

SBS-g-CaCO₃ 的制备及其改性沥青性能

甘 旺¹, 初国斌², 孙华东^{1*}, 康杰分³, 庞来学¹, 丁永玲^{1*}

(1. 山东交通学院 交通土建工程学院, 山东 济南 250357; 2. 烟台市城市排水服务中心, 山东 烟台 264000; 3. 中建材苏州防水研究院有限公司, 江苏 苏州 215004)

摘要: 为改善纳米 CaCO₃ 与有机基体的相容性及分散性, 增强苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SBS) 和纳米 CaCO₃ 在改性沥青中的应用, 对纳米 CaCO₃ 进行氨基化改性制备了 CaCO₃-NH₂, 对 SBS 进行环氧化处理制备了 ESBS; 然后, 将 CaCO₃-NH₂ 与 ESBS 进行共价接枝, 制备了有机-无机杂化交联结构的 SBS 接枝纳米 CaCO₃ (SBS-g-CaCO₃)。以接枝率、接触角和溶胀指数为关键指标, 采用正交实验优化了 SBS-g-CaCO₃ 的制备条件。通过 FTIR、XPS、SEM、TGA、荧光显微镜对 SBS-g-CaCO₃ 进行了表征和测试。将 SBS-g-CaCO₃ 用于改性沥青, 对其性能进行了测试。结果表明, 得到的最优反应条件为 $n(\text{环氧基}) : n(\text{氨基}) = 1 : 1$ 、反应温度 70 °C、反应时间 210 min、NaOH (浓度 0.25 mol/L) 水溶液掺量 1 mL, 其中, $n(\text{环氧基}) : n(\text{氨基})$ 对关键指标的影响最大。与 ESBS 相比, SBS-g-CaCO₃ 具有更好的热稳定性, 接枝率最高可达 49.5%。纳米 CaCO₃ 颗粒在 SBS 中呈均匀分散状态并与 SBS 形成交联互穿网状结构; SBS-g-CaCO₃ 改性沥青的存储稳定性明显提升, 48 h 软化点差为 0.5 °C。

关键词: 纳米碳酸钙; SBS 嵌段共聚物; 功能化; 接枝; 改性沥青; 功能材料

中图分类号: TB332; O414 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 09-1976-10

Preparation of SBS-g-CaCO₃ and properties of modified asphalt

GAN Wang¹, CHU Guobin², SUN Huadong^{1*}, KANG Jiefen³,
PANG Laixue¹, DING Yongling^{1*}

(1. School of Communications and Civil Engineering, Shandong Jiaotong University, Jinan 250357, Shandong, China; 2. Yantai Urban Drainage Service Center, Yantai 264000, Shandong, China; 3. China National Building Materials Suzhou Waterproofing Research Institute Co., Ltd., Suzhou 215004, Jiangsu, China)

Abstract: In order to improve the compatibility and dispersion of nano-CaCO₃ with organic matrix, and promote the application of styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS) and nano-CaCO₃ in modified asphalt, CaCO₃-NH₂ was prepared from amination of nano-CaCO₃, while ESBS was obtained from epoxidation of SBS. SBS grafted nano-CaCO₃ (SBS-g-CaCO₃) with organic-inorganic hybrid cross-linked structure was then synthesized from covalent grafting between CaCO₃-NH₂ and ESBS. With grafting ratio, contact angle and swelling index as key indicators, the preparation conditions of SBS-g-CaCO₃ were optimized by orthogonal experiments. The SBS-g-CaCO₃ obtained were characterized by FTIR, XPS, SEM, TGA as well as fluorescence microscopy, and used in modified asphalt, with its property analyzed. The results showed that the optimal reaction conditions were obtained as follows: $n(\text{epoxy}) : n(\text{amino}) = 1 : 1$, reaction temperature 70 °C, reaction time 210 min, and NaOH aqueous solution (0.25 mol/L) doping dosage 1 mL, among which $n(\text{epoxy}) : n(\text{amino})$ had the greatest influence on the key indexes. Compared with ESBS, SBS-g-CaCO₃ exhibited better thermal stability, with the grafting rate reaching up to 49.5%. Nano-CaCO₃ particles were uniformly

收稿日期: 2024-09-20; 定用日期: 2024-11-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240719

基金项目: 山东省高等学校“青创科技支持计划”项目 (2021KJ084); 山东省交通科技发展计划项目 (2023B89, 2022B101); 山东省科技型中小企业创新能力提升工程项目 (2022TSGC2056)

作者简介: 甘 旺 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 18161131681@qq.com. 联系人: 孙华东 (1984—), 男, 副教授, E-mail: 204113@sdjtu.edu.cn; 丁永玲 (1987—), 女, 副教授, E-mail: 204130@sdjtu.edu.cn。

dispersed in SBS and formed cross-linked interpenetrating network structure with SBS. The storage stability of SBS-g-CaCO₃ modified asphalt was significantly improved, with the softening point difference at 48 h of 0.5 °C.

Key words: nano calcium carbonate; SBS block copolymers; functionalization; grafting; modified asphalt; functional materials

目前,苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)改性沥青是沥青路面应用广泛的一种聚合物改性沥青^[1],其路面占用率为聚合物改性沥青市场的80%以上。SBS改性沥青体系本质上具有热力学不相容性,高温下SBS颗粒会上浮集聚于沥青上部,易与沥青相分离(离析),仍无法避免存储、运输过程中由于稳定性不足而导致的性能衰减,最终造成沥青路面的耐久性降低^[2]。众多研究^[3-4]表明,对SBS进行功能化改性,提高SBS的极性,减少其分子链上的双键,从而提高SBS的耐候性、分子极性、表面黏附力等,是提高SBS功能性及改性沥青稳定性的有效方法。在众多功能化改性剂中,纳米材料作为沥青改性剂或增强体,在道路建设中得到了广泛应用^[5-6]。

纳米CaCO₃是一种无机化工材料,也是目前生产和使用量较大的功能填料之一,近年来受到各行业的广泛关注^[7]。纳米CaCO₃粒径小、比表面积大,如果作为SBS改性沥青的填料,难以在沥青中均匀分散,且与沥青相容稳定性较差,易发生团聚,严重影响对SBS改性沥青性能的提升效果。目前,虽然已有大量关于表面改性纳米CaCO₃复合材料的研究报告^[8-9],但鲜有通过共价接枝改性方法,在刚性CaCO₃表面接枝柔性大分子SBS形成复合材料的系统性研究。与普通的单组份机械共混不同,表面接枝改性是利用CaCO₃粉体颗粒的表面基团与具有可反应极性的SBS产生化学键合,精准控制接枝的相对分子质量(简称分子量)和接枝密度,实现纳米粉体表面与不同极性SBS支链或基团的有效连接^[10]。

本文拟对纳米CaCO₃进行氨基化改性制备CaCO₃-NH₂,对SBS进行环氧化处理制备环氧化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(ESBS),然后将CaCO₃-NH₂与ESBS进行共价接枝,制备SBS接枝纳米CaCO₃(SBS-g-CaCO₃),并通过多种测试与表征探讨两者接枝的影响因素,考察其对沥青稳定性的影响。以期设计制备均匀分散且具有稳定结构的聚合物基纳米复合材料,并实现其功能化应用提供理论指导。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

SBS(线型30/70嵌段比),岳阳巴陵石化有限公司;70#基质沥青,韩国双龙石油化工有限公司。

环己烷、甲酸、聚乙二醇(PEG-400)、过氧化

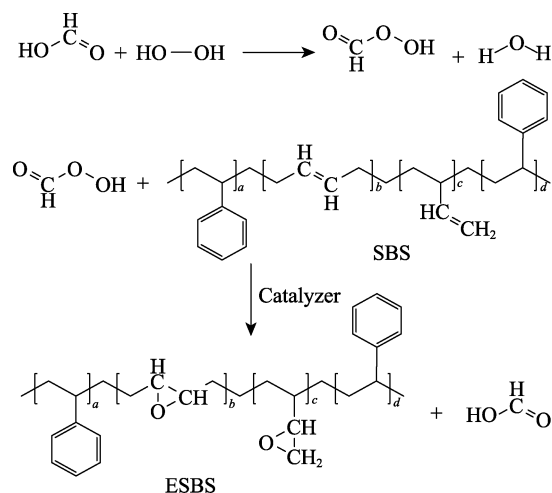
氢(质量分数30%)、无水乙醇、3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES),分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;纳米CaCO₃(nano-CaCO₃,粒径40~60 nm),江西拓邦新材料科技有限公司。

Pyris1 TGA型热重分析仪(TGA),美国PerkinElmer公司;MAIA3 LMH型扫描电子显微镜(SEM),捷克Tescan公司;TENSOR 27型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国Bruker公司;SL200C型动静接触角测定仪,美国KINO Scientific Instrument公司;1007745Jena型荧光显微镜,德国Carl Zeiss公司;SZR-5型针入度试验仪、LYY-7A型延度试验仪,北京航天科宇测试仪器有限公司;SLR-D型软化点试验仪,江苏沐阳新辰公路仪器有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 ESBS制备

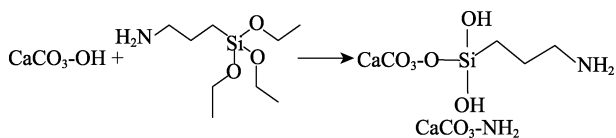
参考文献[11]方法制备ESBS,首先,将11.00 g的SBS加入装有100 mL环己烷的三颈烧瓶中,加热搅拌至SBS全溶。然后,加入1.10 g甲酸、0.11 g的PEG-400和4.9 mL过氧化氢,于70 °C恒温油浴中反应150 min。反应完毕后,自然冷却至室温,经无水乙醇沉降、洗涤,在70 °C下干燥24 h,得到10.00 g透明胶状的ESBS^[11]。其反应式如下所示。



1.2.2 CaCO₃-NH₂制备

参考文献[12]方法制备CaCO₃-NH₂。首先,称取5.0 g纳米CaCO₃,将其加到装有200 mL无水乙醇的烧瓶中,在200 W的功率下超声分散30 min。然后,将15 mL APTES加入上述体系中,于80 °C搅拌反应8 h。反应结束后,自然冷却至室温,抽

滤, 经无水乙醇超声清洗, 抽滤、在 70 °C 下干燥 24 h, 得到 4.5 g 白色粉末状 $\text{CaCO}_3\text{-NH}_2$ 。其反应式如下所示。



1.2.3 SBS-g- CaCO_3 制备

将 3 g 的 ESBS (环氧值为 2.016 mmol/g) 加入到装有 50 mL 环己烷的烧瓶中, 升至一定温度 (65~75 °C), 加热至全溶, 加入一定量催化剂 (浓度为 0.25 mol/L 的 NaOH 水溶液, 添加量 1~3 mL) 和 $\text{CaCO}_3\text{-NH}_2$ (氨基含量为 18.015 mmol/g, 掺量分别为 0.336、0.673 和 1.009 g), 以恒温搅拌反应一

定时间 (150~210 min) 后, 冷却至室温, 经无水乙醇沉降、洗涤、在 70 °C 下干燥 24 h, 得到乳白色胶状的 SBS-g-CaCO_3 , 其反应式如下所示。 SBS-g-CaCO_3 的制备过程示意图如图 1 所示。

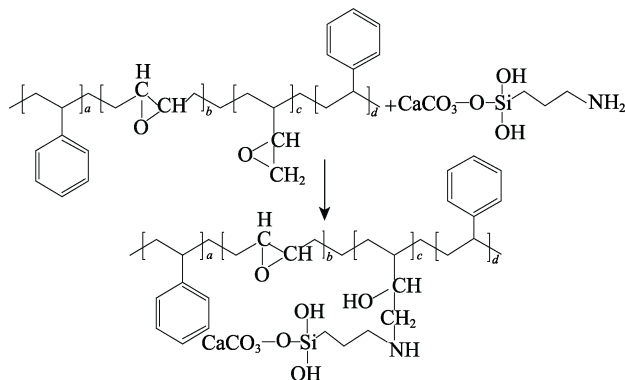


图 1 SBS-g-CaCO_3 的制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation flow of SBS-g-CaCO_3

1.2.4 SBS-g-CaCO_3 改性沥青制备

将基质沥青加热至 140 °C 的熔融状态后, 再加入添加量 (以基质沥青质量为基准, 下同) 为 6% 的 SBS-g-CaCO_3 , 升温至 185 °C, 保持转速 4000 r/min 剪切 90 min, 然后在 170 °C、500 r/min 下恒温匀速搅拌 1 h, 促进改性剂在沥青中进一步扩散, 充分溶胀, 同时使改性剂在沥青中分散更均匀, 最终形成性能稳定的改性沥青, 即得 SBS-g-CaCO_3 改性沥青。

采用机械共混方式制备 4 种改性沥青作为对照样品, 其中, ESBS 和 $\text{CaCO}_3\text{-NH}_2$ 添加量分别为 5.4% 和 0.6% 的改性沥青记为机械共混 A; ESBS 和 $\text{CaCO}_3\text{-NH}_2$ 添加量分别为 5.0% 和 1.0% 的改性沥青记为机械共混 B; ESBS 和 $\text{CaCO}_3\text{-NH}_2$ 添加量分别为 4.0% 和 2.0% 的改性沥青记为机械共混 C; ESBS 和 $\text{CaCO}_3\text{-NH}_2$ 添加量分别为 3.0% 和 3.0% 的改性沥青记为机械共混 D。

1.3 表征与测试

1.3.1 表征

FTIR 测试: 将适量 SBS、ESBS 和 SBS-g-CaCO_3 样品溶于环己烷中, 取少量滴在已经压好的 KBr 片

上, CaCO_3 和 $\text{CaCO}_3\text{-NH}_2$ 则是分别与 KBr 一起研磨、干燥后进行压片。样品测试前放入 80 °C 真空烘箱中干燥 2 h, 扫描范围为 500~4000 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描 32 次。

接触角测试: 将 SBS-g-CaCO_3 按质量比 1:5 溶解在环己烷中, 均匀地涂抹于载玻片表面, 待溶剂挥发完全后进行接触角测试。TGA 测试: 氮气气氛, 升温速率 10 °C/min, 测试温度范围 25~800 °C。荧光显微镜测试: 将 SBS-g-CaCO_3 按质量比 1:5 溶于环己烷后滴加在载玻片表面, 盖上盖玻片制得荧光镜片试样, 待溶剂挥发后置于荧光显微镜下进行图像观察。SEM 测试: 样品喷金, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA , 电子加速电压 5.0 kV。

1.3.2 基团含量测定

根据 GB/T 4612—2008《塑料 环氧化合物 环氧当量的测定》方法, 测定 ESBS 的环氧基含量。

称取 0.03 g $\text{CaCO}_3\text{-NH}_2$ 浸泡在 10 mL 浓度 0.1 mol/L 的盐酸中 3 h 后过滤, 经去离子水反复冲洗, 收集滤液, 加入酚酞指示剂, 用浓度 0.1 mol/L 的 NaOH 标准溶液滴定至溶液变红且 30 s 不褪色^[13], 依

据式 (1) 计算 CaCO₃-NH₂ 的氨基含量 (mmol/g)。

$$\text{氨基含量} = (c_1V_1 - c_2V_2)/m \quad (1)$$

式中: c_1 、 c_2 分别为盐酸和 NaOH 溶液的浓度, 0.1 mol/L; V_1 和 V_2 分别为盐酸和 NaOH 溶液的体积, L; m 为 CaCO₃-NH₂ 的质量, g。

1.3.3 交联密度测定

交联密度的增加会导致材料的耐溶剂性提高, 溶胀指数减小, 通常采用溶胀指数表征交联密度。将 0.05 g 的 SBS-g-CaCO₃ 加入到装有 50 mL 甲苯的烧杯中, 在 30 °C 水浴锅中溶胀 4 h, 取出样品用滤纸去除样品表面的残留溶剂, 称重 3 次, 取算数平均值作为称量结果^[14]。依据式 (2) 计算溶胀指数 (SI)。

$$SI = (m_2 - m_0)/m_1 \quad (2)$$

式中: m_1 为 SBS-g-CaCO₃ 的质量, 0.05 g; m_0 为称量瓶的质量, g; m_2 为溶胀后的 SBS-g-CaCO₃ 和称量瓶的总质量, g。

1.3.4 接枝率测定

根据式 (3) 计算 CaCO₃-NH₂ 表面 ESBS 的接枝率 (GP)。

$$GP = \Delta m_1 - \Delta m_2 \quad (3)$$

式中: Δm_1 和 Δm_2 分别为 TGA 测试中, SBS-g-CaCO₃ 和 CaCO₃-NH₂ 在 460 和 760 °C 的热失重率, %。

1.3.5 改性沥青性能测试

根据 JTG E20—2011 《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》分别测定沥青的三大指标 (软化点、针入度和延度) 及离析程度。48 h 离析软化点差是经过离析实验 (参考 JTG 84E20—2011 中的 T0661—2011) 后的顶部样品软化点与底部样品软化点的差值 (要求 ≤ 2.5 °C)。差值越小, 表明改性沥青在储存过程中的稳定性越好, 不容易出现离析现象; 差值越大, 表明改性沥青的储存稳定性越差。

1.4 正交实验设计

采用 L₉(3⁴) 正交表进行实验, 选取 n (环氧基): n (氨基) (即 ESBS 中环氧基与 CaCO₃-NH₂ 中氨基的物质的量比)、反应温度、反应时间和 NaOH 溶液掺量为考察指标, 分别用 A、B、C、D 表示 (表 1), 选择接枝率、接触角和溶胀指数作为实验结果的评定指标。

表 1 正交实验因素水平表
Table 1 Orthogonal experimental factor and level

编号	因素			
	A n (环氧基): n (氨基)	B 反应温度/ °C	C 反应时间/min	D NaOH 溶液掺量 /mL
1	1 : 1	65	150	1
2	1 : 2	70	180	2
3	1 : 3	75	210	3

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果与分析

表 2 为正交实验结果。经测定, ESBS 的环氧值为 2.016 mmol/g, CaCO₃-NH₂ 的氨基含量为 18.015 mmol/g。

表 2 正交实验结果
Table 2 Orthogonal experimental results

编号	因素				指标			
	A	B	C	D	接枝率/%	接触角/(°)	溶胀指数	
1	1	1	1	1	47.1	90.3	3.6	
2	1	2	2	2	46.3	91.0	3.4	
3	1	3	3	3	43.8	90.0	3.5	
4	2	1	3	3	36.1	87.4	3.2	
5	2	2	2	1	41.1	88.6	3.0	
6	2	3	1	2	38.3	86.2	3.3	
7	3	1	2	2	28.8	84.9	3.4	
8	3	2	1	3	34.0	85.7	3.3	
9	3	3	3	1	39.3	84.3	3.1	
接枝率/%								
k_1					45.7	37.3	39.8	42.5
k_2					38.5	40.5	37.9	37.8
k_3					34.0	40.5	40.6	38.0
R					11.7	3.2	2.7	4.7
接触角/(°)								
k_1					90.4	87.5	87.4	87.7
k_2					87.4	88.5	87.8	87.4
k_3					84.9	86.9	87.6	87.7
R					5.5	1.6	0.4	0.3
溶胀指数								
k_1					3.5	3.4	3.4	3.2
k_2					3.2	3.2	3.3	3.4
k_3					3.3	3.3	3.2	3.3
R					0.3	0.2	0.2	0.2

从表 2 可以看出, 结合各因素水平的极差分析, 综合得出各因素对 3 个指标影响的主次顺序为 $A > B > C > D$, 其中以接枝率为指标的各因素最优组合为 $A_1B_2C_3D_1$ 或 $A_1B_3C_3D_1$; 以接触角为指标的各因素最优组合为 $A_1B_2C_2D_3$ (D_1 和 D_3 准确计算结果分别为 87.7100 和 87.7133, 故选择 D_3); 以溶胀指数为指标的各因素最优组合为 $A_2B_2C_3D_1$ 。

为了确保 CaCO₃ 与不同基体间有较好的相容性、润湿性、加工流动性及分散性, 增强填料与基体材料的界面结合力, CaCO₃ 的表面接枝改性需要保证其表面接枝率, 因此, 接枝率是衡量 CaCO₃ 表面改性最为关键的指标。采用综合平衡法, 保证接枝率达到最大的基础上满足其他指标,

最后得到的最佳制备条件为 $A_1B_2C_3D_1$, 即 $n(\text{环氧基}) : n(\text{氨基}) = 1 : 1$ 、反应温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 210 min 、NaOH 溶液掺量为 1 mL 。

后续文中, 对正交实验编号 1~9 制备的 SBS-g-CaCO₃, 分别对应记为 1#SBS-g-CaCO₃~9#SBS-g-CaCO₃。在正交实验确定的最佳水平值的基础上, 设计连续性实验, 考察不同 $n(\text{环氧基}) : n(\text{氨基})$ 对 CaCO₃ 表面改性接枝率的影响, 结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 随着 $n(\text{环氧基}) : n(\text{氨基})$ 从 $3 : 1 \sim 1 : 3$ 变化, 接枝率呈现先增加后减小的趋势。这是因为, 随着 CaCO₃-NH₂ 相对比例的增加, ESBS 与 CaCO₃-NH₂ 的接触概率增大, 加速了接枝反应, 从而使接枝率提高; 而进一步增加 CaCO₃-NH₂, 具有活性环氧基官能团的 ESBS 相对减少, 有效的活性碰撞减少, 降低了开环接枝反应效率; 同时, 较快的聚合速率下粒子表面的接枝聚合物层过早形成, 阻碍了接枝聚合继续进行, 导致接枝率下降。当 $n(\text{环氧基}) : n(\text{氨基}) = 1 : 1$ 时具有最高的接枝率 (49.5%)。由此验证了正交实验的最优结果, 选定 $n(\text{环氧基}) : n(\text{氨基}) = 1 : 1$ 。后续文中, 对连续性实验 $n(\text{环氧基}) :$

$n(\text{氨基}) = 1 : 1、1 : 2、1 : 3$ 制备的 SBS-g-CaCO₃, 分别对应记为 10#SBS-g-CaCO₃~12#SBS-g-CaCO₃。

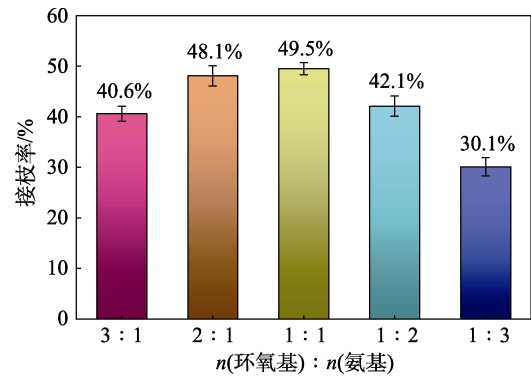


图 2 $n(\text{环氧基}) : n(\text{氨基})$ 对接枝率的影响
Fig. 2 Effect of $n(\text{epoxy}) : n(\text{amino})$ on grafting ratio

2.2 表征结果分析

2.2.1 接触角

图 3 为 ESBS 接枝 CaCO₃-NH₂ 反应机理示意图; 图 4 为正交实验制备的 SBS-g-CaCO₃ 和 CaCO₃-NH₂ 的接触角照片。

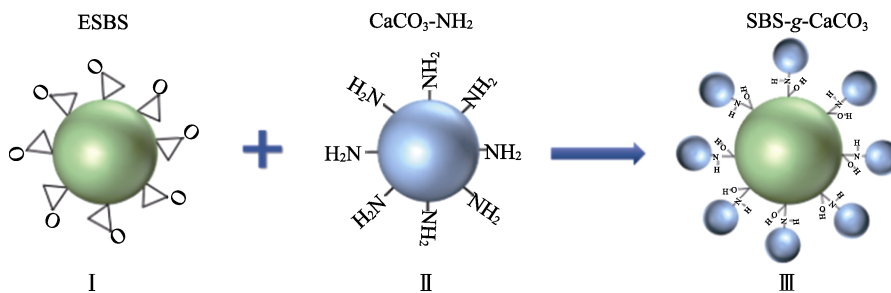
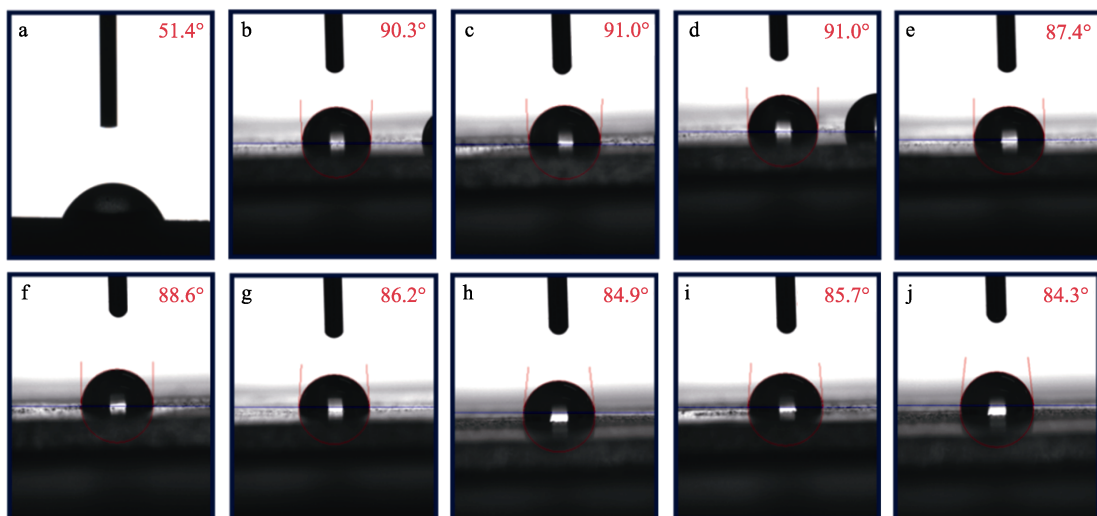


图 3 ESBS 接枝 CaCO₃-NH₂ 反应机理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of reaction mechanism of ESBS grafted CaCO₃-NH₂



a—CaCO₃-NH₂; b—1#SBS-g-CaCO₃; c—2#SBS-g-CaCO₃; d—3#SBS-g-CaCO₃; e—4#SBS-g-CaCO₃; f—5#SBS-g-CaCO₃; g—6#SBS-g-CaCO₃; h—7#SBS-g-CaCO₃; i—8#SBS-g-CaCO₃; j—9#SBS-g-CaCO₃

图 4 正交实验制备的 SBS-g-CaCO₃ 和 CaCO₃-NH₂ 的接触角照片

Fig. 4 Photographs of contact angle of SBS-g-CaCO₃ and CaCO₃-NH₂ prepared by orthogonal experiments

从图4可以看出,相比CaCO₃-NH₂的接触角(51.4°),正交实验制备的SBS-g-CaCO₃的接触角均显著提升,最高为2#SBS-g-CaCO₃和3#SBS-g-CaCO₃(91.0°),最低为9#SBS-g-CaCO₃(84.3°)。从表2和图4还可以看出,随着 $n(\text{环氧基}):n(\text{氨基})$ 从1:1变化至1:2、1:3,1#SBS-g-CaCO₃~3#SBS-g-CaCO₃、4#SBS-g-CaCO₃~6#SBS-g-CaCO₃、7#SBS-g-CaCO₃~9#SBS-g-CaCO₃的接触角逐渐减小,从90.3°~91.0°降低至86.2°~88.6°、84.3°~85.7°,表明 $n(\text{环氧基}):n(\text{氨基})$ 对SBS-g-CaCO₃表面接触角的变化起到关键作用。这是因为,经过APTES水解反应使纳米CaCO₃表面上具有反应活性的氨基,而CaCO₃-NH₂表面氨基的功能化修饰呈亲水性;再通过环氧基与氨基的开环接枝交联反应,如图3所示,CaCO₃-NH₂与ESBS接枝后,亲水性的氨基极性基团使制备的SBS-g-CaCO₃表面润湿性提高,整个体系的接触角降低。

2.2.2 TGA

图5为ESBS、CaCO₃-NH₂和1#SBS-g-CaCO₃的TGA和DTG曲线。

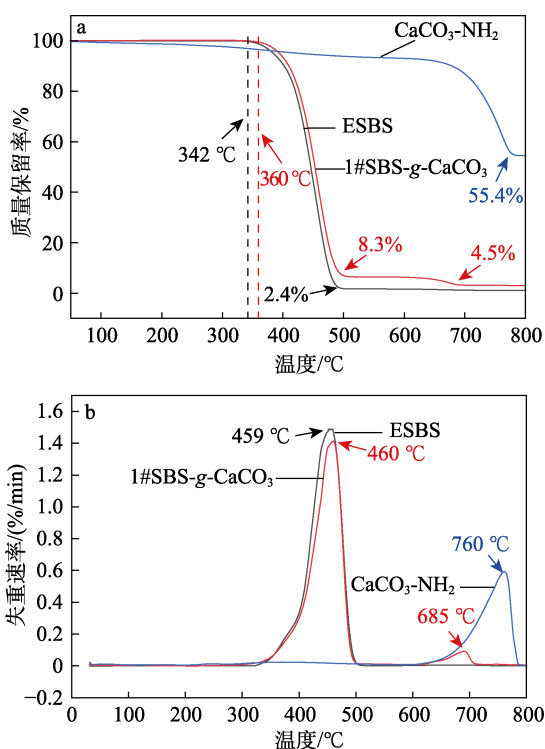


图5 ESBS、CaCO₃-NH₂和1#SBS-g-CaCO₃的TGA(a)和DTG(b)曲线

Fig. 5 TGA (a) and DTG (b) curves of ESBS, CaCO₃-NH₂, and 1#SBS-g-CaCO₃

从图5可以看出,ESBS从342 °C开始发生热分解,在500 °C左右完全分解,在459 °C时热分解速率达到最大值;经氨基硅烷偶联剂改性后得到的CaCO₃-NH₂,从660 °C开始发生热分解,在760 °C时热分解速率达到最大值,这主要源于纳米

CaCO₃自身的热分解^[15],其800 °C残留质量分数为55.4%。

对比ESBS和CaCO₃-NH₂,1#SBS-g-CaCO₃热分解分为两段,温度范围分别为360~510和650~710 °C,分别对应ESBS和纳米CaCO₃的分解,其残留质量分数分别为8.3%和4.5%。DTG曲线表现出两个质量损失速率峰值分别在460和685 °C。对比ESBS,1#SBS-g-CaCO₃的起始热分解温度(360 °C)比ESBS(342 °C)高18 °C。这是因为,ESBS与CaCO₃-NH₂接枝后,因纳米CaCO₃本身具有良好的耐热性能,经过氨基硅烷偶联剂改性的纳米粉体再与ESBS发生开环接枝交联反应,形成一种更稳定的有机-无机杂化交联结构,增加了ESBS在加热过程中化学键断裂所需的能量,使热稳定性得到改善。

2.2.3 荧光显微镜图像

图6为10#SBS-g-CaCO₃~12#SBS-g-CaCO₃依次在暗场、明场和蓝光3种模式下的荧光显微镜图像。

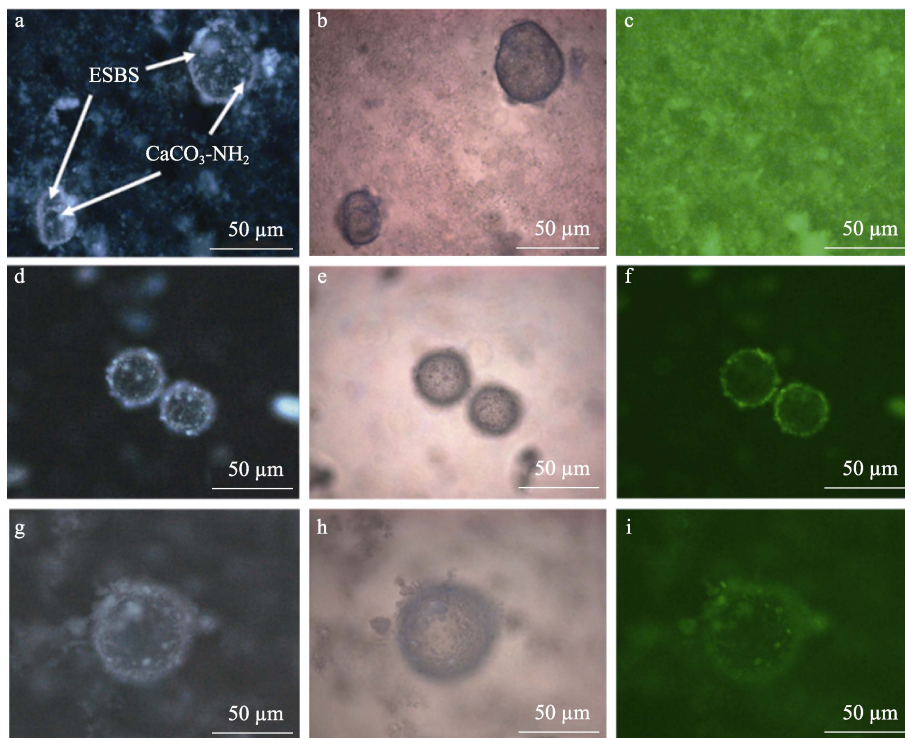
从图6可以看出,暗场(图6a、d、g)和蓝光(图6c、f、i)模式下的图像观察较为明显,绿色荧光为聚合物ESBS,白色粒状物质为CaCO₃-NH₂。同时,由于溶剂的挥发作用,溶剂相与SBS-g-CaCO₃产生相分离,出现清晰的边界,SBS-g-CaCO₃均匀地分布在边界周围及内部,形成类球形的聚集体,纳米颗粒与聚合物形成交联互穿网状结构。当 $n(\text{环氧基}):n(\text{氨基})=1:1$ 时,SBS-g-CaCO₃有机-无机杂化交联结构的荧光亮度最强,这与正交实验结果一致。

2.2.4 FTIR

图7为SBS、ESBS、CaCO₃、CaCO₃-NH₂和10#SBS-g-CaCO₃的FTIR谱图。

从图7可以看出,与SBS相比,ESBS在2862和786 cm⁻¹处出现了环氧基C—H和C—O键的伸缩振动特征峰。同时,聚丁二烯链段—CH在2930、966和911 cm⁻¹处的特征峰强度降低^[16-17],表明SBS中的聚丁二烯双键发生了部分环氧化形成ESBS。

对比未修饰的纳米CaCO₃,CaCO₃-NH₂在3431 m⁻¹处—OH的伸缩振动特征峰明显变宽,这是由于N—H与O—H叠加振动。此外,CaCO₃-NH₂在1266、1067和768 cm⁻¹处出现了新的特征峰,分别归因于C—N键的伸缩振动、Si—O—C键的对称伸缩振动和N—H键的伸缩振动^[18-19]。结果表明,APTES在乙醇中水解,乙氧基转化为羟基后,与CaCO₃表面的羟基脱水缩合形成了一Si—O—CaCO₃长链,借助化学键的结合实现了CaCO₃表面氨基功能化修饰。以上均能充分说明纳米CaCO₃成功接枝氨基。



a~c—10#SBS-g-CaCO₃; d~f—11#SBS-g-CaCO₃; g~i—12#SBS-g-CaCO₃

图 6 连续性实验制备的 SBS-g-CaCO₃ 的暗场 (a、d、g)、明场 (b、e、h) 和蓝光 (c、f、i) 荧光显微镜图像
Fig. 6 Dark field (a, d, g), bright light (b, e, h) and blue light (c, f, i) fluorescence microscope images of SBS-g-CaCO₃ prepared by continuous experiments

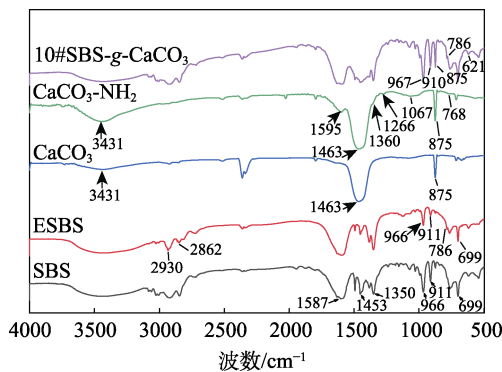


图 7 SBS、ESBS、CaCO₃、CaCO₃-NH₂ 和 10#SBS-g-CaCO₃ 的 FTIR 谱图
Fig. 7 FTIR spectra of SBS, ESBS, CaCO₃, CaCO₃-NH₂ and 10#SBS-g-CaCO₃

与 ESBS 相比,10#SBS-g-CaCO₃ 在 967 和 910 m⁻¹ 处出现更强的特征峰, 这是因为, ESBS 和 CaCO₃-NH₂ 接枝时, 氨基与环氧基的开环接枝反应产生了 C—N 键的伸缩振动, 与原特征峰发生叠加形成更强的特征峰。其中, 在 786 cm⁻¹ 处归属于环氧基 C—O 键的振动特征峰依然存在, 说明 10#SBS-g-CaCO₃ 中仍然存在与环氧基有关的特征峰,ESBS 的环氧基和 CaCO₃-NH₂ 的氨基部分发生了开环接枝反应。

2.2.5 XPS

图 8 为 CaCO₃、CaCO₃-NH₂ 和 10#SBS-g-CaCO₃

的 XPS 全谱。

从图 8 可以看出,3 个样品分别在结合能 530.2、283.8、447.0、344.0 eV 处观察到 O 1s、C 1s、Ca 2s 和 Ca 2p 的特征峰; 相比于 CaCO₃, CaCO₃-NH₂ 在 400.1 和 102.3 eV 处出现新峰, 分别对应 N 1s 与 Si 2p, 表明在氨基化的过程中引入了 N 和 Si 原子, 证明纳米 CaCO₃ 成功接枝氨基。

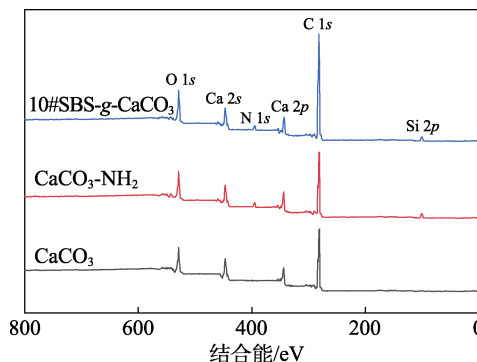


图 8 CaCO₃、CaCO₃-NH₂ 和 10#SBS-g-CaCO₃ 的 XPS 全谱
Fig. 8 XPS full spectra of CaCO₃, CaCO₃-NH₂ and 10#SBS-g-CaCO₃

图 9 为 10#SBS-g-CaCO₃ 的 C 1s、O 1s、N 1s、和 Si 2p 的高分辨 XPS 谱图。

从图 9a 可以看出, C 1s 在结合能 284.4、284.8、

285.7、286.6 和 288.0 eV 处分别对应 C=C、C—C、C—N、C—O 以及 C=O (O—C=O) 特征峰。其中, C—N 键和 C=C 键两处特征峰的存在有力证实了开环反应的成功进行, 以及氨基的有效引入。

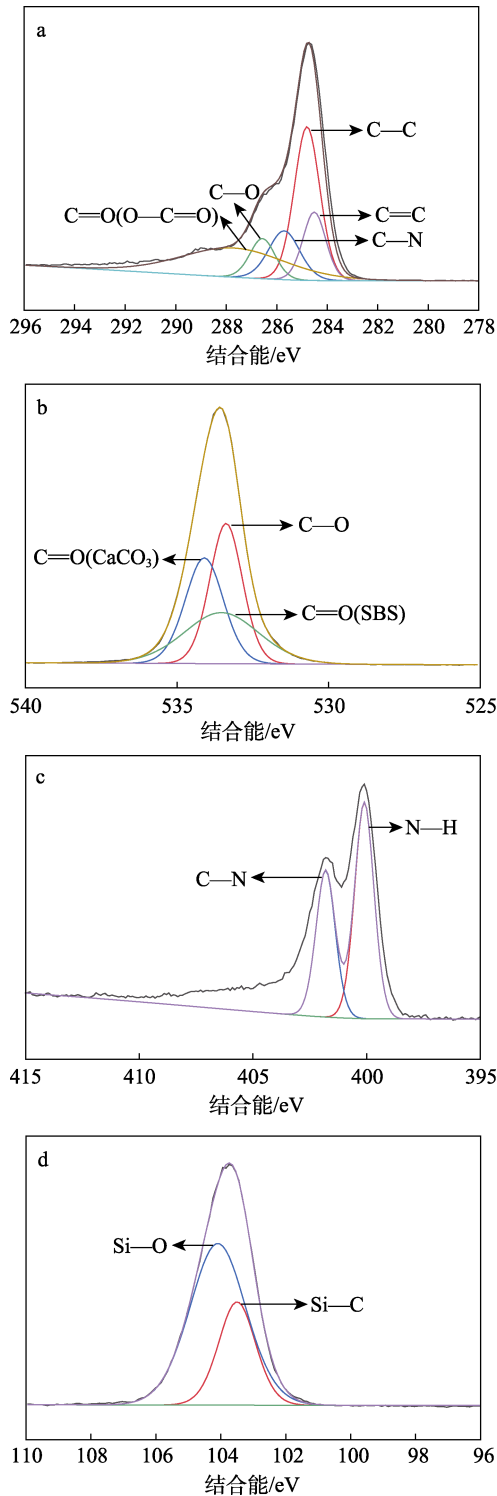


图 9 10#SBS-g-CaCO₃ 的 C 1s (a)、O 1s (b)、N 1s (c) 和 Si 2p (d) 高分辨 XPS 谱图
 Fig. 9 High-resolution XPS spectra of C 1s (a), O 1s (b), N 1s (c) and Si 2p (d) of 10#SBS-g-CaCO₃

从图 9b 可以看出, O 1s 在结合能 533.4、533.2

和 534.1 eV 处的主峰, 分别对应于 SBS 分子结构中的 C=O 键、C—O 键和 CaCO₃ 中的 C=O 键, 这些含氧官能团的存在进一步证明了 ESBS 已成功接枝至 CaCO₃-NH₂ 的表面。

从图 9c 可以看出, N 1s 在结合能 401.8、400.1 eV 处峰分别对应于 C—N 键与 N—H 键。从图 9d 可以看出, Si 2p 在结合能 103.5、104.1 eV 处峰分别对应 Si—C 键与 Si—O 键。上述特征峰的出现再次验证了 10#SBS-g-CaCO₃ 的成功制备及其结构特性。

2.2.6 SEM

图 10 为 CaCO₃-NH₂、ESBS 和 10#SBS-g-CaCO₃ 的 SEM 图。

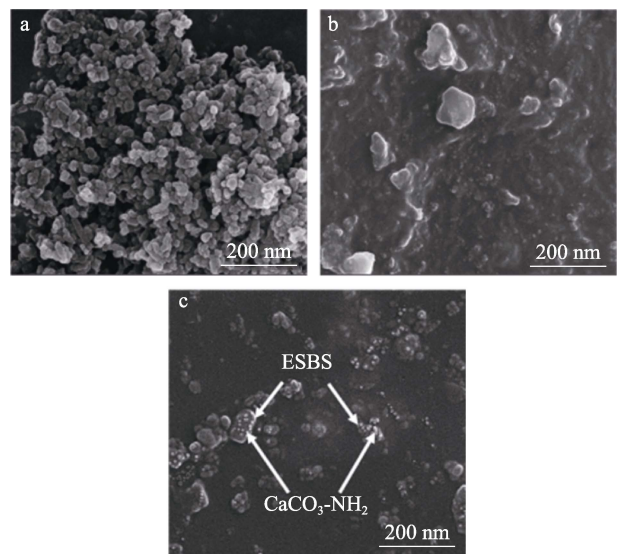


图 10 CaCO₃-NH₂ (a)、ESBS (b) 和 10#SBS-g-CaCO₃ (c) 的 SEM 图
 Fig. 10 SEM images of CaCO₃-NH₂ (a), ESBS (b) and 10#SBS-g-CaCO₃ (c)

从图 10 可以看出, CaCO₃-NH₂ 颗粒呈均匀的球形, 部分颗粒出现了少许的堆积现象, 但粒径没有明显变大 (图 10a), 这是因为, 纳米 CaCO₃ 颗粒表面连接的 APTES 之间相互偶联, 导致部分纳米 CaCO₃ 的堆积, 这与文献^[20-21]研究结果相似。ESBS 表面呈现出大小不一的不规则凸起形状 (图 10b); 10#SBS-g-CaCO₃ 上有明显的白色小颗粒为 CaCO₃-NH₂, 而不规则大颗粒为 ESBS (图 10c), 与 ESBS 形成鲜明的对比, 表明基于环氧基与氨基的开环反应, 使 CaCO₃-NH₂ 纳米颗粒有效共价接枝于 ESBS 大颗粒表面^[22], 并且 CaCO₃ 纳米颗粒几乎呈单层分布, 未出现局部团聚现象。

图 11 为 CaCO₃-NH₂、ESBS 和 10#SBS-g-CaCO₃ 的 EDS 谱图。可以看出, 10#SBS-g-CaCO₃ 含有 Ca、C、N、O 元素 (图 11c), 完全包含了 CaCO₃-NH₂ (图 11a) 和 ESBS (图 11b) 中的各元素。通过 10#SBS-g-CaCO₃ 的元素映射图 (图 10d) 证实了 Ca、

C、N、O 元素在接枝物上是明确存在的^[23]，经过氨基与环氧基的共价键合作用，成功将 CaCO₃-NH₂ 与 ESBS 共价接枝。

2.3 SBS-g-CaCO₃ 改性沥青性能分析

表 3 为 SBS-g-CaCO₃ 改性沥青 (10#SBS-g-CaCO₃) 和 ESBS 与 CaCO₃-NH₂ 机械共混改性沥青的性能测试结果。

有研究表明^[24-25]，SBS 与其他添加剂复合得到的复合改性剂，在提高改性沥青储存稳定性方面比传统的直接机械混合方法更有效。

从表 3 也可看出，相比于 4 种机械共混改性沥青，SBS-g-CaCO₃ 改性沥青的针入度、软化点和延度都略有变化，而 48 h 软化点差降至 0.5 °C，表明接枝改性沥青离析程度较小。

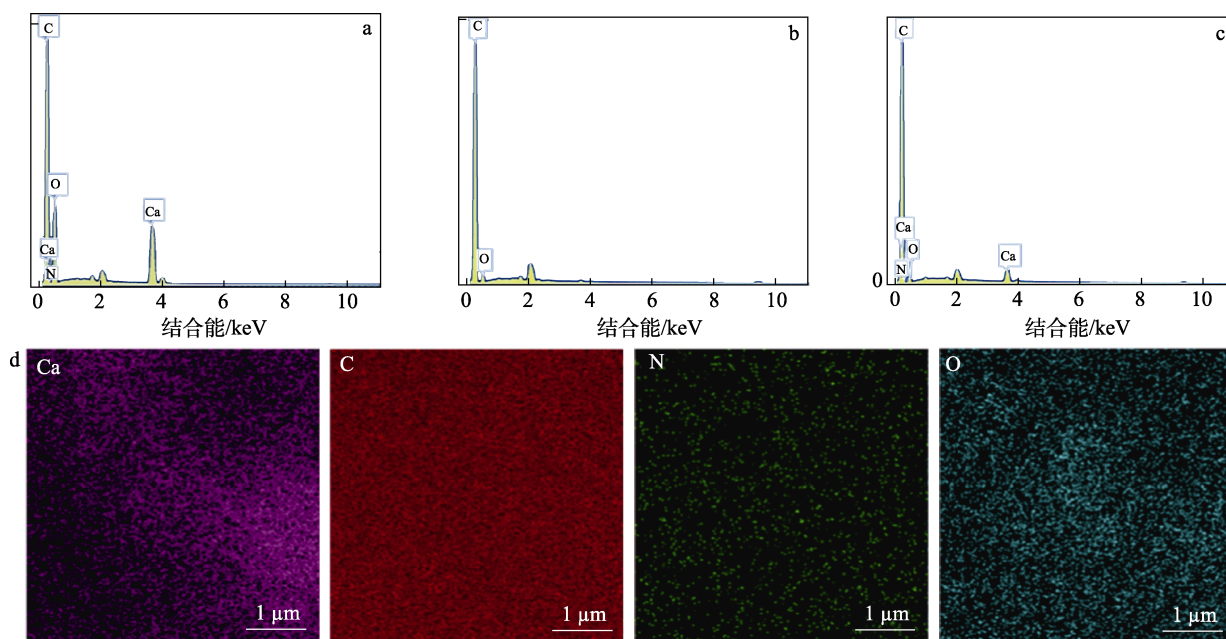


图 11 CaCO₃-NH₂ (a)、ESBS (b) 和 10#SBS-g-CaCO₃ (c) 的 EDS 谱图；10#SBS-g-CaCO₃ 的元素分布图 (d)
Fig. 11 EDS spectra of CaCO₃-NH₂ (a), ESBS (b) and 10#SBS-g-CaCO₃ (c); Elemental distribution diagram of 10#SBS-g-CaCO₃ (d)

表 3 改性沥青基本性能测试结果

Table 3 Basic performance test results of modified asphalt

改性沥青	针入度/ (0.1 mm)	软化点/ °C	延度/ cm	48 h 软化点差/ °C
SBS-g-CaCO ₃ 改性沥青	45.6	69.8	37.8	0.5
机械共混 A	47.2	68.6	35.2	2.5
机械共混 B	47.0	68.8	34.1	2.2
机械共混 C	46.5	69.2	31.8	1.5
机械共混 D	46.3	69.3	30.5	1.8

SBS-g-CaCO₃ 一方面可有效降低 CaCO₃ 的表面能，提高其在 SBS 改性沥青中的分散性；另一方面，纳米材料均匀分散于 SBS 表面，伴随 SBS 的溶胀有利于形成具有良好相容性的有机-无机互穿网络系统，SBS-g-CaCO₃ 与沥青形成更均匀、更稳定的体系，减弱离析现象的发生，明显提升 SBS-g-CaCO₃ 改性沥青的存储稳定性。

3 结论

(1) 对 SBS-g-CaCO₃ 接枝率、接触角和溶胀指

数影响的主次顺序为 $n(\text{环氧基}) : n(\text{氨基}) > \text{反应温度} > \text{反应时间} > \text{NaOH 溶液掺量}$ ；最佳反应条件为 $n(\text{环氧基}) : n(\text{氨基}) = 1 : 1$ 、反应温度为 70 °C、反应时间为 210 min、浓度为 0.25 mol/L 的 NaOH 水溶液掺量 1 mL。

(2) 当 $n(\text{环氧基}) : n(\text{氨基}) = 1 : 1$ 时，SBS-g-CaCO₃ 有机-无机杂化交联结构的荧光亮度最强。

(3) SBS-g-CaCO₃ 杂化交联结构相比于 ESBS，具有更好的热稳定性。SBS-g-CaCO₃ 的最大接枝率为 49.5%。

(4) CaCO₃-NH₂ 与 ESBS 成功接枝后，CaCO₃-NH₂ 纳米颗粒均匀分散在 ESBS 表面，未出现局部团聚现象。

(5) SBS-g-CaCO₃ 改性沥青相比于 SBS 与纳米 CaCO₃ 复合改性沥青的三大指标略有改善，软化点差明显下降，存储稳定性更好。

本文制备的 SBS-g-CaCO₃，实现了 SBS 表面接枝功能化 CaCO₃，充分发挥了 SBS 和纳米材料各自的性能优势。

参考文献:

- [1] CHEN M Y, GENG J G, XIA C Y, *et al.* A review of phase structure of SBS modified asphalt: Affecting factors, analytical methods, phase models and improvements[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 294: 1-22.
- [2] ZHANG W G, ZOU L, CHEN F L, *et al.* Evaluation method of storage stability of SBS modified bitumen based on dynamic rheological properties[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 323: 1-10.
- [3] JIANG Y J (蒋永嘉). Investigation on microstructures and properties of epoxy asphalts modified by SBS containing various structures and functionalized SBS[D]. Nanjing: Nanjing University (南京大学), 2019.
- [4] LAN F (兰芳). Study on aging mechanism of functionalized SBS modified asphalt[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology (长沙理工大学), 2019.
- [5] WANG J (王佳), CAI B (蔡斌), MA H B (马华宝), *et al.* Preparation of nano-materials modified asphalt and the dispersion stabilization mechanism[J]. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section (石油学报: 石油加工)*, 2020, 36(4): 848-856.
- [6] YUE C (岳闯), GAO D D (高栋栋), WANG Y (王勇), *et al.* Preparation and performance assessment of micro-nano-SiO₂ modified asphalt[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(10): 2302-2311.
- [7] MENG D (孟叮), ZHANG J C (张金才), WANG B F (王宝凤), *et al.* Influencing factors and evaluation methods of modification effect of nano calcium carbonate[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐通报)*, 2023, 42(1): 123-132.
- [8] NIU Y Q, LIU J H, AYMONIER C, *et al.* Calcium carbonate: Controlled synthesis, surface functionalization, and nanostructured materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2022, 51: 7883-7943.
- [9] SEYMA N D, BERTAN B, CIGDEM D, *et al.* Effects of silane-modified nano-CaCO₃ particles on the mechanical properties of carbon fiber/epoxy (CF/EP) composites[J]. *Polymer Composites*, 2023, 44: 1805-1821.
- [10] HU N, TANG E J, CHANG D, *et al.* Modification of CaCO₃ nanoparticle by styrene-acrylic polymer emulsion spraying and its application in polypropylene material[J]. *Powder Technology*, 2021, 394: 83-91.
- [11] QI R H (齐若涵), LI X L (李小力), ZHUGE Y N (诸葛依娜), *et al.* Preparation and performance analysis of epoxidized styrene copolymer/asphalt electrospun composite fabric[J]. *Wool Textile Journal (毛纺科技)*, 2020, 48(8): 20-24.
- [12] CHENG Y (成岳), XIAO Z G (肖治国), YU H W (余宏伟), *et al.* Preparation and adsorption properties of amino modified mesoporous microsphere Fe₃O₄@SiO₂@mSiO₂ magnetic adsorbent[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2017, 48(12): 12135-12141.
- [13] FANG Y (方毅). Study of aminated nano-TiO₂ synthesis and immobilized lipase[D]. Wuhu: Anhui Polytechnic University (安徽工程大学), 2015.
- [14] HAN F (韩飞). Preparation of hyperbranched polymer grafted carbon black and their application research in natural rubber[D]. Jinan: University of Jinan (济南大学), 2021.
- [15] MA L (马力). Preparation and properties of modified calcium carbonate compounded bagasse cellulose superabsorbent[D]. Nanning: Guangxi University (广西大学), 2022.
- [16] JIANG Y J, ZHAO R K, XI Z H, *et al.* Improving toughness of epoxy asphalt binder with reactive epoxidized SBS[J]. *Materials and Structures*, 2021, 54(4): 67-74.
- [17] XIE H Q. A novel method for synthesis of sulfonated SBS ionomers by ring-opening reaction of epoxidized SBS, their characterization, properties, and blends[J]. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2007, 39(4): 317-334.
- [18] ZHANG J (张娇). Functionalized carbon nanotubes, graphene-reinforced polyamide 66 fibers[D]. Tianjin: Tiangong University (天津工业大学), 2023.
- [19] ZHANG J, GAO X F, YU W G, *et al.* Polyamide 66 fibers synergistically reinforced with functionalized graphene and multi-walled carbon nanotubes[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 271: 25-34.
- [20] TANG Z F, CHENG G J, CHEN Y S, *et al.* Characteristics evaluation of calcium carbonate particles modified by surface functionalization[J]. *Advanced Powder Technology*, 2014, 25(5): 1618-1623.
- [21] JAIN A, HIRATA G A, FARIAS M H, *et al.* Synthesis and characterization of (3-aminopropyl)trimethoxy-silane (APTMS) functionalized Gd₂O₃:Eu³⁺ red phosphor with enhanced quantum yield[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(6): 938-946.
- [22] SONG T, LIU T W, YANG X L, *et al.* Raspberry-like particles via the heterocoagulated reaction between reactive epoxy and amino groups[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 469: 60-65.
- [23] JAYAN S J, SARITHA A, DEERAJ B, *et al.* Triblock copolymer grafted Graphene oxide as nanofiller for toughening of epoxy resin[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 248: 122930-122930.
- [24] LENG Z, TAN Z F, YU H Y, *et al.* Improvement of storage stability of SBS-modified asphalt with nanoclay using a new mixing method[J]. *Road Materials and Pavement Design*, 2019, 20(7): 1601-1614.
- [25] QIAN C D, FAN W Y, LIANG M, *et al.* Rheological properties, storage stability and morphology of CR/SBS composite modified asphalt by high-cured method[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 193: 312-322.
- (上接第1975页)
- [31] XIE K N (谢克难), HE Y J (何雨家), ZHANG Q (张琦), *et al.* Construction and antimicrobial performance of nano-dressing against drug-resistant bacteria[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2025, 42(4): 878-885.
- [32] HAO Z Q (郝中乾), WANG M T (王曼婷), ZHANG C G (张成桂), *et al.* Preparation and performance of core-shell structure fiber membranes loaded with active components[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2465-2470, 2545.
- [33] CHEN X Q (陈秀琼), WANG H C (王洪财), BU Y N (步亚楠), *et al.* Research progress on challenges of electrospun alginate composite nanofibers and their biomedical application trends[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2025, 42(2): 256-266.
- [34] LYU Y R (吕亚榕). Preparation and properties of multifunctional asymmetric nanofiber dressing[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2023.
- [35] CHEN J (陈军). Construction and performance study of a novel unidirectional self-pumping multilayer gradient wound dressing[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology (中国矿业大学), 2023.
- [36] HU D (胡蝶), LIU T (刘涛), GAO F L (高付蕾), *et al.* Preparation and properties of polycaprolactone-gelatin-bioglass-based asymmetrically infiltrated sandwich-structured composite membranes[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2025, 42(6): 3414-3425.
- [37] LAN X Z (蓝兴梓). Preparation and application study on natural bioactive substances loaded electrospun nanofibrous wound dressing [D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology (广东工业大学), 2021.
- [38] WANG H W (王红伟), WANG L H (王立红), LIU Z M (刘泽梅), *et al.* Preparation and performance of astragaloside-loaded core-shell nanofiber wound dressing[J]. *Journal of Functional Polymers (功能高分子学报)*, 2024, 37(4): 338-346.