 DOI: https://doi.org/10.12349/edc.v8i5.10294

Study on the Thermo-oxidative Aging Behavior Mechanism of High Viscosity Modified Asphalt

Yufei Feng

Shanghai Pudong Road and Bridge (Group) Co. Ltd., Shanghai, 201206, China

Abstract

By comparing SBS modified asphalt with PEN70 base asphalt, the thermo-oxidative aging behavior and mechanism of high viscosity modified asphalt were studied from multiple dimensions, including basic physical properties, rheological properties, and chemical composition. The results revealed that the thermal-oxidative aging process of high-viscosity modified asphalt involves three aspects: polymer degradation, destruction of phase structure, and oxidation of matrix asphalt. During long-term aging, the performance changes of high-viscosity modified asphalt are mainly due to the oxidation of matrix asphalt, and the addition of high-viscosity modifiers can inhibit the oxidation of matrix asphalt. High-viscosity modified asphalt has better anti-aging performance than 70# matrix asphalt and SBS modified asphalt. As the amount of high-viscosity modifier increases, the asphalt exhibits better anti-aging performance. With the increase in the amount of high-viscosity modifier, the anti-aging performance of high-viscosity modified asphalt further improves.

Keywords

SBS; PEN70; asphalt; high viscosity modifier; thermal oxidation; behavioral mechanism

高粘改性沥青的热氧老化行为机理研究

冯宇飞

上海浦东路桥（集团）有限公司，中国·上海 201206

摘　要

通过对比SBS改性沥青和PEN70基质沥青，从基本物理性能、流变性能、化学组成等多个维度对高粘改性沥青的热氧老化行为及机理进研究，结果发现高粘改性沥青的热氧老化过程聚合物降解、相结构的破坏和基质沥青氧化三个方面；在长期老化过程中，高粘改性沥青的性能变化主要是基质沥青氧，添加高粘改性剂可以抑制基质沥青的氧化；高粘改性沥青比70#基质沥青和SBS改性沥青具有更好的抗老化性能；随着高粘改剂用量增加，沥青具有更好的抗老化性能。随着高粘改剂用量增加，高粘改性沥青的抗老化性能进一步提高。

关键词

SBS；PEN70；沥青；高粘度改性剂；热氧化；行为机理

1 引言

对于基质沥青、SBS 改性沥青、环氧改性沥青等沥青的热氧老化行为 [1]，国内外已经形成了大量的成果，但是目前尚未有关于上海浦东路桥沥青材料有限公司自主研制的某高粘度改性剂A改性沥青的热氧老化及其行为机理研究。

因此，为了探索高粘度改性剂A改性沥青（以下简称“高粘改性沥青”）的热氧老化及其行为机理研究，课题组从基本物理性能、流变性能、化学组成、聚合物相态结构衰变等多维度，通过对比研究 SBS 改性沥青、PEN70 基质沥青与高粘度改性剂 A 改性沥青热氧老化情况。

【作者简介】冯宇飞（1979–），男，中国山东日照人，高级工程师，硕士，主要从事市政、水利水电等工程领域技术管理与工程管理。

2 试验材料和设计

2.1 试验材料

试验材料为 70# 基质沥青、SBS 改性沥青和不同掺量（8%、12%、16%）的高粘改性沥青。上海浦东路桥沥青材料有限公司研制和生产的高粘改性剂 A 及各种沥青的性能指标分别见表 1-1 和表 1-2。

表 1–1 高粘改性剂 A 的基本能指标要求

测试指标	单位	技术要求
灰分	%	≤0.5
硬度	A	≥50
300% 定伸应力	MPa	≥1.0
伸长率	%	≥800
熔体流动速率	g/10min	≥3.0
密度	g/cm3	0.95 ~ 1.02
气味	-	无刺激性气味

表 1–2 沥青的基本性能指标

沥青类型	测试指标	温度	测试结果
70# 基质沥青	延度 /cm	15° C	>100
	针入度 /0.1mm	25° C	74.6
	软化点 /℃	-	51.6
SBS 改性沥青	延度 /cm	5° C	63.5
	针入度 /0.1mm	25° C	54.5
	软化点 /℃	-	70.1
8% 高粘改性沥青	延度 /cm	5° C	64
	针入度 /0.1mm	25° C	47.2
	软化点 /℃	-	69.1
12% 高粘改性沥青	延度 /cm	5° C	52.8
	针入度 /0.1mm	25° C	39.9
	软化点 /℃	-	86.3
16% 高粘改性沥青	延度 /cm	5° C	55.7
	针入度 /0.1mm	25° C	36.8
	软化点 /℃	-	94.2

2.2 试验方案

试验方案如表 1-3 所列。

表 1–3 试验方案

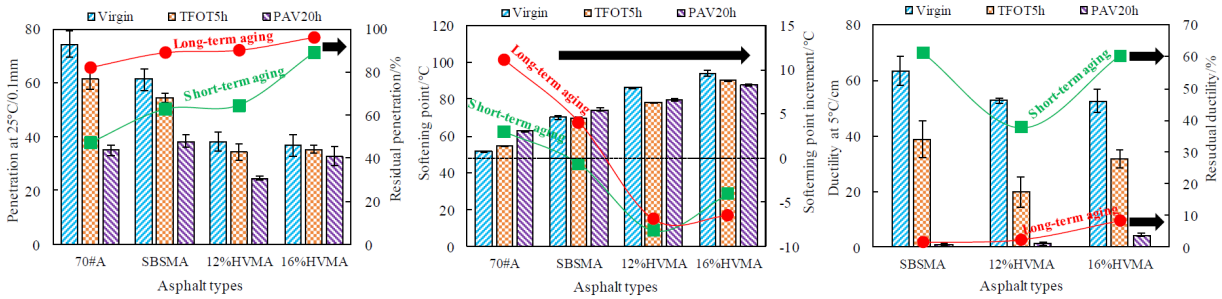
序号	试验类型
1	薄膜烘箱老化试验和压力容器老化试验
2	针入度、软化点延试验
3	旋转粘度试验
4	频率扫描试验
5	衰减全反射傅里叶红外光谱试验

3 热氧老化作用对高粘改性沥青基本物理性能的影响

前述四种沥青在热氧过程中的基本性能试验结果见图 1。随着热氧老化的进行，四种沥青的针入度均呈现逐渐减小变化趋势，其中高粘改性度明显小于 70# 基质沥青和 SBS 改性沥青，说明高粘改性沥青的稠度明显高于 70# 基质沥青和 SBS 改性沥青。残留针入度可以反映沥青的粘稠性对于热氧老化抵抗能。据图 1(a) 可知，残留针入度排序由大到小为：16%HVMA>12%HVMA>SBSMA>70#A，说明高粘改性沥青对于热氧老化作用的抵抗程度明显优 SBS 改性沥青和 70# 基质沥青，且随着高粘改性剂掺量的提高，高粘改性沥青抗老化能进一步增强。

从图 1(b) 可知，四种沥青的软化点变化规律存在着显著的差异。70#A 沥青的软化点逐渐增大，SBSMA 和 12%HVMA 的软化点先减小后增大，而 16%HVMA 的软化点一直减小。热氧老化过程中，70# 沥青和 SBS 改性沥青的软化点增量基本都大于 0，而高粘改性沥青的软化点增量明显小于 0。在聚合物改性沥青的热氧老化过程中，存在着聚合物降解、聚合物相态结构衰变和基质沥青老化三个过程。聚合物降解和聚合物相态结构衰变会导致聚合物改性沥青的软化点降低，而基质沥青老化会导致聚合物改性沥青软化点升高 [2]。在短期老化中，改性沥青的老化可能主要以聚合物空间网状结构的破坏和聚合物的降解为主，宏观表现为软化点的降低；而在长期老化中，改性沥青的老化可能主要以基质沥青的热氧老化为主，因此软化点会出现增加的现象。这个“两阶段老化过程”将在后续的微观试验中进一步证实。70# 沥青和 SBS 改性沥青的长期老化软化点增量 >0，而高粘改性沥青的长期老化软化点增量 <0，这说明增加高粘改性剂掺量可以提高沥青中基质沥的抗老化性能。

从图 1(c) 可知，在短期老化中高粘改性沥青的延度呈一定程减小；在长期老化中，高粘改性沥青的延度迅速减小。高粘改性沥青的延度在未老和短期下度小于SBS改性沥青，但在长期老化后的延度大于 SBS 改性沥青。这说明高粘改性沥青在短期老化下的低温柔韧小于 SBS 改性沥青，但在长期老化下的低温柔韧性大于 SBS 改性沥青。



（a）针入度　（b）软化点　（c）延度

图 1 不同热氧老化阶段下高粘改性沥青的基本物理性能

4 热氧老化作用对高粘改性沥青流变性能的影响

4.1 旋转粘度试验结果

由图 2 可知，随着温度的升高改性沥青的旋转粘度明显减小。三种由大到为：16%HVMA>12%HVMA>SBSMA。在 135° C 下，随着热氧老化的进行，基质沥青的旋转粘度逐渐增大；在 175° C 和 185° C 下，随着热氧老化的进行，SBS 改性沥青和高粘改的旋转度均呈现先减小后增大变化趋势。在短期老化过程中，三种改性沥青旋转均减小。在长期

老化过程中，基质沥青的自身严重吸氧是导致高粘改性旋转度增大的原因。

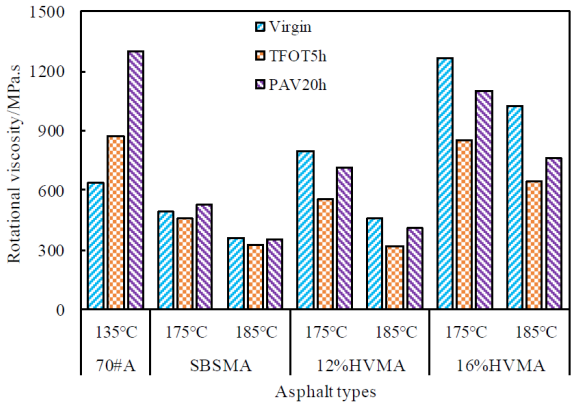


图 2 不同热氧老化阶段下高粘改性沥青的旋转粘度

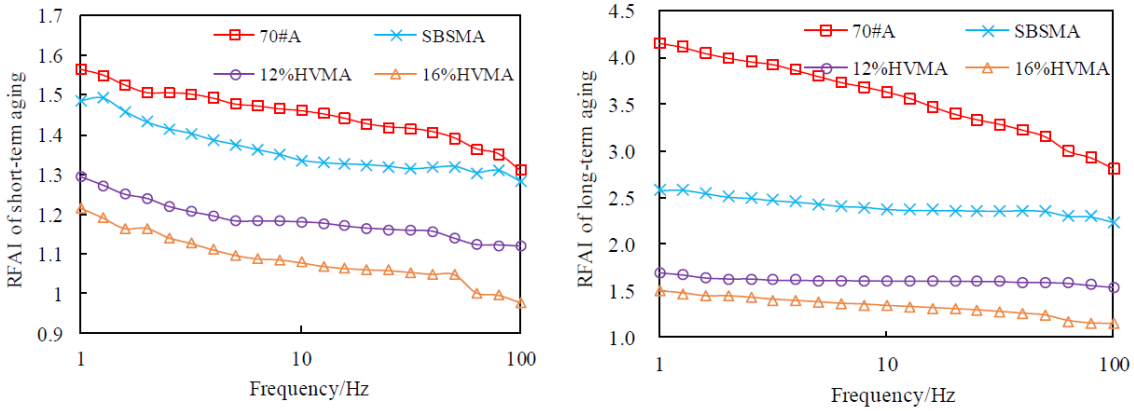
SBS 改性沥青和高粘改性沥青的 VAI 呈现典型的“两阶段”变化趋势，在短期老化中，VAI 逐渐减小，这主要与改性沥青中聚合物空间网状结构的破坏和聚合物自身降解有关；在长期老化中，VAI 逐渐增大，这主要与改性沥青中基质沥青自身严重的吸氧老化有关。在热氧老化过程中，高粘改性沥青的 VAI 小于 SBS 改性沥青，这说明高粘改性沥青的抗老化性能优于 SBS 改性沥青。

4.2 频率扫描试验结果

随着频率的增加，四种沥青的复数模量逐渐增大；70#A 的相位角减小较为明显，而 SBSMA、12%HVMA 和 16%HVMA 的相位角变化对于频率的敏感性较小。热氧老化作用会导致四种沥青的复数模量和相位角发生变化。对于 70#A 和 SBSMA 而言，热氧老化作用会导致其相位角的减小；对于高粘改性沥青而言，长期热氧老化作用会导致其相位角的减小，而短期热氧老化在低频时会使其相位角增大、在高频时会导致其相位角减小。无论在何种老化条件下，高粘改性沥青的复数模量均高于 SBS 改性沥青和 70# 基质沥青，相位角偏低，说明无论在老化前还是老化后，高粘改性沥青的硬度都高于 SBS 改性沥青和 70# 基质沥青。

4.3 车辙因子老化指数试验结果

由图 3 可以看出，在老化过程中，随着频率的增加，四种沥青的 RFAI 均逐渐减小，说明热氧老化作用对于沥青在低频下抗永久变形能力的影响大于在高频下的影响。同时，还可发现，高粘改性沥青和 SBS 改性沥青的 RFAI 对于频率的敏感性显著小于 70# 基质沥青。四种沥青的 RFAI 由大到小排序为：70#>SBSMA>12%HVMA>16%HVMA。这说明热氧老化作用对于高粘改性沥青的抗永久变形的影响显著小于 70# 基质沥青和 SBS 改性沥青，与基本物理试验和旋转粘度试验结果一致。



(a) 短期热氧老化　　(b) 长期热氧老化

图 3 四种沥青的车辙因子老化指数

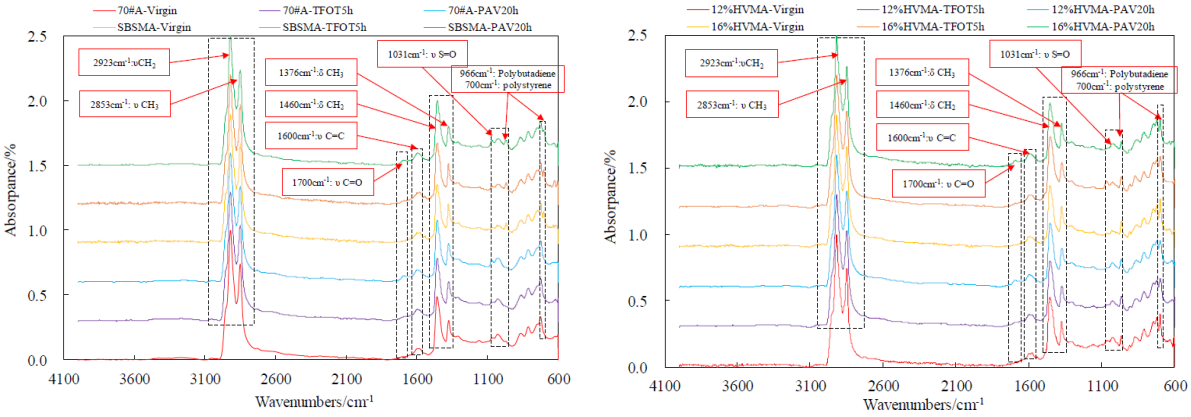
5 热氧老化作用对高粘改性沥青化学组成（FTIR）的影响

图 4（a）为不同热氧老化阶段下 70#A 和 SBSMA 的 FTIR 光谱图，图 4（b）为不同热氧老化阶段下高粘改性沥青的 FTIR 光谱图。四种沥青的主要吸收峰分布在 2923cm^{-1}(CH3 伸缩振动)，2853cm^{-1}(CH2 伸缩振动)，1700cm^{-1}(C=O 伸缩振动)，1600cm^{-1}(C=C 伸缩振动)，1460cm^{-1}(CH_2 弯曲振动),1376cm^{-1}(CH_3 弯曲振动)，1031cm^{-1}(S=O 伸缩振动)。此外，SBS 改性沥青和高粘改性沥青在 966cm^{-1} 和 700cm^{-1} 还存在着明显的吸收峰，这代表着 SBS 改性沥青和高粘改性沥青中的聚合物成分。

1700cm^{-1} 羰基的吸收峰面积可以较好的反应聚合物沥青中基质沥青的老化程度，966cm^{-1} 聚丁二烯的吸收峰面积可以较准确的反映聚合物沥青中聚合物分子的含量。在本研究中，上述两个吸收峰面积分别除以 600cm^{-1}~2000cm^{-1} 间吸收峰面积之和，以计算四种沥青的羰基指数（CI）和聚合物指数（PI），结果见图 5。

由图 5 可见，随着热氧老化的加剧，四种沥青的 CI 指数逐渐增大，这说明基质沥青的热氧老化逐渐加剧。CI 指数由大到小排序为：70#A>SBSMA>12%HVMA>16%HVMA，

这说明 70# 沥青的自身老化显著快于聚合物改性沥青中基质沥青的老化，高粘改性剂的掺加可以在一定程度上减缓其中基质沥青的自身吸氧老化。由图 5（b）可以看出，三种改性沥青的 PI 指数由大到小排序为：16%HVMA>12%HVMA>SBSMA，这主要与改性沥青中聚合物含量有关。随着热氧老化的加剧，三种改性沥青的 PI 指数逐渐减小，这说明改性沥青中发生了聚合物的降解 [3]。经过长期老化作用后，PI 仍可分布在 2.5%~5.5% 间，这说明虽然改性沥青中的聚合物网状结构发生降解，但降解后的聚合物小分子仍存在于沥青中。



(a) 70# 基质沥青和 SBS 改性沥青　　(b) 高粘改性沥青

图 4 不同老化阶段下 FTIR 试验结果（υ：伸缩振动，δ：弯曲振动）

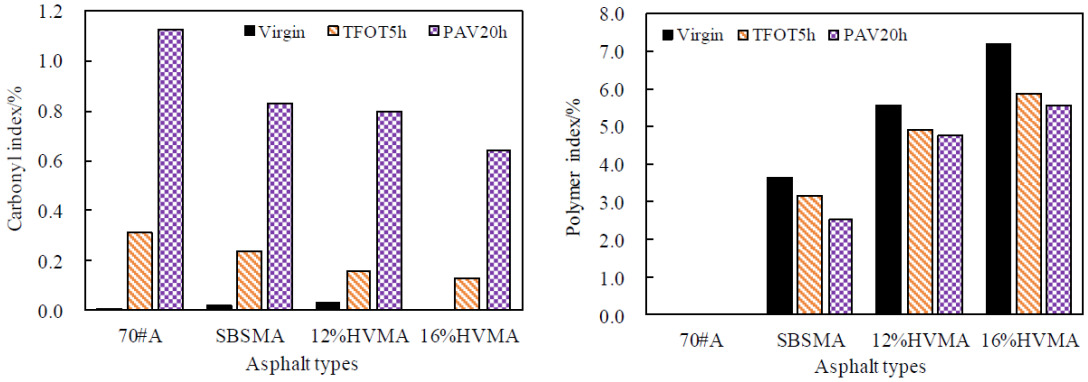


图 5 不同老化阶段下沥青的羰基指数和聚合物指数

6 结论

（1）高粘改性沥青的热氧老化过程包括三个：聚合物降解、相结构的破坏和基质沥青氧化。

（2）经过短期热老化后，由于聚合物的降解和相结构的破坏，高粘改性沥青的热稳定性、粘度和弹恢复降低。然而，在长期老化后，高粘改沥青表现出增加热稳定性、粘度和弹恢复。这表明在长期老化过程中改沥青 示出增加的热稳定性、粘度和弹恢复。这表明在长期老化过程中，高粘改性沥青的性能变化主要是基质沥青氧。

（3）FTIR 试验结果表明，热老化效应会导致聚合物的降解和沥青氧化。高粘改性沥青的羰基指数（CI）在短期热老化后没有明显增加，但长期热老化后迅速增加，表明基质沥青的氧化主要发生在长期老过程中。与 70# 基质沥青和 SBS 改性沥青相比，高粘在热老化过程中的羰基指数增长速度较慢，这表明添加高粘改性剂可以抑制基质沥青的氧化。

参考文献

[1] 张碧琴,赵高扬,李坚强,等.基质沥青老化过程中基本指标和组分变化的研究[J].筑路机械与施工机械化．2015 ,32 (01) ：62-65

[2] 贺华,陈海峰.热氧老化对SBS改性沥青技术性质的影响[J].黑龙江科技信息．2014 (05) ：199-200

[3] 丁志向.基于红外光谱的沥青老化程度快速检测方法[J].工程技术研究．2026 ,11 (03) ：125-127