

废胶粉/天然沥青复合改性沥青流变性能与改性机理研究

叶长建¹, 陆少毅¹, 黄秋山², 李恒³, 叶群山³

(1. 广州公路工程集团有限公司, 广东 广州 510075; 2. 长沙理工大学 国际学院, 湖南 长沙 410114;

3. 长沙理工大学 道路结构与材料交通行业重点实验室, 湖南 长沙 410114)

摘要:为提高沥青路面的使用性能,该文分别制备废胶粉/湖沥青复合改性沥青和废胶粉/岩沥青复合改性沥青,采用动态剪切流变仪和弯曲梁流变试验研究复合改性沥青的高温 and 低温流变性能,并结合红外光谱测试方法对复合改性沥青的改性机理进行分析。研究结果表明:与基质沥青相比,胶粉/湖沥青和胶粉/岩沥青两种复合改性沥青 62 ℃时复数模量分别提高了 423.0%和 562.6%;同时废胶粉能够减小甚至消除天然沥青对低温性能的不利影响,以胶粉/湖沥青复合改性沥青为例,在-12、-18 和 -24 ℃试验条件下,蠕变劲度较基质沥青分别降低了 35%、43%和 36%;在两种复合改性沥青中,废胶粉和天然沥青主要发挥物理填充作用。

关键词:废胶粉;天然沥青;复合改性沥青;流变性能;改性机理

中图分类号: U414

文献标志码: A

近年来,随着道路交通量的快速增长,汽车荷载的不断增加及车辆超重、超载现象的不断发生,原有的沥青路面已不能满足现有的行车条件,使用改性沥青铺筑沥青混凝土路面是一种切实可行的方法^[1-2]。

天然沥青是一种在自然界存在的沥青类物质,天然沥青的产生经历了一系列的物理化学反应,故其具有很稳定的化学结构和良好的抗氧化能力与抗高温能力,将其作为一种改性剂加入到基质沥青中,能够很好地改善基质沥青的高温性能、感温性能及抗老化性能^[3-4]。又因天然沥青本身就是一种沥青,能够与基质沥青很好地相融,起到较好的改性作用^[5-6]。美中不足的是,天然沥青的加入会对基质沥青的低温性能产生不利影响。这也限制了天然沥青的高掺量使用^[7]。废胶粉是一种工业废料,其降解难度大,近些年随着人们环保意识的增强,将废胶粉加入到基质沥青中制备胶粉改性沥青铺筑路面成为一种较好的方法。研究表明:废胶粉加入到基质沥青中后,能够提高基质沥青的低温性能^[8-9]。S. J. Lee 等^[10-12]对废胶粉提高沥青低温抗裂性能机理进行研究,结果表明:一方面,橡胶粉具有较好的弹性,加入到沥青中可以作为应力吸收点承受外力作用;另一方面,胶粉较大的颗粒形状

可以限制微裂纹发展成破坏性裂纹,从而两者的混合物具有较好的低温性能。此外,胶粉本身又是一种废弃物,将其应用在道路建设中能够很好地降低工程成本,实现废物的循环利用^[13-15]。

鉴于此,该文将两种天然沥青分别与废胶粉同时加入到基质沥青中,制备出废胶粉/天然沥青复合改性沥青,同时对复合改性沥青的高温性能、低温性能进行研究并分析其改性作用机理。

1 材料与试验

1.1 材料

(1) 基质沥青

基质沥青采用 70# A 级道路石油沥青,其基本技术性能如表 1 所示。

表 1 基质沥青技术性能

25 ℃针入度/ (0.1 mm)	软化点/ ℃	15 ℃延度/ cm	60°黏度/ (Pa·s)
68.7	47.3	150	298

收稿日期:2021-05-27

基金项目:湖南省教育厅科学研究重点项目(编号:20A012);长沙市自然科学基金资助项目(编号:kq2014107);道路结构与材料交通行业重点实验室开放基金项目(编号:kfj140301)

作者简介:叶长建,男,硕士,工程师, E-mail:jxgzycj@163.com

(2) 废胶粉

废胶粉为 80 目废旧轮胎橡胶粉,其基本技术性能指标如表 2 所示。

表 2 废胶粉技术指标

项目	单位	测试结果	技术要求
天然橡胶含量	%	51	≥30
丙酮抽出物	%	10.1	≤20
相对密度		1.19	1.1~1.3
炭黑含量	%	33	≥28
灰分	%	5.2	≤8

(3) 天然沥青

两种天然沥青分别是特立尼达湖天然沥青与印尼布敦岩天然沥青,其基本技术性能指标如表 3、4 所示。

表 3 特立尼达湖天然沥青技术指标

项目	单位	测试结果	技术要求
针入度(25℃,100 g,5 s)	0.1 mm	2	0~5
软化点	℃	98.6	≥90
密度(25℃)	g/cm ³	1.329	1.3~1.5
灰分	%	35	33~38

表 4 印尼布敦岩天然沥青技术指标

项目	单位	测试结果	技术要求
沥青含量	%	28.6	≥18
密度(25℃)	g/cm ³	1.73	1.7~1.9
含水率	%	0.6	≤1.0
三氯乙烯溶解度	%	28.6	≥18
灰分含量	%	71.4	≤80

1.2 制备工艺

根据前期研究,复合改性沥青的最佳配比为 10% CR(橡胶粉)+20% TLA(湖沥青)与 10% CR+20% BRA(岩沥青)。同时以同等条件下制备的基质沥青、10% CR 改性沥青、20% TLA 改性沥青与 20% BRA 改性沥青作为对照组。其制备过程如下:

(1) CR/TLA 复合改性沥青

将干燥橡胶粉缓慢加入到熔融的基质沥青中,边加边搅拌,之后将制得的胶粉沥青置于 160℃烘箱中发育 60 min;将 TLA 在 170℃下加热成流动状态,加入到橡胶沥青中,使用高速剪切仪以 5 000 r/min 的速率剪切 60 min;将剪切完成后的沥青置于 160℃烘

箱中继续溶胀发育 30 min,去除气泡,即可制得复合改性沥青。制得的复合改性沥青应即拌即用。

(2) CR/BRA 复合改性沥青

制备过程同上。因 BRA 中灰分含量较高,呈粉末状,故可直接将干燥岩沥青粉末缓慢加入到胶粉沥青中。制得的改性沥青基本性能指标如表 5 所示。

表 5 改性沥青基本性能指标

改性沥青类型	针入度(25℃, 100 g,5 s)/ (0.1 mm)	软化点 (环球法)/ ℃	延度(15℃, 5 cm/min)/ cm
10%CR	49.7	54.3	35.1
20%TLA	50.3	53.5	35.5
20%BRA	48.7	53.9	27.8
10%CR+20%TLA	40.3	59.8	27.8
10%CR+20%BRA	34.9	61.3	20.1

1.3 试验方法

(1) 动态剪切流变试验

试验采用动态剪切流变仪对沥青进行温度扫描试验。温度扫描范围为 42~78℃,以 4℃为步长,升温速度为 2℃/min,试验加载角频率为 10 rad/s,应变控制为 12%。

(2) 弯曲梁流变试验

试验采用弯曲梁流变仪对沥青小梁试件进行低温性能试验,测定其在-12、-18、-24℃下的蠕变劲度与蠕变速率来评价沥青的低温性能。

(3) 多重应力蠕变恢复试验

试验采用动态剪切流变仪对短期老化后的沥青进行蠕变恢复试验,试验温度为 64℃。

(4) 红外光谱试验

试验采用美国 NICOLET-1S50 红外光谱仪,测定范围为 650~4 000 cm⁻¹,扫描次数为 64 次,分辨率为 4 cm⁻¹。

2 结果与分析

2.1 复数模量与相位角

图 1 为沥青复数模量与温度的关系曲线。由图 1 可知:6 种沥青的复数模量随着温度的升高,均呈现出下降的趋势,且随着温度的升高,下降趋势逐渐变缓。随着温度的升高,沥青逐渐从黏弹性材料向黏性材料转变,当对其施加荷载时,弹性效应越来越小,对变形的抵抗能力越来越小;另一方面,在测试温度范围内 5

种改性沥青的复数模量均高于基质沥青,说明5种改性剂能够不同程度地提高基质沥青的高温性能。其中,20%BRA改性沥青的复数模量高于20%TLA改性沥青,10%CR+20%BRA复合改性沥青的复数模量高于10%CR+20%TLA复合改性沥青,说明在同等掺量下,BRA对基质沥青高温性能的改善作用要高于TLA。

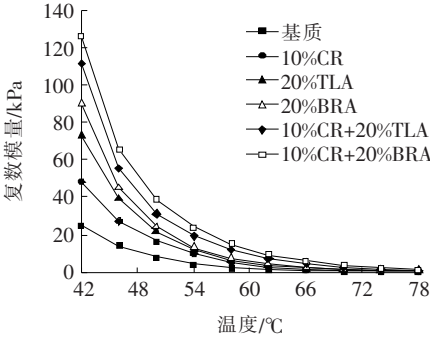


图1 沥青复数模量与温度关系

图2为相位角与温度的关系曲线。由图2可知:①6种沥青的相位角均随着温度的升高而升高,表明随着温度的升高,沥青材料变形恢复能力逐渐变差。在相同温度下,20%BRA改性沥青的相位角低于20%TLA改性沥青,10%CR+20%BRA复合改性沥青的相位角低于10%CR+20%TLA复合改性沥青,这与复数模量所反映的规律是一致的;②10%CR改性沥青的相位角明显低于单一掺量的20%BRA改性沥青和20%TLA改性沥青,这也是因为胶粉本身含有较多的弹性成分,加入沥青中后,大大增大了沥青中弹性成分的比例,使相位角减小。

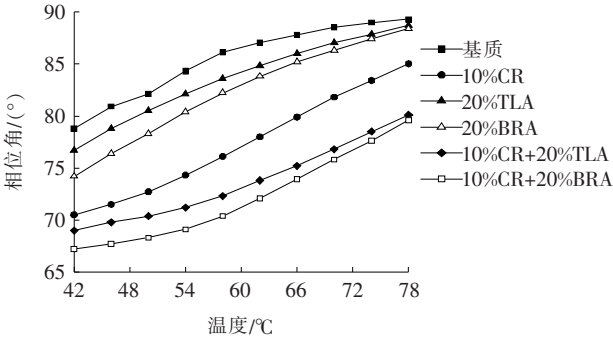


图2 沥青相位角与温度关系

2.2 蠕变劲度与蠕变速率

蠕变劲度反映沥青材料的低温变形能力,一般来说,蠕变劲度越小,沥青的变形能力越好。图3为沥青在不同温度下的蠕变劲度。由图3可知:随着温度的下降,6种沥青的蠕变劲度逐渐上升,说明随着温度的

下降,沥青材料的变形能力逐渐变差。沥青是一种黏弹性材料,随着温度的降低,沥青变得硬脆,在车辆荷载作用下会逐渐到达材料的极限抗拉强度,从而使沥青材料破坏。与基质沥青相比,当温度相同时,20%BRA改性沥青与20%TLA改性沥青的蠕变劲度发生了不同程度的升高,说明添加天然沥青会降低基质沥青的低温变形能力。相反的是,掺加废胶粉的基质沥青与改性沥青的蠕变劲度始终低于未添加废胶粉的沥青,由此可知,掺加废胶粉能够提高基质沥青与天然沥青的低温变形能力。

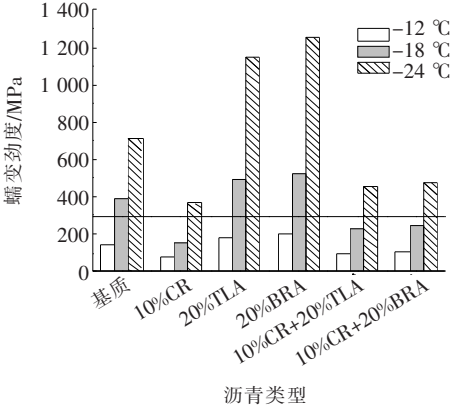


图3 沥青在不同温度下的蠕变劲度

图4为沥青在不同温度下的蠕变速率。由图4可知:沥青材料的蠕变速率随着温度的下降而下降,这是因为当温度降低时,沥青的黏弹流动能力受到限制,从而降低了沥青材料内部的应力消散能力。添加天然沥青会降低基质沥青的蠕变速率,添加胶粉会增大基质沥青与天然沥青的蠕变速率,说明天然沥青对沥青的低温性能产生不利影响,而胶粉能改善沥青的低温性能,这与蠕变劲度所反映的规律是一致的。

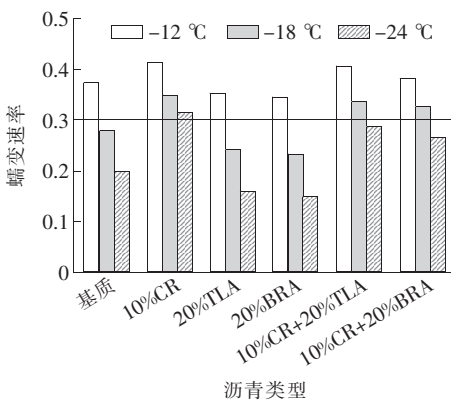


图4 沥青在不同温度下的蠕变速率

综合图3、4可知:两种复合改性沥青的蠕变劲度小于基质沥青,蠕变速率大于基质沥青,说明复合改性

沥青的低温性能要优于基质沥青。两者同时掺入基质沥青中后,废胶粉能够抵消天然沥青对基质沥青低温性能的不利影响。

2.3 不可恢复蠕变柔量与变形恢复率

2.3.1 不可恢复蠕变柔量

不可恢复蠕变柔量用来反映沥青材料的高温抗车辙能力,其值越小,表明沥青材料经历加载卸载过程后的残余变形越小,高温条件下抗变形能力越好,反之,高温抗变形能力越差。图 5 为基质沥青与改性沥青在 64 ℃ 下的不可恢复蠕变柔量。

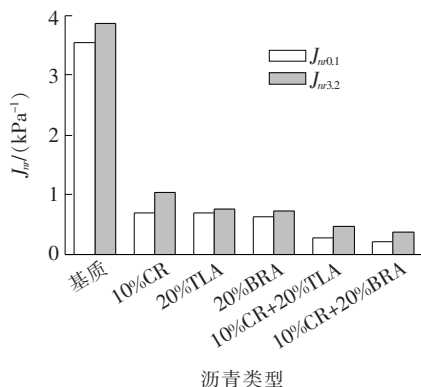


图 5 基质沥青与改性沥青的不可恢复蠕变柔量

由图 5 可知:对于同一种沥青来说,在 0.1 kPa 应力水平下的不可恢复蠕变柔量要小于 3.2 kPa 应力水平,其中 10%CR 沥青差别最大,高低应力水平相差了 0.33 kPa,说明了高应力水平下沥青材料的抗变形能力变差,宏观上表现为在重型车辆荷载作用下沥青路面更容易发生车辙病害。此外,在同一应力水平下,6 种沥青的不可恢复蠕变柔量排列顺序始终为:10%CR+20%BRA 复合改性沥青<10%CR+20%TLA 复合改性沥青<20%BRA 改性沥青<20%TLA 改性沥青<10%CR 改性沥青<基质沥青,且改性沥青的不可恢复蠕变柔量要比基质沥青降低一个数量级,说明加入废胶粉与天然沥青能够大大提高基质沥青的高温抗变形能力。其中,10%CR+20%BRA 复合改性沥青的抗变形能力最好,基质沥青的抗变形能力最差,这与前文研究的复数模量所反映的规律是一致的。

2.3.2 变形恢复率

变形恢复率用来反映沥青材料的变形恢复能力,其值越大,表明沥青材料在卸载过程中的变形恢复量越多,变形恢复能力越强,反之,沥青的变形恢复能力越弱。图 6 为基质沥青与改性沥青在 64 ℃ 下的变形恢复率。

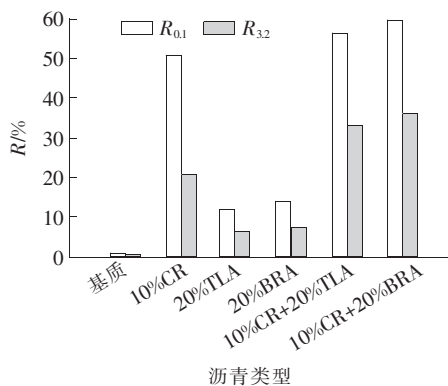


图 6 基质沥青与改性沥青的变形恢复率

由图 6 可知:沥青在高应力水平下的变形恢复率要低于低应力水平,高应力对应重荷载,对沥青材料的破坏较大,使其变形恢复能力减弱。此外,基质沥青的变形恢复率接近于零,说明基质沥青在 64 ℃ 几乎没有变形恢复能力,接近于完全黏性状态。相比于基质沥青,改性沥青的变形恢复能力大大增加;另一方面,10%CR 改性沥青的变形恢复率要远远高于 20%TLA 改性沥青与 20%BRA 改性沥青,接近于两种复合改性沥青,说明胶粉对沥青的变形恢复能力的提升起主要作用,这与前文温度扫描中相位角所反映的规律相对应,胶粉改性沥青中弹性成分多,继而变形恢复能力强。

2.4 微观机理

图 7~10 为基质沥青、改性剂及改性沥青的红外光谱图,通过观察图形可知:在基质沥青的红外光谱图中,2 800~3 000 cm^{-1} 出现了较强的吸收峰,2 924 cm^{-1} 与 2 853 cm^{-1} 处的吸收峰分别为亚甲基中 C—H 的非对称伸缩振动和对称伸缩振动^[16]。1 461 cm^{-1} 与 1 375 cm^{-1} 两处明显的吸收峰分别为亚甲基(—CH₂—)的剪式振动和甲基(—CH₃)的伞式振动,因其在沥青老化过程中变化较小,常被用来当作老化指标定性计算中的参考面积^[17-18]。868 cm^{-1} 与 812 cm^{-1} 处的两个小吸收峰为苯环的伸缩振动,747 cm^{-1} 处吸收峰为芳香族支链的弯曲振动,722 cm^{-1} 处吸收峰为亚甲基链段的协同振动。由上述分析可知:沥青中化学成分主要为芳香族化合物、脂肪族化合物及杂原子衍生物^[19]。

由图 7 可知:胶粉的红外吸收峰主要集中在 2 800~3 000 cm^{-1} 与 700~1 700 cm^{-1} 两处,与基质沥青相比,胶粉沥青并未产生新的吸收峰,但在 1 027 cm^{-1} 处亚砷基官能团处的吸收峰面积增大,但增大幅度较小,这可能是在制备胶粉沥青的过程中,小部分胶粉发生了脱硫

降解反应,游离的硫元素吸氧生成亚砷基^[20, 21],这也说明了胶粉掺入沥青中主要发生了物理反应。

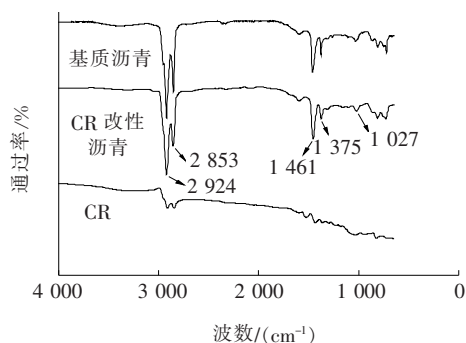


图7 CR与CR改性沥青红外光谱图

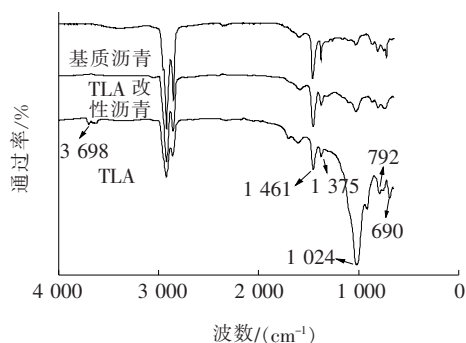


图8 TLA与TLA改性沥青红外光谱图

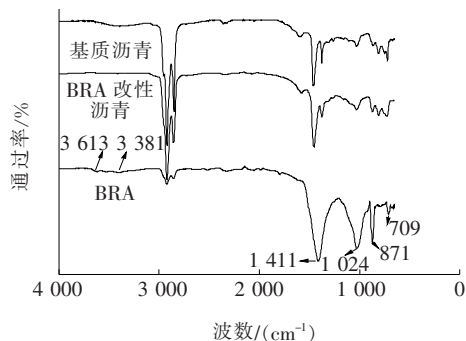


图9 BRA与BRA改性沥青红外光谱图

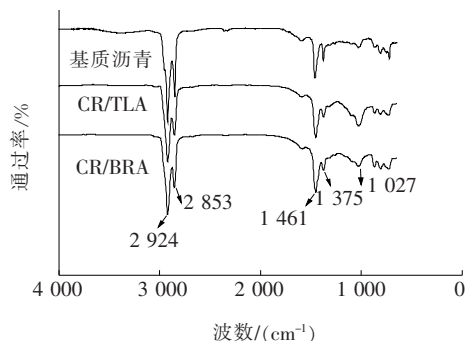


图10 复合改性沥青红外光谱图

由图8可知:在TLA改性沥青的红外光谱图中, $1\,027\text{ cm}^{-1}$ 处存在着吸收峰,相比于基质沥青,TLA改性沥青位于 $1\,027\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰更强。基质沥青中 $1\,024\text{ cm}^{-1}$ 处为亚砷基团($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动吸收峰,而TLA改性沥青中含有较多的灰分,灰分的主要成分为石英和黏土,因而存在着 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的反伸缩振动吸收峰^[22],其与亚砷基吸收峰基本重叠。

由图9可知:在BRA的红外光谱图中存在着 $871, 885\sim 820, 709\text{ cm}^{-1}$ 3处吸收峰。其中 871 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 对称伸缩振动, $885\sim 820\text{ cm}^{-1}$ 处为 CO_3^{2-} 面外弯曲, 709 cm^{-1} 处为碳溴伸缩振动。由此可推断:BRA灰分中含量较多的矿物质为碳酸盐与硅酸盐,所含物质分子中非饱和碳链和氨基含量较多。

由图8、9可知:基质沥青与天然沥青掺配后,表现为两者特征峰的叠加消失,TLA中位于 $3\,698\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰在TLA改性沥青中消失;BRA中位于 $3\,613\text{ cm}^{-1}$ 与 $3\,381\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰在BRA改性沥青中消失,这可能是因为天然沥青掺量过少的原因。且基质沥青与天然沥青掺配后,没有产生新的吸收峰,由此可知,基质沥青与天然沥青之间主要发生物理反应。

由图10可知:两种复合改性沥青的红外光谱图分别为胶粉沥青与TLA沥青及胶粉沥青与BRA沥青的简单叠加,由此可推断:将胶粉与天然沥青加入到基质沥青中,两者在复合沥青中主要发挥物理填充作用。

3 结论

(1) 沥青的复数模量随温度的升高而下降,相位角随温度的升高而升高。相同温度下,废胶粉/天然沥青复合改性沥青的复数模量要大于基质沥青,相位角小于基质沥青。

(2) 复合改性沥青的蠕变劲度小于基质沥青,蠕变速率大于基质沥青,复合改性沥青的低温性能要优于基质沥青。

(3) 废胶粉/天然沥青复合改性能够显著提高基质沥青的高温抗车辙能力与变形恢复能力。

(4) 在废胶粉/天然沥青复合改性沥青中,废胶粉与天然沥青主要起到物理填充作用。

参考文献:

- [1] 谭忆秋. 沥青与沥青混合料[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2007.

- [2] 胡长顺,王秉纲. 复合式路面设计原理与施工技术[M]. 北京:人民交通出版社,1999.
- [3] 张晓靖,邱延峻,张晓华. BRA 改性沥青混凝土试验研究[J]. 公路,2017,62(12):223—227.
- [4] 李林萍,程龙,于江,等. 岩沥青改性沥青研究分析[J]. 中外公路,2018,38(6):197—203.
- [5] 任钰芳,孙皓,颜可珍,等. SBR/TLA 复合改性沥青混合料性能试验研究[J]. 中外公路,2020,40(2):212—215.
- [6] 刘朝晖,夏红卫,柳力. 埋入式传感器与沥青混合料的交互影响研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版),2021,18(1):1—6,39.
- [7] 石越峰,季节,索智. 基于 DSR 和 BBR 试验的 TLA 改性沥青胶浆高低温性能研究[J]. 公路工程,2016,41(5):72—76.
- [8] THODESEN C, XIAO F, AMIRKHANIAN S N. Modeling Viscosity Behavior of Crumb Rubber Modified Binders[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(9): 3 053—3 062.
- [9] WANG H, YOU Z, MILLS-BEALE J, et al. Laboratory Evaluation on High Temperature Viscosity and Low Temperature Stiffness of Asphalt Binder with High Percent Scrap Tire Rubber[J]. Construction and Building Materials, 2012, 26(1): 583—590.
- [10] LEE S J, KIM H, AMIRKHANIAN S N, et al. Relation of Mechanical Properties of Recycled Aged CRM Mixtures with Binder Molecular Size Distribution[J]. Construction and Building Materials, 2009, 23(2): 997—1 004.
- [11] DONG R, LI J, WANG S. Laboratory Evaluation of Pre-Devulcanized Crumb Rubber-Modified Asphalt as a Binder in Hot-Mix Asphalt[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2011, 23(8): 1 138—1 144.
- [12] SEGRE N, OSTERTAG C, MELARAGNO MONTEIRO P J. Effect of Tire Rubber Particles on Crack Propagation in Cement Paste[J]. Materials Research, 2006, 9(3): 311—320.
- [13] 陈小萍,马玉峰. 废胶粉改性沥青性能研究[J]. 化工新型材料,2010,38(8): 117—120.
- [14] 崔亚楠,邢永明,王岚,等. 废胶粉改性沥青改性机理[J]. 建筑材料学报,2011,14(5): 634—638.
- [15] 谢泽华,吕大春,刘斌清. 炎热地区高性能橡胶复合改性高黏沥青工程适用性研究[J]. 中外公路,2020,40(4): 256—260.
- [16] 李宁利,王猛,赵新坡,等. 废轮胎胶粉—废塑料复合改性沥青改性机理[J]. 塑料,2020,49(3): 17—20.
- [17] 兰芳. 功能化 SBS 改性沥青老化机理研究[D]. 长沙:长沙理工大学,2019.
- [18] MARSAC P, PIERARD N, POROT L, et al. Potential and Limits of FTIR Methods for Reclaimed Asphalt Characterisation[J]. Materials and Structures, 2014, 47: 1 273—1 286.
- [19] 肖鹏,康爱红,李雪峰. 基于红外光谱法的 SBS 改性沥青共混机理[J]. 江苏大学学报(自然科学版),2005,26(6): 529—532.
- [20] 宋佳乐,何璐,王欣,等. SBS 改性沥青的 RTFOT 微观老化机理[J]. 公路交通科技,2020,37(2): 1—7.
- [21] 赵永利,顾凡,黄晓明. 基于 FTIR 的 SBS 改性沥青老化特性研究[J]. 建筑材料学报,2011,14(5): 620—623.
- [22] 赖登旺,李笃信,杨军,等. 季铵盐复配硅烷偶联剂改性蒙脱土的制备及表征[J]. 硅酸盐通报,2014,33(6): 1 298—1 302.