

橡胶粉/废塑料复合改性沥青的性能研究

次仁拉姆

(西藏自治区交通勘察设计研究院, 西藏 拉萨 850000)

摘要: 该文利用橡胶粉(CR)和废旧塑料(PE)制备成橡胶/废塑料复合改性沥青,在 CR/PE 改性沥青最佳配比的基础上,采用流变试验研究了改性沥青的高温抗变形能力和储存稳定性,并通过灰关联法分析了流变性指标评价其储存稳定性的可行性。研究表明:低密度聚乙烯替代部分橡胶粉可以改善橡胶沥青的高温储存稳定性以及在低应力条件下的抗变形能力,同时动态剪切模量 G^* 的 S_1 评价指标与离析差值具有较好的相关性,并且通过 S_1 指标更能区分出 3 种改性沥青储存稳定性的差异,具有较好应用性和可行性。

关键词: 橡胶沥青; 低密度聚乙烯; 多应力蠕变恢复试验; 高温储存稳定性

1 前言

沥青作为混合料的黏结材料已广泛应用于道路路面,但沥青混合料路面由于具有严重的温度敏感性和应力敏感性,极易出现高温车辙。因此,有必要对沥青进行改性,而废胶粉作为废弃物在沥青改性中得到了广泛的应用,橡胶沥青(CRM)的研究和应用可以追溯到几十年前的美国、加拿大等国家,过去的研究和应用表明:CRM 沥青具有高软化点、抗变形能力以及抗疲劳性能好等优点。但橡胶沥青的高温储存稳定性不是很好,这在一定程度上阻碍了橡胶沥青的应用。

废旧聚乙烯(PE)也长期用于沥青的改性,研究发现橡胶、聚乙烯复合改性沥青也可以改善沥青的高温性能,并大幅度改善复合改性沥青的温度敏感性。韩君等研究了 PE 和 CR 含量对沥青力学性能的影响,但对 PE 和 CR 含量对沥青流变性能的影响研究尚不详细;陈昌鑫等研究了 CR/PE 改性沥青的组成配比与其相应的力学性能,但并未对复合改性沥青的储存稳定性进行分析;欧阳春发建议在沥青中复合使用接枝 LLDPE、CR、高密度聚乙烯(HDPE),并指出通过接枝反应进一步改善聚合物与沥青的相容性。然而,在聚乙烯改性沥青的大规模生产中,接枝聚乙烯很难批量制备。基于此,该文采用废旧胶粉、废塑料和裂解剂制备不同的复合改性沥青,并基于温度扫描和多应力蠕变恢复试验,分析复合改性沥青的温度敏感性和

应力敏感性。最后,利用动态剪切流变仪测试的性能指标,分析橡胶粉/废塑料复合改性沥青的高温储存稳定性,并与常规指标进行灰关联分析,推荐出最优的评价指标,以期为准确合理地评价橡胶复合改性沥青的高温储存稳定性提供指导依据。

2 原材料和试验方法

2.1 试验原材料

试验选用克拉玛依 70# 沥青,主要性能指标见表 1,满足规范要求。

表 1 克拉玛依 70# 沥青技术指标

技术指标	单位	测量值	规范要求	试验方法
针入度(25℃)	0.1 mm	68	60~80	T0604
软化点	℃	49	44~45	T0606
延度(15℃)	cm	>100	≥100	T0605

试验选用常温粉碎加工而成的 40 目废旧橡胶粉,其主要物理性能指标见表 2。

表 2 40 目橡胶粉的物理性能指标检测结果

项目	密度/(g·cm ⁻³)	水分/%	金属/%	纤维/%
检测值	1.20	0.39	0.009	0.08
规范范围	1.10~1.30	<1	<0.05	<1

试验采用的 PE 为咸阳市某塑料厂回收加工的废

旧塑料,其主要物理性能指标见表3。

表3 PE的物理性能检测结果

密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	软化点/%	抗拉强度/MPa
0.93	94	10.1

2.2 试验方法

试验采用专用高速剪切机制备不同改性沥青,首先将沥青加热至185℃左右,再加入40目橡胶粉、LDPE和裂解剂,并以4500 r/min的速率高速剪切1h;最后再用机械搅拌机在185℃条件下搅拌1h,以确保改性剂在沥青中充分膨胀。之后浇筑试样并进行性能测试。该文选用磷酸铵类裂解剂,其最佳掺比用量为基质沥青的0.3%。表4为每种改性沥青的配比。

表4 CR/PE复合改性沥青的配比

改性沥青类型	橡胶粉掺量/%	低密度聚乙烯掺量/%	裂解剂掺量/%
CRM	18		
CRLM	16	2	
CRLCM	16	2	0.3

3 橡胶粉/废塑料复合改性沥青高温性能评价

3.1 常规技术指标

对制备出的CRM、CRLM、CRLCM 3种改性沥青进行常规性能测试,结果如表5所示。

表5 不同改性沥青的性能对比

改性沥青类型	针入度(25℃)/(0.1 mm)	软化点/℃	延度(5℃)/cm	离析差值/℃	黏度(177℃)/(Pa·s)
CRM	57	60	10.6	3.1	1.2
CRLM	43	68	8.3	1.7	3.4
CRLCM	52	62	11.0	1.8	2.6

从表5可以看出:加入低密度聚乙烯后,橡胶复合改性沥青整体性质偏硬,使其高温性能和储存稳定性有所提高,但其低温性能下降。当添加裂解剂之后,橡胶/废塑料复合改性沥青的黏韧性增强,低温性能得到改善。

3.2 温度扫描试验

为了研究3种改性沥青对温度的敏感性,试验测

试模式选用应变控制,测试频率选择10 Hz,试验温度范围为60~84℃,以分析其高温抗变形性能,3种改性沥青的复数剪切模量和相位角随温度的变化情况如图1所示。

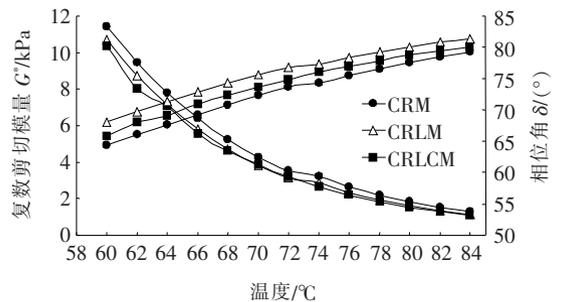


图1 不同改性沥青的 G^* 和 δ 随温度变化曲线

由图1可知:随着温度的升高,3种改性沥青的复数剪切模量 G^* 不断降低,而相位角 δ 不断增大,且对温度的变化较为敏感;在相同温度条件下,CRLM沥青的复数剪切模量较高,相位角相对较小,表明低密度聚乙烯替代部分橡胶粉可以改善橡胶沥青的高温抗变形能力,并具有较高的黏弹性;其原因在于聚乙烯高聚物的溶胀降解程度要高于橡胶粉,沥青中的轻质组分在相同时间内更容易渗透到聚乙烯高聚物中,并形成以高聚物主、支链为核心的胶团,从而进一步改善了橡胶沥青的高温抗车辙能力。CRLCM沥青的复数剪切模量相对于CRLM沥青有所减小,并趋近CRM沥青;而相位角相对最大;说明添加裂解剂之后,橡胶/废塑料复合改性沥青的黏弹性有所降低,主要是因为裂解剂促进了橡胶颗粒和聚乙烯胶团外围聚合物的降解,促使高聚物中的长分子链降解成更小、更短分子链,从而减少聚合物与沥青组分之间的黏弹性,降低了其抗变形能力。

3.3 MSQR试验

多应力蠕变恢复(Multiple Stress Creep Recover, 简称MSQR)试验是采用DSR对试样进行“加载—卸载”的间歇式循环加载方式,先加载0.1 kPa的应力,间歇循环加载10个周期,1个周期10 s,其中前1 s为加载变形阶段,后9 s为卸载恢复阶段;再按同样的程序加载3.2 kPa的应力,试验总时间为200 s,试验温度64℃。试验结果如图2所示。

由图2可以看出:在低应力水平0.1 kPa加载方式下,3种改性沥青的剪切应变变化大小排序为:CRLCM>CRM>CRLM,其变化情况与温度扫描中相位角的排序一致;而在高应力水平3.2 kPa作用下,循环加载的前期3种改性沥青的区分度不大,循环加

载后期三者的剪切应变的变化大小排序变为: CRLM > CRLCM > CRM, 与低应力作用条件有所不同。这是因为在高应力作用下, 随着加载循环作用的次数增加, 低密度聚乙烯抵抗高应力疲劳能力逐渐降低, 黏弹性下降, 变形增加。

考虑到改性沥青的恢复性能对于评价改性沥青的高温抗变形能力尤为重要, 因此进一步计算出 3 种改性沥青在不同应力条件下的恢复率, 如图 3 所示。

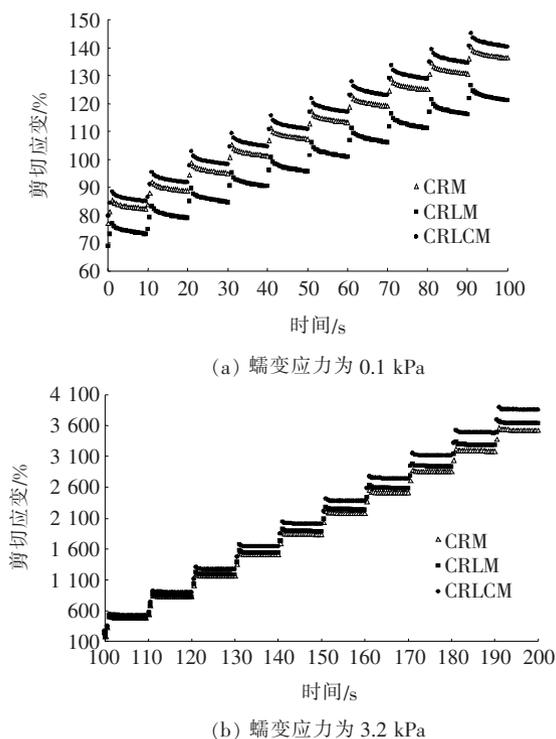


图 2 不同改性沥青的 MSCR 曲线变化图

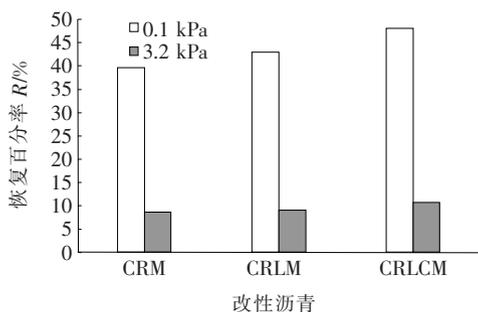


图 3 3 种改性沥青的平均恢复百分率

由图 3 可知: 应力为 0.1 kPa 时, CRLM 的平均恢复率最大, 说明采用低密度聚乙烯替代部分胶粉可以改善其低载作用下的抗变形能力, 这是由于聚乙烯胶团在低应力下处于线性黏弹状态, 具有较好的恢复变形能力; 而裂解剂的加入降低了改性沥青的抗变形能力, 与前面分析相一致, 主要在于裂解剂促进了橡胶颗

粒和聚乙烯胶团的降解剥落, 降低了其黏弹特性。加载应力为 3.2 kPa 时, 3 种改性沥青的变化趋势并不显著, 总体趋势为: CRM > CRLCM > CRLM, 与应力为 0.1 kPa 的变化趋势相同。

同时, 3 种改性沥青的应变恢复率相对差异以及不可恢复蠕变柔量相对差异的变化情况见图 4。

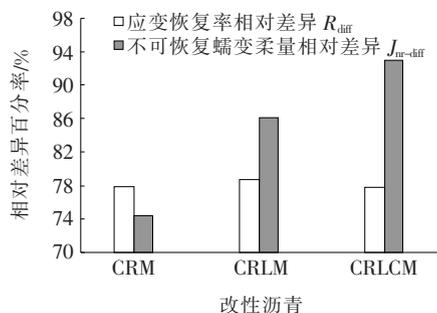


图 4 不同改性沥青的 R_{diff} 和 $J_{nr-diff}$ 变化情况

由图 4 可知: 3 种改性沥青的应变恢复率相对差异的变化趋势为: CRLCM > CRLM > CRM; 说明聚乙烯和裂解剂的加入增加了改性沥青对应力的敏感性, 而应变恢复率相对差异主要体现了改性沥青中弹性成分对应力的敏感性, 表明聚乙烯胶团在高应力下处于非线性黏弹状态, 其变形会大幅度增加。此外, CRLCM 的不可恢复蠕变柔量相对差异也最大, 其次是 CRLM 和 CRM, 说明 CRLCM 沥青对应力最为敏感, 表明应力的大幅度提高致使其抗变形能力显著降低。而改性沥青中不可恢复蠕变柔量体现在黏性成分, 在加入裂解剂后, 促进了橡胶颗粒和聚乙烯胶团外围聚合物的降解剥落, 促使橡胶颗粒内部的轻质组分被释放出来, 使得基质沥青变软, 从而增加了 CRLCM 对应力的敏感性。

4 橡胶粉/废塑料复合改性沥青的高温储存稳定性

目前, 主要是采用离析法分析橡胶沥青的高温储存稳定性, 一般采用软化点指标来分析其离析程度, 而影响软化点评价指标的因素相对较多, 因此对其高温储存稳定性的评价还有待进一步商榷。为了能够更好地评价橡胶沥青的高温储存稳定性, 该研究选用动态剪切流变仪 DSR 来进行分析, 具体方法如下:

首先通过离析试验制备试样, 并取离析管上部和底部 1/3 段沥青待用。最后通过 DSR 试验测出沥青试样在 60 °C 下的动态剪切模量 G^* 和相位角 δ 。

选择离析管上部和底部橡胶沥青试样的动态剪切

模量 G^* 、相位角 δ 和车辙因子的比率来分析橡胶沥青的离析情况,并设计 S_1 、 S_2 、 S_3 3 个评价指标来分析其高温储存稳定性,具体计算公式如下:

$$S_1 = \frac{G_{\text{下}}^* - G_{\text{上}}^*}{G_{\text{上,ave}}^*} \times 100 \quad (1)$$

$$S_2 = \frac{\delta_{\text{上}} - \delta_{\text{下}}}{\delta_{\text{ave}}} \times 100 \quad (2)$$

$$S_3 = \frac{(G^*/\sin\delta)_{\text{上}} - (G^*/\sin\delta)_{\text{下}}}{(G^*/\sin\delta)_{\text{ave}}} \times 100 \quad (3)$$

式中: $G_{\text{上}}^*$ 、 $\delta_{\text{上}}$ 、 $(G^*/\sin\delta)_{\text{上}}$ 为离析管顶部 1/3 橡胶沥青试样的测试指标; $G_{\text{下}}^*$ 、 $\delta_{\text{下}}$ 、 $(G^*/\sin\delta)_{\text{下}}$ 为离析管底部 1/3 橡胶沥青试样的测试指标; G_{ave}^* 、 δ_{ave} 、 $(G^*/\sin\delta)_{\text{ave}}$ 为离析管顶部 1/3 和底部 1/3 橡胶沥青试样的测试指标平均值。

对试验数据进行整理,计算的原始数据见表 6。

表 6 不同改性沥青评价指标的原始数据

改性沥青类型	$S_1/\%$	$S_2/\%$	$S_3/\%$	离析差值/ $^{\circ}\text{C}$
CRM	51.9	25.1	62.9	2.9
CRLM	37.4	22.4	47.7	1.7
CRLCM	32.1	19.6	41.4	1.8

由表 6 可知:对于软化点离析差值来说,CRLCM 和 CRLM 两种改性沥青的离析差值并无显著差别,区分度不明显;而 S_1 、 S_2 和 S_3 3 个评价指标的变化规律相一致,其中 CRLCM 沥青的高温储存稳定性最好,其次是 CRLM 沥青,主要在于低密度聚乙烯的密度比较小,降低了橡胶沥青的密度差;同时聚乙烯中的长分子链与橡胶颗粒相互缠绕,进一步阻碍了橡胶颗粒的沉聚。当裂解剂添加后,促进了橡胶颗粒和聚乙烯胶团的溶胀降解,改善了它们与沥青的结合能力。整体而言,添加低密度聚乙烯和裂解剂之后,可以改善橡胶沥青的高温储存稳定性,有利于实际工程的应用。

为进一步分析 S_1 、 S_2 和 S_3 3 个指标与离析差值的关联程度,该文采用灰色关联分析来寻求 3 种评价指标与离析差值的关联程度。通过对表 6 原始数据进行计算处理,各指标的关联系数及关联度见表 7、8。

表 7 不同改性沥青各指标的灰关联系数

改性沥青类型	各指标的灰关联系数		
	S_1	S_2	S_3
CRM	0.742 2	0.408 6	0.612 5
CRLM	0.591 3	0.451 1	0.550 4
CRLCM	0.862 4	0.955 8	1.000 0

表 8 各指标灰关联度分析结果

指标	灰关联度	指标	灰关联度
S_1	0.732	S_3	0.721
S_2	0.605		

由表 8 可知:3 种指标的灰关联度排序为: $S_1 > S_3 > S_2$,表明动态剪切模量 G^* 与离析差值的关联程度最为显著,其次是车辙因子。因此,采用动态剪切模量 G^* 来评价橡胶沥青的高温储存稳定性是合理有效的。

5 结论

(1) 低密度聚乙烯替代部分橡胶粉可以提高橡胶沥青的高温抗车辙能力并具有较高的黏度,随着裂解剂的加入,橡胶粉/废塑料复合改性沥青的高温抗车辙能力会有所降低。

(2) 多应力蠕变恢复试验结果表明:橡胶粉/废塑料改性沥青在低应力条件下具有较高的变形恢复能力;但在高应力条件下,橡胶粉/废塑料改性沥青处于非线性黏弹状态,其变形会大幅度增加,从而表现出对应力变化的敏感性,因此,对于重载交通并不适合橡胶粉/废塑料改性沥青的应用。

(3) 基于动态剪切流变仪 DSR 分析结果,结合 S_1 、 S_2 和 S_3 3 个评价指标的变化趋势可以发现:低密度聚乙烯替代部分橡胶粉可以提高橡胶沥青的高温储存稳定性,加入裂解剂后,橡胶粉/废塑料复合改性沥青的高温储存稳定性又进一步改善。最后通过灰色关联分析法探究了 3 种评价指标与离析差值的关联程度,结果表明动态剪切模量 G^* 的 S_1 评价指标与离析差值具有较好的相关性,并且通过 S_1 指标更能区分出 3 种改性沥青储存稳定性的差异,具有较好的应用性和可行性。

参考文献:

- [1] Macleod D, Ho S, Wirth R, et al. Study of Crumb Rubber Materials as Paving Asphalt Modifiers[J]. Canadian Journal of Civil Engineering, 2007, 34(10): 1 276—1 288.
- [2] Xiao F, Amirhanian S N, Shen J, et al. Influences of Crumb Rubber Size and Type on Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) Mixtures[J]. Construction & Building Materials, 2009, 23(2): 1 028—1 034.
- [3] Xiang L, Cheng J, Que G. Microstructure and Performance of Crumb Rubber Modified Asphalt[J]. Construction & Building Materials, 2009, 23(12): 3 586—3 590.

DOI:10.14048/j.issn.1671-2579.2020.02.056

基于针入度指标的新旧沥青扩散特性研究

胡光胜, 王笑风, 杨博, 冯明林

(河南省交通规划设计研究院股份有限公司, 河南 郑州 450000)

摘要: 通过采用 RFOT 老化方法制备了老化时间为 180、270 和 360 min 的老化基质沥青和 SBS 改性沥青, 并与新基质沥青共同制作针入度试验试样, 分别置于 60、100、130 和 160 °C 的烘箱下存储 2、4、8 和 12 h 后进行针入度试验, 然后采用“针入度差”指标对两种沥青在不同条件下的扩散特性进行研究。借助正交试验方法对影响扩散特性的各因素间的显著性进行了分析。结果表明: 在相同条件下, 沥青的存储温度越高, 老化时间越长, 新沥青的扩散越明显; 在存储初期的 2~8 h 内, 沥青的扩散现象不断加剧; 随着时间的延长, 扩散现象逐渐减缓, 当超过 8 h 后, 扩散程度基本保持稳定, 变化不大。正交试验表明: 在影响新旧沥青扩散的各因素中, 存储温度是最主要因素, 存储时间次之, 存储温度与时间的交互作用和老化程度影响很小。

关键词: 扩散程度; 存储时间; 存储温度; 老化程度; 针入度

1 引言

从沥青组分变化来看, 沥青路面老化的本质是沥青的组分发生不可逆的化学变化。旧沥青的再生可看作从外界补充损失的组分, 以达到配伍性, 进而改善其性能, 是老化的逆过程。在废旧沥青混合料再生利用过程中, 新沥青中的轻质组分较多, 各组分浓度较为均衡, 会向旧沥青中扩散、融合, 从而使老化沥青得以再生。如果新沥青只包裹在老化沥青表面而无法扩散到

旧沥青中, 新旧沥青不能充分混溶, 不利于老化沥青相关技术指标的改善和恢复, 所以对新沥青在旧沥青中的扩散特性进行研究具有重要的现实意义。

目前, 国内外对再生剂的扩散机理已有较多研究。Oliver 为研究老化沥青的扩散现象, 利用氙元素对沥青进行了标定, 通过观察老化过程中氙元素的变化, 得出扩散与温度之间具有阿伦尼乌斯关系, 而且分子量越小, 扩散速度越快; Wolosick 和 Carpenter 采用两阶段萃取沥青测定黏度变化的方法对再生剂在老化沥青中的扩散特性进行了研究, 结果表明: 在老化沥青中再

- *****
- [4] 白金安, 姚红森, 杨军. 橡胶沥青高温性能对比研究[J]. 石油沥青, 2017(2).
- [5] 郭咏梅, 许丽, 吴亮, 等. 基于 MSCR 试验的改性沥青高温性能评价[J]. 建筑材料学报, 2018(1).
- [6] Shen J, Amirkhanian S. The Influence of Crumb Rubber Modifier (CRM) Microstructures on the High Temperature Properties of CRM Binders[J]. International Journal of Pavement Engineering, 2005, 6(4): 265-271.
- [7] 牛冬瑜, 韩森, 徐鸥明, 等. 聚乙烯类添加剂对橡胶沥青混合料路用性能的影响[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2016(4).
- [8] Fang C, Wu C, Hu J, et al. Pavement Properties of Asphalt Modified with Packaging-Waste Polyethylene[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2014, 20(1):

- 31-35.
- [9] 彭文勇, 赵弘亮. 聚乙烯橡胶改性沥青的研究[J]. 云南交通科技, 2000(1).
- [10] 韩君, 于晓飞, 周德洪. 废旧 PE/橡胶粉复合改性沥青性能研究[J]. 筑路机械与施工机械化, 2016(7).
- [11] 陈昌鑫, 叶群山. 交联聚乙烯和橡胶复合改性沥青高温性能研究[J]. 西部交通科技, 2017(3).
- [12] Ouyang C, Gao Q, Shi Y, et al. Compatibilizer in Waste Tire Powder and Low-Density Polyethylene Blends and the Blends Modified Asphalt[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(1): 485-492.
- [13] JTG E20-2011 公路工程沥青及沥青混合料试验规程[S].
- [14] JTG F40-2004 公路沥青路面施工技术规范[S].

收稿日期: 2019-09-12

作者简介: 胡光胜, 男, 工程师, E-mail: 690169111@qq.com