

预溶胀交联型 SBS-D 改性沥青流变性能与微观结构研究

孙俊锋^{1,*}, 蓝海明², 那鹏², 董坤², 周策², 孙傲¹, 邵建文³

1. 东北林业大学, 土木与交通学院, 黑龙江 哈尔滨, 150040

2. 黑龙江省交通规划设计研究院集团有限公司, 黑龙江 哈尔滨, 150080

3. 鲁东大学, 水利土木学院, 山东 烟台, 264025

摘要: 为明确预溶胀、增容与有限交联对 SBS 改性沥青宽温域流变响应及表面微观结构的影响, 以 90# 基质沥青、常规 SBS 改性沥青、SBS/大豆油复合改性沥青和 SBS-D 改性沥青为对象, 开展动态剪切流变、重复蠕变恢复、弯曲梁流变、傅里叶变换红外光谱及原子力显微试验。结果表明, SBS-D 改性沥青的复数剪切模量与车辙因子温度敏感性较基质沥青分别降低 14.0% 和 13.8%, 较常规 SBS 改性沥青分别降低 9.3% 和 9.1%; 70 °C、0.1 kPa 条件下不可恢复蠕变柔量较常规 SBS 改性沥青降低 30.2%, 高应力下仍保持最低水平。SBS-D 改性沥青在低温下表现出较低的蠕变劲度和较高的蠕变速率。红外光谱表明体系形成少量硫化交联结构, 原子力显微二维形貌显示其蜂状结构增多、微区起伏增强。大豆油预溶胀促进 SBS 链段舒展, 石油树脂改善相间接触, 有限交联提高结构稳定性, 使 SBS-D 改性沥青兼具较好的高温抗变形能力和低温应力松弛能力。

关键词: SBS-D; 改性沥青; 流变性能; 多重应力蠕变恢复; 红外光谱; 原子力显微

Rheological Properties and Microstructure of Pre-swollen and Crosslinked SBS-D Modified Asphalt

Junfeng Sun^{1,*}, Haiming Lan², Peng Na², Kun Dong², Ce Zhou², Ao Sun¹, Jianwen Shao³

1. School of Civil Engineering and Transportation, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China

2. Heilongjiang Communications Planning and Design Institute Group Co., Ltd, Harbin 150080, China

3. School of Hydraulic and Civil Engineering, Ludong University, Yantai, 264025, China

Abstract: The effects of pre-swelling, compatibilization, and limited crosslinking on the wide-temperature rheological response and surface microstructure of SBS-modified asphalt were investigated. A 90-penetration-grade base asphalt, conventional SBS-modified asphalt, SBS/soybean-oil-modified asphalt, and SBS-D-modified asphalt were evaluated by dynamic shear rheology, multiple stress creep recovery, bending beam rheometry, Fourier-transform infrared spectroscopy, and atomic force microscopy. The temperature sensitivities of the complex shear modulus and rutting factor of SBS-D were 14.0% and 13.8% lower than those of the base asphalt and 9.3% and 9.1% lower than those of conventional SBS-modified asphalt, respectively. At 70 °C and 0.1 kPa, its non-recoverable creep compliance decreased by 30.2% relative to conventional SBS-modified asphalt and remained the lowest under high stress. SBS-D also exhibited lower creep stiffness and a higher creep rate at low temperatures. Infrared spectra indicated limited sulfur-related crosslinking, while two-dimensional atomic force microscopy showed denser bee-like structures and enhanced microdomain fluctuations. Pre-swelling promoted chain extension, petroleum resin improved interphase contact, and limited crosslinking stabilized the developed structure, thereby improving the balance between high-temperature deformation resistance and low-temperature stress relaxation.

Keywords: SBS-D; modified asphalt; rheological property; multiple stress creep recovery; FTIR; atomic force microscopy

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物（SBS）吸收沥青轻质组分后发生溶胀，并依靠苯乙烯硬段形成物理交联点、丁二烯软段提供弹性变形能力，从而改善沥青的高温抗变形和低温抗裂性能^[1]。SBS 与沥青的性能匹配受聚合物结构、掺量、基质沥青组成及加工条件影响；溶胀或分散不足时，聚合物富集相易发生局部团聚和迁移，限制结构发育^[2-3]。因此，评价 SBS 改性效果需同时考察宽温域流变响应及微观结构变化。

干法直投技术省去了改性沥青集中加工和高温储运环节，但有限拌和时间对改性剂的熔融、溶胀与分散提出了更高要求。SBS 的抗车辙贡献与其弹性网络及温度敏感性密切相关^[4]，硫化交联可提高结构稳定性，但交联度过高会增加体系刚度并削弱低温松弛能力^[5]。直投式 SBS 的改性效果还受到颗粒预处理和加工历程影响^[6]。

油类预溶胀可降低 SBS 链段运动阻力并促进结构展开^[7]；将生物油与硫磺复配，可兼顾溶胀增容和结构稳定^[8]。本文在有效 SBS 含量接近的条件下，对比基质沥青、常规 SBS 改性沥青、SBS/大豆油复合改性沥青和预溶胀交联型 SBS-D 改性沥青，采用动态剪切流变（DSR）、多重应力蠕变恢复（MSCR）和弯曲梁流变（BBR）试验评价高低温黏弹行为，并结合傅里叶变换红外光谱（FTIR）与原子力显微镜（AFM）分析其微观结构。

1 材料与方法

1.1 原材料与试样制备

基质沥青采用 90#道路石油沥青，25 °C 针入度、软化点、15 °C 延度和 60 °C 动力黏度分别为 91（0.1 mm）、47.6 °C、117 cm 和 183 Pa·s。SBS-D 由 SBS、大豆油、石油树脂、硫磺和抗氧剂 1010 组成，质量分数依次为 61%、19%、9%、6%和 5%。制备时先使大豆油与石油树脂包覆并渗入 SBS 颗粒，经密炼塑化后加入硫磺，再通过双螺杆挤出和造粒形成 SBS-D 颗粒。

试样分组见表 1。常规 SBS 体系和 SBS/大豆油体系剪切 45 min 后恒温溶胀；SBS-D 加入熔融基质沥青后，以 5000 r/min 剪切 20 min，温度控制为 180~190 °C，剪切完成后立即制样。三类改性体系的有效 SBS 含量控制在 3.7%~4.0%，以减小聚合物实际含量差异对比较结果的影响。

表 1 沥青试样组成与编号

Table 1 Composition and designation of asphalt binders			
编号	沥青类型	总掺量/%	有效 SBS/%
A0	基质沥青	0	0
A1	SBS 改性沥青	4	4.0
A2	SBS/大豆油改性沥青	5	约 3.8
A3	SBS-D 改性沥青	6	约 3.7

1.2 流变性能试验

DSR 温度扫描采用 25 mm 平行板，板间距 1 mm，角频率 10 rad/s，测试温度为 46~82 °C，间隔 6 °C，获得复数剪切模量 G^* 、相位角 δ 和车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 。MSCR 试验温度为 58、64 和 70 °C，分别施加 0.1 和 3.2 kPa 应力，每个循环包括 1 s 加载和 9 s 恢复，以不可恢复蠕变柔量 J_{ir} 及蠕变恢复率 R 评价变形累积和弹性恢复。BBR 试验温度为-6、-12 和-18 °C，测试 60 s 时的蠕变劲度 S 和蠕变速率 m 。试验方法参照 JTG 3410-2025^[10]。

1.3 微观结构表征

FTIR 测试波数范围为 4000~500 cm^{-1} ，通过特征吸收峰识别 SBS 链段及硫化交联相关结构。

AFM 试样采用热滴法制备，在相同扫描尺度和成像条件下获取四类沥青的二维高度图，比较峰状结构、凸起区域与沟槽等表面微区形貌。

2 结果与讨论

2.1 温度扫描及温度敏感性

不同沥青的温度扫描结果见图 1。温度由 46 °C 升高至 82 °C 时，各试样 G^* 和 $G^*/\sin\delta$ 持续降低， δ 逐渐增大，表明升温使沥青由弹性主导逐步转向黏性流动。基质沥青的 G^* 和车辙因子最低、 δ 最高；三类改性沥青均表现出更强的高温结构支撑。SBS-D 在各温度下保持最高的 G^* 和 $G^*/\sin\delta$ 以及最低的 δ ，总体排序为 $A3>A2>A1>A0$ 。大豆油辅助溶胀使 A2 略优于常规 SBS 体系，SBS-D 中的增容与有限交联进一步提高了体系对剪切变形的约束。

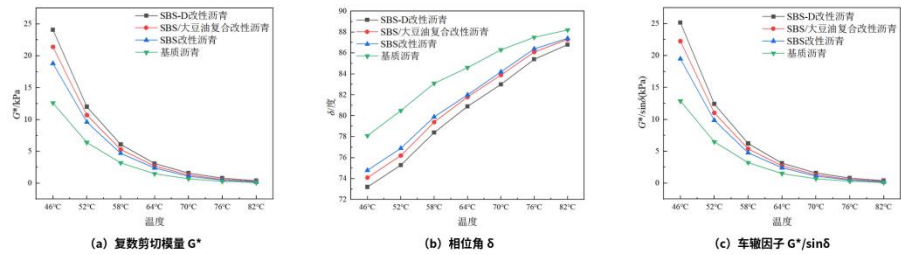


图 1 不同沥青的温度扫描结果

Fig. 1 Temperature-sweep results of different asphalt binders

采用 $\lg G^*=K_1T+B_1$ 和 $\lg (G^*/\sin\delta)=K_2T+B_2$ 拟合温度响应，结果见表 2。各拟合决定系数均不低于 0.995。A3 的 $|K_1|$ 和 $|K_2|$ 较 A0 分别降低 14.0% 和 13.8%，较 A1 分别降低 9.3% 和 9.1%，表明 SBS-D 不仅提高了高温流变参数水平，而且减缓了其随温度升高的衰减。A2 的斜率绝对值小于 A1，说明大豆油预溶胀有利于改善 SBS 链段的分散与运动协调性。

表 2 不同沥青的温度敏感性拟合参数

Table 2 Temperature-sensitivity fitting parameters of different asphalt binders

编号	$ K_1 $	R^2	$ K_2 $	R^2
A0	0.057	0.995	0.058	0.995
A1	0.054	0.996	0.055	0.996
A2	0.052	0.998	0.052	0.998
A3	0.049	0.998	0.050	0.998

2.2 多重应力蠕变恢复性能

图 2 表明， J_{nr} 随温度和应力水平升高而增大， R 则持续降低。基质沥青在 70 °C 和 3.2 kPa 条件下基本失去恢复能力，说明高温高应力显著放大黏性变形。SBS 改性后 J_{nr} 明显下降、 R 显著提高；大豆油复合体系进一步改善恢复性能，表明较充分的溶胀有利于聚合物链段在卸载后的回缩。A3 在各温度和应力水平下均具有最低 J_{nr} 和最高 R 。70 °C 时，其 $J_{nr,0.1}$ 和 $J_{nr,3.2}$ 分别为 1.295 和 4.368 kPa^{-1} ，其中 $J_{nr,0.1}$ 较 A1 降低 30.2%。58 °C 时，A3 的 $R_{0.1}$ 和 $R_{3.2}$ 分别为 41.63% 和 26.52%；温度升至 70 °C 后仍保持 14.98% 和 8.57%。预溶胀使 SBS 链段更充分展开，增容组分与交联点提高结构稳定性，使材料在高应力作用下仍能限制不可恢复变形。

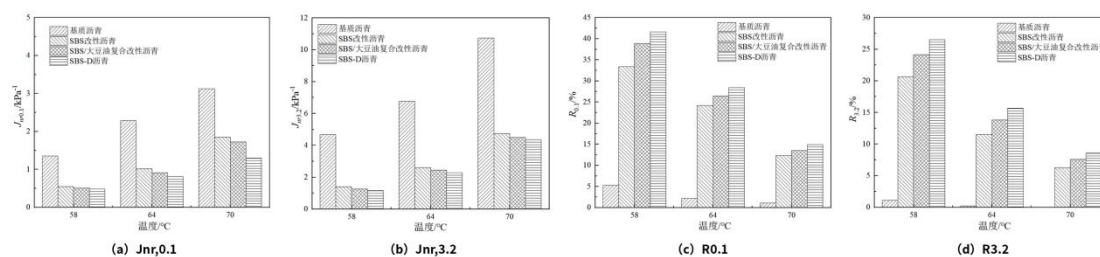


图2 不同沥青的MSCR试验结果

Fig. 2 MSCR test results of different asphalt binders

2.3 低温流变性能

BBR 结果见图3。试验温度由-6℃降低至-18℃时,各试样 S 增大、 m 减小,表明低温使体系刚性增强且应力松弛能力下降。A0在各温度下具有最高 S 和最低 m 。SBS的引入降低了蠕变劲度并提高蠕变速率,A2和A3的改善更加明显;A3在三个温度点均表现为最低 S 和最高 m ,说明其低温柔性与应力松弛能力较好。大豆油小分子可进入SBS链段间隙,降低链段运动阻力,并缓解单纯提高聚合物结构强度带来的低温刚化。A2虽表现出较好的低温响应,但油类软化会削弱高温结构稳定性;A3中石油树脂改善相间接触,少量硫化交联稳定已展开结构,使高温抗变形能力和低温松弛能力保持较好的协调。

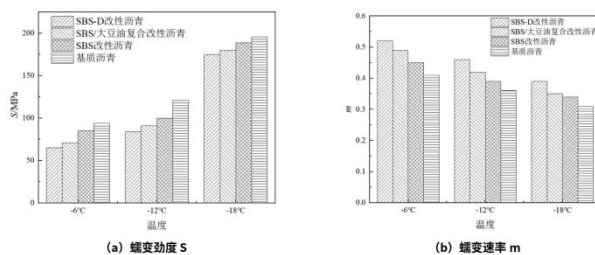


图3 不同沥青的BBR试验结果

Fig. 3 BBR test results of different asphalt binders

2.4 FTIR 分析

不同沥青的FTIR光谱见图4。A0在2920、2852、1458和1379 cm^{-1} 附近出现脂肪族链段的典型吸收峰,1598 cm^{-1} 附近对应芳香环C=C伸缩振动。A1在966和699 cm^{-1} 附近出现SBS聚丁二烯及苯乙烯链段特征峰,未观察到明显的新反应峰,说明常规SBS改性主要表现为物理共混和溶胀。A2的主要峰位与A1基本一致,表明大豆油以溶胀和增容作用为主。A3除保留SBS特征峰外,在642和575 cm^{-1} 附近出现可归属于C-S与S-S振动的吸收峰,同时966 cm^{-1} 附近峰值有所降低。这些变化与部分丁二烯双键参与硫化交联相一致,表明SBS-D在物理溶胀基础上形成少量化学交联点。上述特征峰变化表明,A3中形成了有限的硫化交联结构,与其较高的弹性恢复率和较低的温度敏感性相对应。

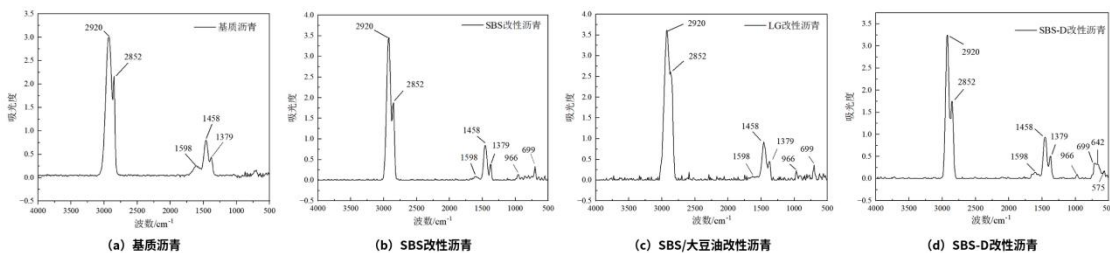


图4 不同沥青的FTIR光谱

Fig. 4 FTIR spectra of different asphalt binders

2.5 AFM 形貌分析

不同沥青的 AFM 二维形貌见图 5。A0 表面可观察到分散的蜂状结构, 凸起区域尺度不一, 反映基质沥青不同组分在冷却过程中的迁移与微区分布差异。A1 中的蜂状结构数量增加, 局部凸起和沟槽更为清晰, 说明 SBS 溶胀和链段缠结改变了表面相区形貌。A2 的蜂状结构进一步增多且分布趋于均匀, 表明大豆油促进 SBS 链段舒展后, 沥青组分与改性组分的迁移和重排更加充分。A3 表面蜂状凸起更为丰富, 局部纹理与沟槽边界较清晰, 微区起伏特征较 A1 和 A2 更明显。该形貌说明预溶胀、增容与有限交联改变了 SBS-D 体系的组分迁移和表面相区分布。AFM 二维形貌反映了不同改性体系的表面微区分布差异^[9]; 结合 FTIR 及流变结果, SBS-D 经预溶胀、增容和有限交联后形成了较稳定的微区结构。

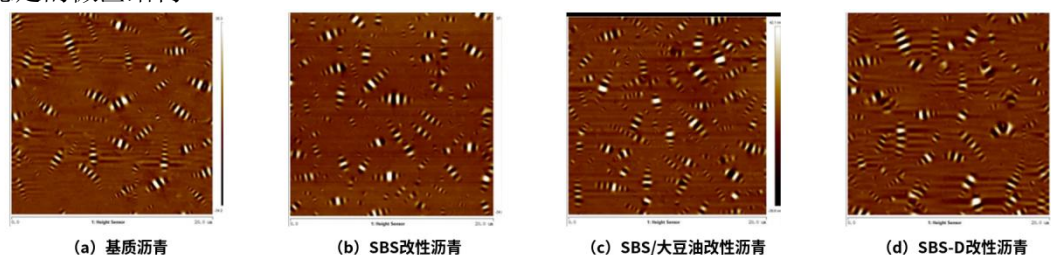


图 5 不同沥青的 AFM 二维形貌

Fig. 5 Two-dimensional AFM morphologies of different asphalt binders

3 结论

(1) SBS-D 改性沥青在 46~82 °C 范围内具有较高的 G^* 和 $G^*/\sin\delta$ 以及较低的 δ , 其 G^* 和 $G^*/\sin\delta$ 温度敏感性较基质沥青分别降低 14.0% 和 13.8%, 较常规 SBS 改性沥青分别降低 9.3% 和 9.1%;

(2) SBS-D 在 MSCR 试验中表现出较低的 J_{nr} 和较高的 R , 70 °C、0.1 kPa 条件下 J_{nr} 较常规 SBS 改性沥青降低 30.2%; BBR 试验中其 S 最低、 m 最高, 表明该体系兼具较好的高温抗永久变形能力和低温应力松弛能力;

(3) FTIR 结果表明 SBS-D 体系形成少量硫化交联结构; AFM 二维形貌显示其蜂状凸起增多、微区起伏增强。预溶胀促进链段展开, 增容改善相间接触, 有限交联提高结构稳定性, 共同形成了流变性能差异。

参考文献

- [1] Airey G D. Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens[J]. Fuel, 2003, 82(14): 1709-1719.
- [2] Zhu J, Birgisson B, Kringos N. Polymer modification of bitumen: Advances and challenges[J]. European Polymer Journal, 2014, 54: 18-38.
- [3] Polacco G, Filippi S, Merusi F, et al. A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2015, 224: 72-112.
- [4] Li Y, Hao P, Zhao C, et al. Anti-rutting performance evaluation of modified asphalt binders: A review[J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2021, 8(3): 339-355.
- [5] Dong F, Yang P, Yu X, et al. Morphology, chemical reaction mechanism, and cross-linking degree of asphalt binder modified by SBS block copolymer[J]. Construction and Building Materials, 2023, 378: 131204.
- [6] Zhang W, Yu X, Wu D, et al. Evaluation method of modification effect of direct-to-plant SBS modifier on asphalt[J]. Construction and Building Materials, 2024, 419: 135569.
- [7] Luo H, Zheng C, Yang X, et al. Development of technology to accelerate SBS-modified asphalts swelling in dry modification mode[J]. Construction and Building Materials, 2022, 314: 125703.
- [8] Luo H, Zheng C, Liu B, et al. Study on SBS modifier of bio-oil/sulfur compound under dry modification mode[J]. Construction and Building Materials, 2022, 326: 127059.

- [9] Su M, Zhou J, Lu J, et al. Using molecular dynamics and experiments to investigate the morphology and micro-structure of SBS modified asphalt binder[J]. Materials Today Communications, 2022, 30: 103082.
- [10] 交通运输部. 公路工程沥青及沥青混合料试验规程: JTG 3410-2025[S]. 北京: 人民交通出版社, 2025.

基金项目: 黑龙江省交通运输厅科技项目 (HLK2025B003); 黑龙江省交通运输厅科技项目: 黑龙江省高等级公路沥青路面典型结构与长期性能研究 (HJK2020A010); 黑龙江省交通运输厅科技项目: 旧沥青混合料用于寒区路面厂拌水泥稳定冷再生基层的研究 (HJK2019B017)。

^{1,*}第1作者&通讯作者简介: 孙俊锋 (1998-), 男, 博士研究生, 研究方向: 沥青路面结构与材料。
E-mail: junfeng6716@126.com。