shuang-yan

(School of Highway Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076, China)

**Abstract:** Nano calcium carbonate and SBS complex-modified asphalt were prepared by direct shear. Their common technical performance, SHRP technical performance and dynamic mechanical property were tested. The results show that both the softening point and penetration index are heightened with the increase of nano calcium carbonate, but the ductility at 5 °C reduces when the SBS modified asphalt (the mass fraction of SBS is 5%) is mixed with nano calcium carbonate. The modified asphalt satisfies the specification requirements of PG 76—22 when the content of nano calcium carbonate and SBS are all 5%. Storage modulus  $E'$  and loss modulus  $E''$  of the nano calcium carbonate and SBS compound modified asphalt are a little higher than those of the SBS modified asphalt in the test temperature range (-30—30 °C). However, the loss tangent ( $\tan \delta$ ) of compound modified asphalt is a little higher than that of SBS modified asphalt at 10 °C, while the nano calcium carbonate and SBS compound modified asphalt is a little lower than that of SBS modified asphalt above the temperature of 10 °C. This suggests that the nano calcium carbonate can enhance SBS modified asphalt as well as improve low temperature toughness.

**Key words:** nano calcium carbonate; SBS; compound modified asphalt

SBS 改性沥青因其具有独特的高温稳定性、低温柔性和弹性恢复性能, 目前已成为高等级公路沥青路面的主要改性沥青品种<sup>[1-4]</sup>; 纳米碳酸钙已实现大规模工业化生产, 且价格较低, 目前已广泛应用于聚合物、

粘合剂和涂料等产品中, 获得良好的增韧、增强及增容等技术效果<sup>[5-9]</sup>。在此, 本文作者将纳米碳酸钙应用于 SBS 改性沥青中, 对制备的纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青的常规技术性能、SHRP 技术性能及动态

收稿日期: 2006-12-08

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(05JJ40085)

作者简介: 刘大梁(1960-), 男, 湖南桃江人, 硕士, 副教授, 从事路面材料研究

通讯作者: 刘大梁, 男, 副教授; 电话: 13574875118; E-mail: liudaliang18@yahoo.com.cn

力学性能等进行试验研究。

## 1 实验

### 1.1 主要原料

主要原料为：沥青，为镇海炼化化工厂生产的重交沥青 AH—70，针入度(25 °C，100 g，5 s，1/10 mm)为 72，软化点为 45.5 °C，15 °C 时延度为 75.2 cm；SBS 改性剂，为岳阳石油化工总厂生产的 YH—791 型产品，线形，嵌段比(S/B)为 30/70；纳米碳酸钙，为北京纳诺泰克纳米科技有限公司产品，外观为白色粉末，平均粒径为 15~40 nm，比表面积(BET)为(40±5) m<sup>2</sup>/g，经复合改性剂表面处理。

### 1.2 复合改性沥青的制备方法

将一定量的基质沥青加热到 170 °C 后，按 5% 掺量加入 SBS，用高剪切分散乳化机(上海弗鲁克机电设备有限公司制造，FM—300 型)在温度为 170~185 °C、转速为 4 000~6 000 r/min 的条件下，剪切分散为 1.0~1.5 h；再分别按比例加入纳米碳酸钙，在转速为 5 000~7 000 r/min 时，剪切 1 h 制成 SBS 和纳米碳酸钙复合改性沥青，然后，在 165~175 °C 发育 2 h 后进行技术性能试验。

### 1.3 复合改性沥青的性能试验方法

#### 1.3.1 纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青的常规技术性能试验

按照公路工程沥青及沥青混合料试验规程(JTJ 052—2000)进行。

#### 1.3.2 纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青的 SHRP 技术性能试验

参照美国战略公路研究计划(SHRP)的研究成果，使用美国沥青材料试验设备，对纳米碳酸钙和 SBS 含量均为 5% 的复合改性沥青按 PG 分级试验指标进行。

#### 1.3.3 纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青的动态力学性能试验

与针入度、软化点等常规参数比较，改性沥青的动态性能更加接近材料在使用条件下的粘弹行为，更适用于预测沥青的路用性能<sup>[10-11]</sup>。在此，采用美国科学流变公司生产的 DMTA-V 型仪器分别对纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青(纳米碳酸钙和 SBS 含量均为 5%)及 SBS 改性沥青(SBS 含量为 5%)试样进行动态力学性能试验；样品尺寸(长×宽×高)为 25 mm×5 mm×3 mm，加载方式为单悬臂梁模式，振动频率为 1 Hz，升温速率为 3 °C/min，试验温度为-30~30 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合改性沥青的常规技术性能

对不同纳米碳酸钙含量的纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青的主要技术性能进行试验，其结果见表 1。

从表 1 可看出，在 SBS 含量为 5% 的改性沥青中

表 1 纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青常规技术性能指标

Table 1 Conventional indexes of nano-CaCO<sub>3</sub> and SBS compound modified asphalt

	针入度 (100 g, 5 s)/(0.1 mm)			针入度 指数	相关 系数	延度(5 °C, 5 cm/min)/ cm	软化点/ °C	弹性恢复 (25 °C)/ %	当量 软化点/ °C	当量 脆点/ °C	运动粘度 (135 °C)/ (Pa·s)
	30 °C	25 °C	15 °C								
基质沥青+ 5%SBS	66	46	21	1.261	0.999	38.4	73.9	95.7	62.5	-22.4	1.46
基质沥青+ 5%SBS+1% 纳米碳酸钙	65	45	21	1.370	0.999	31.2	74.2	94.1	63.2	-22.9	1.52
基质沥青+ 5%SBS+3% 纳米碳酸钙	66	44	22	1.640	0.999	28.9	74.9	93.4	64.4	-25.0	1.69
基质沥青+ 5%SBS+5% 纳米碳酸钙	66	46	23	1.890	0.999	24.1	76.2	92.2	65.6	-27.1	1.88
基质沥青+ 5%SBS+7% 纳米碳酸钙	68	47	25	2.310	0.999	20.6	77.1	90.5	67.4	-30.9	2.12

掺入纳米碳酸钙后, 纳米碳酸钙的含量从 1%增加到 7%, 纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青的针入度指数、软化点、当量软化点、运动粘度增大, 说明其高温稳定性提高; 但 5 °C 时的延度、弹性等下降。

2.2 复合改性沥青的 SHRP 技术性能

对纳米碳酸钙和 SBS 含量均为 5% 的复合改性沥青按 PG 分级试验指标进行试验研究, 其原样沥青、旋转薄膜烘箱残留物(163 °C, 85 min)、压力老化残留物(100 °C, 20 h, 2.1 MPa)的试验结果如表 2~4 所示。

表 2 原样沥青试验结果

**Table 2** Experimental results of the original asphalt

试验参数	粘度 (135 °C)/(Pa·s)	闪点/°C	$(G^*/\sin\delta)/\text{kPa}$	
			76 °C	82 °C
PG 76—22 技术要求值	≤3.0	>230	≥1.0	
试验结果	1.69	>260	1.04	0.81

表 3 旋转薄膜烘箱残留物试验结果

**Table 3** Experimental results of the residues after RTFOT

试验参数	质量损失/ %	$(G^*/\sin\delta)/\text{kPa}$	
		76 °C	82 °C
PG 76—22 技术要求值	≤1.0	≥2.2	
试验结果	0.06	2.31	1.59

表 4 压力老化残留物试验结果

**Table 4** Experimental results of the residues after PAV

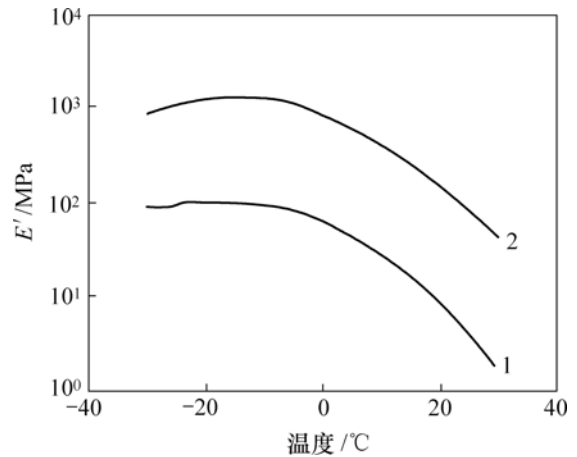
试验参数	$(G^*\cdot\sin\delta)/\text{kPa}$		在转速为 1.0 mm/min 直接 拉伸时的破坏应变/%	
	28 °C	31 °C	-12 °C	-18 °C
	PG 76—22 技术要求值	≤5 000		≥1.0
试验结果	2 640	1 860	1.92	0.46

由表 2~4 可以看出, 纳米碳酸钙和 SBS 含量均为 5% 的复合改性沥青能满足 PG 76—22 的指标要求。

2.3 复合改性沥青的动态力学性能试验

分别对纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青(纳米碳酸钙和 SBS 含量均为 5%)及 SBS 改性沥青(SBS 含量为 5%)试样进行动态力学性能试验, 其储能模量  $E'$ 、损耗模量  $E''$  及损耗角正切( $\tan \delta$ )与温度的关系曲线分别如图 1~3 所示。

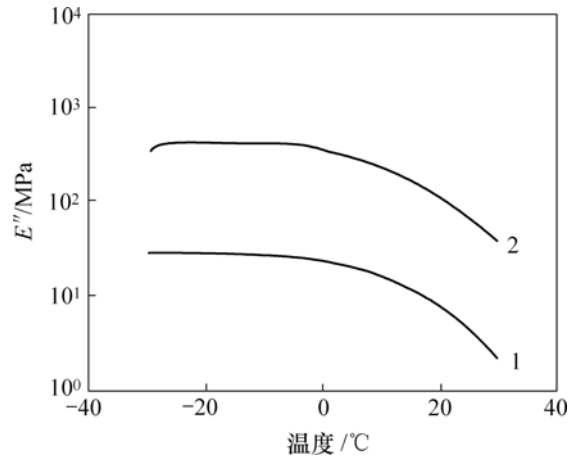
从图 1 可以看出, 在 -30~30 °C 温度范围内, 纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青及 SBS 改性沥青的储能模量  $E'$  随着温度的升高而下降, 二者的变化趋势基本接近; 但在此温度内, 纳米碳酸钙和 SBS 复合改性



1—SBS 改性沥青; 2—纳米碳酸钙+SBS 改性沥青

图 1 改性沥青的储能模量  $E'$  与温度的关系曲线

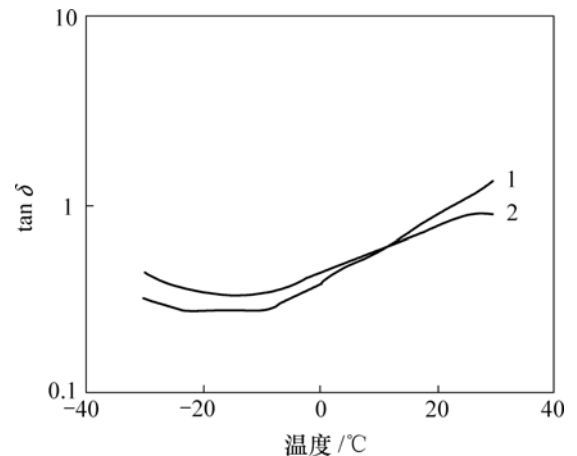
Fig.1  $E'-T$  curves of modified asphalt



1—SBS 改性沥青; 2—纳米碳酸钙+SBS 改性沥青

图 2 改性沥青的损耗模量  $E''$  与温度的关系曲线

Fig.2  $E''-T$  curves of modified asphalt



1—SBS 改性沥青; 2—纳米碳酸钙+SBS 改性沥青

图 3 改性沥青的损耗角正切与温度的关系曲线

Fig.3  $\tan \delta-T$  curves of modified asphalt

沥青储能模量  $E'$  比 SBS 改性沥青的高, 说明加入纳米碳酸钙显著地提高了 SBS 改性沥青的弹性刚度<sup>[12-13]</sup>, 获得了良好的增强效果, 这有利于提高 SBS 改性沥青的高温稳定性, 提高 SBS 改性沥青的高温抗车辙能力。从图 2 可以看出, 纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青及 SBS 改性沥青的损耗模量  $E''$  随温度的升高而下降, 二者的变化趋势基本接近, 但纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青的损耗模量  $E''$  比 SBS 改性沥青的高。材料的损耗模量  $E''$  是表征材料粘性的参数, 其值越高, 说明材料的韧性越强<sup>[13]</sup>, 因此, 加入纳米碳酸钙不仅能提高 SBS 改性沥青高温稳定性, 而且能提高其低温韧性。从图 3 可以看出, 纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青的损耗角正切( $\tan \delta$ ) 在 10 °C 以下时略比 SBS 改性沥青的高, 而在 10 °C 以上时则略比 SBS 改性沥青的低, 这进一步说明纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青在 10 °C 以上时, 粘性小而弹性刚度更大, 而在 10 °C 以下则粘性大, 韧性更大。

### 3 结 论

a. 在 SBS 改性沥青(SBS 含量为 5%) 中掺入纳米碳酸钙, 纳米碳酸钙的含量从 1% 增加到 7%, 复合改性沥青的软化点、针入度指数、当量软化点、运动粘度等有一定的提高, 但 5 °C 时延度有所降低。

b. 纳米碳酸钙和 SBS 含量均为 5% 的复合改性沥青其 SHRP 技术性能满足 PG 76—22 的指标要求。

c. 纳米碳酸钙和 SBS 复合改性沥青(纳米碳酸钙和 SBS 含量均为 5%) 的贮能模量  $E'$ 、损耗模量  $E''$  在试验温度区间(-30~30 °C) 均比 SBS 改性沥青(SBS 含量为 5%) 的高, 但其损耗角正切( $\tan \delta$ ) 在 10 °C 以下时比 SBS 改性沥青的略高, 而在 10 °C 以上时比 SBS 改性沥青的略低。动态力学性能试验结果表明, 在 SBS 改性沥青中掺入纳米碳酸钙可获得良好的增强效果, 同时低温下的韧性也有所加强。

#### 参考文献:

- [1] 沈金安. 改性沥青与 SMA 路面[M]. 北京: 人民交通出版社, 1999.  
SHEN Jin-an. The modified asphalt and SMA[M]. Beijing: People's Communication Press, 1999.
- [2] 张玉珍, 王翠红, 黄小胜, 等. 聚合物 SBS 和沥青的相容性研究[J]. 石油学报, 2001, 17(2): 68-71.  
ZHANG Yu-zhen, WANG Cui-hong, HUANG Xiao-sheng, et al. The compatibility of asphalt and styrene-butadiene-styrene block copolymer[J]. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section, 2001, 17(2): 68-71.
- [3] Elseifi M A, Flintsch G W, Al-Qadi I L. Quantitative effect of elastomeric modification on binder performance at intermediate and high temperatures[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2003, 15(1): 32-40.
- [4] 熊 萍, 郝培文, 高传明. SBS 聚合物改性沥青技术性能[J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2005, 25(1): 10-19.  
XIONG Ping, HAO Pei-wei, GAO Chuan-ming. Pavement performance of SBS modified asphalt[J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2005, 25(1): 10-19.
- [5] 张玉龙, 李长德, 张银生, 等. 纳米技术与纳米塑料[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.  
ZHANG Yu-long, LI Chang-de, ZHANG Yin-sheng, et al. Nano-technology and nano-plastic[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2002.
- [6] 吴绍吟, 马文石, 叶佩凡. 纳米碳酸钙在弹性体中的应用[J]. 弹性体, 2003, 13(1): 57-62.  
WU Shao-yin, MA Wen-shi, YE Pei-fan. Application of nano-calcium carbonate in the elastomers[J]. China Elastomerics, 2003, 13(1): 57-62.
- [7] 俞江华, 王国全, 王文一, 等. PP/SBS/纳米碳酸钙复合材料结构与性能研究[J]. 中国塑料, 2005, 19(2): 22-25.  
YU Jiang-hua, WANG Guo-quan, WANG Wen-yi, et al. Study on the microstructure and property of PP/SBS/nano CaCO<sub>3</sub> composites[J]. China Plastics, 2005, 19(2): 22-25.
- [8] 袁绍彦, 杜玲玉, 郑 刚, 等. PS/SBS/ CaCO<sub>3</sub> 共混物体系脆韧转变[J]. 高分子学报, 2005, 17(4): 478-482.  
YUAN Shao-yan, DU Ling-yu, ZHENG Gang, et al. Studies on the brittle-transition of PS/SBS/ CaCO<sub>3</sub> systems[J]. Acta Polymerica Sinica, 2005, 17(4): 478-482.
- [9] 刘大梁, 罗立武, 岳爱军, 等. 纳米碳酸钙改性沥青研究[J]. 公路, 2005(6): 145-148.  
LIU Da-liang, LUO Li-wu, YUE Ai-jun, et al. A study on nano calcium carbonate modified asphalt[J]. Highway, 2005(6): 145-148.
- [10] Newman J K. Dynamic shear rheological properties of polymer modified asphalt binders[J]. Journal of Elastomers and Plastic, 1998, 30(3): 245-263.
- [11] 高光涛, 朱玉堂, 张 勇, 等. 贮存稳定的 LDPE/SBS 共混物改性沥青的动态力学性能[J]. 合成橡胶工艺, 2003, 26(4): 238-240.  
GAO Guang-tao, ZHU Yu-tang, ZHANG Yong, et al. Dynamic mechanical property of LDPE/SBS blends modified asphalt[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2003, 26(4): 238-240.
- [12] 过梅丽. 高聚物与复合材料的动态力学热分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 52-60.  
GUO Mei-li. The dynamic mechanical thermal analysis of highpolymer and composite material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 52-60.
- [13] 吴 唯, 徐种德. 纳米刚性微粒与橡胶弹性微粒同时增强增韧聚丙烯的研究[J]. 高分子学报, 2000, 13(1): 99-104.  
WU Wei, XU Zhong-de. Study on the reinforced and toughened PP blends with the rigid nano particles and the elastic rubber particles[J]. Acta Polymerica Sinica, 2000, 13(1): 99-104.