

橡胶颗粒对沥青的改性机理及其混溶体系分析

李小重¹, 王笑风^{2,3}, 冯明林^{2,3*}, 褚付克^{2,3}

(1. 河南淮信高速公路有限公司, 河南 信阳 464094; 2. 河南省交通规划设计研究院股份有限公司;
3. 交通运输行业公路建设与养护技术、材料及装备研发中心)

摘要:通过扫描电镜分析、组分分析和差热分析等微观技术手段,研究了橡胶沥青混溶体系构成和改性机理,结果表明:橡胶沥青表面凹凸程度与橡胶粉细度有关,与胶粉来源和发育溶胀反应时间无关;胶粉越粗,橡胶粉改性沥青表面凹凸程度越明显。橡胶粉与沥青高温下发生传质过程,同时部分胶粉降解,使沥青中橡胶烃和不饱和双键增加。道路石油沥青与橡胶沥青在 $-20\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温区间和 $60\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温区间,内部没有明显聚集态变化和玻璃化转变;而在 $0\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 常温区间内聚集态变化和玻璃化转变明显,改性前后沥青温度敏感性相近;且胶粉越粗玻璃态转变越难,橡胶沥青吸热峰峰值温度越高,吸热峰热量值越大。相同目数下货车轮胎胶粉吸热峰热量值略高于小车轮胎胶粉。另外,对沥青改性效果起主要影响的是胶种种类,而不是橡胶烃含量。

关键词:橡胶粉;橡胶粉改性沥青;混溶体系;改性机理;分析

橡胶沥青(Rubber Asphalt)技术可有效减少“废旧轮胎黑色”的环境污染。因此,研究人员对橡胶沥青的路用性能进行大量研究。研究发现将橡胶粉添加到沥青中,橡胶粉能够提高沥青复数剪切模量,降低相位角,进而提高沥青混合料抗车辙性能和疲劳性能。许多研究人员还发现低温下两种废旧橡胶粉对沥青的物理性能影响差别不大,但在较高温度条件下,两种胶粉对沥青改性效果不同。另外,Willis等研究表明不同种类的胶粉成分不同,对沥青的改善效果不同;Liu等在克拉玛依70[#]沥青中添加沥青重量为15%、20%以及25%的胶粉,发现随着胶粉掺量增加,针入度下降,软化点上升,弹性恢复率也上升,表明橡胶粉能改善沥青高温性能、抗车辙性能及弹性恢复率;Wang等在沥青中添加不同质量分数胶粉制作胶粉改性沥青,通过疲劳性能测试发现胶粉含量在20%时,改性沥青疲劳寿命最长。目前,借助傅里叶红外光谱,荧光显微镜等手段从微观角度已经分析了橡胶粉与沥青之间的交互机理。譬如,通过SEM发现橡胶改性沥青中,橡胶粉颗粒发生溶胀现象后均匀地分散在沥青中,并呈多棱体块状镶嵌在沥青中。Li等利用与沥青轻质组分性

质相似的邻苯二甲酸二丁酯模拟沥青中的轻质组分,在 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 浸泡橡胶粉1.5 h,对浸出液进行分析后发现新生成了10种化合物,从而证实了橡胶粉在沥青中的降解现象。

然而,虽然近年来研究人员对橡胶沥青的研究已经从宏观性能转向其微观机理分析,但对橡胶沥青混溶体系及其相关的微观分析方面相对较少。因此,该文借助现代微观分析仪器设备,分析橡胶沥青混溶体系构成及橡胶粉对沥青改性机理,为橡胶沥青工程应用提供理论基础。

1 原材料

道路石油沥青采用PG 64-22的70[#]石油沥青,其各项性能指标满足相关规范要求。橡胶粉选取目数为20、40、60目的货车车胎和小车车胎。橡胶沥青制备采用油浴加热的方式,加热过程采用电子温控仪自动控温,将温度控制为 $(175\pm 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。另外,搅拌速度为1 000 r/min左右,搅拌时间为60 min。

收稿日期:2020-01-15

基金项目:河南省交通运输厅科技项目(编号:2017T07)

作者简介:李小重,男,教授级高工。

*通信作者:冯明林,男,硕士,工程师。

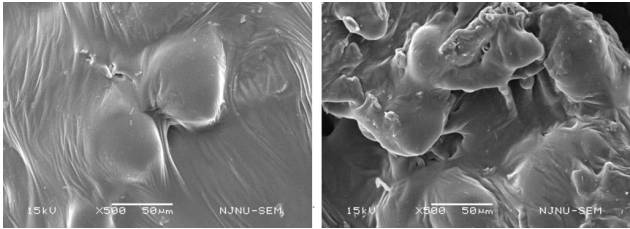
2 橡胶沥青混溶体系

2.1 微观结构分析

为了观察橡胶粉在橡胶沥青中的分散状态以及混溶效果,采用 JSM-5610LV 扫描电镜获取橡胶沥青体系和橡胶粉微观结构,电压为 15 kV。

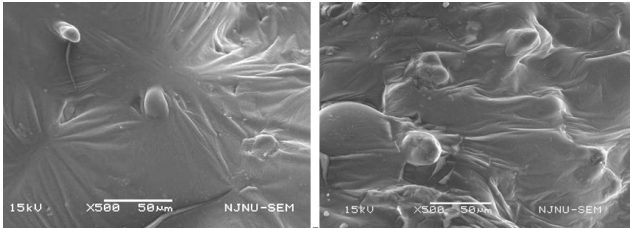
2.1.1 不同细度橡胶粉改性沥青微观结构分析

分别对货车和小车轮胎 20 目及 40 目橡胶粉改性沥青进行了电镜扫描分析,结果见图 1、2。



(a) 货车 20 目 (b) 小车 20 目

图 1 20 目橡胶粉改性沥青 SEM 图片



(a) 货车 40 目 (b) 小车 40 目

图 2 40 目橡胶粉改性沥青 SEM 图片

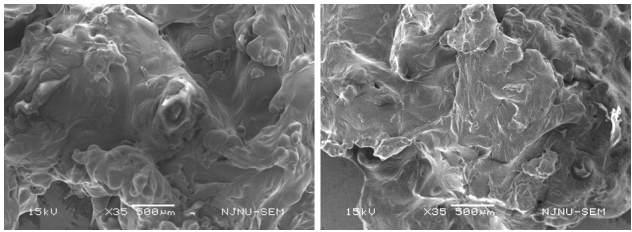
图 1、2 表明:橡胶粉改性沥青体系整体较为光滑,橡胶粉被沥青裹覆并在沥青表面形成多个“凸起”。“凸起”的特征和体系表面形貌与胶粉种类及细度有明显的关联。20 目与 40 目橡胶粉改性沥青相比,“凸起”尺寸较大,这与加入时橡胶粉状态有关。另外,相同目数小车轮胎与货车轮胎橡胶粉改性沥青外观差别不大,但仍可区分,从电镜图上可以看出小车轮胎橡胶粉改性沥青表面更为粗糙,且随橡胶粉尺寸的增大趋于明显。

2.1.2 不同反应时间橡胶沥青微观结构分析

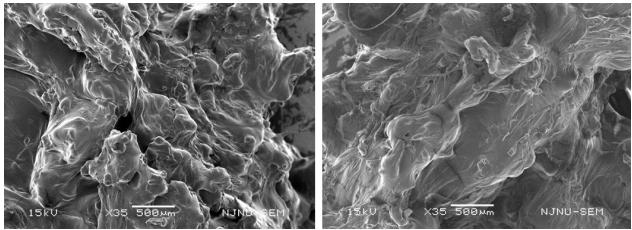
在橡胶沥青湿法工艺中,橡胶粉的加入会有 1~2 h 发育溶胀过程,为研究橡胶粉改性沥青表面形貌随搅拌时间的变化,分析了经历不同反应时间橡胶沥青(以货车 20 目胶粉为例)的微观结构,结果见图 3。

图 3 表明:制备橡胶沥青过程中发育溶胀反应时间对橡胶沥青外观影响不大。通过对扫描镜片的视距

调整,观察到橡胶沥青整体表面粗糙不平。拌和前 60 min,随着溶胀反应时间的延长,橡胶改性沥青表面粗糙度增加,胶粉颗粒同时发生溶胀与降解现象,形成彼此相连且未完全分离开的不同细度微颗粒,整体呈一定程度网格结构。拌和 60 min 后,随着反应时间的延长,橡胶粉改性沥青体系逐渐均质化,表面恢复一定平整度。



(a) 拌和 15 min (b) 拌和 30 min

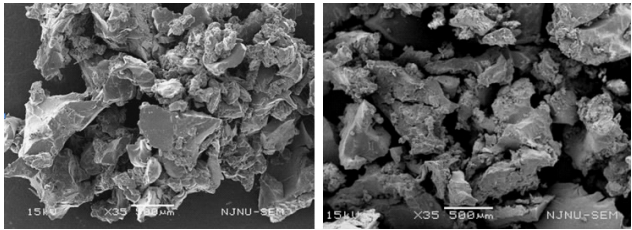


(c) 拌和 60 min (d) 拌和 120 min

图 3 不同反应时间橡胶沥青 SEM 图片

2.1.3 橡胶粉微观结构分析

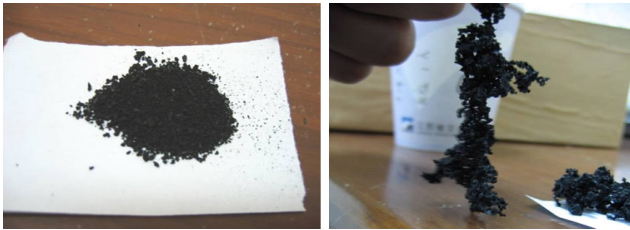
在橡胶粉改性沥青体系中,胶粉颗粒被裹覆于沥青中,通过扫描电镜难以辨别颗粒真实尺寸及表面状况,为此将橡胶粉分离出来以观察其在沥青中发育溶胀前后的外观变化。首先利用三氯乙烯溶解改性沥青、再过滤分离橡胶粉(货车 20 目)。为避免试验误差,同时获得了直接用三氯乙烯浸泡 120 min 的橡胶粉图片,如图 4~6 所示。



(a) 原样橡胶粉 (b) 浸泡后橡胶粉

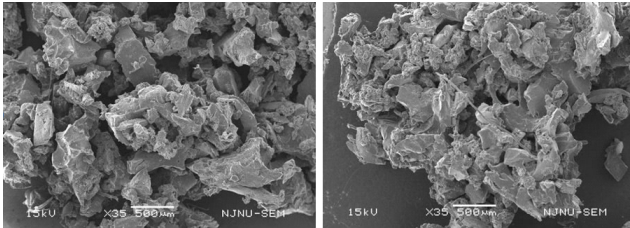
图 4 橡胶粉 SEM 图片

图 4 表明:三氯乙烯浸泡 120 min 前后橡胶粉表面状况及质量都没有发生明显变化,因此证明了利用三氯乙烯提取橡胶粉的合理性。

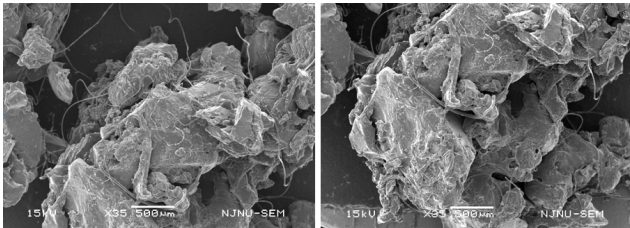


(a) 原样橡胶粉 (b) 分离出来的橡胶粉

图 5 橡胶沥青中分离出的胶粉与原样橡胶粉



(a) 拌和 15 min (b) 拌和 30 min



(c) 拌和 60 min (d) 拌和 120 min

图 6 不同反应时间橡胶粉 SEM 图片(分离后)

由图 5 可知:原样橡胶粉处于松散状态,颗粒之间相互独立且处于分散堆积状态。与道路石油沥青混溶并经历高温高速剪切反应后,橡胶粉状态发生明显变化,颗粒表面产生黏性,已很难辨别单个颗粒尺寸。

图 6 与图 4、5 相比,橡胶粉表面随拌和时间的延长逐渐变得光滑,颗粒尺寸发生明显变化,经历高温混溶后,小颗粒之间彼此互融,形成大颗粒。随着反应时间的延长,橡胶粉小颗粒间的互融现象越发明显。

2.2 橡胶沥青组分分析

对改性沥青组分进行分析对于揭示改性机理具有重要意义。由于沥青所含化学成分非常复杂,无法对某一化学成分进行定量分析,因此只能以组分为基础分析性能变化。该文所用道路石油沥青与从橡胶沥青中回收的沥青组分分析结果见表 1。

| 表 1 道路石油沥青与回收沥青组分结果 % | | | |
|-----------------------|--------|-------|-------|
| 沥青种类 | 道路石油沥青 | 回收沥青 | 差值 |
| 饱和分 | 8.61 | 6.92 | -1.69 |
| 芳香分 | 50.23 | 51.36 | 1.13 |
| 胶质 | 31.85 | 32.74 | 0.92 |
| 沥青质 | 9.09 | 8.87 | -0.22 |

表 1 表明:回收沥青组分与道路石油沥青相比发生很大变化,胶粉与沥青剪切过程并非发生了简单物理溶胀,而是物理化学综合作用的结果。

橡胶粉与沥青在高温下反应时发生传质过程。沥青中的轻质组分被胶粉吸收,发生溶胀,同时部分橡胶粉降解并脱硫,体现出生胶性能,橡胶烃和不饱和双键增加,在外界高温条件下,产生分子量更小的物质并扩散到沥青中。最终使沥青中芳香分和胶质增加,沥青质与饱和分减少,沥青指标得以改善。因此,橡胶粉与沥青构成的混溶体系,以及胶粉溶解于沥青后对沥青的改性作用,共同改进了橡胶沥青的性能。

2.3 橡胶沥青差热分析

物质发生物理状态转变时往往伴随着热量传递过程,进而可分析物质热稳定性。采用示差扫描量热法(DSC)技术,通过分析试样热量变化以判断试样热稳定性情况。试验采用美国 Pyris Diamond DSC 分析仪,温度区间为-30~120℃,升温速率为 10℃/min。

2.3.1 道路石油沥青与橡胶沥青差热分析

对道路石油沥青、20 目货车胶粉以及不同反应时间后橡胶沥青(15~120 min)进行差热分析。差热分析图及相关数据见表 2 和图 7。

表 2 不同反应时间橡胶沥青 DSC 结果

| 沥青种类 | 反应时间/min | 吸热峰变化 起始温度/℃ | 吸热峰峰 值温度/℃ | 峰值面 积/MJ | 吸热峰热量 值/(J·g ⁻¹) |
|-------------|----------|-----------------|---------------|-------------|---------------------------------|
| 道路石油沥青 | | 31.58 | 38.53 | 18.550 | 1.176 3 |
| | 15 | 29.56 | 37.03 | 11.972 | 1.193 6 |
| 货车 20 目橡胶沥青 | 30 | 28.48 | 37.33 | 9.629 | 1.071 0 |
| | 60 | 30.05 | 37.63 | 11.997 | 1.173 9 |
| | 120 | 31.68 | 37.73 | 14.023 | 1.159 9 |

由表 2 可以看出:

(1) 在 $-20\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度区间内橡胶粉曲线平直,无吸热或放热峰;在 $-20\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温区间和 $60\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温区间,道路石油沥青及 4 种不同反应时间橡胶沥青 DSC 曲线也十分平滑,无明显吸热或放热峰,表明在此温度区间内橡胶粉和沥青内部没有发生明显聚集态变化和玻璃化转变。

(2) 在 $0\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 常温区间内道路石油沥青及 4 种不同反应时间橡胶沥青体系都出现了明显的吸热峰,说明在此温度区间内,道路石油沥青及各橡胶沥青体系内部都出现了聚集态变化和玻璃化转变。

对比吸热过程的起始温度、吸热峰值温度和吸热峰热量值,道路石油沥青和 3 种橡胶沥青的数据比较接近,考虑到试验自身误差,可认为没有明显差异。说明道路石油沥青与橡胶沥青受热后物理状态的转变过程较为接近,二者热稳定性能接近,或温度敏感性接近。

2.3.2 不同类型和细度胶粉橡胶沥青差热分析

分别选取货车和小车轮胎的 20 目和 40 目胶粉进行差热分析,分析结果见表 3。

表 3 不同类型橡胶沥青 DSC 结果

| 胶粉 | 吸热峰 起始温 度/ $^{\circ}\text{C}$ | 吸热峰 峰值温 度/ $^{\circ}\text{C}$ | 峰值 面积/ MJ | 吸热峰 热量值/ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$) |
|---------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|---|
| 货车 20 目 | 30.52 | 35.93 | 15.536 | 1.553 6 |
| 货车 40 目 | 25.45 | 34.97 | 12.039 | 1.305 8 |
| 小车 20 目 | 30.96 | 35.93 | 16.453 | 1.524 8 |
| 小车 40 目 | 29.22 | 35.84 | 12.239 | 1.165 6 |

对比试验结果得出如下结论:

表 4 橡胶粉化学组分分析结果

| 胶粉来源 | 橡胶烃含量/ $\%$ | 碳黑含量/ $\%$ | 灰分含量/ $\%$ | 丙酮抽出物含量/ $\%$ | 胶种鉴定 |
|------|-------------|------------|------------|---------------|-------------------|
| 小车轮胎 | 59.75 | 29.94 | 7.18 | 3.50 | 聚异戊二烯+聚丁二烯橡胶(顺丁胶) |
| 货车轮胎 | 57.12 | 33.22 | 6.27 | 4.71 | 聚异戊二烯+丁苯橡胶 |

表 4 表明:不同来源橡胶粉橡胶烃含量均在 50% 以上,且差异性不大。橡胶烃溶于沥青后,其所含的饱和分、芳香分会与橡胶结构中的烷烃结构、芳香结构发生物理化学反应,橡胶链在沥青中溶胀、延展,从而

(1) 4 种样品吸热起始温度差异较大,而峰值出现时的温度较为接近,整体而言,20 目橡胶沥青的吸热峰峰值温度要高于 40 目橡胶沥青,这与胶粉跟沥青混溶体系结构有关。橡胶改性沥青体系中沥青可分为两个部分:自由沥青和吸附沥青,吸附沥青是指吸附于胶粉表面的沥青,类似于结构沥青,而自由沥青则是除了结构沥青之外的部分。吸附沥青与胶粉形成界面效应,表现出较高的黏度和稳定性。因此推断,橡胶沥青中结构沥青越多,玻璃态转变越难,差热分析中吸热峰峰值温度越高。

根据前述研究,橡胶沥青中部分胶粉在高温剪切中发生降解,并溶于沥青。随着胶粉粒度的减小,胶粉颗粒表面积增大,同时降解程度升高,橡胶沥青中未降解胶粉减少,吸附结构沥青就越少,体系中自由沥青增多。反之,胶粉越粗(目数越小)则相应的结构沥青较多,从而橡胶沥青的吸热峰峰值温度较高。

(2) 从吸热峰热量值角度分析,相同目数货车轮胎胶粉略高于小车轮胎胶粉。另外,40 目胶粉橡胶沥青吸热峰热量值略低于 20 目胶粉橡胶沥青,说明前者发生玻璃态转变的组分量较少,转变强度较弱。玻璃态转变强弱由沥青中不同组分性质和含量决定,根据组分分析,由于橡胶粉降解作用,部分胶粉溶于沥青后影响了沥青的组分比例。40 目胶粉由于颗粒小、比表面积大,其降解比例较高,对沥青组分影响较大。因此,40 目胶粉橡胶沥青吸收热量值要低于 20 目胶粉橡胶沥青,说明参与玻璃态转变组分量少,强度弱,对改性沥青的高温稳定性有利。

2.4 橡胶粉化学组分分析

橡胶粉在热溶沥青中发生系列物理化学反应,而对沥青起到改性作用,分析不同橡胶粉的化学组分对深入分析改性机理非常重要。橡胶粉化学组分分析结果见表 4。

起到改性沥青的作用。然而橡胶烃含量对沥青改性效果并不起决定作用。二者主要区别在于胶种不同,小车轮胎中主要含顺丁胶,而货车轮胎中主要含丁苯橡胶。

3 结论

(1) 橡胶沥青表面凹凸程度主要与橡胶粉细度有关,与胶粉来源无关。胶粉越粗,合成沥青表面凹凸不平现象越明显;经历不同发育溶胀反应时间的橡胶沥青外观差异不大;橡胶粉不溶于三氯乙烯溶剂。在与沥青高温高速剪切反应后,橡胶粉颗粒之间互相接触黏结。表面粗糙度下降,“凸起”部分随着反应时间的增加逐渐消失,表面光滑度进一步提高。

(2) 橡胶粉与沥青高温下发生传质过程,回收沥青组分与原道路石油沥青相比发生很大变化。橡胶粉发生溶胀的同时,部分胶粉降解脱硫,橡胶烃和不饱和双键增加,使沥青中芳香分和胶质增加,沥青质与饱和分减少,沥青性能得以改善。

(3) 在 $-20\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温区间和 $60\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温区间内,道路石油沥青及4种不同反应时间橡胶沥青内部没有明显的聚集态变化和玻璃化转变;而在 $0\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 常温区间内道路石油沥青及各橡胶沥青体系内部都出现聚集态变化和玻璃化转变;道路石油沥青与橡胶沥青受热后物理状态转变过程接近,温度敏感性相近。

(4) 橡胶粉越粗,相应结构沥青越多,玻璃态转变越难,橡胶沥青吸热峰峰值温度越高。从吸热峰热量值角度分析,相同目数的货车轮胎胶粉略高于小车轮胎胶粉,且胶粉越粗,吸热峰热量值越大。

(5) 橡胶烃含量对橡胶沥青改性效果不起决定作用,胶种种类主要影响橡胶沥青改性效果。

参考文献:

- [1] 陈乔旭. 火山灰、橡胶粉、SBS复合改性沥青制备及路用性能[D]. 吉林大学硕士学位论文,2018.
- [2] 金西旺. 木材/废旧橡胶粉复合材料的热压复合工艺研究[D]. 东北林业大学硕士学位论文,2013.
- [3] 张伟,曾璐璐,高帅辉. 温拌橡胶复合改性沥青性能及微观机理研究[J]. 湖南交通科技,2018(1).
- [4] 朱浩然,蔡海泉,李峰,等. 活性橡胶沥青胶结料微观结构分析[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版),2016(4).

- [5] 赵伟,何铁. 四类橡胶沥青混合料细观空隙特征分析[J]. 公路,2018(10).
- [6] Ghazi G. Al-Khateeb, Khaled Z. Ramadan. Investigation of the Effect of Rubber on Rheological Properties of Asphalt Binders Using Superpave DSR[J]. Journal of Civil Engineering,2015,19(1):127-135.
- [7] Amir Ghavibazoo, Magdy Abdelrahman. Composition Analysis of Crumb Rubber During Interaction with Asphalt and Effect on Properties of Binder[J]. International Journal of Pavement Engineering,2013,14(5):517-530.
- [8] J. Richard Willis, Pamela Turner, Clayton Plemmons. Effect of Rubber Characteristics on Asphalt Binder Properties[J]. Road Materials and Pavement Design,2013,14(sup2):214-230.
- [9] Hongying Liu, Zhijun Chen, Wen Wang, et al. Investigation of the Rheological Modification Mechanism of Crumb Rubber Modified Asphalt (CRMA) Containing TOR Additive[J]. Construction and Building Materials,2018(67):225-233.
- [10] Hainian Wang, Zhengxia Dang, Lian Li, et al. Analysis on Fatigue Crack Growth Laws for Crumb Rubber Modified (CRM) Asphalt Mixture[J]. Construction and Building Materials,2013(47):1342-1349.
- [11] 张永辉. SBS改性沥青和橡胶粉改性沥青机理及路用性能研究[D]. 长安大学硕士学位论文,2015.
- [12] Li P, Zhan D, Peng Z, et al. Analysis of Physico-Chemical Properties for Crumb Rubber in Process of Asphalt Modification[J]. Construction and Building Materials,2017,138:418-426.
- [13] 周政. 干拌橡胶沥青混合料沥青改性微观形态和效果分析[J]. 公路,2018(5).
- [14] 冯哲,虎东霞,李宁. 胶粉对嵌锁密实混凝土温度收缩的影响及其微观机理分析[J]. 中外公路,2017(4).
- [15] 杨光. 季冻区工厂化废橡胶粉/SBS复合改性沥青(CR/SBSCMA)及混合料性能研究[D]. 长安大学博士学位论文,2016.
- [16] 刘向东. 活化橡胶改性沥青混合料路用性能研究[J]. 中外公路,2019(2).
- [17] 王国忠,张岩,冯晓波,等. 橡胶颗粒沥青混合料修正的动稳定度研究[J]. 中外公路,2019(2).