



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107915878 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(21)申请号 201711175322.X *C08K 3/26(2006.01)*

(22)申请日 2017.11.22 *C08K 3/32(2006.01)*

(71)申请人 山东交通学院 *C08K 3/34(2006.01)*

地址 250023 山东省济南市天桥区交校路5号

(72)发明人 王彦敏 张爱勤 周晓静 谭旭翔
刘新强 孙华东 阚涛 乔弘

(74)专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司 37219

代理人 杨磊

(51)Int.Cl.

C08L 9/06(2006.01)

C08L 95/00(2006.01)

C08L 53/02(2006.01)

C08L 91/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种适用于改性硬质沥青的沥青复合改性剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种适用于改性硬质沥青的沥青复合改性剂及其制备方法,该沥青复合改性剂包括以下原料及重量份组成:天然岩沥青8-30份,丁苯橡胶10-30份,助溶剂15-40份,沥青改性剂2-10份,多聚磷酸30-40份。将多聚磷酸加热至100℃~110℃并保温,然后把SBS和丁苯橡胶加热至60℃~70℃,再加入到处于保温状态的多聚磷酸中,升温至110~130℃,依次加入助溶剂、沥青改性剂、天然岩沥青、纳米材料,在100r/min~200r/min转速下搅拌5min~30min,即得。本发明的沥青复合改性剂可直接投入到沥青中进行搅拌均匀即可得到复合改性沥青,可明显改善沥青的性能,制备工艺简单,操作方便。

1. 一种沥青复合改性剂,其特征在于,该沥青复合改性剂包括以下原料及重量份组成:

天然岩沥青	8-30 份
丁苯橡胶 (SBR)	10-30 份
助溶剂	15-40 份
沥青改性剂	2-10 份
多聚磷酸	30-40 份。

2. 根据权利要求1所述的沥青复合改性剂,其特征在于,所述的沥青复合改性剂还包括SBS 1-20份。

3. 根据权利要求1所述的沥青复合改性剂,其特征在于,所述的沥青复合改性剂还包括纳米材料1-10份。

4. 根据权利要求1所述的沥青复合改性剂,其特征在于,所述的SBR的粒度为10~80目,分子量为20~30万,结合苯乙烯含量质量百分数21%~35%。

5. 根据权利要求1所述的沥青复合改性剂,其特征在于,所述的助溶剂为润滑油生产采用反序工艺获得减二线抽出油、减三线抽出油、减四线抽出油中的一种或两种以上的组合。

6. 根据权利要求1所述的沥青复合改性剂,其特征在于,所述的沥青改性剂是SAW沥青改性剂或Sasobit改性剂。

7. 根据权利要求1所述的沥青复合改性剂,其特征在于,所述的多聚磷酸为正磷酸、焦磷酸和三聚磷酸中的一种或两种以上的组合。

8. 根据权利要求3所述的沥青复合改性剂,其特征在于,所述的纳米材料为纳米碳酸钙和蒙脱土中一种或两种组合;优选的,所述的纳米材料的粒度为0.01-0.1 μ m。

9. 根据权利要求1所述的沥青复合改性剂,其特征在于,所述的沥青复合改性剂包括以下原料及重量份组成:

天然岩沥青	10-15 份
SBS	3-6 份
丁苯橡胶 (SBR)	12-15 份
减三线糠醛抽出油	17-20 份
沥青改性剂	6-8 份
纳米碳酸钙	4-6 份
多聚磷酸	30-35 份。

10. 权利要求1-9任一项所述的沥青复合改性剂的制备方法,包括步骤如下:

将多聚磷酸加热至100 $^{\circ}$ C~110 $^{\circ}$ C并保温,然后把SBS和丁苯橡胶(SBR)加热至60 $^{\circ}$ C~70 $^{\circ}$ C,再加入到处于保温状态的多聚磷酸中,升温至110~130 $^{\circ}$ C,依次加入助溶剂、沥青改性剂、天然岩沥青、纳米材料,在100r/min~200r/min转速下搅拌5min~30min,即得适用于改性硬质沥青的沥青复合改性剂。

一种适用于改性硬质沥青的沥青复合改性剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于路面材料领域,涉及一种适用于改性硬质沥青的沥青复合改性剂及其制备方法,适用于广大地区钢桥面铺装层沥青路面材料中的沥青结合料。

背景技术

[0002] 沥青路面广泛应用在现代道路建设和钢桥面铺装材料中。由于近年来高温天气的频繁出现,交通量的增加和车辆的超载的现象普遍存在,致使沥青路面在较短的时间内产生开裂、下沉、拥包和车辙等病害,使其降低了行车安全和缩短的道路的使用寿命。为此,向沥青中添加SBS(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物)对沥青进行改性;但是,单纯的SBS改性沥青仍然不能满足现在钢桥面铺装层沥青路面的使用要求。

[0003] 中国专利文件CN101104742A(申请号:200710120677.9)公开了一种岩沥青复合改性剂及其制备方法以及用途,岩沥青复合改性剂由10%~90%的岩沥青和10%~90%的聚合物组成,并对其组配的改性沥青混合料进行软化点、车辙试验。但是,该专利文件中聚合物的掺量较大,成本较高。同时,未提及岩沥青改性沥青的塑性变形能力,对低温性能问题未进行说明。

[0004] 中国专利文件CN105482475A(申请号:201610022139.5)公开了一种复合改性硬质沥青,其包括以重量分数计的以下组分:基质沥青:100份,相容剂:3-8份,胶粉:10-20份,聚合物:1-3份,助剂:0.1-0.4份和硬沥青:10-30份。但是,该专利文件中的复合改性硬质沥青未对沥青混合料进行路用性能研究,施工工艺较为复杂。

[0005] 综上所述,现有的沥青改性剂不能同时改善沥青的高温稳定性、低温粘附性和延展性。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供一种适用于改性硬质沥青的沥青复合改性剂及其制备方法。本发明的沥青复合改性剂材料能够降低SBS掺量,同时可提高改性沥青的高温稳定性,增加其低温粘附性能和延展性,而且还可以降低拌和温度,降低能耗,降低由于拌和温度高而引起的沥青老化的现象。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 一种沥青复合改性剂,该沥青复合改性剂包括以下原料及重量份组成:

[0009]	天然岩沥青	8-30 份
	丁苯橡胶(SBR)	10-30 份
	助溶剂	15-40 份
[0010]	沥青改性剂	2-10 份
	多聚磷酸	30-40 份。

[0011] 根据本发明,优选的,所述的沥青复合改性剂还包括SBS 1-20份。

[0012] 根据本发明,优选的,所述的沥青复合改性剂还包括纳米材料1-10份。

[0013] 根据本发明,优选的,所述的SBR的粒度为10~80目,分子量为20~30万,结合苯乙烯含量质量百分数21%~35%

[0014] 根据本发明,优选的,所述的助溶剂为润滑油生产采用反序工艺获得减二线抽出油、减三线抽出油、减四线抽出油中的一种或两种以上的组合。进一步优选采用糠醛进行精制得到的抽出油(糠醛抽出油)。减三线抽出油是减三线油经溶剂抽提得到的产品,调入少量抽出油后,利用其中的重质高芳烃油和胶质组份,改善沥青质的分散程度,因而针入度增大,软化点降低。

[0015] 根据本发明,优选的,所述的沥青改性剂是SAW沥青改性剂或Sasobit改性剂。

[0016] 根据本发明,优选的,所述的多聚磷酸为正磷酸、焦磷酸和三聚磷酸中的一种或两种以上的组合。

[0017] 根据本发明,优选的,所述的纳米材料为纳米碳酸钙和蒙脱土中一种或两种组合;进一步优选的,所述的纳米材料的粒度为0.01-0.1 μm 。

[0018] 根据本发明,优选的,所述的天然岩沥青为青川岩沥青。

[0019] 根据本发明,优选的,所述的沥青复合改性剂包括以下原料及重量份组成:

天然岩沥青 10-15 份

SBS 3-6 份

丁苯橡胶(SBR) 12-15 份

[0020] 减三线糠醛抽出油 17-20 份

沥青改性剂 6-8 份

纳米碳酸钙 4-6 份

多聚磷酸 30-35 份。

[0021] 根据本发明,上述沥青复合改性剂的制备方法,包括步骤如下:

[0022] 将多聚磷酸加热至100 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 并保温,然后把SBS和丁苯橡胶(SBR)加热至60 $^{\circ}\text{C}$ ~70 $^{\circ}\text{C}$,再加入到处于保温状态的多聚磷酸中,升温至110~130 $^{\circ}\text{C}$,依次加入助溶剂、沥青改性剂、天然岩沥青、纳米材料,在100r/min~200r/min转速下搅拌5min~30min,即得适用于改性硬质沥青的沥青复合改性剂。

[0023] 本发明的原理:

[0024] 本发明的沥青复合改性剂中加入丁苯橡胶(SBR)、多聚磷酸和助溶剂,在满足沥青的高温性能的同时改善低温性能,纳米材料可以有效改善其水稳定性。天然岩沥青作为沥青改性剂,可增加石油沥青的内聚力,明显改善沥青的高温性能和沥青与集料的粘附性;但岩沥青的掺入对沥青的低温性能存在较大影响,使其低温性能下降。本发明加入SBS和丁苯橡胶(SBR),使沥青延度增加,较好改善沥青的低温性能,弥补岩沥青导致的其低温下降的缺陷。多聚磷酸和助溶剂具有良好的相容性,可促使SBS和丁苯橡胶(SBR)与沥青较好的相容,增加其粘度。纳米材料不但可以增加沥青的高温性能,还可以利用沥青与纳米材料之间的界面效应,改善沥青混合料的水稳定性。沥青改性剂(比如:SAW或Sasobit改性剂)可以改善沥青的高温稳定性,提高沥青的软化点,且可以降低沥青混合料的拌和温度。本发明利用

以上多种外加剂协同作用,有效改善改性硬质沥青的高低温性能。

[0025] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0026] (1) 本发明的沥青复合改性剂中掺入的天然岩沥青和沥青改性剂,可大幅度提高沥青的高温稳定性,降低拌和温度。

[0027] (2) 岩沥青掺入可以改善沥青的高温稳定性,但在低温方面存在劣势,掺入少量的SBS和SBR以改善其低温性能,降低SBS和SBR掺量的同时,节约经济成本。

[0028] (3) 本发明的沥青复合改性剂中掺入的多聚磷酸和助溶剂,可以改善SBS和SBR在沥青中的相容性,增加其溶解度和粘度,改善了其储存稳定性。

[0029] (4) 本发明的沥青复合改性剂中掺入的纳米材料不但可以增加沥青的高温性能,还可以利用沥青与纳米材料之间的界面效应,改善沥青混合料的水稳定性。

[0030] (5) 本发明的沥青复合改性剂中掺入的沥青改性剂可改善沥青的高温稳定性,提高沥青的软化点,降低沥青混合料的拌和温度。

[0031] (6) 本发明的沥青复合改性剂可直接投入到沥青中进行搅拌均匀即可得到复合改性沥青,可明显改善沥青的性能,制备工艺简单,操作方便。

[0032] (7) 当以AH-70或者AH-90为基质沥青时,通过添加不同剂量的本发明的沥青改性剂可以获得满足《公路钢箱梁桥面铺装设计与施工技术指南》的技术要求。

[0033] (8) 通过添加本发明的沥青改性剂制备的改性硬质沥青可用于浇筑式沥青混合料,并获得良好的路用性能。

附图说明

[0034] 图1为对比例3所得改性沥青的荧光显微镜照片。

[0035] 图2为实施例3所得改性沥青的荧光显微镜照片。

具体实施方式

[0036] 以下结合具体实施例,对本发明作进一步说明,但不限于此。

[0037] 实施例中所用原料均为常规原料,市购产品。

[0038] 其中:糠醛抽出油大连韵海贸易有限公司有售,其他公司产品皆可;SAW沥青改性剂重庆伍圣建材有限公司有售;Sasobit是在德国出现了一种新型的沥青改性剂,是一种高分子量的合成脂肪烃,分子链长度在C40~C120之间,熔点在110~120℃左右。能够降低沥青的高温粘度,易于施工,同时还能提高沥青混合料的高温性能,Sasobit改性剂重庆鹏方交通科技有限公司有售,其他公司产品皆可;青川岩沥青山东高速天然沥青开发公司提供,其主要技术要求见下表1。

[0039] 表1青川岩沥青技术要求

检验项目	单位	检测结果	技术要求
颜色	—	黑色粉末	黑色粉末
灰分	%	9.1	≤10
[0040] 含水率	%	0.8	≤2
粒度范围	4.75mm	100	100
	2.36mm	100	95~100
	1.18mm	86	>80

[0041] 实施例1:

[0042] 将35份的多聚磷酸加热至105℃并保温,然后把15份的丁苯橡胶(SBR)加热至65℃,再将其加入到处于保温状态的多聚磷酸中,升温至110℃,依次加入26份的减四线抽出油、8份的SAW沥青改性剂、11份的青川岩沥青、5份的纳米碳酸钙,分多次加入,在100r/min~200r/min转速下搅拌至5min,即可得到适用于改性硬质沥青的沥青复合改性剂。

[0043] 实施例2:

[0044] 将35份的多聚磷酸加热至105℃并保温,然后把5份的SBS和12份的丁苯橡胶(SBR)加热至65℃,再将其加入到处于保温状态的多聚磷酸中,升温至110℃,依次加入25份的减四线抽出油、8份的SAW沥青改性剂、8份的青川岩沥青、7份的纳米碳酸钙,分多次加入,在100r/min~200r/min转速下搅拌至5min,即可得到适用于改性硬质沥青的沥青复合改性剂。

[0045] 实施例3:

[0046] 将35份的多聚磷酸加热至105℃并保温,然后把3份的SBS和12份的丁苯橡胶(SBR)加热至65℃,再将其加入到处于保温状态的多聚磷酸中,升温至110℃,依次加入25份的减三线抽出油、7份的Sasobit改性剂、10份的青川岩沥青、8份的蒙脱土,分多次加入,在100r/min~200r/min转速下搅拌至5min,即可得到适用于改性硬质沥青的沥青复合改性剂。

[0047] 实施例4:

[0048] 将38份的多聚磷酸加热至105℃并保温,然后把5份的SBS和12份的丁苯橡胶(SBR)加热至65℃,再将其加入到处于保温状态的多聚磷酸中,升温至110℃,依次加入25份的减三线抽出油、8份的SAW沥青改性剂、12份的青川岩沥青、0份的纳米材料,分多次加入,在100r/min~200r/min转速下搅拌至5min,即可得到适用于改性硬质沥青的沥青复合改性剂。

[0049] 实施例5:

[0050] 将30份的多聚磷酸加热至105℃并保温,然后把6份的SBS和15份的丁苯橡胶(SBR)加热至65℃,再将其加入到处于保温状态的多聚磷酸中,升温至110℃,依次加入15份的减四线抽出油、7份的SAW沥青改性剂、20份的青川岩沥青、7份的纳米碳酸钙,分多次加入,在100r/min~200r/min转速下搅拌至5min,即可得到适用于改性硬质沥青的沥青复合改性剂。

[0051] 对比例1

[0052] 如实施例3所述,不同的是:不加入蒙脱土。

[0053] 对比例2

[0054] 如实施例3所述,不同的是:不加入丁苯橡胶(SBR)。

[0055] 对比例3

[0056] 如实施例3所述,不同的是:不加入多聚磷酸。

[0057] 对比例4

[0058] 如实施例3所述,不同的是:青川岩加入过量。

[0059] 对比例5

[0060] 如实施例3所述,不同的是:减三线抽出油加入过少。

[0061] 试验例1

[0062] 把实施例1-4制备好的沥青复合改性剂各30份分别直接加入到处于流动状态下的100份的AH-70沥青中,把实施例5制备好的35份沥青复合改性剂直接加入到处于流动状态下的100份AH-90沥青中,搅拌均匀即可分别得到复合改性硬质沥青。把对比例1-5的沥青复合改性剂分别直接加入到处于流动状态下的100份的AH-70沥青中,搅拌均匀即可分别得到复合改性硬质沥青。

[0063] 对上述复合改性硬质沥青进行针入度、延度、软化点、质量损失和离析试验,以评价此沥青复合改性剂的效果,试验结果见表2。

[0064] 表2复合改性硬质沥青的试验结果

[0065]

复合改性沥青	针入度 (0.1mm)	10℃延度 (cm)	软化点(℃)	质量损失(%)	48h 软化点差 (℃)
实施例 1	31	35.5	80.5	-0.219	1.2
实施例 2	39	35.8	85.0	-0.243	1.7
实施例 3	33	32.6	91.5	-0.224	0.9
实施例 4	29	24.3	101.5	-0.257	1.5
实施例 5	28	22.1	108.0	-0.261	2.0
对比例 1	45	26.8	74.0	-0.273	0.7
对比例 2	43	12.3	71.5	-0.268	1.3
对比例 3	47	9.8	77.5	-0.259	1.0
对比例 4	20	5.2	125.5	-0.247	1.8
对比例 5	51	9.4	80.5	-0.345	2.9
技术要求	10~40	≥10	≥72	≤0.5	≤2.5

[0066] 从上表2可以看出,沥青复合改性剂制备的复合改性沥青均满足公路钢箱梁桥面铺装中的改性硬质沥青的技术要求,说明其具有良好的高温性能和储存稳定性能,同时可优化改性沥青的生产效率。

[0067] 根据对比例的数据进行对比可知,SBR、多聚磷酸的掺入可以明显改善复合改性硬质沥青的延展性,并且多聚磷酸的掺入可以提高改性剂在沥青中分散性;适量的青川岩沥青可以在大幅度提高其温稳定性的同时,延展性下降较少;掺入糠醛抽出油可改善其高低

温性能和储存稳定性。

[0068] 将实施例3和对比例3得到的改性沥青测试荧光显微镜照片,分别如图2、1所示。由图1可知,对比例3所得改性沥青中改性剂分散不均匀;由图2可知,实施例3所得改性沥青的改性剂分散均匀。

[0069] 试验例2:将实施例3组配成的复合改性硬质沥青制备浇注式沥青混合料,具体实施步骤为:

[0070] 将加热的集料倒入温度为220℃的拌和锅,加入称量好的复合改性硬质沥青搅拌3min,加入矿粉,进行搅拌40min,即可得到复合改性硬质沥青混合料。表3为浇注式沥青混合料级配组成表,选用的实际级配接近浇注式沥青混凝土的级配范围中值。表3为改性硬质沥青混合料性能试验结果。从表3、4可以看出,沥青复合改性剂制备的复合改性硬质沥青均满足《公路钢箱梁桥面铺装设计与施工技术指南》中浇注式沥青混合料的技术要求。

[0071] 表3浇注式沥青混合料级配组成表

[0072]

筛孔 (mm)	13.2	9.5	4.75	2.36	1.18	0.6	0.3	0.15	0.075
级配a	100	98.7	72.4	53.3	43.8	39.4	36.0	31.4	24.8
通过率 (%)	100	80-100	63-80	48-63	38-52	32-46	27-40	24-36	20-30

[0073] 表4改性硬质沥青混合料性能试验结果

[0074]

沥青用量 (%)	贯入度 (mm)		贯入度增量 (mm)		流动度 (s)		极限应变 ($\mu\epsilon$)	
	60℃		60℃		240℃		-10℃	
	实施例 3	对比例 4	实施例 3	对比例 4	实施例 3	对比例 4	实施例 3	对比例 4
9.1	1.31	0.67	0.43	0.08	10.0	35	8460	5480
9.4	1.84	0.75	0.18	0.11	7.2	27	9150	5970
9.7	2.38	0.89	0.29	0.16	5.9	21	9340	6230
技术要求	1~4		≤ 0.4		≤ 20		≥ 8000	

[0075] 由表4可知,本发明的沥青复合改性剂均满足公路钢箱梁桥面铺装中浇注式沥青混凝土的技术要求。由实施例3和对比例4可知,岩沥青掺配量较大时对其低温性能影响较大,宜导致其低温开裂。

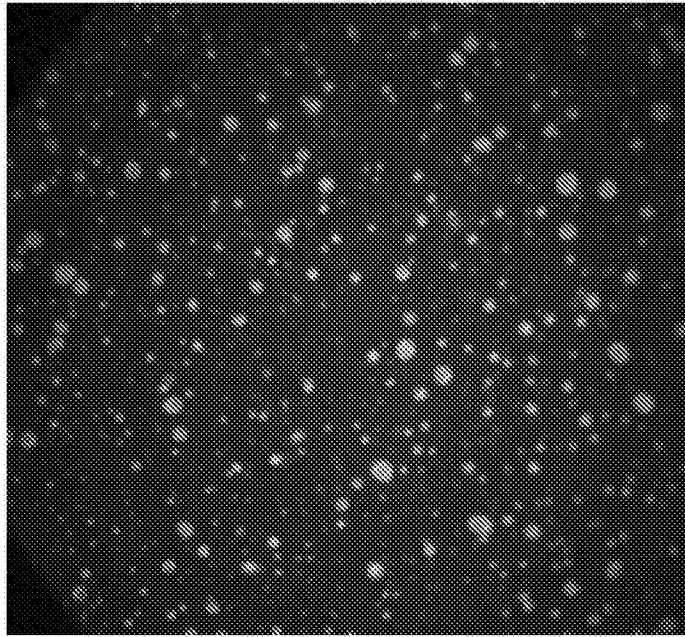


图1

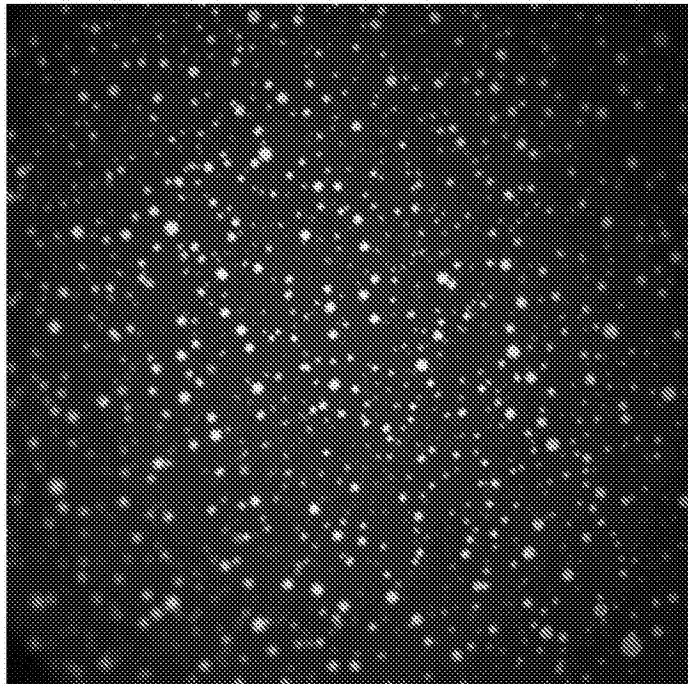


图2