

DOI:10.14048/j.issn.1671-2579.2022.03.037

# 掺加丁腈橡胶的复合改性标线材料性能试验研究

杨三强, 李鹏飞, 孙爽, 阎红霞, 彭兴芝

(河北省土木工程监测与评估技术创新中心, 河北 保定 071002)

**摘要:**道路标线涂料是实现公路交通现代化必不可少的材料之一, 该文依托“掺加粉末丁腈橡胶的环保热熔型标线材料研究”科研项目, 结合室内试验与灰色关联理论, 提出以丁腈橡胶作为增韧抗裂剂, 以蓖麻油作为增塑剂, 通过调节其他原料比例, 分析各组分对材料流动度及抗压强度的影响规律。结果表明: 材料的流动度随成膜物 A、蓖麻油和 PE 蜡的含量增加而下降, 随丁腈橡胶增加而增加; 抗压强度随成膜物 A、石英砂、丁腈橡胶、PE 蜡和蓖麻油含量增加而减小, 其中 PE 蜡对抗压强度的影响权重最大(17.3%); 加入 1% 的丁腈橡胶可以明显提升涂料的抗裂性能, 试验得到最佳配方为: 成膜物 A 为 13%、重钙 27%、石英砂 28%、PE 蜡 2%、蓖麻油 2%、丁腈橡胶 1%、颜料 6%、反光材料 E 为 21%。研究结果可为提升热熔标线涂料的抗裂性能及推进中国交通道路现代化提供技术支持。

**关键词:**热熔型标线涂料; 丁腈橡胶; 抗压强度; 流动性; 灰色关联理论

**中图分类号:** U414

**文献标志码:** A

针对现阶段热熔型标线涂料开裂问题严重<sup>[1]</sup>, 抗裂、抗压等主要性能指标不达标的热点问题, 该文提出以粉末丁腈橡胶作为增韧抗裂剂, 以蓖麻油作为增塑剂的一种新型热熔标线材料, 以满足中国交通对高质量标线涂料的需求。国内外学者针对热熔标线材料的研究颇多<sup>[2-6]</sup>, 王凤对热熔标线的破坏现象进行研究, 发现磨损和开裂是影响标线性能的重要原因<sup>[7]</sup>; 徐安花通过在热熔标线中添加废旧陶瓷颗粒, 改善了标线的高温稳定性及抗磨损性能<sup>[8]</sup>; 美国研究人员对热熔标线长期跟踪研究, 开发了一种标线寿命预测模型, 优化了道路标线的维护工作<sup>[9]</sup>。该文依托“掺加粉末丁腈橡胶的环保热熔型标线材料研究”科技项目, 采用室内试验和灰色理论结合的方式, 对掺加丁腈橡胶的复合改性标线材料的性能进行研究。试验依据该研究的基础配方, 选用流动度及抗压强度作为材料性能的评价指标<sup>[10]</sup>, 通过改变原料各组分的配比, 分析各组分对涂料性能的影响规律, 研究及开发掺加丁腈橡胶的新型热熔标线材料, 不仅对提高道路标线的抗裂性能和行车安全具有重要意义, 同时可为中国交通现代化提供重要的技术支撑。

## 1 原材料组分与试验方案设计

### 1.1 原材料组分

传统热熔标线材料抗裂能力不足, 加之增塑剂采用邻苯二甲酸酯类的化学制剂, 其对环境 and 人体都会造成严重危害<sup>[11]</sup>。针对这些情况, 因丁腈橡胶有良好的抗冲击性能和抗剥落性能, 该文以丁腈橡胶作为增韧抗裂剂, 以蓖麻油代替邻苯二甲酸酯类化学制剂作为增塑剂, 提出一种掺加丁腈橡胶的热熔环保型标线材料, 标线材料的组分和作用如表 1 所示。

### 1.2 试验方案设计

此次试验固定反光材料 E 用量为 21%, 颜料用量为 6%; 由于填料用量最大且主要起填充作用, 其对标线材料的性能影响最小, 所以其他用料比例改变时, 同时改变填料用量, 使各方案组分比例之和达到 100% 平衡。试验方案详情见表 2。其中方案 1~4 填料配比均为 1:1, 方案 5 中填料在占总量 55% 的前提下改变用量配比, 对应 5 次试验的重钙 B 和石英砂 C 具体含量为: ① 41%, 14%; ② 36%, 19%; ③ 27%, 28%; ④ 19%, 36%; ⑤ 14%, 41%, 与表 2 比例对应。

收稿日期: 2021-06-06(修改稿)

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(编号: E2018201106); 河北省高层次人才项目(编号: B2017005024); 河北省交通运输厅科技项目(编号: TH-201925)

作者简介: 杨三强, 男, 博士(后), 教授. E-mail: ysq0999@163.com

表 1 原料种类和占比

原料	名称	作用
成膜物	A	黏结性能稳定,对混凝土和沥青路面有较好的附着力
填料	重钙和石英砂	使道路标线的使用寿命得到保证
颜料	白色颜料选用二氧化钛	钛白:黏附力强,不易起化学变化
	黄色颜料选用铬黄	铬黄:着色力高,遮盖力强
	蓖麻油	改善涂料的可塑性
添加剂	聚乙烯蜡(PE 蜡)	提升涂料的耐磨性
	丁腈橡胶粉末	使标线具有良好的抗裂性
反光材料	E	对光线有聚焦和定向反射作用

表 2 试验方案详情

方案	成膜物 A/%	蓖麻油/%	PE 蜡/%	丁腈橡胶/%	填料 B: 填料 C
1	①11,②12,③13,④14,⑤15	2	2	1	1:1
2	13	①1,②2,③3,④4,⑤5	2	1	1:1
3	13	2	①1,②2,③3,④4,⑤5	1	1:1
4	13	2	2	①1,②2,③3	1:1
5	13	2	2	1	①3:1,②2:1,③1:1, ④1:2,⑤1:3

对上述方案进行试验后,发现材料的主要性能中除抗压强度与流动度外,其他性能指标变化较小并均满足 JT/T 280—2004《路面标线涂料》规范要求,且抗压强度与流动度对标线涂料的施工与路用性能有较大影响,所以将抗压强度与流动度作为重要指标,通过室内试验对涂料的流动度及抗压强度的影响规律进行分析对比。

2 不同组分对标线性能指标影响分析

2.1 成膜物 A 对标线性能指标影响分析

成膜物 A 选用加氢类改性树脂,为了研究成膜物 A 的含量对涂料抗压强度和流动性的影响,方案固定其他组分的含量不变,成膜物 A 的量改变则同时改变填料的加入量,其中颜料添加 6%,重钙与石英砂的质量比为 1:1,成膜物 A 含量每次增加 1%,流动度随成膜物 A 含量的变化规律见图 1,抗压强度随成膜物 A 含量的变化规律见图 2。

从图 1、2 可知:成膜物 A 的含量越多,材料的流动度越好,这在数值上表现为成膜物 A 的含量从 11% 增加到 15%,流动度下降了 52 s,且变化幅度比较均匀;抗压强度也随成膜物 A 的含量增大而下降,成膜物 A 的含量从 11% 增加到 15%,抗压强度下降了

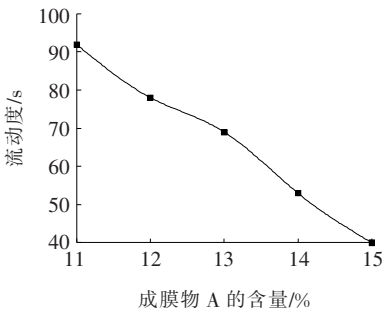


图 1 流动度随成膜物 A 含量的变化

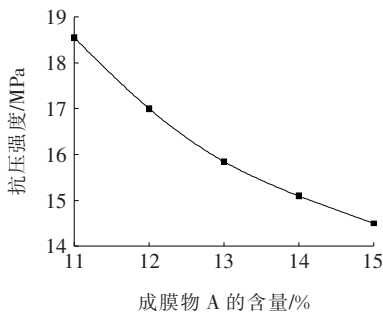


图 2 抗压强度随成膜物 A 含量的变化趋势

4.05 MPa,变化幅度也比较均匀,这是由于成膜物 A 对溶剂、油脂类具有良好溶解性,成膜物 A 含量增加对其他组分的溶解度也在增加,导致抗压强度和流动性的下降。

2.2 添加剂对标线性指标影响分析

试验选用 3 种添加剂,分别为蓖麻油、PE 蜡和丁腈橡胶,添加剂的含量每次均增加 1%,固定其他条件不变,得到流动度及抗压强度随添加剂掺量的变化规律分别如图 3~7 所示。

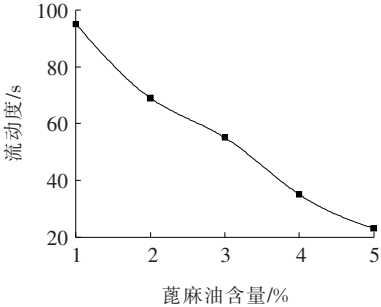


图 3 流动度随蓖麻油含量的变化

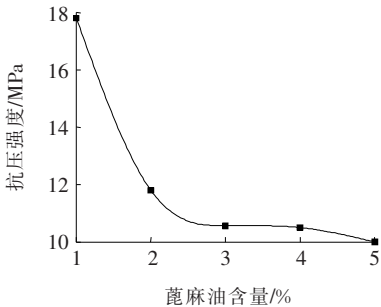


图 4 抗压强度随蓖麻油含量的变化

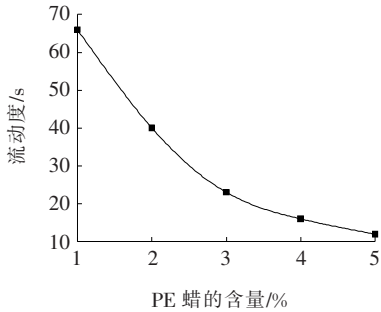


图 5 流动度随 PE 蜡含量的变化

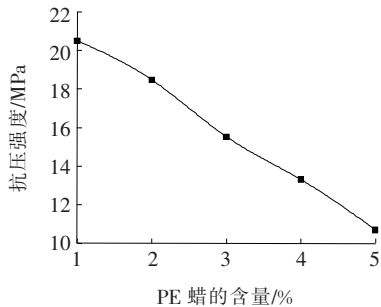


图 6 抗压强度随 PE 蜡含量的变化趋势

由图 3、4 可知:蓖麻油的含量越多,涂料的流动性越好,蓖麻油含量从 1% 增加到 5%,涂料的流动度下

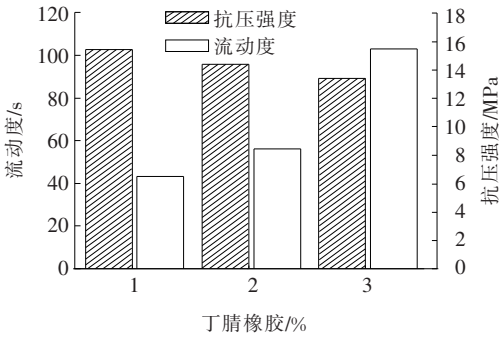


图 7 丁腈橡胶含量对涂料性能的影响结果

降了 72 s,且变化幅度较为均匀;抗压强度也随着蓖麻油含量的增加而减小,当蓖麻油含量从 1% 增加到 2% 时对涂料的抗压强度影响最大,抗压强度下降了 6 MPa,之后变化幅度趋于均匀。由图 5、6 可知:PE 蜡的含量增加,涂料的流动度和抗压强度减小,PE 蜡含量从 1% 增加到 5%,涂料的流动度下降了 54 s,抗压强度减小了 9.8 MPa。由图 7 可以得出:丁腈橡胶的含量越多,涂料的抗压强度下降,丁腈橡胶含量从 1% 增加到 3%,涂料的抗压强度下降了 2.03 MPa,同时,涂料流动度增加了 60 s,说明流动度受丁腈橡胶含量影响较大,不能大量添加,所以添加 1% 的丁腈橡胶对于流动度较为合适。JT/T 280—2004 标准规定 3 次低温循环试验后材料无裂缝,表明热熔标线材料符合规范要求。

图 8 为加入 1% 丁腈橡胶的热熔标线材料,通过 6 次低温循环试验的情况,可以看出试验前后涂料无明显区别,说明加入 1% 的丁腈橡胶可以明显提升涂料的抗裂性,这是由于丁腈橡胶在 -50℃ 下仍有较好的可挠性,可使涂料在低温下具有良好的柔软性与弹性。



图 8 低温循环前后对比图

2.3 填料对比对标线性指标影响分析

为了研究填料对比对涂料抗压强度和流动性的影响,方案固定其他条件不变,填料比例从 3:1(重钙:石英砂)开始,逐渐提升石英砂的含量,同时降低重钙的含量,使填料比例到达 1:3,流动度及抗压强度随

填料比例的变化分别见图 9、10。

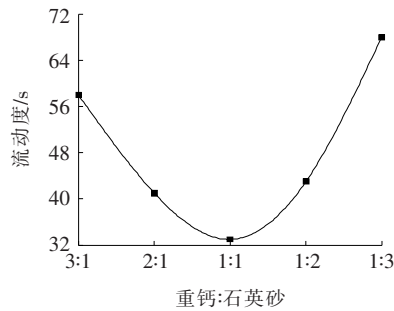


图 9 流动性随填料比例的变化

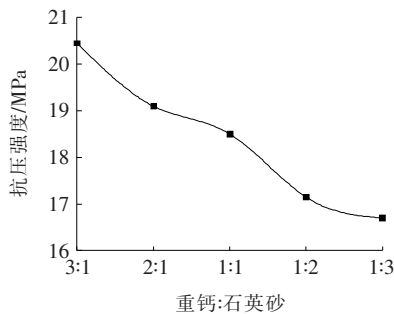


图 10 抗压强度随填料比例的变化趋势

由图 9 可知:流动性随石英砂含量的增加成二次曲线变化,当石英砂在填料中的配比小于 50%时,涂料的流动性随石英砂的占比增加而下降,当石英砂在填料中的配比大于 50%时,涂料的流动性随石英砂的占比增加而上升。这由于重钙颗粒比石英砂更细,其能填充在石英砂的空隙中,适量添加可改善涂料的流动性能,随着填料配比的改变,涂料已经不能很好地密实,导致涂料的流动性能下降,所以涂料的流动性呈二次抛物线。当重钙:石英砂质量比为 1:1 时,涂料的强度适中,且具有较好的流动性。由图 10 可知:随着石英砂在填料中占比的增加,材料的抗压强度持续下降,石英砂含量从 14%增加到 41%,抗压强度下降了 3.75 MPa,这是由于掺加重钙可以改善涂料的微孔结构,有利于界面黏结,随着重钙掺量的减少,导致材料的抗压强度呈递减趋势。根据上述试验,分析得出一个综合性能最优的涂料组分为:成膜物 A 占 13%、重钙 27%、石英砂 28%、蓖麻油 2%、PE 蜡 2%、丁腈橡胶 1%。

3 灰色关联理论分析和材料性能验证

灰色关联理论是一种多因素分析方法,其以各因素的样本数据为依据,用关联度来描述因素间的关系,

若数据反映出某一因素变化和发展态势基本一致,则它们之间的关联度较大<sup>[12]</sup>。根据上述试验数据可知,标线涂料的抗压强度随着各组分的添加,既有下降的确定性,又有随机变化的不确定性,可以视为灰色系统的应用范畴,选择邓氏关联度方法计算分析。

3.1 邓氏关联度

首先选择参考数列: $X_0 = \{X_0(k) | k=1,2,\cdots,n\} = \{X_0(1), X_0(2), X_0(3), \cdots, X_0(n)\}$

比较数列  $X_i = \{X_i(k) | k=1,2,\cdots,n\} = \{X_i(1), X_i(2), X_i(3), \cdots, X_i(n)\}$

其次对上述数据进行无量纲化处理,分辨系数取 0.5,计算比较数列  $X_i$  对参考数列  $X_0$  的关联系数,计算过程如下:

$$\rho_i(k) = \frac{\min \min |X_0(k) - X_i(k)| + 0.5 \max \max |X_0(k) - X_i(k)|}{|X_0(k) - X_i(k)| + 0.5 \max \max |X_0(k) - X_i(k)|},$$
$$(i=1,2,\cdots,6)$$

计算比较数列  $X_i$  对参考数列  $X_0$  的关联度,计算公式为:

$$r_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \rho_i(k), (i=1,2,\cdots,6)$$

最后依据关联度,计算各组分权重:

$$W_i = \frac{r_i}{\sum_{i=1}^8 r_i} \times 100, (i=1,2,\cdots,6)$$

3.2 各组分权重计算分析

由于标线涂料的性能主要由抗压强度保证,所以选择涂料的抗压强度为参考数列( $X_0$ )、各组分含量百分比为比较数列( $X_i$ ),为避免误差相差较大,数据利用均值化算子进行处理,求得不同组分的含量百分比( $X_i$ )与抗压强度( $X_0$ )的关联度  $R_i$  和各组分的权重  $W_i$  见表 3。

表 3 关联度和权重			
原材料	组分	关联度	权重
PE 蜡	$r_3$	0.747 75	0.184 27
蓖麻油	$r_2$	0.715 99	0.176 44
成膜物 A	$r_1$	0.701 95	0.172 98
丁腈橡胶	$r_4$	0.679 17	0.167 37
石英砂	$r_6$	0.610 89	0.150 54
重钙	$r_5$	0.602 24	0.148 41

由关联度及权重排序可知:各组分对抗压强度的影响程度为:PE 蜡>蓖麻油>成膜物 A>丁腈橡胶>



石英砂>重钙,计算出各组分的权重:PE 蜡 18.43%,蓖麻油 17.64%,成膜物 A 占 17.30%,丁腈橡胶 16.74%,石英砂 15.05%,重钙 14.84%,这说明对于该文开发的热熔型标线材料来说,PE 蜡对标线涂料的抗压强度影响程度最大,重钙对抗压强度影响最小,蓖麻油、成膜物 A、丁腈橡胶和石英砂对涂料抗压强度影响权重为 15%~18%,所以在制备标线涂料时,应严格控制 PE 蜡、蓖麻油、成膜物 A 和丁腈橡胶等原料的配比。

**3.3 材料性能验证**

为了验证材料的综合性能,参照欧盟 EN 1871—2000 标准,对热熔标线材料的性能进行评价以及应用范围进行研究,由于欧盟 EN 1871—2000 标准对道路热熔标线的各项性能指标进行了不同分级,该文按照实测数据,得出了对应的指标等级;参照 JT/T 280—2004 标准对涂料进行性能测试(表 4),测试结果均满足规范要求。试验均按照相应规范进行了 3 次测试,最终结果为 3 次试验结果的平均值。

表 4 性能验证		
测试项目	EN 1871—2000	JT/T 280—2004
软化点	SP3	110 ℃
流动度	IN1	38 s
亮度因数	白色	LF4
	黄色	LF1
耐碱性	无明显变化,符合规范	无明显变化,符合规范
不黏胎干燥时间		153 min
低温抗裂性	CI2	无明显变化,符合规范
加热稳定性	无明显变化,符合规范	无明显变化,符合规范
耐磨性	TW3	60 mg
抗压强度		16.7 MPa
抗滑性能	S2	53 BPN

注:EN 1871—2000 等欧盟标准未规定具体不黏胎干燥时间和抗压强度。

由表 4 可知:依据欧盟 EN 1871—2000 标准,该文对应的各项性能指标均满足次标准,由于欧盟对于不同等级标线材料应用于不同等级道路,且该文开发的标线材料对应指标等级均为中级和高级,说明该文开发的新型热熔标线可应用于欧盟的中级路面。参照中国 JT/T 280—2004 标准,所测结果均满足中国规范,且实测结果处于规范推荐中值附近,表明新型热熔标线性能优异,可以在中国道路应用。

4 结论

依据热熔型标线涂料的基础配方,提出用粉末丁腈橡胶作增韧抗裂剂,以蓖麻油代替邻苯二甲酸酯类等化学制剂做增塑剂,通过调节其他用料的配比来探究各组分对涂料的流动度及抗压强度的影响规律,得到以下结论:

(1) 由流动度试验数据可知:材料的流动度随成膜物 A、蓖麻油和 PE 蜡的含量增加而下降,其含量每

增加 4%,涂料流动度分别减小 52、54、72 s,而丁腈橡胶含量增加会显著增加涂料的流动性;填料的对比对涂料的流动度呈二次曲线影响,当配比(重钙:石英砂)为 1:1 时,流动性最好。

(2) 通过对抗压强度分析:成膜物 A、石英砂、PE 蜡、蓖麻油含量的增加都会降低涂料的抗压强度,其含量每增加 4%,涂料抗压强度分别降低 4.05、3.75、9.8、7.8 MPa;丁腈橡胶含量从 1%增加到 3%,涂料的抗压强度下降了 2.03 MPa。

(3) 根据冻融循环试验可知:原料中加入 1%的粉末丁腈橡胶可明显提升涂料的抗裂性能,试验得到最佳配方为:成膜物 A 占 13%、重钙 27%、石英砂 28%、PE 蜡 2%、丁腈橡胶 1%、蓖麻油 2%、颜料 6%、反光材料 E 占 21%。

(4) 根据灰色关联理论,得到各组分对抗压强度的影响权重:PE 蜡 18.43%,蓖麻油 17.64%,成膜物 A 占 17.30%,丁腈橡胶 16.74%,石英砂 15.05%,重钙 14.84%,其中 PE 蜡对涂料抗压强度影响最显著,