

胶粉表面功能化减少胶粉改性沥青离析的研究

冯新军,戴子建 编译

(长沙理工大学 交通运输工程学院,湖南 长沙 410114)

摘要:橡胶粉用于改性沥青已为沥青路面行业带来了许多性能优势,同时也为废旧轮胎的处理带来了解决方案。然而,在沥青结合料中加入橡胶粉会带来离析及和易性方面的问题。为解决后一个问题,通常采用高温混合与连续搅拌的方法,但这样会增加能耗,造成胶粉的裂解并且排放大量温室气体。该文介绍一种采用微波处理和生物改性相结合的方法制得新型表面活化胶粉(SAR),可以缓解上述问题。对 SAR 改性沥青、普通胶粉改性(CRM)沥青及微波活化胶粉改性(M-CRM)沥青的性能进行了比较。傅立叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)试验结果和密度泛函理论(DFT)的计算分析表明生物分子在橡胶颗粒上成功接枝。与普通胶粉改性(CRM)沥青相比,SAR 的离析指数降低了 86%,且和易性也有显著改善。直接拉伸试验(DTT)表明:SAR 改性沥青的断裂能很高(167 J/m^2),大约是 CRM(57 J/m^2)的 3 倍。

关键词:橡胶粉;表面活化;和易性;离析;流变学;沥青结合料;化学处理

1 前言

废旧轮胎橡胶粉在沥青混凝土中的应用展示了许多优点,包括延长使用寿命,降低噪音水平达 50%~70%,改善高温性能和抗滑性,同时为废旧轮胎的回收利用提供了一种安全的方法。尽管有诸多好处,但其离析和制备相关的问题限制了其应用。

离析是由于改性沥青中胶粉的沉降速率高所致。胶粉粒径、胶粉与沥青之间的密度差以及胶粉颗粒的溶胀都与离析相关,会对 CRM(普通胶粉改性沥青)的应用产生负面影响。橡胶的聚合物结构主要是硫化橡胶,这意味着橡胶分子通过不可逆的反应与硫键交联。胶粉在沥青中分散性差、与沥青的相容性差都与其硫化结构有关。通过物理、化学变化对胶粉表面进行改性处理可以缓解不相容的问题。目前已采用如等离子体聚合、等离子体氯化、紫外线(UV)辐射、臭氧处理和电晕放电等不同物理技术来改性。而化学改性相对于物理处理具有一些优势,比如可避免橡胶结构的过度分解,同时引入其他化学基团可增加其应用范围。Kocevski 等通过接枝丙烯酸等活性物质对胶粉表面进行功能化对沥青进行改性,结果表明,沥青结合料的

黏度和断裂温度都增加了;Hosseinnezhad 等采用生物改性剂处理胶粉后使沥青的流变性能获得明显增强;Leng 等使用双(2-基乙羟烯)对苯二甲酰胺(BHETA)改性 CRM,发现 BHETA 能够增强 CRM 结合料的储存稳定性。

微波处理可对废胶粉均匀加热,通过二硫键断裂使其部分脱硫。Yu 等在对胶粉进行了微波处理后再与沥青混合,研究认为,微波处理破坏了胶粉内部交联网络使其表面活化,从而促进了沥青与胶粉的相互作用。结果表明,与未经处理的胶粉相比,处理后的橡胶沥青具有较低的温度敏感性,且改善了黏弹性和储存稳定性;Liang 等使用商用微波炉对胶粉进行改性,随后使用反式聚辛烯(TOR)来提高结合料的性能。试验结果表明,微波活化提高了材料的高温抗裂性能,但疲劳开裂的风险也会增加;De Sousa 等也进行了微波脱硫改变橡胶结构的研究。研究发现在处置时间内的最高温度对二硫键的断裂起主要作用,并得出结论,在处理过程中,可以控制工艺因子以平衡裂解和硫化的速率。但是,以上处理均不能完全解决离析和制备方面的问题。

该文介绍一种新的制备方法,利用微波辐射与生物改性相结合以促进极性生物分子接枝到胶粉表面,

制得表面活性胶粉,以缓解离析及和易性问题。

2 材料和试验步骤

2.1 材料

研究使用在北卡罗来纳州常用的 PG 64-22 沥青结合料。橡胶粉(80目)由回收轮胎获得。

表 1 沥青结合料(PG 64-22)和生物改性剂的基本特性

材料	pH 值	密度/ (g · mL ⁻¹)	元素组成/(wt%)					灰分/ (wt%)	60 °C 黏度/ (Pa · s)
			C	H	N	O	S		
PG 64-22	中性	1.00~1.10	81.60	10.80	0.77	6.83	N/A	16.16	202.000
生物改性剂	5.97	0.96	63.44	8.36	3.53	14.04	0.29	10.34	0.075

烧杯中,置于微波炉内辐射 4 min。

2.2.2 生物改性剂和微波的混合处理

为提高改性处理的效果,先对胶粉进行生物改性,然后进行微波处理。将胶粉颗粒以 1:1 的比例浸入生物改性剂中 12 h,然后微波辐射 4 min,制得表面活性胶粉样品。

2.2.3 沥青结合料改性

将 15%(按沥青结合料的重量计)的胶粉样品掺入沥青中制备沥青结合料。使用高速剪切仪以 3 000 r/min 在 180 °C 下将胶粉掺入。根据加州运输部的规范,需连续剪切 30 min,保持剪切速度恒定。将搅拌叶片完全浸入样品中,防止将空气混入沥青中。

2.2.4 黏度测量

为了研究改性处理对沥青结合料流变性能的影响,遵循 ASTM D 4402 规范 (ASTM - D4402, 2015),使用 Brookfield 黏度计 DVII-Ultra 连续剪切 15 min 来测量样品黏度。在 4 个不同温度(105、120、135 和 150 °C)以 20 r/min 的剪切速度进行测量。

2.2.5 动态剪切流变仪(DSR)

采用 Thermo Scientific HAAKE 流变仪(温度 70 ~ 22 °C),通过监测因施加指定的振动速率(10 rad/s)而引起的剪切应力和剪切应变来模拟 90 km/h 的行车速度引起的剪切作用,从而评估沥青结合料弹性和黏滞行为。最后将测得的数据用于计算复数剪切模量(G^*)和相位角(δ)。使用 AASHTO 标准(AASHTO - T315, 2012)中规定的多重应力蠕变恢复(MSCR)方法评估结合料的高温抗车辙性能。

生物改性剂是以生物油为原材料合成的。生物油由 NC A&T 农场的猪粪热化学液化生产。表 1 为沥青结合料和生物改性剂的基本特性。

2.2 试验方法

2.2.1 微波试验

使用微波炉(2 450 MHz)以 400 W 的微波功率制备活化胶粉(M-CR)。将 60 g 胶粉放入 250 mL 的

2.2.6 离析测试

按照 ASTM D7173-14 (ASTM - D7173, 2014)规范分析胶粉颗粒与结合料的离析状况。测试前将样品加热至 163 °C,直到能倒入铝管中。铝管竖直放置在样品架中并密封管顶以防空气侵入。将试管放在 163 °C 的烘箱中 48 h 后,取出将架子放在 18 °C 的冰箱中 4 h。冷却后将离析管取出并切成 3 等分,弃去中间部分,将顶部和底部保存起来。用动态剪切流变仪在 58 °C 进行测试。记录测试的数据用于计算复数模量和相位角,然后根据式(1)计算离析指数(SI)。

$$SI = \frac{\left(\frac{G^*}{\sin\delta}\right)_{\max} - \left(\frac{G^*}{\sin\delta}\right)_{\text{avg}}}{\left(\frac{G^*}{\sin\delta}\right)_{\text{avg}}} \quad (1)$$

2.2.7 直接拉伸试验

采用直接拉伸试验(DTT)测定沥青结合料的低温性能。采用 Interlaken Inc 制造的设备按照 ASTM D6723 规范对测试样品(ASTM - D6723, 2012)施加拉伸力。加热沥青结合料直至有足够的流动性后倒入特定的 DTT 模具中,并冷却至室温,然后将样品放在冰箱中 7 min 后脱模。将样品放入 12 °C 的 DTT 甲醇溶液中浸泡 1 h 后进行测试。将试验收集的数据按式(2)计算断裂能(Fracture Energy, FE)。用长度变化量除以原始长度值来评估延展性。

$$FE = \frac{\sum Area_{L-D, Curve}}{Area_{C.S.A}} \quad (2)$$

式中: $Area_{L-D, Curve}$ 为载荷一位移曲线下的面积; $Area_{C.S.A}$ 为断裂时的横截面积。

2.2.8 衰减全反射傅立叶变换红外光谱(ATR-FT-IR)试验

采用 Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR 光谱仪在吸光度模式下获取 CRM(普通胶粉)、M-CRM(活化胶粉)和 SAR 样品的光谱,波数范围涵盖 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。使用二氯甲烷清洗金刚石棱镜后,获取背景光谱。

2.2.9 扫描电子显微镜(SEM)

为了研究不同处理方法对胶粉表面形态的影响,对胶粉表面进行扫描电镜观察。用 Leica EM ACE200 镀膜系统对样品进行 3 nm AuPd 溅射镀膜,并使用 Zeiss Auriga 场发射扫描电子显微镜(FESEM)在 5 kV 加速电压下成像。

3 结果与讨论

3.1 化学分析

图 1 为已活化和未活化橡胶的 FTIR 谱图。由图 1 可以看出:与 CR 相比,M-CRM 和 SAR 在 710 cm^{-1} 和 870 cm^{-1} 处的峰强显著降低。该处对应于胶粉中橡胶主链中的 C=C 键和 C-H 键,降低的原因可归结为上述改性而导致聚合物链的断裂。此外,在 $1\ 540\text{ cm}^{-1}$ 处的波峰振动与甲基双键 $[\nu-(\text{CH}=\text{CH})_n]$ (其中 $n > 6$) 的振动频率相关。它存在于硫化橡胶分子结构中,是胶粉的组分。M-CRM 和 SAR 中该峰的消失意味着橡胶脱硫和共轭双键还原。

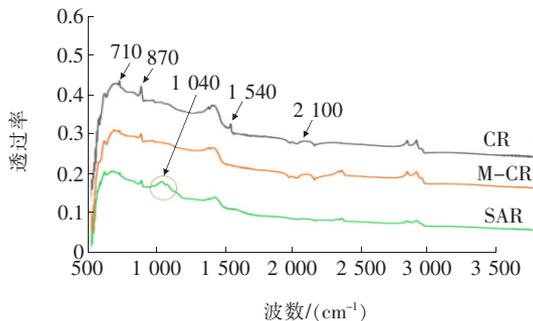


图 1 活化和非活化胶粉的 FTIR 光谱

另外,SAR 在 $2\ 100\text{ cm}^{-1}$ 处宽峰强度明显降低,这与异硫氰酸酯 $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 的振动频率相对应;而在 $1\ 040\text{ cm}^{-1}$ 处出现的新峰,可归因于 SAR 中生物改性剂与胶粉相互作用形成的 C-N 基团。

3.2 密度泛函理论分析

为了研究复合改性中微波辐射和化学接枝的相互

作用机理,采用密度泛函理论加以分析。微波脱硫是利用电磁场破坏 S-S 和 C-S 键,为后续反应创造活性位点的技术。然而,主骨架链的 C-C 键在辐照期间是断裂还是完好无损尚无定论。尽管在胶粉回收过程中涉及脱硫的化学机理仍存在争议,但胶粉在微波辐射下能形成各种自由基已有普遍共识。这些自由基可能是随后改性中生物改性剂接枝到胶粉表面的起点。研究中使用的生物改性剂是一种富氮产品,其中包括微量的脒($-\text{C}=\text{N}-\text{O}-$)、胺($\text{RN}-\text{R}'$)和酰胺($-\text{CO}-\text{NRR}''$)官能团,例如十四烷邻甲基脒、苯并[c]肉桂酸-4-胺、N,N-二甲基、十六烷酰胺和正丁基十八碳酰胺。

酰胺官能团与含碳自由基或一价/二价硫自由基聚合物的断裂链的相互作用是两种组分之间相互作用的可能机理之一。图 2(a)模拟了乙酰胺分子作为生物改性剂的简单酰胺分子基团与断裂的二硫键的相互作用。乙酰胺通过硫自由基的脱氢生成硫醇($\text{R}-\text{SH}$)是预期的反应之一。然而,基于密度泛函理论(DFT)的计算并未显示任何 H 原子从 C 链转移到硫自由基。实际上根据计算,该反应在热力学上不稳定。如下所示:

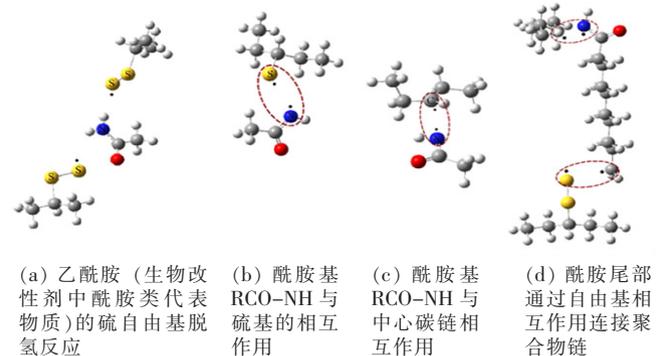
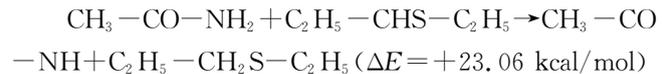


图 2 化学官能团与自由基的相互作用

尽管没有迹象表明 H 原子从酰胺分子转移并通过该反应坐标形成了酰胺基,但微波辐射的电磁场有可能解离 N-H 键并从生物改性剂分子中产生酰胺基以及其他自由基。

如图 2(b)、(c)所示,酰胺基与以硫和碳为中心的自由基的相互作用是目标活化位点的可能反应途径之一。虽然酰胺基团位于一侧,但生物改性剂中的酰胺分子的长尾巴,如十六酰胺和正丁基十八酰胺,有可能通过 2 个基团中碳链间的吸引力与聚合物链相连[图

2(d)]。因此,酰胺分子能够充当交联剂以提供连续且更稳定的聚合物网络,这种二次网络的形成可增强胶粉改性沥青的热力学性能,后续试验证明了这一点。

3.3 热力学分析

3.3.1 黏度测量

SAR 改性沥青、M-CRM、CRM 和基质沥青在 120、135 和 150 °C 下的黏度结果如图 3 所示。

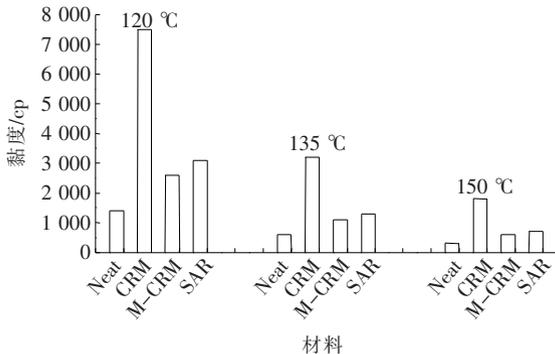


图 3 活化和非活化胶粉改性沥青的黏度

由图 3 可得,改性的样品在所有测试温度下都处于活化状态。与不使用活性胶粉的情况相比,使用活化胶粉的样品黏度显著降低。活化状态下黏度降低的主要原因是结合料内部聚合物结构的改变和二硫键的断裂提高了胶粉和沥青的相互作用。应当指出,在都活化的情况下,SAR 改性沥青的黏度高于 M-CRM,这可能与接枝到胶粉表面的生物分子中的极性基团的作用有关。与 M-CRM 相比,SAR 的表面极性增加,促进了橡胶颗粒和沥青分子之间交联网络的形成,从而增加了总体黏度。

图 4 为活化和非活化胶粉改性沥青的离析指数。

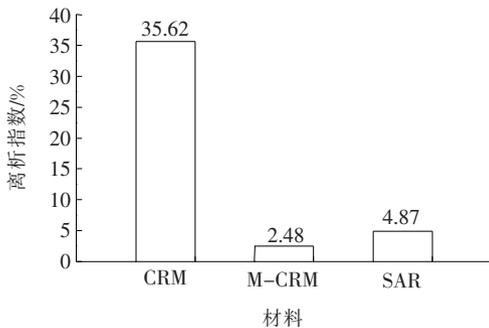


图 4 活化、未活化橡胶改性沥青的离析指数

由图 4 可以看出:活化胶粉改性沥青的 SI (离析指数) 值显著低于未活化胶粉改性沥青,这表明处理方法对于改善胶粉和基质沥青的相容性非常有效。两种活化胶粉改性沥青(M-CRM 和 SAR 改性沥青)均具有较低的 SI 值,与未活化胶粉改性沥青相比,SAR 改

性沥青的离析程度降低了 86.33%,M-CRM 降低了 93%。前者与以前的研究一致,表明生物改性可有效地增强沥青和胶粉之间的相互作用。其他研究表明生物油对沥青和胶粉改性沥青的储存稳定性的影响。生物改性剂通过范德华力吸附在胶粉表面,经过微波辐射后吸附效果进一步提高,最终形成新的共价链接枝到胶粉表面。

图 5 为所有胶粉改性沥青从 22~70 °C 的复数模量 G^* 和相位角 δ 。从 22 °C 到 64 °C,CRM 和 SAR 改性沥青的 G^* 值相同,但是 CRM 的复数模量比 SAR 改性沥青高。在 22~34 °C 的温度范围内,CRM 和 SAR 改性沥青的相位角值趋势相同,但在 34 °C 以上,相位角(δ)的变化幅度不大,CRM 处于平稳状态,而 SAR 改性沥青 δ 的变化率更高。在 22~70 °C 内,M-CRM 显示出比 SAR 改性沥青和 CRM 更低的 G^* 和更高的相位角。高复数模量(G^*)和低相位角的沥青结合料路面高温稳定性更好。因此 SAR 改性沥青和 CRM 都比 M-CRM 具有更高的抗车辙性能,而 SAR 改性沥青具有比 CRM 更好的和易性和储存稳定性。

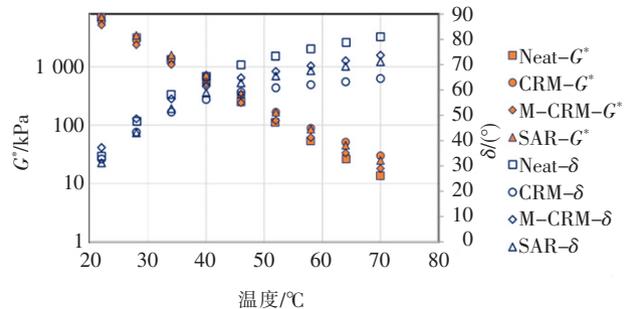


图 5 活化和非活化胶粉改性沥青的 G^* , δ

图 6 为活化和未活化橡胶改性沥青在 3.2 kPa 负载和 58 °C 下通过 MSCR 测试得到的弹性恢复率和 J_{nr} 值。在 3 种改性沥青中,CRM 因其橡胶颗粒的结构完整,恢复率最高。在活化胶粉改性沥青中,SAR 改性沥青的恢复率显著高于 M-CRM,表现出弹性行为。这可能是由于生物分子的存在消耗了一部分微波辐射产生自由基的能量,与沥青分子形成了新的化学键,并且降低了 SAR 中橡胶本体结构的降解程度。较低的 J_{nr} (不可恢复蠕变柔量) 值代表较好的高温性能。SAR 改性沥青的 J_{nr} 数值最低,因此具有较好的抗车辙性能。

为了分析断裂能并评估每个样品的低温抗裂性,采用直接拉伸试验(DTT)仪在低温下进行断裂试验,结果如图 7 所示。

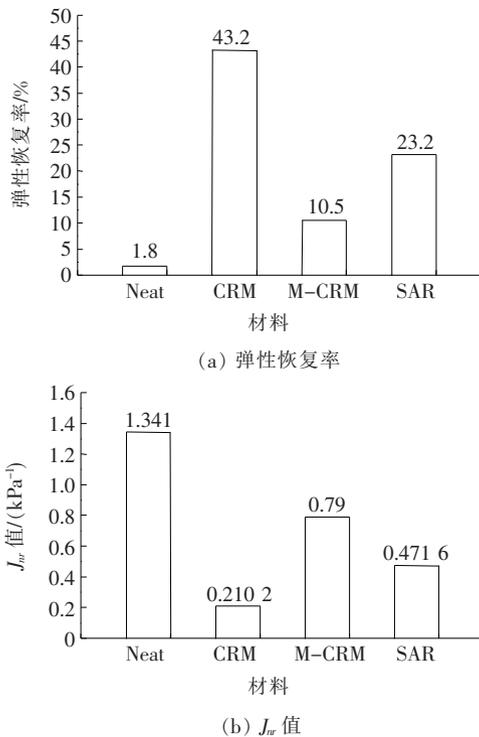


图6 活化胶粉和非活化胶粉改性沥青在 3.2 kPa 负载和 58 °C 下的弹性恢复率和 J_{rr} 值

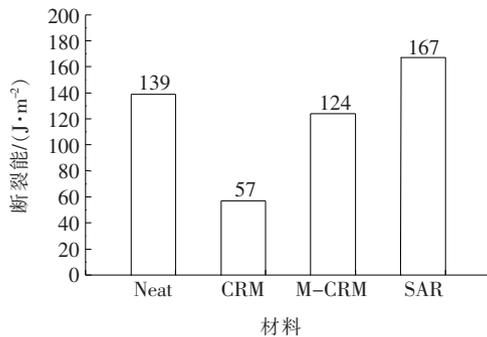


图7 活化胶粉和非活化胶粉改性沥青在 -12 °C 的断裂能

由图7可知:CRM的断裂能比两种活化胶粉改性沥青更低。在普通胶粉改性沥青的研究中也出现过由于胶粉的存在而导致破坏时应变降低的情况。在胶粉活化的情况下,SAR改性沥青的断裂能比M-CRM高34.68%。这种差异可能是生物改性剂分子间与沥青分子相互作用的结果。以碳原子为中心的橡胶自由基,一边是十六酰胺,另一边是正丁基十八酰胺,这些分子的长尾部主要通过范德华力与沥青分子相互作用。这种二级网络结构的形成可以提高表面活化橡胶的性能。图8为根据峰值荷载和延展性进一步分析改性沥青的断裂能。SAR改性沥青的峰值荷载和延展性比M-CRM分别高22%和9.59%。后者的提高归因于SAR中生物分子成功接枝到胶粉表面以及活

化胶粉与沥青之间的相互作用,从而使得改性沥青内部形成二级网络结构。

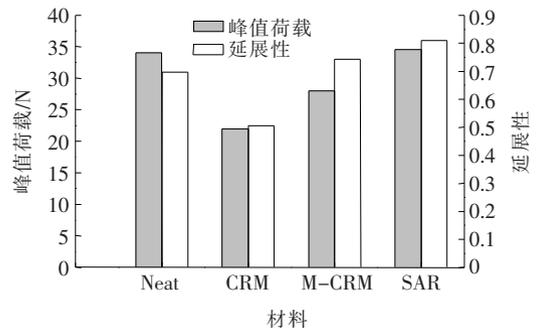


图8 活化胶粉和非活化胶粉改性沥青在 -12 °C 的峰值荷载和延展性

3.3.2 形态学研究

图9为活化和非活化胶粉的SEM图像。扫描电镜下3种沥青样品形貌有较大差异。

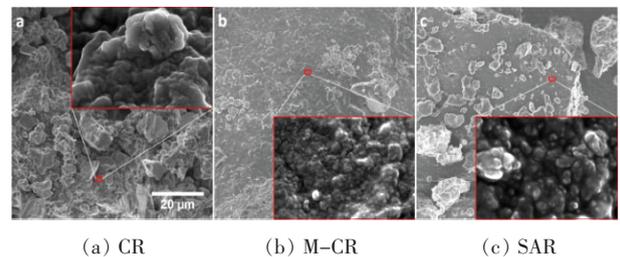


图9 3种沥青样品的扫描电镜图像

由图9可知:未经生物活化处理的微波橡胶(CR)的表面粗糙度明显降低,表面特征变得平滑,这可能是橡胶降解所致。然而,采用生物改性剂处理的样品在微波辐射后显示出新的特征,这是由于生物分子接枝到橡胶颗粒表面造成的。

因此,尽管SEM图像无法反映3种改性沥青的综合性质,但是SEM观察到的表面特征可以更好地解释SAR改性沥青性能比M-CRM更优的原因。扫描电镜观察到的M-CRM和SAR改性沥青表面特征的差异主要体现在SAR改性沥青离析指数的降低和断裂能的增强上。与CRM相比,SAR改性沥青的离析指数降低了86%,且SAR改性沥青的和易性有了显著改善。直接拉伸试验(DTT)表明:SAR改性沥青的断裂能较高(167 J/m²),是常规CRM沥青(57 J/m²)的3倍。

4 结论

研究了将表面活化胶粉加入基质沥青中以解决胶

粉改性沥青的离析与和易性问题。该文的总体目标是介绍一种废胶粉处理方法,即通过微波辐射胶粉进行部分脱硫与通过生物改性胶粉进行化学接枝相结合的方法。尤其是后者可有效地改变胶粉的表面极性,从而促进二级网络结构的形成。通过采用密度泛函理论和热力学试验相结合的方法,研究了 SAR 改善胶粉改性沥青离析与和易性的功效,并与普通胶粉改性沥青和微波辐射胶粉改性沥青进行了比较。

FTIR 分析表明:微波辐射导致胶粉的高分子链断裂,而生物改性使得其产生交联。SAR 的 FTIR 光谱图在 $1\ 040\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了一个新的峰,表明生物改性剂与胶粉的相互作用形成了 C—N 基团。此外,DFT 模型表明了生物分子中 N—H 键断裂并形成 C—N 键的可能机制。SAR 改性沥青的黏度值比 CRM 黏度值降低了 59.95%,表明含 SAR 改性沥青的和易性得到了改善。此外,SAR 改性沥青的离析指数比 CRM 低 86.33%,这是由于胶粉与基质沥青之间因生物改性产生了化学接枝而使得两者相互作用增强,促进了改性沥青内部二级网络结构的形成,从而减少了离析。二级网络结构的形成也影响 SAR 改性沥青的高温性能,其恢复率比 M—CRM 高 121%。

微波辐射橡胶聚合物的主链会导致形成以碳为中心和以硫为中心的自由基。与以硫为中心的自由基相比,以碳为中心的自由基与生物改性分子中存在的酰胺基之间存在更高的亲和力。高极性生物改性剂分子接枝到橡胶表面后,增加了橡胶的表面极性,促进了橡胶和沥青之间的结合。使得改性沥青样品上层和底部之间的复数模量(G^*)差异从 53.69%降至 0.05%。

此外,SAR 改性沥青的断裂能($167\ \text{J}/\text{m}^2$)比未活化的试样($57\ \text{J}/\text{m}^2$)高近 2 倍。根据峰值荷载和延展性进一步分析断裂能,发现 M—CRM 和 SAR 改性沥青的峰值荷载分别比 CRM 高 33%和 62.62%。M—CRM 和 SAR 改性沥青的破坏应变比 CRM 高 52.12%和 66.71%。

根据该文研究的结果,采用微波辐射和生物改性相结合的方法制备的表面活化胶粉可以改善胶粉改性

沥青的离析与和易性,同时可以提高改性沥青的热力学性能。

近年来,随着新材料、新技术的迅速发展,中国的橡胶沥青生产工艺也得到了快速发展,提高橡胶沥青性能的添加剂层出不穷,研究重点开始转向橡胶改性沥青性能的改善和优化。但较之国外,活化胶粉的应用研究起步比较晚,特别是生物改性方面,且对于性能影响和机理分析方面研究不足。该文介绍的微波处理与生物改性相结合的技术手段较之中国研究应用较多的化学改性,不仅处理方法、制备工艺更加简单,对橡胶沥青离析问题的改善效果也更为显著,对橡胶主体化学结构的破坏也更小。与此同时使用该手段制备的改性沥青路用性能也较为突出。生物改性具有来源广泛、成本低廉、绿色无污染以及可再生的特点。中国是人口大国,在石油资源日益枯竭的今天,绿色可持续发展已经成为当下的主题。微波辐射和生物改性胶粉沥青在提升路面性能的同时,能带来十分可观的经济效益以及生态环保效益,在中国具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Shahrzad Hosseinezhad, Sk Faisal Kabir, Daniel Oldham, et al. Surface Functionalization of Rubber Particles to Reduce Phase Separation in Rubberized Asphalt for Sustainable Construction [J]. Cleaner Production, 2019 (225): 82—89.
- [2] JTG F40—2004 公路沥青路面施工技术规范[S].
- [3] Masoumeh Mousavi, Shahrzad Hosseinezhad, Sk Faisal Kabir, et al. Reaction Pathways for Surface Activated Rubber Particles [J]. Resources, Conservation & Recycling, 2019, 149.
- [4] 曹雪娟,刘誉贵,曹芯芯,等.生物质重油与生物沥青制备及性能[J].长安大学学报(自然科学版),2019(3).
- [5] 李正中,柴东然,李翠红,等.胶粉类改性沥青技术理念及性能指标体系对比研究[J].中外公路,2019(3).
- [6] 包建业.胶粉对 SBS 改性沥青流变特性及微观结构的影响[J].中外公路,2019(3).
- [7] 陈凯,何霁微.岩沥青—丁苯橡胶复合改性沥青路用性能研究[J].中外公路,2020(2).